

前 言

本标准是等效采用 ISO 4650:1984《橡胶鉴定 红外光谱法》对国家标准 GB/T 7764—1987《橡胶鉴定 红外分光光度法》修订而成。

本标准与 ISO 4650:1984 的主要差异：

——扩大了鉴定范围。

本标准与 GB/T 7764—1987 的主要差异：

——增加了氮气流中控温热解橡胶的方法；

——可鉴定胶型扩大到氯醚橡胶、丁腈酯橡胶、硅橡胶及氟橡胶。

本标准的附录 A 是提示的附录。

本标准自实施之日起，代替 GB/T 7764—1987。

本标准由全国橡标委通用化学试验方法分技术委员会归口。

本标准起草单位：中橡集团沈阳橡胶研究设计院。

本标准参加起草单位：美国珀金埃尔默公司中国有限责任公司。

本标准主要起草人：刘玉芝、王国强。

本标准于 1987 年首次发布。

ISO 前言

(国际标准化组织)ISO 是各国标准协会(ISO 成员团体)的世界性联合机构。制定国际标准的工作通过 ISO 各技术委员会进行。凡对已建立技术委员会的项目感兴趣的成员团体均有权参加该委员会。凡与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织也可参加此项工作。

各技术委员会采纳的国际标准草案,应寄发各成员团体赞成后方可由 ISO 理事会批准为国际标准。

国际标准 ISO 4650 由橡胶制品技术委员会 ISO/TC45 制定,并于 1982 年 9 月散发给各成员团体。没有成员团体表示不赞成该文件。

中华人民共和国国家标准

橡胶鉴定 红外光谱法

Rubber—Identification—Infra-red
spectrometric method

GB/T 7764—2001
eqv ISO 4650:1984

代替 GB/T 7764—1987

警告——使用本标准的人员应熟悉正规实验室操作规程。本标准无意涉及因使用本标准可能出现的所有安全问题。制定相应的安全和健康制度并确保符合国家的有关法规是使用者的责任。

1 范围

本标准规定了用红外光谱法鉴定橡胶聚合物的方法,并给出了试样制备及谱图解析的指南。

本标准适用于下列类型橡胶¹⁾的生胶、混炼胶、硫化胶单一或并用胶料〔并用胶中的小比例聚合物含量一般不应低于 20%(m/m)〕的鉴定。本标准不适用于定量分析。

1.1 异戊二烯橡胶

本方法不能区分天然橡胶与合成的聚异戊二烯橡胶。

1.2 丁苯橡胶

本方法适用于所有的苯乙烯与丁二烯的共聚物及它们的充油橡胶。

本方法不能区分乳聚丁苯橡胶与溶聚丁苯橡胶。本方法能给出关于单体比例和聚合物体系的信息。

1.3 丁腈橡胶

热解物分析不能测定丁二烯与丙烯腈的比例。薄膜分析可给出关于丙烯腈含量的信息。

1.4 氯丁橡胶

本方法不能区分不同类型的氯丁橡胶。

1.5 丁基橡胶

本方法不能区分丁基橡胶与卤化丁基橡胶。

1.6 聚丁二烯橡胶

热解物分析不能区分具有不同异构体比例的聚丁二烯。薄膜分析可给出异构体比例的信息。

1.7 乙丙橡胶

本方法不能区分乙烯丙烯比例不同的橡胶,也不能区分二元乙丙橡胶与三元乙丙橡胶。

1.8 氯磺化聚乙烯橡胶

本方法不能区分不同类型的氯磺化聚乙烯橡胶。

1.9 聚氨酯橡胶

本方法不能区分饱和型和非饱和型聚氨酯橡胶。本方法能区分酯型聚氨酯橡胶与醚型聚氨酯橡胶。

1.10 氯醚橡胶

本方法不能区分均聚与共聚氯醚橡胶。

1.11 丁腈酯橡胶

本方法不能区分不同类型的丁腈酯橡胶。

采用说明:

1) ISO 4650—1984 只列出了八种类型的橡胶。

1.12 硅橡胶

本方法不能区分甲基乙烯基硅橡胶与二甲基硅橡胶。

1.13 氟橡胶

本方法能区分氟橡胶-26与氟橡胶-23;氟橡胶-246与氟橡胶-23,但不易区分氟橡胶-246与氟橡胶-26。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 3516—1994 橡胶中溶剂抽出物的测定(neq ISO/DIS 1407:1988)

3 方法提要

本方法通过对橡胶的热解物、橡胶溶液制成的薄膜进行红外光谱分析来鉴定橡胶聚合物。参比光谱图可以从附录A(提示的附录)中查出。

3.1 热解物的鉴定

将少量制备好的胶样,置于有氮气流的试管中,试管放在小型可调温电炉中,温度控制在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行热解,或者在火焰上进行快速热解。卤素试验在热解过程中按7.1.3进行。取几滴热解物涂到盐片上,然后在 $2.5\text{ }\mu\text{m}\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 波长范围内(波数 $4\text{ }000\text{ cm}^{-1}\sim 667\text{ cm}^{-1}$)记录红外光谱。通过与参比光谱比较,并参考特征吸收表鉴定硫化橡胶或生胶(特征吸收可用波长或波数表示)。使用本标准的试验室,必须具备所有预期鉴定橡胶的光谱图。这些光谱图必须用与鉴定未知样品相同的方法、相同的仪器制备。

3.2 薄膜的鉴定

3.2.1 硫化橡胶薄膜鉴定

有两种方法可供选用:

3.2.1.1 1,2-二氯苯热溶法

取少量制备好的胶样,溶解于1,2-二氯苯中,并过滤。将滤液涂在盐片上使溶剂挥发干净形成薄膜,然后在 $2.5\text{ }\mu\text{m}\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 范围内记录其红外光谱。按照3.1所述鉴定橡胶。

3.2.1.2 200 $^{\circ}\text{C}$ 降解法

取少量制备好的胶样,于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 经短时间加热降解,先将降解的胶样溶于1,1,1-三氯乙烷,然后再溶于二氯甲烷中。将溶液涂在盐片上使溶剂挥发干净形成薄膜,在 $2.5\text{ }\mu\text{m}\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 范围内记录红外光谱,按3.1所述鉴定橡胶。

3.2.2 生胶薄膜的鉴定

取少量制备好的胶样,溶解于合适的溶剂中并过滤。然后将滤液涂在盐片上使溶剂挥发干净,然后在 $2.5\text{ }\mu\text{m}\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 范围内记录红外光谱。按3.1所述鉴定橡胶。

4 试剂及材料

试验所用试剂均为分析纯试剂。

4.1 四氢呋喃。

4.2 无水乙醇。

4.3 丁酮。

4.4 丙酮。

4.5 乙醇-甲苯共沸物:7+3(V/V)。

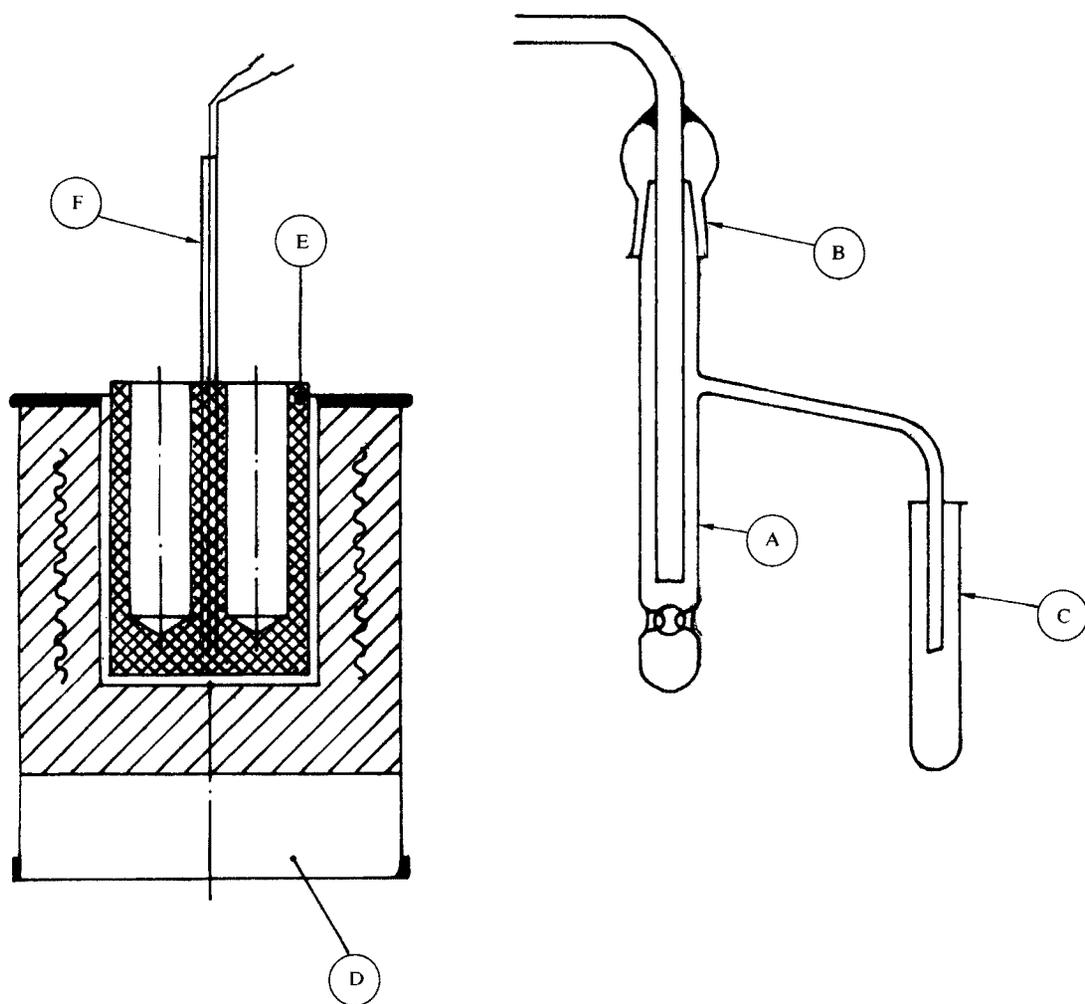
4.6 甲苯。

- 4.7 1,1,1-三氯乙烷。
- 4.8 二氯甲烷。
- 4.9 1,2-二氯苯。
- 4.10 环己酮。
- 4.11 无水硫酸钠。
- 4.12 刚果红试纸。
- 4.13 助滤剂(硅藻土)。

5 仪器、设备

普通实验室用仪器以及如下设备。

5.1 热解设备(见图 1)



A—盛试样的玻璃管(热解管);B—磨口玻璃接头;C—收集管;

D—电热调温炉;E—铝块内孔;F—热电偶

图 1 温度-控制热解装置

热解装置是由带有一侧向冷凝管的玻璃管(A)(玻璃管内具有凸出部分防止试样掉到管底)与带有一玻璃管的磨口玻璃标准接头(B)组成,收集管(C)在冷凝管下部。用可调温电炉(D)调节铝块(E)温度,铝块上有一个或几个小孔,用于放置玻璃管(A)。

5.2 毛细管。

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

6 试样制备

试验所用试样,按 GB/T 3516 的方法抽提(硫化胶用丙酮或三氯甲烷;生胶用无水乙醇,对丁苯生胶用乙醇-甲苯共沸液)。抽提后的试样在 $100\text{ C} \pm 2\text{ C}$ 恒温干燥箱中干燥至溶剂挥发干净(通常需 $1\text{ h} \sim 2\text{ h}$)备用。

注:要选用具备最大抽提能力的试剂,但不能干扰红外光谱解析。

7 分析步骤

7.1 裂解、热解及光谱测定

7.1.1 氮气流中控温裂解(见图 1)

取 $0.1\text{ g} \sim 0.2\text{ g}$ 制备好的试样置于裂解管(A)中。

取少量无水硫酸钠于收集管(C)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(C)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,调节电炉(D)的温度至 $550\text{ C} \pm 25\text{ C}$,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(E)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管(C)中,氮气流速保持在 $10\text{ mL/min} \pm 2\text{ mL/min}$ 。继续加热到裂解完全,约需 15 min 。用毛细管从管(C)中取少量裂解物于抛光的盐片上。用红外光谱仪(5.7)在 $2.5\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ 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。

7.1.2 火焰热解

取 $0.1\text{ g} \sim 0.2\text{ g}$ 制备好的试样,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,若由红变兰,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 $2.5\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ 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。

7.2 制膜及光谱测定

7.2.1 生胶溶解制膜

取 1 g 制备好的胶样按 7.1 规定试验卤素。

在 100 mL 烧瓶中放入 1 g 制备好的胶样和 50 mL 二氯甲烷(聚氨酯橡胶用四氢呋喃;氯醇橡胶用环己酮;硅橡胶及丁腈酯橡胶用甲苯;氟橡胶用丙酮),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 $10\% \sim 20\%$ 的透过率。用红外光谱仪在 $2.5\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ 波长范围内记录红外光谱。

7.2.2 硫化胶溶解制膜

取 1 g 制备好的胶样热解,按 7.1 规定试验卤素。

取 1 g 制备好的胶样和 50 mL 1,2-二氯苯放入带冷凝器的 500 mL 锥形烧瓶中。若怀疑有氯丁橡胶存在,则制备 5 g 胶样,取 4 g 胶样连同 200 mL 1,2-二氯苯放入带冷凝器的 500 mL 锥形瓶中,加热至 120 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 $2\text{ h} \sim 4\text{ h}$,氯丁胶需 12 h 以上,而有些橡胶则根本不溶解。 12 h 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 50 mL 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 g~20 g 助滤剂,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,使薄膜在 6.9 μm 波长处具有 10%~20% 的透过率。用红外光谱仪在 2.5 μm ~15 μm 波长范围内记录红外光谱。

7.2.3 硫化胶的低温降解、溶解制膜

取 2 g 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 $^{\circ}\text{C}$ \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ 加热 10 min。然后取出试管冷却。把胶样移到烧杯中,加入 50 mL 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 30 min,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^{1]}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,使薄膜的厚度在 6.9 μm 波长处有 10%~20% 透过率。使用红外光谱仪,在 2.5 μm ~15 μm 波长范围内记录红外光谱。

7.2.4 混炼胶溶解制膜

混炼胶制膜方法可参照生胶及硫化胶制膜。

8 光谱解析

8.1 参比光谱

8.1.1 由于光谱图的扫描方式不同,必须强调在对未知样品分析之前,应该在同一台仪器上制备一套参比光谱。

8.1.2 参比光谱应按规定程序,由已知组分试样得出。

8.1.3 因并用橡胶的配合比例变化很多,本标准不给出并用橡胶光谱。本标准鉴定并用橡胶,无论采用热解法还是涂膜法制样,都要求被分析的试样中小组分的聚合物所占比例不低于 20% (m/m)。但是,20% 的天然橡胶/合成聚异戊二烯橡胶与 80% 氯丁橡胶并用后,其分析可能存在困难,而且较少组分在并用橡胶中所占比例不少于 30% 时,才可鉴定出;80% 丁苯橡胶与 20% 聚丁二烯橡胶并用时,其分析可能遇到困难,只有其较少组分在并用橡胶中含量不少于 30% 时,才可鉴定出;丁苯胶与聚丁二烯橡胶的并用可能得出与苯乙烯含量低的丁苯橡胶难以区分的光谱;乙丙橡胶与其他橡胶并用时,乙丙橡胶含量不应低于 40%,否则分析有一定困难。

8.1.4 实验室条件及仪器特性等方面的微小但不可避免的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,对此,有经验的试验者应能加以识别。

8.1.5 与对应的生胶样品相比较,硫化橡胶有可能产生略有不同的热解物薄膜光谱,在没有强特征吸收时,解析这些光谱要特别小心。

8.1.6 在 8.1.4 和 8.1.5 中提到的事项,会使试验者在使用本方法时遇到困难,故强调注意保存所有鉴定橡胶的涂膜和热解物资料,以备参考。

8.1.7 在光谱解析前应进行卤素试验。若不存在卤素,那么就不具有氯丁橡胶、氯醚橡胶、氟橡胶及氯磺化聚乙烯的特征了。

8.2 特征吸收表

8.2.1 特征吸收表〔见附录 A(提示的附录)〕只能与参比光谱图一起使用,它们显示了与橡胶涂膜及橡胶热解物有关的主要吸收光谱。例如某些峰的特征,它们与临近峰的关系,或光谱的其他区域等等。

