

用红外差谱表征橡胶的热老化

李思东 彭 政 余和平 钟杰平 魏永才

(华南热带农产品加工设计研究所, 湛江 524001)

摘要 用傅立叶转换红外光谱(FTIR)研究了NR、环氧化天然橡胶(ENR)和氯化天然橡胶(CNR)的热老化行为。以老化前后的差减光谱表征橡胶老化过程中分子结构的动态变化,提高了灵敏度和准确性。NR与ENR的热老化同属自动催化氧化反应,产物均为羧酸、醛、酮、醚和酯等;CNR在80℃时开始脱HCl,并随老化温度的提高脱HCl的程度增大。

关键词 傅立叶转换红外光谱, 热老化, NR, 环氧化天然橡胶, 氯化天然橡胶

橡胶热老化的研究方法很多,包括热分析法、凝胶分析法、化学荧光法、气相色谱法、薄层色谱法、质谱法和红外光谱法等^[1~5],但用红外差谱法研究橡胶的热老化少见报道。采用傅立叶转换红外光谱(FTIR)差谱法,旨在克服常规红外光谱法在橡胶热老化初期产物浓度低,难于检出和热老化后期各种复杂产物谱带相互重叠干扰、难以分辨的缺点,表征橡胶在热老化过程中分子结构的动态变化结果。

1 实验

1.1 原材料

天然胶乳(NR胶乳),总固形物质量分数为0.60,中国热带农业科学院试验农场制胶厂产品;环氧化天然胶乳(ENR胶乳),总固形物质量分数为0.30,环氧化程度为45%,华南热带农产品加工设计研究所产品;氯化天然橡胶(CNR),氯的质量分数为0.64,华南热带农产品加工设计研究所产品。

1.2 试样制备

将天然胶乳和环氧化天然胶乳均匀涂覆在洁净的玻璃板上,于室温下干燥后,取下胶

膜,即得到厚度为0.01~0.03 mm的NR胶乳膜和ENR胶乳膜试样。CNR试样用氯化钾压片制成。

1.3 分析测试

用NICOLET-5DX傅立叶转换红外光谱仪进行测试,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描30次。

在试样池中安装了可控温的加热器,分别将NR和ENR试样置于试样池中,通以空气流,在145℃温度下分别加热0、2、4、5和6 h,并在各时间点进行FTIR扫描,将结果进行差减处理,即得到NR和ENR的热老化红外差谱。

将CNR试样置于试样池中,通以空气流,以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度升温,分别在25、80、250、300和360℃的温度下进行FTIR扫描,将结果进行差减处理,即得到CNR的热老化红外差谱。

1.4 差谱处理

差谱是由试样吸收光谱乘以试样厚度补偿系数与参考试样吸收光谱乘以参考试样厚度补偿系数之差计算出的,因本实验所用试样为同一试样,故厚度补偿系数均为1。

在差谱图中,如果试样无变化,则谱图将是一条平稳的基线,吸光度为0。如果试样产生了变化,则谱图不再是一条平稳的基线。吸光度大于0,表示试样有新的基团产生或

作者简介 李思东,男,1960年出生。副研究员。1982年毕业于中山大学高分子专业。主要从事NR和改性天然橡胶结构和性能方面的研究。已发表论文10余篇。

某些基团增多; 吸光度小于 0, 则表示有些基团消失或某些基团减少。

在本实验中, NR 和 ENR 的参考光谱为试样在未加热时的吸收光谱。NR 和 ENR 试样在温度为 145 °C 条件下, 加热 2, 4, 5 和 6 h 后得到的吸收光谱与未加热时的吸收光谱之差即为各自的红外差谱。

CNR 的参考光谱为试样在温度为 25 °C 时的吸收光谱。CNR 在温度为 80, 250, 300 和 360 °C 时的吸收光谱与温度为 25 °C 时的吸收光谱之差即为 CNR 试样的差谱。

