

## 改性沥青防水卷材中的改性聚合物的光谱分析

杜振霞, 刘 杉

北京化工大学分析中心, 北京 100029

**摘要** 通过化学分离从改性沥青卷材中分离出高聚物, 然后借助于红外光谱、核磁共振碳谱、裂解气相色谱/质谱联用仪对聚合物的结构进行了分析。

**关键词** 改性沥青防水卷材; 红外; 核磁; 裂解气相色谱质谱联用

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)07-1246-03

### 引言

高聚物作为沥青的改性材料, 在成品卷材的质量方面起着至关重要的作用。改性材料在改性沥青中所占的比例较小, 但从微观结构来看, 由于高分子聚合物分散在沥青中, 形成网状连续结构, 沥青分布其间, 形成通常所说的“海岛结构”, 使改性沥青在一定程度上呈现出高分子聚合物本身的特性, 改变了沥青的原有属性, 从而达到提高卷材各项物理性能的目的。SBS使改性沥青的弹性和低温柔性等有较大的提高<sup>[1]</sup>。丁基胶可以提高防水卷材的抗拉强度、耐磨性、耐老化等性能<sup>[2]</sup>。本文对国外一种改性沥青防水卷材的改性高分子进行了定性分析。运用化学分离方法分离出高分子改性材料, 采用红外光谱(IR), 核磁共振碳谱(<sup>13</sup>C NMR)和裂解气相色谱/质谱联用仪(PyGC~MS)对其结构进行了研究。

### 1 实验部分

#### 1.1 试验所用的仪器及测试条件

红外光谱仪: Nicolet公司的Nexus FTIR; 核磁共振仪: INSTRUM AV600, 扫描次数: NS 779; 循环延迟时间: DI 5.0 s; 检测核: NUC1 29Si, 脉冲宽度: P1 1.0 V  $\mu$ s, 共振频率: SFO1 59.621 425 3 MHz; 英国VG公司的70-SE气相色谱/质谱联用仪, 色谱条件: 色谱柱型号为SGEPCB5.0, 30 m $\times$ 0.22  $\mu$ m $\times$ 0.32  $\mu$ m石英毛细管柱; 气化温度 250  $^{\circ}$ C; 柱温 50~260  $^{\circ}$ C程序升温, 升温速率为 10  $^{\circ}$ C $\cdot$ min<sup>-1</sup>。质谱条件: 源温为 200  $^{\circ}$ C, 电离方式为EI, 电离能 70 eV。

#### 1.2 高聚物的析出及检测

取适量的样品用四氢呋喃溶解, 加入甲醇作为反沉淀剂

进行改性高聚物的沉淀析出, 过滤, 得到的黑色沉淀物置于红外灯下烘干, 此为改性高聚物组分。用红外光谱、裂解气相色谱/质谱(PyGC~MS)和核磁共振碳谱对其进行结构分析。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 改性高聚物的红外光谱分析

改性高聚物的红外谱图如图1所示。

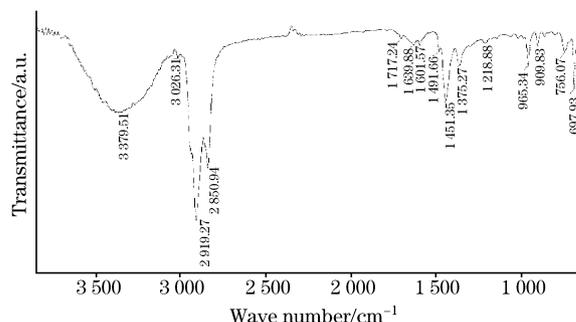


Fig. 1 The IR spectra of modifying polymer

从图中可以看到 1 601.57, 1 491.66, 1 451.35  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰为苯环骨架振动; 697.93 和 756.07  $\text{cm}^{-1}$ 是单取代苯环上氢的面外弯曲振动吸收峰, 说明为单取代的苯环。1 639.88  $\text{cm}^{-1}$ 峰表示存在不饱和键, 965.34  $\text{cm}^{-1}$ 峰, 说明可能有反式丁二烯。1 375.27  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰裂分为双峰则说明链段中含有异丙基或叔丁基<sup>[3]</sup>。

