

红外光谱法测定丁苯橡胶中聚合苯乙烯含量

俞雄飞¹, 洪俊龙², 陈有为¹, 黄姣¹, 马明¹

(1. 宁波出入境检验检疫局, 浙江 宁波 315012; 2. 宁波中盛产品检测公司, 浙江 宁波 315012)

摘要:应用红外光谱法测定丁苯橡胶中聚合苯乙烯的含量。分别选择 700 cm^{-1} 以及 967 和 990 cm^{-1} 处作为苯乙烯和丁二烯单元的定量峰位, 通过建立标准曲线, 测定丁苯橡胶中聚合苯乙烯含量。试验结果表明, 本方法测定的相对标准偏差为 $1.5\% \sim 2.2\%$, 测定结果与核磁共振法测定结果的相对误差在 3.3% 以内。

关键词:红外光谱法; 丁苯橡胶; 聚合苯乙烯; 含量

中图分类号: TQ333.1; O657.33 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2013)08-0499-03

丁苯橡胶(SBR)是由1,3-丁二烯和苯乙烯经共聚制得的弹性体, 是产量最大的通用合成橡胶。SBR耐磨性、耐自然老化性和气密性等优于天然橡胶, 综合性能较好, 主要用于轮胎、汽车部件和电线电缆等领域。一般SBR中聚合苯乙烯质量分数为 0.235 ± 0.01 ; 聚合苯乙烯质量分数达 0.4 以上的称高苯乙烯橡胶, 质量分数为 $0.7 \sim 0.9$ 则为高苯乙烯树脂^[1]。SBR进口量和国内市场使用量都较大, 因此对其进行快速定性检测以及对其中聚合苯乙烯进行定量测定有利于口岸的通关速度提高和HS编码的确定。目前国内外对SBR中聚合苯乙烯含量的测定主要有折光指数法、硝化法和分光光度法^[2-4]。这些方法存在的问题是耗时较长, 采用的试剂和步骤较多。

本工作采用红外光谱法测定SBR中聚合苯乙烯含量。

1 实验

1.1 试验样品

不同聚合苯乙烯含量的SBR样品。

1.2 试验仪器及条件

NEXUS型傅里叶转换红外光谱仪, P/N 700-0033 通用型制膜机, 美国热电公司产品; YP-2型压片机, 上海山岳科学仪器有限公司产品。傅里叶转换红外光谱仪ATR材料为锗晶体, DTGS KBr检测器, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描波数

范围为 $4\,000 \sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3 样品膜的制备

样品膜厚度为 $0.1 \sim 0.2\text{ mm}$, 样品用量为 $0.025 \sim 0.05\text{ g}$, 加热温度为 $(135 \pm 10)^\circ\text{C}$, 压片机工作压力为 30 MPa 。

将底座放于平坦台面上, 根据需要的膜厚度选择间距环, 将选好的间距环套在底座的中间柱上(凹面朝上, 平面朝下)。将固定环安放于底座, 将铝箔放于固定环内的底座上, 然后将样品放于铝箔中央, 取另一片铝箔放于样品上, 将上座放于固定环内, 将压盘装置放在绝缘表面, 然后进行加热。压盘达到 135°C 时, 保持 3 min , 然后使用压片机使其压力达到 30 MPa , 保持 2 min 。

1.4 标准曲线的建立

1.4.1 原理

采用比例法进行样品定量分析^[2]。SBR为二元体系, 苯乙烯与丁二烯的特征谱带不重叠, 根据郎伯-比耳(Lambert-Beer)定律得到:

$$A_S = K_S l c_S$$

$$A_B = K_B l c_B$$

$$c_S + c_B = 1$$

式中 A_S ——苯乙烯特征峰面积;
 A_B ——丁二烯特征峰面积;
 K_S ——聚合苯乙烯吸光系数;
 K_B ——聚合丁二烯吸光系数;
 l ——试样厚度;
 c_S ——聚合苯乙烯质量分数;
 c_B ——聚合丁二烯质量分数。

两谱带的吸光度比值(R)为

$$R = \frac{A_S}{A_B} = \frac{K_S c_S}{K_B c_B} = \frac{K c_S}{c_B} = \frac{K m_S}{m_B}$$

式中, m_S 为聚合苯乙烯质量, m_B 为聚丁二烯质量。由上式可知,一定聚合苯乙烯含量的SBR的谱带吸光度比值是一定的,即 K 是可求的。但检测样品的浓度变化范围较大,需建立聚合苯乙烯含量与苯乙烯/丁二烯特征定量谱带吸光度比值($A_{700}/A_{967+990}$)的标准曲线来进行定量分析。

