

天然橡胶的老化机理

丁玲,李志辉,杨慧,王相鹏,梁梨花,钟建永,邹友思

(厦门大学材料学院 福建 厦门 361005)

摘要:采用人工紫外光老化和自然老化2种方法对天然橡胶(NR)进行老化研究,利用傅里叶变换红外光谱、核磁共振波谱及紫外-可见光吸收光谱测试法对老化产物进行表征,探究了NR的老化机理。结果表明,天然橡胶抗紫外光老化能力较差,在紫外光下照射3 h,其分子结构即发生明显改变,而在自然老化的条件下,天然橡胶经过30 d结构才发生变化。天然橡胶的老化机理:双键 α -H最先被活化,随后发生氧化生成醛酮等氧化产物,同时双键被加成,烯氢含量减少;老化过程中,氧化降解与交联反应同时存在,老化前期以降解为主,后期产生交联。以核磁谱图为依据对烯氢的氧化百分比进行定量分析,建立了本实验条件下2种老化方程,并得出了自然老化时间与人工紫外光老化时间的关系,天然橡胶经紫外光老化7 d约相当于自然老化下3个月的老化效果。

关键词:天然橡胶;紫外光老化;自然老化;老化机理

中图分类号: TQ332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2018)05-0076-08

橡胶材料是一种具有高弹性及粘弹性的高分子材料,其中,天然橡胶(NR)凭借其优异的综合性能,被广泛用于轮胎、输送带、胶管、胶带、胶黏剂、海绵、制鞋、运动器械、电线电缆、医疗器械、飞机汽车零部件等多种橡胶制品的生产^[1],在国民经济和国防建设中占有不可或缺的重要地位。近30年来,全球天然橡胶的消费量年均增长率超过5%,消费量从1985年的435万吨增加到了2015年的1198万吨^[2,3]。在实际的储存和应用过程中,橡胶制品常处于各种环境中,会受到氧气、臭氧、紫外线、热^[4-6]以及海水^[7]等多种因素的影响,导致橡胶组成和结构的破坏,逐步失去其原有的优良性能,甚至丧失使用价值,即发生橡胶老化现象^[8]。“老化”是所有高分子材料的通病,特别是天然橡胶主链上带有不饱和键,更容易受到氧和自由基的攻击而老化,一旦发生老化将严重影响其使用价值和应用范围,甚至会造成后果惨痛的重大事故。因此,研究天然橡胶的老化失效机制一直都是高分子材料领域研究的重要课题。目前在天然橡胶研究方面,已报道的大多数是研究老化对性能的影响,而对于老化机理和微观分析方面的研究较少。探究天然橡胶的老化机理,从根本上了解天然橡胶老化的过程,对于开发防老技术,选用合适

的防老剂,提高材料防老性能,以及长寿命、高可靠性天然橡胶制品等的研发,具有十分积极的意义^[9]。

本文采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振波谱(¹H-NMR)及紫外-可见光吸收光谱测试(UV-vis)方法,对天然橡胶进行了紫外光老化和自然老化研究,探究其老化机理,并建立了人工加速老化和自然老化的时间关系,有关这方面的研究,迄今为止未见报道。

1 实验部分

1.1 原材料

天然橡胶:型号为全乳胶SCR WF,海南天然橡胶产业集团股份有限公司,符合执行标准GB/T8081-2008,外观为黄褐色固体,俗称烟胶片;氘代三氯甲烷(CDCl₃):D>99.8%、TMS:0.03%,SIGMA-ALDRICH公司生产,北京金鸥翔科贸有限公司分装。

1.2 仪器

紫外老化箱:ZWLH-5型,照射功率500 W,光照强度(3.0±0.4) mW/cm²,天津市华北实验仪器有限公司;FT-IR红外光谱仪:Nicolet Avatar iS10,美国尼高力仪器公司;核磁共振波谱仪:Bruker Avance 400 MHz,瑞士布鲁克公司;紫外-可见分光光度计:UV-

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2018.05.013

收稿日期:2017-05-02

通讯联系人:邹友思,主要从事高分子合成、表征及应用研究,E-mail: yszou@xmu.edu.cn

2550 ,日本岛津公司。

1.3 试样制备及老化试验

试样制备:裁剪 NR 制备试样,尺寸为 10 mm × 15 mm,平均厚度 4 mm。

紫外光老化:根据国家标准 GB/T3512 - 2001(热空气加速老化和耐热试验标准),将试样置于紫外老化箱中,样品与紫外灯管距离保持 25 cm,老化不同时间后取出待测。

自然老化:根据国家标准 GB/T 3511 - 2008(硫化橡胶或热塑性橡胶 耐候性)将试样置于自然条件下,直接受到太阳辐射和自然气候暴露,老化不同时间后取出待测。自然老化地点为厦门,老化时间为 4 ~ 10 月。

