

橡胶件材质鉴定研究

杨现鹏^{1,2}, 杜鑫^{1,2}, 刘宁^{1,2}, 谢成宝^{1,2}, 王素卿^{1,2}, 刘岩^{1,2}, 刘悦^{1,2},
唐忠刚^{1,2}, 尹慧琼^{1,2*}

¹潍柴动力股份有限公司, 山东 潍坊

²国家内燃机产业计量测试中心, 山东 潍坊

收稿日期: 2024年3月28日; 录用日期: 2024年5月22日; 发布日期: 2024年5月30日

摘要

不同的橡胶材质具有不同的特性, 如果橡胶混用, 发动机的性能就难以保障, 因此橡胶材质鉴定尤为重要。国家标准对橡胶材质进行了宏观的划分, 但没有对相似使用环境的橡胶进行鉴定标准细化。本文从橡胶的结构出发, 采用红外光谱仪对橡胶进行表征, 灵活运用红外光谱法对橡胶件进行吸光度和透过测试, 提出了通过特有官能团来鉴别不同橡胶材质的检测方法, 实现了硅橡胶、氟橡胶、三元乙丙橡胶、乙烯丙烯酸酯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶的鉴别。在此基础上, 将红外光谱仪与X射线光电子能谱仪联用, 对氟硅橡胶和硅橡胶进行了材质区分。本文详细介绍了不同橡胶之间的区别, 深入说明了检测方法建立的依据。

关键词

橡胶, 材质鉴定, 红外光谱法, 特征官能团

Material Identification Studies on Rubber Products

Xianpeng Yang^{1,2}, Xin Du^{1,2}, Ning Liu^{1,2}, Chengbao Xie^{1,2}, Suqing Wang^{1,2}, Yan Liu^{1,2},
Yue Liu^{1,2}, Zhonggang Tang^{1,2}, Huiqiong Yin^{1,2*}

¹Weichai Power Co. Ltd., Weifang Shandong

²National Internal Combustion Engine Industry Measuring and Testing Center, Weifang Shandong

Received: Mar. 28th, 2024; accepted: May 22nd, 2024; published: May 30th, 2024

Abstract

Different rubbers present various characteristics, and misuse of rubbers from different material

*通讯作者。

文章引用: 杨现鹏, 杜鑫, 刘宁, 谢成宝, 王素卿, 刘岩, 刘悦, 唐忠刚, 尹慧琼. 橡胶件材质鉴定研究[J]. 材料科学, 2024, 14(5): 688-693. DOI: 10.12677/ms.2024.145075

qualities may decline engine performance. Thus, identifying rubber material quality is essential. The national standard provides a macroscopic classification for rubber material quality, while the specific identification for rubber materials quality in similar environments is still in a blank state. The rubber is characterized by an infrared spectrometer with absorbance and transmittance testing according to their structures. The proposed method for detecting different rubber materials by distinguishing feature functional groups achieves the identification of Silicon rubber, Fluororubber, Ethylene propylene diene monomer, Ethylene acrylate rubber, Nitrile butadiene rubber and Neoprene. On this basis, Infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy are combined to distinguish the materials of fluorosilicone rubber and silicone rubber. This article elaborates differences between various rubbers, and delves into the basis of testing methods.

Keywords

Rubber, Material Identification, Infrared Spectroscopy, Characteristic Functional Groups

