

文章编号: 1000-3851(2002)05-0038-05

原位红外技术研究 天然橡胶/粘土复合材料热降解产物

敖宁建^{1,2}, 陈美², 廖远琰³, 王晨², 周慧玲², 钱红莲²

(1. 四川大学 高分子研究所, 成都 610065; 2. 农业部 天然橡胶加工重点开放实验室, 广东湛江 524001;

3. 厦门大学 化学系, 福建厦门 361000)

摘要: 将粘土经还原剂及酸处理, 再与天然胶乳共沉制备粘土胶复合材料, 用带原位样品池的傅立叶变换红外光谱仪动态研究粘土胶复合材料在不同温度下热降解气相产物。在低分解温度下, 粘土胶分解产物主要是乙烯、低分子烯烃类及含羰基化合物; 随分解温度升高, 则低分子烯烃含量减少, 较长链烯烃类生成, 并同时产生大量烷烃类分解产物。随着粘土中 Cu、Mn、Co、Fe 等金属组分含量升高, 粘土胶分解产物中含羰基氧化产物、烯烃及 CO₂ 含量增加, 说明金属组分对粘土胶降解氧化产生促进作用。

关键词: 原位红外光谱; 粘土胶复合材料; 热降解

中图分类号: TB 332 **文献标识码:** A

STUDY ON THE THERMAL DEGRADATING PRODUCTS OF NATURAL RUBBER/CLAY COMPOSITE BY MEANS OF IN-SITU INFRARED SPECTROMETRY

AO Ning-jian^{1,2}, CHEN Mei², LIAO Yuan-yan³, WANG Chen², ZHOU Hui-ling², QIAN Hong-lian²

(1. Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Key Laboratory of Natural Rubber Processing of Agriculture Ministry, Zhanjiang 524001, China;

3. Chemistry Department, Xiamen University, Xiamen 361000, China)

Abstract: After treating by reductant and inorganic acid, the clays were coagulated with natural latex to prepare natural rubber-clay composites. The composites were studied in different decomposition temperatures by using *in-situ* FTIR. In lower decomposition temperature, the decomposing gaseous products of the composites mainly were ethylene, lower molecular weight olefin and carbonyl compounds. With the increase of degradation temperature, the contents of lower molecular weight olefin reduce and more higher molecular weight olefin and alkyl compounds form. Furthermore, with the increase of the contents of the metal component in the clay, such as Co, Mn, Cu and Fe, the decomposing gaseous products contain more olefin and carbonyl compounds as well as CO₂. The metal components in the clay accelerate the oxidative degradation of natural rubber/clay composites.

Key words: *in-situ* FTIR; natural rubber/clay composite; thermal degradation

橡胶等高分子材料的热敏感问题一直是高分子材料领域科技工作者普遍关注的问题, 在热的环境下, 会极大地促进橡胶材料的氧化与降解, 从而使其性能急剧下降。已证实了存在于天然胶乳中及配合剂带入的金属离子对橡胶及其它高聚物的氧化和热降解产生促进作用^[1], 也大量地研究了橡胶在热及

其它因素作用下产生降解的机理和动力学^[2], 对橡胶等材料的防护起了积极作用。

为充分利用无机材料的刚性结合高分子材料的柔性制备高性能复合材料, 粘土已被大量用于制备粘土/聚合物纳米复合材料^[3]。由于粘土是一种天然产物, 物理化学性质复杂, 前期研究已证实了粘土中

收稿日期: 2001-02-19; 收修改稿日期: 2001-07-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(5976001); 海南省自然科学基金资助项目(59601)

作者简介: 敖宁建(1962), 男, 研究员, 博士生, 主要从事天然橡胶及其它高分子复合材料的研究。

的铜、锰、钴、铁对粘土/天然橡胶复合材料的老化性能产生不利影响^[4], 但这些金属组分含量的变化对材料的热分解产物的影响还未有介绍。

本文作者首次采用还原剂及无机酸处理的方法, 改变粘土中金属组分含量, 并制备相应的粘土胶, 用原位红外技术动态研究天然橡胶/粘土复合材料在不同温度下的降解产物, 探讨金属组分对粘土胶热降解的影响。

