

# 红外光谱法在丁腈橡胶制品剖析中的应用

李淑娟

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

**摘要:**介绍红外光谱法在丁腈橡胶制品剖析中的应用。针对橡胶主体材料、有机配合剂以及无机填料等分析对象,对样品进行分离,采用红外光谱法获取相应谱图,通过分析谱图中各官能团吸收峰的位置定性分析聚合物及有机配合剂。

**关键词:**红外光谱;橡胶制品;丁腈橡胶;聚氯乙烯;增塑剂;无机填料

丁腈橡胶(NBR)具有极好的耐油性,较高的耐磨性以及较好的耐热性,广泛用于各种橡胶制品,如耐油胶管、胶带、O形圈、油封和波纹管等。NBR具有较强的极性,为满足不同橡胶制品使用性能的要求,常在聚合时引入羧基或与含氯的聚合物并用,如聚氯乙烯(PVC)。此外,为改善橡胶制品的弹性,降低压缩永久变形,提高聚合物并用时的相容性,常在配方中使用酯类增塑剂。红外光谱法作为有机物官能团的结构分析手段,可用于制品中各组分的定性,但组分的复杂性往往会对分析鉴定产生干扰,所以需要采取必要的手段对组分进行分离。本工作探讨红外光谱法在NBR制品剖析中的应用,分析对象包括橡胶主体材料、有机配合剂以及无机填料。

## 1 NBR制品主体材料分析

由于橡胶制品已发生硫化交联,红外光谱分析时需要先对样品处理,然后进行测试。一般情况下,可将样品在一定温度下加热裂解,取裂解油涂于溴化钾盐片上,再使用红外光谱仪扫描得到谱图,但制品中添加的配合剂在裂解过程中也会汽化冷凝或发生分解,与橡胶裂解油形成混合物,从而干扰主体材料的分析,因此,样品在裂解前需要进行抽提,将低分子配合剂与聚合物分离。下面介绍3种NBR制品主体材料的分离和定性分析实例。

### 1.1 单一 NBR

单一的NBR橡胶制品一般为密封圈、耐油胶管、胶辊等。本试验以一种密封圈为样品进行分析。

#### 1.1.1 样品处理

橡胶材料的抽提常采用丙酮作为抽提剂,但NBR的极性比较强,使用丙酮时会将低相对分子质量的NBR抽提出来,故选用乙醇作为抽提剂。对密封圈样品进行抽提,抽提后的胶料置于试管内,并在酒精灯上加热裂解,取裂解油涂于溴化钾盐片上,置于红外光路上采集谱图,如图1所示。

#### 1.1.2 谱图分析

图1中,波数 $2237.1\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为NBR中氰基的吸收峰,它是NBR最特征的吸收峰;波数 $2929.5\text{ cm}^{-1}$ 和 $2861.2\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为饱和烷基C-H的伸缩振动峰,波数 $1452.2\text{ cm}^{-1}$ 和 $1378.6\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为饱和烷基C-H的弯曲振动峰;波数 $1638.8\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为不饱和C=C的弯曲振动峰,波数 $969.3\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为丁二烯反式-1,4结构的吸收峰,波数 $914.5\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为丁二烯中端基乙烯基的吸收峰,波数 $735.0\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为丁二烯顺式-1,4结构的吸收峰。分析表明,该密封圈使用的橡胶主体材料为普通NBR,其裂解产物主要为丁二烯和丙烯腈。此外,波数 $3375.9\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为N-H的吸收峰,波



