

# 老化对环氧化天然橡胶分子结构及性能的影响

钱红莲\* 王平粤 陈 鹰

(农业部天然橡胶加工重点开放实验室,中国热带农业科学院农产品加工研究所 湛江 524001)

关键词 环氧化天然橡胶,老化,结构,分子量,性能

中图分类号 O631.2;TQ332.5

文献标识码 A

文章编号 1000-0518(2005)10-1152-03

经化学改性而得到的环氧化天然橡胶(ENR)具有高的气密性、耐油性<sup>[1,2]</sup>。Roys等<sup>[3]</sup>的研究表明,ENR在常温下长期贮存时,因分子内和分子间交联而发生老化。Poh等<sup>[4]</sup>认为,ENR的热氧老化既在碳-碳双键上进行,也在环氧键上进行,是一自动催化过程。李思东等<sup>[5]</sup>对ENR胶乳膜的研究表明,ENR的热氧老化和在真空中的老化均为自动催化氧化,主要在环氧键上进行。但对不同老化条件导致ENR分子量及其分布和物理性能的变化以及它们之间关系的研究目前报导尚少。

本工作用红外光谱(FTIR)分析了不同老化条件下(热老化和热氧老化)ENR的分子结构,用凝胶渗透色谱(GPC)测试了分子量及其分布,用橡胶加工分析仪(RPA)测试了动态流变性能,探索了它们之间的关系。

环氧化天然橡胶(ENR)(中国热带农业科学院)环氧化程度为47.1%。

RPA2000型橡胶加工分析仪(RPA)(美国ALPHA公司)频率扫描为60℃,应变2.8%,频率0.033~33.33 Hz,应变扫描为60℃,频率0.1 Hz,应变1.4%~980%。

Spectrum GX型红外光谱仪(FTIR)(美国PERKIN ELMER公司),老化后的样品经甲苯溶胀,KBr压片,结果用差示光谱表征,差示光谱=老化后样品光谱-(老化前样品光谱×差示因子)。

凝胶渗透色谱仪(GPC)(美国Waters公司)(Styragel HT3-HT5-HT6E)色谱柱,515 HPLC Pump高效液相色谱泵,2410 Refractive Index Detector-示差检测器,996 Photodiode Array Detector-二极管阵列紫外检测器)测试温度为30℃,流动相为四氢呋喃,流速为1 mL/min。

ENR在1.3 mm滚距,常温下过滚10次后,剪成直径约为3 cm小圆片。热氧老化在130℃热空气老化烘箱中老化30 min,取出冷却至室温,热老化在RPA上进行,在应变和频率都为0条件下,130℃老化30 min,取出冷却。由于RPA模腔合模后可把空气完全排出,模腔的密封件使模腔在实验过程中完全密封,因此,可把在RPA上老化看成热老化。

## 结果与讨论

由红外谱图(图1)可见,热老化后ENR的C=C键吸收峰(835和1 660 cm<sup>-1</sup>)仅有少许衰减,环氧键吸收峰(870 cm<sup>-1</sup>)则衰减明显,这表明ENR热老化反应在环氧键和C=C键上进行,但主要在环氧键上进行。热氧老化后ENR的C=C键和环氧键吸收峰都明显衰减,表明ENR热氧老化在环氧键和C=C键上进行,但环氧键衰减程度仍大于C=C键。以上结果表明,不论在热老化还是在热氧老化条件下,ENR环氧键都比C=C键更不稳定。

GPC测试的结果列于表1。表中可见,ENR热老化后的数均分子量 $M_n$ 降低极少(约2%),重均分子量 $M_w$ 则比老化前增加了约6%。这一结果与 $M_n$ 对小分子量的分子更为敏感, $M_w$ 则对大分子量的分子更为敏感<sup>[6]</sup>有关。 $M_n$ 的微小降低表明热老化后ENR中小分子量物稍有增加,或有更小分子量物产生,应该与ENR的C=C键的裂解有关; $M_w$ 的较大增加表明大分子量物较多增加,或有更大分子量物产生,

