

红外、热重分析仪在特种橡胶鉴别中的结合应用

TA-011

摘要: 本文介绍了使用傅立叶红外光谱仪 IRAffinity-1 和热分析仪器 DTG-60AH 对特种橡胶材料的分析鉴别方法。试验结果表明, 通过鉴别材料在红外和 DTG 图谱上的差异, 可以方便的鉴别出不同种类的特种橡胶。

关键词: IRAffinity-1 DTG 红外热分析特种橡胶

特种橡胶是指具有耐高温、耐油、耐臭氧、耐老化和高气密性等特点的橡胶, 常用的有硅橡胶、各种氟橡胶、丁腈橡胶、聚丙烯酸酯橡胶和丁基橡胶等, 主要用于要求某种特性的特殊场合。不同的橡胶种类具有不同的特性。在日常生活中, 对于一些橡胶, 我们用常规化学分析方法是很难区别的。但是在红外光谱图中去有明显的差异, 各不相同。对于只有聚合度不同的橡胶材料, 红外光谱看起来非常接近, 这时, 热分析仪器就在

鉴别中起到决定性作用。本文参考 GB/T 7764-2001《橡胶鉴定红外光谱法》, 使用红外光谱测试了丁腈橡胶低聚 NBR, 丁腈橡胶高聚 NBR, 氟橡胶 FKM 和氟硅橡胶 FVMQ, 红外谱图可以明显区分出丁腈橡胶和氟橡胶的差异。丁腈橡胶是由丁二烯和丙烯腈共聚而制得。因丙烯腈含量不同而分为五种。这些材料的红外光谱极为相似。本文使用热分析仪器, 测试了两种不同的丁腈橡胶, 谱图有显著区别, 进而区分出不同的丁腈橡胶。

材料和方法

1.1 仪器及试剂

Shimadzu IRAffinity-1 傅立叶红外光谱仪
ATR, ZnSe 晶体衰减全反射附件
Shimadzu DTG-60AH 热重 - 差热分析联用仪

1.2 分析条件

IRAffinity-1 分析条件:
波长范围: 4000 ~ 700 cm^{-1} 分辨率: 4 cm^{-1}
扫描次数: 20 次

检测器: DLATGS

DTG-60AH 分析条件:

坩埚: 铂金 Pt 升温程序: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

氛围: 室温 -500 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min, 继续升温至 1000 $^{\circ}\text{C}$, 氮气氛围

气体流速: 30 mL/min

冷却方式: 风冷

结果讨论

2.1 傅立叶红外分析结果

2.1.1 丁腈橡胶 NBR

两种不同的丁腈橡胶重叠红外光谱图。

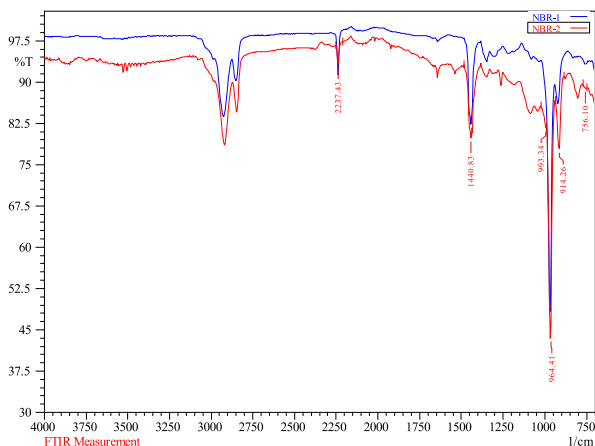


图 1 丁腈橡胶红外光谱图

图 1 中, 2237.4 cm^{-1} 处强而尖的吸收峰为 C \equiv N 伸缩振动吸收峰; 1440.8 cm^{-1} 处强的吸收峰为 =CH₂ 弯曲振动吸收峰; 993.3 cm^{-1} , 914.2 cm^{-1} 处为 CH₂=CHR 弯曲振动吸收峰; 969 cm^{-1} 处为 RCH=CHR₂ 弯曲振动强吸收峰; 750 cm^{-1} 处为 CH₂=CH-CH=CH₂ 顺式 1,3 加成弯曲振动吸收峰。

