

分析·测试

红外光谱法鉴定几种难于区分的橡胶

武晶, 韩文霞

(西北橡胶塑料研究设计院, 陕西 咸阳 712023)

摘要: 介绍红外光谱法对几种难于区分橡胶类型的鉴定。

关键词: 橡胶; 红外光谱法; 鉴定

中图分类号: TQ330.17 文献标识码: B 文章编号: 1005-4030(2004)01-0051-04

在日常工作中, 对于一些橡胶, 我们用常规的化学分析方法是很难区分的。例如, 用化学方法区别氯丁橡胶与氯磺化聚乙烯橡胶、聚氯乙烯; 聚酯型聚氨酯橡胶与聚酯型聚氨酯橡胶; 丁腈橡胶与氢化丁腈橡胶等。但是, 它们在红外光谱图中却有明显的差异, 就像人的指纹一样, 各不相同。

1 实验

1.1 样品预处理

将试样破碎成大约 1mm^3 左右大小的颗粒, 装入称量瓶中, 用有机试剂抽提。待小分子有机物抽提干净后, 烘干备用。

1.2 实验试样的制备

将烘干后的试样装入直径大约 5mm , 长约 5cm 的玻璃管中, 于酒精灯上加热至试样分解出液体, 将热解液转移至干燥的 NaCl 盐片上。

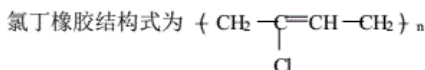
1.3 红外光谱图

将涂有试样热解液的盐片放入可拆式液体池中, 调整热解液的厚度, 固定后放入红外光谱仪上, 设定扫描波数范围 $4000 - 600\text{cm}^{-1}$, 开始扫描, 得到红外光谱图。

2 谱图分析

2.1 含氯橡胶

2.1.1 氯丁橡胶



主要裂解产物是氯丁二烯。

红外谱图见图 1。

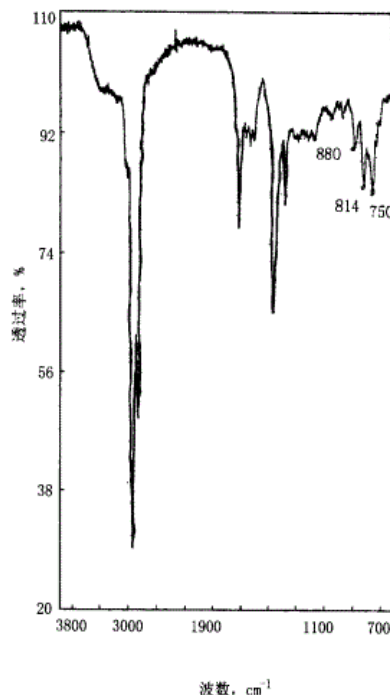
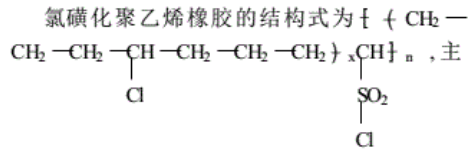


图 1 氯丁橡胶红外光谱图

图中, 750cm^{-1} , 814cm^{-1} , 880cm^{-1} 处的 3 个较强的吸收峰为 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的吸收峰。其中 880cm^{-1} 的吸收峰略弱于 814cm^{-1} , 750cm^{-1} 处的吸收峰, 而 814cm^{-1} 和 750cm^{-1} 处的吸收峰的强度相差不多。这 3 个吸收峰互相依赖, 成为鉴定氯丁橡胶必不可少的一组峰。