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

汽车是人们重要的出行工具，其中发动机能够为汽车提供动力，决定着汽车的动力性和稳定性[1]。随着时代的发展，越来越多的高分子材料被应用到汽车发动机中[2]。高分子材料不仅能够降低发动机成本，还有利于提升发动机的耐腐蚀性能[3]。例如，橡胶具有良好的耐磨性、耐寒性和耐化学腐蚀性，在制备发动机耐腐蚀零件和密封零件方面表现出独特的优势。发动机中的橡胶一般包括内胶层、外胶层和骨架层[4]。骨架层材质一般使用聚酯纤维或者芳纶纤维。内胶层和外胶层主要材质为橡胶。常见的内层胶和外层胶有丁腈橡胶、氯丁橡胶、三元乙丙橡胶、硅橡胶、氟橡胶和乙烯丙烯酸酯橡胶等[5] [6] [7]。不同种类橡胶具有不同的物理性质和化学性质，选择合适的橡胶应用于不同领域对橡胶制品具有重要意义。例如，硅橡胶主要成分为二甲基聚硅氧烷，其分子结构中的硅氧键(Si-O)非常稳定，能够承受高温和紫外线的环境刺激。但硅橡胶机械性能相对较差。而氟橡胶在分子主链或者侧链的碳原子上引入氟原子，表现出高度的化学稳定性。但氟橡胶耐辐射性能相对较差。因此，很多发动机的连接胶管使用硅橡胶作为橡胶外层防止胶管老化，使用氟橡胶作为橡胶内层防止酸碱腐蚀和高温破坏[8]。值得注意的是，在实际生产中，通常会对生胶进行硫化，使其分子发生交联并形成三维网状结构，从而提高其弹性和化学稳定性。生胶硫化过的橡胶称为硫化橡胶，现在使用的橡胶基本上都是经过硫化处理的。除了硫化剂，在橡胶加工过程中，还会加入氧化锌和防老剂等[9]。这虽然使得橡胶变得更加耐磨损、抗老化，但也加重了判定橡胶材质的难度。现今，最常用的标准橡胶检测方法是红外光谱法，国家标准 GB/T 7764-2017，标准中对不同橡胶建立了分类标准，但对于相似使用环境的橡胶之间的区分标准没有进行细化[5] [10]。例如，硅橡胶和氟硅橡胶常组合出现，容易发生混用错用；三元乙丙橡胶和乙烯丙烯酸酯橡胶价格差异较大，诸多供货商以次充好；丁腈橡胶和氯丁橡胶的由于工艺问题，很多厂家私自使用单种材质替代内丁腈外氯丁的图纸要求。对于上述问题的具体鉴定标准还没有充分细化。并且，除特征峰以外的其他红外峰虽然不会影响橡胶峰位置的识别与划分，但是在橡胶材质鉴定时，可能会由于难以识别其他红外峰的归属造成结果误判。作为产品检验的基础，行业内正亟待建立有关橡胶管的全面、准确的检验方法。本文首先根据国家标准，对常见硅橡胶、氟橡胶、三元乙丙橡胶和乙烯丙烯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶

进行了分类说明。其次，在国家标准基础上，通过 X 射线光电子能谱仪，建立了新的氟橡胶和氟硅橡胶的辨别办法。本文为现有常用橡胶进行了详细说明并建立了区分方法，为橡胶的鉴定提供了新的思路。

2. 实验部分

2.1. 实验过程

使用酒精清洁橡胶管表面，常温下干燥。用剪刀将橡胶管拆解，清洁傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS50)和 X 射线光电子能谱仪(XPS, Axis Supra+)表面。

2.1.1. 红外光谱法测试橡胶吸光度

将待测橡胶置于金刚石晶体或者锗晶体上，保证良好接触。检测背景信号后，直接测试样品，输出红外光谱图，判断橡胶材质。

2.1.2. 红外光谱法测试橡胶透过率

将极少量待测橡胶溶解于丙酮，加热搅拌使丙酮完全挥发。加入 KBr 粉末，进行均匀研磨，使用压片机压片后，进行红外光谱透过率测试。

2.2. 实验材料

实验用试剂及橡胶样品见表 1。

Table 1. Experimental reagents and rubber samples

表 1. 实验试剂及橡胶样品

材料名称	规格	生产厂家
酒精	分析纯	烟台远东精细化工有限公司
丙酮	分析纯	烟台远东精细化工有限公司
溴化钾	分析纯	烟台远东精细化工有限公司
硅橡胶	硫化橡胶	山东鸿亚橡胶制品有限公司
氟橡胶	硫化橡胶	山东鸿亚橡胶制品有限公司
丁腈橡胶	硫化橡胶	潍坊奥赛特密封制品有限公司
氯丁橡胶	硫化橡胶	潍坊奥赛特密封制品有限公司
三元乙丙橡胶	硫化橡胶	山东鸿亚橡胶制品有限公司
乙烯丙烯酸酯橡胶	硫化橡胶	山东鸿亚橡胶制品有限公司
氟硅橡胶	硫化橡胶	山东鸿亚橡胶制品有限公司

