

doi: 10.11857/j.issn.1674-5124.2019020016



二阶导数红外光谱快速鉴别轮胎橡胶颗粒

何欣龙¹, 王继芬¹, 王飞², 兰薪康¹, 罗鑫¹

(1. 中国人民公安大学刑事科学技术学院, 北京 102600; 2. 海军工程大学电子工程学院, 湖北 武汉 430000)

摘要: 针对传统取样分析技术会破坏物证和综合考察样本作为混合物在多维度的差异性, 提出一种基于二阶导数红外光谱结合模式识别对轮胎橡胶颗粒快速准确鉴别的方法。采集并分析不同品牌共计 96 个轮胎橡胶颗粒的红外谱图及其二阶导数谱图, 同时预处理采用自动基线校正、峰面积归一化和 Savitzky-Golay 平滑, 建立判别分析模型, 从而实现其品牌间的准确区分和认定。红外二阶导数谱图呈现出许多原始谱图中被掩盖谱峰的斜率变化特征, 将样本谱图间的差异更为明显的表示了出来, 结合原始谱图和其二阶导数谱图, 得出实验样本主要由丁苯橡胶、顺丁橡胶和异戊橡胶 3 种类型。原始谱图判别预测模型分类准确率为 95.83%, 二阶导数判别预测模型分类正确率为 100%, 其区分能力更强, 二阶导数结合判别分析可有效开展对轮胎橡胶颗粒的区分鉴别, 其构建的模型分类效果更好。以品牌为单位, 进一步对丁苯橡胶等 3 种类型的样本展开模式识别工作, 得出其判别预测模型均实现了样本品牌间 100% 的区分和归类, 实验结果理想。利用二阶导数红外光谱结合模式识别可实现对轮胎橡胶样本的准确识别与分类, 方法具有一定的普适性和借鉴意义, 可为其他物证的鉴别与分析提供一定的参考。

关键词: 轮胎橡胶颗粒; 二阶导数红外光谱; 判别分析; 鉴别

中图分类号: O433.4; TQ333

文献标志码: A

文章编号: 1674-5124(2019)09-0060-05

Rapid identification of rubber particles based on second derivative infrared spectra

HE Xinlong¹, WANG Jifen¹, WANG Fei², LAN Xinkang¹, LUO Xin¹

(1. Institute of Forensic Science and Technology, People's Public Security University of China, Beijing 102600, China;
2. School of Electronic Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430000, China)

Abstract: A method, based on second derivative IR spectra and pattern recognition, is proposed to non-destructively and quickly identify the tire rubber particles, aim at the problem of traditional analysis would destroy the evidence and the comprehensive consideration of multi-variable and multi-dimensional differences in samples. The paper collected and analyzed the infrared spectra and their second derivative infrared spectra of 96 tire rubber particles are from different brands, pre-processing used automatic baseline correction, peak area normalization and Savitzky-Golay smoothing. Finally, a discriminant analysis identification model was established to achieve an accurate identify. The infrared second derivative spectra showed the masked peaks slope variation characteristics in many original spectra and the clearer difference between the sample spectra. Combined with the original spectra and its second derivative spectra, the samples were mainly composed of

收稿日期: 2019-02-06; 收到修改稿日期: 2019-04-05

基金项目: 中国人民公安大学 2019 年拔尖人才培养专项资助硕士研究生科研创新项目 (2019ssky003)

作者简介: 何欣龙(1994-), 男, 甘肃天水市人, 硕士研究生, 专业方向为刑事技术测试。

通信作者: 王继芬(1964-), 女, 北京市人, 教授, 硕士, 主要从事微量物证与毒物毒品检测方面的研究。

styrene-butadiene rubber, butadiene rubber and isoprene rubber. The accuracy of the original spectral discriminant prediction model is 95.83%, and the second derivative discriminant prediction model is 100%, which is more distinguishable and can effectively identify the rubber particles of tires. Each type discriminant prediction model can also achieve 100% discrimination. In summary, second derivative infrared spectra combined with pattern recognition enables accurately to identify the tire rubber particles, which has universality and certain reference significance and can provide some reference for the identification and analysis of other physical evidence.