2.1.2 氯磺化聚乙烯橡胶



主要裂解产物是 SO_2Cl 、丁二烯及苯。红外谱图见图

2。

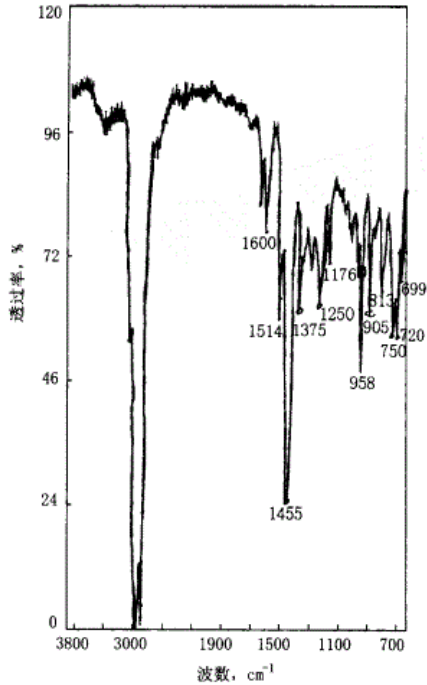
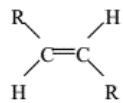


图2 氯磺化聚乙烯橡胶红外光谱图

图中, 1375cm^{-1} , 1250cm^{-1} 和 1175cm^{-1} 处3个

尖峰为 SO_2Cl 的吸收峰, 813cm^{-1} , 750cm^{-1} , 720cm^{-1} 处中等强度的吸收峰为 $\text{S}-\text{O}$ 键的吸收峰; 1455cm^{-1} , 1510cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 处的吸收峰为苯环骨架振动吸收峰; 965cm^{-1} 反式



吸收峰和 990cm^{-1} , 910cm^{-1} 处

$-\text{RCH}-\text{CH}_2$ (末端亚甲基) 的吸收峰是丁二烯特有的吸收峰。有了以上这些吸收峰(如图2), 就可以准确鉴定氯磺化聚乙烯橡胶。

2.1.3 聚氯乙烯

聚氯乙烯结构式为 $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_n$, 主要裂

解产物是苯。红外谱图见图3。

图中, 710cm^{-1} , 745cm^{-1} , 770cm^{-1} 处的吸收峰是单取代苯环面外 $\text{C}-\text{H}$ 键振动吸收峰; 1465cm^{-1} , 1580cm^{-1} , 1600cm^{-1} 处3个强度依次减弱的吸收峰则是苯1,2,4-取代的苯环内弯曲

振动吸收峰; 958cm^{-1} 是单取代苯环内 $\text{C}-\text{H}$ 键振动吸收峰。这些吸收峰彼此紧密联系, 成为一组相互依赖, 互相并存的相关峰。它们是鉴定聚氯乙烯的重要依据。

