

红外光谱法定量分析天然橡胶/丁苯橡胶并用胶

曹翠玲, 丁文丽, 刘爱芹

(思通检测技术有限公司, 山东 青岛 266045)

摘要:用红外光谱法定量分析天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)并用胶。分别选取NR和SBR红外光谱的适宜吸收峰作为定量参比特征吸收峰,建立NR/SBR并用胶的红外光谱定量分析数学模型,所得的NR和SBR用量占比分别与其红外光谱特征峰面积占比呈良好的线性关系。红外光谱定量分析法与裂解-气相色谱法测试NR用量占比的误差和回收率均满足橡胶制品中橡胶并用比的测试要求;红外光谱定量分析法可靠性好,精密度高,且制样简单,操作步骤少,方便快捷。

关键词:红外光谱;裂解-气相色谱;天然橡胶;丁苯橡胶;定量分析

中图分类号:O657.61;TQ332;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)12-43-03

橡胶并用是改善橡胶加工性能及橡胶制品质量的重要途径,世界橡胶总消耗量中75%是以并用形式应用。随着并用胶制备的橡胶制品不断涌现,并用胶结构与组成的剖析引起人们广泛关注。实验室通常采用裂解-气相色谱(Py-GC)对橡胶进行定性和定量分析^[1-2],但该方法测试时间长,一般需要几十分钟或几个小时。红外光谱法一般用于橡胶的定性分析,在定量分析方面也有一些研究^[3-7],但多数测试方法的周期长,试剂不环保,且步骤较繁琐。

本工作用红外光谱法分析NR/SBR并用胶(硫化胶,下同),探索并用胶组分的定量分析方法。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SCR20,国内某公司产品;丁苯橡胶(SBR),牌号1502,国内某公司产品;溴化钾,光谱纯,市售产品。

1.2 主要仪器

Thermo Electron Nicolet 380型傅里叶变换红外光谱仪,美国尼高力仪器公司产品。

1.3 试样制备

称取约2 g的NR/SBR并用胶并粉碎,将其用丙酮抽提(除去有机配合剂)后烘干并裂解,将裂解液涂在压制的溴化钾片上,用红外光谱仪进行分析。

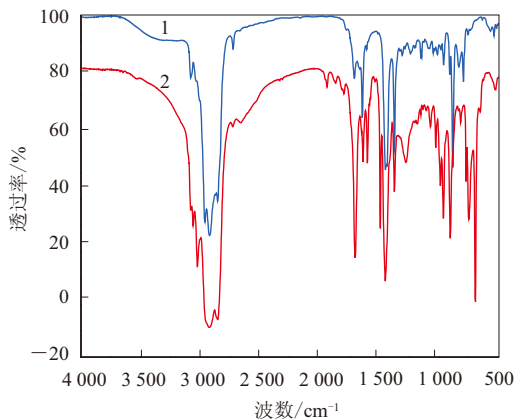
1.4 红外光谱测试与处理

在波数为400~4 000 cm^{-1} 、扫描次数为32次、分辨率为4 cm^{-1} 的测试条件下,采集NR/SBR并用胶的红外光谱(无机配合剂在谱线上不显示),并对谱线进行平滑和基线校正处理。红外光谱的采集和预处理均在软件OMNIC8.0中进行,建立数学模型在光谱分析软件TQ Analyst中进行。

2 结果与讨论

2.1 NR和SBR的红外光谱

NR和SBR的红外光谱如图1所示。从图1可以看出,NR特征裂解产物主要为异戊二烯,波数2 960 cm^{-1} 处对应 $-\text{CH}_3$ 的C—H对称伸缩振动吸收峰,波数2 923和2 855 cm^{-1} 处分别对应 $-\text{CH}_2-$ 的C—H不对称和对称伸缩振动吸收峰,波数1 451



1—NR;2—SBR。

图1 NR和SBR的红外光谱

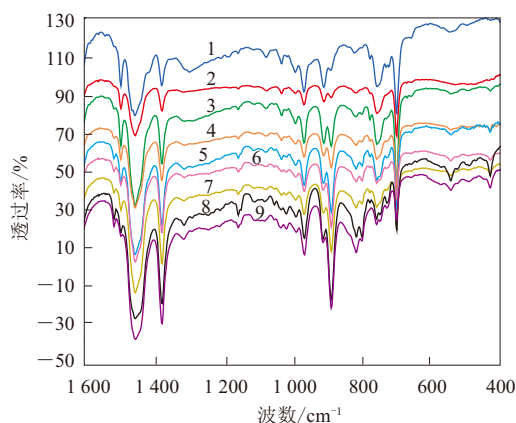
作者简介:曹翠玲(1978—),女,河南开封人,思通检测技术有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶原材料检测和分析工作。