1 实验

1.1 原材料

粘土取自广东南华农场, 胶乳为广东前进农场天然胶乳, 分散剂、凝固剂等采用 AR 或 CP 级化学试剂, 还原剂、无机酸为市售化工产品。

1.2 试样制备

通过分散、过滤、沉降等步骤从粘土中提取原土试样, 原土试样为含干土约 20% 的水悬浮体。

将粘土原土样 A 经下列方法处理: B——加入连二亚硫酸钠, 加热、沉降、洗涤; C——加入硝酸, 加热、沉降、洗涤, 制得处理土样 B 和 C。

采用美国 SP-6 型等离子发射光谱仪测定粘土原土样及处理土样中金属组分含量。

将粘土原土样 A 和处理土样 B、C 与天然胶乳经共沉、压片、干燥等步骤制得 A、B、C 粘土胶样。

1.3 仪器与方法

采用厦门大学化学系研制的原位红外样品池配合 6DX 傅立叶红外光谱仪, 经程序升温在室温~270, 270~380, 380~500, 500~600 四个温度段分别测定粘土胶降解气相产物, 升温速率为 10 /min。温度升到某一温度段最低值后, 即将原来产生的降解产物抽除, 再进行程序升温。

2 结果与讨论

2.1 粘土中金属组成

测得这四种金属组分含量如表 1 所示。

表 1 粘土原土及处理土样金属组分含量

Table 1 The contents of metal components in clay

Clay Samples	Metal component contents /%			
	Cu	Mn	Co	Fe
A	0.0091	0.0934	0.0040	16.9317
B	0.0084	0.0374	0.0031	11.3512
C	0.0085	0.0179	0.0023	6.8170

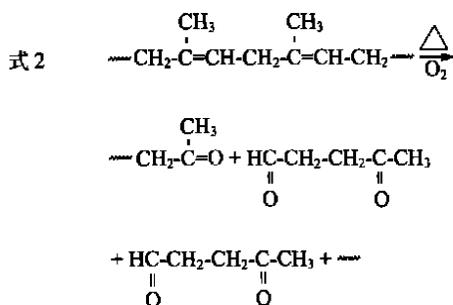
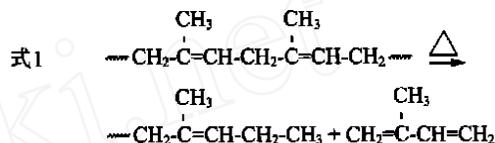
可以看到, 处理后粘土中四种金属组分都有不同程度变化, 其中 Fe、Mn 的含量下降尤为明显。

2.2 粘土中金属组分含量与粘土胶热降解的关系

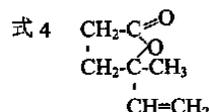
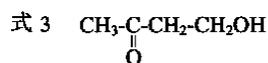
天然橡胶的热分解产物十分复杂, 包括有热解产物及氧化产物, 其热解及氧化过程可以表示为^[5]

热分解: (式 1);

热氧分解: (式 2)



因此, 分解产物包括有醛、酮、酯、烯烃、烷烃等^[6]。但不同的研究则出现不同的结果。Gross 的研究表明: 纯天然橡胶在 200 和 500~600 的分解产物在红外上都没有出现大于 1800cm⁻¹ 的吸收峰存在^[7]。Bevilacqua 发现, 分解包括乙醛、丙醛、环酯丙烯酮等多种产物^[8], Morand^[9], 则进一步证实, 除以上产物外, 还有(式 3)和(式 4)存在。



通常, NR 的红外吸收峰主要表征为 885cm⁻¹ 的 C = CH₂ 特征伸展振动, 3054cm⁻¹, 1631cm⁻¹, 966cm⁻¹, 910cm⁻¹, 837cm⁻¹ 的端烯基吸收带以及 1663cm⁻¹, 837cm⁻¹ 的双键浓度和 1449cm⁻¹, 1376cm⁻¹ 的 CH₃ 吸收带^[10]。也提出 NR 在氧化过程产生了 C = O, -OH 基团增加及双键数目减少的变化, 并证实了二烯类聚合物在热氧存在下会同时发生断链与交联^[11]。

