

XIANGJIAO YUANCAILIAO  
JIANCE YU XINGNENG CESHI

# 橡胶原材料 检测与性能测试

杜爱华 吴明生 主编

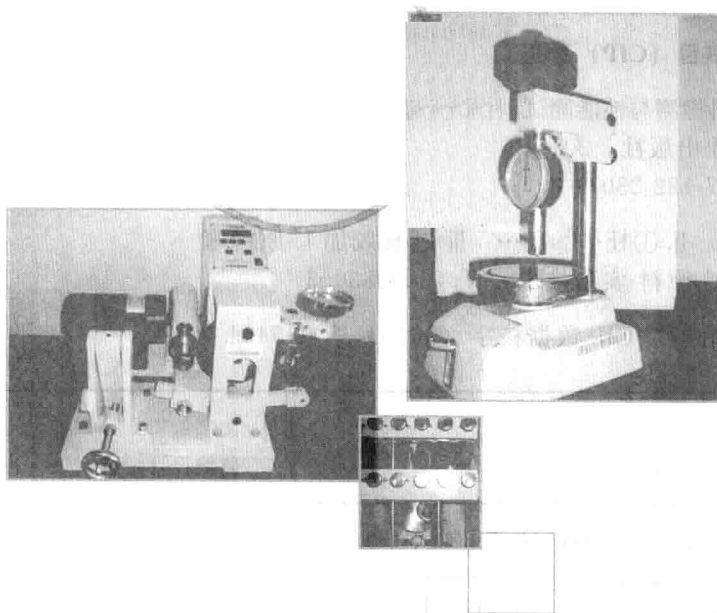


化学工业出版社

XIANGJIAO YUANCAILIAO  
JIANCE YU XINGNENG CESHI

# 橡胶原材料 检测与性能测试

杜爱华 吴明生 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《橡胶原材料检测与性能测试》从橡胶原材料配合、加工和产品应用角度出发,结合我国橡胶检测仪器设备现状和相关的国家标准编写。内容共分三篇 21 章,详细介绍了生胶及各种配合剂的主要检测指标、未硫化胶的加工性能(门尼黏度、硫化特性、挤出性能等),以及硫化胶的性能测试(物理机械性能、黏弹性、老化性能、疲劳性能、耐介质性能、燃烧性能、黏合性能等实验项目)。每个实验一般都包括实验目的、原理、仪器设备及测试材料、试样制备、实验条件、实验步骤、数据处理及结果表示、影响因素及思考题,重点突出、简洁规范、科学实用。

《橡胶原材料检测与性能测试》可作为高分子材料专业学生相关课程的教材,也是橡胶行业科研和技术人员的必备工具书。

### 图书在版编目(CIP)数据

橡胶原材料检测与性能测试/杜爱华,吴明生主编. —北京:化学工业出版社,2015.3  
ISBN 978-7-122-23071-3

I. ①橡… II. ①杜…②吴… III. ①橡胶加工-原料-检测②橡胶加工-原料-实验技术 IV. ①TQ330.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 035451 号

---

责任编辑:刘俊之 王清颖

文字编辑:孙凤英

责任校对:吴 静

装帧设计:韩 飞

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 16½ 字数 436 千字 2015 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:49.80 元

版权所有 违者必究



# 前 言

随着橡胶工业的快速发展,橡胶制品的性能要求越来越高,橡胶制品已广泛应用于国民经济各部门和人民生活各领域,制品的质量至关重要。由于橡胶制品中含有各种配合剂,而各种原材料的技术指标以及加工工艺过程对最终产品的性能、质量影响很大。关于橡胶原材料的检测、分析、评价以及测试方法的专著不少,衡量、考察橡胶制品性能的方法也越来越多。但包涵原材料检测、加工工艺过程控制和硫化胶性能测试内容全面而系统的专著还未见出版。

《橡胶原材料检测与性能测试》编写的目的,在于总结橡胶原材料的技术指标及测试标准,同时将加工过程和产品的性能测试结合起来。其内容主要包括橡胶原材料及常用配合剂的主要技术指标的检测、未硫化胶的加工性能测试、硫化胶物理机械性能测试等。通过对橡胶性能测试,可以正确掌握和评价橡胶的各种物理机械性能,对于控制产品质量,了解加工性能和使用范围,评价及应用新材料,研究物理性能和结构之间的关系等都有着十分重要的意义。

虽然橡胶物理机械性能的测试有一些标准可参考,但由于标准的内容比较简略,加之标准的获得不是很方便,而且标准比较分散,因此不能作为课堂教学的教材。我们在以前编写的《橡胶工程实验讲义》的基础上,结合实际需要,并借鉴、参考国内外有关标准,重新编写了这本《橡胶原材料检测与性能测试》教材,以供学生上实验课和毕业设计时使用,同时可供科研院所中的科研人员和企业的研发和工程技术人员参考。

本书编写过程中,得到了橡胶工程教研室老师的大力支持,赵菲、高光涛、邓涛、肖建斌等老师参与了部分章节的编写工作。全书由杜爱华、吴明生统稿,并请辛振祥教授、纪奎江教授审阅。

