

二烯类橡胶的乳液加氢研究^{*}

韦 春

(桂林工学院材料工程系 541004)

摘 要 通过在水合肼、过氧化氢氧化还原体系,使用 Cu^{2+} 作为催化剂对二烯类的丁苯、丁腈及聚异戊二烯橡胶进行了乳液加氢实验研究,其加氢率分别为 90% 及 50%,聚异戊二烯加氢率较低,主要受其结构的影响,此外乳胶粒径大小对加氢率也有较大的影响。

关键词 丁苯橡胶; 丁腈橡胶; 聚异戊二烯; 加氢; 红外表征

分类号 TQ333; TQ330.387

二烯类橡胶是橡胶中的大类品种,其中丁二烯(Pbd)的均聚物及共聚物、天然橡胶(NR)等是性能优良的弹性体,而丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶、丁腈橡胶(NBR)等还是重要的合成橡胶。但是由于分子中仍然保留了相当部分的双键,导致热稳定性差、不耐油、易老化。因此二烯类聚合物加氢的研究工作一直是国内外学者研究的重点。

目前二烯类橡胶加氢的方法主要有:溶液法和乳液法。溶液法就是将乳聚橡胶溶于溶剂中,在铂、铑、钯等贵金属催化剂作用下加氢。此种方法具有溶剂毒性大,需要高压设备、回收溶剂和催化剂麻烦等缺点,因此直到目前始终无法工业化^[1,2]。自90年代以来,Goodyear公司开展了丁腈乳胶和丁苯乳胶的乳液加氢研究,其饱和度可达90%以上^[3],在这方面Parker、Roberta、Y. Rubo、K. Oura、G. L. Rempel、X. Guo等都作了较多工作^[4]。乳液加氢目前有用Wilkinson催化剂(主要含 $\text{RhCl}(\text{DMP})_3$)进行催化反应和用水合肼在 Cu^{2+} 催化剂存在下进行氧化还原反应而得到的加氢产物,特别是水合肼法工艺流程简单,易于工业推广,本文采用此法对丁苯、丁腈、聚异戊二烯进行了加氢实验研究,并对加氢率进行了表征,有关此方面的详细研究国内均未见报道。

1 实验部分

1.1 实验原理

乳液加氢采用过氧化氢(H_2O_2)、水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)氧化还原体系,以 Cu^{2+} 为催化剂进行反应。 H_2O_2 将 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在乳液中分解出二亚胺,二亚胺将双键还原得加氢产物,其反应式如下:

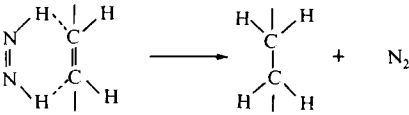


1997年10月5日收稿,1998年2月5日改回。

作者简介:韦春,女,1959年出生,副教授,绝缘材料专业。

^{*}桂林工学院中青年学术骨干基金资助项目。

是二亚胺与双键作用：



在乳液中反应发生在皂/高分子链的表面，有关更详细的反应机理正在作进一步的研究。

1. 2 主要试剂和仪器

异戊二烯，C₅H₈，纯度 99%，上海金山石化提供。聚异戊二烯乳液，固含量 25%，自制。丁苯胶乳，SBR，固含量 25.44%，苯乙烯含量 23%，齐鲁石化提供。丁腈胶乳，NBR，固含量 26%，纯度 85%，兰州石化提供。水合肼，N₂H₄·H₂O，M=50.06，上海化学试剂采购供应站分装厂。

Magna-IR 550 型傅立叶变换红外光谱仪

1. 3 橡胶乳液的加氢

按表 1 配方称量胶乳加入三颈瓶中，然后依次倒入用 5mL 水溶解的十二烷基苯磺酸钠、用 15mL 水溶解的硫酸铜溶液、N₂H₄·H₂O，再用 KOH 溶液调节混合液至 pH=9。将三颈瓶置于恒温水浴中，开始升温、搅拌、回流冷凝，当温度恒定在 50℃时开始滴加 H₂O₂，控制时间用 7h 滴完，滴完后继续恒温搅拌 1h，停止反应，自然冷却。

1. 4 红外样品的制作及测试

制作红外样品采用涂膜烘干后剩下一层薄膜的方法，控制薄膜的厚度在 50μm 左右。样品在 Magna-IR550 型傅立叶变换红外光谱仪上进行测定，所得谱图由计算机中的 OMNIC 软件进行处理并通过计算得到加氢结果^①。

2 结果与讨论

2. 1 丁苯、丁腈橡胶乳液的加氢

2. 1. 1 加氢程度的表征 对于加氢的最终产物是运用傅立叶变换的红外光谱谱图来确定的，丁苯、丁腈胶乳的红外特征峰，见表 2。

通过对比加氢前后的红外谱图，可以得出加氢的程度。

2. 1. 2 SBR、NBR 的加氢效果 从乳液加氢的结果可以看到 HSRB 在 910cm⁻¹及 967cm⁻¹处的峰几乎完全消失(图 1)，这说明了其加成 1,2-结构和反式 1,4-结构所保留的双键已基本饱和了，加氢度可达 90%以上^②。HNBR 在 910cm⁻¹处峰已完全消失(图 2)，而在 967cm⁻¹

