

顺丁橡胶的热氧老化及其机理

梁梨花, 钟建永, 丁玲, 李志辉, 邹友思

(厦门大学材料学院 福建 厦门 361005)

摘要: 文中对顺丁橡胶进行热氧老化研究, 采用核磁共振氢谱、傅里叶变换衰减全反射红外光谱、紫外-可见光吸收光谱法 3 种谱学方法对老化产物进行表征。追踪顺丁橡胶在老化过程中化学结构的变化, 进而探究其老化机理。结果表明, 顺丁橡胶的抗热氧老化能力较差, 在 120 °C 老化 0.5 d 时, 其结构即发生明显变化, 烯烃含量明显下降, 生成醇及醛酮化合物, 老化 15 d 时顺丁橡胶双键 α -H 已反应约 97%。热氧老化反应机理为双键 α -H 先发生氧化形成过氧化羟基, 进而氧化成醇及醛酮化合物, 最终降解生成末端丙烯酸, 同时双键发生自由基加成反应。以核磁共振氢谱为依据对 α -H 的氧化百分比进行定量分析, 得出顺丁橡胶热氧老化过程的老化方程。

关键词: 顺丁橡胶; 热氧老化; 老化机理; 红外光谱; 核磁氢谱; 紫外-可见吸收光谱

中图分类号: TQ333.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-7555(2019)02-0107-05

顺丁橡胶(又称聚丁二烯橡胶)具有弹性高、耐寒、耐磨、耐曲挠和动态性能好等优点^[1], 目前主要用于轮胎、制鞋、高抗冲聚苯乙烯及 ABS 树脂的改性等领域^[2]。顺丁橡胶的结构中存在着不饱和键, 在热氧或紫外光条件下, 容易受到氧自由基的攻击, 导致其组成和结构被破坏, 从而使其性能大幅降低^[3,4]。

目前有关顺丁橡胶的老化研究大多注重于物理力学性能的变化^[5-7], 而对老化过程化学结构的变化几乎未有研究。本文以顺丁橡胶为原材料, 对其进行热氧老化研究, 采用核磁共振氢谱(¹H-NMR)、傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FT-IR), 以及紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱法侧重探究其化学结构变化及老化机理, 迄今为止利用核磁共振波谱法研究顺丁橡胶老化的方法及结果未见报道。这对于研发新型配方以及提出防护措施, 提高顺丁橡胶的贮存和使用寿命均具有重要意义。

1 实验部分

1.1 原材料

顺丁橡胶(BR ≥ 98%): 市购; 氘代氯仿(CDCl₃): D > 99.8%, TMS 为 0.03%, Sigma-Aldrich; 环己烷: 分析纯, 西陇科学股份有限公司。

1.2 实验仪器

核磁共振波谱仪: Bruker Avance 400 MHz, 德国

Bruker 公司; 红外光谱仪: Nicolet iS10, 美国尼高力仪器公司; 紫外-可见分光光度计: UV-2550, 日本岛津公司。

1.3 试样制备及老化试验

试样制备: 取 3 g 顺丁橡胶溶于盛有 30 g 环己烷的三颈烧瓶中, 通过 80 °C 加热搅拌 2 h 使其充分溶解, 冷却至室温, 定量滴在玻片上制成薄膜。放在通风橱中, 待试剂全部挥发备用, 膜厚度约 0.02 mm。

热氧老化: 根据国家标准 GB/T3512-2001 [8] (硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验) 将制成的顺丁橡胶薄膜置于电热恒温鼓风干燥箱中, 温度设置为 120 °C, 分别老化 0.5 d、1 d、2 d、3 d、5 d、7 d、10 d、15 d 后取出待测。

1.4 测试与表征

1.4.1 ATR-FT-IR 测试: 采用衰减全反射技术(Attenuated Total Reflection, ATR), 扫描次数 16 次, 扫描范围 500 ~ 4000 cm⁻¹, 直接对顺丁橡胶薄膜进行红外测试 [9]。

1.4.2 ¹H-NMR 测试: 切取约 10 mg 顺丁橡胶薄膜, 溶于 0.5 mL 氘代氯仿中, 进行核磁共振氢谱测试。

1.4.3 UV-vis 测试: 切取约 2 mg 顺丁橡胶薄膜, 溶于 10 mL 环己烷中, 进行紫外光谱测试, 扫描范围 500 ~ 190 nm, 中速, 扫描间隔 0.5 mm。

1.5 反应率的计算

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2019.0048

收稿日期: 2018-01-12

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

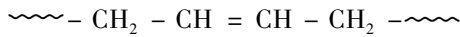
热氧老化过程中官能团反应率(ω)的计算:

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

式中: y 和 x 分别表示该官能团老化前后的含量。

2 结果与讨论

顺丁橡胶(顺-1,4-聚丁二烯, 简称为BR)的单元分子结构如下:



α -H 和烯烃均为易发生热氧老化反应的官能团, 因此反应活性较大。

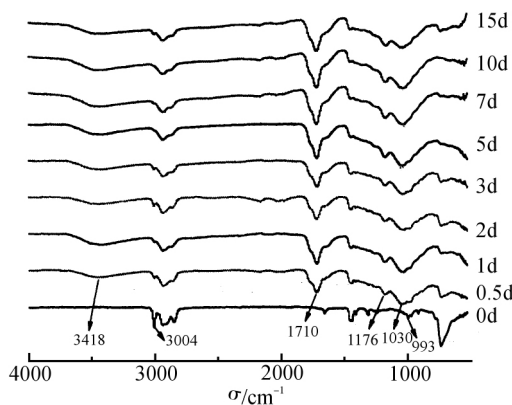


Fig. 1 FT-IR spectra of butadiene rubber during the thermal oxidative aging at 120 °C

2.1 顺丁橡胶热氧老化过程的红外光谱

Fig. 1 是顺丁橡胶老化 15 d 前后的 ATR-FT-IR

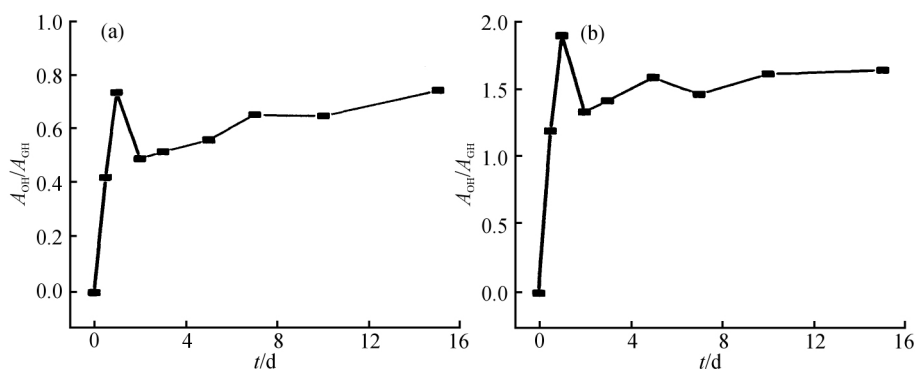


Fig. 2 Changes in the relative content of functional groups of butadiene rubber during the thermal oxidative aging at 120 °C

Fig. 2 为羟基($-\text{OH}$)含量和羰基($-\text{C}=\text{O}$)含量的变化趋势图, 其中 $A_{-\text{OH}}/A_{\text{C-H}}$, 以及 $A_{\text{C}=\text{O}}/A_{\text{C-H}}$ 分别表示羟基和羰基与末端甲基(不易氧化, 作为参比)吸光度之比。从 Fig. 2 (a) 中可以看出, 随着老化时间的进行, 羟基含量逐渐增加, 在老化 1 d 时达到最高, 之后有所

下降, 主要是由于在生成羟基的同时, 又有部分转化为羰基, 所以羟基含量开始减少; 其中在老化 2 d 时, 由于羟基的生成速率小于羰基生成速率, 所以此时羟基含量最低; 2 d 后羟基含量又开始增加, 可能是因为生成羰基化合物后, 在同样老化条件下发生了羰基化合物的 α -H 氧化, 生

谱图。其中, 未经过老化的顺丁橡胶的红外谱图中, 3068 cm^{-1} 是 $=\text{CH}_2$ 反对称伸缩振动, 3004 cm^{-1} 和 1654 cm^{-1} 是顺式-1,4-丁二烯结构单元 $-\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰, 2939 cm^{-1} 是亚甲基上 $-\text{CH}_2$ 上的 C-H 反对称伸缩振动峰, 1448 cm^{-1} 是亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 上 C-H 的摇摆振动峰, 993 cm^{-1} 和 911 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_2$ 面外摇摆振动峰, 736 cm^{-1} 是重复单元 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 面内摇摆振动峰, 也是顺式-1,4-顺丁橡胶结构的特征带 [10]。