Keywords: tire rubber particles; second derivative infrared spectra; discriminant analysis; identification

0 引言

轮胎橡胶颗粒的检验鉴定是法庭科学领域一项重要的工作, 常见于交通肇事等案发现场, 通过检验鉴定可以确定肇事车辆相关信息, 从而缩小范围, 确定侦查方向, 为诉讼以及审判提供有效的证据。

轮胎橡胶颗粒主要由胶料构成, 有天然橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶和丁基橡胶 5 大类。天然橡胶(NR)被誉为“褐色黄金”, 主要有水分、灰分、蛋白质、丙酮抽出物和水溶物, 其中水分的存在容易使橡胶在存储中霉变, 当下应用较广的是无规型溶聚丁苯橡胶。目前, 轮胎橡胶的研究主要是在材料性能和工业生产之中, X.Colom 等^[1]研究了 3 种具有不同有机化合物含量的磨碎轮胎橡胶的微波脱硫现象。结果表明, 磨碎轮胎橡胶脱硫会导致炭黑的减少和 CO₂ 的产生, 从而使得与弹性体组分(主要是亚甲基和次甲基)相关的结构基团减少和 C-S 基团与 S-S 桥断裂, 二氧化硅填料的存在有效改善了微波脱硫效率。聂瑞等^[2]利用傅里叶变换红外光谱、能量色散谱、场发射扫描电镜对 3 种不同丙烯腈含量的丁腈橡胶在海水中的动、静态溶胀行为进行了测试与研究, 发现氯化钠溶液中的静态溶胀行为可以改变丁腈橡胶的性能, 使其质量和硬度增加、力学性能下降, 且丙烯腈含量越高, 耐溶胀性能越好, 其含量有助于抑制丁腈橡胶在海水中的溶胀行为。在法庭科学研究领域, 相关报道较少, 工作者侧重于借助仪器分析技术开展研究。刘冬娴^[3]等人借助裂解法和气质联用法对 4 种汽车轮胎橡胶进行了分析, 以此对肇事逃逸车辆轮胎橡胶的比对分析提供了借鉴。

新的生产设备和技术的涌现对橡胶成品的要求越来越完美, 成品的成分愈发复杂多样, 这使得定性检验技术的难度加大, 加之传统鉴别方法操作较

为繁琐且更多是在形态学方面的研究。综合考量橡胶样本包含的信息、评价实验结果, 快速简单而又准确的鉴别橡胶同时对其进行合理有效的分类, 成为法庭工作者关注的重点之一。

红外光谱^[4]作为一种无损检验技术, 一直以来都有着十分广泛的应用, 其特征性高、分析速度快、样品用量少。在法庭科学领域, 常用于物证种类的鉴别和分子结构的确定。红外二阶导数光谱与传统光谱相比, 具有精度高、分辨率好、灵敏度高等特点^[5]。二阶导数红外光谱图作为红外光谱分析的有效工具, 能将原始谱图中的重叠峰、宽大峰、弱小峰进行很好地分离, 呈现出组多被掩盖谱图的斜率变化特征, 从而将样本谱图间的差异更为明显的表示出来, 为研究提供更有价值的信息。刘艳等^[6]收集并检测了 17 种姜科植物的的红外光谱特征, 并探讨分析了植物之间的亲缘关系。实验发现同亚属植物间、野草果与山姜属植物属近缘种, 植物种间分类准确率达 100%, 这表明利用红外光谱对姜科植物物种分类及鉴别具有一定可行性。张培强等^[7]收集并测定了 36 种食用植物油、4 种地沟油和模拟的复热油的红外及其二阶导数光谱。分析发现二阶导数光谱特征吸收峰的变化可作为判定是否为地沟油的参考依据, 这为地沟油快速检测提供了依据。

本实验旨在提出一种基于二阶导数红外光谱结合模式识别对轮胎橡胶快速准确鉴别的方法。采集并分析不同品牌轮胎橡胶颗粒红外光谱及其二阶导数谱图, 借助模式识别挖掘光谱数据, 实现对轮胎橡胶的准确区分和归类, 以期为今后案发现场中轮胎橡胶颗粒快速准确地检验鉴别提供一定的参考和借鉴。

