

红外光谱法研究反式 1,4-聚异戊二烯结晶特性

张志广, 车永兴, 吉欣宇, 杜爱华*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑材料与工程重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:采用傅里叶转换红外光谱(FTIR)法研究合成反式 1,4-聚异戊二烯(TPI)的结晶特性。结果表明,TPI 红外吸收频率和吸收峰形不受门尼粘度的影响,门尼粘度[ML(3+4)100 °C]为 30 的 TPI 结晶含量大于门尼粘度为 65 和 84 的试样;与浇注薄膜相比,热压薄膜 FTIR 曲线上 843 和 980 cm^{-1} 两侧各出现了两个肩峰,而 890 cm^{-1} 处结晶峰消失;热压薄膜试样在 45 °C 冷却后,其 FTIR 曲线上出现 863 cm^{-1} 处的弱 α 晶体吸收峰,而 0 °C 冷却试样未出现;拉伸后的 TPI 试样 FTIR 曲线在 863 cm^{-1} 处出现了结晶吸收峰。

关键词:反式 1,4-聚异戊二烯;结晶性;薄膜;红外光谱

中图分类号:TQ333.3;O657.33

文献标志码:B

文章编号:1000-890X(2012)01-0047-04

合成反式 1,4-聚异戊二烯(TPI)表现出的优异性能早已引起研究者的广泛关注。大量试验证明,少量 TPI 与天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)或顺丁橡胶(BR)并用,可在保证胶料各项物理性能的基础上,明显改善胶料的动态性能。TPI 良好的动态性能可能与其结晶性能有关,因此对纯 TPI 结晶性的探讨有重要意义。

早期对 TPI 结晶性的研究集中于杜仲胶或古塔波胶。V. N. Nikitin 等^[1]利用红外光谱法对古塔波胶的结晶特性进行了研究,证实古塔波胶的两种晶型之间可以相互转换;对于比植物生胶可控性更高的合成 TPI,J. R. Xu 等^[2]展示了 TPI 晶体的 SEM 照片;曹莲亿等^[3]采用红外光谱法研究了反式聚异戊二烯的 α 和 β 两种晶体在低温和从室温到 75 °C 升温过程中结构的变化;P. Boochathum 等^[4]对 TPI/NR 并用胶的结晶特性和性能进行了研究;付丙秀等^[5]研究了不同 TPI 用量下 TPI/NR 并用胶的微观结构;X. H. Sun 等^[6]研究了 TPI 和氨基甲酸乙酯嵌段共聚物中 TPI 软段的结晶行为和形貌。但这些研究没有给出纯 TPI 足够的结晶信息。

基金项目:山东省教育厅资助项目(BS2009CL024);国家自然科学基金资助项目(51073085)

作者简介:张志广(1984—),男,河北石家庄人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料改性与应用研究。

* 通信联系人

本工作选用合成的纯 TPI,采用红外光谱法从不同角度对其结晶性进行表征,以期对 TPI 的进一步研究和应用提供更多的基础信息。

1 实验

1.1 试验材料

TPI,反式 1,4-结构摩尔分数大于 0.98,门尼粘度[ML(3+4)100 °C]为 30,65 和 84,青岛科大方泰材料工程有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

769YP-15A 型粉末压片机,天津市科器高新技术公司产品;VERTEX-70 型傅里叶转换红外光谱(FTIR)分析仪,德国耐驰公司产品。

1.3 试样制备

(1)热压薄膜。称取 TPI 粉料 3~4 mg,夹于两片铝箔之间,放在 120 °C 粉末压片机上,加压到 10 MPa,2 min 后卸去压力,不同温度下冷却制得热压薄膜。

(2)浇注薄膜。在两只 10 mL 的容量瓶中分别准确量取 10.00 mL 苯,加入 0.1 g TPI 粉末,一只置于 50 °C 的鼓风干燥箱恒温 15 min,然后室温冷却,另一只在室温下摇匀使 TPI 溶解;将所得溶液均匀浇注在溴化钾盐窗上,得浇注薄膜。