3. 结果与讨论

3.1. 硅橡胶和氟橡胶的精准鉴别

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对氟橡胶和硅橡胶进行反射法分析，结果如图 1(a)。氟橡胶样品的谱图显示出可归属于 C-F 的特征吸收峰(1190 cm^{-1})。硅橡胶样品的谱图显示出归属于 Si-O 的特征吸收峰(1090 cm^{-1})和 Si-C 的特征吸收峰(800 cm^{-1} ; 1260 cm^{-1})，结果如图 1(b)。按照标准，我们根据特征峰的出峰位置，将具有 C-F 的特征峰的样品识别为氟橡胶，将具有 Si-O 键特征吸收峰的样品识别为硅橡胶。其中，在 2800 cm^{-1} 、 2910 cm^{-1} 左右的峰为 C-H 伸缩振动的峰，常见硫化橡胶均具有此处的峰，因此此峰

不作为橡胶材质的鉴定标准。

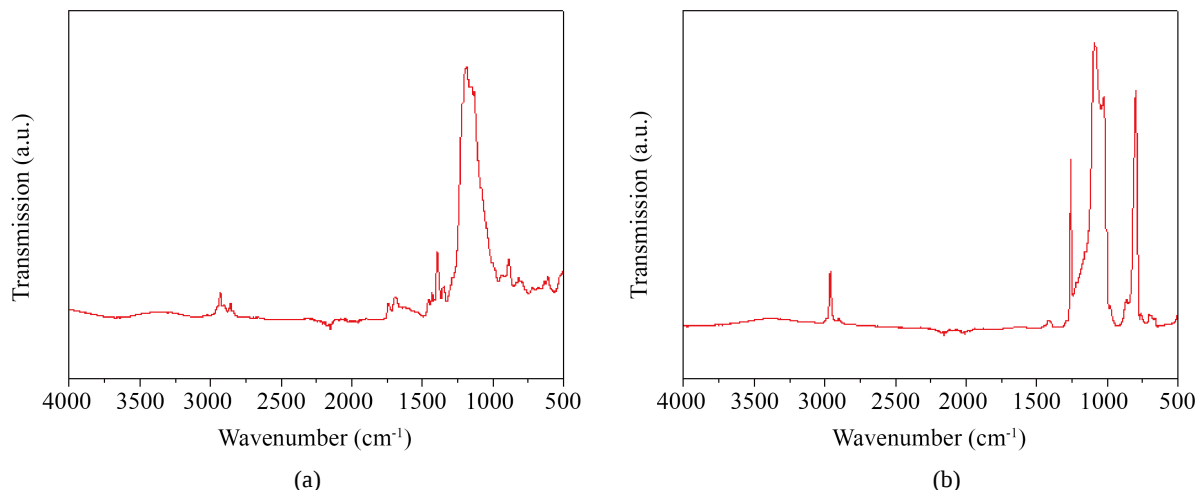


Figure 1. FT-IR spectrum of (a) fluororubber and (b) silicone rubber

图 1. (a) 氟橡胶和(b) 硅橡胶的 FT-IR 谱图

值得注意的是，除了氟橡胶和硅橡胶，还存在一种橡胶——氟硅橡胶。氟硅橡胶是在硅橡胶的基础上引入了氟原子，由于氟含量相对较低，有些氟硅橡胶的红外谱图基本与硅橡胶谱图一致。为了区分氟橡胶和氟硅橡胶，我们使用 X 射线光电子能谱(XPS)对两种橡胶进行了表征，结果见图 2。在氟橡胶的 XPS 谱图上，于 686.1 eV 处显示出最强的吸收峰，这归属于 F 元素的信号。虽然氟硅橡胶信号有所下降，但是也在相同位置显示出 F 元素的信号，其信号相对较弱是由于其 F 含量较低引起的。而对硅橡胶的 XPS 谱图上没有出现相应的信号。

