

高能紫外光降解天然橡胶硫化胶的研究

丁林林, 史金炜, 卢希尧, 张立群*

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

摘要:采用高能紫外光反应容器研究天然橡胶(NR)硫化胶的降解过程,探讨NR硫化胶降解程度和溶胶分子结构以及NR硫化胶紫外光降解机理。结果表明:NR硫化胶在高能紫外光照射下能够快速降解,随着照射时间的延长,溶胶质量分数增大,溶胶相对分子质量减小;紫外光照射过程中氧气参与了紫外光降解NR硫化胶过程,使NR硫化胶主链发生断裂,降解产物含有含氧基团,亲水性提高,但随着照射时间的进一步延长,降解产物中的含氧基团继续在紫外光作用下发生反应,含氧基团减少,亲水性降低。

关键词:紫外光降解;天然橡胶硫化胶;降解机理;溶胶

中图分类号:TQ332;X783.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)10-0581-05

废旧橡胶回收利用已经成为进入21世纪以来人类面临的一个重要问题,我国作为世界最大的橡胶消耗国,同时也是废旧橡胶最大产生国,如何有效降解硫化胶对我国的环境保护以及资源再生有着极其重要的意义。

降解硫化胶的目的是将硫化胶的三维网络打开,断开其交联键或者部分主链,形成准线形化结构,目前国内外报道的降解方式有热力学氧化降解^[1-2]、化学降解^[3-5]、生物降解^[6-8]以及超声波降解^[9-10]等,有些降解方法通过控制温度和压力等条件甚至可以使溶胶质量分数达到100%^[11],然而热力学及化学降解都存在能量过度浪费以及污染气体排放问题,生物降解方法又因反应速度慢、降解效果不明显等劣势而无法应用到实际工业中。

众所周知,含有二烯烃结构的橡胶易被紫外光激发产生自由基,从而发生反应,因此近年来紫外光降解硫化胶被广泛研究^[12]。紫外光具有环保、高效等特点,300 nm波长下的紫外光可以有效地激发天然橡胶(NR)活泼氢,使其发生氧化,产生含氧基团^[13]。此外,硅橡胶、乙丙橡胶及丁基橡胶在紫外光照射下均能发生不同程度的氧化^[14-16],使得橡胶拉伸、导电和亲水等性能发生不同程度的改变。由于这些研究过程中紫外光能量较低,因

此,尽管过程中不同橡胶表面均发生了基团改变,但橡胶的降解效果并不明显,并且照射时间过长(12~2 000 h),也限制了该方法的有效应用。

本课题组采用高能紫外光反应容器快速降解NR硫化胶,探讨NR硫化胶降解程度和溶胶分子结构以及紫外光降解机理。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 1[#]标准胶,云南南泰橡胶有限公司产品;硫黄,长治市焱晟化工有限公司产品;氧化锌,台湾隆昌化工股份有限公司产品;促进剂CZ和M,天津市有机化工一厂产品;硬脂酸,重庆长江扬帆化工有限公司产品。

1.2 配方

为了简化试验过程中的影响因素,NR硫化胶简化配方为:NR 100,氧化锌 6,硬脂酸 2.5,硫黄 2.5,促进剂CZ 0.5,促进剂M 0.5。

1.3 高能紫外光反应容器

抽屉式紫外光反应容器由昆山华欣电子科技有限公司提供,额定电压为220 V,频率为50 Hz,额定功率为1.2 kW,紫外光波长为300 nm。

1.4 试样制备

1.4.1 NR硫化胶

将NR与硫黄及硫化助剂在开炼机上混炼均匀,混炼胶在平板硫化机中硫化,硫化条件为143

作者简介:丁林林(1988—),男,江苏南通人,北京化工大学硕士研究生,主要从事废橡胶脱硫机理和脱硫剂选取的研究。

*通信联系人

$^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa}\times(t_{90}+1\text{ min})$ 。NR硫化胶片尺寸为 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 。

1.4.2 紫外光降解NR硫化胶

为了降低紫外光对于不同厚度NR硫化胶片降解程度的影响,将NR硫化胶片研磨成粗粉,研究不同紫外光照射时间下NR硫化胶粉的降解程度、溶胶相对分子质量和分子结构。

将NR硫化胶片剪裁成 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 试样,在紫外光下处理不同的时间,探讨紫外光降解片状NR硫化胶过程中胶片表面官能团变化以及光降解机理。试样与容器距离为 20 cm ,当温度高于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时反应容器中的冷却风扇自动开启。