(3)拉伸试样。将纯 TPI 于 120 °C、10 MPa 下模压成厚度为 1 mm 的试片,裁成哑铃形试样,冷却后分别拉伸至原试样长度的 2.0 和 2.5 倍,

得拉伸试样。

1.4 测试分析

薄膜试样进行 FTIR 吸收测试,拉伸试样进行 FTIR 全反射测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度对 TPI 薄膜红外光谱特性的影响

不同门尼粘度 TPI 热压薄膜的红外吸收光谱如图 1 所示。

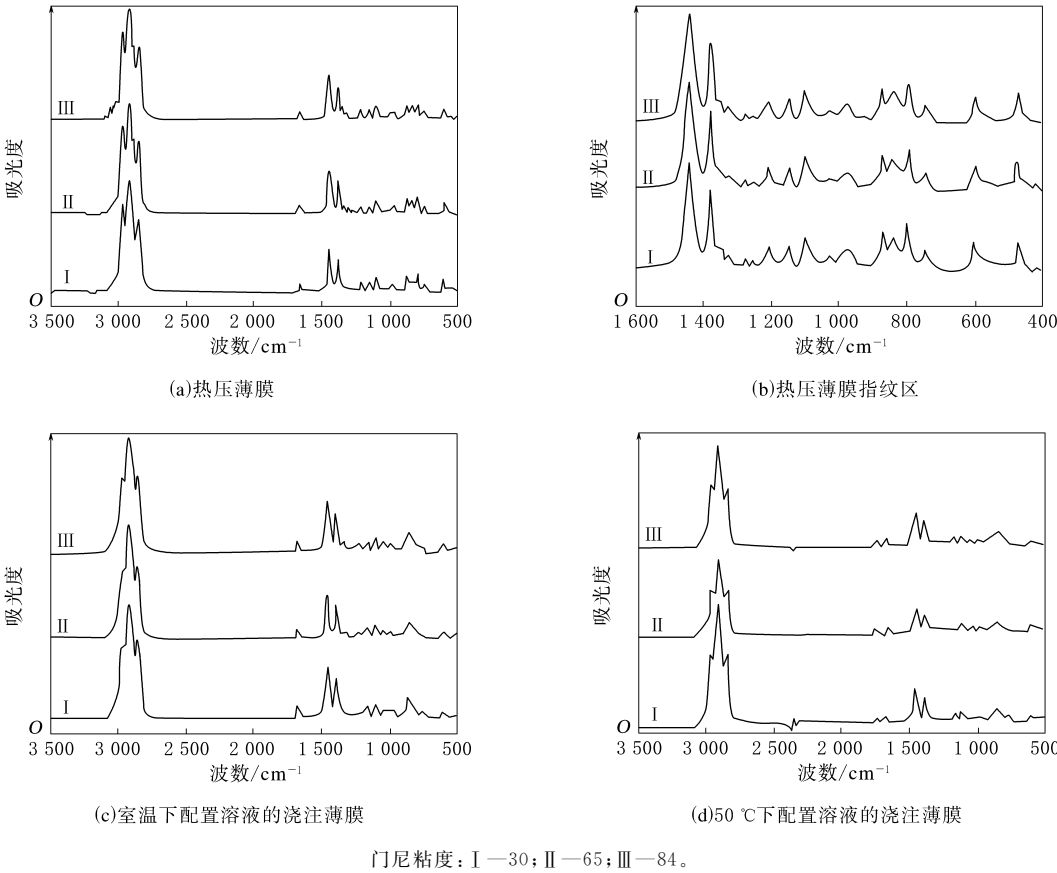


图 1 不同门尼粘度 TPI 热压和浇注薄膜的红外吸收光谱

由图 1 可以看出,不同门尼粘度 TPI 各吸收峰的吸收频率几乎相同,峰型没有差别,即门尼粘度不会对吸收频率产生影响。以热压薄膜为例[图 1(b)],在红外光谱的指纹区,出现了 1 212, 1 035,876,797,602 和 474 cm^{-1} 处的结晶吸收峰。以 1 664 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰面积为基准,分别计算出各个结晶吸收峰面积(A_i)与 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰面积(A_0)的比值,以表征结晶含量。不同