采用说明:

1] ISO 4650:1984 采用甲醇。

8.2.2 特征吸收表中列出了各种橡胶的特征吸收峰值,与参比光谱结合,能更准确的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。

8.2.3 吸收峰按特征值从强到弱顺序排列,特征值表示这样一些吸收峰的特点:即试验者可依据它们鉴定橡胶,正确地辨认出胶型。这些吸收峰既不一定是特有的,也不一定是很强的,但却与热解物或涂膜的某些组成或结构相关,适当改变热解和溶解条件,也不严重影响其重现性。

8.2.4 除特殊情况外,如果存在着某种特定橡胶,则所有列出的吸收峰将出现在与其相应的热解物或涂膜光谱上,如果不是这样,则可以推断所要确定的橡胶不存在。

9 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 本国家标准编号;
- b) 制样方法;
- c) 除本标准规定的其他方法;
- d) 橡胶鉴定结果;
- e) 试验日期、试验人员。

附录 A
(提示的附录)
特征吸收表和参比光谱图

A0 前言

本附录给出了橡胶热解物(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 A1 所示。

表 A1

| 橡胶类型 | 参比光谱图编号 | |
|---------------|------------|------------|
| | 生 胶 | 硫化橡胶 |
| 热解物 | | |
| 聚异戊二烯橡胶 | A1 | A2 |
| 丁苯橡胶 | A3 | A4 |
| 丁腈橡胶 | A5 | A6 |
| 氯丁橡胶 | A7 | A8 |
| 丁基橡胶 | A9 | A10 |
| 聚丁二烯橡胶 | A11 | A12 |
| 乙丙橡胶 | A13 | A14 |
| 氯磺化聚乙烯 | A15 | A16 |
| 酯型聚氨酯橡胶 | A17 | A18 |
| 醚型聚氨酯橡胶 | A19 | — |
| 氯醚橡胶 | A20 | A21 |
| 丁腈酯橡胶 | A22 | A23 |
| 硅橡胶 | A24 | A25 |
| 氟橡胶-23 | A26 | A27 |
| 氟橡胶-246 | A28 | A29 |
| 氟橡胶-26 | A30 | A31 |
| 溶液涂膜 | | |
| 聚异戊二烯橡胶 | A32 | A33 |
| 丁苯橡胶 | A34 | A35 |
| 丁腈橡胶 | A36 | A37 |
| 氯丁橡胶 | A38 | A39 |
| 丁基橡胶 | A40 | A41 |
| 聚丁二烯橡胶 | A42 | A43 |
| 乙丙橡胶 | A44 | A45 |
| 氯磺化聚乙烯 | A46 | A47 |
| 酯型聚氨酯橡胶 | A48 | A49 |
| 醚型聚氨酯橡胶 | A50 | — |
| 氯醚橡胶 | A51 | A52 |
| 丁腈酯橡胶 | A53 | A54 |
| 硅橡胶 | A55 | A56 |
| 氟橡胶-23 | A57 | A58 |
| 氟橡胶-246 | A59 | A60 |
| 氟橡胶-26 | A61 | A62 |

A1 热解物

A1.1 光谱上出现的下列吸收峰,不能用于橡胶鉴定,见表 A2。

表 A2 不能用于橡胶鉴定的吸收峰

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} |
|-------------------|----------------------|
| 3.0 | 3 330 |
| 3.5 | 2 860 |
| 5.9 | 1 700 |
| 6.9 | 1 450 |

A1.2 主要特征吸收峰和有关结构按吸收强度顺序排列如下。

A1.2.1 聚异戊二烯橡胶(图 A1、图 A2)

表 A3 聚异戊二烯橡胶主要特征吸收峰和有关结构

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 | 有关结构 |
|-------------------|----------------------|-----|--|
| 11.3 | 885 | 很强 | $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{matrix}$ |
| 7.3 | 1 370 | 强 | CH_3 |
| 1.25 | 800 | 中 | 脂族($-\text{CH}=\text{CH}_2$) |
| 6.1 | 1 640 | 中 | |
| 11.0 | 909 | 肩峰 | $\text{CH}=\text{CH}_2$ |

在硫化橡胶中,有时在 $12.5 \mu\text{m}(800 \text{ cm}^{-1})$ 处吸收强度随吸收峰加宽而减弱。

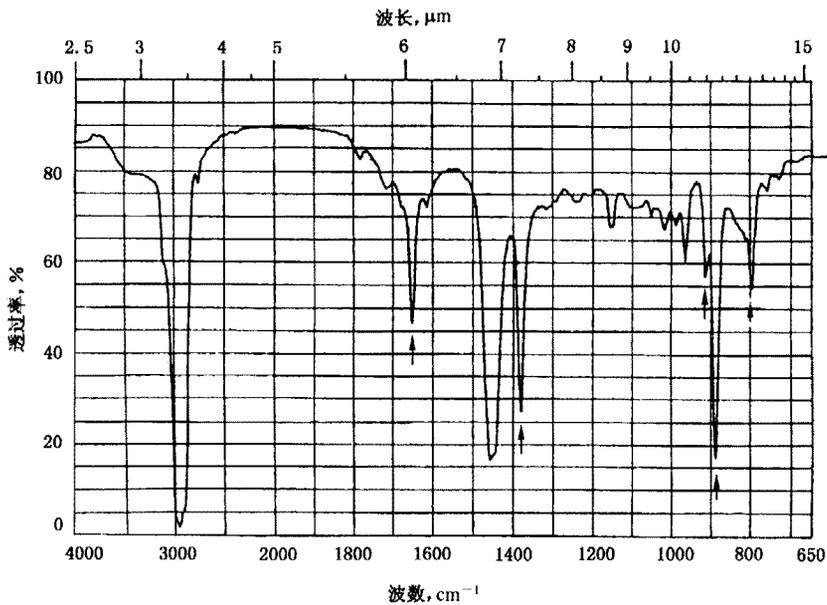


图 A1 聚异戊二烯橡胶(生胶热解)

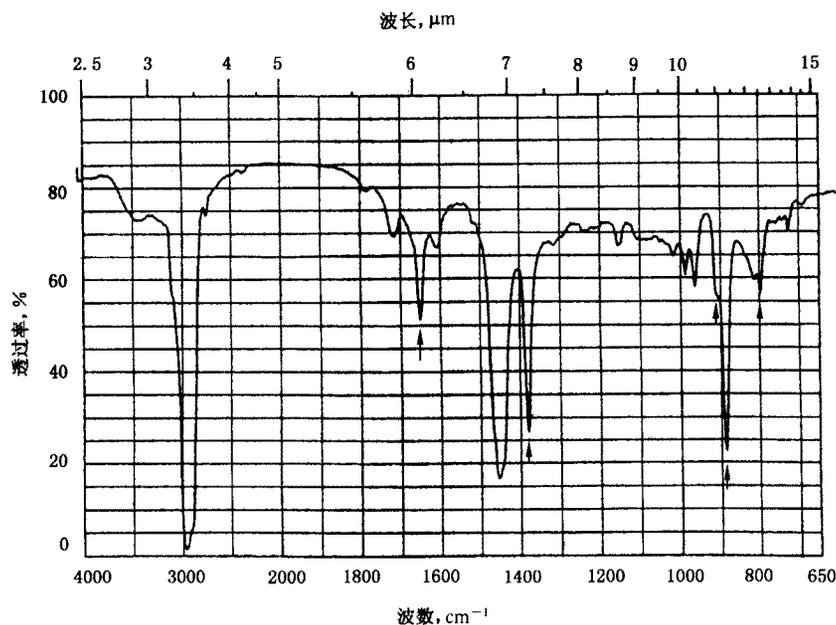


图 A2 聚异戊二烯橡胶(硫化胶热解)

A1.2.2 丁苯橡胶(图 A3、图 A4)

表 A4 丁苯橡胶主要特征吸收峰和有关结构

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 | 有关结构 |
|-------------------|----------------------|-----|--------------------------------|
| 14.3 | 699 | 很强 | 芳香取代物 |
| 12.9 | 775 | 强 | 芳香取代物 |
| 11.0 | 909 | 强 | $-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| 10.1 | 990 | 次强 | $-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| 6.7 | 1 490 | 中 | 芳香族($-\text{CH}=\text{CH}-$) |
| 10.4 | 962 | 中 | 反式($-\text{CH}=\text{CH}-$) |
| 6.3 | 1 590 | 中 | 芳香族($-\text{CH}=\text{CH}-$) |

在 $11.0 \mu\text{m}$ (909 cm^{-1})、 $10.1 \mu\text{m}$ (990 cm^{-1}) 和 $10.4 \mu\text{m}$ (962 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。

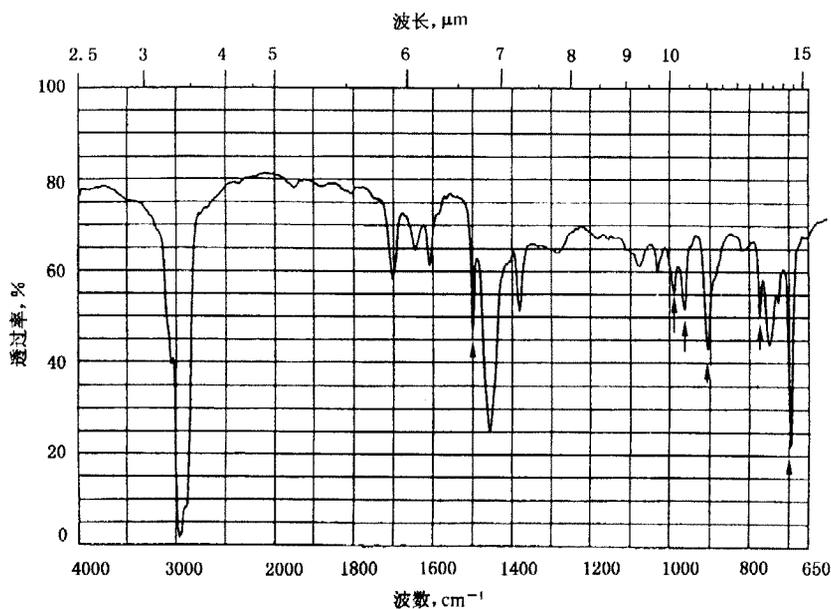


图 A3 丁苯橡胶(生胶热解)

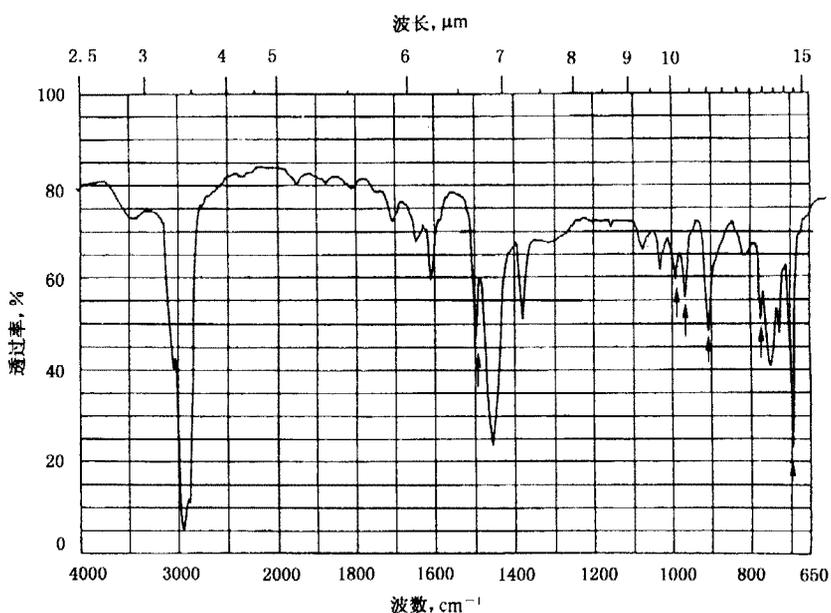


图 A4 丁苯橡胶(硫化胶热解)

A1.2.3 丁腈橡胶(图 A5、图 A6)

表 A5 丁腈橡胶主要特征吸收峰和有关结构

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 | 有关结构 |
|-------------------|----------------------|-----|--------------------------------|
| 4.5 | 2 220 | 中强 | $-\text{C}\equiv\text{N}$ |
| 10.4 | 962 | 中 | 反式($-\text{CH}=\text{CH}-$) |
| 6.2 | 1 610 | 中 | 脂族($-\text{CH}=\text{CH}-$) |
| 6.3 | 1 590 | 中 | 芳香族($-\text{CH}=\text{CH}-$) |
| 11.0 | 909 | 中 | $-\text{CH}=\text{CH}_2$ |

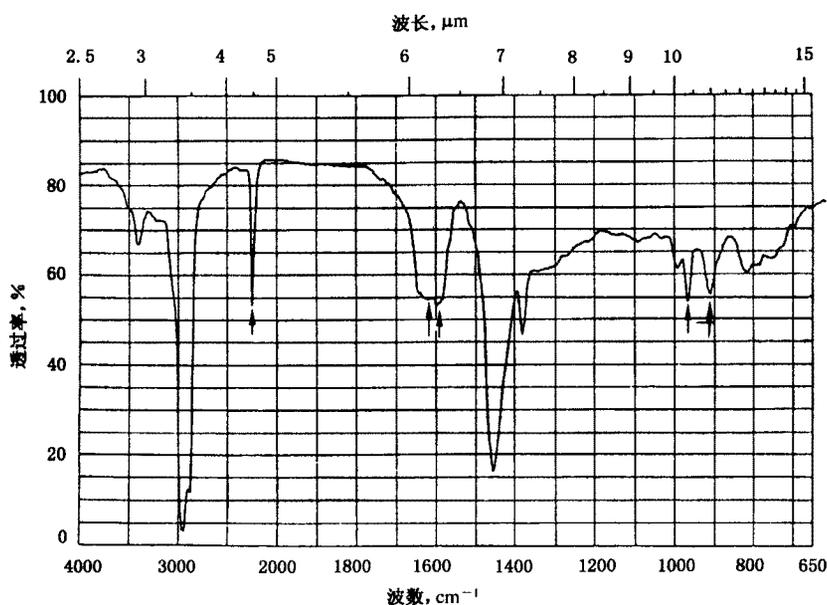


图 A5 丁腈橡胶(生胶热解)

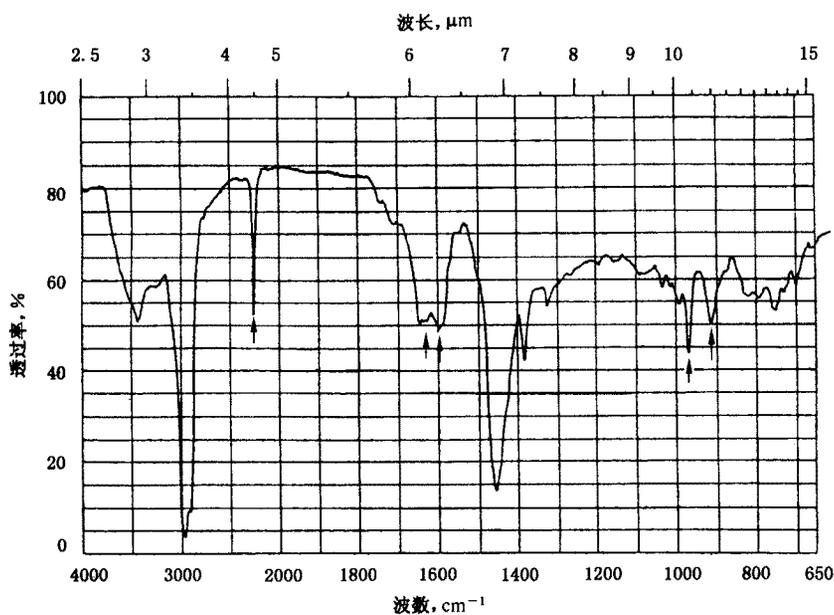


图 A6 丁腈橡胶(硫化胶热解)

