

研究简报

环氧化天然橡胶凝胶溶胶的热老化性能

余和平 李思东* 许 逵

(农业部天然橡胶加工重点开放实验室, 华南热带农产品加工设计研究所 湛江 524001)

关键词 环氧化天然橡胶, 凝胶, 溶胶, 热老化, 红外差谱

中图分类号: O631.31; TQ331.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)01-0076-02

环氧化天然橡胶(ENR)是在天然橡胶(NR)大分子中引入部分环氧基团,使链段自由体积减少,密度增加,极性增大,具有优良的气密性、耐油性等特性,可用来替代丁腈橡胶、丁基橡胶等合成橡胶^[1,2]。ENR 的老化性能较差,一般认为与制备和贮存过程中环氧基团开环后分子间交联所形成的一种交联醚结构即凝胶结构有关^[3,4]。本文利用有机溶剂从 ENR 中分离出凝胶和溶胶,用示差 FTIR 光谱法研究了凝胶和溶胶的热降解行为。

甲苯和 2-戊酮(广州黄埔化学试剂公司)为分析纯。Nicolet-5DX 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 30。空气气氛, $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下分别加热 0、1、3 和 5 h,并在各时间点进行 IR 扫描,将结果用差谱表示。 $S_d = k_a S_a - k_u S_u$, 式中, S_d 为红外差谱, S_u 、 S_a 为样品老化前、后红外光谱的特征峰值; k_a 和 k_u 为样品的厚度补偿系数,由于每次实验在同一样品同一区域扫描,因此, $k_a/k_u = 1$ 。

按文献[5]方法制备 ENR,环氧化程度(摩尔分数)为 50%。将干燥后的 ENR 用甲苯浸泡 3 d,用 0.177 mm 的不锈钢滤网过滤,滤液中的溶剂挥发后所得橡胶经过减压干燥,即为溶胶;滤网上部未溶解部分再用 2-戊酮浸泡 3 d,经滤网过滤,滤网上部残留物的溶剂挥发后减压干燥,即为凝胶。溶胶和凝胶分别用少量甲苯溶胀,与 KBr 共研磨压片,待溶剂挥发后进行红外光谱分析。

结果与讨论

图 1、图 2 分别为凝胶和溶胶在 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热空气中老化的红外差谱图。从图中可以看出,凝胶和溶胶在老化 1 h 后在 3450 cm^{-1} 出现宽的吸收谱带,为羟基对称伸缩振动区。说明老化过程中凝胶和溶胶分子链上产生了羟基、羧基等基团,并随着加热时间的延长而增强。 1450 cm^{-1} 是次甲基的变形振动吸收峰,在老化过程中凝胶和溶胶的次甲基(1450 和 $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$)吸收峰一直在减弱,说明次甲基参与了反应,主要是生成了自由基。在 $1734\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ 出现的带肩峰的吸收峰为羰基的伸缩振动吸收峰,其中 1720 cm^{-1} 最先出现,其吸收在老化过程中也一直最强,为饱和醛、酮、羧酸的羰基吸收峰, 1734 cm^{-1} 为脂肪族羧酸及其酯类的羰基吸收峰。老化 1 h 后在 $1690\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ 出现的肩峰为不饱和醛酮的吸收峰。随着加热时间的延长,该吸收峰逐渐消失,而 1720 和 1734 cm^{-1} 处的吸收峰却不断加强,这可能是随着热老化程度的加深,不饱和醛酮发生氧化产生羧酸,而羧酸和醇类进一步反应生成酯类化合物。在 1168 与 1070 cm^{-1} 处出现并不断加强的吸收峰,说明老化过程形成了醚类结构。在老化过程中凝胶和溶胶的碳碳双键吸收峰(835 cm^{-1})和环氧键吸收峰(870 cm^{-1})衰减很明显。在反应前期双键吸收峰衰减的幅度大于环氧键,反应后期(3 h 后)则相反,说明在反应前期以双键破坏为主,反应后期以环氧键破坏为主。可能是因为在凝胶和溶胶的老化过程中,碳碳双键附近比较活泼的 $\alpha\text{-H}$ 受热和氧的作用,产生自由基,从而使凝胶和溶胶的老化按自动催化氧化的方式进行^[9]。而当反应进行到一定程度后,碳碳双键数量明显少于环氧键的数量,因而在热和氧的作用下,环氧键的破坏比较明显。