图 1 中两种橡胶的主要官能团出峰位置及峰强度比一致, 很难区分出丁腈橡胶材料种类。

2.1.2 氟橡胶 FKM 红外光谱图

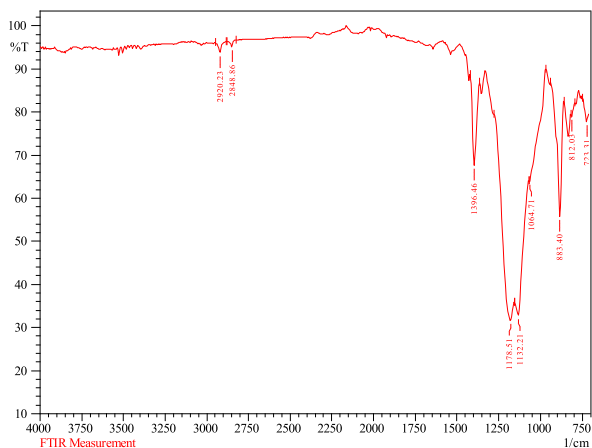


图 2 氟橡胶红外光谱图

氟橡胶是特种合成弹性体，其主链或侧链上的碳原子上接有电负性极强的氟原子，由于 C-F 键能大，可以将 C-C 屏蔽起来，保证 C-C 键的稳定性。图中 2920cm^{-1} 和 2848cm^{-1} 处为微弱的 C-C 伸缩振动。 C-F 键的伸缩振动发生分裂，位于 1132cm^{-1} 和 1178cm^{-1} 。

2.1.3 氟硅橡胶 FVMQ 红外光谱图

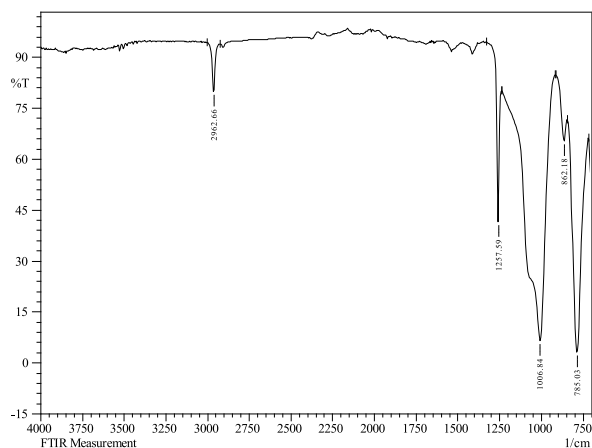


图 3 氟硅橡胶红外光谱图

氟硅橡胶，主链由硅和氧原子组成，与硅相连的侧基为甲基、乙烯基和三氟丙基组成。在 1006.84cm^{-1} 处强而宽的吸收峰为硅氧键中 Si-O-Si 的反对称伸缩振动引起； 785cm^{-1} 处为 Si-O 的对称伸缩振动吸收峰； 863cm^{-1} 处为 Si-C 的伸缩振动吸收。C-F 键的极性大，伸缩振动吸收强度高，出现在 1257cm^{-1} 处。

2.2 两种丁腈橡胶热分析谱图

使用 DTG-60AH 测量 1#、2# 丁腈橡胶。用剪刀将丁腈橡胶材料剪成碎片，使用万分之一天平称量 4 mg 左右，放入铂金坩埚内放入仪器，在氮气保护的状态下进行测量。得到图谱如下。

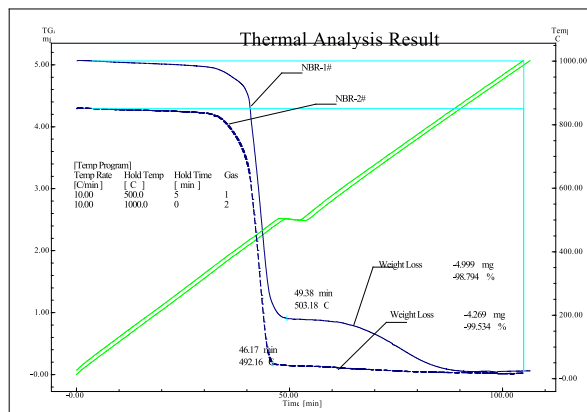


图 4 两个样品的TG叠加谱图

图 4 中可以看到，从室温以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温到 500°C 过程中，2#NBR 样品失重完全，而 1#NBR 样品只部分失重，在 500°C 继续升温至 1000°C 过程中，1# 样继续失重，这一阶段对应的是样品分解，释放出丙烯腈的过程。同样的升温程序，样品的失重曲线出现明显差别，从分解温度可以看出，1# 样品需要更高的温度才能分解完全，说明 1#NBR 丙烯腈的含量更高，导致材料对热具有更好的稳定性。

■ 结论

本文介绍了使用傅立叶红外光谱仪 IRAffinity¹ 和热分析仪器 DTG-60AH 鉴别不同种类特种橡胶的方法。红外光谱仪，可以快速准确的对不同材料进行定性分析；热重分析仪，可以通过对已知物的重量变化曲线进行不同组分的定量。红外 - 热分析联用，在材料鉴别方面互相补充，为特种橡胶种类的鉴别提供有效可靠的分析方法。