

胶乳法溴化天然橡胶的结构与性能

薛行华^{a,b*} 凌军^a 吴耀辉^a 王凤平^a 符新^a

(^a海南大学材料与化工学院 海口 570228; ^b中国热带农业科学院橡胶研究所 儋州 571737)

摘要 在胶乳状态下制得不同溴含量的溴化天然橡胶产物,并采用傅里叶红外光谱和¹H NMR核磁共振测试技术对胶乳法溴化天然橡胶(BNR)进行了结构表征,用扫描电子显微镜对BNR的形貌进行了观察,考察了不同溴含量BNR的溶解性能和氮含量。红外光谱分析表明,天然胶乳溴化反应时发生了溴化取代和加成反应;¹H NMR分析证实存在C=C双键加成和亚甲基、甲基的溴化取代。随着溴含量的增加,BNR产物逐渐变得硬而脆,最终呈粉末状,且粒径减小。同一溴化天然橡胶产物在不同溶剂中的溶解能力由小到大依次为:四氯化碳、苯<甲苯、二甲苯<四氢呋喃<三氯甲烷<环己酮;在同一有机溶剂中BNR的溶解性能则随着溴含量的增加而增大。BNR产物的含氮量随着溴含量的增加而减小,当溴含量为42%时,氮含量减小至0.10%。

关键词 溴化天然橡胶,天然胶乳,微观结构,性能

中图分类号:O631.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)05-0514-04

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90492

高分子材料溴化后在某些性能(包括工艺性能、物理机械性能、化学稳定性和耐燃性等)可以获得显著改善。常见的溴化改性橡胶品种有丁基橡胶、乙丙橡胶、顺丁橡胶和丁苯橡胶,其制备方法主要是干混炼溴化法、快速异相溴化加成和溶液溴化法^[1]。天然橡胶(NR)通过溶液法或胶乳法进行溴化改性可制得溴化天然橡胶(BNR)^[2],其中用天然胶乳直接制备BNR(简称“胶乳法”)具有工艺简单、污染小和成本低等优点,但在天然胶乳中直接加入溴化剂很容易出现凝聚现象,导致溴化反应无法进行。

本文采用酸性稳定化天然胶乳,成功制得了胶乳法溴化天然橡胶,类似研究国内外尚未见文献报道,该方法对其它高分子材料溴化改性也有很重要的借鉴意义。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

浓缩天然胶乳,干胶质量分数为60%;液溴及其它试剂均为分析纯,实验用水为蒸馏水。

Spectrum One型傅里叶红外光谱仪(FTIR,美国Perkin-Elmer公司),光谱分辨率 4 cm^{-1} ,KBr压片;AV400型核磁共振波谱仪(NMR,瑞士Bruker公司),溶剂为氘代氯仿;S-3000N型扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司),将BNR试样用碳导电胶固定在样品台,表面镀铂,加速电压为20 kV。

1.2 BNR样品制备

液溴以体积比1:5溶于50%酒精中作为溴化剂。将400 g浓缩天然胶乳用蒸馏水稀释至质量分数为30%,加入24 g平平加O稳定剂,以甲醛调节体系pH值至7~8,然后加2 mol/L的硝酸使天然胶乳的pH值降至1左右,制得酸性稳定化天然胶乳。

向烧杯中加入10 g酸性稳定化天然胶乳、20 mL蒸馏水、4 g脂肪醇聚氧乙烯醚(平平加O)和一定量的溴化剂,磁力搅拌,溴化反应6 h后,用质量分数20%的NaOH溶液调节pH值至7~8。迅速加入50 mL 95%的乙醇,搅拌1 min使其澄清。过滤白色粒状沉淀物(产物),用蒸馏水浸泡、洗涤后抽滤,于50 °C干燥3 h,即得白色溴化天然橡胶(BNR)产物,其中的溴含量用Fajans法^[2,3]确定,氮含量采用凯氏定氮法测定^[2]。