门尼粘度试样的计算结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,门尼粘度为 30 的试样结晶含量最大,门尼粘度为 65 和 84 的试样晶体含量相差不大。这是由于门尼粘度为 30 的试样分子链相对较短,分子运动能力较强,容易进行有序排列形成晶体,因此晶体含量较高。

2.2 制样方法对 TPI 薄膜红外光谱特性的影响

制样方法对相同门尼粘度的 TPI 红外吸收

表 1 TPI 热压薄膜红外吸收光谱曲线的 A_i/A_0

门尼粘度 [ML(3+4)100 °C]	波数/ cm^{-1}						总计
	1 212	1 035	876	797	602	474	
30	0.963 7	0.250 7	0.697 2	0.997 2	2.225 7	1.247 9	6.382 4
65	0.897 0	0.255 6	0.554 8	0.832 4	1.918 2	1.151 2	5.609 2
84	0.897 2	0.259 1	0.557 6	0.828 3	1.820 9	1.240 3	5.603 4

光谱指纹区的影响如图 2 所示。

由图 2 可以看出,热压薄膜法和浇注薄膜法制得试样的红外光谱在指纹区有很大区别,最明显的不同是,热压薄膜谱线在 843 cm^{-1} 两侧各出现一个尖锐的吸收峰,即 876 和 797 cm^{-1} 处的 2 个吸收峰,而浇注薄膜谱线上没有这 2 个吸收峰;与这一现象类似的是,热压薄膜谱线在 980 cm^{-1} 两侧也出现了 996 和 963 cm^{-1} 两个微小的肩峰,而浇注薄膜谱线只在 980 cm^{-1} 处出现一个单峰。分析认为,在 TPI 粉末熔融状态下,将其加压到 10 MPa ,使得 TPI 分子链发生取向结晶,因此出现了 $996, 963, 876$ 和 797 cm^{-1} 处的 4 个结晶肩峰;而采用浇注薄膜法制取试样时,没有压力的影响,结晶时分子链按照自身的运动规则自由取向,不会产生由压力引起的取向结晶。

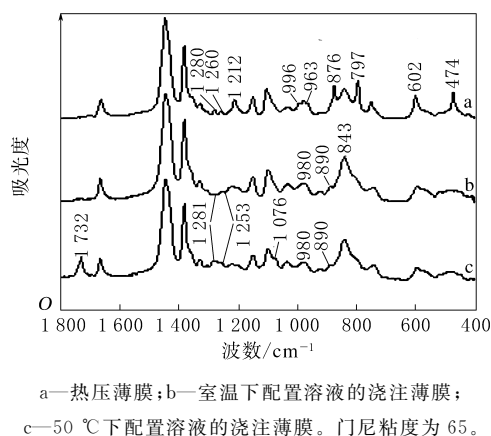


图 2 不同制样方法所得 TPI 薄膜红外吸收光谱指纹区

其次, 3 个红外光谱虽然都在 602 和 474 cm^{-1} 处出现了结晶吸收峰, 但浇注薄膜的这两个结晶峰是隆起的钝化峰, 而热压薄膜的这两个结晶峰要尖锐得多。分析认为, 这同样是由压力引起的, 与浇注薄膜试样相比, 熔融的 TPI 在 10 MPa 的压力下结晶更加完善, 红外光谱上结晶峰就显得尖锐。另一个差别是在 890 cm^{-1} 处, 浇注薄膜谱线出现了一个微弱的肩峰, 而热压薄膜谱线中没有出现吸收峰, 此吸收峰为 α 晶体的吸收峰。由此说明, 在热压薄膜法制样过程中, 压力也会阻止部分晶体的形成, 另一个可能的原因是热压薄膜法制备试样时, 温差大, 结晶速率快, 分子链来不及规整排列, 结晶不完善。