1.5 分析与测试

(1)溶胶质量分数。紫外光照射后NR硫化胶粉由溶胶和凝胶两部分组成,称量不同照射时间下的NR硫化胶粉质量(m)并分别置于索氏抽提器中用甲苯抽提 24 h ,分离溶胶和凝胶。抽提结束后将不溶解的凝胶部分置于真空烘箱(常熟中升医疗器械有限公司产品)中烘干至恒质量(m_1),则溶胶质量分数为 $(m-m_1)/m$ 。

将甲苯中溶解的溶胶部分烘干除去溶剂,用于测定溶胶相对分子质量和核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)。

(2)溶胶相对分子质量。采用515-2410型凝胶渗透色谱仪(GPC)(美国Waters公司产品)测定溶胶的数均相对分子质量(M_n)和重均相对分子质量(M_w),并计算多分散指数(PDI),四氢呋喃为流动相,聚苯乙烯为标样,测试温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3)核磁共振氢谱。采用AV600型液体核磁共振仪(德国Bruker公司产品)测定溶胶分子结构,测试溶剂为氘代氯仿,测试温度为 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(4)傅里叶转换红外光谱(FTIR)测试。采用FTIR仪(德国RESATRON公司产品)测试片状NR硫化胶经紫外光照射后表面基团的变化,分辨率为 4 cm^{-1} 。

(5)接触角测试。采用光学接触角测试设备(德国Dataphysics公司产品)测试片状NR硫化胶经紫外光照射后表面亲水性变化,误差为 $\pm 1^{\circ}$,分别在样品5个不同区域测试接触角,取平均值,以保证试验的准确性。

(6)元素分析。采用元素分析仪器(德国元素分析系统公司产品)分析片状NR硫化胶经紫外光照射后表面元素变化,分别在样品5个不同区域测试元素质量分数,取平均值,以保证试验的准确性。

2 结果与讨论

2.1 溶胶质量分数和相对分子质量

与NR硫化胶相比,紫外光照射后的NR硫化胶粉溶胶部分可以溶于甲苯,由于不同照射时间下NR硫化胶粉的溶胶质量分数不同,因此照射后NR硫化胶粉的溶胶质量分数可以有效表征NR的降解程度。图1示出了紫外光照射时间对NR硫化胶粉溶胶质量分数的影响。需要指出的是,紫外光照射 80 s 后NR硫化胶粉出现明显的老化发粘现象,从而停止试验。

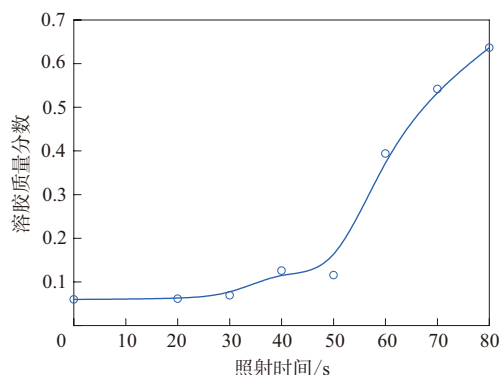


图1 紫外光照射时间对NR硫化胶粉溶胶质量分数的影响

从图1可知:紫外光照射时间在 $0\sim 30\text{ s}$ 范围内,NR硫化胶粉的溶胶质量分数几乎不发生变化,说明照射时间在 30 s 内,NR硫化胶粉在紫外光照射下没有发生明显的断链降解以及解交联过程,溶胶质量分数显示为 0.05 左右,这可能是由于残留在橡胶中未发生反应的硫化助剂溶解于甲苯导致;照射时间超过 30 s 后,NR硫化胶粉溶胶质量分数逐渐增大,降解程度逐渐升高;紫外光照射 80 s 时,溶胶质量分数达到 0.6374 ,这是由于在紫外光照射激发下橡胶主链发生断链导致相对分子质量降低。

表1示出了紫外光照射时间对NR硫化胶粉溶

表1 紫外光照射时间对NR硫化胶粉溶胶
相对分子质量和PDI值的影响

照射时间/s	M_n	PDI值
60	19 291	3. 96
70	14 222	3. 17
80	6 692	2. 76

胶相对分子质量和PDI值的影响。

综合分析图1和表1可知,随着紫外光照射时间的延长,NR硫化胶粉溶胶相对分子质量不断下降,与照射60 s相比,照射80 s时NR硫化胶粉溶胶相对分子质量从192 91降至6 692,PDI值从3. 96降至2. 76,表明随着紫外光照射时间的延长,小分子物质含量逐渐增大,相对分子质量逐渐分布均匀。这说明在紫外光照射下NR硫化胶粉不断发生断链反应,导致其相对分子质量下降;小分子物质的不断增多也是溶胶质量分数随照射时间延长而增大的主要原因。