A1.2.4 氯丁橡胶(图 A7、图 A8)

表 A6 氯丁橡胶主要特征吸收峰和有关结构

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 | 有关结构 |
|-------------------|----------------------|---------|--|
| 12.2 | 820 | 中 | 芳香取代物 乙烯叉 $\text{C}=\text{CH}_2$ 芳香取代物 |
| 13.4 | 747 | 弱, 有时消失 | |
| 13.0 | 769 | 弱, 有时消失 | |
| 11.3 | 885 | 中 | |
| 14.3 | 699 | 中 | |

氯丁橡胶的热解产物可产生变化光谱, 因而缺乏特征性, 最有价值的吸收位于 $12.2 \mu\text{m}$ (820 cm^{-1}), 该峰宽, 而且经常不很强。位于 $13.4 \mu\text{m}$ (747 cm^{-1}) 的弱吸收有时不出现。位于 $11.3 \mu\text{m}$ (885 cm^{-1}) 和 $14.3 \mu\text{m}$ (699 cm^{-1}) 处吸收较强。在某种程度上讲, 它们对所有其他聚合物又都是共有的, 所以给氯丁橡胶的鉴定带来一定困难。

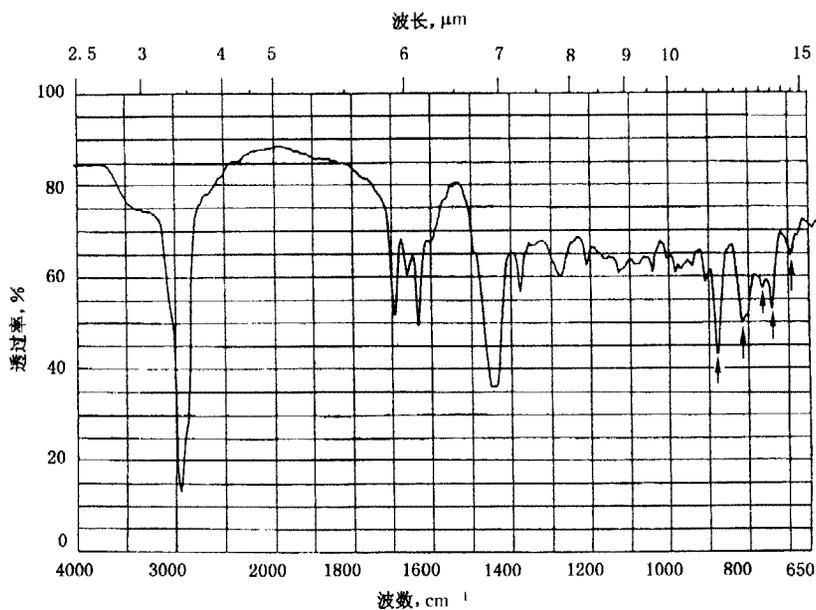


图 A7 氯丁橡胶(生胶热解)

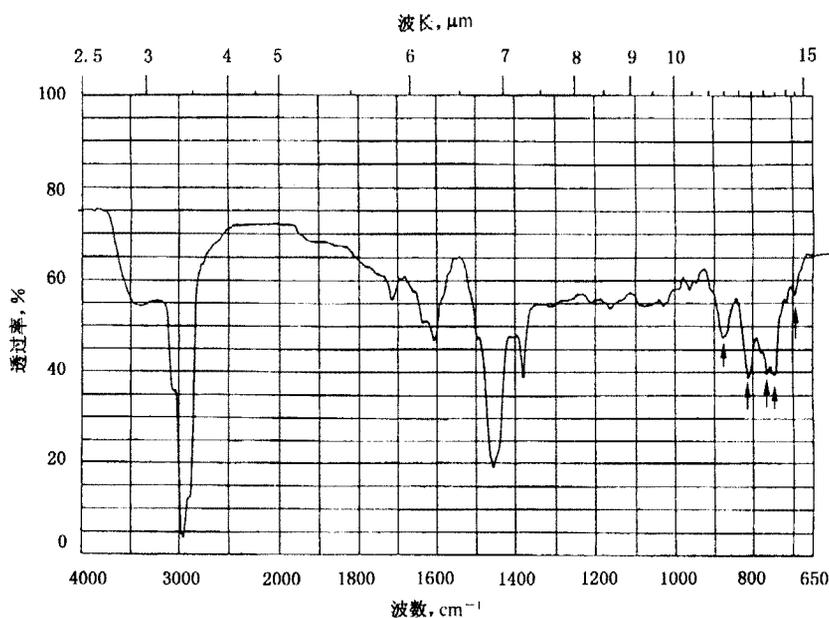


图 A8 氯丁橡胶(硫化胶热解)

A1.2.5 丁基橡胶(图 A9、图 A10)

表 A7 丁基橡胶主要特征吸收峰和有关结构

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 | 有关结构 |
|-------------------|----------------------|-----------|-------------------------------|
| 7.3 | 1 370 | 强 | $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ |
| 7.2 | 1 390 | 强 | $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ |
| 11.3 | 885 | 强 | $\text{C}=\text{CH}_2$ |
| 8.0~8.2 | 1 250~1 220 | 双峰中, 有时消失 | $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ |
| 13.8 | 725 | 很弱, 有时消失 | 反式($-\text{CH}=\text{CH}-$) |

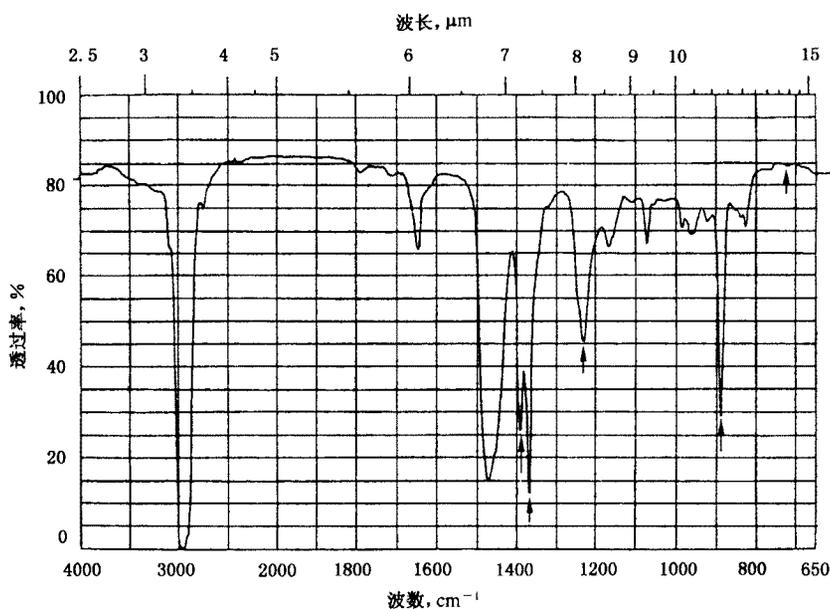


图 A9 丁基橡胶(生胶热解)

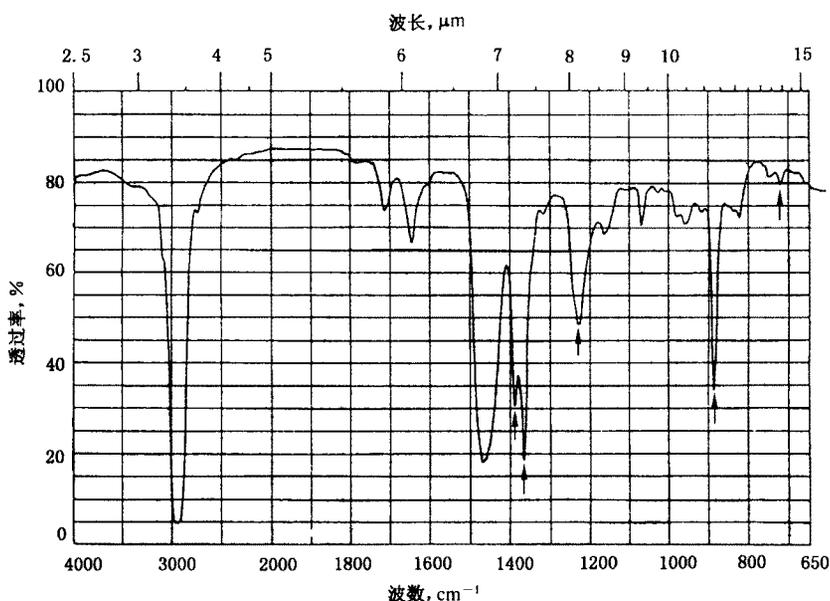


图 A10 丁基橡胶(硫化胶热解)

A1.2.6 聚丁二烯橡胶(图 A11、图 A12)

表 A8 聚丁二烯橡胶主要特征吸收峰和有关结构

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 | 有关结构 |
|-------------------|----------------------|-----|----------------------------|
| 11.0 | 909 | 强 | ---CH=CH_2 |
| 10.4 | 962 | 强 | 反式(---CH=CH---) |
| 10.1 | 990 | 中 | ---CH=CH_2 |
| 12.3 | 813 | 弱 | |
| 14.4 | 695 | 弱 | |

聚丁二烯橡胶所含异构体比例不同,其热解物的红外光谱图在 $10.4 \mu\text{m}$ 、 $11.0 \mu\text{m}$ (962 cm^{-1} 、 990 cm^{-1}) 处的吸收相对强度亦不同。

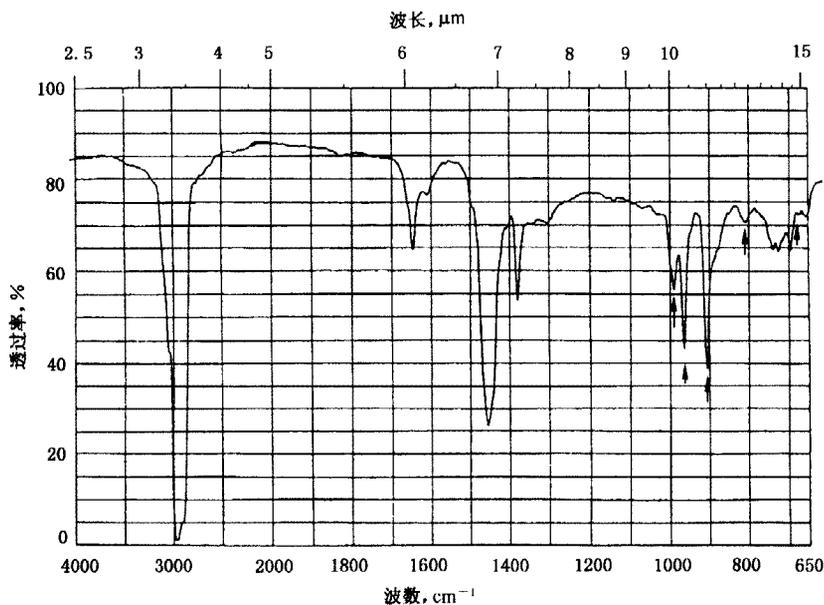


图 A11 聚丁二烯橡胶(生胶热解)

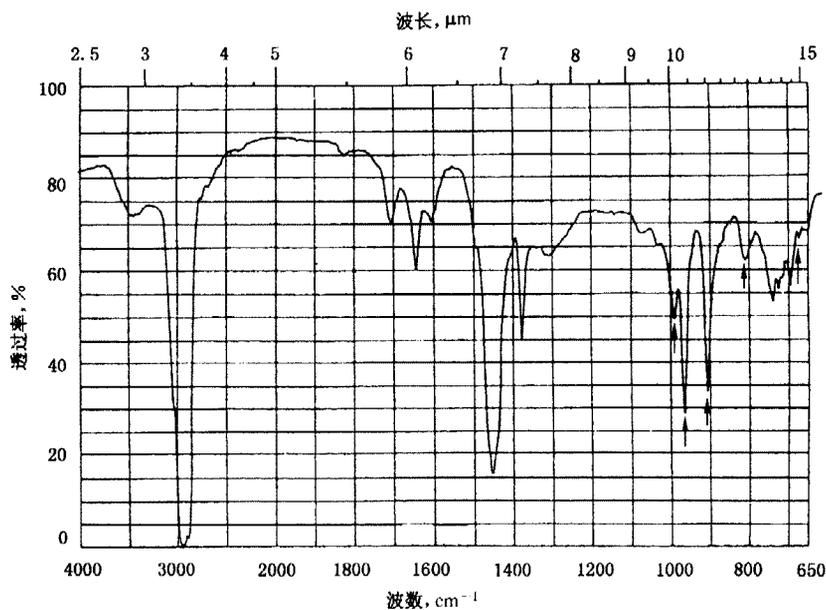


图 A12 聚丁二烯橡胶(硫化胶热解)

A1.2.7 乙丙橡胶(图 A13、图 A14)

表 A9 乙丙橡胶主要特征吸收峰和有关结构

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 | 有关结构 |
|-------------------|----------------------|-----|---|
| 7.3 | 1 370 | 强 | $-\text{CH}_3$ |
| 11.0 | 909 | 强 | $\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| 11.3 | 885 | 强 | 反式($\cdots\text{CH}=\text{CH}\cdots$) |
| 10.4 | 962 | 中 | |
| 13.8 | 725 | 中 | |

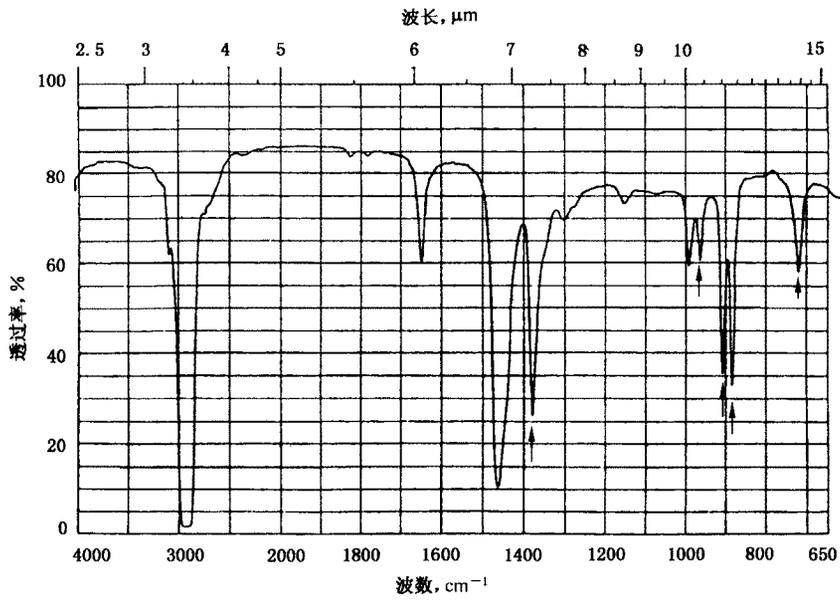


图 A13 乙丙橡胶(生胶热解)

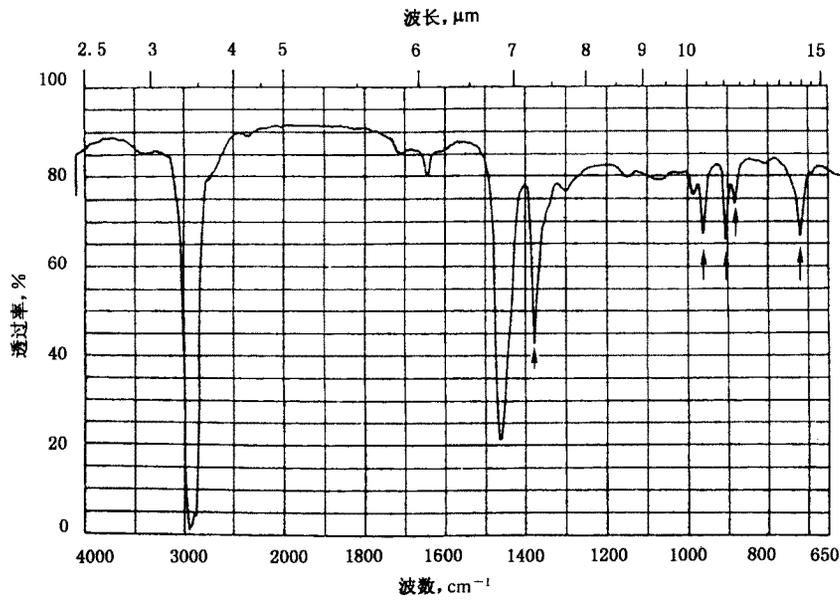


图 A14 乙丙橡胶(硫化胶热解)

