

红外光谱定性检测橡胶配合剂

李淑娟

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:从同类不同结构配合剂区分、红外匹配度判别物质相似度、含溴阻燃剂的定性分析、配合剂分离状况监控 4 个方面, 介绍红外光谱分析在橡胶配合剂领域的应用。采用红外光谱可以从化学结构组成方面定性检测配合剂, 从而确认配合剂的结构。

关键词:红外光谱; 橡胶配合剂; 古马隆树脂; 均匀剂; 匹配度; 检测

在经济利益诱导下, 一些橡胶助剂生产商通过掺假或替换等手段来谋取利益, 因此检测标准和方法的不断完善势在必行。由于不同应用性能的轮胎及橡胶制品越来越多, 配合剂的品种也随之增多, 从结构上确认配合剂的种类不但可以检验产品的真伪, 而且可以推测其在胶料中的作用。红外光谱是一种有机物官能团定性的分析方法, 通过谱图可以从化学结构组成方面定性检测配合剂, 从而确认配合剂的结构。本工作介绍红外光谱在有机配合剂的多个方面的定性检测。

1 同类不同结构配合剂区分

同类橡胶配合剂由于生产工艺不同, 其产品的结构也不同, 在橡胶制品中所起的作用亦有差异。古马隆树脂作为增黏剂、软化剂广泛用于橡胶行业, 产品形态有液体也有固体, 颜色有浅黄色也有黑色。根据制造方法大致分为 2 类, 一类为古马隆石油树脂, 另一类为古马隆-茛树脂。古马隆石油树脂是采用己内酰胺的副产物碳九等不饱和烃通过聚合方式得到的; 古马隆-茛树脂则是由煤焦油的 160~186 °C 馏分经聚合制得的, 主要含香豆酮和茛。与古马隆-茛树脂相比, 古马隆石油树脂具有更好的弹性和耐老化性能, 但拉伸性能较低, 成本较低。这 2 种古马隆树脂由于产物结构不同, 红外谱图吸收峰的位置和强度也不同, 所以通过红外光谱可以区分不同种类的古马隆树脂。

古马隆石油树脂和古马隆-茛树脂的红外光谱分别见图 1 和 2, 可以看出 2 个图有一定差异。其中波数 3430~3450 cm^{-1} 处的宽峰为样品压片过程中带入的水羟基的吸收峰, 波数 2800~3050 cm^{-1} 处的吸收峰为饱和烃和不饱和烃中 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰。古马隆石油树脂主要是由碳九等不饱和烃聚合而成, 结构上归属为不饱和烃类物质, 图 1 中波数 1601.5 cm^{-1} 处的振动峰为苯环的骨架振动峰, 波数 701.1 cm^{-1} , 748.2 cm^{-1} , 780.0 cm^{-1} 和 815.2 cm^{-1} 处的吸收峰为苯环上取代基的吸收峰。古马隆-茛树脂则由煤焦油 160~186 °C 的馏分经聚合制得, 主要含香豆酮和茛, 结构上除苯环等烃类的吸收峰之外, 比较强的吸收峰在波数 1714.0 cm^{-1} 和 1219.3 cm^{-1} 处, 这 2 个吸收峰是由香豆酮结构单元中的 C=O 键的振动引起, 也是与古马隆石油树脂红外光谱中最大的区别。由此可以从样品的红外光谱中看

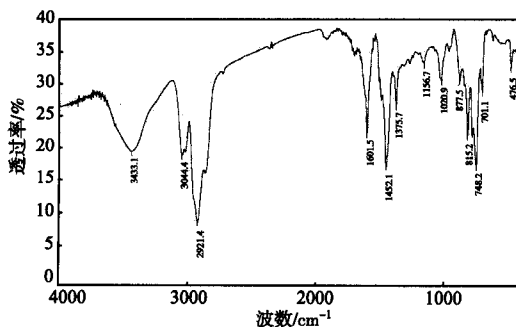


图 1 古马隆石油树脂的红外光谱

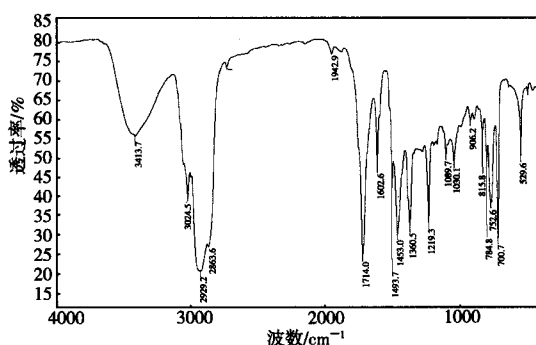


图2 古马隆-茛树脂树脂的红外光谱

出,在 1714.0 cm^{-1} 和 1219.3 cm^{-1} 处有吸收峰的古马隆树脂为煤焦油系列古马隆树脂,结构中含有香豆酮或苯并呋喃单元;谱图中只有不饱和烃类吸收峰的古马隆树脂为石油系古马隆树脂。

