

不同交联度的杜仲胶的红外光谱研究*

严瑞芳 林传玲 吴志才 沈德言

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 研究了不同交联度的杜仲胶在室温及加热后红外光谱的变化规律。发现在室温下测定的样品红外光谱在低波数内对应链段变形振动的几个特征峰、加热后会消失或弥散,而交联度的改变对其影响不大,即使材料中结晶完全消失而变成高弹态。因此,推测这些特徵峰的存在,应该和杜仲胶弹性网络中交联点间链段存在着明显的构象规整性有关。

关键词 杜仲胶, 红外光谱, 交联弹性网络, 构象规整性

杜仲胶硫化过程存在着受交联度控制的三个阶段,当交联度足够高、达到临界值从而进入C阶段后,杜仲胶将获得高弹性,这已为实验事实所证明^[1]。杜仲胶的这种交联弹性网络与经典的高分子弹性网络-基于统计理论,由无规线团链组成的弹性网络-有无差别,这是我们很关心的问题。我们曾提出,通过硫化交联来抑制结晶(而不是通过加热),从而使杜仲胶形成弹性网络的观点^[2],因而推断:这种网络中交联点之间的链段可能具有某种有序性,即作为构成网络的分子链段,在 T_m 以下,由于分子链的无规热运动受到抑制,其形态并未转变成通常理解的典型无规线团,而应具有一定程度的构象规整性。如果这一推理成立,这种由交联点之间具有构象规整性的链段组成的弹性网络,其弹性就不能简单地用熵弹性解释了。本文报道,用红外光谱分析,可以得到有关杜仲胶硫化弹性网络中交联点间链段构象规整性的实验判据。有关这种弹性网络的热力学研究,以定量地探讨其高弹性及能弹性各自的贡献,将另文讨论。

1 试验部分

1.1 红外光谱分析用样品制备及测试

杜仲胶: 溶剂法提取,分子量: 4万,含胶率>95%。

硫化剂: 过氧化二异丙苯,用量分别为杜仲胶用量的2、6、7.5及8.5%。

两组分在双辊机上于75℃左右辊匀,混匀的样品,夹置于涤纶膜间,放入已控温的压机内,所施压力应使硫化后薄膜厚度为~30μm,以适于红外光谱分析。硫化条件: 140℃ 30min后,直接从压机上取出,随即冷至室温,取出薄膜待测。

红外测试在 IR-430 红外光谱分析仪上进行。

1.2 对比测定

为了进行力学性能(硬度、密度)及 DSC 对比试验,按上述不同比例过氧化物对杜仲胶进行硫化。硫化条件亦相同。

* 1992-08-06 收稿; 得到国家自然科学基金委员会资助

硬测定: 邵氏(A)硬度计上进行样品厚 3mm;

密度测定: 用密度梯度法, 样品制成 5mm 见方小样(硫化时要防止样品内有气泡生成)。

DSC: 在 TA-4000DSC 仪上测定, 样品~10mg, 剪成<0.5mm 线度的小颗粒。

2 结果与讨论

图 1、2 及 3 分别给出了硫化杜仲胶硬度、密度及 DSC 与硫化剂用量的关系曲线。可见, 当过氧化物用量达 7.1% 时, 硬度, 密度出现了临界转变(其他反映材料宏观力学性能

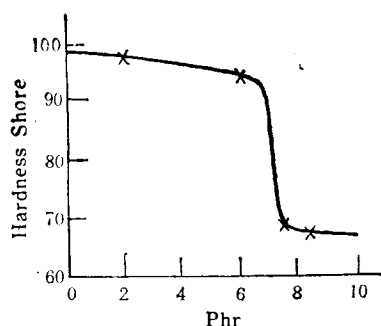


Fig. 1 Plot of Vulcanizate hardness vs DCP loading (phr)

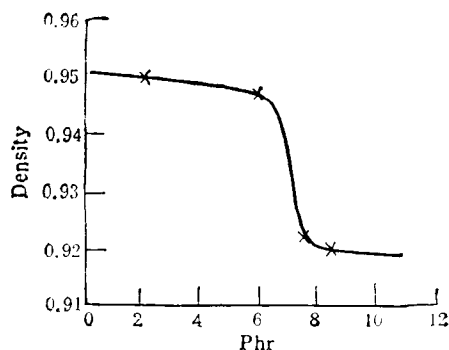


Fig. 2 Plot of vulcanizate density vs DCP loading (phr)