另外贾新江、赵学康、刘涛等研究生在校对上给予了很大帮助,本书也得到了青岛科技大学教材立项项目资助。编者在此谨致衷心的感谢。

由于时间仓促,书中难免有不妥之处,敬请广大读者批评指正。

编者

2015年1月于青岛

# 目 录

## 上篇 橡胶原材料检测

<b>第 1 章 橡胶的鉴定与成分检测</b> .....	<b>1</b>
1.1 橡胶的鉴定——红外光谱法 .....	2
1.1.1 主要试剂与仪器设备 .....	3
1.1.2 试样制备与测试 .....	3
1.1.3 测试过程 .....	6
1.1.4 红外光谱解析 .....	7
1.1.5 影响因素 .....	20
1.2 生胶分子量及其分布测定 .....	22
1.2.1 凝胶渗透色谱仪及原理 .....	22
1.2.2 测试实验 .....	25
1.3 生胶塑性的测定——快速塑性计法 .....	27
1.3.1 测试仪器及工作原理 .....	27
1.3.2 测试实验 .....	28
1.4 生胶塑性保持率的测定 .....	30
1.5 生胶颜色指数测定 .....	31
1.6 生胶杂质含量测定 .....	34
1.7 生胶灰分的测定 .....	37
1.8 生胶挥发分含量的测定 .....	39
1.9 生胶凝胶含量的测定 .....	42
1.10 生胶加热减量的测定 .....	44
<b>第 2 章 橡胶配合剂的检测</b> .....	<b>46</b>
2.1 硫黄的检测 .....	46
2.1.1 总硫含量的测定 .....	46
2.1.2 加热减量的测定 .....	48
2.1.3 灰分的测定 .....	49
2.1.4 不溶性硫黄中不溶性硫含量的测定 .....	50
2.1.5 不溶性硫黄热稳定性的测定 .....	50

2.2 促进剂和防老剂的检测 .....	51
2.2.1 熔点测定方法 .....	52
2.2.2 结晶点的测定 .....	53
2.2.3 筛余物的测定 .....	54
2.3 填料的检测 .....	55
2.3.1 DBP 吸油值 .....	55
2.3.2 比表面积 .....	58
2.4 活性剂的检测 .....	61
2.5 增塑剂的检测 .....	61
2.5.1 闪点测定 .....	61
2.5.2 苯胺点测定 .....	62
资料性附录 .....	62
附录 A 更换新不锈钢试样槽抛光程序 .....	62
附录 B 最大扭矩的测定 .....	63

## 中篇 橡胶加工工艺及未硫化胶性能测试

<b>第3章 硫化试样的制备 .....</b>	<b>65</b>
3.1 原材料配合 .....	65
3.1.1 原材料的贮备和保管 .....	65
3.1.2 配合 .....	65
3.2 混炼 .....	66
3.3 硫化 .....	67
3.4 试样制备 .....	68
3.5 实验条件 .....	68
3.6 实验数据处理 .....	69
<b>第4章 橡胶加工工艺实验 .....</b>	<b>71</b>
4.1 生胶的塑炼工艺 .....	71
4.1.1 实验设备——开放式炼胶机 .....	71
4.1.2 塑炼机理 .....	72
4.1.3 操作步骤 .....	72
4.1.4 影响开炼机塑炼的因素 .....	73
4.2 生胶的混炼工艺 1: 开炼机混炼 .....	74
4.3 生胶的混炼工艺 2: 密炼机混炼 .....	79
<b>第5章 混炼胶塑性实验 .....</b>	<b>84</b>
5.1 门尼黏度实验 .....	84
5.1.1 测试实验 .....	84
5.1.2 影响因素 .....	87
5.2 可塑度实验 .....	89

第 6 章 混炼胶中炭黑分散度测定 .....	94
第 7 章 混炼胶中结合橡胶测定 .....	97
第 8 章 混炼胶硫化特性实验 .....	99
8.1 混炼胶初期硫化特性——门尼焦烧 .....	99
8.2 混炼胶硫化特性测定 .....	102
8.2.1 实验原理 .....	103
8.2.2 硫化仪的结构 .....	105
8.2.3 测试实验 .....	106
8.3 硫化工工艺实验 .....	110
8.3.1 硫化设备 .....	110
8.3.2 硫化工工艺实验 .....	112
8.4 硫化程度实验 .....	113
8.4.1 溶胀指数的测定 .....	114
8.4.2 核磁共振交联密度测定 .....	115
第 9 章 挤出特性实验 .....	117
附录 A 未硫化混炼胶剪切黏度的测定精密度 .....	122

## 下篇 硫化胶性能实验

第 10 章 硫化胶基本性能实验 .....	124
10.1 硬度实验 .....	124
10.2 密度实验 .....	127
10.2.1 测试原理 .....	127
10.2.2 测试实验 .....	129
10.3 冲击弹性实验 .....	131
第 11 章 硫化胶力学性能实验 .....	134
11.1 硫化胶拉伸性能测定 .....	134
11.2 硫化胶撕裂强度的测定 .....	141
11.3 压缩永久变形的测定 .....	147
第 12 章 硫化胶磨耗实验 .....	152
12.1 阿克隆磨耗实验 .....	152
12.2 辊筒磨耗实验 .....	157
第 13 章 硫化胶老化实验 .....	162
13.1 热空气老化实验 .....	162
13.2 臭氧老化实验 .....	165
13.3 人工天候老化实验 .....	170