2 结果与讨论

2.1 NR 的热老化

NR 在温度为 145 °C 下热空气老化 2, 4, 5 和 6 h 的红外差谱图见图 1。

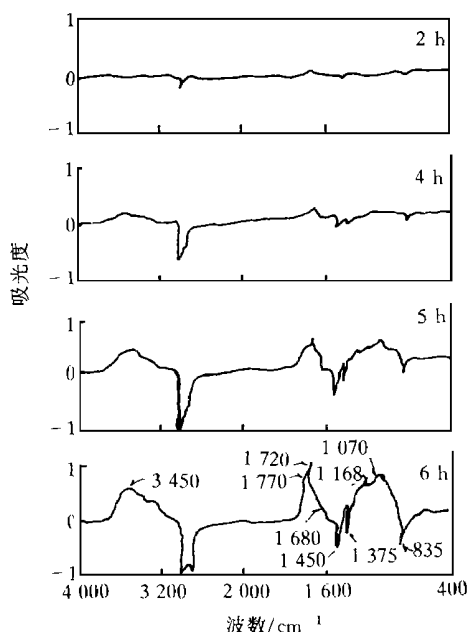


图 1 NR 热空气老化红外差谱图

从图 1 可以看出, NR 受热 4 h 后, 在波数为 3 450 cm^{-1} 处出现了一个新的宽吸收峰, 属于 O—H 对称伸缩振动区, 这说明 NR 在热老化过程中分子链上出现了羟基和羧基等基团, 并随着加热时间的延长而增多。

在 1 800 ~ 1 600 cm^{-1} 范围内出现了带

肩峰的吸收峰, 这些是羰基的伸缩振动吸收峰, 其中波数为 1 720 cm^{-1} 的吸收峰最先出现, 也一直最强, 为饱和醛、酮、酸的 C=O 吸收峰, 在波数为 1 770 cm^{-1} 处出现的肩峰为脂肪族—O—C=O 的吸收峰, 而在波数为 1 690 ~ 1 680 cm^{-1} 处出现的肩峰为不饱和醛、酮的吸收峰。随着加热时间的延长, 在 1 690 ~ 1 680 处肩峰吸收强度增大的幅度相对减弱, 而 1 720 cm^{-1} 处吸收峰的强度增大, 这可能是由于随着热老化程度的提高, 不饱和醛、酮变成饱和醛、酮或羧酸, 而羧酸和醇类再进一步反应生成酯类化合物。

波数为 835 cm^{-1} 处的吸收峰为 NR 顺式 1, 4-结构中碳-碳双键的面外变形振动吸收峰, 随着加热时间的延长, 双键吸收峰的衰减越来越强, 这说明 NR 分子链上的碳-碳双键在热老化过程中越来越少。

在波数为 1 300 ~ 1 000 cm^{-1} 区间出现的几组强的吸收峰, 是 NR 热老化时分子链上出现—C—O—的证据。

波数为 1 450 cm^{-1} 处的吸收峰是亚甲基的变形振动吸收峰, 随着加热时间的延长, 1 450 和 3 000 ~ 2 800 cm^{-1} 处的吸收峰的衰减越来越明显, 这说明亚甲基参与了反应, 主要是生成了自由基。

将波数为 1 800 ~ 1 600 cm^{-1} 范围内的谱图放大(见图 2), 以波数为 1 720 cm^{-1} 处的吸光度差值对热老化时间作图, 得到 NR 热老化动力学曲线(见图 3)。