1.4 测试与表征

1.4.1 ¹H-NMR 测试:截取老化前后的 NR 的表面,称取 10 mg,溶于氘代三氯甲烷中进行¹H-NMR测试。

1.4.2 FT-IR 测试:用衰减全反射(ATR)技术对老化前后的 NR 样品表面进行红外测试。

1.4.3 紫外-可见光吸收光谱测试:截取紫外光老化前后的 NR 样品表面,称取 1 mg,溶于 10 mL 环己烷中进行测试。

1.5 氧化百分比的计算

老化过程中的氧化百分比(ω),用式(1)计算。

$$\omega = \frac{y - x}{y} \quad (1)$$

式中: y ——该官能团未老化前的含量; x ——该官能团老化后的含量。

2 结果与讨论

天然橡胶是一种以聚异戊二烯为主要成分的天然高分子化合物,含有 92% ~ 95% 的顺式 1,4-聚异戊二烯,分子结构如图 1 所示。老化过程可能是发生了氧化反应使主链断裂,生成了复杂的低分子含氧化合物。聚异戊二烯单元上的键能(离解能)低,是容易老化的主要原因^[10]。

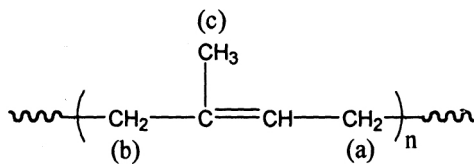


Fig. 1 Molecular structure of NR

NR 分子结构中共含有 3 种 α -H,离解能大小关系为: c (351.6 kJ/mol) > b (335.7 kJ/mol) > a (322.7 kJ/mol),其中 a 处的 α -H 离解所需能量最

小,故推测老化反应首先从此处开始。

2.1 紫外光老化

Fig. 2 是 NR 紫外老化 36 h 前后的 FT-IR 谱图。其中,未老化的 NR 的红外谱图中,3038 cm^{-1} 处为烯氢的伸缩振动峰,2960 cm^{-1} 是甲基($-\text{CH}_3$)上的 C-H 伸缩振动峰,2913 cm^{-1} 和 2851 cm^{-1} 是亚甲基($-\text{CH}_2-$)上的 C-H 伸缩振动峰;1662 cm^{-1} 是双键($\text{C}=\text{C}$)的伸缩振动峰;1445 cm^{-1} 是亚甲基($-\text{CH}_2-$)的变形振动吸收峰;842 cm^{-1} 是顺式 1,4 结构中 $=\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲振动峰。

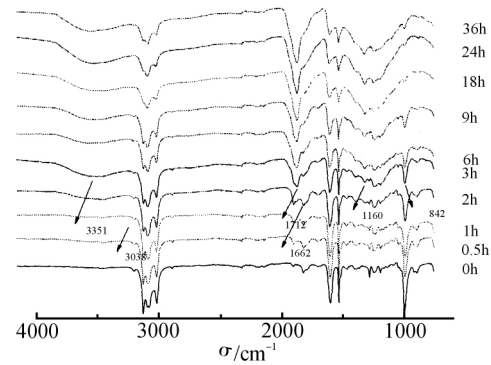


Fig. 2 FT-IR spectra of NR during 36 h UV irradiation aging

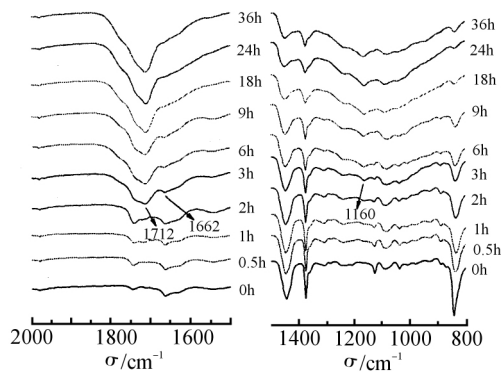


Fig. 3 FT-IR spectra of NR during 36 h UV irradiation aging (the detail view of Fig. 2)

观察 Fig. 2 和 Fig. 3 可知, NR 在紫外光老化 2 h 后,开始观察到出现了新物质的谱峰,到 3 h 谱峰明显发生变化。3351 cm^{-1} 为羟基($\text{O}-\text{H}$)的伸缩振动峰,1160 cm^{-1} 为 C-O 键的变形振动峰,说明 NR 在紫外光老化过程中发生了氧化反应,生成了醇、酸等含氧化合物;1445 cm^{-1} 处亚甲基的吸收峰不断减弱,一方面亚甲基在 UV 的作用下断链形成自由基,另一方面氧化降解也会引起亚甲基谱峰的变小;在 3038 ~ 2800 cm^{-1} 区间包括表征聚异戊二烯基本基团 $=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 的 C-H 键特征频率,随着老化时间的延长强度有所衰减,但仍然基本保持聚异戊二烯的结