顺丁橡胶在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 热氧老化 0.5 d 时, 观察到红外谱图开始发生改变, 出现了明显的新物质谱峰。其中在 3418 cm^{-1} 附近出现羟基 $-\text{OH}$ 的谱峰, 它归属于氧化反应生成的醇类化合物的 $-\text{OH}$ 基团伸缩振动; 1710 cm^{-1} 处出现了羰基 $-\text{C}=\text{O}$ 的谱峰 [11], 1176 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 范围内的宽吸收谱带分别归属于 C-O 和 C-O-C 键, 均说明顺丁橡胶在热氧老化过程中发生了氧化反应; 而 736 cm^{-1} 的谱峰高度骤减, 说明热氧老化反应发生在分子链的 α -H 部位。 3004 cm^{-1} 和 993 cm^{-1} 吸收峰在老化 0.5 d 时突然减弱, 说明双键烯氢含量急剧降低, 随之不断减少, 但在老化 15 d 时间内从未完全消失。

从红外谱图得出, 顺丁橡胶在热氧老化 0.5 d 的时间内结构发生明显变化, 说明其耐热和氧的能力较差, 归因于其分子结构中存在大量不饱和键。在 0.5 d 之后只有谱峰强弱的变化, 并未出现新的谱峰, 说明 0.5 d 后只有物质含量的变化, 没有新物质的产生。

下降, 主要是由于在生成羟基的同时, 又有部分转化为羰基, 所以羟基含量开始减少; 其中在老化 2 d 时, 由于羟基的生成速率小于羰基生成速率, 所以此时羟基含量最低; 2 d 后羟基含量又开始增加, 可能是因为生成羰基化合物后, 在同样老化条件下发生了羰基化合物的 α -H 氧化, 生

成新的羟基, 反应为

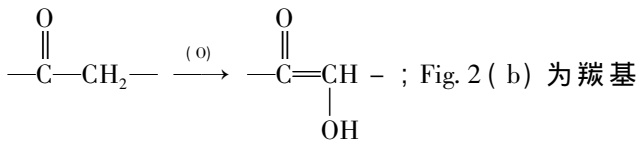


Fig. 2 (b) 为羰基 (-C=O) 含量的变化趋势, 从图中可以看出, 羰基在老化 1 d 时含量最高, 与羟基含量变化趋势相同, 之后有所降低, 后期羰基含量变化幅度较小, 与红外谱图结果吻合。

2.2 顺丁橡胶热氧老化过程的核磁共振氢谱

Fig. 3 是顺丁橡胶经过 120 °C 热氧老化 15 d 前后的 ¹H-NMR 谱图。未经老化的顺丁橡胶的谱图化学位移归属: δ4.9 ~ 5.7 为 -CH=CH- 上的 H 峰^[12], δ2.1 为双键 α 碳上的 H 峰, δ0.95 ~ 1.7 是 -CH₂ 上的 H 峰, δ0.85 是末端甲基上的 H 峰。从上图可以看出顺丁橡胶的 2 个特征峰(δ2.1 和 δ4.9 ~ 5.7) 随着老化的进行谱峰逐渐降低, 说明双键不断减少, 这是顺丁橡胶老化最显著的变化。从核磁谱图可以看出, 自老化 3 d 起, 双键谱峰变得很弱, 但直至老化进行到 15 d 时, 双键的谱峰仍然存在, 说明其从未消失, 这与红外谱图结果相吻合。其中双键的减少一方面是由于发生了氧化, 另一方面是因为老化过程中发生了交联^[13]。

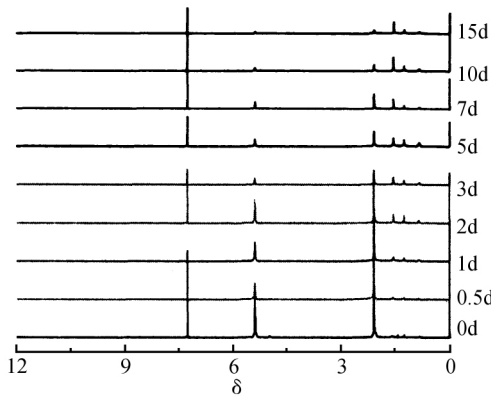
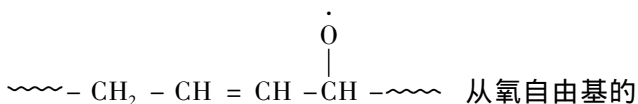