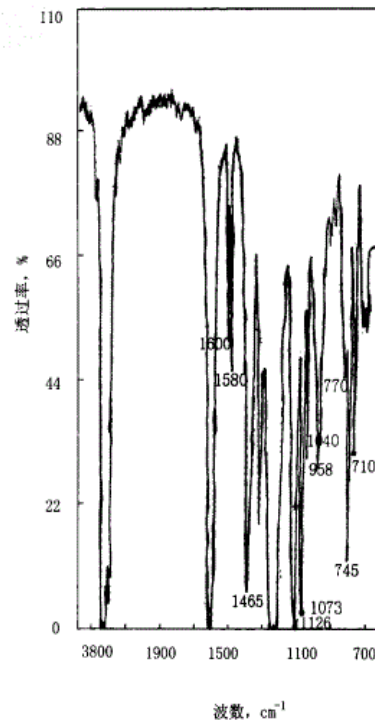


图3 氯乙烯红外光谱图

2.2 聚氨酯橡胶

聚氨酯橡胶结构式为 $\left(\text{R}_1 - \text{O} - \right.$



$\left. \right)_n$, 从其化学结构或

其预聚体的组成可分为聚酯和聚醚型两类。裂解产物主要是四氢呋喃、环戊酮、TDI和MDI。聚酯型聚氨酯橡胶红外光谱图见图4, 聚醚型聚氨酯橡胶见图5。

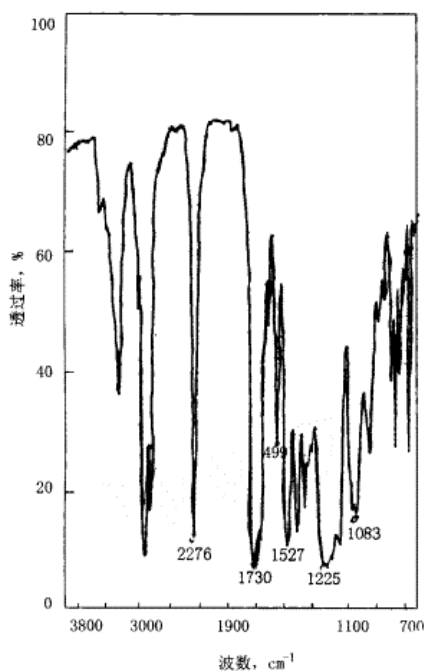


图4 氯酯型聚氨酯橡胶红外光谱图

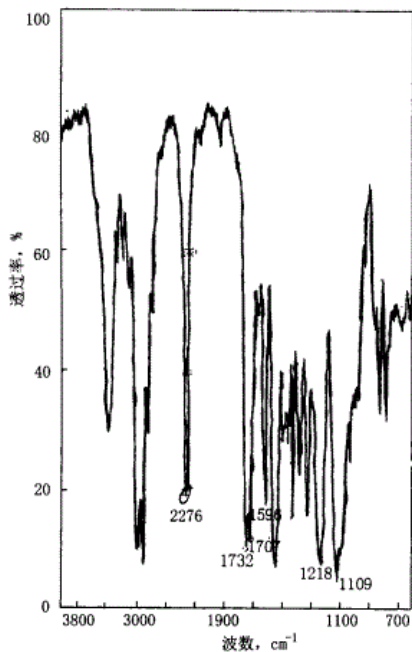


图5 聚醚型聚氨酯红外光谱图

2.2.1 聚酯型聚氨酯橡胶

图4中, 3300cm^{-1} 处第一吸收峰为N—H(仲)吸收峰; 2276cm^{-1} 处强而尖的吸收峰为C=O吸收峰; 1730cm^{-1} 处强的吸收峰为C=O吸收峰; $1300\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 处强而宽的吸收峰及 1083cm^{-1} 处吸收峰是酯类C—O—C吸收峰; 1599cm^{-1} , 1530cm^{-1} , 1450cm^{-1} 处为苯环C=C吸收峰, 这些吸收峰是鉴定聚酯型聚氨酯橡胶的依据。

2.2.2 聚醚型聚氨酯橡胶

图5中, 3300cm^{-1} 处第一吸收峰为N—H(仲)吸收峰, 2276cm^{-1} 处强而尖的吸收峰为C=N吸收峰; 1730cm^{-1} 处强的吸收峰为C=O吸收峰; 1218cm^{-1} , $1150\sim 1050\text{cm}^{-1}$ 处强而宽的吸收峰是醚类C—O—C吸收峰; 1599cm^{-1} , 1530cm^{-1} , 1450cm^{-1} 处为苯环C=C吸收峰。以上这些吸收峰是鉴定聚醚型聚氨酯橡胶的依据。

2.3 丁腈橡胶和氢化丁腈橡胶

2.3.1 丁腈橡胶

腈橡胶结构式为 $\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)}$

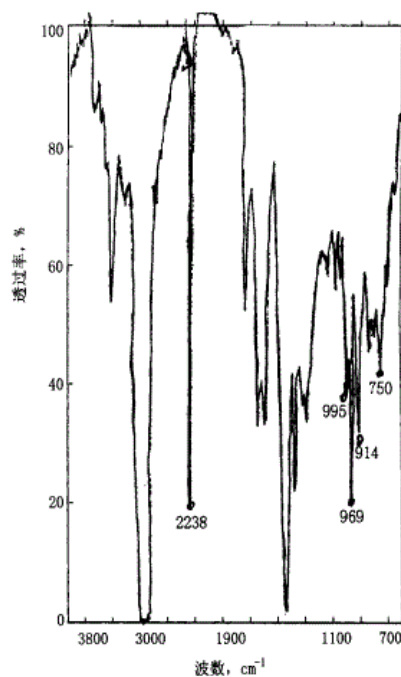
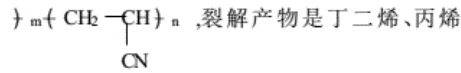