图 1~ 图 3 为粘土原土及处理土样制备的粘土胶热降解红外光谱图。可以看到, 在较低温度段, 粘土胶降解的气相产物主要有乙烯(1588cm⁻¹), 低分子烯烃(1414cm⁻¹), CO₂(2360cm⁻¹), 少量的水

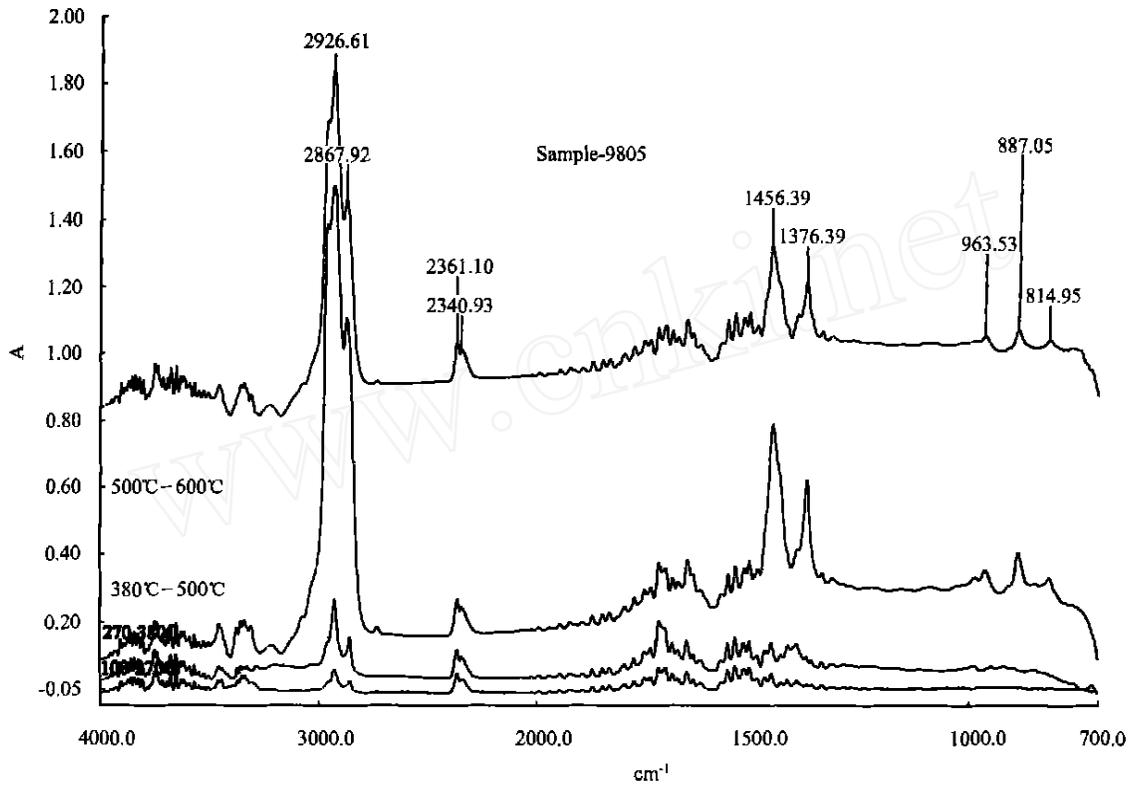


图 1 A 粘土胶热降解气相产物红外光谱图

Fig 1 FT IR spectrum of gaseous products of composite A

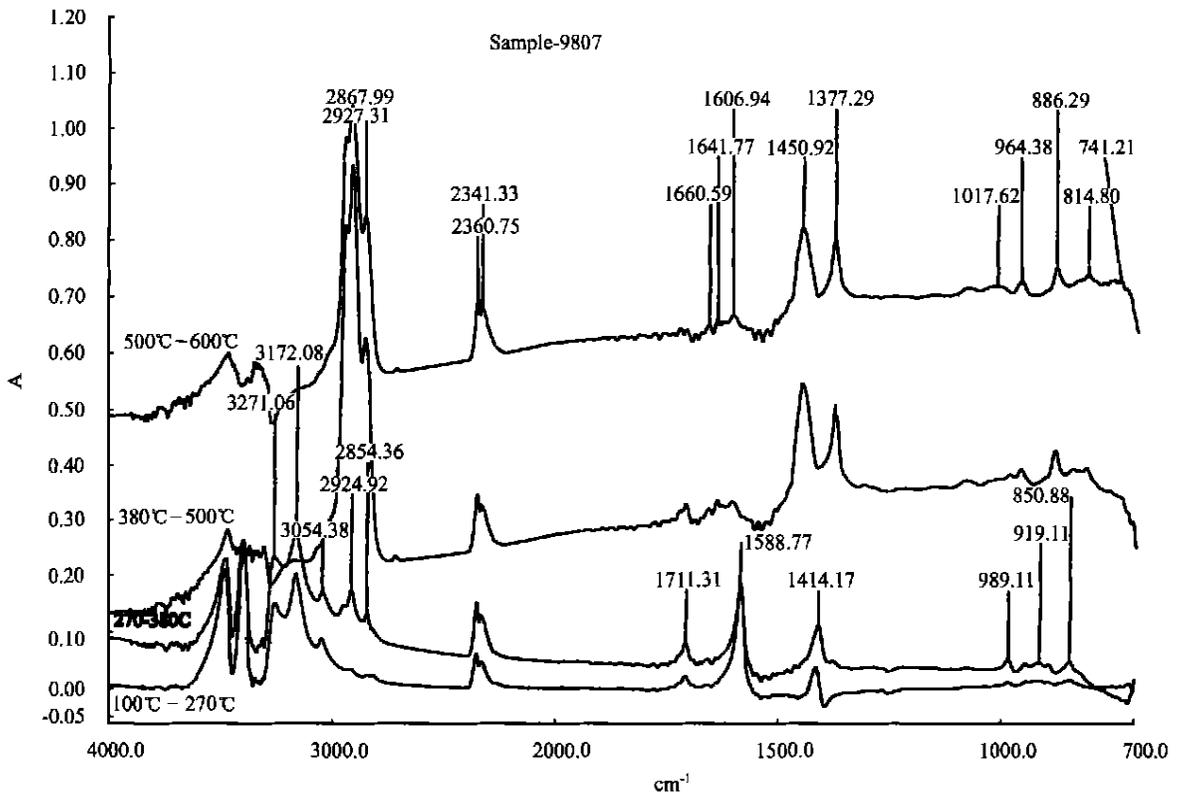


图 2 B 粘土胶热降解气相产物红外光谱图

Fig 2 FT IR spectrum of gaseous products of composite B

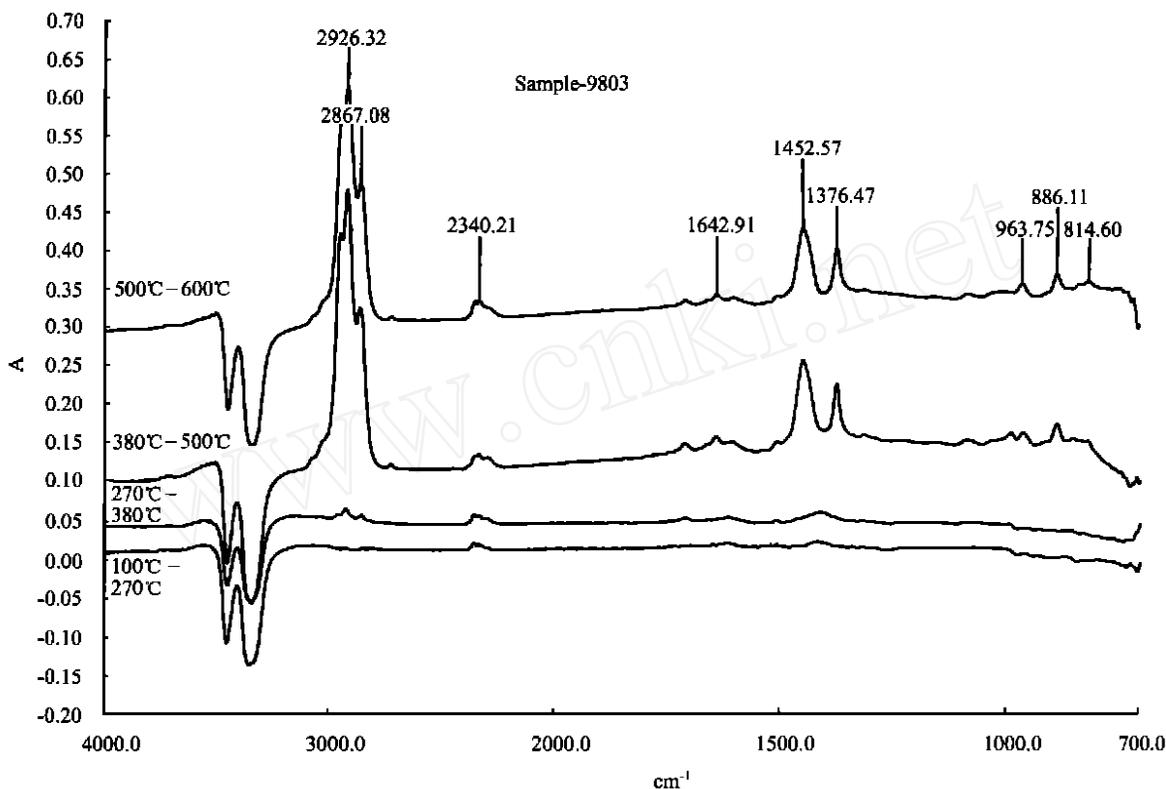


图 3 C 粘土胶热降解气相产物红外光谱图