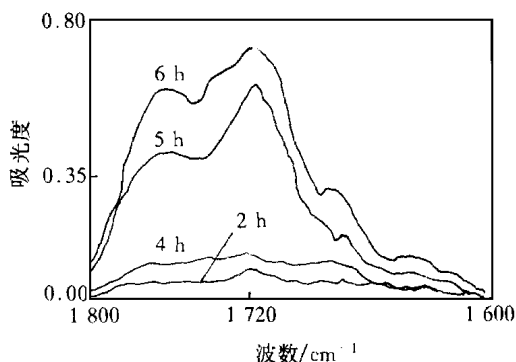


图 2 NR 热老化红外差谱放大图

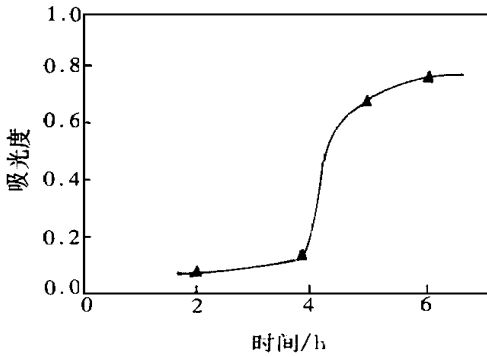


图 3 NR 热老化时间对 1720 cm^{-1} 处吸光度差值的影响

从图 3 可以看出, NR 的热老化动力学曲线为 S 型, 属自动催化氧化反应。这与文献报道一致^[6]。

2.2 ENR 的热老化

ENR 在温度为 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热空气老化 2, 4, 5 和 6 h 的红外差谱图见图 4。

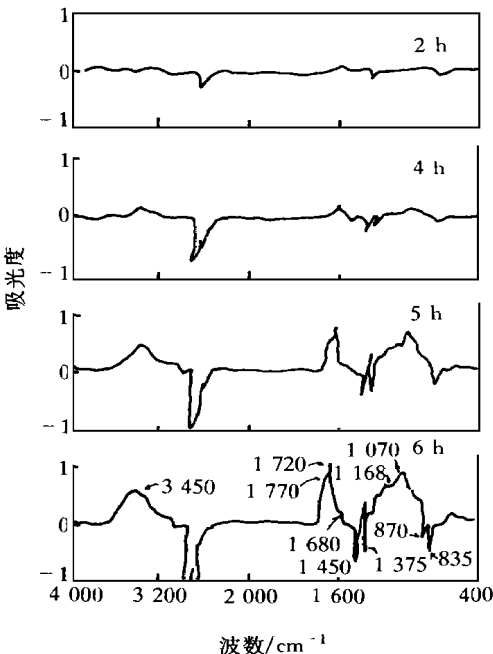


图 4 ENR 热空气老化红外差谱图

从图 4 可以看出, ENR 的热老化产物与 NR 的基本相似, 也是羧酸、酮、醛和酯等。亚甲基的吸光度(在波数为 1450 cm^{-1} 处)随着热老化时间的延长而不断减小, 也是由于亚甲基参与反应形成了自由基。与 NR 的热老化不同, ENR 的双键和环氧键都参与热老

化反应。

ENR 的碳-碳双键吸收峰(在波数为 835 cm^{-1} 处)与环氧键吸收峰(在波数为 870 cm^{-1} 处)随着热老化时间的延长而衰减。但在反应前期, 以碳-碳双键吸收峰的衰减为主; 反应后期, 以环氧键吸收峰的衰减为主, 这说明在热氧老化条件下, 双键的稳定性比环氧键的稳定性差。

将波数为 $1800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的谱图放大(见图 5), 以 1720 cm^{-1} 处吸收峰的吸光度差值对热老化时间作图, 得到 ENR 热老化动力学曲线(见图 6)。