的量亦然)。它表明材料的宏观力学性能由塑性向弹性的转变。从 DSC 结果也可看出, 一旦硫化剂用量达到上述临界值, 反映材料结晶的所有熔融峰全部消失。

图 4 至图 8 分别表示不同交联度样品的红外光谱图。为了将温度的影响与交联度的影响区别开来, 几种样品分别在室温及加温条件下(~75℃)进行了红外光谱对

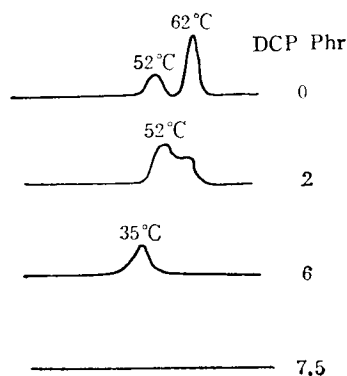


Fig. 3 Effect of DCP loading (phr) on DSC curves of vulcanizates

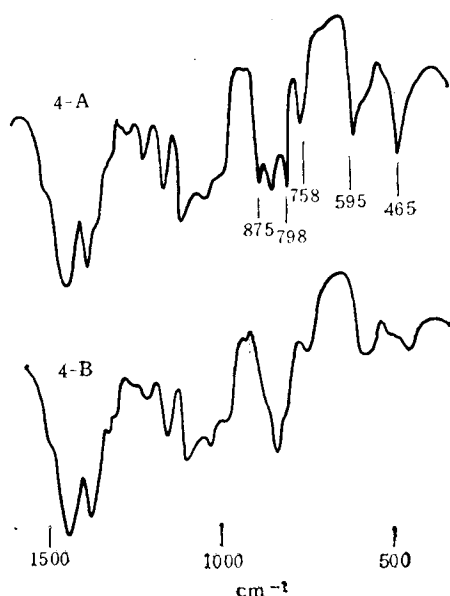


Fig. 4 IR-spectra of unvulcanized Gutta-Percha (4-a): at room temperature (4-b): at 75℃

比测定。

图 4-a 及 4-b 分别是未硫化的杜仲胶的室温及加热后测得的红外谱图。可看出, 4-a 的图谱与文献报导的 β 晶型图谱一致^[3] (采用不同的冷却方法也可得到显示 α 晶型的谱图)。而 4-b 所示加热后的图谱, 在低波数区内有 5 个吸收峰消失或明显减弱, 它们是 875cm^{-1} , 798cm^{-1} , 758cm^{-1} , 595cm^{-1} 和 465cm^{-1} 。其中 875cm^{-1} 及 798cm^{-1} 两峰几乎消失。可见, 这些峰加热后出现的改变, 应该考虑为由于结晶熔融(加热到了熔点以上), 引起分子强烈地无规热运动, 使分子链的有序程度降低所致。由于目前无法定量地描述这种有序程度, 我们可把它理解成是对结晶有贡献的反映链段构象规整性的特征峰。Shimanouchi 等根据几种模型化合物的骨架变形振动模式, 讨论了反式-聚异戊二烯及 β 晶型在低波数区内的可能吸收峰^[4]。这些峰的位置可以作为我们所得红外光谱图中反映构象规整性的几个特徵峰的参考。

下面的结果是研究交联度改变及加热对这几个特徵峰的影响。

图 5-a 及 5-b 分别是用 2% 过氧化物硫化的样品在室温及加热后测得的红外光谱图。从 5-a 可见, 样品虽经硫化, 但其图谱特征与 4-a 基本相似, 对 β 晶型有贡献的 5 个特徵峰都存在, 说明它未受交联度的影响; 相反, 倒是加热后的样品 5-b 中这 5 个峰消失, 结果与 4-b 相同, 可见加热对红外图谱的变化影响大。这一结果, 也是易于理解的。因从图 1、2 及 3 结果可知, 这时的样品, 交联点仍很低, 材料中仍有结晶存在。因此, 其红外光谱在室温下不会有本质改变, 只有通过加热, 使结晶熔融, 才能和图 4-b 结果一样。