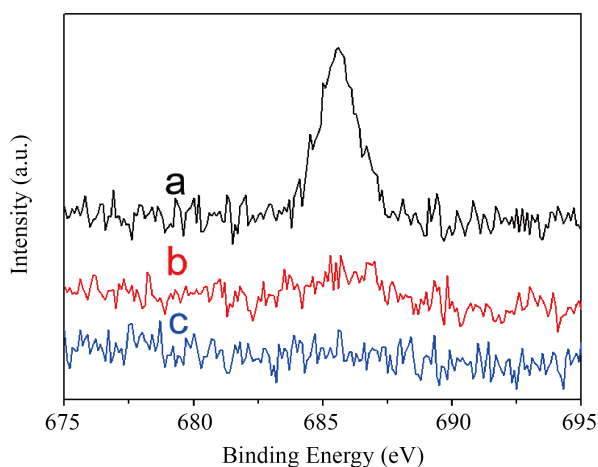


Figure 2. XPS spectrum of (a) fluororubber (b) fluorosilicone rubber and (c) silicone rubber

图 2. (a) 氟橡胶、(b) 氟硅橡胶和(c) 硅橡胶的 XPS 谱图

氟硅橡胶的种类较多，在使用红外谱图对氟硅橡胶进行检测时，有的谱图与硅橡胶差别较大，有的差别不明显，这样就增加了红外光谱区分硅橡胶和氟硅橡胶的难度。因此，通过 XPS 检测 F 元素十分有

必要。从定义出发,氟硅橡胶含有一定量的 F 元素,因此无论何种氟硅橡胶,都可以检测出 F 元素的特征峰。使用红外光谱仪结合 XPS 可以准确的对三种橡胶进行区分。

3.2. 三元乙丙橡胶和乙烯丙烯酸酯橡胶的精准鉴别

继续使用红外光谱反射法对三元乙丙橡胶和乙烯丙烯酸酯橡胶进行谱图检测,结果显示两种橡胶的谱图峰型相似且强度很弱,很难通过谱图比对实现两种橡胶的精准区分。物体对红外光的吸收和透过是相互竞争的关系,当物体红外光谱吸光度相对较低时,可以采用红外光谱法进行透过率检测。基于此,我们采用红外光谱仪对三元乙丙橡胶和乙烯丙烯酸酯橡胶进行红外光谱法透过率测试。三元乙丙橡胶的红外谱图在 2853 cm^{-1} 和 2922 cm^{-1} 处显示出归属于 C-H 伸缩振动的特征峰,结果如图 3(a)。乙烯丙烯酸酯橡胶除了相同位置的 C-H 伸缩振动的特征峰外,还在 1736 cm^{-1} 处显示出归属于酯基的特征透过峰(图 3(b))。通过排除法,我们将不具备其他橡胶特征峰的橡胶识别为三元乙丙橡胶,将具有酯基的特征峰的样品识别为乙烯丙烯酸酯橡胶。此外,在两者谱图中 1450 cm^{-1} 左右的峰为亚甲基的振动峰,由于三元乙丙橡胶和乙烯丙烯酸酯橡胶均具有此峰,此峰不作为两者的辨别依据。