1 实验

实验样本: 从市场上收集的 96 个不同品牌、不

同生产厂家、不同型号的轮胎外胎样本。

前处理方法:用酒精棉擦拭样品表面,除去表面的灰尘等污物,在去离子水中超声清洗3次,每次约10 min,随后用酒精棉擦拭干净。

仪器及参数设置:采用 Nicolet 5 700 型傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific 公司),衰减全反射附件(Thermo Fisher Scientific 公司),ATR 样品槽为 Ge 晶体,探测器为氧化三甘氨酸硫酸酯(DTGS, Thermo Fisher Scientific 公司),分束器为 KBr(Thermo Fisher Scientific 公司),光谱数据处理软件 OPUS(德国 Bruker 公司)。扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} ,光谱采集范围为 $4\ 000\sim 500\text{ cm}^{-1}$,每个样本采集 3 次光谱曲线,取均值作为实验样本光谱数据,实验温度为 $(26\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 60%,实验中需注意避免 CO_2 和水分对实验结果的干扰。

实验方法:获取样本红外光谱谱图,谱图均扣除背景光谱,光谱波数的首尾部分 $400\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 噪声较大,将以上部分舍弃,选择自动基线校正和峰面积归一化操作,采用 Savitzky-Golay 算法平滑谱图。

2 结果与讨论

96 个样本的红外光谱图及其二阶导数谱图见图 1 和图 2。由图 1 可知,96 个样本的峰形,峰的走向和出峰位置基本一致,在波数为 $2\ 800\text{ cm}^{-1}$ 左右均有左低右高的尖双峰,峰的个数以及相对峰高有所区别,在波数为 $1\ 400\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 200\text{ cm}^{-1}$ 处,样本相对峰高差异较明显。不难发现,不同样本间的谱图存在交叉重叠的现象,样品间原本重叠的谱峰未能有效分离。

图 2 则呈现出许多原始谱图中被掩盖谱峰的斜率变化特征,将样本谱图间的差异更为明显表示了出来。结合图 1 和图 2 谱图特征进行分析,发现实验样本主要有丁苯橡胶、顺丁橡胶和异戊橡胶 3 种类型,同时表 1 列举了 3 种类型的出峰位置和相关基团振动归属等情况。

轮胎橡胶颗粒是高分子混合物,除生胶以外,还有硫化体系等添加成分,不同品牌和型号的轮胎橡胶颗粒,在组分和配比上会存在一定差异,当样本数量较多时,借助红外谱图直接分析不仅主观误差较大而且耗时耗力,此外成分的混杂使得谱图之间交叉混淆现象较多,无法客观实现对样品准确有效地区分检验,基于此,实验借助模式识别,开展对