cm^{-1} 处对应 $-\text{CH}_2-$ 的C—H面外变形振动吸收峰,波数 $1\,375\text{ cm}^{-1}$ 处对应 $-\text{CH}_3$ 的C—H不对称变形振动吸收峰,波数 887 cm^{-1} 处对应 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的C—H面外变形振动吸收峰,该吸收峰比较强,但易受波数 908 cm^{-1} 处苯乙烯吸收峰的影响。对比多个特征区域的吸收峰,发现以波数 $1\,375\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰作为参比时,建立的数学模型线性关系最好,因此选择波数 $1\,375\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰作为NR定量参比特征吸收峰。

从图1可以看出:SBR的裂解产物主要为丁二烯和苯乙烯,波数 908 和 990 cm^{-1} 处对应丁二烯的端乙烯吸收峰,波数 960 cm^{-1} 处对应反式丁二烯的吸收峰,波数 $1\,068$ 和 $1\,028\text{ cm}^{-1}$ 处对应单取代苯环的H面内弯曲振动吸收峰,波数 756 和 696 cm^{-1} 处对应单取代苯环的H面外弯曲振动吸收峰,波数 531 cm^{-1} 处对应苯环的面外弯曲振动吸收峰。由于波数 696 cm^{-1} 处的吸收峰非常强,通常可以作为SBR定量参比特征吸收峰对苯乙烯进行定量分析。

2.2 NR/SBR并用胶的红外光谱

两种橡胶混合在一起,光谱间会发生干扰、重叠和位移。NR/SBR并用胶的红外光谱如图2所示。从图2可以看出,NR在波数为 887 cm^{-1} 处的吸收峰受到干扰,也印证了波数 $1\,375\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰作为定量参比特征峰较适宜。随着NR用量增大,波数 $1\,375\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度提高和面积增大;随着SBR用量增大,波数 696 cm^{-1} 处的吸收峰强度提高和面积增大。采用偏最小二乘法(PLS),以波数 $1\,375\text{ cm}^{-1}$ 作为NR定量参比特征吸收峰,以



NR/SBR并用比:1—10/90;2—20/80;3—30/70;4—40/60;
5—50/50;6—60/40;7—70/30;8—80/20;9—90/10。

图2 NR/SBR并用胶的红外光谱

波数 696 cm^{-1} 作为SBR定量参比特征吸收峰,研究特征吸收峰面积与橡胶含量的关系,建立NR/SBR并用胶的定量分析数学模型。

2.3 数学模型

在仪器最佳的工作条件下,取NR/SBR并用胶在酒精灯下裂解,涂膜,并进行红外光谱测试,每个试样平行测试3次,取平均值。采集的红外光谱在光谱分析软件TQ Analyst中用PLS法建立数学模型。

9个NR/SBR并用胶中NR用量占比与红外光谱特征峰面积占比的关系见表1。表中, W_{NR} 为NR用量, $W_{\text{NR/SBR}}$ 为NR/SBR总用量; A_1 为NR定量参比特征吸收峰面积, A_2 为SBR定量参比特征吸收峰面积。

以 $W_{\text{NR}}/W_{\text{NR/SBR}}$ 为横坐标,以 $A_1/(A_1+A_2)$ 为纵坐标,用软件Origin对表1数据作标准曲线,结果如图3所示。图3的拟合曲线方程为: $y=0.656x+27.32$,相关性系数(R^2)=0.997。可以看出该曲线线性关系良好,满足定量分析的要求。

用同样方法分析NR/SBR并用胶中的SBR用量占比与红外光谱特征峰面积占比的关系,也获得线性关系良好的曲线。本工作对已知并用比

表1 NR用量占比与红外光谱特征峰面积占比的关系

序号	$(W_{\text{NR}}/W_{\text{NR/SBR}})/\%$	$[A_1/(A_1+A_2)]/\%$
1	10	34.52
2	20	39.41
3	30	46.74
4	40	54.41
5	50	60.17
6	60	66.91
7	70	73.24
8	80	78.34
9	90	87.36