2.2 溶胶分子结构

对紫外光照射70 s的NR硫化胶粉溶胶进行¹H-NMR谱分析,结果如图2所示。

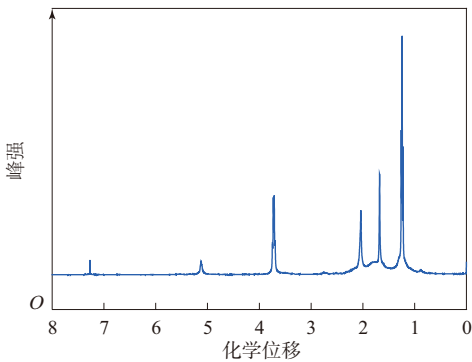
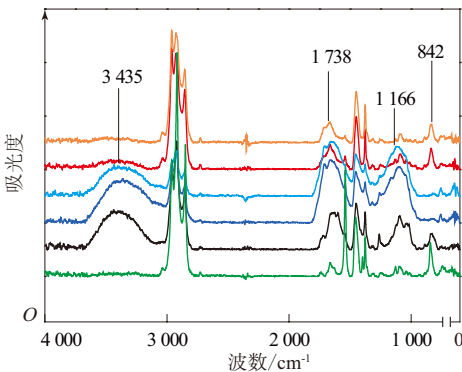


图2 NR硫化胶粉溶胶的¹H-NMR谱

从图2可以看出紫外光照射70 s后NR硫化胶粉溶胶化学位移(δ)所对应的吸收峰。 $\delta=5.2$ 处为 $C=C-H$ 的氢吸收峰; $\delta=1.25\sim2.1$ 处为甲基和亚甲基的氢吸收峰,这均是NR的主要结构,证明NR硫化胶粉经过紫外光照射后保持了主链基本完整; $\delta=3.7$ 处吸收峰可能是氧、氮、硫原子上的活泼氢,如醇、酚、联苯环的胺基,因此可以推断NR硫化胶粉经过紫外光照射后可能出现了羟基,可见在紫外光照射NR硫化胶粉过程中氧气参与了主链的氧化断裂,导致相对分子质量下降; $\delta=7.26$ 处吸收峰为溶剂的苯环结构。

2.3 主链基团

FTIR谱可以表征紫外光照射后片状NR硫化胶表面基团的变化。图3示出了紫外光照射时间对片状NR硫化胶FTIR谱的影响。



照射时间/s:—0;—40;—100;—140;—180;—200。

图3 紫外光照射时间对片状NR硫化胶FTIR谱的影响

从图3可以看出,与未经紫外光照射的片状NR硫化胶相比,紫外光照射40,100和140 s的片状NR硫化胶在 842 cm^{-1} 位置处的峰($=C-H$)消失,这证明照射时间在 $0\sim100\text{ s}$ 范围内发生了 α 氢位置断链,虽然理论上与 $C-C$ 和 $C-S$ 键相比, $S-S$ 键能量最小,但烯丙基位置的 α 氢更为活泼,因此在紫外光照射的早期阶段发生的是紫外光激发NR产生自由基,氧气参与发生氧化断链过程。紫外光照射40,100和140 s的片状NR硫化胶出现了一OH($3\,435\text{ cm}^{-1}$)、 $C=O$ ($1\,738\text{ cm}^{-1}$)和 $C-O$ ($1\,166\text{ cm}^{-1}$)3个基团,证明紫外光照射过程中氧气参与了氧化断链反应,从而出现了含氧基团。

值得注意的是,与紫外光照射100 s的片状NR硫化胶相比,紫外光照射140 s的片状NR硫化胶在 $3\,435\text{ cm}^{-1}$ 处的峰强有所下降,而紫外光照射180和200 s的片状NR硫化胶在 842 cm^{-1} 处的 $=C-H$ 峰再次出现,而 $3\,435$ 和 $1\,166\text{ cm}^{-1}$ 处的峰消失,表明一OH和 $C-O$ 基团消失,但 $1\,738\text{ cm}^{-1}$ 处的峰存在,表明 $C=O$ 基团保留。由此推测,紫外光照射生成物质在紫外光照射下继续发生降解,致使生成的一OH发生后续反应后消失以及 $=C-H$ 峰再次出现。