<b>第 14 章 硫化胶疲劳实验</b> .....	<b>173</b>
14.1 屈挠疲劳实验 .....	173
14.2 压缩疲劳实验 .....	177
14.3 拉伸疲劳实验 .....	181
<b>第 15 章 硫化胶低温性能实验</b> .....	<b>184</b>
15.1 硫化胶的脆性温度测定 .....	184
15.1.1 多试样法测定硫化胶脆性温度 .....	185
15.1.2 单试样法测定硫化胶脆性温度 .....	186
15.2 耐寒系数测定 .....	186
15.3 低温回缩实验 .....	189
<b>第 16 章 硫化胶耐介质实验</b> .....	<b>192</b>
<b>第 17 章 橡胶燃烧性能实验</b> .....	<b>200</b>
17.1 垂直燃烧实验 .....	200
17.2 橡胶涂覆织物燃烧性能测定 .....	203
17.2.1 垂直向试样小火焰实验方法 .....	203
17.2.2 垂直向试样酒精喷灯燃烧实验方法 .....	205
17.3 橡胶氧指数的测定 .....	206
17.3.1 测定实验 .....	207
17.3.2 氧浓度与氧气、氮气流量的关系表 .....	213
<b>第 18 章 橡胶黏弹性实验</b> .....	<b>216</b>
18.1 压缩应力松弛的测定 .....	216
18.2 压缩或剪切状态下蠕变的测定 .....	220
附录 A 不同硬度橡胶 (IRHD) 所需施加的力 .....	225
<b>第 19 章 橡胶粘接性能实验</b> .....	<b>226</b>
19.1 硫化橡胶与金属粘接拉伸剪切强度测定方法 .....	228
19.1.1 硫化橡胶与金属粘接拉伸剪切强度(二板法)测定 .....	228
19.1.2 硫化橡胶与金属粘接的拉伸剪切强度测定(四板法) .....	229
19.2 硫化橡胶与金属粘接的扯离强度测定(拉伸法) .....	230
19.3 硫化橡胶与金属粘接的剥离强度测定 .....	231
19.4 硫化橡胶与单根钢丝黏合强度的测定(抽出法) .....	233
19.5 橡胶与织物帘布粘接强度的测定(H 抽出法) .....	234
19.6 粘接强度实验的影响因素 .....	236
19.6.1 橡胶与金属粘接实验的影响因素 .....	236
19.6.2 H 抽出实验的影响因素 .....	238
<b>第 20 章 橡胶电性能实验</b> .....	<b>240</b>
20.1 绝缘电阻率的测定 .....	240



20.2	导电和抗静电橡胶电阻率的测定·····	244
20.3	介电强度的测定·····	247
<b>第 21 章</b>	<b>硫化胶的导热性</b> ·····	<b>250</b>
<b>参考文献</b>	·····	<b>254</b>

## 橡胶原材料检测

### 第1章 橡胶的鉴定与成分检测

橡胶的品种众多，依照来源主要有天然橡胶（NR）和合成橡胶（SR）两大类；就其用途范围可分通用橡胶、特种橡胶两大类；根据主链结构可分为碳链橡胶 [如天然橡胶（NR）、丁苯橡胶（SBR）、顺丁橡胶（BR）、丁腈橡胶（NBR）、氯丁橡胶（CR）、丁基橡胶（IIR）、异戊橡胶（IR）、乙丙橡胶（EPR）、丙烯酸酯橡胶（ACM）、氯磺化聚乙烯橡胶（CSM）、氯化聚乙烯橡胶（CM/CPE）、氟橡胶（FPM）、乙烯-醋酸乙烯酯橡胶（EVM）等]、杂链橡胶 [如聚氨酯橡胶（PU）、聚硫橡胶（T）、氯醚或氯醇橡胶（CO、ECO）]、元素有机橡胶（如硅橡胶 MVQ）。各种橡胶因制造方法、分子链结构、组成等不同而具有不同的性能、特点，故应用于不同的橡胶制品。其中 NR 用量最大，其次是 SBR、IIR、BR、NBR、EPR、CR 等，特种合成橡胶的用量仅占 1% 左右。

在实际生产中，生产厂家一般都按照相对稳定的配方和工艺制造橡胶制品，生产过程及产品质量的稳定是其追求的目标之一，也是生产厂家在激烈的竞争中立于不败之地的关键所在。为满足生产及产品质量稳定的要求，技术部门往往都会对使用的原材料及生产工艺条件制定较为详细的标准。由于生胶是橡胶制品的主体材料，决定了橡胶制品最主要的性能，因此实际生产中对生胶的鉴定和检测十分重要。例如以下几种情况有必要对生胶进行鉴定。

(1) 外观形态与此前采购的生胶明显不同的生胶。成熟的、商品化的生胶都有其特有的颜色、气味、形态特征，如果采购的生胶名称相同，但颜色、气味、形态有明显差异，需要鉴定后才可使用。

(2) 采购生胶时，报价明显低于市场价格。当生胶价格走高时，部分生胶制造厂商会采取参加价格相对低廉的其他聚合物来降低成本。

(3) 存放时间较长或包装袋上商品名称模糊辨别不清的生胶。橡胶原材料库存时间过长，橡胶会发生氧化、吸潮、发霉，导致橡胶分子链结构发生变化。

(4) 没有外包装存放时间较长的生胶。裸露的生胶会老化变质，受到粉尘污染，导致无法辨认。

(5) 本身不具备生胶加工条件，委托其他公司加工混炼胶。这需要对混炼胶中的生胶进行鉴定，防止被委托方加工时掺假，偷梁换柱。

(6) 对未知配方的橡胶制品进行剖析，加快产品开发进度，缩短供货周期。这是目前橡胶品种鉴定技术使用最多的地方。

橡胶原材料不论是天然产的还是人工合成的，都不是纯净物，除了橡胶烃外还有其他非橡胶成分。这些非橡胶成分对橡胶的贮存、加工及物理机械性能会有一定程度的影响。如果橡胶中这些非橡胶成分含量发生变化，可能会引起加工过程及产品质量的不稳定。例如天然橡胶树有多种品系，且每种品系橡胶树采集的胶乳质量因橡胶树生长的地理、气候环境，土壤的肥沃程度，采胶的树龄、季节、频率等不同而有明显的差异；由其制造的天然橡胶生胶的分子量及其分布、凝胶含量、耐老化性，以及杂质、蛋白质、灰分等非橡胶成分含量亦有明显的不同；故不同制造厂生产的天然橡胶质量存在差异，即使是同一制造厂在不同季节生产的天然橡胶质量也存在差异，其弹性、流动变形特性、物理机械性能以及由其制造的橡胶制品性能也会产生波动，导致加工过程、产品质量不稳定。因此，需要检测天然橡胶的塑性保持率（抗氧指数）、氮含量、挥发分含量、灰分含量、杂质含量、颜色指数等理化指标，对天然橡胶进行分级；需要控制天然橡胶的分子量及其分布来满足加工和产品性能的要求。合成橡胶中除了橡胶烃外还存在催化剂残留物、分子量调节剂、结构控制剂、未反应的残留单体、反应副产物等。共聚合成橡胶还存在分子链中共聚单体的比例、顺反异构等结构问题。故合成橡胶也要按照相应的标准来控制生胶质量的稳定性。控制生胶质量稳定是保证产品质量稳定的最关键因素之一。因此生胶在使用之前，需进行必要的检测。