Fig 3 FTIR spectrum of gaseous products of composite C

(3402cm^{-1}) 及少量羰基化合物(1711cm^{-1}) 和其它氧化产物。随着温度升高, 乙烯及其它低分子烯类的产生逐渐减少, 有大量的烷烃生成($2867\text{cm}^{-1} \sim 2927\text{cm}^{-1}$), 同时, 出现具有较高分子量的烯烃吸收峰(886cm^{-1} , 1377cm^{-1}), 这种现象在 $380 \sim 500$ 温度段最为明显, 到更高温度则烷烃、烯烃及氧化物含量又降低, 可以认为这时橡胶烃已基本分解完毕。同时看到, 温度升高, 在 1700cm^{-1} 位置的峰逐渐消失, 1700cm^{-1} 左右吸收峰主要是橡胶烃含羰基氧化产物^[9]。因此, 我们认为, 本作者研究中的分解产物与过去研究有较大不同, 在低温下, 分解产物包括有烯烃、烷烃及氧化产物醛、酮、酸, 同时有水生成, 由于水对氧化产物的分解作用^[12], 使产物发生变化; 在高温下, 由于橡胶很快分解出烯烃和烷烃产物, 而原位池中氧浓度低于 100 托, 氧化速度与氧压有关^[13], 产物来不及氧化, 因此, 没有氧化产物醛及含羟基化合物等的产生。所以, 随分解温度提高, 烷、烯类产物浓度升高, 而氧化产物醛、酮等的浓度降低。

进一步看到, 粘土中金属组分含量的变化, 对粘土胶热降解产物的种类并没有多大影响, 但产物的分解速率, 即产物产生的快慢以及数量都明显不同。

在金属组分含量最少的粘土 C 处理土的粘土胶中, 在较低温度(低于 380°C) 则几乎没有发生什么分解, 只产生少量 CO_2 , 到 380°C 以上, 则产生烷烃、长链烯烃及水, 但几乎没有生成氧化产物及乙烯; 而 B, A 土中, 随金属组分含量增加, 在较低温度(低于 270°C) 即生成氧化的羰基化合物和乙烯, 且烯烃分解产物量也增加, 说明粘土中金属组分含量对粘土胶热降解产生影响, 金属组分的存在使橡胶烃在受热状态下更易降解形成烯烃产物。