样本的分类工作。

判别分析是一种十分有效的模式识别方法,近

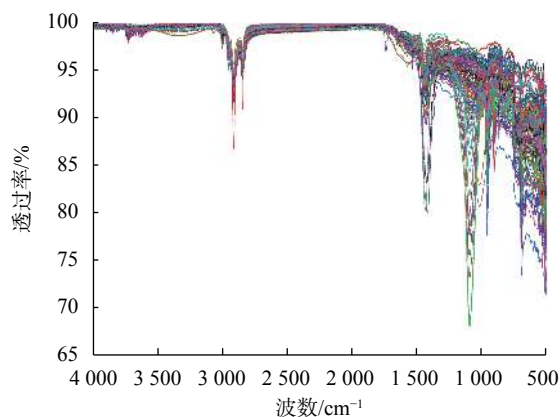


图 1 96 个样本的红外光谱图

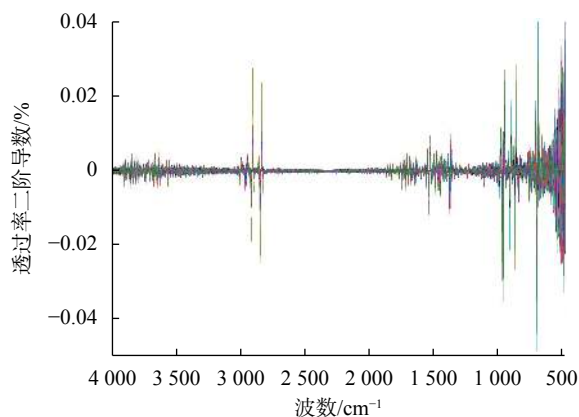


图 2 96 个样本的二阶导数红外光谱图

表 1 96 个样本的主要成分信息

种类	出峰位置/ cm^{-1}	基团振动
丁苯橡胶	2 917, 2 848	C-H(- CH_2 -)伸缩振动
	963	C=C-H(1,4加成)弯曲振动
	908	C=C-H(1,2加成)弯曲振动
	754, 697	C-H(苯环)弯曲振动
顺丁橡胶	3 004	C=C-H伸缩振动
	2 916, 2 849	C-H(- CH_2 -)伸缩振动
	1 442	C-H(- CH_2 - CH_2 -)伸缩振动
	993, 911	C=C-H(1,2加成)弯曲振动
异戊橡胶	965, 728	C=C-H(1,4加成)弯曲振动
	3 004	C=C-H伸缩振动
	2 917, 2 849	C-H(- CH_2 -)伸缩振动
	1 640	C=O(酰胺I带)伸缩振动
	1 537	N-H(酰胺II带)弯曲振动
	872	C=C-H弯曲振动

年来在测试领域均有应用。张玥等^[8]采用原子吸收光谱法和判别分析对松原市 3 大主产区 10 个产地 100 个大米样品中的 Pb 等 11 种矿物元素含量进行了测定和分析, 从而实现了松原市大米原产地的判别, 区分正确率为 100%, 实验结果理想, 这为小范围相似地域内大米溯源体系的建立提供了参考。陈海秀等^[9]采集了乙醇等典型易燃液体和卸妆水等生活常用非危险液体样品的近红外吸收光谱图, 通过判别分析建立预测模型, 实现了对训练集 98% 以上, 测试集 100% 的准确判别, 这为快速鉴别易燃液体和非易燃液体提供了借鉴。

96 个样本的原始光谱及其二阶导数光谱判别分析摘要见表 2。其中 Percentage of variance (%) 是指构建的判别函数对各样本判别结果的影响力大小。Correlation 即相关性, 表征了不同分组与判别函数 1 和 2 的相关性, 相关性越强, 则组别在此维度上的差异越大, 反之则此组别在此维度上的差异越小。Wilks' Lambda 是组内平方和与总平方和之比, 取值范围在 0~1 之间, Wilks' Lambda 值大, 表示各个组的均值基本相等, 反之表示各个组的均值不等, 组间有差异, 判别分析才有意义。Sig 即评价两个判别函数是否具有统计学意义。由表 2 可知, 原始光谱及其二阶导数光谱分别构建了两个判别函数, 且 Sig 均为 0.000 小于 0.01, 判别函数具有统计学意义。二阶导数光谱中函数 1' 和函数 2' 相关性分别为 0.995 和 0.944, 均大于原始光谱, 表明分类组别在函数 1' 和函数 2' 下相关性更强, 在函数检验中, 函数 1' 和函数 2' 的 Wilks' Lambda 分别为 0.001 和 0.108 小于原始光谱的判别函数, 表明其更符合统计学意义, 构建的判别模型区分能力更为理想。原始光谱和二阶导数光谱判别预测模型分布图见图 3 和图 4。

由图 3 和图 4 可知, 判别预测模型成功实现了对 3 种类型轮胎橡胶颗粒的区分和归类, 相比较原始谱图, 二阶导数光谱预测模型中, 3 种类型的橡胶彼此区分更为明显, 其中异戊橡胶类型的颗粒和顺丁橡胶类型的颗粒在函数 1' 判别轴上区分效果, 异戊橡胶类型的颗粒和丁苯橡胶类型的颗粒在函数 2' 判别轴上区分效果好。表 3 为 96 个样本分类结果摘要, 原始谱图预测模型中, 丁苯橡胶和顺丁橡胶均实现了 100% 准确区分, 异戊橡胶中有 1 个样

表 2 原始光谱及其二阶导数光谱判别分析摘要

Abstract	函数	方差贡献率/%	相关性	函数检验	Wilks' Lambda	显著性
原始光谱	1	65.1	0.921	1 to 2	0.038	0.000
	2	34.9	0.865	2	0.252	0.000
二阶导数光谱	1'	91.7	0.995	1 to 2	0.001	0.000
	2'	8.3	0.944	2	0.108	0.000