## 1.1 橡胶的鉴定——红外光谱法

橡胶，不论是生胶、混炼胶还是硫化胶，都可以采用一定的方法加以鉴定。橡胶鉴定的方法主要有气味法、燃烧法、红外光谱法等。其中红外光谱法（GB/T 7764—2001）使用比较普遍，鉴定结果亦相对准确一些。但红外光谱法并不能对所有的橡胶进行鉴定区分，如不同等级的天然橡胶、天然橡胶与合成的聚异戊二烯橡胶、乳聚丁苯橡胶与溶聚丁苯橡胶、二元乙丙橡胶与三元乙丙橡胶、不同类型的丁腈橡胶、丁基橡胶与卤化丁基橡胶、均聚与共聚氯醚橡胶、不同类型的氯磺化聚乙烯橡胶、硅橡胶、246型氟橡胶与26型氟橡胶等，还需要借助其他方法加以鉴定。

**气味法**是闻橡胶气味的鉴定方法，简单易操作，但鉴定结果易受多种因素影响而不够准确，鉴定的胶种也很有限，鉴定者需要有丰富的实践经验。

**燃烧法**是待鉴定橡胶材料进行燃烧实验，观察样品在火焰上和离开火焰过程中所产生的各种特征，包括外形变化、燃烧难易程度、火焰特征及释放出的气味等。红外光谱法不能鉴定区分的丁基橡胶与卤化丁基橡胶可以通过燃烧法加以区分。一般不含卤素的烃类橡胶很容易燃烧，离开火焰后仍能燃烧；含有苯环的橡胶燃烧时冒黑烟；含有卤素的橡胶（如氯丁橡胶、氟橡胶、氯化聚乙烯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氯醇橡胶）不易着火，离开火源后火焰能够自己熄灭，尤其是氟橡胶很难点燃。如果将含氯的橡胶放在铜丝上在酒精灯上燃烧，出现绿色火焰；硅橡胶燃烧时冒白烟；聚硫橡胶极易燃烧，有明显的蓝紫色火焰，火焰最外层为砖红色，同时产生特殊的臭味。

经验丰富的配方设计人员可以从外观特征如颜色、透明性、气味、拉伸性能等，凭经验鉴定区分各种生胶。天然橡胶的烟片胶呈咖啡色，具有烟熏的气味，弹性好，拉伸强度高；全乳标准胶呈淡黄色，有蛋白质的香味；由凝固胶块制造的标准胶呈深褐色，具有腐臭气味；丁苯橡胶1502呈淡黄色、1500呈褐色，充油的1712、1721呈黑色，均有特殊的芳香烃气味；氯丁橡胶呈土黄色，有明显的酸味；丁腈橡胶呈淡黄色至浅紫红色，粉末丁腈橡胶呈白色粉末状，与PVC相似，但有丙烯腈的特殊气味；顺丁橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶几乎没有气味，透明性好，外观上较难区分，但顺丁橡胶拉伸强度低，稍拉伸即断；乙丙橡胶品种较多，外观上比较难鉴别；硅橡胶呈透明至半透明，生胶强度很低，用手指抠一下即可

掉块。其他特种橡胶在外观特征上比较难区分，需要借助红外光谱进一步确定。混炼胶或硫化胶中添加了其他配合剂，掩盖了生胶的颜色、气味特征，从外观上很难区分，必须采用燃烧法或红外光谱法进行鉴定。

在用红外光谱法鉴定硫化胶之前，需要对被鉴定橡胶材料进行外观检查，如颜色、硬度、弹性、抗撕性、是否含有骨架材料等，初步判断是橡胶还是橡塑并用，再通过燃烧实验法初步确定属于哪一类橡胶材料。这对红外光谱法鉴定硫化胶中橡胶种类有参考和指导作用，便于进行红外谱图分析，提高鉴定结果的准确性。

红外光谱仪共三种类型：色散型、干涉透射型和全反射型。第一代是最早使用的棱镜式色散型红外光谱仪，用棱镜作为分光元件，分辨率较低，对温度、湿度敏感，对环境要求苛刻。第二代是20世纪60年代出现的光栅型色散式红外光谱仪，由于采用先进的光栅刻制和复制技术，提高了仪器的分辨率，拓宽了测量波段，降低了环境要求。第三代是20世纪70年代发展起来的干涉型透射红外光谱仪。傅里叶变换红外光谱仪就是第三代红外光谱仪的典型代表，具有宽的测量范围、高的测量精度、极高的分辨率以及极快的测量速度，但存在如下不足：

① 制样麻烦，制样过程中容易造成表面形态变化或污染，光程很难控制一致，给测量结果带来误差；

② 多组分共存时，普遍存在谱峰重叠现象；

③ 透射样品池无法解决催化气相反应中反应物的“短路”问题，使得催化剂表面的吸附物种浓度较低，影响检测的灵敏度；

④ 不能用于原位（在线）研究。

20世纪90年代初发展起来的第四代衰减全反射（ATR）红外光谱仪既保留了透射红外光谱仪的优点，又克服了透射红外光谱仪的缺点，无需特殊制样，不破坏样品，能够实现表面无损和原位（在线）检测，灵敏度高，测量区域小，操作简便，得到的信息广，应用更广泛。