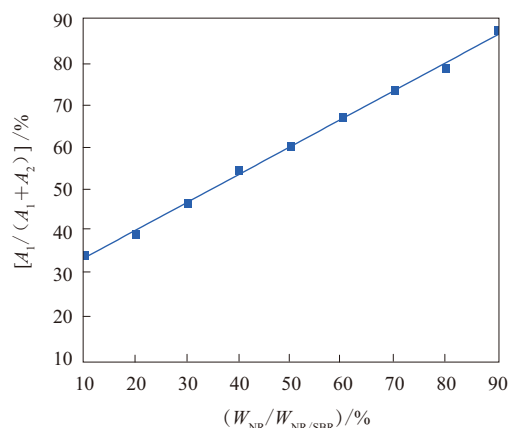


图3 NR用量占比与红外光谱特征峰面积占比的线性关系

(3/97)的NR/SBR并用胶进行分析,结果为NR用量占比为2.8%,误差仅为0.2%。可见,红外光谱定量法可以定量分析NR用量占比小于10%的NR/SBR并用胶,而Py-GC法无法测试用量占比小于5%的并用胶。

2.4 可靠性和精密度

取3种不同并用比的NR/SBR并用胶,用红外光谱定量分析法平行测试5次,并与Py-GC法^[2]测试结果对比,考察红外光谱定量分析法测试结果的回收率和精密度,见表2。从表2可以看出:红

表2 红外光谱定量分析法与Py-GC法测定NR/SBR并用胶中NR用量占比的可靠性和精密度 %

NR 实际 用量占比	红外光谱定量分析法									Py-GC法		
	测试值1	测试值2	测试值3	测试值4	测试值5	平均值	标准偏差	误差	回收率	测试值	误差	回收率
60	59.67	59.49	60.83	59.23	59.74	59.80	0.61	-0.20	99.67	59.20	-0.80	98.67
50	51.84	51.76	51.48	51.90	52.24	51.84	0.27	1.84	103.68	50.64	0.64	101.28
40	40.53	40.62	40.32	40.62	39.96	40.41	0.28	0.41	101.03	39.31	-0.69	98.28

外光谱定量分析法和Py-GC法的测试结果误差均小于2%,回收率均为(100±5)%,满足橡胶制品中橡胶并用比测试误差的要求^[2];红外光谱定量分析法标准偏差小于1%,表明该方法的可靠性好,精密度高。

(4)与目前常用的Py-GC法等橡胶含量定量检测方法相比,红外光谱法制样简单、操作步骤少、方便快捷、准确可靠,可以大幅提高检测效率。

3 结论

(1)选取NR和SBR红外光谱的适宜吸收峰作为定量参比特征吸收峰,可以建立NR/SBR并用胶的定量分析数学模型。

(2)在NR/SBR红外光谱定量分析数学模型中,NR和SBR用量占比分别与其红外光谱特征峰面积占比呈良好的线性关系。

(3)红外光谱定量分析法和Py-GC法对NR用量占比的测试结果误差和回收率均满足橡胶制品中橡胶并用比的测试要求;红外光谱定量分析法的可靠性好,精密度高。

参考文献:

- [1] GB/T 29613.1—2013,橡胶 裂解气相色谱分析法 第1部分:聚合物(单一及并用)的鉴定[S].
- [2] GB/T 29613.2—2014,橡胶 裂解气相色谱分析法 第2部分:苯乙烯/丁二烯/异戊二烯比率的测定[S].
- [3] GB/T 7764—2002,橡胶鉴定 红外光谱法[S].
- [4] ISO 4650—2012, Rubber-Identification-Infrared Spectrometric Methods.
- [5] 李昂,黄晓瑜. 橡胶特征裂解产物的鉴定方法[J]. 特种橡胶制品, 1993, 14(2): 53-58.
- [6] 王国强,殷人寿,张廷祯. NR/SBR硫化胶的傅里叶变换红外光谱——计算机定量分析[J]. 合成橡胶工业, 1996, 19(3): 145-147.
- [7] 王锐兰,黄国波,应晓青,等. 红外光谱法鉴定并用橡胶成分[J]. 浙江化工, 2009, 40(7): 29-32.

收稿日期:2016-08-16

Quantitative Analysis of NR/SBR Blends by Infrared Spectroscopy

CAO Cuiling, DING Wenli, LIU Aiqin

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

Abstract: In this study, the natural rubber (NR)/styrene-butadiene rubber (SBR) blend was quantitatively analyzed by infrared spectroscopy. The mathematical model was established using respective characteristic absorptions of NR and SBR as quantitative analysis, and it was found that the percentages of NR and SBR in the blend were in good linear relationship with the proportions of the peak area of characteristic absorptions in the infrared spectroscopy spectrum, respectively. Both infrared spectroscopy method and pyrolysis-gas chromatography method showed small measurement error and good recovery rate which met the requirements in analyzing the ratio of certain type of rubber in rubber product. However, infrared spectroscopy method had advantages of good reliability, high precision, simple operation with only a few steps, and quick result.

Key words: infrared spectroscopy; pyrolysis-gas chromatography; natural rubber; styrene-butadiene rubber; quantitative analysis