图6 丁腈橡胶红外光谱图



腈。红外光谱图见图6,图6中,2238 cm^{-1} 处强而尖的吸收峰为 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动吸收峰;1448 cm^{-1} 处强的吸收峰为 $=\text{CH}_2$ 弯曲振动吸收峰;995 cm^{-1} ,914 cm^{-1} 处为 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 弯曲振动吸收峰,969 cm^{-1} 处为 $\text{RCH}=\text{CHR}_2$ 弯曲振动强吸收峰;750 cm^{-1} 处为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 顺式1,3加成弯曲振动吸收峰。

2.3.2 氢化丁腈橡胶

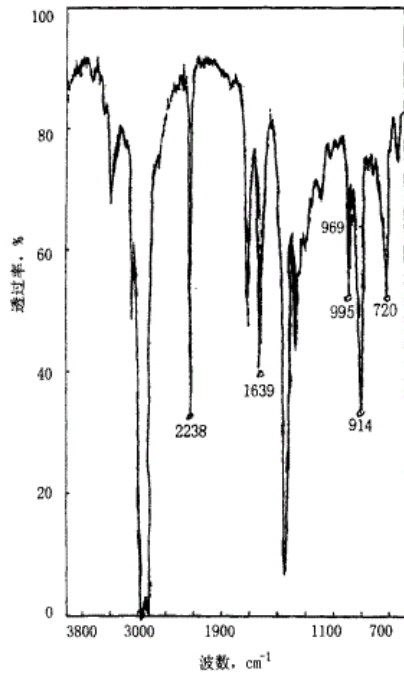
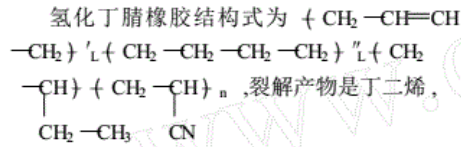


图7 氢化丁腈红外光谱图

丙烯腈、丁烷。红外光谱图见图7。图7中,2238 cm^{-1} 处强而尖的吸收峰为 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动吸收峰;1640 cm^{-1} 处尖的吸收峰为 $\text{C}=\text{C}$ 弯曲振动吸收峰;995 cm^{-1} ,914 cm^{-1} 处吸收峰为 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 弯曲振动吸收峰;969 cm^{-1} 处较弱的吸收峰为 $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$ 弯曲振动吸收峰;720 cm^{-1} 处的吸收峰为 $(\text{CH}_2)_n, n \geq 4$ 振动吸收峰。

以上几种难于区分橡胶红外光谱图吸收峰的比较见表1。

表1 几种橡胶红外光谱图吸收峰的比较

橡胶种类	特征吸收峰(cm^{-1})	相同吸收峰(cm^{-1})
氯丁橡胶	750,814,880	
氯磺化聚乙烯橡胶	699,720,750,813 1375,1250,1176 990,910 965 1455,1514,1600	1455,1600
聚氯乙烯	710,745,770 1465,1580,1600 1126,1073,1040 958	
聚酯型聚氨酯橡胶	3300 2275 1730,1599,1530,1450 1300-1100,1083	3300 2275 1730
聚醚型聚氨酯橡胶	3300 2275 1730,1599,1530,1450 1218,1150~1050	1599 1530 1450
丁腈橡胶	2238,1448,995,914, 969,750	2238,995,914,969
氢化丁腈橡胶	2238,1639,995,914, 969,720	

3 结论

通过以上几种难于区分橡胶的红外分析,红外光谱法是鉴定难于区分橡胶类型的简便而又准确的方法。