#### 2.2 <sup>13</sup>C NMR 核磁共振检测

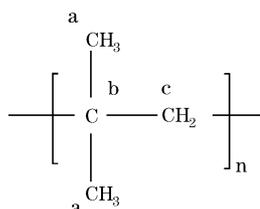
为了进一步确定防水卷材中是否含有丁基胶和苯乙烯、丁二烯共聚物, 又进行了<sup>13</sup>C NMR的检测(见图2)。

收稿日期: 2005-03-18, 修订日期: 2005-08-08

基金项目: 国家自然科学基金(20376006)资助项目

作者简介: 杜振霞, 女, 1968年生, 北京化工大学分析中心副教授

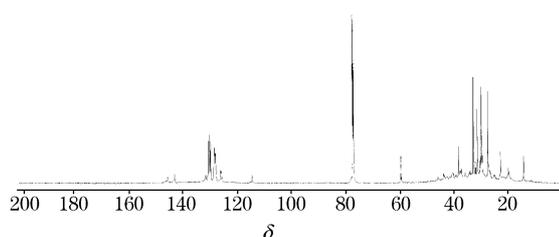
(1)图中 31.2, 38.1, 59.5 对应丁基胶的化学位移, 与丁基胶的标准 $^{13}\text{C}$  NMR 谱图完全吻合, 其化学结构和化学位移的归属分析见 Scheme 1。



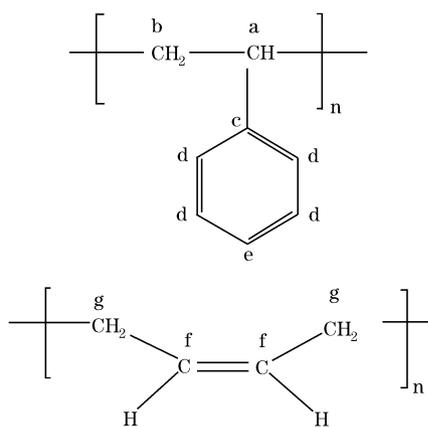
31.2 assigned to  $c_a$  38.1 assigned to  $c_b$  59.5 assigned to  $c_c$

**Scheme 1** Chemical construction and assignment of Chemical shift

所以可以确定防水卷材胶含有丁基胶。



**Fig. 2** The  $^{13}\text{C}$  NMR of modifying polymer



27.4 assigned to  $c_a$  29.7 assigned to  $c_b$  32.7 assigned to  $c_c$   
 40.5 assigned to  $c_a$  41.7 assigned to  $c_b$  125.6 assigned to  $c_e$   
 127.9 assigned to  $c_d$  128.1 assigned to  $c_f$  129.6 assigned to  $c_f$   
 130.0 assigned to  $c_f$  131.3 assigned to  $c_f$  142.7 assigned to  $c_g$   
 145.3 assigned to  $c_g$

**Scheme 2** Chemical construction and assignment of Chemical shift

(2)图中化学位移 27.4, 29.7, 32.7, 40.5, 41.7, 125.6, 127.9, 128.1, 129.6, 130.0, 131.3, 142.7, 145.3 为苯乙烯、丁二烯的共聚物对应的化学位移, 其化学结构和化学位移的归属分析见 Scheme 2。

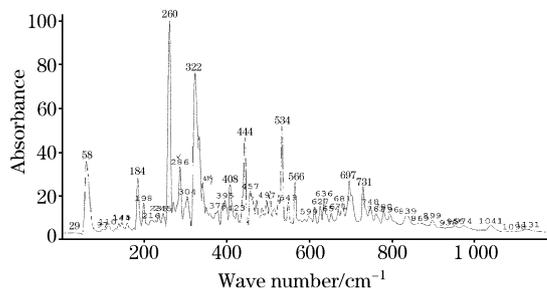
与丁基胶 $^{13}\text{C}$  NMR 的标准谱图进行比对, 各化学位移均能很好对应, 可以认为防水卷材胶中含有丁基共聚物<sup>[4]</sup>。

### 2.3 裂解气相色谱质谱联用检测

通过核磁共振得到的结果是胶中有丁基胶和苯乙烯、丁二烯共聚物, 但是不能确定是丁基胶 SBR 还是 SBS 弹性体, 对样品又进行了裂解气相色谱质谱联用分析。

试验采用自行设计的热裂解装置。将 2 mg 胶装于裂解管中, 在 600 °C 下裂解, 裂解时间为 1 s, 用注射器取 10  $\mu\text{L}$  裂解气进行气相色谱/质谱分析。