从以上实例可以看出,同类配合剂由于生产工艺不同,产品的结构不同,随之应用性能会有差异,采用红外光谱可对不同工艺生产出的配合剂进行鉴定,区分同类不同结构的配合剂。

2 红外匹配度判别物质相似度

匹配度是由红外光谱仪的工作软件提供,设计参数的依据为相同吸收频率下峰值的吸收强度,同时综合多个点,通过归一化、标准化等数学模式运算而得到。它主要表征2个谱图的相似程度。在橡胶配合剂原材料检测中可以用于对新材料与合格品的比对,可用于判断原材料的真假,亦可用于合成产品与目标物质的比对。

以下以均匀剂40MS为例介绍红外光谱匹配度的应用。均匀剂40MS是一种热塑性树脂,由不饱和芳香烃单体、环烷烃单体和脂肪烃单体经热聚合制得,可用于橡胶或聚合物之间的分散,提高胶料的加工性能,降低能耗,同时还可以提高轮胎内衬层的气密性,是一种非常实用的加工助剂。国外生产均匀剂40MS的主要厂家有德国S&S公司和DOG公司、美国Struktol公司等。我国均匀剂40MS的用量比较大目前又主要依赖进口,国内部分公司正着手研发同类替代产品,图3和4分别为2个国内厂家生产的均匀剂与国外均匀剂Struktol 40MS的红外光谱比对。

匹配度的试验样品要严格按照既定的试验条

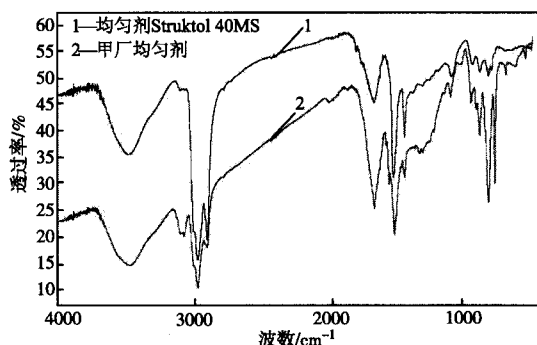


图3 甲厂均匀剂与均匀剂 Struktol 40MS 的红外光谱

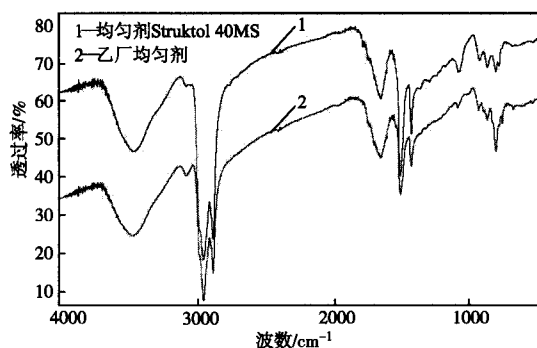


图4 乙厂均匀剂与均匀剂 Struktol 40MS 的红外光谱

件制样,尤其是固体溴化钾压片,由于水羟基的不可避免性,建议按比例称取同质量的溴化钾和样品压片制备,以防羟基峰对整个谱图匹配度的影响。从图3和4也可以直观的看出,与乙厂均匀剂相比,甲厂均匀剂与均匀剂Struktol 40MS的结构更相似。图3中甲厂均匀剂与均匀剂Struktol 40MS的匹配度为59.00%,图4中乙厂均匀剂与均匀剂Struktol 40MS的匹配度为96.74%。一般来说,匹配度达到90%以上时,可以认为2个样品的结构基本一致。因此,甲厂均匀剂在结构上与均匀剂Struktol 40MS差异比较大,乙厂均匀剂在结构上与均匀剂Struktol 40MS比较接近,可做进一步的性能应用探索。

3 含溴阻燃剂的定性分析

卤系阻燃剂尤其是含溴阻燃剂具有优良的阻燃效果,广泛用于橡胶塑料制品中,但由于其具有致癌性,会对人体产生危害,欧盟RoSH法规针对电子电气产品中的含溴阻燃剂做出了限制。相应的方法标准中也开发了多种手段检测含溴阻燃

剂,其中红外光谱由于方法简洁、扫描速度快(可在1 min内得到谱图)而用于鉴定产品中是否含有多溴联苯和多溴二苯醚阻燃剂,并通过对阻燃剂标样谱图迅速判定阻燃剂的种类,若含有此类阻燃剂可再使用液相色谱进行定量分析。图5为某阻燃输送带胶料用相应溶剂抽提后得到的红外光谱。可以看出,该阻燃输送带胶料中添加了含溴阻燃剂,阻燃剂种类为十溴二苯醚。