A1.2.8 氯磺化聚乙烯橡胶(图 A15、图 A16)

表 A10 氯磺化聚乙烯橡胶主要特征吸收峰和有关结构

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 | 有关结构 |
|-------------------|----------------------|-----|-------------------------------|
| 11.0 | 909 | 强 | $-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| 10.4 | 962 | 中 | 反式($-\text{CH}=\text{CH}-$) |
| 10.0 | 990 | 中 | |
| 13.5 | 741 | 中 | |
| 12.3 | 813 | 弱 | |
| 13.9 | 720 | 弱 | |
| 14.4 | 695 | 弱 | |

由氯磺化聚乙烯橡胶热解物得到的红外光谱图中,其主要吸收峰无论在频率还是在强度上都与聚丁二烯橡胶热解物的红外光谱极其相似,确定这两种橡胶时应把氯元素试验考虑进去,上表中列出的吸收有些是二者共有的。但是 12.3 μm(813 cm⁻¹),13.5 μm(741 cm⁻¹)处吸收尽管不太强,却是氯磺化聚乙烯橡胶的特征吸收峰,因此在解析光谱图时,应特别注意。

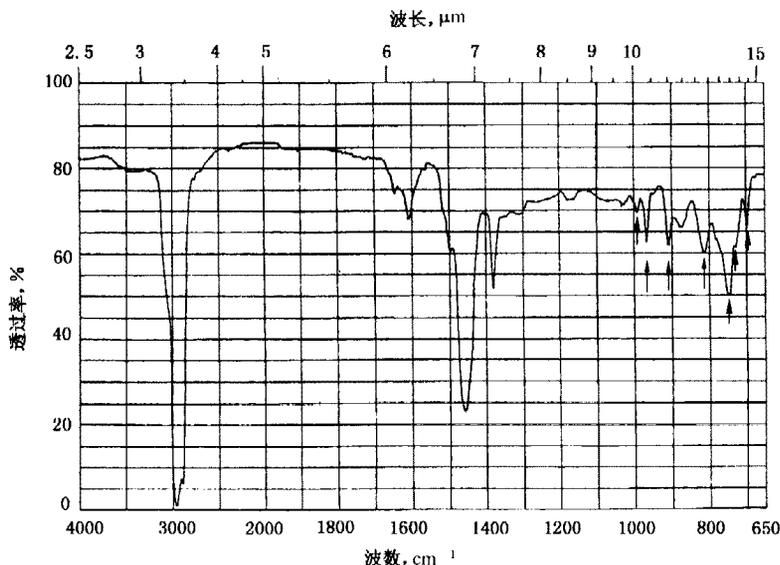


图 A15 氯磺化聚乙烯橡胶(生胶热解)

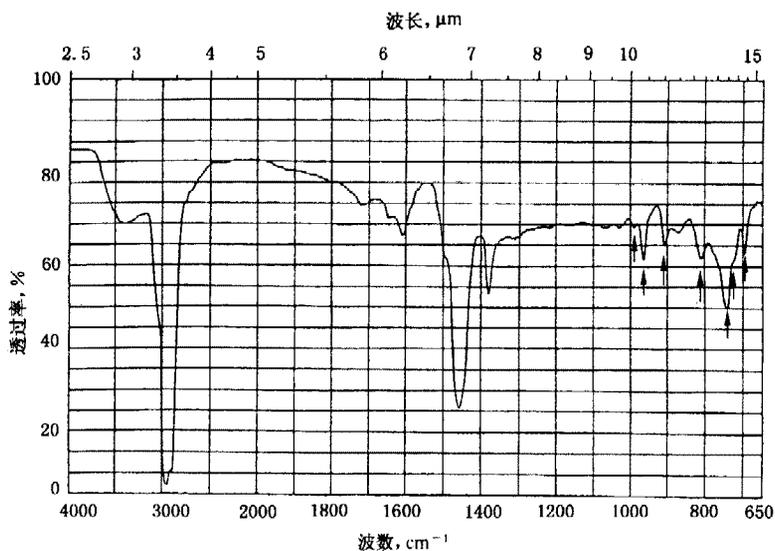


图 A16 氯磺化聚乙烯橡胶(硫化胶热解)

A1.2.9 酯型聚氨酯橡胶(图 A17、图 A18)

表 A11 酯型聚氨酯橡胶主要特征吸收峰和有关结构

| 波长, μm | 波数, cm ⁻¹ | 峰强度 | 有关结构 |
|---------|----------------------|-----|---|
| 5.9 | 1 720 | 强 | $\begin{array}{c} \text{RO} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \end{array}$ |
| 7.6~9.1 | 1 300~1 100 | 强 | |
| 6.5 | 1 530 | 中 | |

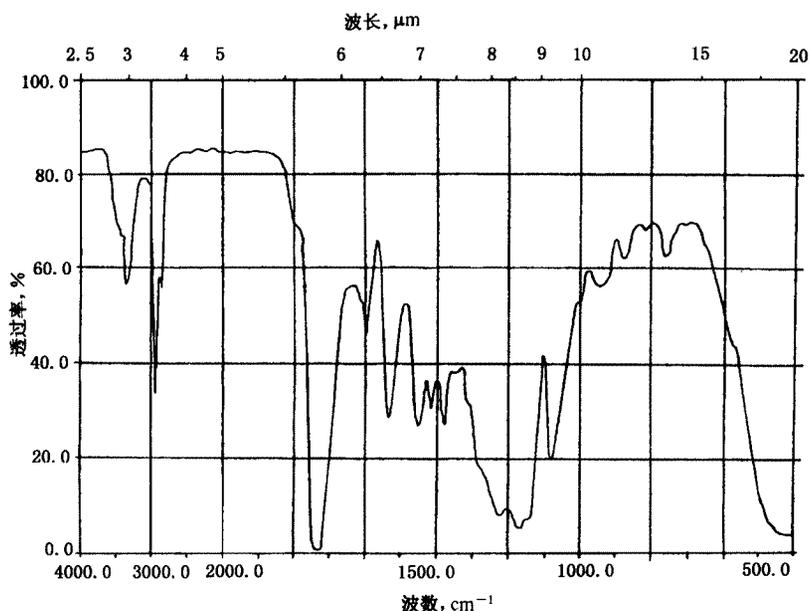


图 A17 酯型聚氨酯橡胶(生胶热解)

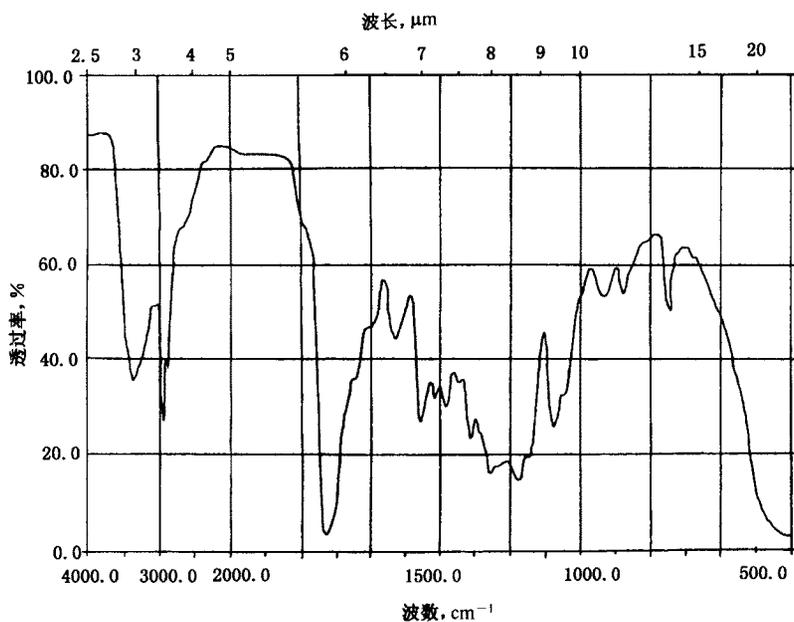


图 A18 酯型聚氨酯橡胶(硫化胶热解)

A1.2.10 醚型聚氨酯橡胶(图 A19)

表 A12 醚型聚氨酯橡胶主要特征吸收峰和有关结构

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 | 有关结构 |
|-------------------|----------------------|-----|--|
| 9.1 | 1 100 | 最强 | $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ |
| 5.9 | 1 720 | 中 | $\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$ |

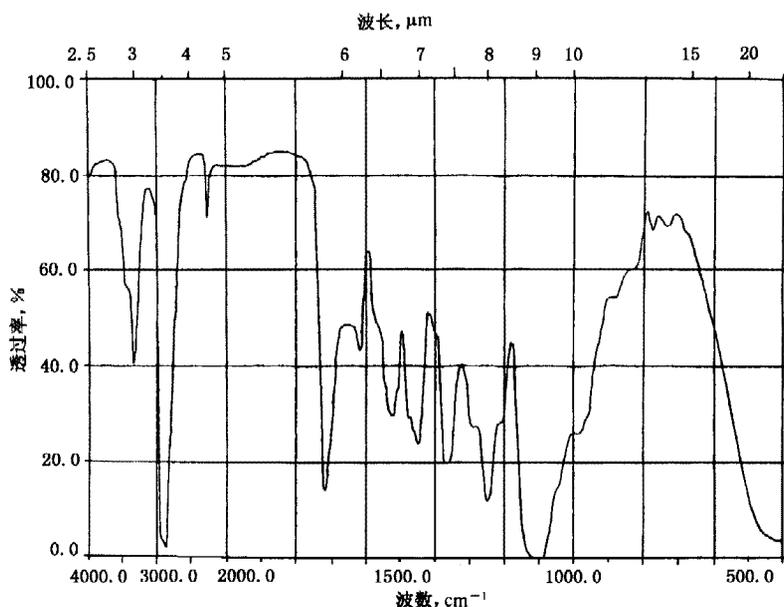


图 A19 醚型聚氨酯橡胶(生胶热解)

A1.2.11 氯醚橡胶(图 A20、图 A21)

表 A13 氯醚橡胶主要特征吸收峰和有关结构

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 | 有关结构 |
|-------------------|----------------------|-----|----------------------------------|
| 2.9 | 3 400 | 强 | $-\text{OH}$ |
| 5.9 | 1 720 | 强 | $\text{C}=\text{O}$ |
| 9.0 | 1 110 | 强 | $\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2$ |
| 13.4 | 750 | 中 | $-\text{CH}_2 \text{ Cl}$ |

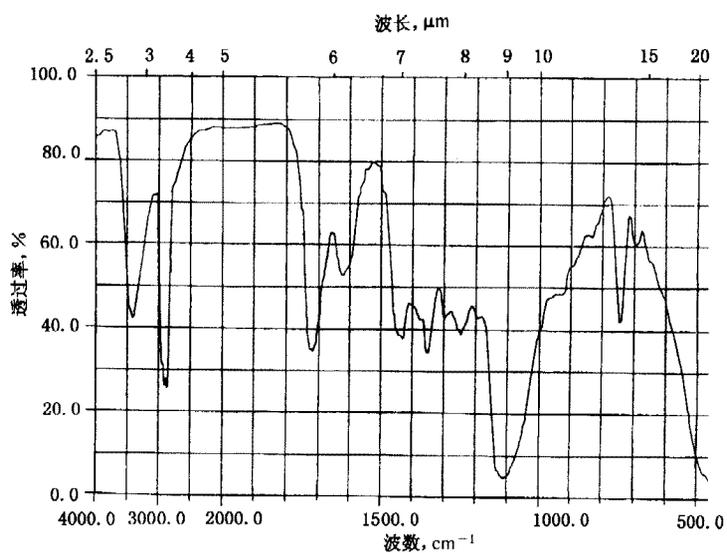


图 A20 氯醚橡胶(生胶热解)

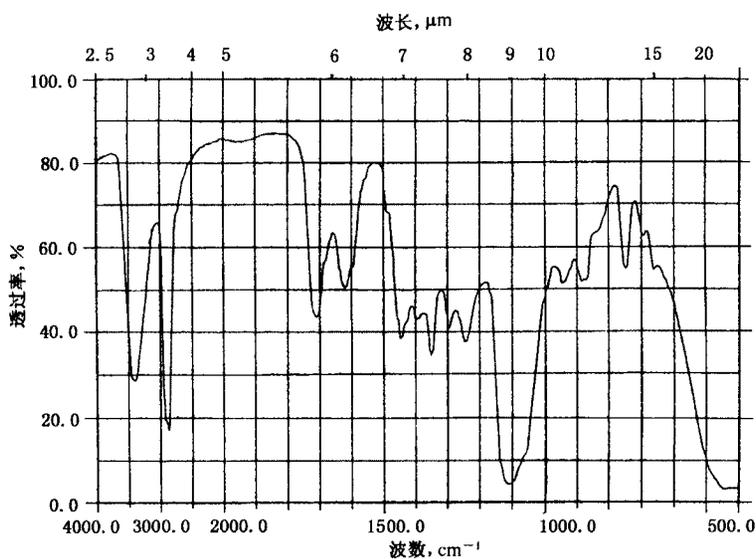


图 A21 氯醚橡胶(硫化胶热解)

A1.2.12 丁腈酯橡胶(图 A22、图 A23)

表 A14 丁腈酯橡胶主要特征吸收峰和有关结构

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 | 有关结构 |
|-------------------|----------------------|-----|---|
| 5.9 | 1 720 | 强 | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{—C} \\ \\ \text{O} \end{array}$ |
| 4.5 | 2 220 | 中 | —C=N |
| 10.4 | 962 | 中 | 反式 —CH=CH— |
| 11.0 | 909 | 中 | —CH=CH_2 |

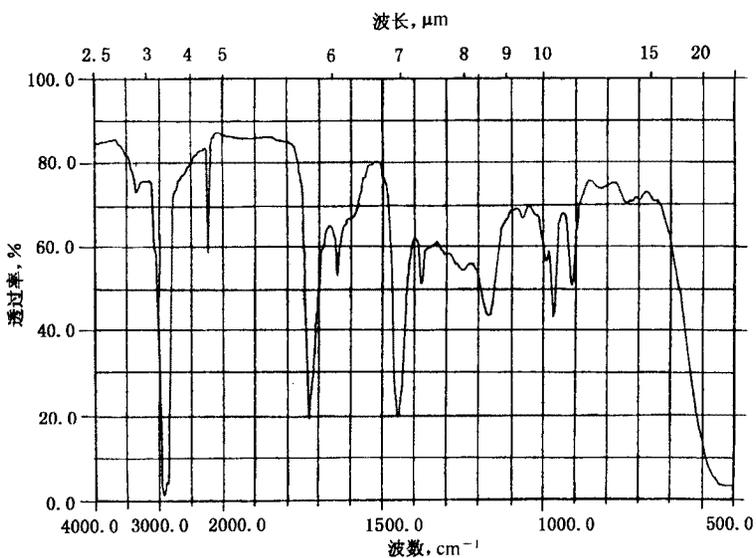


图 A22 丁腈酯橡胶(生胶热解)

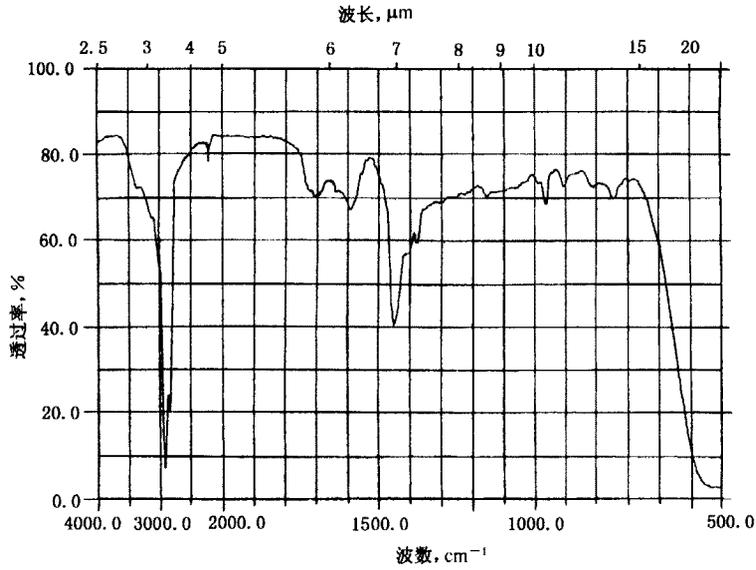


图 A23 丁腈酯橡胶(硫化胶热解)