可能的解释是 ENR 的环氧键开环后分子间产生了交联<sup>[3,7,8]</sup>。由于  $M_n$  降低和  $M_w$  的增加,分子量分布宽度系数(MWD)由老化前的 3.18 增加到 3.43。热氧老化后的 ENR 的  $M_n$  明显降低(约 26%),表明在热和氧的双重作用下,有更多的 C=C 键裂解产生更多的小分子量物。红外谱图表明,热氧老化后 ENR 环氧键吸收峰衰减程度大于 C=C 键。 $M_w$  不是增加,而是降低了约 5%,这除了因为在热氧条件下大量产生的小分子量分子对  $M_w$  计算的影响外,在热和氧的双重作用下,虽然 ENR 有更多的环氧键开环而产生更多的大分子量的分子,但分子链上的 C=C 键和交联分子间的醚键<sup>[9]</sup>发生裂解。热氧老化后 ENR 的分子量分布宽度系数 MWD 由老化前的 3.18 增加到 4.05,大于热老化后的 ENR(3.43)。

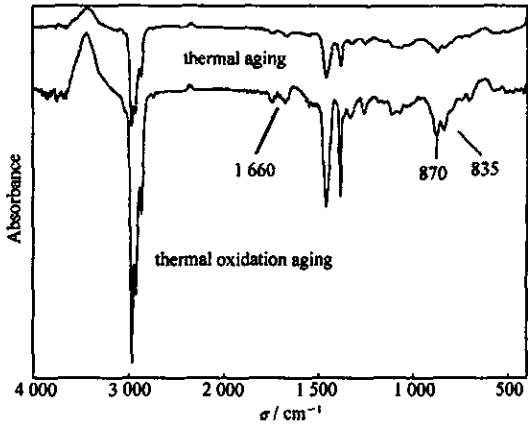


图 1 ENR 红外差示光谱  
Fig. 1 IR differential spectra of ENR

表 1 ENR 老化前后分子量及分子量分布

Table 1 Molecular weight and molecular weight distribution of ENR before and after aging

	$M_n$	$M_w$	MWD
before aging	113 000	359 000	3.18
thermal aging	111 000	381 000	3.43
thermal oxidative aging	84 000	340 000	4.05

ENR 的粘度随剪切速率的变化(图 2)表明,在低剪切速率范围内,ENR 的复数粘度  $\eta^*$  随剪切速率增加基本不变,表现为牛顿流体行为。在较高剪切速率范围内,  $\eta^*$  随剪切速率增加而降低,表现为非牛顿流体行为(假塑性流体行为)。热老化后 ENR 的复数粘度  $\eta^*$  略微降低,是  $M_n$  的略微降低所致。在高剪切速率范围内,热老化后 ENR 的  $\eta^*$  随剪切速率增加而下降的幅度增加,是  $M_w$  的增加即大分子量分子对粘度剪切变稀所致。热氧老化后 ENR 的  $\eta^*$  比老化前低得多,其随剪切速率增加而降低的幅度也小于未老化的 ENR,表明由于分子量的明显降低和分子量分布的明显变宽使热氧老化后 ENR 的流变行为发生了改变<sup>[10]</sup>。

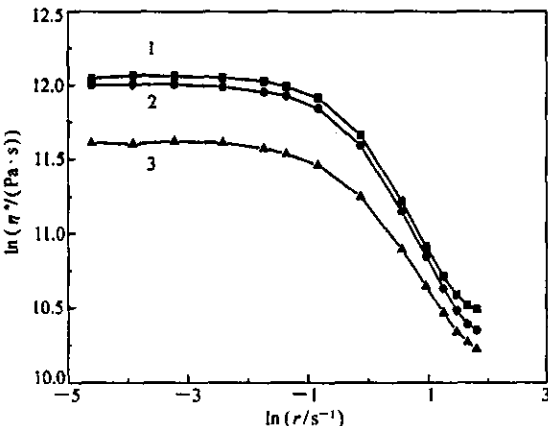


图 2 粘度随剪切速率的变化

Fig. 2 The change of  $\eta^*$  with shear rate

1. before aging ; 2. thermal aging ; 3. thermal oxidative aging

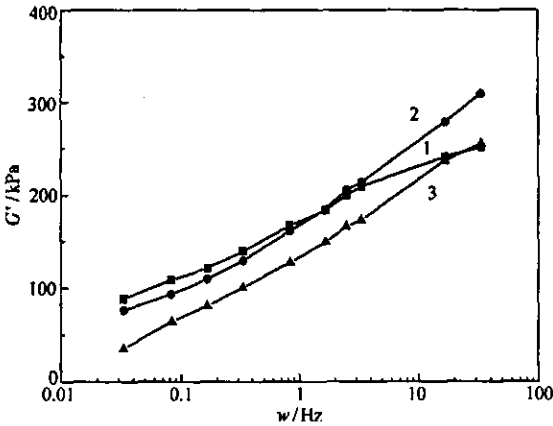


图 3 ENR 的  $G'$  的频率响应

Fig. 3 The response of  $G'$  of ENR to frequency

1. before aging ; 2. thermal aging ; 3. thermal oxidative aging

由 ENR 的  $G'$  频率响应(图 3)可以看到,在低频范围内,热老化后 ENR 的  $G'$  略有降低,这与其  $M_n$  略微降低有关。但在高频范围内热老化后 ENR 的  $G'$  则有所增大,这与其  $M_w$  的增加有关,反映了 ENR 环氧键开环后分子间交联形成的更大分子量物对高频响应的影响。热氧老化后的 ENR 的  $G'$  在低频率范