2.4 片状NR硫化胶表面亲水性

片状NR硫化胶表面基团发生变化,则其表面亲水性会发生相应变化,因此对紫外光照射后的

片状NR硫化胶进行亲水性测试,考察其表面亲水性基团的变化,结果如图4所示。

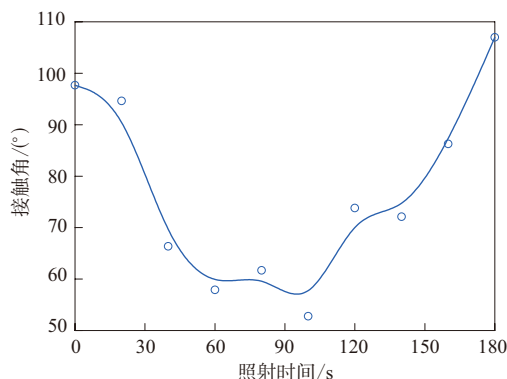


图4 照射时间对片状NR硫化胶表面接触角的影响

从图4可知,紫外光照射时间在0~100 s范围内,随着照射时间的延长,接触角不断减小,照射时间超过100 s后,接触角随着照射时间的延长而增大,可见照射时间在100 s内,含氧基团质量分数不断增大,导致NR表面亲水性提高,而照射时间超过100 s后,含氧基团质量分数减小,橡胶表面亲水性下降。这也充分证明在紫外光照射初期(第1阶段),氧气参与反应使得橡胶表面含氧量增大,第2阶段由于含氧基团继续发生反应使得氧质量分数减小,因此胶片表面接触角增大。

2.5 片状NR硫化胶表面元素质量分数

紫外光照射时间对片状NR硫化胶表面元素质量分数的影响如图5所示。

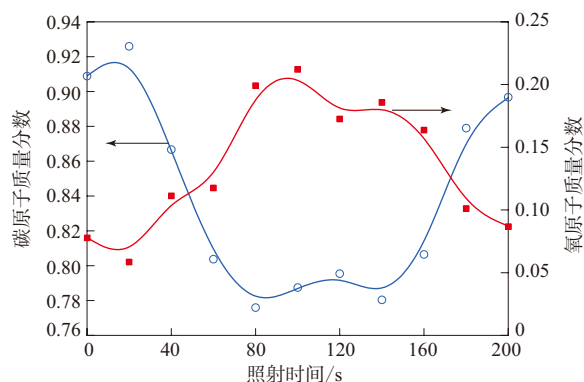


图5 紫外光照射时间对片状NR硫化胶表面元素质量分数的影响

从图5可知:随着紫外光照射时间的延长,片状NR硫化胶表面碳元素质量分数先减小后增大,在照射时间为80~100 s附近达到最低值;片状NR

硫化胶表面氧原子质量分数先增大后减小,在照射时间为80~100 s附近达到最高值。这从另一方面证明了在紫外光照射的第1阶段发生了碳主链断裂,导致主链上碳原子质量分数相对减小,而氧原子质量分数增大,证明氧气参与了氧化断链过程,随后氧元素质量分数的减小也与FTIR谱结果相对应,这也证明了在紫外光照射的第2阶段,含氧基团发生了变化,导致氧原子质量分数减小,碳原子质量分数相对增大。

3 结论

(1) 高能紫外光能在短时间内快速降解NR硫化胶,降解程度随着照射时间的延长而增大,但溶胶相对分子质量随着照射时间的延长而减小,小分子产物含量增大。

(2) 紫外光降解NR硫化胶的第1阶段中氧气会参与NR的氧化断链,使降解产物中含有含氧基团,导致降解产物的亲水性以及氧原子质量分数增大。

(3) 随着紫外光照射时间的延长,NR硫化胶降解生成的含氧基团在紫外光作用下继续发生反应,使得含氧基团含量减小,亲水性下降,氧原子质量分数下降。

参考文献:

- [1] Mousumi De Sarkar, Mukunda P G, Prajna P De, et al. Degradation of Hydrogenated Styrene-Butadiene Rubber at High Temperature[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1997, 70 (5) : 855-871.
- [2] Chen F Z, Qian J L. Studies on the Thermal Degradation of cis-1, 4-Polyisoprene[J]. Fuel, 2002, 81 (16) : 2071-2077.
- [3] Shin Sato, Yasunori Ohashi, Masaaki Kojima, et al. Degradation of Sulfide Linkages between Isoprenes by Lipid Peroxidation Catalyzed by Manganese Peroxidase[J]. Chemosphere, 2009 (77) : 798-804.
- [4] Susanta Mitra, Afshin Ghanbari-Siahkali, Peter Kingshott, et al. Chemical Degradation of Crosslinked Ethylene-Propylene-Diene Rubber in an Acidic Environment. Part II. Effect on Accelerated Sulphur Crosslinks[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, (91): 69-80.
- [5] Shinzo Yamashita, Shin'ichi Kato, Nariyoshi Kawabata. Reclamation of Vulcanized Rubbers by Chemical Degradation. VIII. Absorption of Oxygen and Degradation of cis-1, 4-Polyisoprene by Phenylhydrazine-Iron (II) Chloride System[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1978 (22) : 353-360.
- [6] Yao C, Zhao S H, Wang Y Q, et al. Microbial Desulfurization