与透射型傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）相比，衰减全反射型傅里叶红外光谱仪（ATR-FTIR）的差别主要在于载样系统。ATR-FTIR使用的是衰减全反射ATR晶体附件[多为KSR-5、锗（Ge）、氯化银（AgCl）、溴化银（AgBr）、硅（Si）等晶体，尤以前两种应用最多]。通常将ATR晶体做成菱形体，样品可以放到晶体的两个较大的侧面上。透射法通常采用磨平的氯化钠或溴化钾盐片。因此只要在FTIR上配置ATR附件即可实现ATR测试。

### 1.1.1 主要试剂与仪器设备

实验所用试剂均为分析纯试剂。主要试剂有四氢呋喃、无水乙醇、丁酮、丙酮、乙醇-甲苯共沸物、甲苯、1,1,1-三氯乙烷、二氯甲烷、1,2-二氯苯、环己酮、无水硫酸钠、刚果红试纸、助滤剂（硅藻土）。

热解设备（见图1-1）：由带有侧向冷凝管的玻璃管（1）（玻璃管内具有凸出部分防止试样掉到管底）与带有玻璃管的磨口玻璃标准接头（2）组成，收集管（3）在冷凝管下部。用电热调温炉（4）调节铝块（5）的温度，铝块上有一个或几个小孔，用于放置玻璃管（1）。

毛细管；恒温干燥箱（可控制在 $200^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ）；恒温水浴或电热板（500W）；抛光盐片：氯化钠或溴化钾；红外光谱仪：波长范围 $2.5 \sim 15\mu\text{m}$ 。

### 1.1.2 试样制备与测试

#### 1.1.2.1 试样要求

要获得一张高质量的红外光谱图，除了仪器本身的因素外，样品本身也必须满足一定的

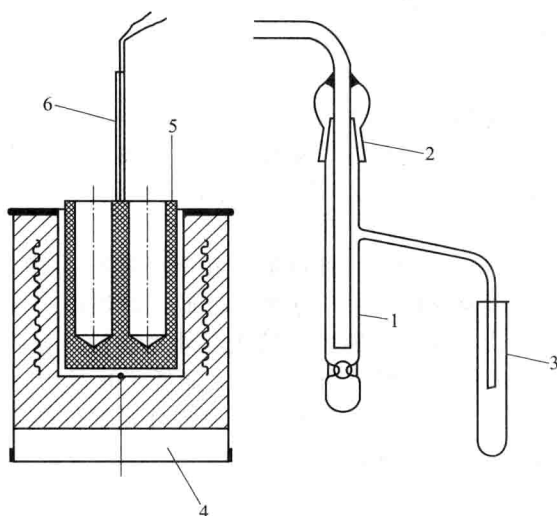


图 1-1 温度-控制热解装置

1—盛试样的玻璃管（热解管）；2—磨口玻璃标准接头；  
3—收集管；4—电热调温炉；5—铝块；6—热电偶

要求，还必须有合适的样品制备方法。用 FTIR 鉴别橡胶材料，橡胶可以是气态、液态，也可以是固态，都必须具备以下条件。

① 纯度要高 (>98%)，最好是单一成分，便于与纯物质的标准光谱进行对照。多组分试样应在测定前尽量预先用分馏、萃取、重结晶或色谱法进行分离提纯，否则各组分光谱相互重叠、相互干扰，难于判断。

② 试样中不应含有游离水。水本身有红外吸收，会严重干扰样品谱，而且会侵蚀吸收池的盐窗。

③ 试样的浓度和测试厚度应选择适当，以使光谱图中的大多数吸收峰的透射比处于 10%~80% 范围内。因此，在制样之前需要对被测样品进行纯化处理。通常采用的方法是将样品剪成  $1\text{mm}^3$  左右的小颗粒，称取 2~3g 用滤纸包好，置于快速抽提器的虹吸杯中，加入约 40mL 无水乙醇加热抽提 6~8h，取出滤纸包在  $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$  恒温箱中加热至恒重。

用 ATR-FTIR 鉴定橡胶，样品一般为固体和液体。对于固体样品，要求被测面光滑，使之能与全反射晶体的反射面紧密接触，因此不适合多孔样品及表面粗糙的样品的测定。测试时要注意样品与内反射晶体之间不会由于接触而产生某种反应，或者其他影响测量精度的因素，即要注意测试样品和反射晶体之间的匹配。对样品的大小、形状、状态、含水量没有特殊要求，属于样品表面无损测量。对于一些能涂在全反射晶体反射面上的液体，可用一般测量固体样品的 ATR 附件，直接把液体涂在晶体反射面上进行测定。但对于低沸点液体，或不能在全反射晶体的反射面上形成液层的高沸点液体，必须使用带液体池的 ATR 附件。

### 1. 1. 2. 2 透射型傅里叶红外光谱仪制样方法

透射型 FTIR 鉴定橡胶材料，其制样方法主要有裂解热解法及溶解制膜法两种。

(1) 裂解热解法 裂解热解法适合于生胶、混炼胶、硫化胶鉴定。

**氮气流中控温裂解** (见图 1-1) 取 0.1~0.2g 经溶剂抽提纯化的试样置于热解管 (1) 中。取少量无水硫酸钠于收集管 (3) 中，以吸收裂解时生成的水。放一条湿的刚果红试

纸于收集管(3)口上,以鉴定是否有卤素存在(刚果红试纸由红变蓝表示有卤素存在)。若用其他方法检测卤素,可用适当程序代替此步骤,调节电热调温炉(4)的温度至 $(550\pm 25)^{\circ}\text{C}$ ,并保持此温度,采用此温度是为了获得快速裂解而又不过分分解和炭化,应避免温度低于上述温度范围。使氮气流缓慢通过裂解管,将装有试样的裂解管插入铝块(5)孔中,用氮气取代空气,可防止氧化作用,并便于裂解产物移到收集管(3)中,氮气流速保持在 $(10\pm 2)\text{mL}/\text{min}$ 。继续加热到裂解完全,约需15min。用毛细管从收集管(3)中取少量裂解物于抛光的盐片上。用红外光谱仪在 $2.5\sim 15\mu\text{m}$ 波长范围内记录红外光谱。为使裂解物变化减至最小,裂解后应立即记录光谱。