A1.2.13 甲基乙烯基硅橡胶(图 A24、图 A25)

表 A15 甲基乙烯基硅橡胶主要特征吸收峰和有关结构

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 | 有关结构 |
|-------------------|----------------------|-----|-----------------------------------|
| 9.8~9.0 | 1 018~1 109 | 特强 | Si—O |
| 8.0 | 1 250 | 强 | Si—CH ₃ |
| 12.5 | 800 | 强 | Si(CH ₃) ₂ |

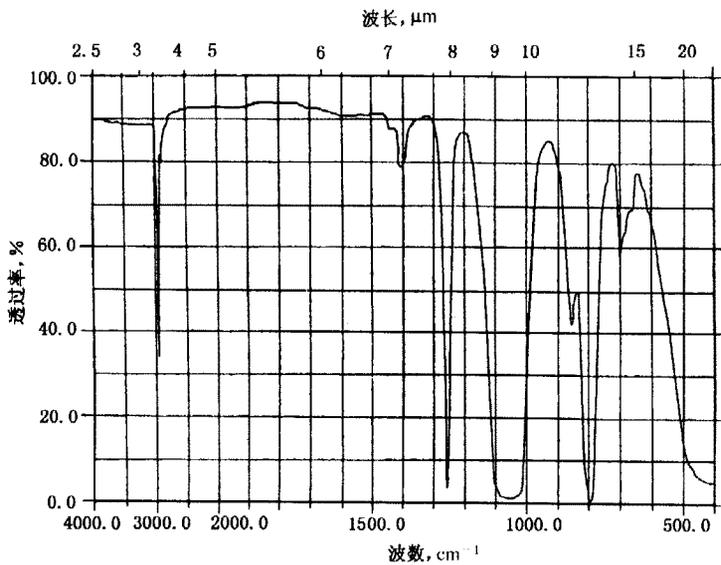


图 A24 甲基乙烯基硅橡胶(生胶热解)

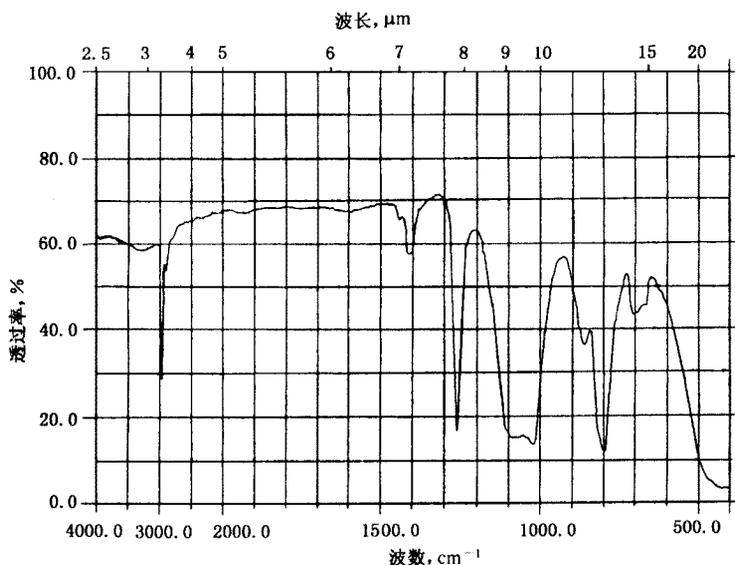


图 A25 甲基乙烯基硅橡胶(硫化胶热解)

A1.2.14 氟橡胶-23(图 A26、图 A27)

表 A16 氟橡胶-23 的主要特征吸收峰和有关结构

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 | 有关结构 |
|-------------------|----------------------|---------|-------------|
| 8.3~9.0 | 1 200~1 100 | 极强, 宽谱带 | 可能与 CF 振动有关 |
| 5.9 | 1 700 | 中 | |
| 10.5 | 950 | 中 | |
| 13.8 | 720 | 中 | |
| 5.6 | 1 770 | 弱 | |

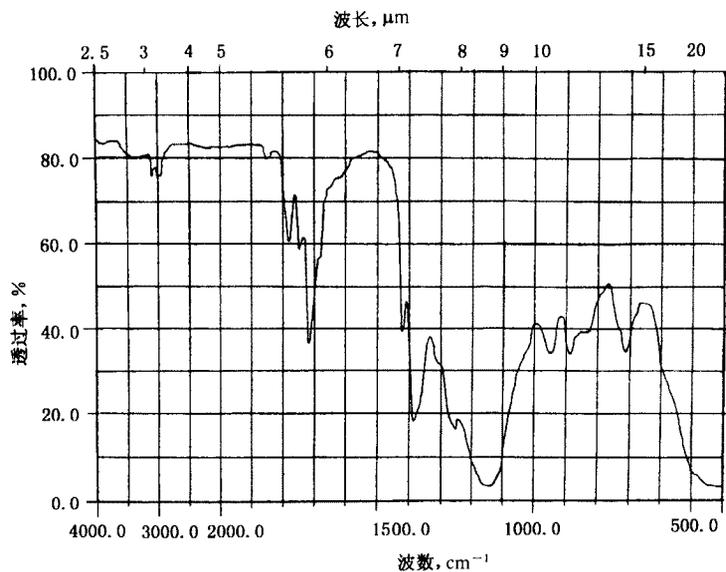


图 A26 氟橡胶-23(生胶热解)

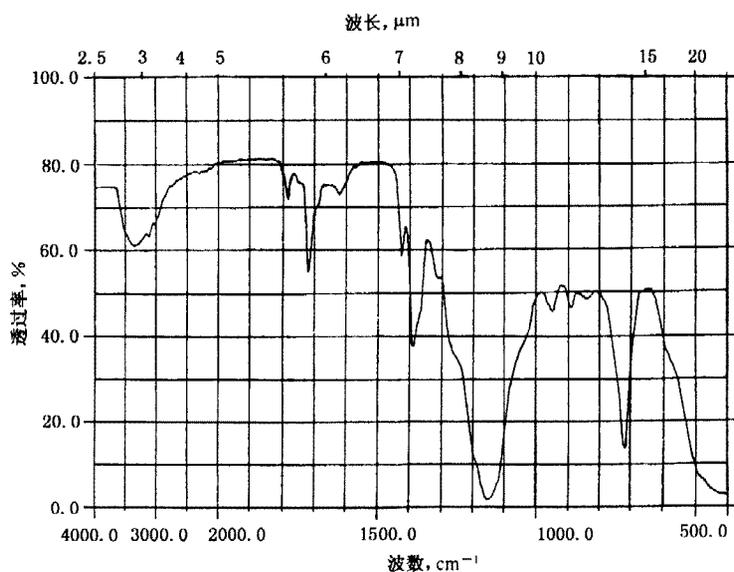


图 A27 氟橡胶-23(硫化胶热解)

A1.2.15 氟橡胶-246(图 A28、图 A29)

表 A17 氟橡胶-246 的主要特征吸收峰和有关结构

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 | 有关结构 |
|-------------------|----------------------|---------|-------------|
| 8.3~9.0 | 1 200~1 100 | 极强, 宽谱带 | 可能与 CF 振动有关 |
| 11.4 | 880 | 中 | |
| 13.8 | 720 | 中 | |

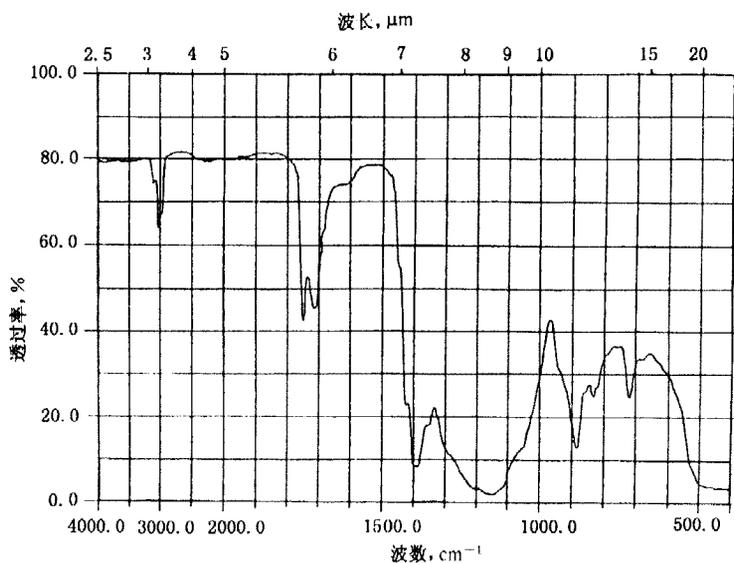


图 A28 氟橡胶-246(生胶热解)

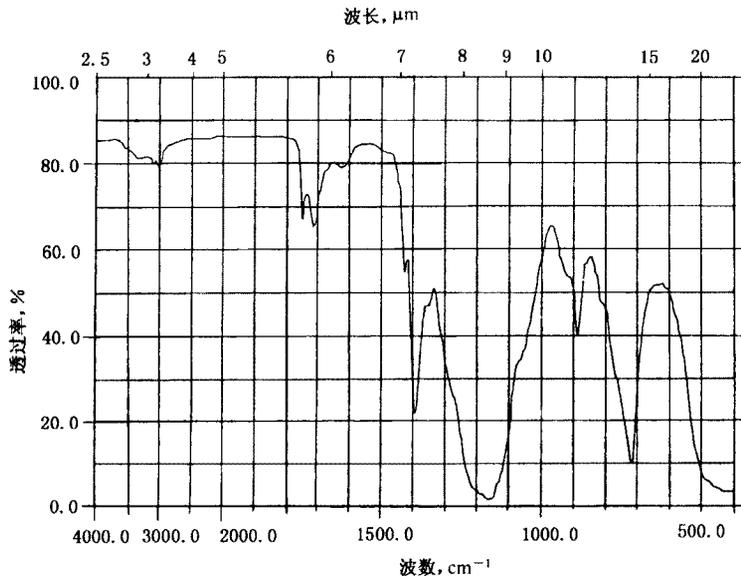


图 A29 氟橡胶-246(硫化胶热解)

A1.2.16 氟橡胶-26(图 A30、图 A31)

表 A18 氟橡胶-26 的主要特征吸收峰和有关结构

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 | 有关结构 |
|-------------------|----------------------|---------|-------------|
| 8.3~9.0 | 1 200~1 100 | 极强, 宽谱带 | 可能与 CF 振动有关 |
| 5.9 | 1 700 | 中 | |
| 11.4 | 880 | 中 | |
| 13.8 | 720 | 中 | |

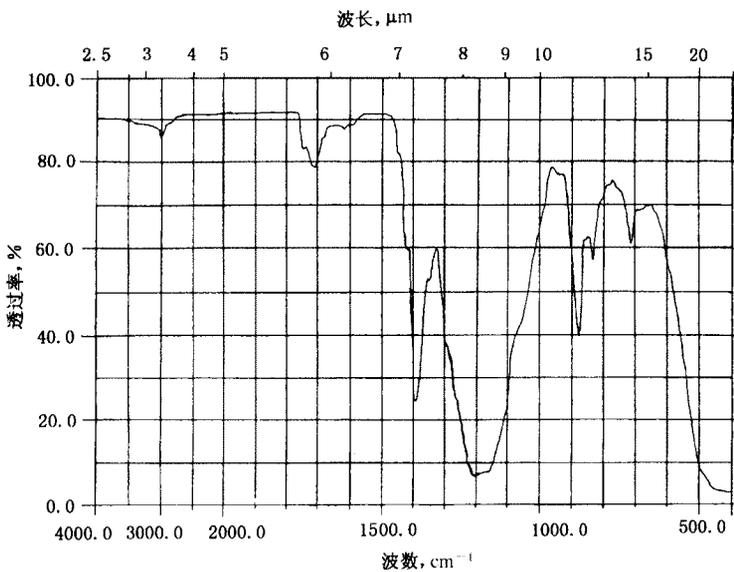


图 A30 氟橡胶-26(生胶热解)

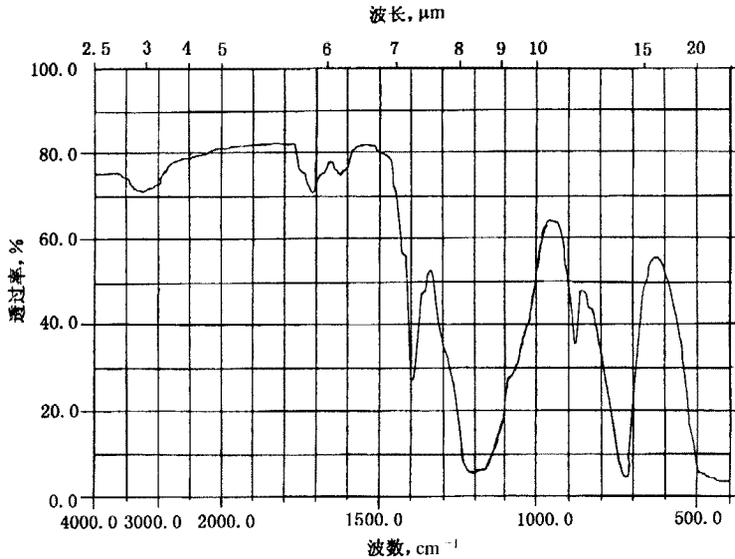


图 A31 氟橡胶-26(硫化胶热解)

A2 薄膜

A2.1 当出现下列吸收时,不能作为橡胶鉴定依据。

表 A19 不能用作橡胶鉴定依据的吸收峰

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} |
|-------------------|----------------------|
| 3.0 | 3 330 |
| 3.5 | 2 860 |
| 5.9 | 1 700 |
| 6.9 | 1 449 |

A2.2 按特征吸收峰的吸收强度顺序排列如下:

A2.2.1 聚异戊二烯橡胶(图 A32、图 A33)

表 A20 聚异戊二烯橡胶的特征吸收峰

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 |
|-------------------|----------------------|-----|
| 12.0 | 833 | 强 |
| 7.3 | 1 370 | 强 |
| 6.0 | 1 665 | 中 |
| 11.3 | 855 | 弱 |

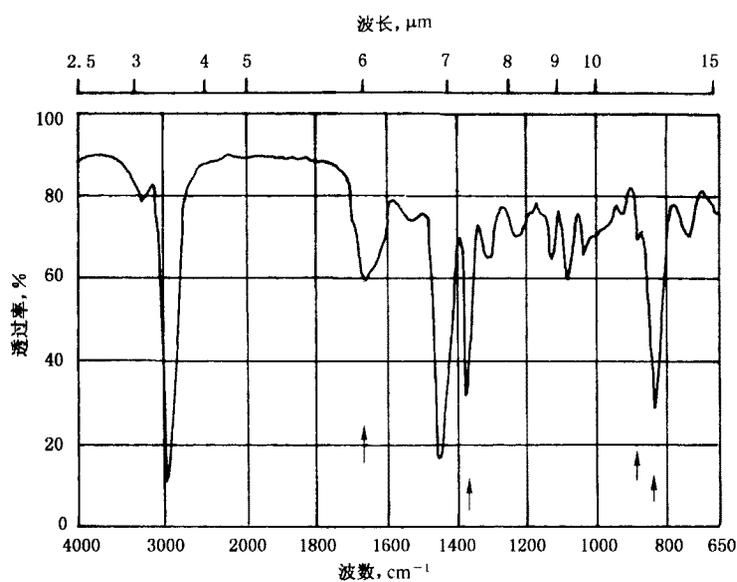


图 A32 聚异戊二烯橡胶(生胶制膜)