已经发现, 金属离子对高聚物的氧化分解产生的催化作用^[14], 金属离子不但作为生成促进氧化的初生氧的媒介物, 而且使初生氧在更有利的状态下进行氧化反应, 促进聚合物分解, 即使金属离子的浓度仅为 $5 \times 10^{-3}\% \sim 4 \times 10^{-4}\%$, 都会产生影响, 但在无氧状态下, 金属离子并不是都起到正催化的作用^[15], 而且, 金属离子的存在形式, 同样决定催化效果, 容易离子化的金属组分的影响更大^[4]。本作者研究结果进一步表明: 即使氧浓度很低, 金属离子都对粘土胶的热分解产生催化作用, 但随着温度升高, 则氧化产物变少, 羰基和羟基的吸收没有明显增加, 主要还是大量烯、烷类产生, 这主要是因为热解速度较

快, 橡胶烃未来得及氧化即产生分解, 另一方面也是由于粘土的存在, 对内层橡胶烃的氧化起到保护作用, 到底是何原因, 尚有待进一步研究。

3 结 论

(1) 与纯天然橡胶不同, 粘土胶的热降解产物包括有不同分子量烯烃、烷烃及羰基化合物等。

(2) 随热分解温度变化, 粘土胶热分解气相产物含量也不同。

(3) 即使氧浓度很低, Cu, Mn, Co, Fe 等金属组分都对粘土胶的热分解产生催化作用。金属组分促进橡胶烃分解成气相烯烃产物, 随粘土中金属组分含量的增加, 粘土胶热降解产物组成发生变化。

参考文献:

- [1] Amerongen G J V an. Oxidation and nonoxidative thermal degradation of rubber [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1956, 29: 857- 879.
- [2] Lee Lieng-Huang, Mechanisms of oxidative degradation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1966, 10 (11): 1699- 1715.
- [3] 张立群, 吴友平, 王益庆. 橡胶的纳米增强及纳米复合技术 [J]. *合成橡胶工业*, 2000, 23(2): 71- 74.
- [4] 敖宁建, 陈 鹰, 陈 美, 等. 粘土中金属组分对粘土胶老化性能的影响 [J]. *热带作物学报*, 1999, 20(3): 79- 82.
- [5] Sohma J, SaKaguchi M. Degradation and Stabilization of Polymers [M]. New York, Geusken G, ed. John Wiley and Sons Halsted Press, 1975. 688- 753.
- [6] 朱 敏. 橡胶化学与物理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 254- 260.
- [7] Gross D. Degradation of vulcanization and their identification by IR spectrometry [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1975, 48(2): 289- 295.
- [8] Bevilacqua E M. Effect of oxygen on natural rubber latex [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1965, 38(5): 1214- 1227.
- [9] Morand J L. Oxidation of polyisoprene [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1974, 47(5): 1094- 1099.
- [10] 贾红兵, 刘寿平, 张士齐, 等. 红外光谱技术在橡胶研究中的应用 [J]. *合成橡胶工业*, 1997, 20(3): 186- 189.
- [11] Pecsok R L, Painter P C. FT IR studies of the mechanism of oxidation of cis-1, 4-polybutadienes [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1976, 49(4): 1010- 1018.
- [12] Kelb V, Tkac A. Study of the reaction kinetics of aging of natural rubber by means of infrared spectrograph [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1955, 28(3): 968- 973.
- [13] Brydson J A. *Rubber Chemistry* [M]. London Applied Science Publishers, Ltd, 1978. 245- 265.
- [14] Wiles D M. Degradation and stabilization of polymers [M]. Greukens G, ed. New York: John Wiley and Sons (Halsted Press), 1975. 834- 855.
- [15] 施耐贝尔 W. 聚合物降解原理及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1988. 17- 63.