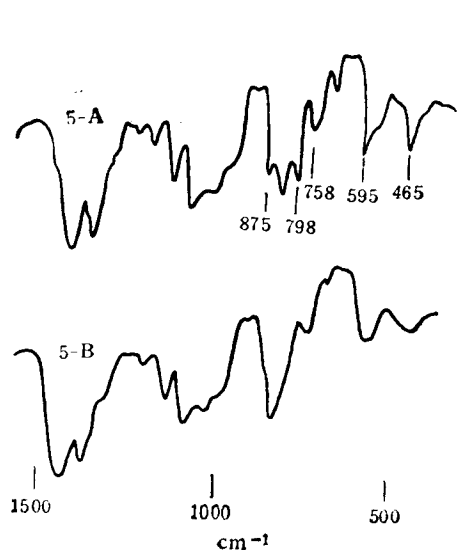


Fig. 5 IR-spectra of Gutta-Percha vulcanized by DCP (2 phr)

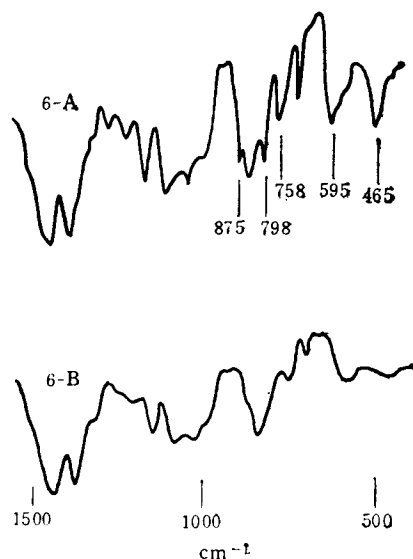


Fig. 6 IR-spectra of Gutta-Percha vulcanized by DCP (6 phr)

图 6-a 及 6-b 是用 6% 过氧化物硫化的样品在室温及加热后所得的红外图谱。可看出, 与用 2% 过氧化物硫化样品红外图谱的特征无明显区别。与图 1、2 及 3 所示的规律同样吻合, 即这时材料仍然处于结晶状态, 因此, 对结晶有贡献的 5 个特征峰仍然存在。

图 7 及图 8 是分别用 7.5 及 8.5% 过氧化物硫化后样品的红外谱图。由于这两个样

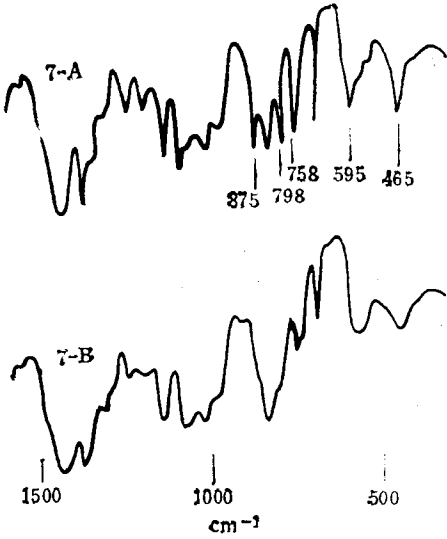


Fig. 7 IR-spectra of Gutta-Percha vulcanized by DCP (7.5 phr)
7-a, Measured at room Temp.,
7-b, Measured at 75°C

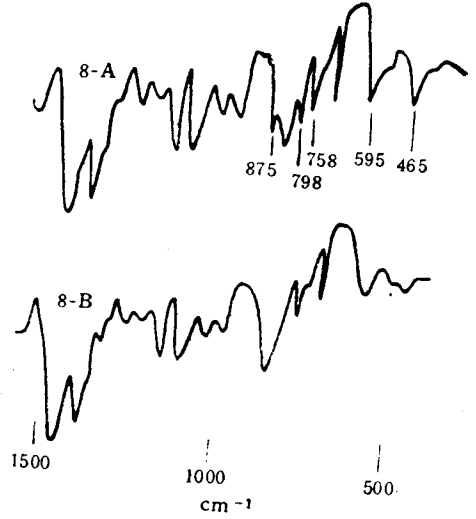


Fig. 8 IR-spectra of Gutta-Percha vulcanized by DCP (8.5 phr)
8-a, Measured at room temperature,
8-b, Measured at 75°C

品已经变成了弹性体, 结晶完全消失, 从红外光谱上理应反映出与结晶有联系的特征峰的变化. 但是, 实际结果上述 5 个特徵峰并无明显减弱的迹象. 如何看待这 5 个特徵的存在? 既然材料中的结晶已经消失, 就不能简单地看成是“结晶特徵峰”. 因此, 只能从微观交联网络中链段存在着某种程度的有序性考虑. 当我们将这两个样品同样进行加热条件下测定时(图 7-b 及 8-b), 发现它们的红外光谱与图 4-b、5-b 和 6-b 规律相同, 即它们的 5 个