1.4.2 试验操作

称取已知聚合苯乙烯含量的SBR样品0.025~0.05 g,制得0.1~0.2 mm厚的薄膜。将薄膜固定在样品架上,然后置于样品窗中进行红外光谱透射检测,对获得的红外光谱进行特征峰面积比较 $A_{700}/A_{967+990}$ 。以聚合苯乙烯含量为纵坐标、 $A_{700}/A_{967+990}$ 为横坐标,建立标准曲线。

1.5 样品的定量测定

称取样品颗粒约0.025 g,制得约0.1 mm厚的薄膜,进行红外光谱透射检测。获得透射谱图后,对苯乙烯和丁二烯的特征峰面积进行测量,计算 $A_{700}/A_{967+990}$ 。根据标准曲线,求得样品中聚合苯乙烯的含量。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线绘制

用标准溶液测定结果绘制的标准曲线如图1所示。曲线方程为 $y = 59.29x + 9.01$,相关因数为0.992。

2.2 制膜温度和厚度

2.2.1 制膜温度

聚苯乙烯和聚丁二烯的熔融温度分别为115和135℃^[5]。为确保样品充分熔融,制得厚薄均匀的薄膜,选择制膜温度为135℃,制膜试验结果显示该温度较适宜。

2.2.2 制膜厚度

制膜厚度对样品的定性和定量分析十分关键。膜太薄,苯乙烯和丁二烯的特征峰难以观察;膜太厚,苯乙烯和丁二烯的特征吸收峰过强,主要峰位成为平头峰,无法进行定性和定量分析。分别制得厚度为0.025、0.05、0.1、0.2和0.5 mm的样品膜,试验结果显示,0.1和0.2 mm厚度的

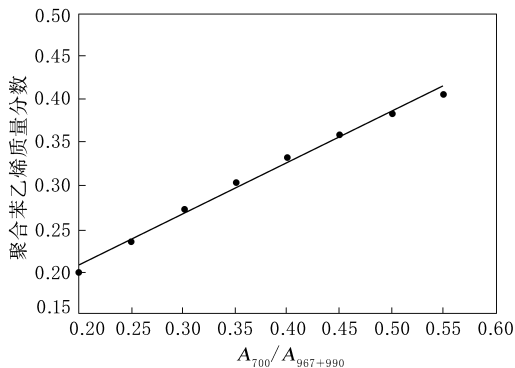


图1 SBR中聚合苯乙烯含量测定的标准曲线
样品膜适宜进行定性和定量检测。

2.3 SBR的红外光谱特征性

SBR的红外光谱同时具有聚苯乙烯和聚丁二烯的特征性,由文献可知^[6],SBR在波数3 000 cm^{-1} 附近有丰富的谱带,2 800~3 000 cm^{-1} 处的谱带是饱和C—H或 CH_2 的伸缩振动,3 000~3 100 cm^{-1} 处的谱带属于苯环上C—H的伸缩振动;1 492和1 600 cm^{-1} 处的强峰是苯环的骨架振动,700和760 cm^{-1} 处是单取代苯环上氢的面外弯曲振动,它们的倍频和组频出现在1 800,1 870和1 940 cm^{-1} 处。909和990 cm^{-1} 处为1,2-丁二烯C=C—H双键上C—H的面外弯曲振动特征吸收峰,966 cm^{-1} 处为1,4-丁二烯C=C—H双键上C—H的面外弯曲振动特征吸收峰^[6]。