Fig. 3 ¹H-NMR spectra of butadiene rubber during thermal oxidative aging at 120 °C

Fig. 4 为顺丁橡胶 120 °C 热氧老化 ¹H-NMR 局部放大图。从 Fig. 4 (a) 可以看出, 老化 0.5 d 即在 δ9.50 附近出现裂分为二重峰的醛氢峰, 随着老化的进行, 醛氢峰由无到有, 在老化 2 d 时达到最大, 随后醛氢峰强度逐渐减小, 最后为零。醛类化合物是氧化反应过程中的中间产物, 证明顺丁橡胶热氧老化过程存在降解反应, 断链产生醛。由于此醛氢峰是二重峰, 说明主链



右边发生了断裂, 生成了 $\sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$, 即分子末端丙烯醛, 此醛氢为二重峰, 与谱峰结果一致; 若主链从氧自由基的左边断裂, 则主链形成的结构为 $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}\sim$ 分子末端丁烯醛, 此醛氢应为三重峰, 与核磁氢谱不符。

从 Fig. 4 (b) 可以看出, 在老化进行到 0.5 d 时 δ3.75 附近出现了新峰, 此峰归属于与氧相连的碳氢峰 (见 Fig. 4 (b) 箭头处), 说明此时氧化反应已开始; 在老化期间该峰始终存在, 说明顺丁橡胶热氧老化过程均存在氧化反应, 生成了醇醚化合物。反应至 15 d 时, 醛氢峰完全消失, 可能的原因是被氧化形成了酸, 形成的丙烯酸易发生脱羧反应。

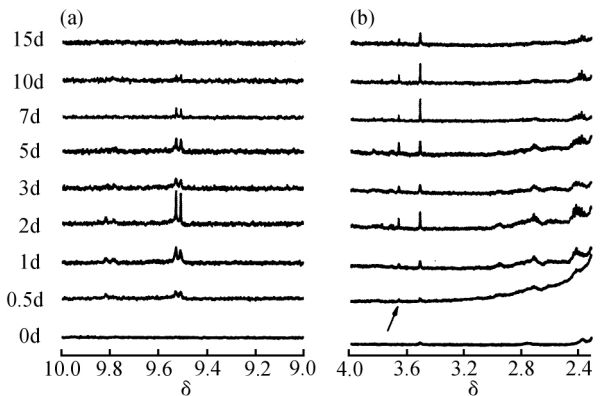


Fig. 4 ¹H-NMR spectra of butadiene rubber during thermal oxidative aging at 120 °C (partial amplification)

在老化过程中, 用 δ2.1 处归属为 α-H 的积分面积除以 δ0.85 处归属于甲基氢的积分面积表示 α-H 的相对含量 (∫δ2.1 / ∫δ0.85), 利用式 (1) 计算 α-H 的反应率, 并对老化时间作图, 通过拟合得到如图 Fig. 5 所示的热氧老化曲线, 拟合公式为 $P = 0.7684T^{0.1080}$, 拟合曲线相关系数 $R^2 = 0.9767$, 相关性较好。如图 Fig. 5 所示, 热氧老化仅进行 0.5 d, α-H 的反应率已达到约 67%, 老化 15 d 后 α-H 的反应率达到约 97%。

2.3 顺丁橡胶热氧老化过程的紫外-可见吸收光谱

BR 分子仅由 C、H 元素组成, 极性较小。目前常用于溶解顺丁橡胶的溶剂有苯、甲苯等, 但其在紫外-可见吸收光谱测试中具有芳烃干扰峰且溶剂毒性大; 因此选择更适合溶解顺丁橡胶的环己烷作为溶剂^[14], 优势在于不仅溶解性好, 在制顺丁橡胶的薄膜时易挥发, 而且在紫外-可见吸收光谱测试时, 不会出现干扰峰。