构特征; 1712 ~ 1730 cm^{-1} 处为醛酮等羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动峰, 且随着老化时间延长强度不断增加, 说明在老化过程中发生了氧化反应; 3038 cm^{-1} 处烯氢的吸收峰、1662 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 双键的吸收峰以及 842 cm^{-1} 处顺式 1,4 结构中 $\text{C}-\text{H}$ 的峰均随时间减弱, 表明分子中双键含量减少, 老化 18 h 后, 烯键基本消失。

Fig. 4 是 NR 紫外老化 36 h 内前后的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。未经老化的 NR 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图的化学位移归属为: $\delta 5.14$ 处为 1,4 结构中双键的质子峰, $\delta 1.25 \sim 2.1$ 区间是甲基和亚甲基的峰, 其中 $\delta 2.06$ 处为双键 α 碳上的氢峰, $\delta 1.70$ 处为顺式 1,4 结构甲基上的质子峰。在紫外老化 36 h 的过程中, $\delta 0.85$ 和 $\delta 1.27$ 处甲基、亚甲基的峰有所增高。用老化前和老化后的 $\delta 5.14$ 处烯氢质子峰的积分面积 ($S_{\delta 5.14}$) 与 $\delta 1.70$ (甲基峰, 不易氧化, 作为参比) 处峰的积分面积 ($S_{\delta 1.70}$) 的比值进行比较, 发现经过 36 h 紫外老化后烯氢含量比 ($S_{\delta 5.14}/S_{\delta 1.70}$) 由 0 h 的 0.332 减小到 36 h 的 0.311, 利用式 (1) 计算可知经紫外老化 36 h 后双键的氧化百分比为 4.3%, 老化程度不明显, 需进一步延长紫外光老化时间并观察谱峰变化。

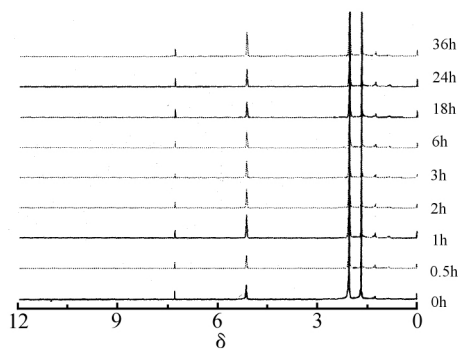


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectra of NR during 36 h UV irradiation aging

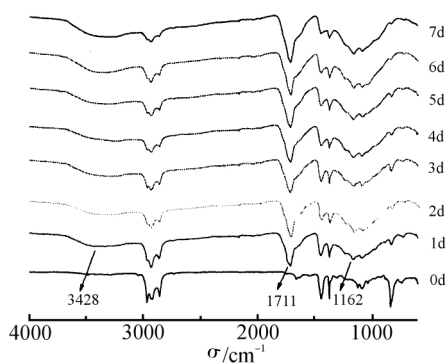


Fig. 5 FT-IR spectra of NR during 7 d UV irradiation aging

Fig. 5 是 NR 紫外老化 7 d 前后的 FT-IR 谱图。从图中可以看出老化 1 d 后 1712 ~ 1730 cm^{-1} 处羰基的

吸收峰和 1160 cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{O}$ 的吸收峰已出现且不断加强, 但变化幅度不大。从图中可以看出在紫外老化 1 d 时已有羰基化合物生成, 由于羰基力常数较大, 在红外谱图中为超强峰, 所以含量虽低仍有较高的谱峰, 导致老化前后的红外谱图发生较明显的变化。

Fig. 7 是 NR 紫外老化 0 ~ 7 d 过程中的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 相比于紫外老化 36 h 的 NR 谱图已经发生了明显改变。位于 $\delta 0.85$ 和 $\delta 1.27$ 处甲基、亚甲基的峰随老化时间延长逐渐增加, 同样将 Fig. 7 中的 $\delta 5.14$ 处烯氢质子峰的积分面积 ($S_{\delta 5.14}$) 除以 $\delta 1.70$ 处甲基峰的积分面积 ($S_{\delta 1.70}$) 得到 NR 中的烯氢含量, 再利用公式 (1) 计算其氧化百分比, 以老化时间 (d) 为横坐标对紫外老化时间作图得到 Fig. 8。

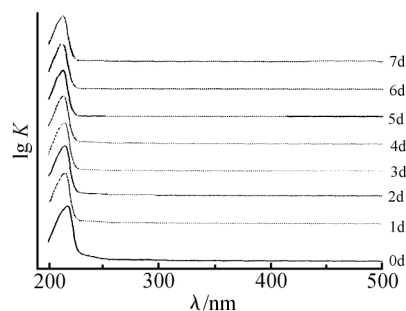


Fig. 6 UV-vis absorption spectra of NR during 7 d UV irradiation aging

Fig. 6 为 NR 紫外老化 0 ~ 7 d 的紫外-可见光吸收光谱。未经紫外光老化的 NR 有 1 个位于 219 nm 的由聚异戊二烯中双键 (λ_1) 产生的吸收峰。Fig. 6 中, 纵坐标为紫外老化时间, 横坐标为 NR 中双键 (λ_1) 的紫外-可见光吸收光谱中出现位置。从 Fig. 6 可以看出, 随着紫外老化时间的延长, NR 中双键 (λ_1) 在紫外-可见光吸收光谱的谱峰位置逐渐蓝移, 这是共轭结构减弱的证据。