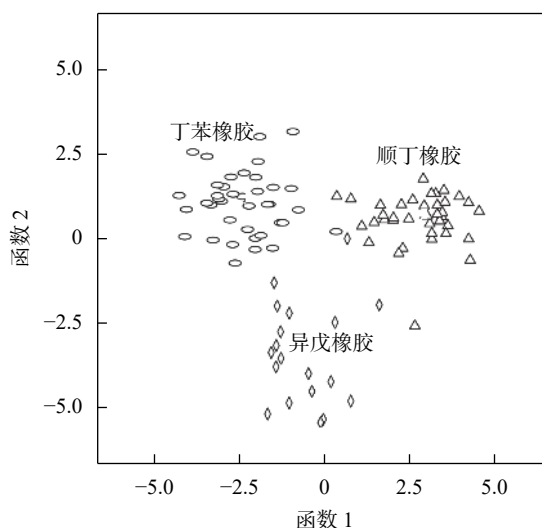


图 3 96 个样本的原始光谱预测模型分布图

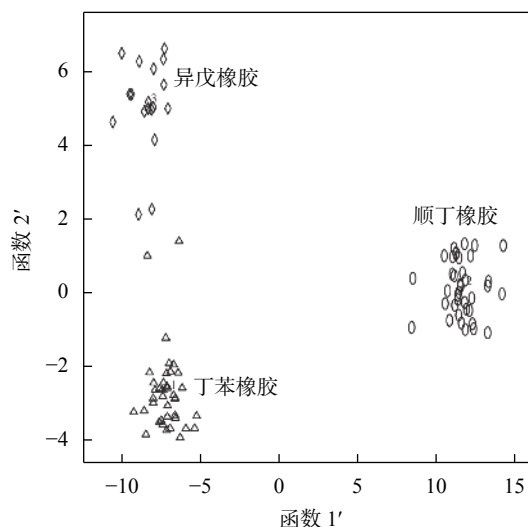


图 4 96 个样本的二阶导数光谱预测模型分布图

本误判为丁苯橡胶, 2 个样本误判为顺丁橡胶。二阶导数预测模型中, 各类型样本均实现了 100% 的准确区分。结合表 3 可知, 原始谱图预测模型分类准确率为 95.83%, 二阶导数预测模型分类正确率为 100%, 其区分能力更强, 二阶导数结合判别分析可有效开展对轮胎橡胶颗粒的区分鉴别, 其构建的

表3 96个样本分类结果

类型	原始光谱			二阶导数光谱		
	丁苯橡胶	顺丁橡胶	异戊橡胶	丁苯橡胶	顺丁橡胶	异戊橡胶
丁苯橡胶	38	1	0	39	0	0
顺丁橡胶	0	38	0	0	38	0
异戊橡胶	1	2	16	0	0	19
总体分类准确率/%	95.83			100.00		

分类模型分类效果更好。以品牌为单位,进一步对丁苯橡胶等3种类型的样本展开模式识别工作。

图5为3种类型样本的二阶导数光谱判别预测模型分布图。图a₁中丁苯橡胶型样本主要有佳通轮胎、三角轮胎和朝阳轮胎3种品牌,其中佳通轮胎样本和朝阳轮胎样本在b₁判别轴上区分明显,三角轮胎样本与佳通、朝阳轮胎样本在a₁判别轴上区分明显。图a₂中顺丁橡胶型样本主要有朝阳轮胎、建大轮胎和普利司通轮胎3种品牌,朝阳轮胎样本与建大轮胎样本在a₂判别轴上区分明显,普利司通轮胎样本与朝阳、建大轮胎样本在b₂判别轴上区分明显。图a₃中异戊橡胶型样本主要有朝阳轮胎、正新轮胎、佳通轮胎和玲珑轮胎4种品牌,均在a₃判别轴上区分明显。3种类型样本的二阶导数光谱判