此外, 在热压薄膜谱线中 1212 cm^{-1} 处有一

个明显的吸收峰, 此峰为 β -TPI 的特征吸收峰, 而浇注薄膜谱线没有, 却在 1212 cm^{-1} 两侧的 1220 和 1205 cm^{-1} 处出现了 2 个弱峰, 此为无定型 TPI 的特征吸收峰, 这 3 个吸收峰都是由 =C-H 面内弯曲振动引起的; 热压薄膜谱线在 1280 和 1260 cm^{-1} 处出现两个弱峰, 是由 α -TPI 中 $\text{-CH}_2\text{-}$ 弯曲振动引起的, 浇注薄膜谱线在 1281 和 1253 cm^{-1} 处出现两个弱峰, 是由无定型 TPI 中 $\text{-CH}_2\text{-}$ 弯曲振动引起的^[7]。

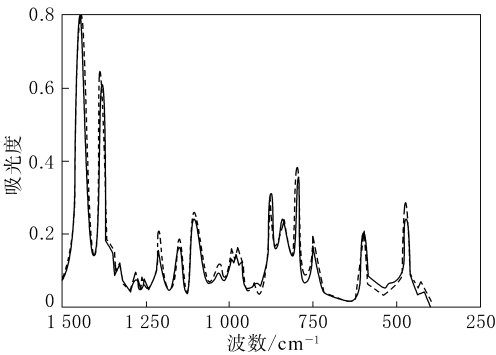
比较室温与 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下配置溶液的浇注薄膜红外光谱可以明显看出, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下配置溶液的浇注薄膜谱线在 1732 cm^{-1} 处出现了羰基峰, 说明 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下试样被氧化, 分子链分解断裂; 而其在 1076 cm^{-1} 处出现的肩峰则是由 TPI 氧化试样较短的分子链结晶所致, 但较短的分子链运动能力较强 (谱线中 1281 和 1253 cm^{-1} 处吸光度高于室温配置溶液的浇注薄膜), 其在晶格中的排列并不稳定, 因此这种晶体也极易遭到破坏。

2.3 冷却温度对 TPI 热压薄膜红外光谱的影响

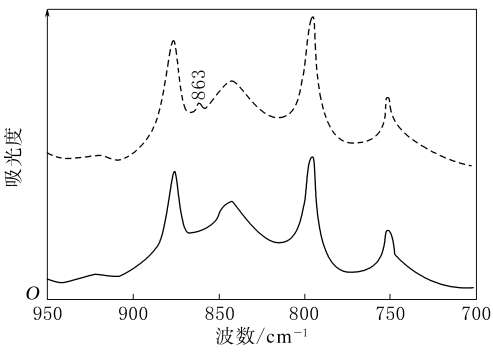
TPI 热压薄膜分别在 0 和 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷却试样的红外光谱如图 3 所示。由图 3 可以看出, 两个冷却温度下所得的红外光谱吸收峰的吸收频率基本不发生变化, 唯一不同的是 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷却试样的红外光谱上在 863 cm^{-1} 处出现一个弱吸收峰, 为 TPI 的 α 结晶峰, 而在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷却试样的红外光谱上无此峰。这是由于在 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷却, TPI 分子链段运动能力较强, 结晶较为完善, 形成了此结晶峰; 而将熔融的样品于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷却, 分子链段来不及排列到晶格中形成这一结晶吸收峰。同理, $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷却试样的结晶含量高于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷却试样。不同温度冷却试样红外光谱曲线的 A_i/A_0 见表 2。

2.4 拉伸试样的红外光谱

纯 TPI 试样拉伸前后的红外光谱如图 4 所示。由图 4 可以看出, 在 863 cm^{-1} 处, 未拉伸试样的红外光谱上没有吸收峰, 而拉伸后试样的红外光谱上有吸收峰, 此处的吸收峰为 TPI 的 α 晶体特征吸收峰。拉伸 2.0 和 2.5 倍的 TPI 红外光谱中 863 cm^{-1} 处 α 结晶吸收峰面积与 C=C 吸收峰面积的比值分别为 0.0065 和 0.0042 ; 未拉伸、拉伸 2.0 倍和拉伸 2.5 倍试样红外光谱



