

红外光谱法定量测定聚异戊二烯橡胶 顺式-1,4-结构含量

王超,曹翠玲,刘爱芹

(思通检测技术有限公司,山东 青岛 266045)

摘要:研究红外光谱法测定聚异戊二烯橡胶(IR)的顺式-1,4-结构含量。结果表明,通过测定红外光谱中顺式-1,4和3,4-结构双键上碳-氢键变角振动吸收峰的积分面积,并与核磁共振氢谱测定的二者比值相比较,确定二者红外光谱特征峰出峰效率校正因子,计算得出IR的顺式-1,4-结构含量。红外光谱法定量分析IR顺式-1,4-结构含量操作简单、快捷,结果准确。

关键词:红外光谱;核磁共振氢谱;聚异戊二烯橡胶;顺式-1,4-结构含量

中图分类号:TQ333.3;O657.33 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)07-49-03

聚异戊二烯橡胶(IR)是异戊二烯单体在催化剂作用下通过本体聚合或者溶液聚合制得的合成橡胶^[1]。IR具有较高的强度和良好的粘性、弹性、耐老化性能,可替代天然橡胶(NR)制造轮胎、输送带、胶管、胶带、发泡橡胶和胶粘剂等^[2-3]。

目前,测定IR顺式结构含量最有效的方法是核磁共振法^[4],但核磁共振仪价格昂贵、普及率低,核磁共振法不适用于企业品质监控。传统的红外光谱法只能大致判断IR的顺式结构含量,无法准确定量^[5]。因此寻求一种能够简单、快捷测定IR顺式结构含量的方法具有实用价值。

本工作研究红外光谱法测定IR顺式-1,4-结构含量。

1 实验

1.1 原料与试剂

IR标样,牌号SK-3S,俄罗斯产品;IR待测样(6批),怡维怡橡胶研究院提供;氘代氯仿,青岛腾龙微波科技有限公司提供。

1.2 测试仪器

TENSOR 27型傅里叶变换红外光谱仪,DTGS检测器;AVANCE 400型超导傅里叶变换核磁共振波谱仪,5 mm宽频探头,德国Bruker公司产品。

作者简介:王超(1982—),男,山东青岛人,思通检测技术有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶原材料性能测试研究工作。

1.3 测试原理

异戊二烯单体在特定催化剂作用下生成IR,其中主要产物为顺式-1,4-结构IR,主要副产物为3,4-结构IR。顺式-1,4-结构含量测定以红外光谱上波数在660~1 000 cm^{-1} 范围内双键上碳-氢键变角振动吸收峰作为定量依据。红外光谱中,IR的顺式1,4-结构和3,4-结构中双键上碳-氢键变角振动吸收峰分别在842和889 cm^{-1} 左右。如果能确定这两个吸收峰的出峰效率比值,即可通过两个峰面积得到两种微观结构产物的相对含量,从而求出顺式-1,4-结构含量。

本工作通过核磁共振法测定IR标样的顺式-1,4-结构含量,以此作为真值,将其与红外光谱法测定的顺式-1,4-结构与3,4-结构的峰面积比值比较,得出二者的红外光谱出峰效率校正因子。需要说明的是该方法对反式-1,4-结构和1,2-结构含量忽略不计,因为这两种副产物含量很小,业内在测定顺式-1,4-结构含量时大多不计这两种副产物。

1.4 测试分析

1.4.1 核磁共振法

采用核磁共振波谱仪测定试样核磁共振氢谱,以氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标,工作频率为400 MHz,温度为室温,扫描16次,分别积分各峰面积。

1.4.2 红外光谱法

采用红外光谱仪测定试样红外光谱,分辨率为 4 cm^{-1} ,为确保吸收强度一致,采用衰减全反射(ATR)模式,扫描32次,所得红外光谱不进行基线校正,直接积分并记录波数在 842 和 889 cm^{-1} 左右的峰面积。