从图 6 可以看出, 曲线为 S 型, 说明 ENR 的热老化也为自动催化氧化反应, 与 NR 的相似。

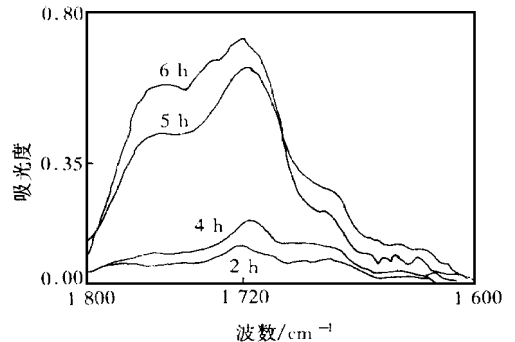


图 5 ENR 热老化红外差谱放大图

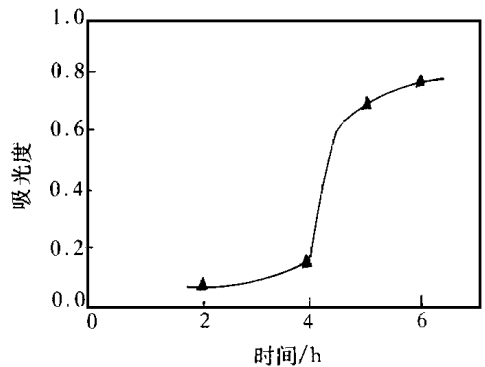


图 6 ENR 热老化时间对 1720 cm^{-1} 处吸光度差值的影响

2.3 CNR 的热老化

CNR 的热空气老化红外差谱图见图 7。

从图 7 可以看出, 当老化温度达到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$

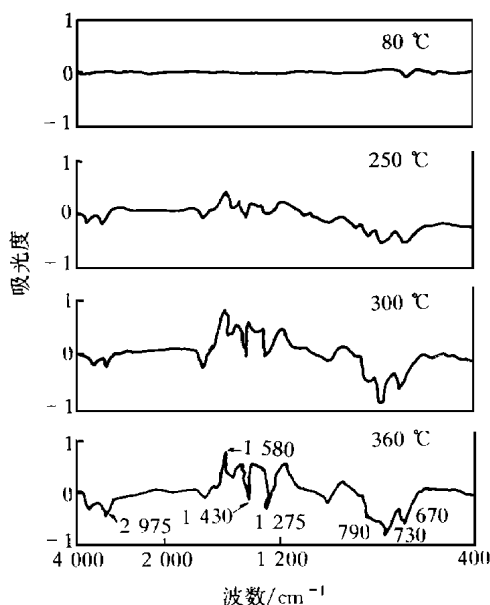


图 7 CNR 热老化红外差谱图

时,在波数为 670 cm^{-1} 处的 C—Cl 伸缩振动吸收峰开始衰减,随着温度的升高,790 和 730 cm^{-1} 处的 C—Cl 吸收峰也出现衰减,并且衰减越来越明显,这说明 CNR 分子链上的 C—Cl 是不稳定的。至于在波数为 670, 790 和 730 cm^{-1} 等处的 C—Cl 吸收峰属于何种构型还有待进一步研究。波数为 2975 cm^{-1} 处的吸收峰应为亚甲基的伸缩振动吸收峰,其对应的变形振动吸收峰在 1430 cm^{-1} 处, 1275 cm^{-1} 处的吸收峰是 C—H 的吸收峰,这些吸收峰都随温度的升高而衰减。这是因为亚甲基与 C—H 为 CNR 在老化过程中脱 HCl 反应提供了 H 原子的原因。波数为 1587 cm^{-1} 处的吸收峰在老化过程中逐渐增强,可能是 CNR 在热老化过程中形成了共轭碳-碳双键所致。

3 结论

(1)用差谱可以清晰、直观地观察到橡胶

在热老化过程中的一些细微变化,可去除杂峰和重叠峰对谱图的干扰,提高了灵敏度和准确性。

(2)NR 在 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热空气中老化 4 h 后, —OH, —C=O 和 —C—O— 增多,并且随着老化时间的延长,这些基团越来越多,而亚甲基则越来越少, NR 的老化是自动催化氧化反应。

(3)ENR 在 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热空气中老化时,产生羧酸、醛、酮和酯等,反应前期碳-碳双键的破坏占优势,反应后期以环氧键减少为主, ENR 的热老化也是自动催化氧化反应。

(4)CNR 在老化温度达到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, C—Cl 和 C—H 开始断裂,发生脱 HCl 反应,并随着老化温度的提高而增加。