围明显低于未老化的 ENR ,是由于 C=C 键裂解造成分子量明显下降的结果。在高频区 ,热氧老化后 ENR 的  $G'$  随频率的增加而逐渐达到老化前 ENR 的  $G'$  的水平 ,可能的原因是 ,热氧老化后的 ENR 中尚有少部分未裂解的因环氧键开环后分子间交联而生成的大分子量物。

### 参 考 文 献

- 1 Baker C S L ,Gelling I R ,Newell R. *Rubber Chem Tech*[ J ] ,1985 **58**( 1 ) 67
- 2 Gelling I R. *Rubber Chem Tech*[ J ] ,1985 **58**( 1 ) 86
- 3 Roy S ,Gupta B R ,Chaki T K , *et al.* *Kautsch Gummi Kunstst*[ J ] ,1993 **46**( 4 ) 293
- 4 Poh B T ,Lee K S. *Europe Polym J* [ J ] ,1994 **30**( 1 ) 17
- 5 LI Si-Dong( 李思东 ) ,YU He-Ping( 余和平 ) ,PENG Zheng( 彭政 ) , *et al.* *Chin J Appl Chem*( 应用化学 ) [ J ] ,1999 , **16**( 2 ) 111
- 6 ZHENG Chang-Ren( 郑昌仁 ) Edited( 编 ). The Molecular Weight and Molecular Weight Distributions of High Polymers ( 高聚物分子量及其分布 ) [ M ]. Beijing( 北京 ) :Chemical Industry Press( 化学工业出版社 ) ,1986
- 7 Gelling I R ,Morrison N J. *Rubber Chem Tech*[ J ] ,1985 **58**( 2 ) 243
- 8 Roy S ,Gupta B R ,Maiti B R. *Elastom Plast*[ J ] ,1990 **22**( 4 ) 280
- 9 YU He-Ping( 余和平 ) ,LI Si-Dong( 李思东 ) ,XU Ku( 许逵 ). *Chin J Appl Chem*( 应用化学 ) [ J ] 2004 **21**( 1 ) 76
- 10 ZHOU Yan-Hao( 周彦豪 ) ,JIANG Bo( 江波 ). *China Rubber Ind*( 橡胶工业 ) [ J ] ,1980 **6** 35

## Effects of Aging on Molecular Structure and Properties of Epoxidized Natural Rubber

QIAN Hong-Lian\* , WANG Ping-Yue , CHEN Ying

( Agriculture Ministry Key Laboratory of Natural Rubber Processing ,Agriculture Product Processing Institute ,Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences ,Zhanjiang 524001 )

**Abstract** The molecular structures , molecular weights , viscosities and moduli of thermal aged and thermal oxidative aged epoxidized natural rubber( ENR ) were determined by means of FTIR , GPC and RPA. It was found that the decrease in the IR absorption intensity of the epoxy was more obvious than that of the C=C bond , and the molecular weight and the dynamic rheological behavior had changed.  $M_n$  and  $M_w$  were reduced respectively by 26% and 5% after thermal oxidative aging. After thermal aging , however ,  $M_n$  was reduced by 2% only , and  $M_w$  increased by 6% . The molecular weight distribution broadened from 3. 18 for ENR to 3. 43 for the thermal aged ENR and 4. 05 for the thermal oxidative aged ENR. The decrement of  $\eta^*$  of the thermal aged ENR with rising shear rate was larger than that of the unaged ENR , but for the thermal oxidative ENR the decrement of  $\eta^*$  was lower compared with the unaged ENR.  $G'$  of the thermal aged ENR decreased slightly and  $G'$  of the thermal oxidative aged ENR was obvious lower than that of the unaged ENR in the low frequency range. In the high frequency range ,  $G'$  of the thermal aged ENR was larger than that of the unaged ENR , and  $G'$  of the thermal oxidative ENR increased to the same level as that of the unaged ENR.

**Keywords** epoxidized natural rubber , aging , structure , molecular weight , property