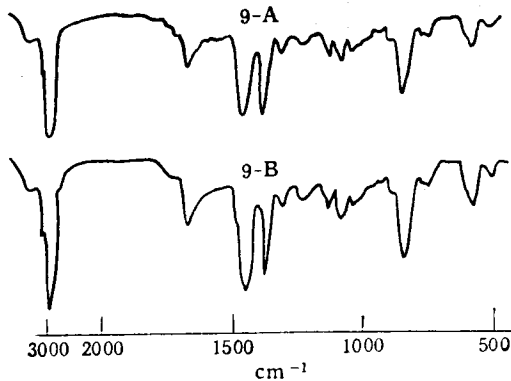


Fig. 9 IR-spectra of NR
9-a, Measured at room temperature;
9-b, Measured at 75°C

特徵峰, 仍然只受加热的影响, 经历剧烈无规热运动, 才会使其消失. 由于杜仲胶已经硫化成弹性网络, 因此我们可以把只受温度影响、室温下仍然存在的这 5 个特徵峰理解为可以反映微观有序性的, 交联点间链段的构象规整性^[5]. 这是否是杜仲胶硫化弹性网络所

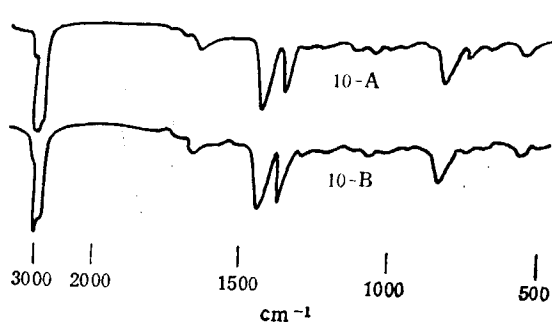


Fig. 10 IR-spectra of cis-PB
10-a, Measured at room temperature;
10-b, Measured at 75°C

特有的属性呢？为此，我们进行了天然橡胶及顺丁胶的室温及加热后的红外光谱对比测定(图 9 及图 10)。可看出，这两种样品红外光谱室温(图 9-a 及图 10-a) 及加热(图 9-b 及图 10-b) 没有差别，即不存在室温下反映链段微观有序性，加热后因热运动而消失的特微峰。因此，我们可以推论，杜仲胶硫化弹性网络中交联点间链段确实存在着构象规整性，因此，这种网络的弹性不能简单地用熵弹性解释，而应考虑这种微观有序性对弹性的贡献。

参 考 文 献

- [1] Yan Ruifang, Verfahren zum Herstellen von Gummi aus Trans-Polyisoprene, Germany Patent, DE3227757. 1984-01; 严瑞芳, 薛兆弘, 陈廷勇等. 杜仲树胶型高弹性橡胶制品. 中国专利, 申请号 88103978.9; 批准号 11871. 1991-10
- [2] 严瑞芳. 化学通报, 1991(1): 1
- [3] 朱善农, 张德和, 黄以祥等. 高分子材料的剖析. 北京: 科学出版社, 1988, 422
- [4] Shimaneuchi T, ABE Y. J. P. S., Part A-2, 1968, 6: 1419
- [5] 沈德言. 红外光谱在分子研究中的应用. 北京: 科学出版社, 1982, 153

INFRARED SPECTRUM STUDY ON GUTTA-PERCHA WITH DIFFERENT DEGREE OF CROSSLINKING

YAN Ruifang, LIN Chuanling, WU Zhicai, SHEN Deyan

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

Abstract The infrared spectra of Gutta-Percha with different degree of crosslinking have been measured at room temperature and by heating. It was discovered that 5 special peaks corresponding to deformation vibration at low wave number region have disappeared by heating but are not effected by the change of crosslinking degree eventhough the crystalline in Gutta-Percha has disappeared completely and it has changed into a high elastomer at high degree of crosslinking. Thus we may deduce that the existance of 5 special peaks should be relative to the conformation regularity of the chain segments between crosslink junctions in network of Gutta-Percha.

Key words Gutta-Percha, Infrared spectrum, Elastic network, Conformation regularity