1.3 BNR 溶解性能测定

将 0.1 g 溴化天然橡胶样品(低溴含量 BNR 剪成丝状)放入盛有 80 mL 有机溶剂、接有回流冷凝装置的圆底烧瓶中,于恒温水浴中溶解 36 h。

2 结果与讨论

2.1 BNR 红外光谱表征

图 1 为 NR 和不同溴含量 BNR 样品的 FTIR 谱图。图中可见,在 NR 谱图中 $3\ 040\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 键的吸收峰,一直保持到 Br 质量分数为 26% (图 1 谱线 *c*),在 Br 质量分数 41% 时(图 1 谱线 *d*)消失;在 $836\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的 $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 基团中 $\text{C}-\text{H}$ 键的面外变形振动吸收峰,在 BNR 中随溴化程度增加而逐渐减弱,在 Br 质量分数为 55% (图 1 谱线 *e*)时几乎消失。表明天然胶乳溴化过程中 NR 分子链中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键可被溴加成转化为 $\text{C}-\text{C}$ 单键。 $2\ 960\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动峰, $1\ 448$ 和 $1\ 375\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动峰,由于溴化反应将一些 $\text{C}-\text{H}$ 键转化为 $\text{C}-\text{Br}$ 键,因此随溴化程度增加,该组峰的峰强逐渐减弱。Br 质量分数为 12% 的 BNR 谱图上 $1\ 236\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{BrC}-\text{H}$ 键的振动峰。随溴化程度增加,该峰强度逐渐增大。BNR 中在 $1\ 088\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的强吸收峰应为 $\text{C}-\text{Br}$ 振动吸收峰,与离子液体溴代 1-丁基-3-甲基咪唑盐中 $\text{C}-\text{Br}$ 键的 $1\ 088\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰一致^[5],其强度随溴化程度增加而增加。这说明天然胶乳溴化反应历程较复杂,既可发生加成反应,又可发生溴化取代反应。

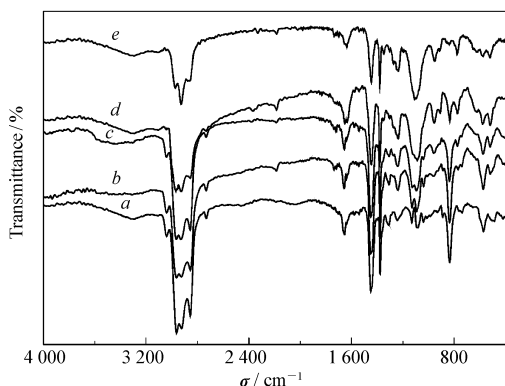


图 1 NR 和 BNRs 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of NR and BNRs

$\omega(\text{Br})/\%$: a. 0; b. 12; c. 26; d. 41; e. 55

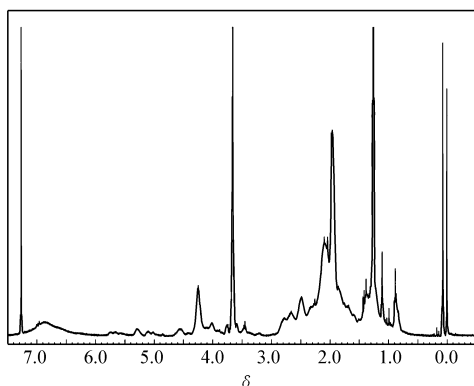


图 2 BNR 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectrum of BNR

2.2 BNR 核磁共振分析

图 2 为 Br 质量分数为 55% BNR 的 ^1H NMR 谱图。图中可见, $\delta\ 5.2$ 处的 $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 的共振峰已经消失,这是因为天然胶乳溴化过程中 NR 分子链中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键转化为 $\text{C}-\text{C}$ 单键,导致氢核化学位移发生变化。双键被溴加成后,原双键氢失去双键的共轭效应,使化学位移从 $\delta\ 5.2$ 降低至 $\delta\ 3.5\sim 3.8$ 处。 $\delta\ 4.24$ 处的共振峰为亚甲基中 1 个 H 原子被 Br 取代后另 1 个 H 原子的共振峰;同时相邻亚甲基的 2 个 H 由于溴原子的诱导效应使其化学位移增大至 $\delta\ 2.48$ 和 2.68 。 $\delta\ 4.00$ 处应为甲基中的 1 个 H 被取代后剩余氢核的共振峰。 $\delta\ 1.9\sim 2.4$ 处为与双键相连的未被取代的亚甲基的共振峰。而 $\delta\ 1.5\sim 1.9$ 处为甲基的共振峰。这说明在天然胶乳溴化反应过程中,存在 $\text{C}=\text{C}$ 双键加成和亚甲基、甲基的溴化取代。

2.3 BNR 扫描电子显微镜观察

图 3 为天然橡胶(NR)和不同溴化程度 BNR 样品的扫描电子显微镜照片。图中可见,NR 呈连续片状,表面较平滑(图 3a); $\omega(\text{Br}) = 12\%$ 的 BNR 样品仍呈片状,但较硬且韧。 $\omega(\text{Br}) = 26\%$ 的 BNR 已成粒状。 $\omega(\text{Br}) = 41\%$ 的 BNR 的粒状结构更为明显,样品呈脆性,可轻易捻成粉末; $\omega(\text{Br}) = 55\%$ 的 BNR 样品已呈粉末状,有的粒径甚至达到了 100 nm。可见随着溴含量的增加,BNR 逐渐变成硬而脆的粉末状。