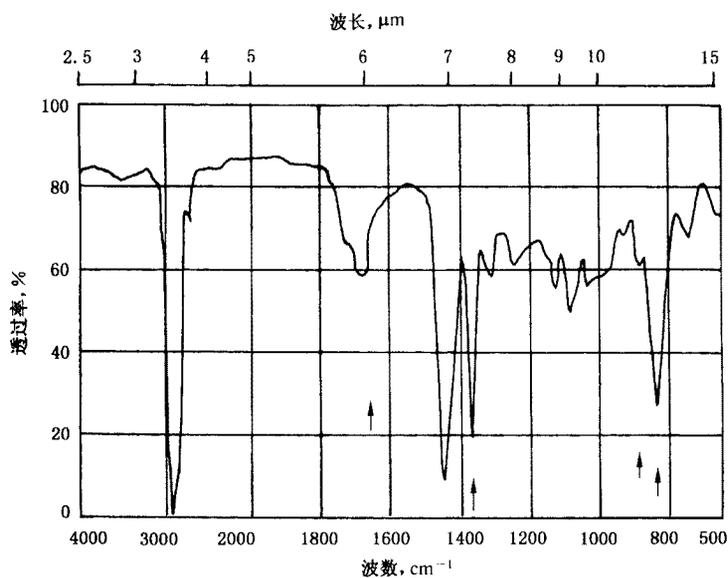


图 A33 聚异戊二烯橡胶(硫化胶制膜)

A2.2.2 丁苯橡胶(图 A34、图 A35)

表 A21 丁苯橡胶的特征吸收峰

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 |
|-------------------|----------------------|-----|
| 14.3 | 699 | 很强 |
| 10.4 | 962 | 很强 |
| 13.2 | 758 | 强 |
| 6.7 | 1 490 | 中 |
| 6.3 | 1 590 | 中 |
| 11.0 | 909 | 强 |

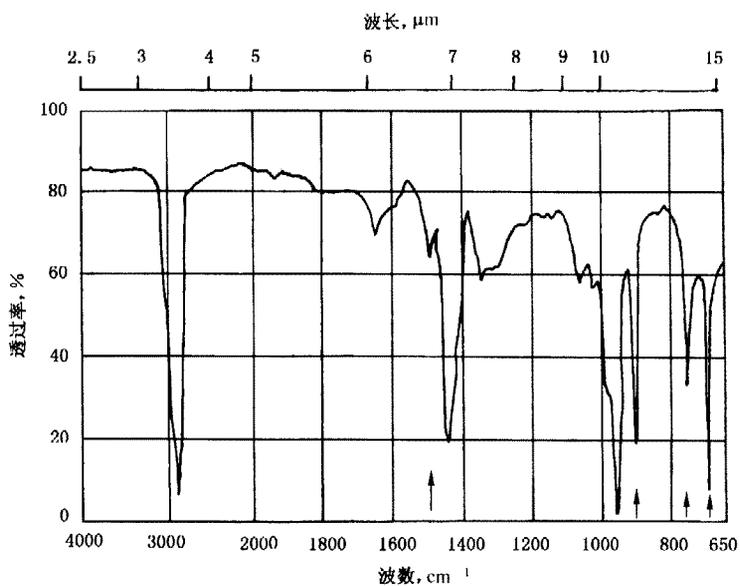


图 A34 丁苯橡胶(生胶制膜)

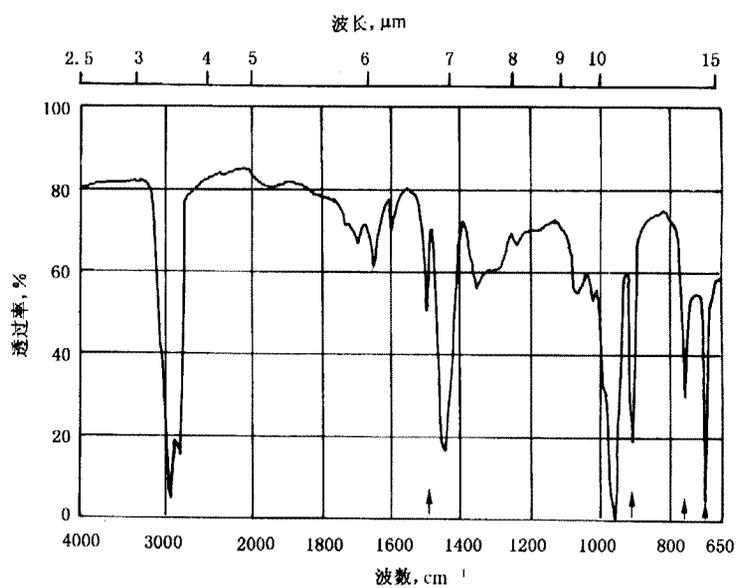


图 A35 丁苯橡胶(硫化胶制膜)

A2.2.3 丁腈橡胶(图 A36、图 A37)

表 A22 丁腈橡胶的特征吸收峰

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 |
|-------------------|----------------------|-----|
| 10.4 | 962 | 很强 |
| 4.5 | 2 220 | 中 |
| 10.9 | 917 | 中 |

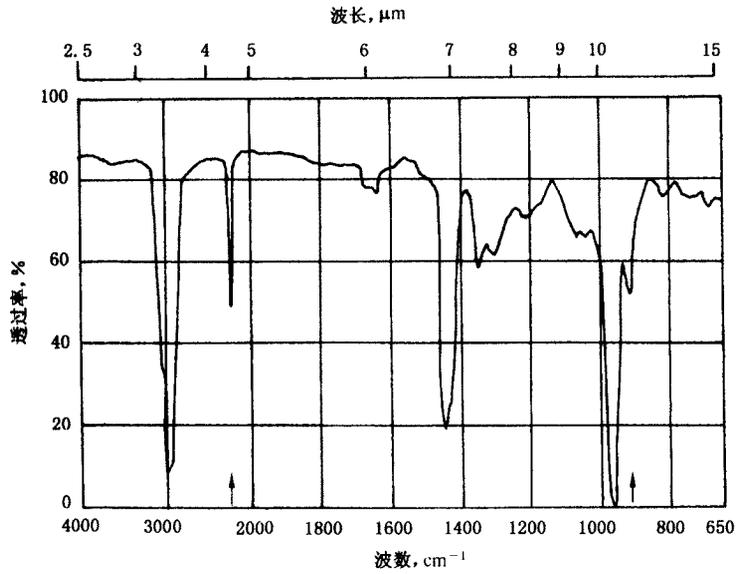


图 A36 丁腈橡胶(生胶制膜)

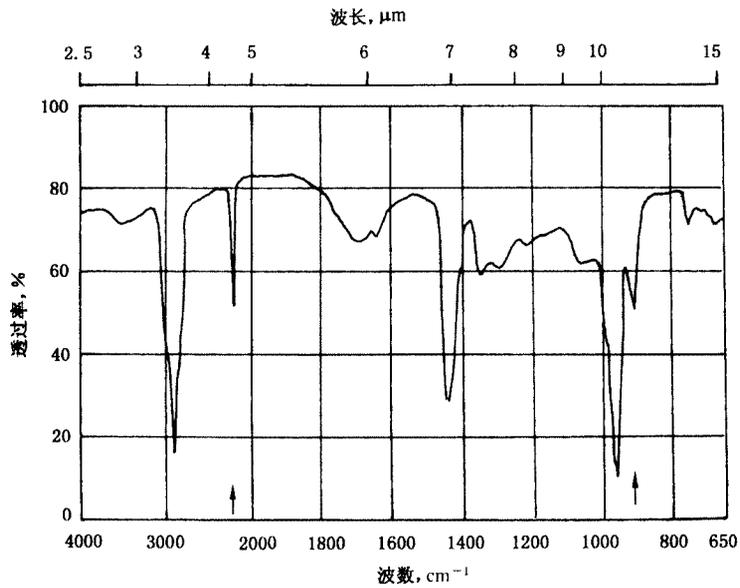


图 A37 丁腈橡胶(硫化胶制膜)

A2.2.4 氯丁橡胶(图 A38、图 A39)

表 A23 氯丁橡胶的特征吸收峰

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 |
|-------------------|----------------------|-----|
| 6.15 | 1 630 | 强 |
| 12.2 | 820 | 强 |
| 9.0 | 1 110 | 强 |
| 7.7 | 1 300 | 中 |

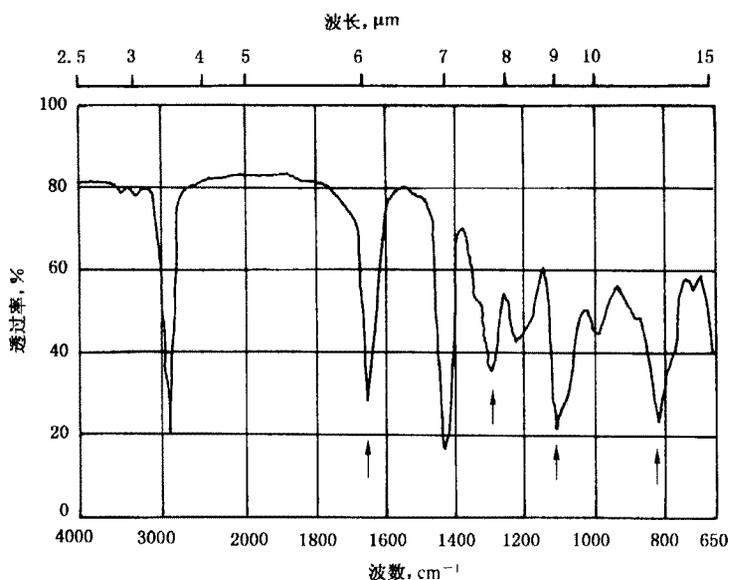


图 A38 氯丁橡胶(生胶制膜)

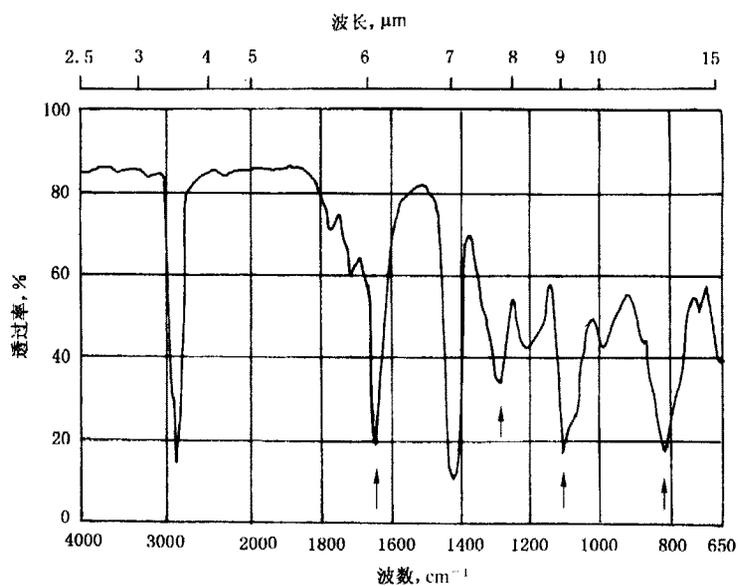


图 A39 氯丁橡胶(硫化胶制膜)

A2.2.5 丁基橡胶(图 A40、图 A41)

表 A24 丁基橡胶的特征吸收峰

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 |
|-------------------|----------------------|-----|
| 7.3 | 1 370 | 很强 |
| 7.2 | 1 390 | 很强 |
| 8.0~8.2 | 1 250~1 220 | 次强 |

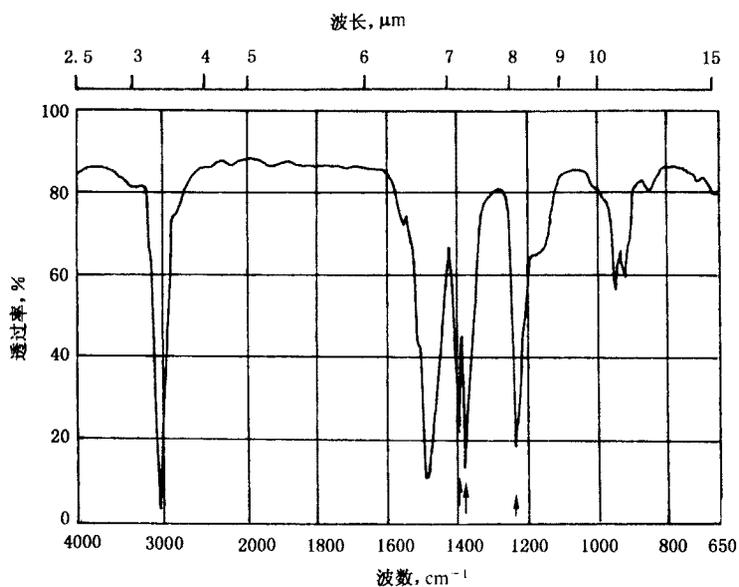


图 A40 丁基橡胶(生胶制膜)

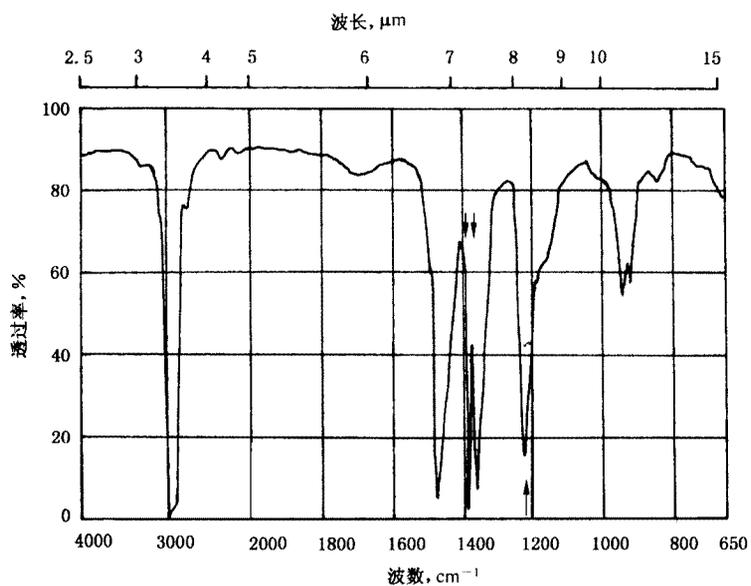


图 A41 丁基橡胶(硫化胶制膜)

A2.2.6 聚丁二烯橡胶(图 A42、图 A43)

表 A25 聚丁二烯橡胶的特征吸收峰

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 |
|-------------------|----------------------|-----|
| 13.6 | 735 | 很强 |
| 11.0 | 909 | 中 |
| 10.4 | 962 | 中 |
| 10.1 | 990 | 中 |

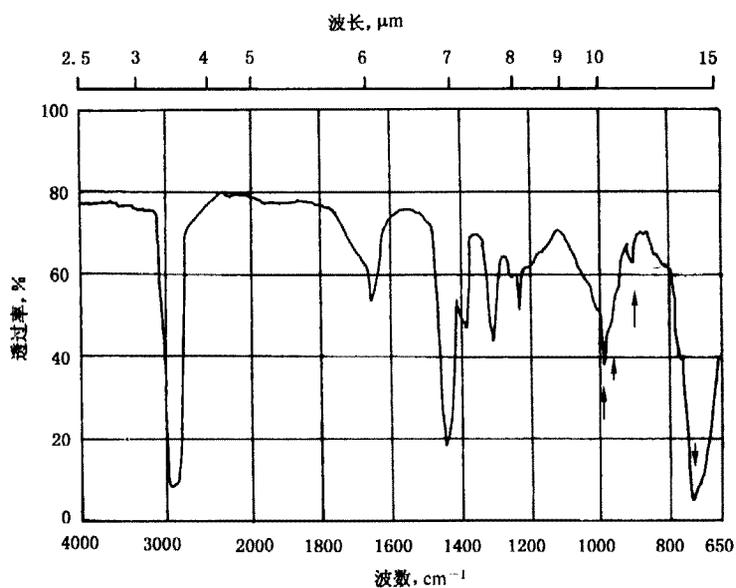


图 A42 聚丁二烯橡胶(生胶制膜)