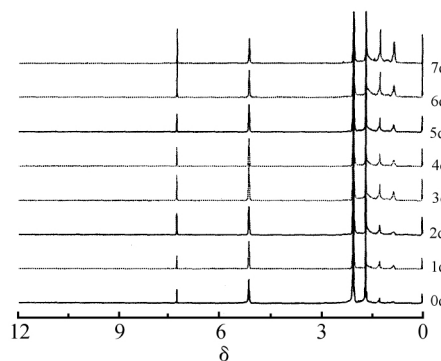


Fig. 7 $^1\text{H-NMR}$ spectra of NR during 7 d UV irradiation aging

Fig. 8 中,在紫外光老化 7 d 内氧化百分比的数据点呈 S 形,表明 NR 的紫外光老化动力学属自动催化氧化反应。对图中氧化百分比的数据点做线性拟合,得到紫外老化 7 d 内 NR 的烯氢氧化百分比随老化时间变化的标准曲线:

$$y_1 = 6.13x_1 - 5.6 \quad (2)$$

式中: x_1 ——紫外光老化时间 (d); y_1 ——紫外光老化 7 d 内 NR 的烯氢含量 ($S_{85.14}/S_{81.70}$) 利用公式 (1) 计算出的氧化百分比 (%)。

为了考察标准曲线方程 y_1 的适用性,将人工紫外光老化实际天数的烯氢氧化百分比代入标准曲线方程 (2) 中,得到人工紫外光老化计算天数,结果见 Tab. 1。

紫外光老化 7 d 时, NR 中烯氢的氧化百分比达到了 37.8%。

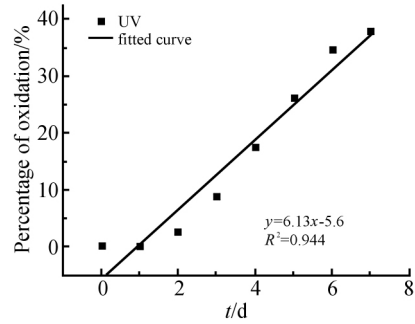


Fig. 8 UV aging curve of NR

Tab. 1 UV aging time of NR calculated by the standard curve y_1

Actual days/d	$S_{85.14}/S_{81.70}$	Percentage of oxidation/%	Calculated days/d	Absolute error/d	Relative error/%
1	0.332	0.1	0.9	-0.1	-10.0
2	0.323	2.6	1.3	-0.7	-35.0
3	0.304	8.7	2.3	-0.7	-23.3
4	0.274	17.4	3.8	-0.2	-5.0
5	0.247	25.8	5.1	0.1	2.0
6	0.217	34.6	6.5	0.5	8.3
7	0.207	37.8	7.1	0.1	1.4

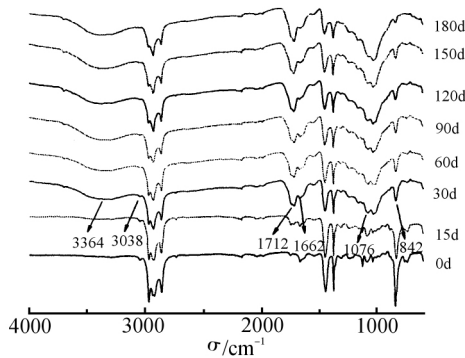


Fig. 9 FT-IR spectra of NR during 180 d natural irradiation aging

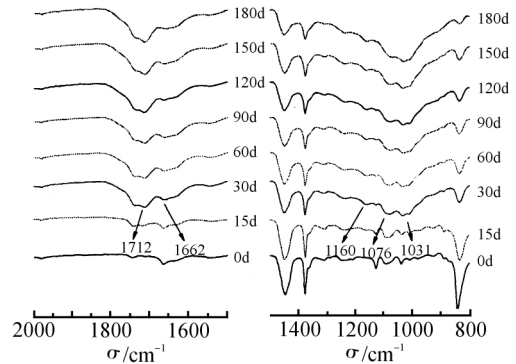


Fig. 10 FT-IR spectra of NR during 180 d natural irradiation aging (the detail view of Fig. 9)