Fig. 6 为 120 °C 顺丁橡胶热氧老化的紫外-可见吸收光谱。未经热氧老化的顺丁橡胶只有 1 个处于

205.6 nm 的峰(双键)。随着老化时间的延长,双键的吸收峰显现出逐渐蓝移的趋势,吸光度逐渐降低,符合

氧化降解生成新的烯烃的特征,证实了在热氧老化过程中发生降解产生分子末端丙烯醛的事实。

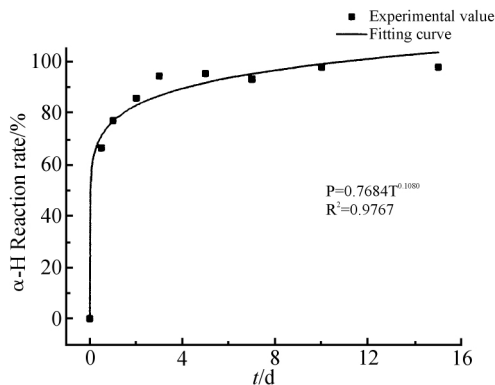


Fig. 5 Thermal oxidative aging curve of butadiene rubber at 120 °C

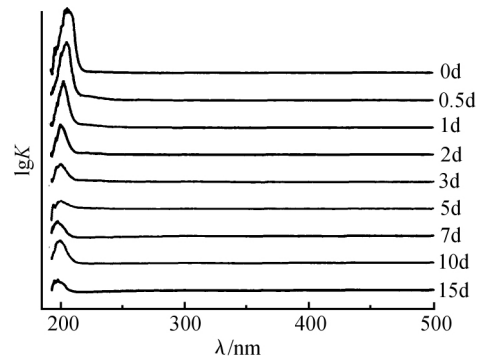


Fig. 6 UV-vis absorption spectra of butadiene rubber during thermal oxidative aging at 120 °C

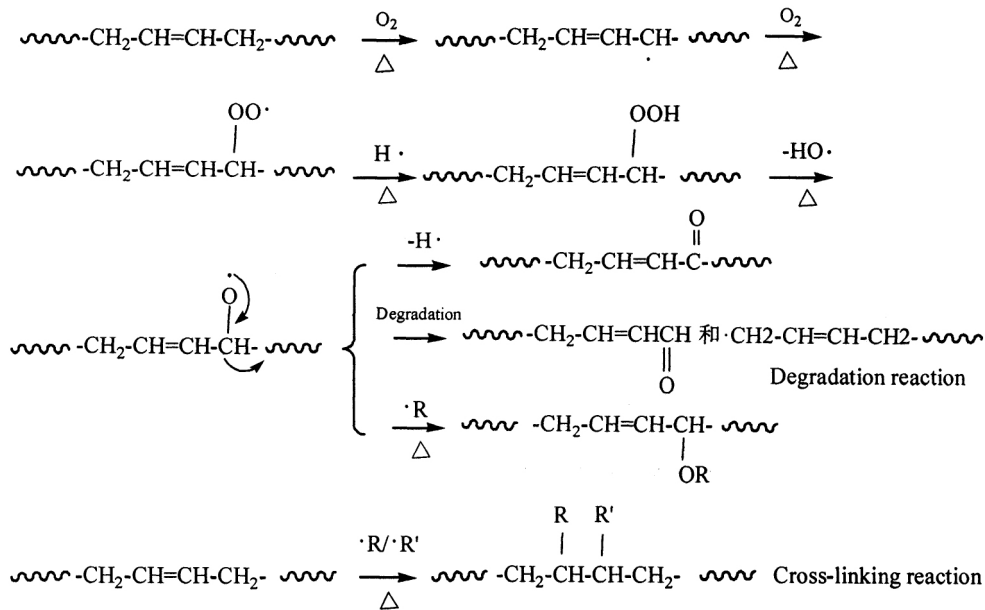


Fig. 7 Thermal oxidative aging mechanism of butadiene rubber at 120 °C

2.4 BR 的老化机理

从上述实验结果可以得出顺丁橡胶热氧老化过程中存在氧化降解和交联 2 个相互竞争的过程。老化过程为:在热和氧的作用下,降解过程是顺丁橡胶

$\sim\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-}\sim$ 双键 $\alpha\text{-H}$ 被先氧化生成过氧化羟基

$\sim\text{-CH}_2\text{-CH=CH-}\overset{\text{OOH}}{\text{C}}\text{-}\sim$ 再进一步脱羟基

$\sim\text{-CH}_2\text{-CH=CH-}\overset{\cdot\text{O}}{\text{C}}\text{-}\sim$ 然后或脱氢