FTIR 分析表明,ENR 的溶胶(线型分子)和凝胶(交联分子)均存在醚类结构,但溶胶为分子内醚

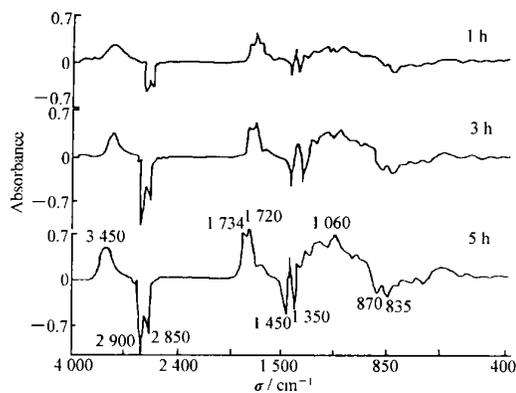


图1 ENR凝胶在145 °C不同时间老化后的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of gel being aged for different times at 145 °C

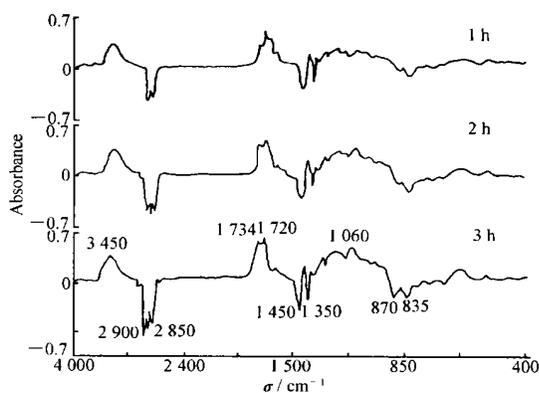


图2 ENR溶胶在145 °C不同时间老化后的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of sol being aged for different times at 145 °C

键,是同一分子链上相邻环氧基团开环后产生的羟基脱水在分子内形成的四氢呋喃结构^[4,7];凝胶为分子间醚键,是不同分子链上环氧基团开环后产生的羟基脱水形成的交联键^[3,4]。在老化过程中,它们在相应波数都出现吸收的增强或减弱,FTIR差谱特征相似,但凝胶各基团吸收峰增强和衰减的程度比溶胶相应基团吸收峰的增强与衰减都大,以3000~2800 cm⁻¹吸收峰最明显。这说明在热空气中凝胶比溶胶更易氧化降解,即凝胶热稳定性低于溶胶。可能是分子间醚键不太稳定,受热易断裂,诱导凝胶热降解和老化反应所致。由此说明ENR发生二次开环反应形成的凝胶是ENR老化性能差的原因之一。

参 考 文 献

- 1 Gelling I R. *Rubber Chem Technol*[J], 1985, **58**(1): 86
- 2 Ng S-C, Gan L H. *Eur Polym J*[J], 1981, **17**(12): 1 073
- 3 Gelling I R, Morrison N J. *Rubber Chem Technol*[J], 1985, **58**(2): 243
- 4 Roy S, Gupta B R, Maiti B R. *Elastom Plast*[J], 1990, **22**(4): 280
- 5 CHEN Ying(陈鹰). *Chin Latex Ind*(胶乳工业)[J], 1989, **2**: 16
- 6 LI Si-Dong(李思东), YU He-Ping(余和平), PENG Zheng(彭政). *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 1999, **16**(2): 111
- 7 Bac N-V, Mihailov M, Terlemezyan L. *Eur Polym J*[J], 1991, **27**(6): 557

Aging Behaviour of Gel and Sol Parts in Epoxidized Natural Rubber

YU He-Ping, LI Si-Dong*, XU Kui

(Ministry of Agriculture Key Laboratory of Natural Rubber Processing, South China Tropical Agricultural Product Processing Research Institute, Zhanjiang 524001)

Abstract The gel and sol parts in epoxidized natural rubber(ENR) were separated with toluene and 2-pentanone, respectively, and their thermal aging behaviour were studied by FTIR spectrometry. The results indicate that the carbon-carbon double bonds and the epoxy bonds in both gel and sol are destroyed successively on aging process, accompanied with the occurrence of the hydroxyl, ether, carbonyl of aldehyde and ketone groups. Along with prolonging the aging time, the aldehyde and ketone are further converted into ester structures. These changes of the functional groups demonstrate the gel is less thermostable than sol in ENR.

Keywords epoxidized natural rubber, gel, sol, thermal aging, FT-IR