2.2 自然老化

Fig. 9 是 NR 自然老化 180 d 前后的 FT-IR 谱图。从第 30 d 开始,谱图即发生明显变化,1712 ~ 1730 cm^{-1} 处的羰基吸收峰随老化时间延长而增加;同样,3364 cm^{-1} 处羟基吸收峰和 1160 cm^{-1} 、1076 cm^{-1} 、1031 cm^{-1} 处的 C-O 吸收峰不断增强;1662 cm^{-1} 双键吸收峰、842 cm^{-1} 处顺式-1,4 结构中 =C-H 的吸收峰以及在 3038 ~ 2800 cm^{-1} 区间 =CH-、-CH₃、-CH₂- 的吸收峰逐渐减弱。由 2 种老化方法得到的 FT-IR 可知, NR 经过自然老化与紫外光老化得到的老化产物相似。

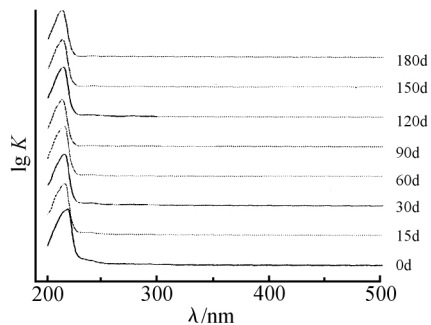


Fig. 11 UV-vis absorption spectra of NR during 180 d natural irradiation aging

Fig. 11 为 NR 自然老化 180 d 前后的紫外-可见光吸收光谱。从 Fig. 11 可以看出,与紫外老化得到的结果相似,随着老化时间的延长,NR 中双键(λ_1)在紫外-可见光吸收光谱的谱峰位置逐渐蓝移,共轭减弱。

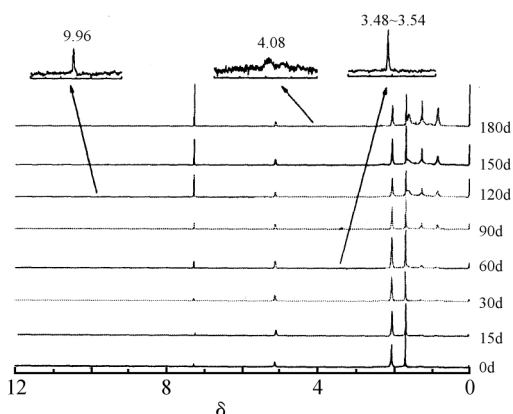


Fig. 12 $^1\text{H-NMR}$ spectra of NR during 180 d natural irradiation aging

Fig. 12 是 NR 自然老化 180 d 前后的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。 $\delta 0.85$ 和 $\delta 1.27$ 处甲基、亚甲基的峰随老化时间的延长明显增高, $\delta 5.14$ 处烯氢质子峰有所减弱,并在老化过程中检测到 $\delta 9.96$ 处的醛氢、 $\delta 3.48 \sim \delta 3.51$ 处与氧相连的碳上的氢以及 $\delta 4.08$ 处与酯基相连的碳氢峰。用 $\delta 5.14$ 处烯氢质子峰积分面积($S_{\delta 5.14}$)除以 $\delta 1.70$ 处甲基峰的积分面积($S_{\delta 1.70}$)得到 NR 中的烯氢

含量,利用公式(1)计算其氧化百分比,以老化时间(d)为横坐标对紫外老化时间作图得到Fig. 13。

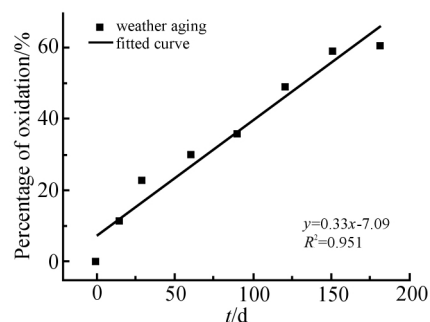


Fig. 13 Natural aging curve of NR

对 Fig. 13 中氧化百分比的数据点做线性拟合,得到自然老化 180 d 内 NR 的烯氢氧化百分比随老化时间变化的标准曲线:

$$y_2 = 0.33x_2 + 7.09 \quad (3)$$

式中: x_2 ——自然老化时间(d); y_2 ——紫外光老化 180 d 内 NR 的烯氢含量($S_{\delta 5.14}/S_{\delta 1.70}$)利用公式(1)计算出的氧化百分比(%)。

同样考察标准曲线方程 y_2 的适用性。将自然老化实际天数的烯氢氧化百分比带入标准曲线方程(3)中,得到自然老化计算天数,结果见 Tab. 2。如表所示,自然老化 90 d 时 NR 的烯氢氧化百分比为 35.9%,与紫外光老化 7 d 时相近。