试验测定SBR的红外光谱如图2所示。由图2可见,967.50和700.37 cm^{-1} 处的吸收峰强而尖锐。

2.4 定量峰位的选择

SBR的单体单元结构中,苯乙烯单元中的苯环骨架振动产生的吸收峰在1 492和1 600 cm^{-1}

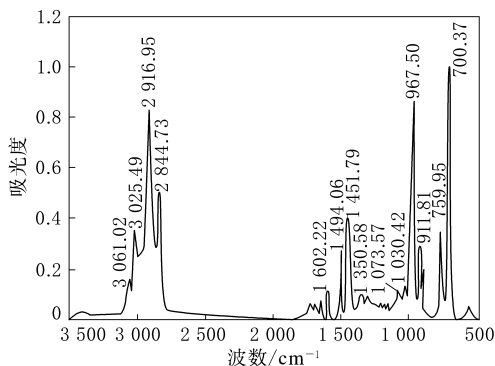


图2 试验测定的SBR红外光谱

处、单取代苯环上氢的面外弯曲振动产生的吸收峰在 700 和 760 cm^{-1} 处均具有明显的红外特征性。对照聚苯乙烯和聚丁二烯的红外光谱,发现聚丁二烯红外光谱在 1 492 cm^{-1} 附近的红外吸收峰与聚苯乙烯红外吸收峰相重叠,但是在 700 cm^{-1} 处聚丁二烯没有红外吸收峰,因此选择 700 cm^{-1} 处为苯乙烯单元定量分析峰。965 和 990 cm^{-1} 处包含了 1,2-丁二烯和 1,4-丁二烯特征吸收峰,较全面地反映了样品中聚合丁二烯的含量,因此选择 967 和 990 cm^{-1} 处作为丁二烯单元的定量分析峰。

2.5 红外光谱法与核磁共振法检测结果的比较

取一组不同苯乙烯含量的 SBR 样品进行测定,同时将检测结果与核磁共振的定量检测结果进行比较,结果见表 1。

由表 1 可以看出,红外光谱法测定结果与核磁共振法测定结果的相对误差在 3.3% 以内。红外光谱法的相对标准偏差 ($n=6$) 为 1.5%~2.2%,满足实际检测工作的要求。

3 结语

选取苯乙烯和丁二烯特征吸收峰,采用红外

表 1 红外光谱法与核磁共振法测定 SBR 中聚合苯乙烯质量分数结果比较

项 目	样品编号			
	1	2	3	4
红外光谱法	0.195	0.235	0.356	0.408
核磁共振法	0.205	0.230	0.362	0.395
相对误差/%	2.3	1.5	1.3	3.3
红外光谱法相对标准偏差/(%($n=6$))	1.8	2.0	2.2	1.5

光谱法测定 SBR 中聚合苯乙烯含量,方法简便、快捷,精密度和准确性较好,满足海关快速检测的要求。

参考文献:

- [1] 黄锐. 塑料工程手册[M]. 1 版. 北京:机械工业出版社,2000: 31-32.
- [2] ISO 3136:1983,丁苯胶乳——结合苯乙烯含量测定[S].
- [3] ISO 5478:1980,橡胶——苯乙烯含量测定-硝化法[S].
- [4] GB/T 13646—1992,橡胶中结合苯乙烯含量的测定 分光光度法[S].
- [5] 董炎明. 高分子分析手册[M]. 1 版. 北京:中国石化出版社,2004:282.
- [6] 王正熙. 聚合物红外光谱分析与鉴定[M]. 1 版. 成都:四川大学出版社,1989:187.

收稿日期:2013-02-26

一种提高吸水膨胀橡胶性能的方法

中图分类号:TQ336.4⁺2 文献标志码:D

由沈阳化工大学申请的专利(公开号 CN 101983980A,公开日期 2011-03-09)“一种提高吸水膨胀橡胶性能的方法”,提供了一种提高吸水膨胀橡胶性能的方法,即将介孔分子筛与吸水膨胀橡胶按 100:(0.1~10)质量比混合,使介孔分子筛均匀分散于吸水膨胀橡胶基体中,制得吸水膨胀橡胶复合材料。其中介孔分子筛分为无孔道和有孔道结构,形状以规则球形为主,平均粒径为 80~100 nm;吸水膨胀橡胶是在橡胶基体中引入亲水基团或亲水组分而制成的新型功能高分子材料,吸水后可膨胀至自身质量或体积的数倍乃至数百倍,并产生较大的膨胀压力。通过介孔分子筛改性形成的吸水膨胀橡胶化学稳定性强,并具有高吸水膨胀率、高强度、耐久性以及重复使用

性,克服了现有吸水膨胀橡胶的不足。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种阻燃脱醇型室温固化硅橡胶

中图分类号:TQ333.93 文献标志码:D

由绵阳惠利电子材料有限公司申请的专利(公开号 CN 102002240A,公开日期 2011-04-06)“一种阻燃脱醇型室温固化硅橡胶”,涉及的阻燃脱醇型室温固化硅橡胶组分包括端基为三甲氧基的聚硅氧烷、补强填料(白炭黑、纳米碳酸钙中的 1 种)、阻燃填料(硅微粉、氢氧化铝和碳酸锌等)、铂化合物和缩合固化剂(三甲氧基硅烷、硅烷偶联剂、有机钛酸酯或者有机锡化合物等)。该产品具有快速固化、对各种基材粘合性能优异、阻燃性能良好以及不含卤素等特点。

(本刊编辑部 赵 敏)