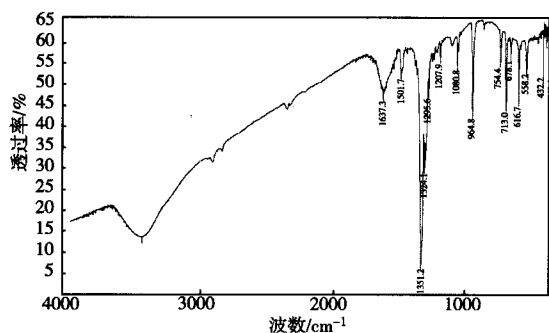


图5 阻燃输送带胶料抽提物的红外光谱

4 配合剂分离状况监控

橡胶制品的配方非常复杂,在进行剖析工作时对组分进行分离,排除其相互干扰是非常必要的。当橡胶制品中的配合剂会影响聚合物的定性分析,需要将配合剂抽提干净,再进行聚合物定性分析;当抽提出的配合剂种类较多时,需要采用不同的方法进行分离。但在分离过程中经常无法从外观判断分离是否完全,此时可将分离物分别扫描,用红外光谱监控分离状况,衡量分离是否完全。充油丁苯橡胶采用丙酮进行2次抽提后得到的抽提液红外光谱分别见图6和7。

从图6可以看出,充油丁苯橡胶的抽提液主要为环烷油(特征吸收峰波数在 1462 cm^{-1} 和 1377 cm^{-1} 附近)和合成过程中带来的乳化剂(特征吸收峰波数在 1705 cm^{-1} 附近)。从图7可看出,二次抽提后2种物质的浓度明显下降,且环烷油的吸收峰透过率下降较大,说明采用丙酮二次抽提后,环烷油几乎被抽提干净,乳化剂残留浓度稍大。此时对丁苯橡胶进行定性分析时,二者对其影响不大,如果再使用丙酮进行反复抽提可将环烷油和乳化剂完全抽提干净,继续用红外光谱

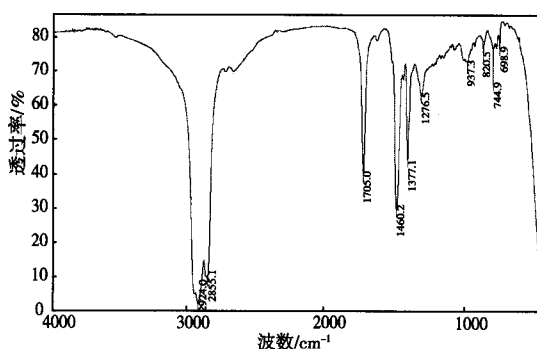


图6 充油丁苯橡胶一次抽提后抽提液的红外光谱

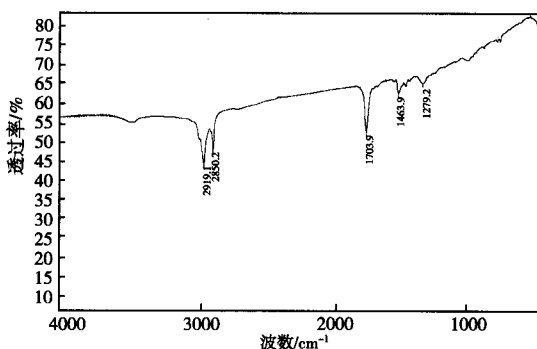


图7 充油丁苯橡胶二次抽提后抽提液的红外光谱

进行监控可发现抽提液的红外光谱图中看不到二者的任何吸收峰。

红外光谱剖析未知配合剂是一项复杂的工作,需要对红外光谱的原理及官能团之间相互影响带来的吸收偏移有一定了解,并可以根据谱图吸收分析官能团的结构信息。组分单一的配合剂可通过红外光谱的官能团分析得到结构,并通过目标物的比对来确认比对结果;对于组分比较复杂的配合剂则需要采用多种分离手段进行样品处理,再对分离物用红外光谱定性分析,结合化学分析法对配合剂的组成进行定量分析。

5 结论

通过区分同类不同结构配合剂、红外匹配度判别物质相似度、含溴阻燃剂的定性分析、配合剂分离状况监控4个方面的应用实例,介绍了红外光谱在橡胶配合剂定性分析中的应用,通过红外光谱得到未知物官能团的信息,从结构上分析物质的种类,以拓宽红外光谱在橡胶配合剂检测方面更深入的应用。