2 结果与讨论

2.1 IR标样顺式-1,4-结构含量测定

2.1.1 核磁共振氢谱分析

IR标样的核磁共振氢谱如图1所示,各峰归属化学结构如图2所示。

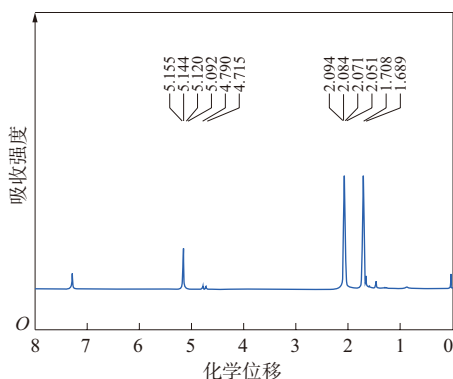


图1 IR标样的核磁共振氢谱

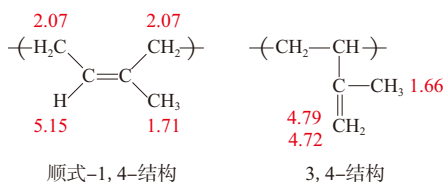


图2 IR核磁共振氢谱峰对应的化学构成

IR顺式-1,4-结构质量分数(X)按式(1)计算。

$$X = \frac{S_1}{S_1 + \frac{(S_2 + S_3)}{2}} \quad (1)$$

式中, S_1, S_2, S_3 分别为核磁共振氢谱中化学位移为 $5.15, 4.79, 4.72$ 处的谱峰积分峰面积。

计算得到IR标样顺式-1,4-结构质量分数为 0.973 ,以此作为真值。

2.1.2 红外光谱分析

IR标样的红外光谱如图3所示。图3中波数 842 cm^{-1} 处为顺式-1,4-结构双键上碳-氢键变

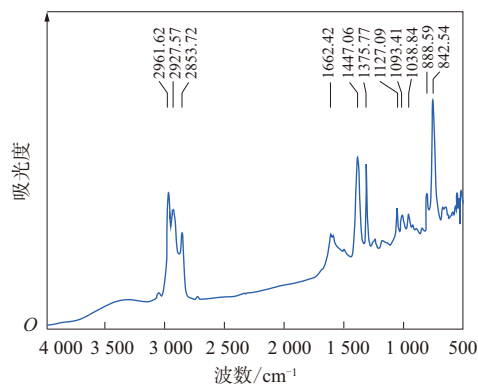


图3 IR标样的红外光谱

角振动吸收峰,波数 889 cm^{-1} 处为3,4-结构双键上碳-氢键变角振动吸收峰。分别对这两个峰进行积分并记录峰面积。

IR顺式-1,4-结构质量分数按式(2)计算。

$$X = \frac{S_4}{S_4 + k \times S_5} \quad (2)$$

式中, S_4, S_5 分别为红外光谱中波数在 842 和 889 cm^{-1} 左右的吸收峰的积分面积; k 为3,4-结构双键上碳-氢键变角振动吸收峰相对于顺式-1,4-结构双键上碳-氢键变角振动吸收峰的出峰效率校正因子。

结合式(1)和(2)得出 $k=0.738$,将 k 代入式(2),得到红外光谱法定量顺式-1,4-结构质量分数的计算公式。

$$X = \frac{S_4}{S_4 + 0.738 \times S_5} \quad (3)$$

2.2 IR待测样顺式-1,4-结构含量测定

对IR待测样进行红外光谱测试,并积分波数在 842 cm^{-1} 和 889 cm^{-1} 左右的特征峰面积。结果代入式(3),计算出IR待测样的顺式-1,4-结构质量分数,结果如表1所示。

2.3 准确性验证

用核磁共振法对红外光谱法测定的顺式结构含量结果准确性进行验证。分别对IR待测样进行核磁共振氢谱测试,积分特征峰面积,将结果代入式(1),计算得到IR待测样的顺式结构含量真值。红外光谱法与核磁共振法测得的IR顺式-1,4-结构质量分数对比如表1所示。从表1可以看出,用红外光谱法测定的顺式-1,4-结构质量分数与用核磁共振法测定的结果基本吻合,相对误差为 $0.6\% \sim 1.6\%$,误差在橡胶原材料质量控制允许范