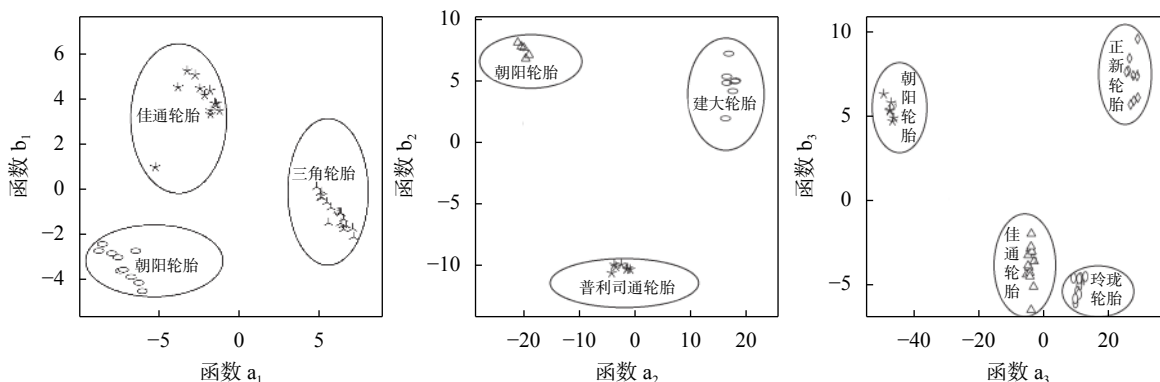


图5 3种类型样本的二阶导数光谱预测模型分布图

参考文献

- [1] COLOM X, FALIQ A, FORMELA K, et al. FTIR spectroscopic and thermogravimetric characterization of ground tire rubber devulcanized by microwave treatment[J]. *Polymer Testing*, 2016, 52: 200-208.
- [2] 聂瑞, 王世杰, 宋淑媛. 不同丙烯腈含量丁腈橡胶在海水中的动静态溶胀行为[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(11): 93-100.
- [3] 刘冬娴, 赵明明, 贺江南. 裂解气相色谱-质谱法检验汽车轮胎橡胶[J]. *合成树脂及塑料*, 2015, 32(6): 49-52.
- [4] ISAO N. Two-dimensional correlation and codistribution spectroscopy (2DCOS and 2DCDS) analyses of time-dependent ATR IR spectra of d-glucose anomers undergoing mutarotation process in water[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 197: 4-9.
- [5] 王颖, 王伟华. 二阶导数红外光谱结合主成分分析鉴别食用油[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(10): 105-106.

(下转第83页)

别预测模型均实现了样本品牌间100%的区分和归类,实验结果理想^[10-12]。

3 结束语

本实验利用红外光谱及其二阶导数光谱检测与判别分析对轮胎橡胶颗粒进行了准确的识别与分类,不仅实现了量少、快速和无损检验的目的,而且借助数学模型展开模式识别,实现了对轮胎橡胶颗粒更为合理和有效地鉴别。原始谱图预测模型分类准确率为95.83%,二阶导数预测模型分类正确率为100%,其区分能力更强,二阶导数结合判别分析可有效开展对轮胎橡胶颗粒的区分鉴别,其构建的分类模型分类效果更好,以品牌为单位构判别模型,得出3种类型样本的分类准确率均为100%,实验结果理想,避免了传统鉴定方法中主观判断的干扰和低效率的情况,也为其他物证的分类识别提供了一种新的思路和参考。后期将针对性收集相关样本,同时考虑各个类别样本的内部差异,借助裂解气相色谱质谱法深究各品牌样本的化学信息,同时构建更为高效准确的分类模型,实现对各品牌之下样本的进一步细分和归属,力求达到模式识别目的,以期实现对轮胎橡胶健全的分类研究体系,为法庭科学中轮胎橡胶物证的高效准确鉴别提供一定的参考和借鉴。

耗模式下工作的快速响应需求; 在完全级蓄能模式下的每个蓄能周期提供高达 4.19 J 的能量, 能够满足节点在高功耗模式下工作的能量消耗需求; 且通过实际测试为无线振动传感器网络节点供电, 证明设计的双模组能量收集与管理电路能够驱动节点正常工作。双模组振动能量收集与管理方法是解决自供电无线振动传感器网络节点在高、低功耗模式下能量供应等待周期长或容量不足的问题的有效方法。