Tab. 2 Natural aging time of NR calculated by the standard curve y_2

Actual days/d	$S_{\delta 5.14}/S_{\delta 1.70}$	Percentage of oxidation/%	Calculated days/d	Absolute error/d	Relative error/%
15	0.292	11.2	12.5	2.5	16.7
30	0.253	22.8	47.6	17.6	58.6
60	0.230	30.1	69.7	9.7	16.1
90	0.211	35.9	87.3	-2.7	-3.0
120	0.167	49.2	127.6	7.6	6.3
150	0.133	59.6	159.1	9.1	6.1
180	0.129	60.8	162.8	-17.2	-9.5

Tab. 3 Corresponding relations between natural aging time and UV aging time

UV aging time/d	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Weather aging/d	17.3	35.9	54.5	73.0	91.6	110.2	128.8	147.4	166.0	184.5
Percentage of oxidation/%	12.8	19.0	25.0	31.2	37.3	43.4	49.6	55.7	61.8	68.0

联立曲线方程(2)和(3),可以得到本实验条件下,自然老化时间 x_2 与紫外光老化时间 x_1 的关系:

$$x_2 = 18.58x_1 - 38.45 \quad (4)$$

Tab. 3 为利用公式(4)计算出的人工紫外光老化时间和自然老化时间的对应关系。如表中所示,通过计算方法也可得到结论:在本实验条件下,NR 经人工紫外

光老化 7 d 约相当于自然老化下 3 个月的老化程度。

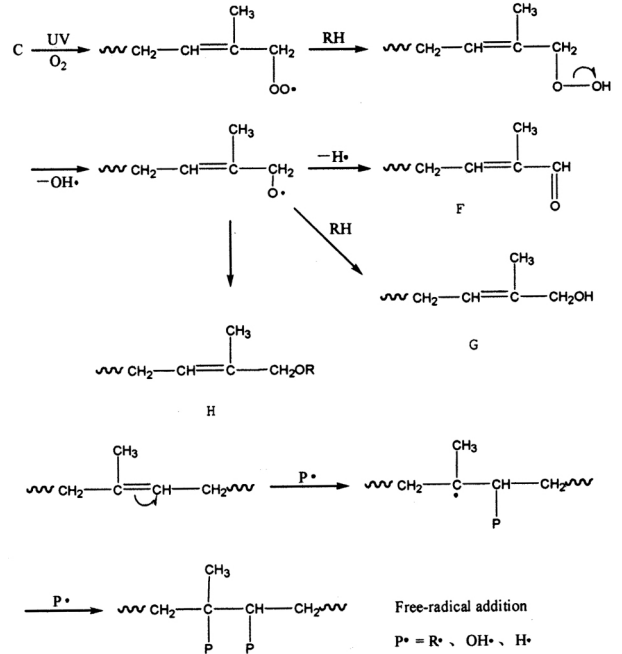
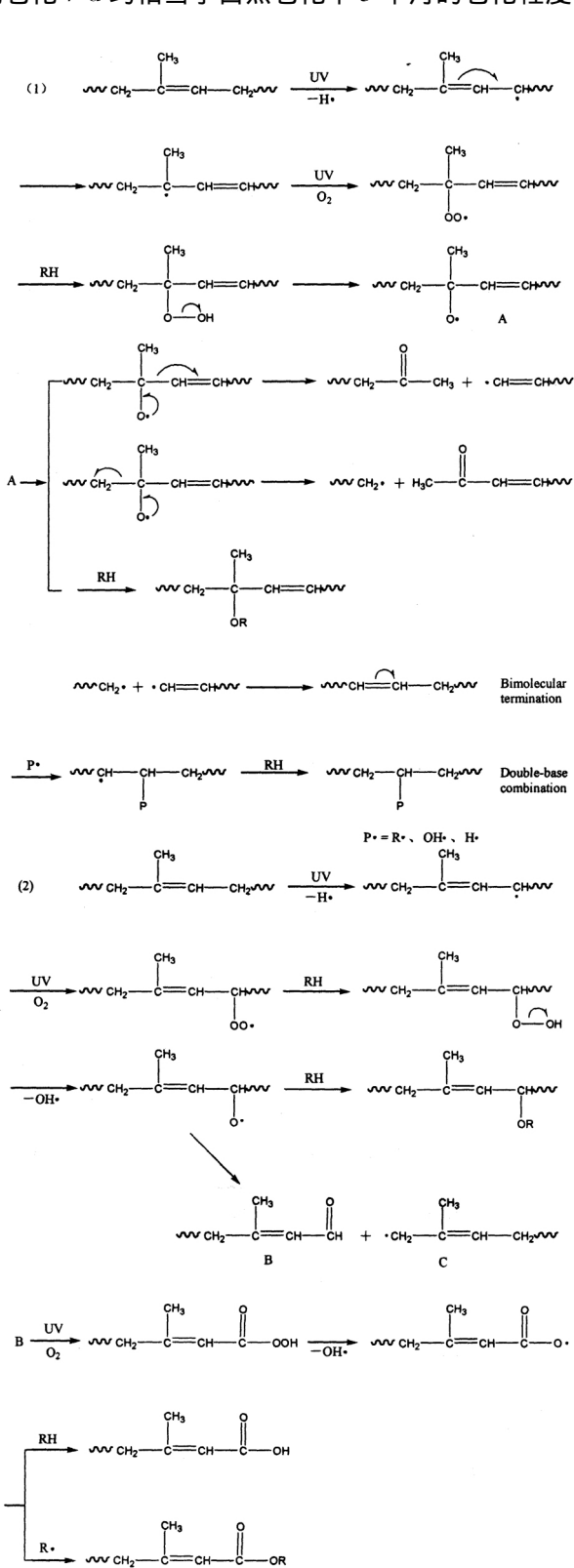