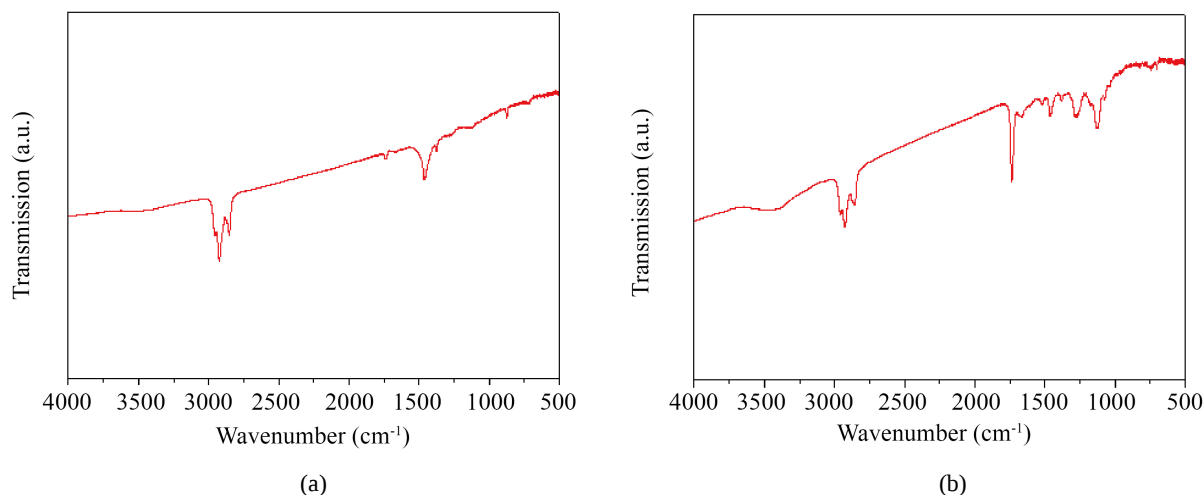


Figure 3. FT-IR spectrum of (a) ethylene propylene diene monomer, (b) ethylene acrylate rubber

图 3. (a) 三元乙丙橡胶和(b) 乙烯丙烯酸酯橡胶的 FT-IR 谱图

3.3. 丁腈橡胶和氯丁橡胶的精准鉴别

除上述材质,很多橡胶件要求材质为内层使用丁腈橡胶外层使用氯丁橡胶,但由于工艺限制,很多的供货商私自选择制造纯丁腈橡胶或者纯氯丁橡胶,这样不符合图纸要求,进而影响胶管性能。因此,建立方法对丁腈和氯丁进行区别十分必要。在实际检测过程中我们发现,无论选择使用透过法还是反射法,都无法识别两种橡胶的特征官能团。通过进一步研究发现,如果将之前反射法的金刚石晶体替换为锗晶体,可以有效区分两种橡胶。丁腈橡胶由丙烯腈单体和丁二烯单体聚合而成,而氯丁橡胶由氯丁二烯聚合而成,通过其构成可以区分,对两种橡胶进行红外光谱测试,结果如图 4。丁腈橡胶在 2240 cm^{-1} 处显示出归属于腈基($\text{C}\equiv\text{N}$)的伸缩振动峰,其峰形较小是由于其含量较少造成的(图 4(a))。氯丁没有出现归属于腈基的特征峰。对比丁腈橡胶,氯丁橡胶在 730 cm^{-1} 处显示出归属于 C-Cl 的伸缩振动峰。并且,氯丁橡胶的硫化橡胶在 1600 cm^{-1} 出现了芳香族的信号峰,这是其生胶添加硫化剂或者其他添加剂的过程中引入的,此峰也可以作为氯丁橡胶硫化胶的判定依据(图 4(b))。