2.4 BNR 的溶解性能

不同溴含量 BNR 在 $55\ ^\circ\text{C}$ 不同有机溶剂中的溶解性能如表 1 所示。从表中可以看出,同一溴化天

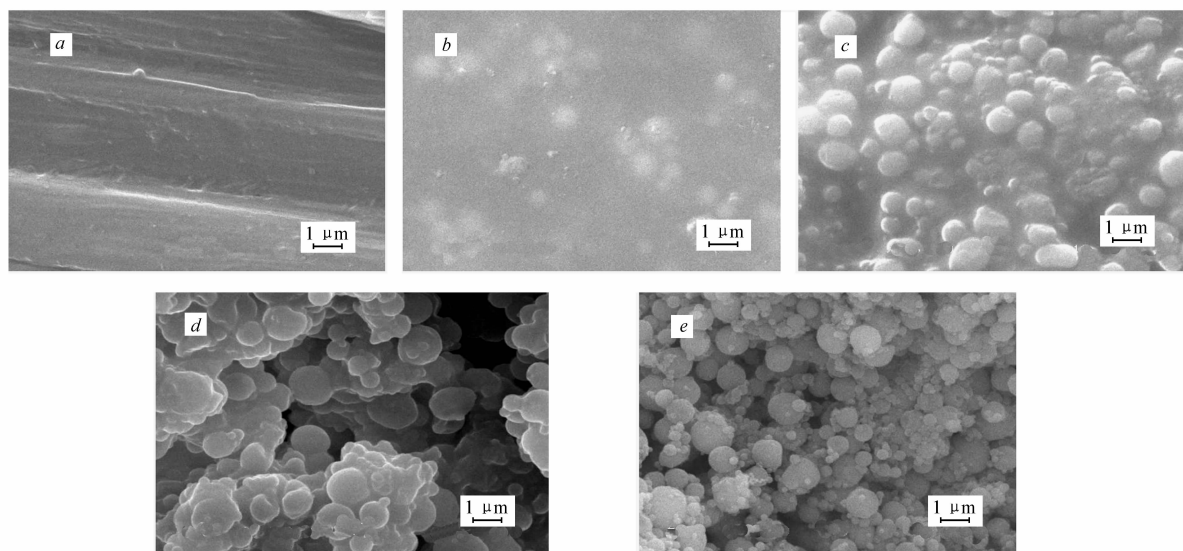


图 3 NR 和 BNRs 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of NR and BNRs

$\omega(\text{Br})/\%$: a. 0; b. 12; c. 26; d. 41; e. 55

然橡胶在不同溶剂中的溶解能力由小到大依次是:四氯化碳、苯 < 甲苯、二甲苯 < 四氢呋喃 < 三氯甲烷 < 环己酮;而在同一有机溶剂中 BNR 的溶解性能则随着溴质量分数的增加而增大。

表 1 不同溴质量分数的 BNR 在不同有机溶剂(55 °C)中的溶解性

Table 1 Solubilities of BNRs with different bromine content in different organic solvents(55 °C)

$\omega(\text{Br})/\%$	Benzene	Tetrachloromethane	Toluene	Xylene	Tetrahydrofuran	Chloroform	Cyclohexanone
12	+	+	+	+	+	+	++++
26	+	+	+	+	++	++	++++
41	++	+	++	++	+++	++	+++++
55	+++	++	+++	+++	++++	+++++	+++++

Note: + :slightly swelling; ++ :swelling; +++ :slightly dissolved; ++++ :mostly dissolved; +++++ :dissolved.

苯和四氯化碳是非极性溶剂,而天然橡胶溴化后极性增加,根据高聚物“相似相溶”规则,非极性溶剂不能溶解 BNR,只能使之稍微溶胀;甲苯和二甲苯均为弱极性溶剂,对 BNR 的溶解能力较苯和四氯化碳为强;四氢呋喃和氯仿是极性溶剂,对 BNR 的溶解能力较强;环己酮分子中的负极性氧原子与 BNR 分子中的正极性多氢基团间可以发生强烈的耦合作用,故 BNR 易溶于环己酮,这与聚氯乙烯在环己酮的溶解性相似^[6]。

与天然胶乳氯化反应相似^[7],天然胶乳在溴化过程中也可能发生分子链间的交联而产生凝胶,导致其溶解性能下降。BNR 溶解性能随溴含量增加而增大的原因可能在于溴化过程中(与氯化过程^[7]类似),随着溴化剂用量的增加,BNR 分子链发生断裂,使得产物交联结构减少。