Fig. 14 Aging mechanism of NR

2.3 天然橡胶的老化机理

综上所述,天然橡胶老化过程的¹H-NMR、FT-IR吸收光谱分析均证明了在人工紫外光老化和自然老化过程中得到的产物大体相同。老化机理如 Fig. 14 所示。

老化过程为:NR在紫外光的作用下,氧化反应从α-H开始,先被氧气进攻生成氢过氧化物,再进一步反应生成醛酮,同时主链发生断链^[11,12]。断链生成的自由基或发生双基结合,或进一步被氧进攻继续氧化;在此过程中,伴随着自由基对双键的进攻,使双键被加成,烯氢含量减少。反应前期以氧化降解为主,表现为老化样品表面发粘,后期则产生交联,样品表面干燥变硬、出现裂纹。

老化过程中产物的波谱数据及出处如 Tab. 4 所示。

Tab. 4 Spectral data of aging products

Peak evidences	Assignments	Origin of the chemical structures	Corresponding legends
1710 ~ 1730 cm^{-1} ; 89.96	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \end{array}$	aldehyde B, F	Fig. 2、Fig. 5、Fig. 8、Fig. 10
3351 ~ 3428 cm^{-1}	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	carboxylic acid D	Fig. 2、Fig. 5、Fig. 8
1710 ~ 1730 cm^{-1} ; 84.08	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	ester E	Fig. 2、Fig. 5、Fig. 8、Fig. 10
83.48 ~ 3.54	-OH	alcohol G	Fig. 10
1160 cm^{-1} 、1076 cm^{-1} 、1031 cm^{-1} ; 83.48 ~ 3.54	-C-O-C-	ether H	Fig. 9、Fig. 10

3 结论

本文研究了 NR 的紫外光老化和自然老化,探索了其老化机理,得出如下结论:

(1) NR 抗紫外光老化能力较差,在紫外光下照射 2 h 分子结构即发生明显改变。在自然老化的条件下, NR 经过 30 d 结构才发生明显变化。

(2) NR 在人工紫外光和自然老化过程中,双键 α -H 键能低最先被活化,随后发生氧化生成醛酮等氧化产物,大分子链发生降解,同时双键被加成,烯氢含量减少。

(3) NR 在老化过程中,氧化降解与交联反应同时存在,老化前期以降解为主,后期逐渐产生交联。

(4) 以核磁谱图为依据对烯氢的氧化百分比进行定量分析,建立了本实验条件下 2 种老化方程: $y_1 = 6.13x_1 - 5.6$ (人工紫外光老化); $y_2 = 0.33x_2 + 7.09$ (自然老化)。联立两式得出了自然老化时间 x_2 与紫外光老化时间 x_1 的关系: $x_2 = 18.58x_1 - 38.45$, 并得出结论——人工紫外光老化 7 d 相当于自然老化 3 个月的效果。

参考文献:

- [1] 贺经纬,赵秀英,郑玮,等. 二维相关红外光谱法及标准线性固态模型对天然橡胶热氧化机理的研究[J]. 高分子学报, 2016(2): 234-241.
He J W, Zhao X Y, Zheng W, et al. Studies on thermo-oxidative aging mechanism of natural rubber by two dimensional correlation infrared spectrum method and the standard linear solid model[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(2): 234-241.
- [2] 祁栋灵,王秀全,张志扬,等. 世界天然橡胶产业现状及科技对其推动力分析[J]. 热带农业科学, 2013, 33(1): 61-66.
Qi D L, Wang X Q, Zhang Z Y, et al. Current situation of world natural rubber industry and its driving force by science and technology[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2013, 33(1): 61-66.
- [3] 陈明文. 我国天然橡胶产业发展形势与因应策略[J]. 农业经济

问题, 2016(10): 91-94.

Chen M W. The current situation and coping strategies of China's natural rubber industry[J]. Issues in Agricultural Economy, 2016(10): 91-94.