**火焰热解** 取 $0.1\sim 0.2\text{g}$ 经溶剂抽提纯化的试样,放在小玻璃试管底部,取一条湿的刚果红试纸放于试管口上,横放试管,并迅速将装有试样的试管底部置于火焰的高温区以使试样迅速地热解,尽可能减少炭化。同时注意刚果红试纸的颜色变化,若由红变蓝,则表示有卤素存在。当热解物冷凝于试管冷端时,继续加热到热解基本结束为止,然后将试管从火焰移开,用毛细管取出少量热解物均匀涂于抛光的盐片上。用红外光谱仪在 $2.5\sim 15\mu\text{m}$ 波长范围内记录红外光谱。为使热解物变化减至最小,热解后应立即记录光谱。

## (2) 溶解制膜法

**生胶溶解制膜** 在100mL烧瓶中放入1g制备好的胶样和50mL二氯甲烷(各橡胶常用溶剂见表1-1),装上回流冷凝器,加热沸腾至橡胶溶解(也可选择适当溶剂直接溶解,但所选溶剂不应干扰光谱解析),停止加热。待溶液冷却后移至烧瓶中,在氮气流中或真空中浓缩至最小体积。取几滴浓缩液均匀涂在抛光的盐片上蒸发至干,使薄膜的厚度在 $6.9\mu\text{m}$ 处有10%~20%的透过率。用红外光谱仪在 $2.5\sim 15\mu\text{m}$ 波长范围内记录红外光谱。

表 1-1 各种生胶常用溶剂

生胶名称	常用溶剂	生胶名称	常用溶剂
天然橡胶	二硫化碳	乙丙橡胶	四氯化碳
丁苯橡胶	二硫化碳	丁腈橡胶	四氢呋喃
聚丁二烯橡胶	二硫化碳	聚氨酯橡胶	四氢呋喃
丁基橡胶	二硫化碳	氯醇橡胶	环己酮
氯磺化聚乙烯橡胶	二硫化碳	丁腈酯橡胶	甲苯
聚异戊二烯橡胶	三氯甲烷	硅橡胶	苯
氯丁橡胶	三氯甲烷	氟橡胶	丙酮

**混炼胶溶解制膜** 参照生胶溶解过程,需加入硅藻土用滤纸过滤,至没有炭黑为止。

**硫化胶溶解制膜** 硫化胶由于已经交联,很难用普通溶剂溶解。有的硫化胶采用多胶并用或橡塑共混,要鉴别区分硫化胶中聚合物的类型,需要先对各聚合物进行分离,再分别用红外光谱测试谱图。硫化胶鉴定需要先用热失重分析(TG)确定胶种是单一的还是多胶并用的,再根据单胶或多胶采取合适的方法制样。取1g制备好的胶样和50mL 1,2-二氯苯放入带冷凝器的500mL锥形烧瓶中。若怀疑有氯丁橡胶存在,则制备5g胶样,取4g胶样连同200mL 1,2-二氯苯放入带冷凝器的500mL锥形瓶中,加热至 $120^{\circ}\text{C}$ 左右直至胶样溶解或部分溶解。溶解所需时间,随胶种而异,天然胶2~4h,氯丁橡胶需12h以上,而有些橡胶则根本不溶解。12h后停止加热,若胶样仍没有完全溶解,已溶解的橡胶通常情况下也足以作出优质红外光谱图。溶解液冷却至室温后,移入装有50mL甲苯的烧杯中。若胶料中不含有炭黑,用离心法除去无机填料。若胶料中含有炭黑,则加入10~20g助滤剂(硅藻土),用滤纸过滤。若仍有炭黑,则重复加入助滤剂过滤,直到滤液中不含有炭黑为止。在通入氮气条件下或真空浓缩离心液至最小体积。取几滴浓缩液均匀涂于抛光的盐片上蒸发至干,用红外光谱仪测试。



**硫化胶低温降解、溶解制膜** 取 2g 制备好的胶样放到试管中,然后用玻璃纤维堵住管口,放在恒温干燥箱中于  $(200 \pm 5)^\circ\text{C}$  加热 10min。然后取出试管冷却。把胶样移到烧杯中,加入 50mL 1, 1, 1-三氯乙烷,用玻璃表面皿盖上。将此烧杯置于沸水浴上约 30min,并搅动,以加速降解橡胶的溶解。将此混合物用滤纸过滤,除去所有未溶的硫化胶和填料(如有炭黑析出,在过滤前应加入助滤剂)。利用蒸发、蒸馏或真空旋转蒸发方法除去溶剂。用少量二氯甲烷溶解残余物。若怀疑此液体中含有除橡胶以外的其他物质而可能干扰红外光谱图解析时,则用乙醇沉淀未经除去溶剂的液体、过滤,将新得到的聚合物再溶于二氯甲烷中,取几滴二氯甲烷溶液,均匀涂在抛光的盐片上蒸发至干,用红外光谱仪测试。

(3) **多胶硫化胶制样** 可根据 TG 测试结果确定胶样中各聚合物的快速裂解温度范围和裂解失重比例,与已知最大裂解温度(裂解速率最快时对应的裂解温度)的聚合物进行对照(注意 CR、BR 热失重有两个分解速率极大值峰,不能当成是两种聚合物并用或共混),再根据硫化胶的弹性、硬度、拉伸永久变形判断待鉴定胶样中是橡胶并用还是橡塑共混以及两者的质量比。然后采用热解法、控制温度热解法、溶剂抽提分离法、高温溶剂抽出法将胶样中聚合物组分分离开,再分别用红外光谱仪测试。