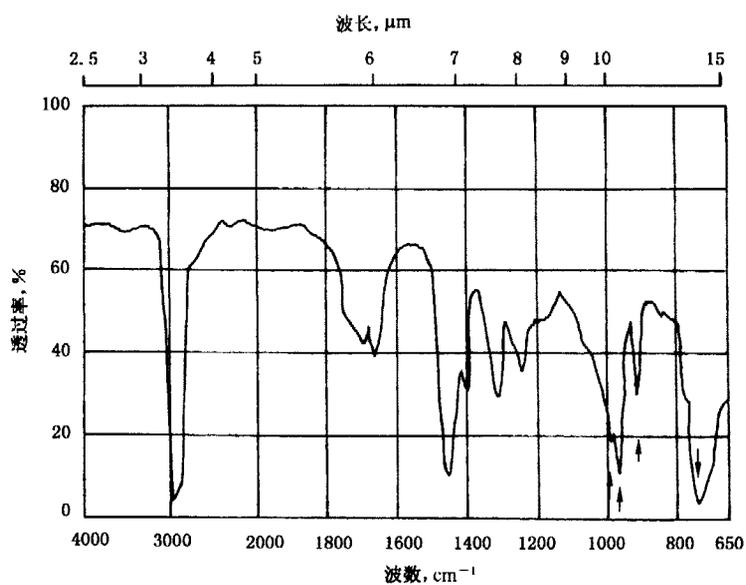


图 A43 聚丁二烯橡胶(硫化胶制膜)

A2.2.7 乙丙橡胶(图 A44、图 A45)

表 A26 乙丙橡胶的特征吸收峰

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 |
|-------------------|----------------------|-----|
| 7.3 | 1 370 | 强 |
| 13.8 | 722 | 中 |
| 8.7 | 1 150 | 中 |

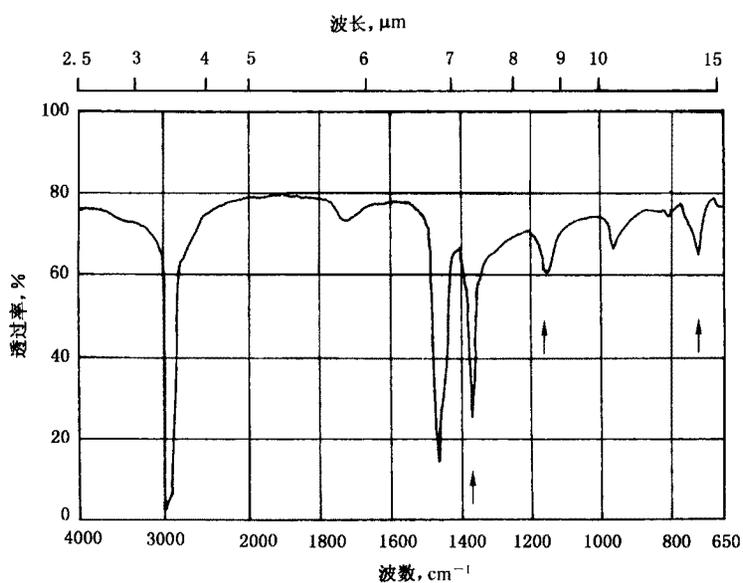


图 A44 乙丙橡胶(生胶制膜)

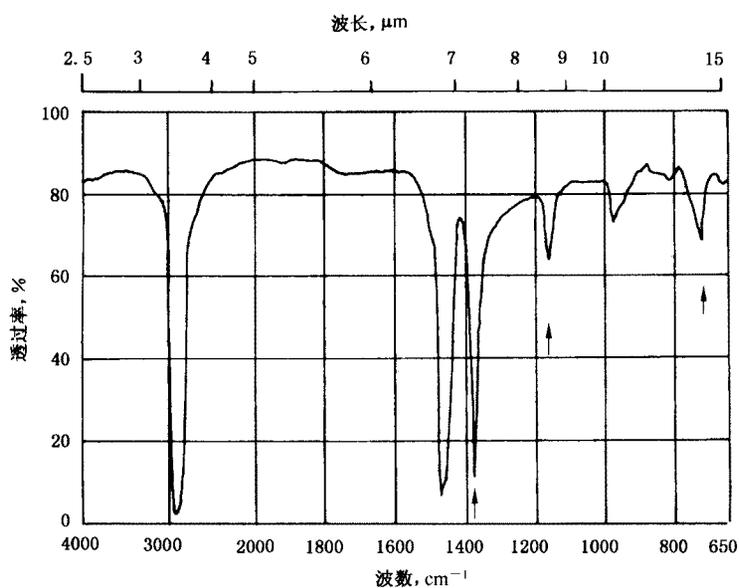


图 A45 乙丙橡胶(硫化胶制膜)

A2.2.8 氯磺化聚乙烯橡胶(图 A46、图 A47)

表 A27 氯磺化聚乙烯橡胶的特征吸收峰

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 |
|-------------------|----------------------|-----|
| 7.4 | 1 350 | 中 |
| 8.6 | 1 160 | 中 |
| 7.9 | 1 265 | 中 |
| 13.8 | 722 | 中 |

硫化胶中,其吸收强度随氯磺化基团增加而急剧下降。

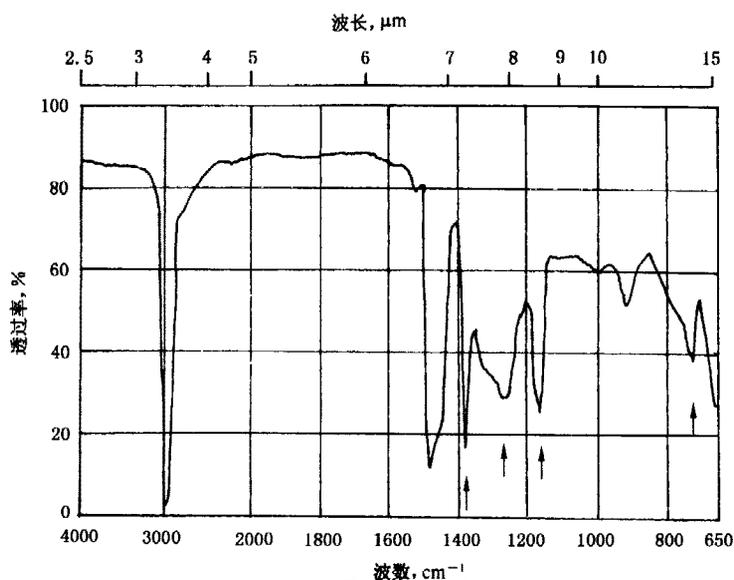


图 A46 氯磺化聚乙烯橡胶(生胶制膜)

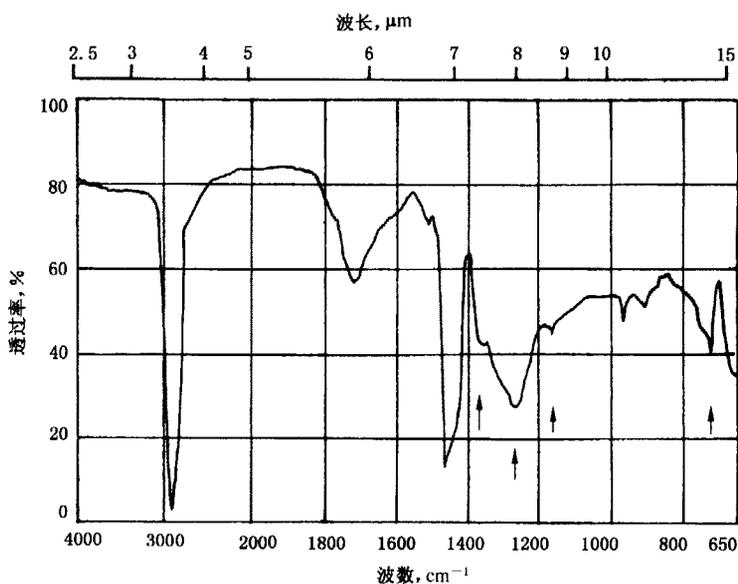


图 A47 氯磺化聚乙烯橡胶(硫化胶制膜)

A2.2.9 酯型聚氨酯橡胶(图 A48、图 A49)

表 A28 酯型聚氨酯橡胶的特征吸收峰

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 |
|-------------------|----------------------|-----|
| 5.9 | 1 720 | 强 |
| 7.6~9.1 | 1 300~1 100 | 强 |
| 6.5 | 1 530 | 中 |

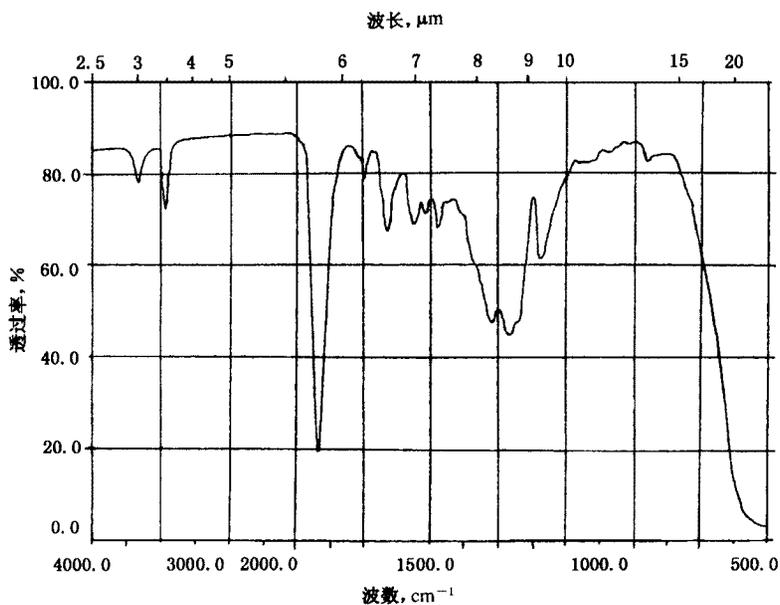


图 A48 酯型聚氨酯橡胶(生胶制膜)

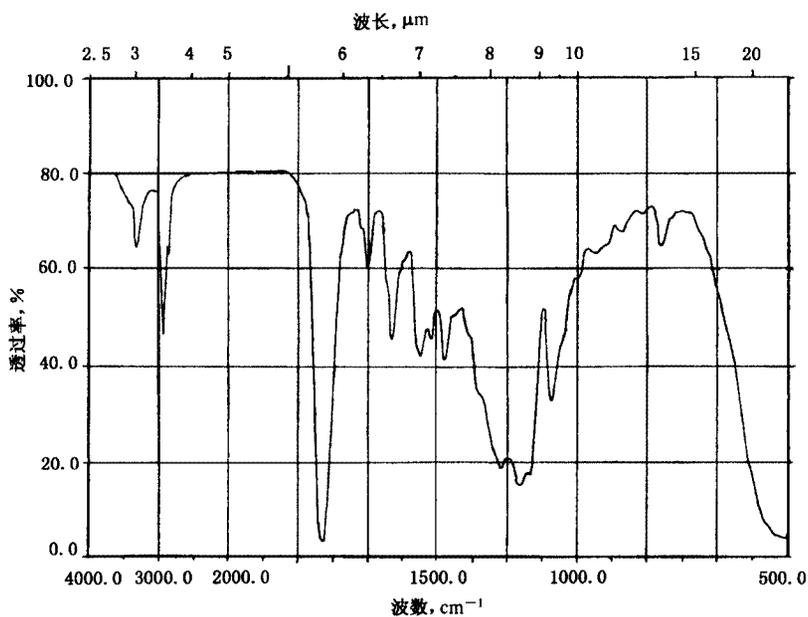


图 A49 酯型聚氨酯橡胶(硫化胶制膜)

A2.2.10 醚型聚氨酯橡胶(图 A50)

表 A29 醚型聚氨酯橡胶的特征吸收峰

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 |
|-------------------|----------------------|-----|
| 9.1 | 1 100 | 最强 |
| 5.9 | 1 720 | 中 |

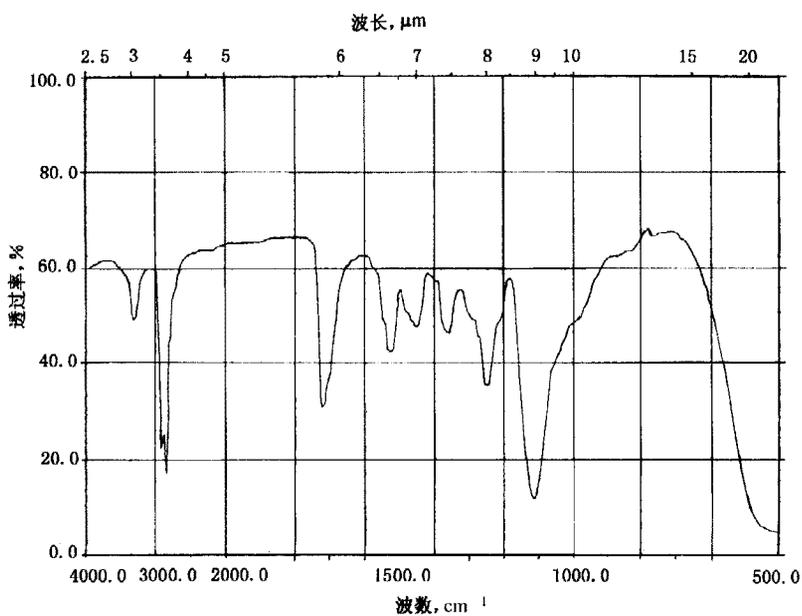


图 A50 醚型聚氨酯橡胶(生胶制膜)

A2.2.11 氯醚橡胶(图 A51、图 A52)

表 A30 氯醚橡胶的特征吸收峰

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 |
|-------------------|----------------------|-----|
| 9.0 | 1 100 | 特强 |
| 13.5 | 740 | 中 |

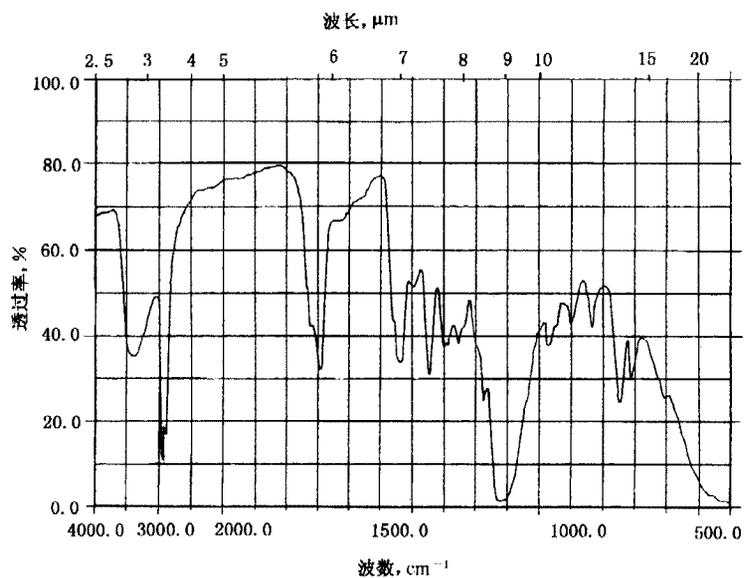


图 A51 氯醚橡胶(生胶制膜)

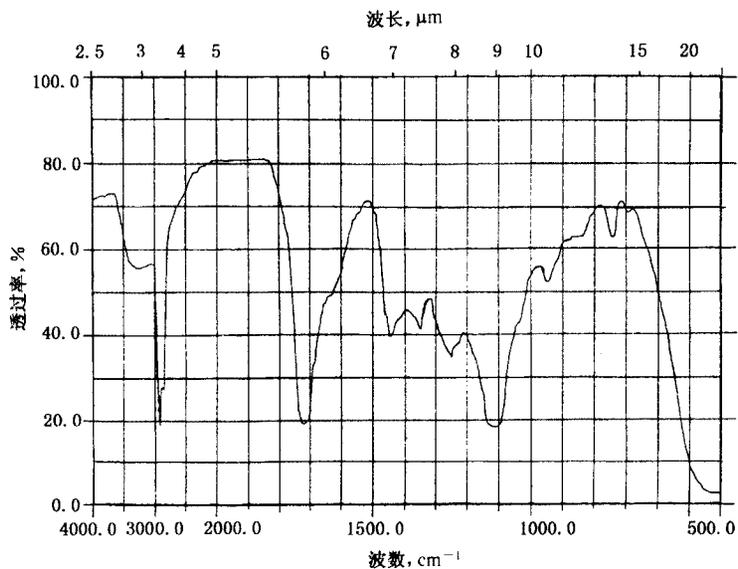


图 A52 氯醚橡胶(硫化胶制膜)