- of Waste Latex Rubber with Alicyclobacillus Sp[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98 (9) : 1724–1730.
- [7] Akio Tsuchii, Tomoo Suzuki, Kiyoshi Takeda. Microbial Degradation of Natural Rubber Vulcanizates[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1985, 50 (4) : 965–970.
- [8] Ram Vinod Roy, Mithu Das, Rintu Banerjee, et al. Comparative Studies on Rubber Biodegradation through Solid-State and Submerged Fermentation[J]. Process Biochemistry, 2006 (41) : 181–186.
- [9] Yun J, Yashin V V, Isayev A I. Ultrasonic Devulcanization of Carbon Black-Filled Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004 (91) : 1646–1656.
- [10] Sun X M, Avraam I Isayev. Ultrasound Devulcanization: Comparison of Synthetic Isoprene and Natural Rubbers[J]. Journal of Materials Science, 2007 (42) : 7520–7529.
- [11] Jiang K, Shi J W, Ge Y Y, et al. Complete Devulcanization of Sulfur-Cured Butyl Rubber by Using Supercritical Carbon Dioxide [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013 (127) : 2397–2406.
- [12] Jaimon K Kurian, Peethambaran N R, Mary K C, et al. Effect of Vulcanization Systems and Antioxidants on Discoloration and Degradation of Natural Rubber Latex Thread under UV Radiation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000 (78) : 304–310.
- [13] Dos Santos K A M, Suarez P A Z, Rubim J C. Photo-Degradation of Synthetic and Natural Polyisoprenes at Specific UV Radiations[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005 (90) : 34–43.
- [14] Imakoma T, Suzuki Y, Fujii O, et al. Degradation of Silicone Rubber Housing by Ultraviolet Radiation[J]. Proceedings of the 4th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, 1994 (5211) : 306–308.
- [15] Bok-Hee Youn, Chang-Su Huh. Surface Degradation of HTV Silicone Rubber and EPDM Used for Outdoor Insulators Under Accelerated Ultraviolet Weathering Condition[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12 (5) : 1015–1024.
- [16] Sandra R Scagliusi, Elisabeth C L, Cardoso Ademar B Lugao. Radiation-Induced Degradation of Butyl Rubber Vulcanized by Three Different Crosslinking Systems [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012 (81) : 991–994.

稿日期: 2016-04-26

Study on Degradation of NR Vulcanizate by High Energy Ultraviolet Light

DING Linlin, SHI Jinwei, LU Xiyao, ZHANG Liqun

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The degradation process of NR vulcanizate was studied by using high energy ultraviolet light (UV) reaction vessel, and the degradation degree of NR vulcanizate, the molecular structure of sol and the UV degradation mechanism of NR vulcanizate were investigated. The results showed that, NR vulcanizate was degraded quickly under the irradiation of high energy UV, as the exposure time prolonged, sol mass fraction increased, and sol molecular weight decreased. During the UV irradiation process, oxygen was involved in the UV degradation process of NR vulcanizate, the main chain of the NR vulcanizate was broken, the degradation products contained oxygen groups, and the hydrophilic property increased. With further exposure, the oxygen-containing groups in degradation products reacted with other groups under UV irradiation, the content of oxygen groups was reduced, and hydrophilic property decreased.

Key words: ultraviolet light degradation; NR vulcanizate; degradation mechanism; sol

一种汽车护套用橡胶

中图分类号: TQ336.4 文献标志码: D

由柳州市富城机械有限责任公司申请的专利(公开号 CN 104761778A, 公开日期 2015-07-08)“一种汽车护套用橡胶”, 涉及的汽车护套用橡胶配方为: 氯丁橡胶 (S40V) 70, 蛋白质 10, 硬脂酸钙 2.5, 黑土 30, 粉煤灰 8, 氯氟醚菊

酯 0.5, β -羟烷基酰胺 1, 无水氯化钙 5, 乙酐 柠檬酸三乙酯 4, 氧化铁红 3, 甘油三醋酸酯 4, 硫化钠 3.5, 苏打粉 5, 双咪唑烷基脲 0.6, 六甲氧甲基三聚氰胺树脂 1, 水 30, 硫黄 1.5, 促进剂 CZ 0.8。该汽车护套用橡胶具有稳定性好、适用温度范围大和不易老化的优点。

(本刊编辑部 赵敏)