参考文献

- [1] 汤宝平, 黄庆卿, 邓蕾, 等. 机械设备状态监测无线传感器网络研究进展 [J]. 振动. 测试与诊断, 2014, 34(1): 1-7.
- [2] 曾超, 汤宝平, 肖鑫. 低功耗机械振动无线传感器网络节点结构设计 [J]. 振动与冲击, 2017, 36(14): 33-37.
- [3] SEAH W K G, EU Z A, TAN H P. Wireless sensor networks powered by ambient energy harvesting (WSN-heap) - survey and challenges[C]//2009 1st international conference on Wireless Communication, Vehicular Technology, Information Theory and Aerospace & Electronic Systems Technology, 2009.
- [4] 何宏, 高艳囡, 张志宏. 基于压电自供电的无线传感网络关节节点设计 [J]. 中国测试, 2016, 42(9): 67-71.
- [5] YU H, ZHOU J L, DENG L C, et al. A vibration-based MEMS piezoelectric energy harvester and power conditioning circuit[J]. *Sensors*, 2014, 14(2): 3323-3341.
- [6] KANG M G, JUNG W S, KANG C Y, et al. Recent progress on PZT based piezoelectric energy harvesting technologies[J]. *Actuators*, 2016, 5(1): 1-17.
- [7] SOIN N, SHAH T H, ANAND S C, et al. Novel "3-D Spacer" all fibre piezoelectric textiles for energy harvesting applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(5): 1670-1679.
- [8] LI H D, TIAN C, DENG Z D. Energy harvesting from low frequency applications using piezoelectric materials[J]. *Applied Physics Reviews*, 2014, 1(4): 1-20.
- [9] YANG Y W, ZHAO L Y, TANG L H, et al. Comparative study of tip cross-sections for efficient galloping energy harvesting[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(6): 064105.
- [10] DALLAGO E, BARNABEI A L, LIBERALE A, et al. An interface circuit for low-voltage low-current energy harvesting systems[J]. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2015, 30(3): 1411-1420.
- [11] 李平, 李哲愚, 文玉梅, 等. 用于低能量密度换能器的电源管理电路 [J]. 仪器仪表学报, 2017, 38(2): 378-385.
- [12] AKTAKKA E E, NAJAFI K. A micro inertial energy harvesting platform with self-supplied power management circuit for autonomous wireless sensor nodes[J]. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 2014, 49(9): 2017-2029.
- [13] 范兴明, 任小明, 张鑫. 基于自供电技术继电保护装置的电源设计 [J]. 中国测试, 2018, 44(9): 80-85.
- [14] RAMADASS Y K, CHANDRAKASAN A P. An efficient piezoelectric energy harvesting interface circuit using a bias-flip rectifier and shared inductor[J]. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 2010, 45(1): 189-204.
- [15] ZHAO J J, YOU Z. A shoe-embedded piezoelectric energy harvester for wearable sensors[J]. *Sensors*, 2014, 14(7): 12497-12510.
- [16] 张自强, 李平, 文玉梅, 等. 一种上变频自供电无线传感器电源管理电路 [J]. 电子学报, 2015, 43(7): 1407-1412.

(编辑: 商丹丹)

(上接第 64 页)

- [6] 刘艳, 司民真, 李家旺, 等. FTIR 结合聚类分析法在姜科植物物种分类及鉴别中的应用 [J]. 光散射学报, 2016, 28(3): 252-258.
- [7] 张培强, 张进, 樊智楠, 等. 二阶导数傅里叶变换红外光谱鉴别植物油和地沟油 [J]. 中国油脂, 2017, 42(8): 86-88+97.
- [8] 张玥, 王朝辉, 张亚婷, 等. 基于主成分分析和判别分析的大米产地溯源 [J]. 中国粮油学报, 2016, 31(4): 1-5.
- [9] 陈海秀, 胡祯林, 张江洲. 基于近红外光谱技术的易燃液体快速鉴别 [J]. 激光杂志, 2017, 38(11): 46-49.
- [10] 林丹丽, 朱旭, 查刘生. 裂解气相色谱-质谱法研究双酚 A 型聚砜的热裂解机理 [J]. 中国测试, 2017, 43(7): 49-53.
- [11] JOHN A. Pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry identification of poly(butadiene-acrylonitrile) rubbers[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2000, 55(2): 135-150.
- [12] SUNGSEEN C, HYUKMIN K. Analytical method for determination of butadiene and styrene contents of styrene-butadiene rubber vulcanizates without pretreatment using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Polymer Testing*, 2014, 38: 87-90.

(编辑: 徐柳)