形成酮,或发生降解形成分子末端丙烯醛,或结合烷基形成醚。

交联过程则是双键打开发生自由基加成反应。可能的反应机理如图 7 所示。

3 结论

本文通过红外光谱、核磁以及紫外 3 种表征手段研究了顺丁橡胶的 120 °C 热氧老化过程,系统地探究了其化学结构变化以及老化机理,创新性地建立了热氧老化曲线方程,丰富了顺丁橡胶老化研究的表征手段,并且首次采用核磁共振波谱法表征,弥补了国内顺丁橡胶研究领域在核磁表征方面的空缺,通过研究

得出以下结论:

(1) 顺丁橡胶热氧老化 0.5 d 即发生明显变化, 此时 α -H 反应率约 67%, 产生醛酮醇醚等一系列复杂产物; 老化 15 d 时 α -H 反应率已达约 97%。

(2) 顺丁橡胶在热氧老化过程中同时存在氧化交联以及降解 2 个过程。交联过程主要是双键发生自由基加成反应; 降解过程则主要是生成了分子末端丙烯醛。

(3) 以核磁共振氢谱为依据对 α -H 的氧化百分比进行定量分析, 得出顺丁橡胶热氧老化过程的老化方程为: $P = 0.7684T^{0.1080}$ ($R^2 = 0.9767$)。

参考文献:

- [1] 崔小明. 国内外聚丁二烯橡胶市场分析与展望[J]. 当代石油石化, 2014, 22(9): 24-29.
Cui X M. Analysis and prospect of polybutadiene rubber market at home and abroad[J]. Petroleum and Petrochemical Today, 2014, 22(9): 24-29.
- [2] Yao H, Niu J L, Zhang J, et al. Morphologies and mechanical properties of cis-1,4-butadiene rubber/polyethylene blends [J]. Chin. J. Polym. Sci., 2016, 34: 820-829.
- [3] 代军, 晏华, 郭骏骏, 等. 结晶度对高密度聚乙烯热氧老化特性的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(9): 65-71.
Dai J, Yan H, Guo J J, et al. Effect of crystallinity on thermal oxidative aging characteristics of high density polyethylene [J]. Polymer Materials Science & Engineering 2016, 32(9): 65-71.
- [4] Fu Y, Yang C, Lvov Y M, et al. Antioxidant sustained release from carbon nanotubes for preparation of highly aging resistant rubber[J]. Chem. Eng. J., 2017: DOI: 10.1016/j.cej.2017.06.142.
- [5] Jin F L, Park S J. Thermo-mechanical behaviors of butadiene rubber reinforced with nano-sized calcium carbonate[J]. In Mater. Sci. Eng. A, 2008, 478: 406-408.
- [6] Zheng W, Zhao X, Li Q, et al. Compressive stress relaxation modeling of butadiene rubber under thermo-oxidative aging [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2017, 134: DOI: 10.1002/app.44630.
- [7] Moon B, Lee J, Park S, et al. Study on the aging behavior of natural rubber/butadiene rubber (NR/BR) blends using a parallel spring model[J]. Polymers, 2018, 10: 658.
- [8] 广州合成材料研究院. GB/T3512-2014 硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [9] 丛后罗, 侯亚合, 徐彦红, 等. 傅里叶变换衰减全反射红外光谱在顺丁橡胶分析中的应用[J]. 橡胶科技, 2016, 14(5): 47-49.
Cong H L, Hou Y H, Xu Y H, et al. Application of Fourier transform attenuated total reflection infrared spectroscopy in analysis of butadiene rubber[J]. Rubber Science and Technology, 2016, 14(5): 47-49.
- [10] 王超, 刘爱芹. 红外光谱法测定 1,2-聚丁二烯中 1,4-聚合物含量[J]. 橡胶工业, 2016, 63(9): 564-566.
Wang C, Liu A Q. Determination of 1,4-polymer content in 1,2-polybutadiene by infrared spectroscopy [J]. China Rubber Industry, 2016, 63(9): 564-566.
- [11] 马燕, 王强, 王静, 等. 傅立叶红外光谱法研究聚丁二烯橡胶老化行为[J]. 弹性体, 2012, 22(2): 29-32.
Ma Y, Wang Q, Wang J, et al. Study on aging behavior of polybutadiene rubber by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. China Elastomerics, 2012, 22(2): 29-32.
- [12] Choi S S, Kim Y, Kwon H M. Microstructural analysis and cis-trans isomerization of BR and SBR vulcanizates reinforced with silica and carbon black using NMR and IR[J]. RSC Adv., 2014, 4: 31113-31119.
- [13] Zhao J, Yang R, Iervolino R, et al. Investigation of crosslinking in the thermooxidative aging of nitrile-butadiene rubber[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2015, 132: DOI: 10.1002/app.41319.
- [14] 赵慧晖, 翟月勤, 赵家林, 等. 红外光谱法测定丁二烯橡胶微观结构[J]. 弹性体, 2015, 25(6): 71-75.
Zhao H H, Zhai Y Q, Zhao J L, et al. Determination of microstructure of butadiene rubber by infrared spectroscopy [J]. China Elastomerics, 2015, 25(6): 71-75.