图 3 为改性高聚物在 600 °C 裂解时总离子流色谱图, 改性高聚物裂解产物的主要成份是苯乙烯和 4-乙烯基环己烯及丁二烯等, 对照高分子裂解谱图集<sup>[5]</sup>。推知为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)的裂解产物而不是丁基胶。在裂解产物中, 还有少量的 2,2,4,4-四甲基戊烷和 2,3,4-三甲基-2-戊烯, 是丁基胶的裂解产物<sup>[5]</sup>。所以防水卷材中改性高聚物为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)和丁基胶(IIR)。



**Fig. 3** PY-GC-MS TIC of modifying polymer

58: 丁二烯; 198: 2,2,4,4-四甲基戊烷;  
 260: 4-乙烯基环己烯; 286: 乙基苯;  
 322: 苯乙烯; 444: 1-甲基苯乙烯;  
 534: 2,3,4-三甲基-2-戊烯; 566: 异丁烯

## 3 结论

通过分析得知改性沥青防水卷材中改性高聚物为丁基胶和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)弹性体, 丁基胶可以提高防水卷材的抗拉强度、耐磨性、耐老化等性能。SBS 具有高弹性, 低温下又具有高强度, 与沥青混合后能赋予沥青以弹性和优良的耐低温性能, 特别是其低温柔性可达 -25 °C, 与分析的样品性能吻合。

## 参 考 文 献

- [1] HUANG Wei-dong, SUN Li-jun(黄卫东, 孙立军). Chinese J. of Water-Proof of China Construction(中国建筑防水), 2003, 4: 9.
- [2] HAO Pei-wen, et al(郝培文, 等). Petroleum Processing and Petrochemicals(石油炼制与化工), 1999, 30(10): 10.
- [3] XU Heng, CHENG You-cun, ZHOU Hong, et al(徐衡, 陈友存, 周宏, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(5): 767.
- [4] Sadtler Research Laboratories. Sadtler Carbon-13 NMR of Monomers and Polymers Spectra. (Volume 1). Philadelphia(USA), 1979.
- [5] TUO Zhi-xin, et al(拓植新, 等). The Principles of the High Resolution PY-Gas Chromatography and the Spectrum of Polymers of Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass(高分辨裂解色谱原理与高分子裂解谱图集). Beijing: China Science and Technology Publishing Company (北京: 中国科学技术出版社), 1992. 192.

## Analysis of Modifying Polymer in the Modified Asphaltum Waterproof Membrane

DU Zhen-xia, LIU Shan

Analytic Center, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

**Abstract** The waterproof roller sheet of modified asphaltum is extensively used in many waterproof constructions. The modified asphaltum by polymer is of good performance, such as cold-resistant, high intension etc. In the present paper, the modifying polymer was separated from the waterproof membrane of modified asphaltum. The structure of the modifying polymer was identified by IR,  $^{13}\text{C}$  NMR, and Py-GC/MS. The results show that the polymers are SBS and polyisobutylene.

**Keywords** Modified asphaltum waterproof roller sheet; IR; NMR; PyGC-MS

(Received Mar. 18, 2005; accepted Aug. 8, 2005)

### 《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者, 本刊要求作者重写, 这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文, 要求言简意明、确切地论述文章的主要内容, 英文摘要应与中文摘要一致, 且不加评论和补充解释。

2. 应拥有与论文同等量的主要信息, 包括四个要素, 即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素, 例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下, 英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围, 以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据, 如检测限、相对标准偏差等; 结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。

3. 句型力求简单, 尽量采用被动式, 通常应有 10 个左右意义完整、语句顺畅的句子。英语词数以 150 至 200 个为宜, 不能太短; 也不要太长。用计算机单面隔行打印。

4. 摘要不应有引言中出现的内容, 换言之, 摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论, 不得简单重复题名中已有的信息; 不用非公知公用的符号和术语; 不用引文, 除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号, 除相邻专业的读者也能清楚地理解外, 在首次出现时必须加以说明, 例如用括号写出全称。