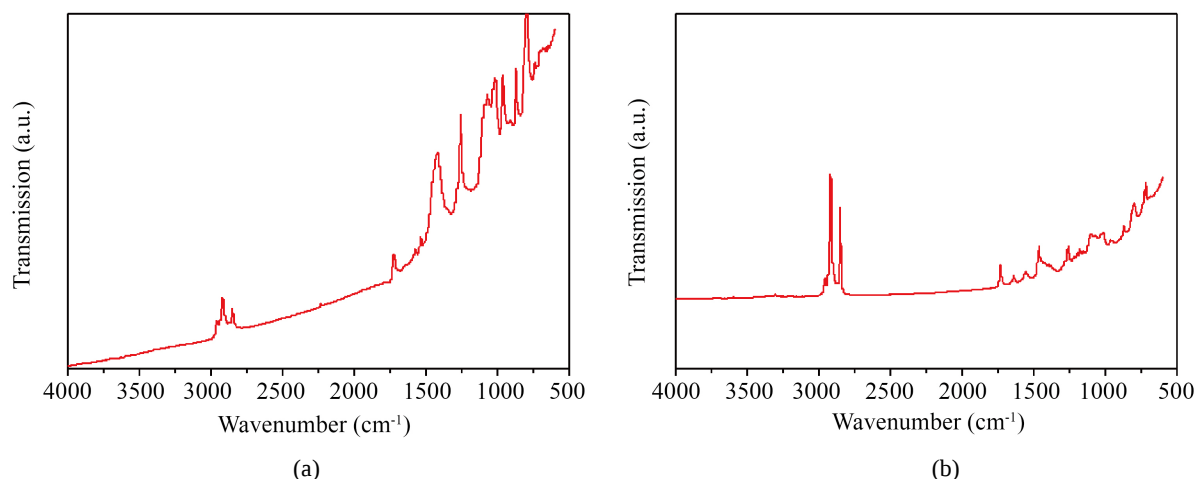


Figure 4. FT-IR spectrum of (a) Nitrile butadiene rubber and (b) Neoprene

图 4. (a) 丁腈橡胶和(b) 氯丁橡胶的 FT-IR 谱图

4. 结论

综上所述, 我们建立了一种有效的判定依据, 实现了行业内目前使用相对广泛的硅橡胶、氟橡胶、氟硅橡胶、三元乙丙橡胶、乙烯丙烯酸酯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶的定性分析。最主要的是, 使用红外光谱仪对橡胶进行检测具有普适性。在实际生产过程中, 橡胶多为硫化胶而不是生胶, 但是通过检测特征官能团对其进行材质判定依然可以作为准确的判定依据。不过为了谱图分析的更加准确, 可能需要根据橡胶制备工艺对其中常见添加剂, 如硫化剂、增塑剂和防老剂的峰形进行进一步识别。

参考文献

- [1] 梁滔, 燕鹏华, 徐典宏, 等. 电动汽车轮胎用高性能橡胶材料的研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2023, 46(2): 163-167.
- [2] 韩秋燕. 高分子材料在汽车轻量化中的应用及发展趋势[J]. 塑料助剂, 2023(3): 81-83.
- [3] 徐学龙. 下一代汽车与高分子材料(一)汽车橡胶、塑料材料的特点和破损解析法[J]. 世界橡胶工业, 2013, 40(9): 51-55.
- [4] 高渭淞, 于得江, 姜伟, 等. 化学纤维在橡胶骨架材料中的应用及发展趋势[J]. 山东化工, 2019, 48(13): 76-77.
- [5] 马琳, 马英, 栾德文, 等. GB/T 7764-2017 橡胶鉴定红外光谱法中华人民共和国国家标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [6] 李婷. 车用橡胶密封制品的开发运用及其市场趋势[J]. 橡塑资源利用, 2010(5): 34-40.
- [7] 庄凌志, 何成, 杨柱石, 等. 耐低温三元乙丙橡胶的制备及其性能研究[J]. 塑料科技, 2023, 51(10): 48-52.
- [8] 王婧, 韩秀峰, 廉一龙, 等. 含氟橡胶的研究进展及在航空发动机中的应用[J]. 合成橡胶工业, 2021, 44(2): 150-157.
- [9] 丁晓英, 李宁. 橡胶制品化学测试方法国际标准现状及进展[J]. 广州化工, 2015, 43(12): 9-10.
- [10] 霍学松, 陈瀑, 戴嘉伟, 等. 微小型近红外光谱仪的应用进展与展望[J]. 分析测试学报, 2022, 41(9): 1301-1303.