图3所示,抽提液得到的光谱如图4所示;乳液共沉胶料裂解得到的光谱如图5所示,而抽提液的红外光谱没有采集到任何物质。

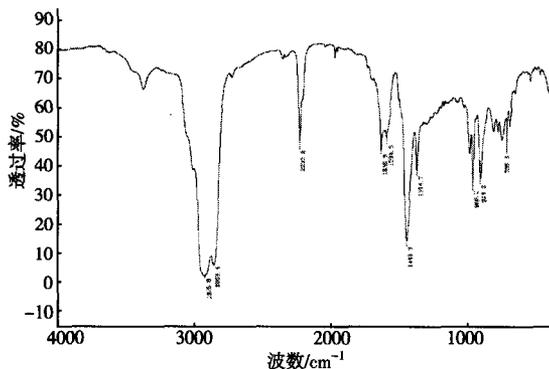


图3 机械共混 NBR/PVC 共混物裂解后的红外光谱

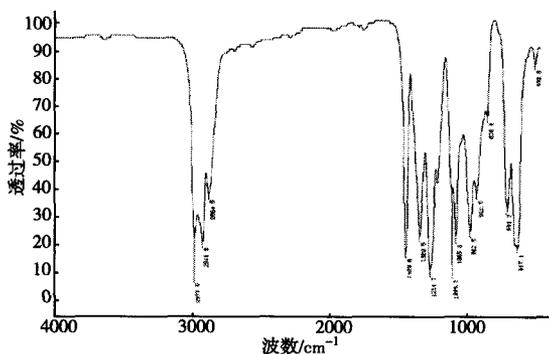


图4 机械共混 NBR/PVC 共混物抽提液的红外光谱

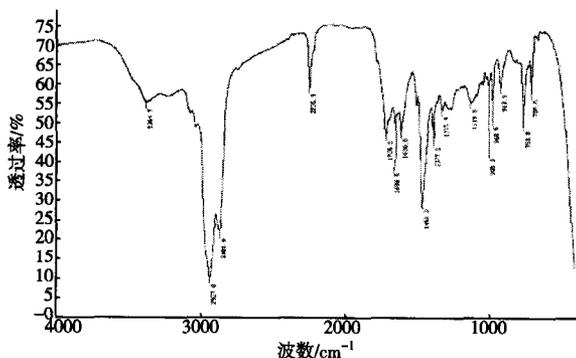


图5 乳液共沉 NBR/PVC 共混物裂解的红外光谱

图3中波数2233.2  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为典型的氰基  $\text{C}\equiv\text{N}$  吸收峰,波数968.2  $\text{cm}^{-1}$ , 914.3  $\text{cm}^{-1}$ 和735.0  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为丁二烯各种结构的吸收峰,说明裂解产物为NBR;图4中的强吸收峰在波数691.2  $\text{cm}^{-1}$ 和671.1  $\text{cm}^{-1}$ 处,为C-Cl的

伸缩振动峰,波数1251.7  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为C-H的弯曲振动峰,波数2971.9  $\text{cm}^{-1}$ , 2911.9  $\text{cm}^{-1}$ 和2864.5  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为饱和C-H的伸缩振动峰,波数1429.8  $\text{cm}^{-1}$ 和1329.5  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为饱和C-H的弯曲振动峰(由于与电负性较强的Cl相连,C-H的弯曲振动峰向低频偏移),波数1065.6  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为C-C的弯曲振动峰,波数962.5  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为丁二烯反式-1,4结构的吸收峰,波数912.5  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为丁二烯中端基乙烯基的吸收峰。根据分析并与标准谱图比对,证明四氢呋喃抽提液中为PVC,说明四氢呋喃可以将NBR和PVC分离。

当NBR与PVC采用乳液共沉法制备时,二者发生化学作用,体系更加稳定,采用四氢呋喃或四氯化碳等溶剂也无法将二者分离,所以样品直接裂解获得的光谱图为NBR与PVC共混物裂解后的谱图,而溶剂抽提得不到分离产物,如图5所示。为了验证这一点,将PVC在同样条件下裂解,取裂解油进行红外光谱分析,如图6所示。

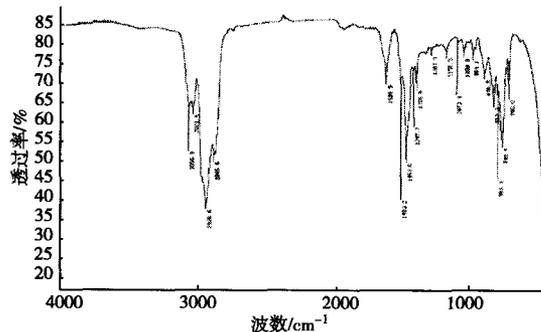


图6 PVC裂解的红外光谱

图6中波数3050.9  $\text{cm}^{-1}$ 和3021.4  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为不饱和C-H的伸缩振动峰,波数2926.6  $\text{cm}^{-1}$ 和2865.8  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为饱和C-H的伸缩振动峰,波数1453.0  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为饱和C-H的弯曲振动峰,波数1599.9  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为苯环的骨架振动峰,波数813.3  $\text{cm}^{-1}$ , 783.3  $\text{cm}^{-1}$ 和700.0  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为苯环上C-H的面内弯曲峰,是苯环各种取代的特征吸收峰,波数748.4  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为C-Cl的振动峰。由此可见,PVC裂解除了产生含氯的烃类化合物之外,还产生大量的含有苯和苯取代的烃