(a)TPI 热压薄膜的红外光谱



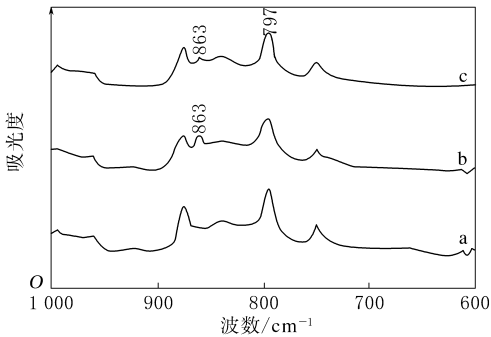
(b)TPI 热压薄膜的红外光谱指纹区

试样冷却温度/℃:——0;---45。门尼粘度为 65。

图 3 TPI 热压薄膜 0 和 45 °C 冷却试样的红外光谱

表 2 不同温度冷却试样红外光谱曲线的 A_i/A_0

冷却温度/℃	波数/cm ⁻¹						总计
	1 212	1 035	876	797	602	474	
0	0.878 6	0.262 0	0.624 1	0.909 3	1.656 3	1.227 4	5.557 7
45	0.875 0	0.286 6	0.660 6	0.918 0	1.556 9	1.358 1	5.655 2



试样拉伸倍数:a—0;b—2.0;c—2.5。

图 4 TPI 拉伸前后的红外光谱

中 797 cm^{-1} 处 β 结晶吸收峰的面积与 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰面积的比值分别为 0.095,0.072 和 0.098。这说明 TPI 试样在拉伸过程中既有晶体的生成,也伴随有结晶的破坏。

3 结论

(1)门尼粘度对 TPI 红外吸收频率和吸收峰型没有影响;门尼粘度为 30 的 TPI 结晶含量大于门尼粘度为 65 和 84 的粉料。

(2)热压薄膜与浇注薄膜的红外光谱存在明显的不同,压力既能使 TPI 产生结晶,也能抑制部分晶体的形成。

(3)45 °C 冷却热压薄膜的晶体含量大于 0 °C

冷却试样,且 45 °C 冷却试样在 863 cm^{-1} 处有 α 晶体的形成。

(4)TPI 拉伸过程中既有晶体的形成,也有晶体的破坏。

参考文献:

[1] Nikitin V N,Volchek B Z. A Study of Conformational Transformations in Gutta-percha by Infrared Spectroscopy [J]. Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii,1966,4(6):546-553.

[2] Xu J R,Woodward A E. Quantitative Investigation of the Amorphous and Crystalline Components in trans-1,4-Polyisoprene from Solution[J]. Macromolecules,1988,21(1):83-89.

[3] 曹莲亿,郝凤岭,李静怡,等. IR 光谱研究 TIR 晶体结构[J]. 弹性体,1993,3(2):34-37.

[4] Boochathum P,Chiewnawin S. Vulcanization of cis-and trans-Polyisoprene and Their Blends;Crystallization Characteristics and Properties[J]. European Polymer Journal,2001,37(3):429-434.

[5] 付丙秀,周丽玲,李晨蔚,等. TPI 用量对 TPI/NR 并用胶微观结构的影响[J]. 橡胶工业,2009,56(12):716-721.

[6] Sun X H,Ni X Y. Block Copolymer of trans-Polyisoprene and Urethane Segment;Crystallization Behavior and Morphology [J]. Journal of Applied Polymer Science,2004,94(6):2286-2294.

[7] Gavish M,Brennan P,Woodward A E. Infrared Spectral Correlations for Crystalline and Amorphous trans-1,4-Polyisoprene[J]. Macromolecules,1988,21(7):2075-2078.