**热解法** TG 显示两组分并用比接近时,可直接采用与单胶硫化胶相似的热解法制样,收集裂解液涂在平整的氯化钠或溴化钾盐片上,进行红外光谱测量。

**控制温度热解法** 若 TG 显示小组分浓度  $\leq 20\%$ ,且两组分最大分解温度相差较大,为防止小组分漏检,可采用控温热解法,在两种不同的温度下裂解,分别收集裂解液,进行红外光谱检测。对于两种分解温度接近的并用组分,控温裂解是很难解决的,需要用其他技术方法,如裂解气相色谱法。

**溶剂抽提分离法** 测试硫化胶硬度高、弹性差、拉伸永久变形大,则说明胶样中共混有塑料成分。此胶样可采用溶剂浸泡再加热回流的方法将未交联的塑料成分抽提分离出来,而橡胶成分不被溶解,然后分别进行红外光谱分析,得到橡胶和塑料各自的红外光谱图。具体操作方法如下:取 1g 左右的橡胶样品,剪成  $1\text{mm}^3$  左右的小颗粒,用 80 目的铜网包住,放入快速抽提器的虹吸杯中,加入 50mL 无水乙醇抽提 4h。弃去抽提液,将铜网内的橡胶样品移至快速抽提器的底瓶中,加 50mL 四氢呋喃或其他适当溶剂加热回流 4h。再把铜网内的胶样从溶剂中取出,放入快速抽提器的虹吸杯中回流 1h,浓缩抽提液,取浓缩液涂在盐片上测红外光谱,得到胶样中塑料成分的红外光谱图,鉴定出塑料品种。经过抽提后的胶,用热解法取裂解液涂膜,进行红外光谱分析,鉴定出橡胶的品种。

### 1.1.2.3 ATR-FTIR 制样方法

ATR-FTIR 鉴定聚合物材料,属于无损检测。试样不需要裂解,也不需要溶解,只要求被测试样表面平滑,故试样大多采用裁切法。

裁切前,样品也需要用溶剂抽提提纯。硫化胶样品直接放在专用的裁片机上裁切,生胶和混炼胶样品比较软,需要先冷冻,待变硬后放在裁片机上裁切。裁片机上的刀片刀口要求非常锋利,没有缺口或毛刺。裁切时要求一次完成,不允许重刀。

### 1.1.3 测试过程

(1) 从待测样品上干净无骨架材料部位截取 2~3g,将样品剪成  $1\text{mm}^3$  左右的小颗粒,用滤纸包好,置于快速抽提器的虹吸杯中,加入约 40mL 无水乙醇或其他溶剂加热抽提 6~8h,硫化胶抽提 12h,取出滤纸包在  $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$  恒温箱中加热至恒重。

(2) 根据红外光谱仪的型号及胶样的类型,选取一种方法制样,透射型 FTIR 在制样过程中用刚果红试纸检测是否含有卤素,用吸管取几滴在氯化钠或碘化钾盐片上涂膜,用红外

灯干燥至恒重；ATR-FTIR 直接或冷冻后切片。制好的样品放入装有干燥剂的密闭的样品盒中，防止污染、吸潮。

(3) 打开红外光谱仪的电源开关及电脑开关，用溶剂清洗样品池或全反射晶体的反射面，检查仪器及光路系统是否正常。

(4) 将涂有样品的盐片竖直放入红外光谱仪的样品池中，或将裁切的平整胶片紧密地贴在全反射晶体反射面上。调整光源亮度，在  $2.5\sim 15\mu\text{m}$  波长范围内记录红外光谱。

(5) 对谱图进行解析，标出特征吸收峰，确定胶种。

(6) 打印光谱图，填写测试报告。

### 1.1.4 红外光谱解析

根据红外光谱图鉴别是何种橡胶材料需要丰富的经验，尤其是含有多种配合剂或多种聚合物并用的胶料，组分间的谱图可能重叠相互干扰，影响特征吸收峰的强弱及位置。另外，实验室条件及仪器特性等方面的微小变化会在光谱图上产生细微差别，按不同放大倍数制出的光谱图在峰高或波长上也可能存在不同。热解法处理试样过程中还有可能因中间反应形成了其他的化合物。这些因素都会干扰实验者的判断。一般在解析光谱之前，需要做三件事：一是在同一台仪器上用已知聚合物的试样制备一套参比谱图，便于比对；二是进行卤素实验，以判断样品中是否含有卤素，若没有就可排除含有卤素的橡胶或塑料如氯丁橡胶、氯醚橡胶、氟橡胶、氯化聚乙烯、氯磺化聚乙烯及聚氯乙烯等；三是从参比谱图以及相应资料上得到各种橡胶材料的特征吸收峰，与参比光谱结合，能更准确地判断某些橡胶的存在，当谱图中未出现某些特征峰时，便可依此排除某些橡胶的存在，从而鉴定出胶种的类型。

谱图中有些吸收峰（见表 1-2）不能用于橡胶鉴定。

表 1-2 不能用于橡胶鉴定的吸收峰

波长/ $\mu\text{m}$	波数/ $\text{cm}^{-1}$	波长/ $\mu\text{m}$	波数/ $\text{cm}^{-1}$
3.0	3330	5.9	1700
3.5	2850	6.9	1449

#### 1.1.4.1 聚异戊二烯橡胶谱图解析

聚异戊二烯橡胶可能是天然橡胶或合成的异戊橡胶，二者红外光谱图相同，不能直接区分，需借助外观、性能区分。聚异戊二烯橡胶热解物（采用火焰热解法）和溶液涂膜（对硫化胶采用低温降解溶解法）的特征吸收峰和参比光谱图，如表 1-3、图 1-2 所示。