A2.2.12 丁腈酯橡胶(图 A53、图 A54)

表 A31 丁腈酯橡胶的特征吸收峰

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 |
|-------------------|----------------------|-----|
| 10.4 | 962 | 强 |
| 5.9 | 1 720 | 强 |
| 4.5 | 2 220 | 中 |
| 10.9 | 917 | 中 |

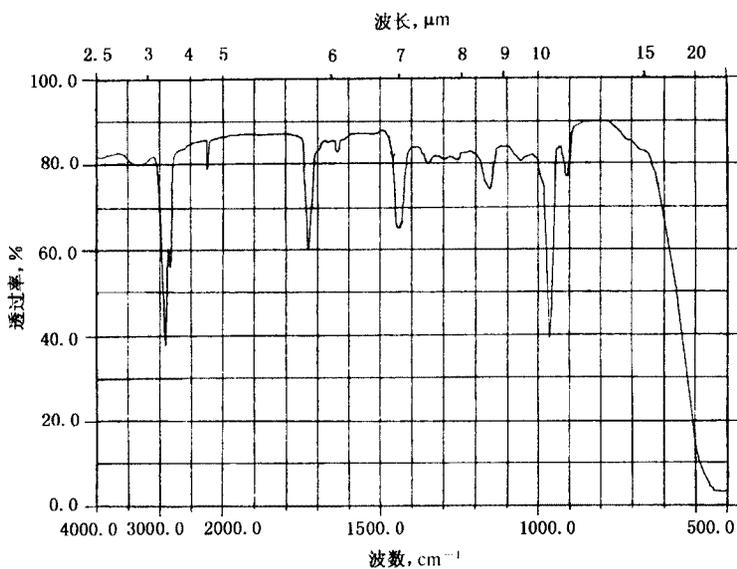


图 A53 丁腈酯橡胶(生胶制膜)

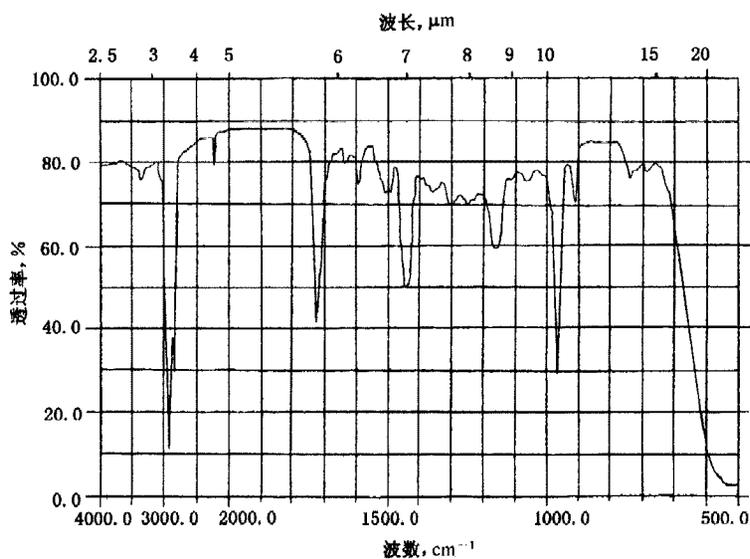


图 A54 丁腈酯橡胶(硫化胶制膜)

A2.2.13 甲基乙烯基硅橡胶(图 A55、图 A56)

表 A32 甲基乙烯基硅橡胶的特征吸收峰

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 |
|-------------------|----------------------|-----|
| 9.8~9.0 | 1 018~1 109 | 特强 |
| 12.5 | 800 | 强 |
| 7.95 | 1 258 | 强 |

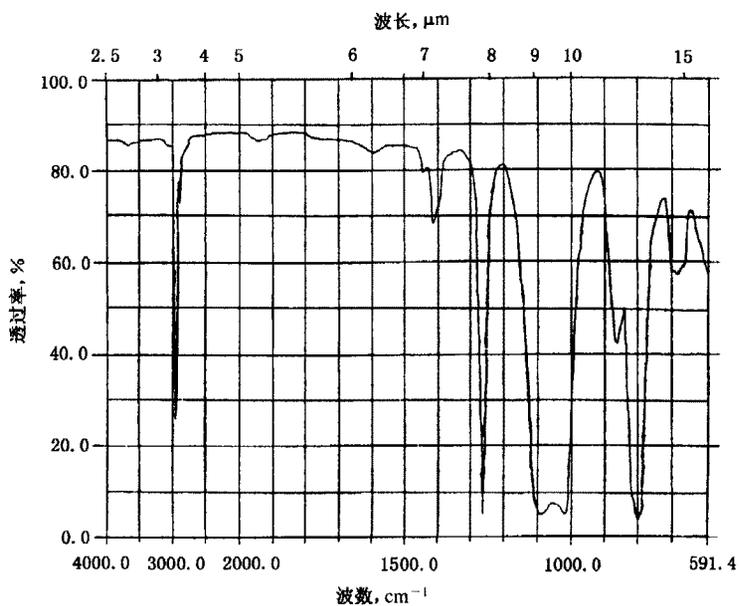


图 A55 甲基乙烯基硅橡胶(生胶制膜)

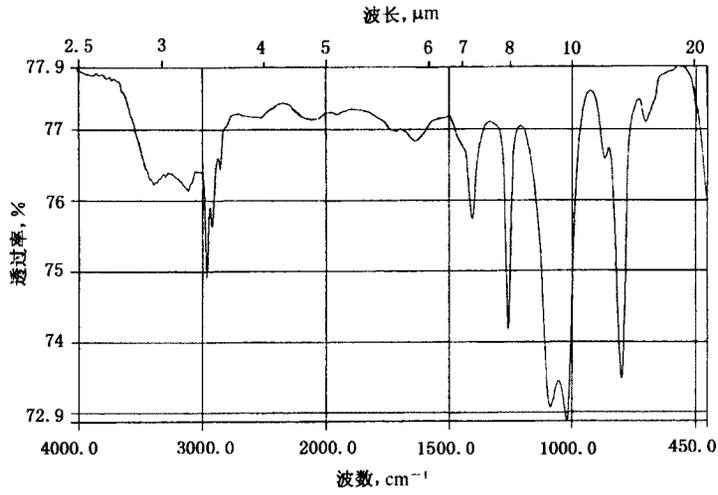


图 A56 甲基乙烯基硅橡胶(硫化胶制膜)

A2.2.14 氟橡胶-23(图 A57、图 A58)

表 A33 氟橡胶-23 的特征吸收峰

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 |
|-------------------|----------------------|---------|
| 8.3~9.0 | 1 200~1 100 | 极强, 宽谱带 |
| 11.3 | 880 | 中 |
| 13.8 | 720 | 中 |
| 5.9 | 1 700 | 弱 |

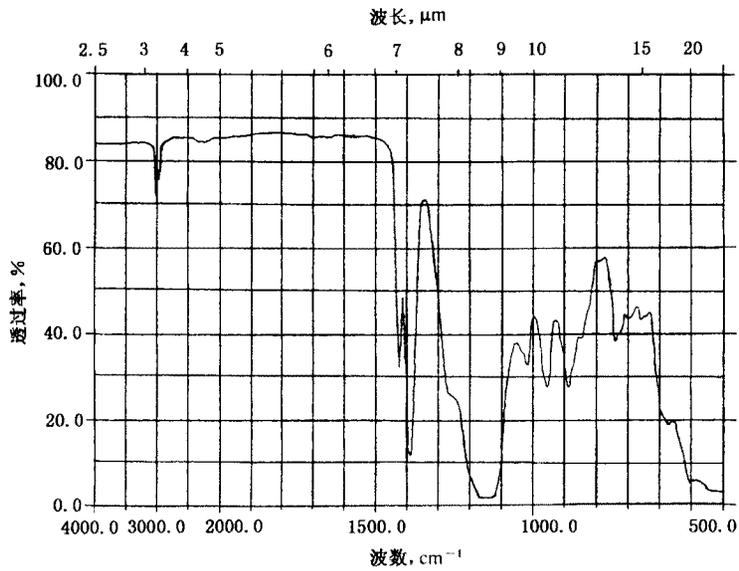


图 A57 氟橡胶-23(生胶制膜)

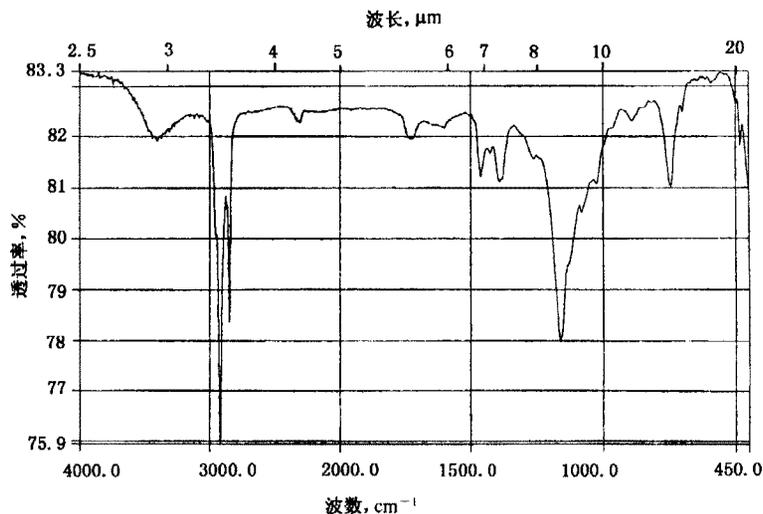


图 A58 氟橡胶-23(硫化胶制膜)

A2.2.15 氟橡胶-246(图 A59、图 A60)

表 A34 氟橡胶-246 的特征吸收峰

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 |
|-------------------|----------------------|---------|
| 8.3~9.0 | 1 200~1 100 | 极强, 宽谱带 |
| 11.3 | 880 | 强 |
| 5.9 | 1 700 | 中 |

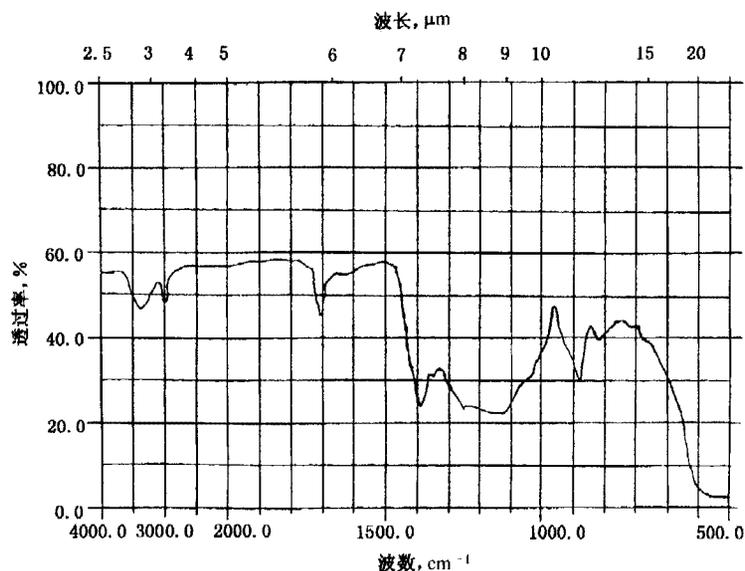


图 A59 氟橡胶-246(生胶制膜)

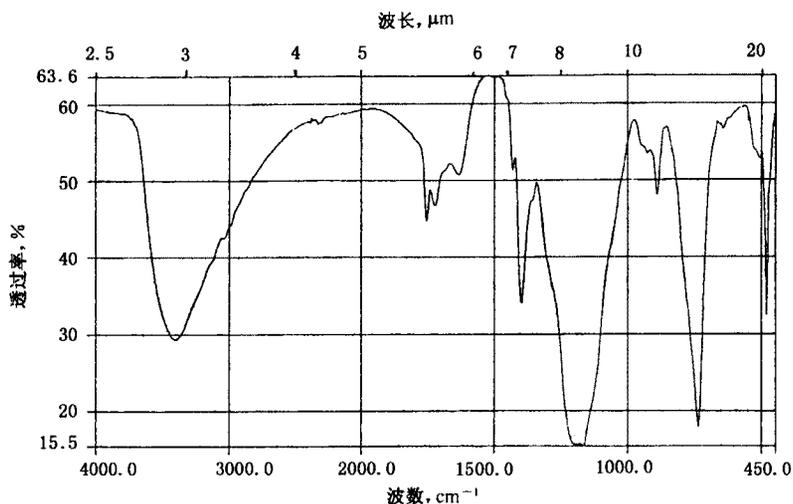


图 A60 氟橡胶-246(硫化胶制膜)

A2.2.16 氟橡胶-26(图 A61、图 A62)

表 A35 氟橡胶-26 的特征吸收峰

| 波长, μm | 波数, cm^{-1} | 峰强度 |
|-------------------|----------------------|---------|
| 8.3~9.0 | 1 200~1 100 | 极强, 宽谱带 |
| 11.3 | 880 | 强 |

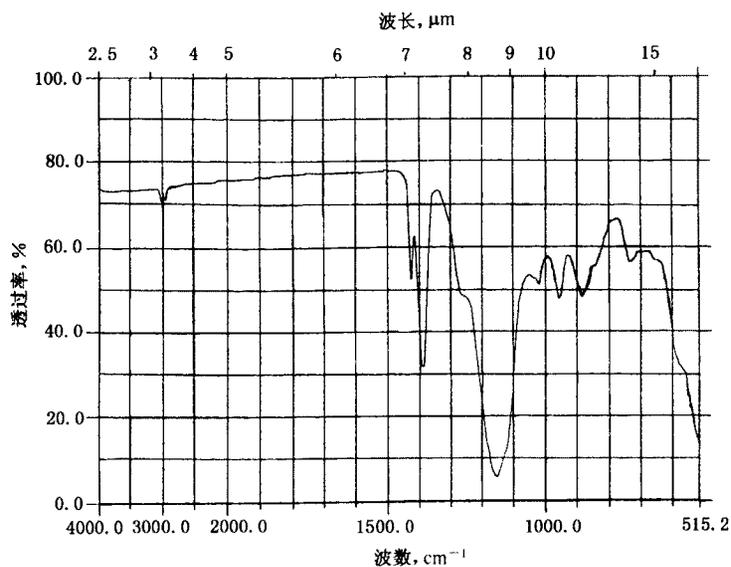


图 A61 氟橡胶-26(生胶制膜)

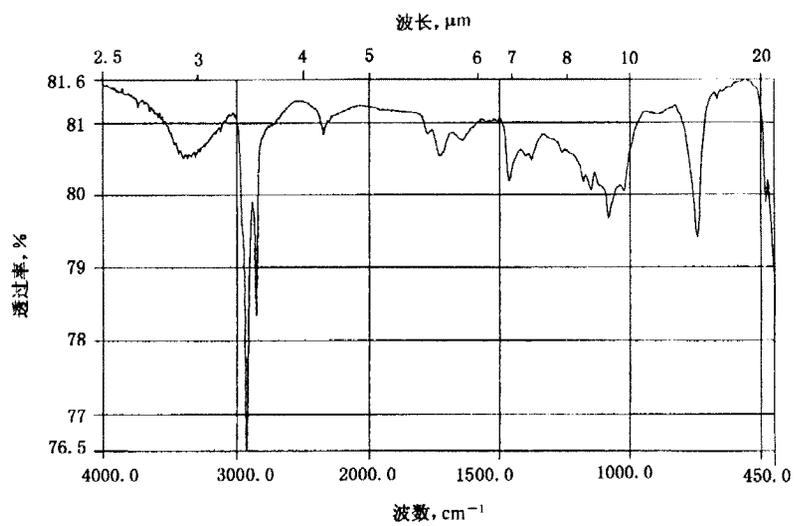


图 A62 氟橡胶-26(硫化胶制膜)