(下转第 120 页。to be continued on P. 120)

Effect of Chain Structure of PDLA-b-PEG-b-PDLA Block Copolymers on the Properties of Poly (L-lactic acid)

Xiaolu Li¹, Rui Wang¹, Ruiqi Zhang¹, Qi Li¹, Zhenfeng Dong¹, Zhongkai Yang¹, Xiuqin Zhang¹, Deyi Wang²

(1. Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R & D and Assessment, Beijing Engineering Research

Center of Textile Nanofiber, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China;

2. Madrid Institute for Advances Studies of Materials, Madrid 28906, Spain)

ABSTRACT: The PDLA-b-PEG-b-PDLA block copolymers with different PDLA molecular weights were used to modify poly (L-lactic acid) (PLLA). The effect of different chain structures of PDLA-b-PEG-b-PDLA on the properties of PLLA was investigated. The results indicate that the crystallization behavior of α crystal in the PLLA/PDLA_{1k}-PEG_{2k}-PDLA_{1k} blends is the same as in PLLA during the cooling process. However, the PDLA_{5k}-PEG_{2k}-PDLA_{5k} copolymers increases the crystallization temperature of α crystal from 96 °C to 130 °C. Both of the crystallization time and spherulite size of α crystal of PLLA crystallized at 130 °C are reduced with addition of the block copolymers, while the decline level varied with the different chain structure. It shows a better promotion of the crystallization of α crystal for the specimen with PDLA_{5k}-PEG_{2k}-PDLA_{5k} copolymer. When stretched at room temperature, the blends display a changing from brittle to ductile fracture with the amount of PDLA_{1k}-PEG_{2k}-PDLA_{1k} copolymer increased. However, the addition of PDLA_{5k}-PEG_{2k}-PDLA_{5k} has little effect on the tensile properties of PLLA in our experiments, showing brittle fracture of all the samples. It is thought to be related to the more stereocomplex crystallites in the PLLA/PDLA_{5k}-PEG_{2k}-PDLA_{5k} blends.

Keywords: poly(L-lactic acid); block copolymer; chain structure; stereocomplex crystallite; α crystallite; stretching

(上接第 111 页。 continued from p. 111)

Mechanism of Thermal Oxidative Aging of Butadiene Rubber

Lihua Liang, Jianyong Zhong, Ling Ding, Zhihui Li, Yousi Zou

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

ABSTRACT: In this paper, thermal oxidative aging of butadiene rubber was studied. The aging products were characterized by ¹H-NMR, ATR-FT-IR and UV-Vis absorption spectroscopy. Tracking the chemical structure of butadiene rubber in the aging process, and then exploring the aging mechanism. The results show that the ability of thermal oxidative aging of butadiene rubber is poor. When aging at 120 °C for 0.5 d, the structure of butadiene rubber changes obviously, and the content of alkene decreases obviously to produce alcohols, aldehydes and ketones. After 15 d aging, butadiene rubber double bond α -H has been oxidized about 97%. The reaction mechanism of thermal oxidative aging of butadiene rubber is that the double bond α -H firstly forms peroxyhydroxyl groups, and is then oxidized to alcohols and aldehyde-ketone compound, finally degrades to produce terminal acrolein. Meanwhile the radical addition reaction of double bonds happens. Based on the results of ¹H-NMR, the quantitatively analysis of percent oxidation of α -H is got, then the aging equation of thermal oxidative aging of butadiene rubber is established.

Keywords: butadiene rubber; thermal oxidative aging; aging mechanism; ATR-FT-IR; ¹H-NMR; UV-Vis