类化合物,而这些特征吸收峰在图5中也均可以找到。证明了图5为NBR/PVC共混物的谱图。

## 2 NBR制品中增塑剂分析

增塑剂是橡胶制品生产中不可缺失的重要配合剂。NBR极性比较强,根据相似相容原理,采用的增塑剂也多为极性较强的酯类增塑剂。用红外光谱定性分析NBR制品中的增塑剂,需要先对样品进行抽提。为避免低相对分子质量丁腈聚合物和大量其它有机配合剂的干扰,常采用乙醇进行针对性的抽提,抽提物可进行简单的分离,可采用色谱法分离收集,也可采用溶剂萃取分离。由于增塑剂的使用量比较大,通常少量的有机配合剂对其红外光谱的干扰影响比较小。图7是一种油田用胶筒抽提液的红外光谱。

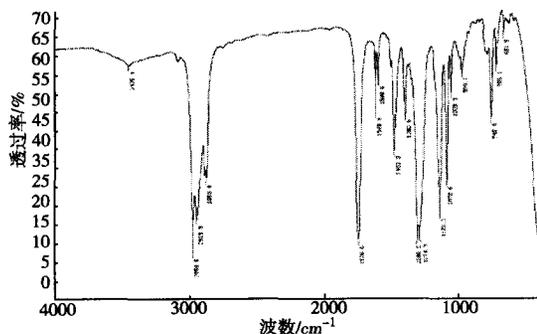


图7 油田用胶筒抽提液的红外光谱

图7中除饱和和烷烃的吸收峰外,强吸收峰为波数 $1728.0\text{ cm}^{-1}$ ,  $1285.2\text{ cm}^{-1}$ 和 $1274.3\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰。波数 $1728.0\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为C=O的伸缩振动峰,而波数 $1285.2\text{ cm}^{-1}$ 和 $1274.3\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是C-O的伸缩振动峰,波数 $1072.6\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为C-O的弯曲振动峰,波数 $1599.9\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为苯环的骨架振动峰,波数 $742.8\text{ cm}^{-1}$ 和 $705.1\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为苯环的邻位取代峰。通过分析可知,所用增塑剂为邻苯二甲酸酯类增塑剂。值得注意的是,邻苯二甲酸酯类增塑剂的特征吸收峰在波数 $1285.2\text{ cm}^{-1}$ 和 $1274.3\text{ cm}^{-1}$ 处,且吸收强度几乎相同,但要确定具体是何种邻苯二甲酸酯类增塑剂还需要采用标准样品来比对,这是由于各类邻苯二甲酸酯的烷基官能团均不同,但这些烷基的吸收峰在红外光谱中无特征,所以需要验证后才

能得到准确的结论。通过比对得知,所用增塑剂为邻苯二甲酸二异辛酯。

## 3 NBR制品中无机填料分析

为提高橡胶制品的耐磨性等性能,常在NBR制品中使用无机填料,采用红外光谱定性分析无机填料需先将制品中的有机成分去掉。具体操作时,先后将橡胶制品置于电炉和马弗炉中并在高温下得到灰分,并将灰分与溴化钾一起压片后采集红外光谱。图8为某样品中添加的白炭黑的典型光谱。图9为另一种样品中添加的高岭土的典型光谱。

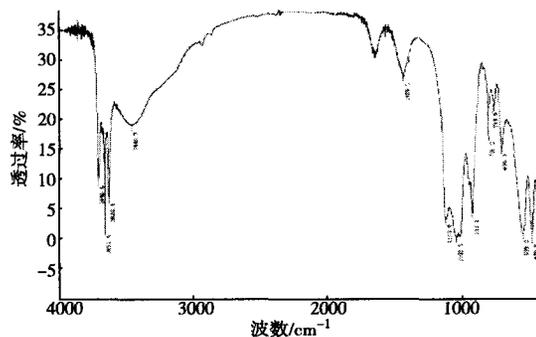


图8 白炭黑的红外光谱

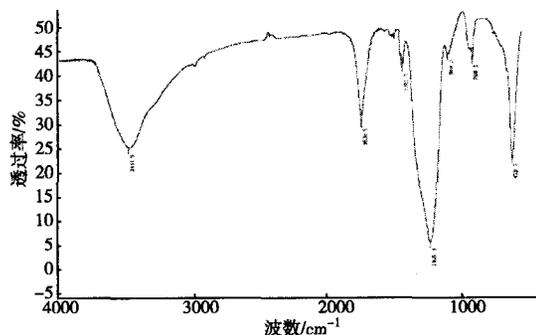


图9 高岭土的红外光谱

## 4 结语

本工作采用红外光谱法对NBR制品的主体材料、增塑剂以及填料进行定性分析,并简单介绍了前期样品处理方法。通过红外光谱定性分析,鉴定高性能NBR制品中的组分构成,有助于技术人员选择更合适的橡胶原料,开发性能更优越的产品。