参考文献

- 1 Roy S, Gupta B R. Studied on the ageing behaviour of gum epoxidized natural rubber. Kautschuck Gummi Kunststoffe, 1993, 46(4): 293
- 2 Gelling I R, Morrison N J. Sulfur vulcanization and oxidative aging of epoxidized natural rubber. Rubber Chem. and Technol., 1985, 58(2): 243
- 3 Wong S T, Ong L M, Seremban. Storage stability of epoxyprene. Kautschuck Gummi Kunststoffe, 1992, 45(4): 284
- 4 Poh B T, Lee K S. FTIR study of thermal oxidation of ENR. European Polymer Journal, 1994, 30(1): 17
- 5 Ivan G, Jipa S, Erikl Tavaru. Thermo-oxidative behaviour of epoxidized natural rubber. Journal of Natural Rubber Research, 1993, 8(1): 31
- 6 Shelton J K. Review of basic oxidation processes in elastomers. Rubber Chem. and Technol., 1972, 30(5): 359

收稿日期 1998-03-09

Characterization of Thermal Aging Behaviour of Rubbers with FTIR Difference Spectra

Li Sidong, Peng Zheng, Yu Heping, Zhong Jieping and Wei Yongcai

(South China Tropical Agricultural Product Processing Design and Research Institute 524001)

Abstract The thermal aging behaviour of NR, ENR and CNR was studied by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The difference of the spectra before aging from those after aging was used to characterize the dynamic changes of rubber molecule structure during the thermal aging. The thermal aging of NR and ENR was a self-catalyzed reaction, and their products were carboxylic acid, aldehyde, ketone, ether and ester; CNR started to dehydrochlorinate at 80 °C and it dehydrochlorinated faster as the temperature increased.

Keywords FTIR, thermal aging, NR, ENR, CNR

“橡胶隔震支座开发研究” 通过验收鉴定

“橡胶隔震支座开发研究”项目于1998年4月28日通过了由云南省科委主持的,华中理工大学、中联橡胶(集团)公司以及省内有关专家组成的专家组的验收和鉴定。

“橡胶隔震支座开发研究”项目是云南省科委1994年12月下达的省“八五”重点攻关项目之一。总课题分为橡胶隔震支座的研制、力学性能检测、在建筑工程中的应用以及试点工程场地选择与观测4个子课题。此课题由云南省橡胶制品研究所、云南省地震工程研究院、云南省设计院和云南工业大学建筑工程学院共同承担。

专家组认为,橡胶隔震支座在建筑工程上的应用是一项具有重大价值的技术。此课题所研制的橡胶隔震支座的配方和结构设计合理、工艺可行;支座具有竖向刚度大、压缩变形小、水平剪切刚度小、水平变形能力强、阻尼比高等良好的隔震特点,可以满足结构物对橡胶隔震支座的性能要求;研制的隔震支座力学性能检测装置、制定的试验方案和建立的试验数据整理分析及计算方法实用可行;将未来10年云南可能发生强震的地区作为“试点工程”地区,可使“试点工程”具有较大的地震检验概率;通过对“试点工程”地脉

动观测结果的对比分析,表明采用橡胶隔震支座楼房的优势频率要小;课题拟定的“橡胶隔震支座建筑设计与施工暂行技术规定”、引进并开发的“建筑基础隔震结构动力分析设计程序(BIS)”,阐述了橡胶隔震支座工程设计、应用及施工中的有关问题,在全国统一规范颁发以前,是我国编制的第一套地方有关规程;通过对“试点工程”的技术经济指标分析表明,在高烈度地区采用橡胶隔震支座可提高建筑物的安全性,获得较好的综合经济效益。鉴定结果认为,该课题的成果达到了国际先进水平。

(云南省橡胶制品研究所 刘兴衡供稿)

1998年埃及中国橡胶工业新技术 展览会将于10月举行

中联橡胶(集团)总公司定于1998年10月在埃及开罗举办埃及中国橡胶工业新技术展览会。埃及是非洲工业发达的重要国家之一,但橡胶工业相对落后,橡胶产品主要依赖进口。此次拟通过举办展览,展示我国橡胶工业近年来的先进技术、设备、产品,及时地把国内的新技术、新设备、新产品介绍到国外去,为加强我国橡胶企业对外合作、增加出口提供条件。

(本刊讯)