2.5 BNR 中氮的质量分数

不同溴质量分数溴化天然橡胶的含氮质量分数如图 4 所示。从图中可以看出,BNR 的含氮量随着溴质量分数的增加而减小。NR 中氮质量分数为

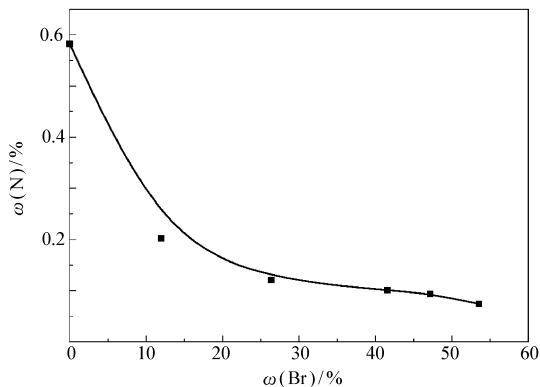


图 4 不同溴含量 BNR 产物的含氮量

Fig. 4 Nitrogen content of BNRs with different bromine content

0.58%,当溴质量分数从0增加至25%时其氮质量分数急剧下降,例如溴质量分数为12%时,氮质量分数已减小至0.20%。此后氮含量缓慢降低,当溴质量分数为42%时,氮质量分数减小至0.10%。

天然胶乳溴化过程中氮含量降低的原因可能是在制备酸性稳定化天然胶乳过程中加入了较多的表面活性剂“平平加O”,使得胶粒表面的蛋白质析出水解而除去;另外,溴化过程中溴化剂的加入也使蛋白质因氧化变性而析出,水解后形成水溶性物质而被除去。

天然胶乳由于含有蛋白质而容易引起人体过敏反应^[8],而在溴化后可使其蛋白质含量降低。

参 考 文 献

- 1 WU Yao-Hui(吴耀辉),XUE Xing-Hua(薛行华),LI Yong-Feng(李永峰),WANG Feng-Ping(王凤平). *Guangzhou Chem Ind(广州化工)*[J],2008,**36**(6):11
- 2 LING Jun(凌军). Master's Degree Dissertation([硕士学位论文]). Haikou(海口):Hainan University(海南大学),2007
- 3 JIANG Xiao-Hui(姜晓辉),WANG Chun-Mei(王春梅),HOU Xue-Wei(侯学伟). *Petrochem Technol Appl(石化技术与应用)*[J],2002,**20**(4):277
- 4 Krentsel L B,Travin S O,Litmanovich A D. *Eur Polym J*[J],1985,**21**(4):405
- 5 LIU Bo-Ping(刘波平),ZHOU Yan(周妍),LUO Xiang(罗香),QIN Hua-Jun(秦华俊),CAO Shu-Wen(曹树稳). *Mod Meas Lab Manage(现代测量与实验室管理)*[J],2007,(2):13
- 6 GUO Shi-Hao(郭世豪). *J Zhuzhou Teachers College(株洲师范高等专科学校学报)*[J],2001,**6**(2):32
- 7 Yang D,Li S D,Zhong J P,Jia D M. *J Polym Mater*[J],2003,**20**(2):163
- 8 LIU Xing-Heng(刘兴衡). *China Rubber(中国橡胶)*[J],2004,(6):5

Structure and Properties of Brominated Natural Rubber from Latex

XUE Xing-Hua^{a,b*}, LING Jun^a, WU Yao-Hui^a, WANG Feng-Ping^a, FU Xin^a

(^aCollege of Materials and Chemical Engineering,Hainan University,Haikou 570228;

^bRubber Research Institute,Chinese Academy of Tropical Agricultural Science,Danzhou 571737)

Abstract Brominated natural rubber(BNR) with different bromine content was prepared in the latex phase. Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) and ¹H NMR spectroscopy were applied to investigated the microstructures of BNR from latex. Scanning electron microscope(SEM) was adopted to observe the morphology of BNR products, and the solubility and nitrogen content of BNR products with different bromine content were studied. FTIR analysis shows that bromination substitution and addition occur during the brominatio of NR latex. ¹H NMR analysis confirms the addition of C=C group and the bromination substitution of methylene and methyl groups. Bromine content has an obvious effect on the morphology of BNR products. With the increment of bromine content, BNR product is getting hardened and crisp, easier to be powdery and the dimension of particles gradually decreases. The solubility sequence of BNR product in different solvents is as follows:benzene, carbon tetrachloride < toluene, xylene < tetrahydrofuran < chloroform < cyclohexanone; and the solubility of BNR in the same solvent increases with the increment of bromine content. Nitrogen content of BNR products decreases with the increment of bromine content. Nitrogen content decreases to 0.10% when bromine content is 42%.

Keywords brominated natural rubber,natural rubber latex,microstructure,property