表 1-3 聚异戊二烯橡胶的特征吸收峰

火焰热解法				溶液涂膜		
波长/ $\mu\text{m}$	波数/ $\text{cm}^{-1}$	峰强度	有关结构	波长/ $\mu\text{m}$	波数/ $\text{cm}^{-1}$	峰强度
11.3	885	很强	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	12.0	833	强
7.3	1370	强	$\text{CH}_3$	7.3	1370	强
12.5	800	中		6.0	1665	中
6.1	1640	中	脂肪族( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ )	11.3	885	弱
11.0	909	肩峰	$-\text{CH}=\text{CH}_2$			

#### 1.1.4.2 丁苯橡胶谱图解析

红外光谱不能区分溶聚丁苯橡胶与乳聚丁苯橡胶，需借助外观、性能加以区分。丁苯橡胶热解物（采用火焰热解法）和溶液涂膜（对硫化胶采用低温降解溶解法）的特征



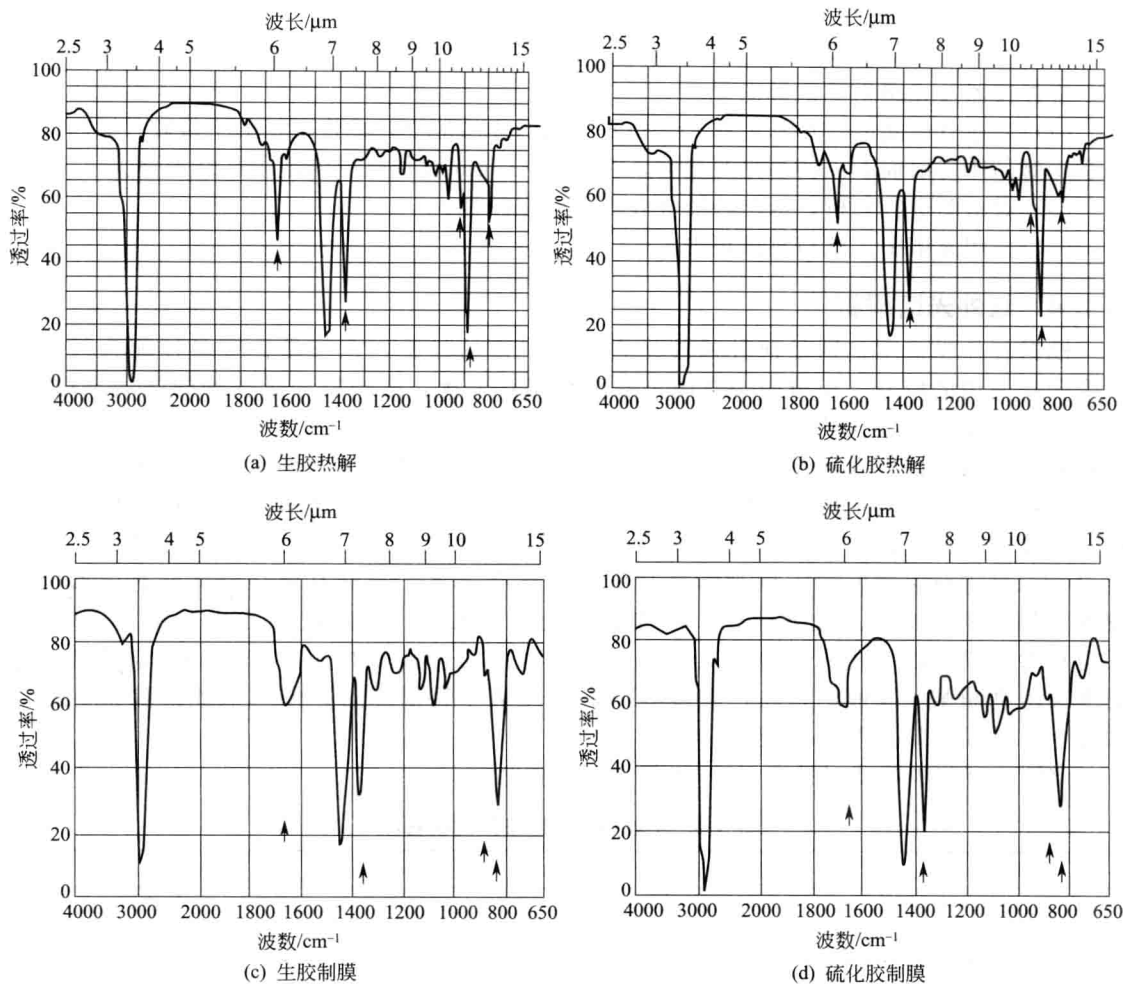


图 1-2 聚异戊二烯橡胶红外光谱图

吸收峰和参比光谱图，如表 1-4、图 1-3 所示。在  $11.0\mu\text{m}$  ( $909\text{cm}^{-1}$ )， $10.1\mu\text{m}$  ( $990\text{cm}^{-1}$ ) 和  $10.4\mu\text{m}$  ( $962\text{cm}^{-1}$ ) 吸收的相对强度取决于聚丁二烯中异构体的比例，因而是可变的。

表 1-4 丁苯橡胶的特征吸收峰

火焰热解法				溶液涂膜		
波长/ $\mu\text{m}$	波数/ $\text{cm}^{-1}$	峰强度	有关结构	波长/ $\mu\text{m}$	波数/ $\text{cm}^{-1}$	峰强度
14.3	699	很强	芳香取代物	14.3	699	很强
12.9	775	强	芳香取代物	10.4	962	很强
11.0	909	强	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	13.2	758	强
10.1	990	次强	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	6.7	1490	中
6.7	1490	中	芳香族( $-\text{CH}=\text{CH}-$ )	6.3	1590	中
10.4	962	中	反式( $-\text{CH}=\text{CH}-$ )	11.0	909	弱
6.3	1590	中	芳香族( $-\text{CH}=\text{CH}-$ )			