表1 红外光谱法与核磁共振法测得的IR顺式-1,4-结构质量分数对比

序号	顺式-1,4-结构质量分数		相对误差/%
	红外光谱法	核磁共振法	
1	0.953	0.965	1.2
2	0.968	0.984	1.6
3	0.961	0.952	0.9
4	0.951	0.940	1.2
5	0.949	0.963	1.5
6	0.970	0.976	0.6

围之内,说明红外光谱法测试结果准确。

3 结语

采用红外光谱法测定IR顺式-1,4-结构含量。通过测定IR红外光谱中顺式-1,4-结构和3,4-结构双键上碳-氢键变角振动吸收峰积分面积,并与核磁共振法测定值比较,得到二者出峰效

率校正因子,即可得出IR顺式-1,4-结构含量。该方法操作简单、快捷,结果准确。

参考文献:

- [1] 吕红梅,白晨曦,蔡小平. 稀土异戊橡胶研究进展[J]. 弹性体, 2009,19(1):61-64.
- [2] 崔小明. 聚异戊二烯橡胶的生产现状及发展前景[J]. 石化技术, 2010,17(3):43-46.
- [3] 刘继业,崔小明. 我国聚异戊二烯橡胶的开发和应用前景[J]. 橡胶科技市场,2010,8(16):5-8.
- [4] Santee E R, Chang R, Maurice Morton. 300 MHz Proton NMR of Polybutadiene: Measurement of Cis-trans Isomeric Content[J]. Journal of Polymer Science, Part B, 1973, 11(7):449-452.
- [5] 陈旭辉. 天然橡胶与合成聚异戊二烯橡胶的红外光谱鉴定[J]. 光谱实验室,2001,18(3):315-318.

收稿日期:2016-01-05

Quantitative Determination of Cis-1,4 Structure Content of IR by Infrared Spectroscopy

WANG Chao, CAO Cuiling, LIU Aiqin

(Stone Testing Technology Co., Ltd, Qingdao 266045, China)

Abstract: This paper presents a testing method to quantitatively determine the cis-1,4 structure content of IR by infrared spectroscopy. The C—H absorption peak areas of double bond in both cis-1,4 and 3,4 structures were measured and calibrated with ^1H NMR measurement result. With the calibration factor, the cis-1,4 structure content was calculated. This method is simple, fast, and accurate.

Key words: infrared spectroscopy; NMR; IR; cis-1,4 structure content

《工程机械子午线轮胎成型机》等4项橡胶行业标准即将实施

中图分类号:T-652.2;TQ330.4 文献标志码:D

日前,工业和信息化部发布2016年第17号公告,批准实施多项行业标准,其中橡胶行业有关标准4项(均自2016年9月1日正式实施)。

(1)HG/T 4957—2016《工程机械子午线轮胎成型机》:规定了工程机械子午线轮胎成型机的术语和定义、产品分类、型号及基本参数、要求、试验、检验规则、标志、包装、运输和贮存,适用于一次法成型机和二次法成型机(包括第1段成型机和第2段成型机)。

(2)HG/T 4958—2016《轮胎胎面自动缠绕

机》:规定了轮胎胎面自动缠绕机的术语和定义、型号与基本参数、要求、试验、检验规则、标志、包装、运输和贮存,适用于各种轮胎和翻新轮胎胎面胶的缠绕机。

(3)HG/T 4959—2016《胶片冷却装置》:本标准规定了胶片冷却装置的术语和定义、型号与基本参数、要求、试验、检验规则、标志、包装、运输和贮存,适用于将高温胶片进行涂隔离剂、冷却干燥、叠片的胶片冷却装置。

(4)HG/T 4962—2016《摩托车轮胎水压试验方法》:规定了摩托车轮胎水压试验的术语和定义、原理、试验装置、试验方法、判定规则、计算公式、试验报告,适用于摩托车轮胎的水压试验。

(本刊编辑部)