- [4] Patel M, Skinner A R, Maxwell R S. Sensitivity of condensation cured polysiloxane rubbers to sealed and open-to air thermal ageing regimes. [J]. Polym. Test., 2005, 24: 663-668.
- [5] 张北龙, 黄红海, 王永周, 等. 恒粘天然橡胶的老化特性[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(6): 24-27.
Zhang B L, Huang H H, Wang Y Z, et al. Aging characteristics of constant viscosity natural rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(6): 24-27.
- [6] Gu H S, Itoh Y. Aging behaviors of natural rubber in isolation bearings[J]. Adv. Mater. Res., 2010, 163/164/165/166/167: 3343-3347.
- [7] Gac P Y L, Arhant M, Davies P, et al. Fatigue behavior of natural rubber in marine environment: comparison between air and sea water[J]. Mater. Des., 2015, 65: 462-467.
- [8] Weng G, Huang G, Lei H, et al. Crack initiation of natural rubber under high temperature fatigue loading [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2012, 124: 4274-4280.
- [9] 余超, 文庆珍, 朱金华, 等. 特种氯丁橡胶在热空气及热海水中的老化与使用寿命预测. [J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(4): 37-39.
Yu C, Wen Q Z, Zhu J H, et al. Aging in sea water and in hot air and service life prediction of neoprene. [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(4): 37-39.
- [10] 李昂. 橡胶的老化现象及其老化机理[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(5): 56-67.
Li A. Aging phenomenon and mechanism of rubber[J]. Special Purpose Rubber Products, 2009, 30(5): 56-67.
- [11] Tomer N S, Jestin F D, Singh R P, et al. Cross-linking assessment after accelerated ageing of ethylene propylene diene monomer rubber[J]. Polym. Degrad. Stab., 2007, 92: 457-463.
- [12] Xiang K W, Wang X A, Huang G S, et al. Thermal ageing behavior of styrene-butadiene random copolymer: a study on the ageing mechanism and relaxation properties[J]. Polym. Degrad. Stab., 2007,

92: 457-463.

Aging Mechanism of Natural Rubber

Ling Ding , Zhihui Li , Hui Yang , Xiangpeng Wang , Lihua Liang , Jianyong Zhong , Youxi Zou
(College of Materials , Xiamen University , Xiamen 361005 , China)

ABSTRACT: The aging research of natural rubber(NR) was studied by UV irradiation aging and natural aging methods. The aging mechanism was studied by FT-IR , $^1\text{H-NMR}$, and UV-vis absorption spectroscopy. The results show that the ability of resistance to UV irradiation aging of NR is poor. 3 h after the irradiation of UV , the molecular structure changes sharply. 30 d after natural aging , the molecular structure of NR begins to change. The aging mechanism of NR was established: $\alpha\text{-H}$ of double bond is activated first because of the low bond energy , then generated aldehyde ketone , and the addition reaction of the double bond occurs at the same time , the content of the hydrogen on the double bond reduces. Oxidative degradation and crosslinking reaction exist at the same time , oxidative degradation is dominant at the initial ageing stage , and crosslinking reaction is dominant at the final ageing stage. Quantitative analysis for oxidation percentage of the hydrogen on the double bond was based on the analysis of $^1\text{H-NMR}$, the ageing equation was established under this experimental conditions , so did the relationship between the time of natural aging and UV aging. The aging degree of NR during 36 h UV irradiation aging is the equal to that during 3 months natural aging.

Keywords: natural rubber; UV irradiation aging; natural aging; aging mechanism

(上接第 75 页。continued from p. 75)

Hydrophobic Modification of Cellulose Surface by Cationic Latex

Futao Wang , Pingxiong Cai , Xiang Shi , Yuanfeng Pan
(School of Chemistry and Chemical Engineering , Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology , Guangxi University , Nanning 530004 , China)

ABSTRACT: The hydrophobic modification of bagasse cellulose fiber surface by the adsorption of cationic poly latex with core-shell structure prepared via two-step semi-batch emulsion polymerization was conducted in attempt to enhance the interfacial compatibility between hydrophilic fibers and the hydrophobic substrates for various applications. The results of TEM and dynamic light scattering (DLS) analysis indicate that the core-shell latex possesses a broad particles size distribution , which leads to adsorption of the latex onto fiber surface by two-stage equilibrium. The effects of pH and temperatures on the adsorption of latex for cellulose fibers were described , and the amount of adsorption decreases with increased in pH. The results of FT-IR and SEM for modified cellulose fibers prove the latex particles are adsorbed onto the surface of cellulose fibers successfully. In addition , the surface property of the modified cellulose fibers was also investigated via contact angle measurement. The contact angle of cellulose is changed from 0° to 102° , the results show that the cellulose fiber modified with the latex becomes hydrophobic , allowing the as-modified cellulose to be potential reinforcements for biocomposite. Finally , the adsorption mechanism was proposed according to the adsorption process mainly governed by electrostatic interactions , hydrogen bond , $\pi\text{-}\pi$ stack and chain entanglement.

Keywords: bagasse cellulose fibers; cationic latex; electrostatic adsorption; hydrophobic modification