表 1 橡胶乳液加氢配方

Table 1 The hydrogenate recipe for rubber latex

组 成	摩尔配比	加入量
橡胶乳液（双键含量）	1	
N ₂ H ₄ ·H ₂ O	1. 1	
H ₂ O ₂	1. 3	
十二烷基苯磺酸钠		0. 339g
CuSO ₄ ·5H ₂ O		0. 0174g

表 2 SBR、NBR 的红外特征峰

Table 2 Special peaks of SBR、NBR

	最强谱带/cm ⁻¹	特征谱带/cm ⁻¹
1, 2-聚丁二烯	911	700, 990, 1642
反-1, 4 聚丁二烯	967	1667
顺-1, 4 聚丁二烯	738	1664
聚苯乙烯	700, 760	3022, 3060, 3080, 3100
-CH ₂ -	732	1438

① OMNIC 软件是 Windows 下用于处理红外光谱数据的专用软件，本计算采用该软件中求面积的方法计算。
② 加氢程度的计算在笔者的另一篇论文“聚戊二烯加氢过程结构变化”中列有详细数据。

处峰也降得很低,说明其双键亦基本饱和,加氢度达 90 %左右。由此可见 SBR、NBR 的乳液加氢是相当成功的。

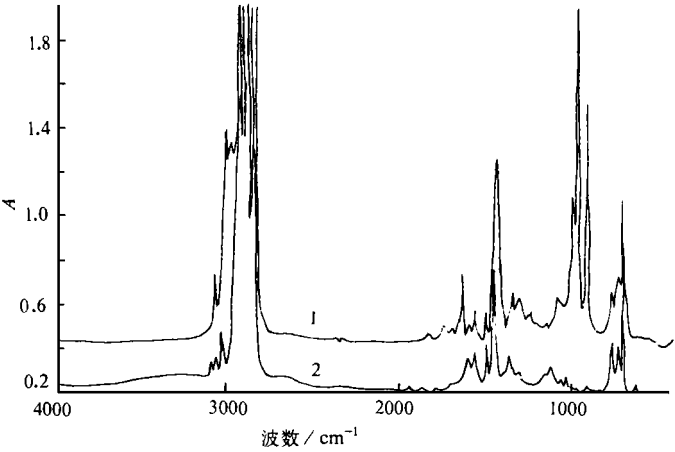


图 1 丁苯橡胶的加氢
Fig. 1 Hydrogenation of SBR
1—未加氢样; 2—加氢样

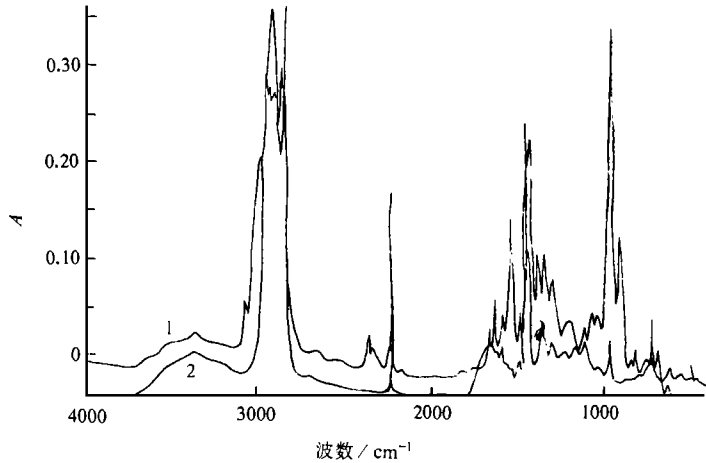


图 2 丁腈橡胶的加氢
Fig. 1 Hydrogenation of NBR
1—未加氢样; 2—加氢样

在乳液加氢实验过程中,笔者进行了大量的探索实验,结果表明:采用低皂、大粒径的胶乳,无论改变任何实验条件和配方,加氢率都很低,这大概是由于大粒径的胶乳颗粒很大,中间体二亚胺难以渗入其中发生加氢反应,而改用高皂、小粒径胶乳后,在前述的实验条件下,便能很好达到加氢效果。

2. 2 聚异戊二烯胶乳加氢

按乳液加氢实验方法,对聚异戊二烯乳液进行加氢实验,结果见图 3。

图 3 中可见, 加氢后的聚异戊二烯在 910cm^{-1} 处几乎完全消失, 888cm^{-1} 、 836cm^{-1} 处部分消失, 通过加入苯乙烯外标峰分别计算 1, 2—结构, 3, 4—结构, *cis*—1, 4 结构相对面积的减少以得到加氢率。经过计算聚异戊二烯加氢率仅 50% 左右。在实验中, 改变了许多实验条件: 增加水合肼—双氧水体系使之与双键摩尔比达 3 :

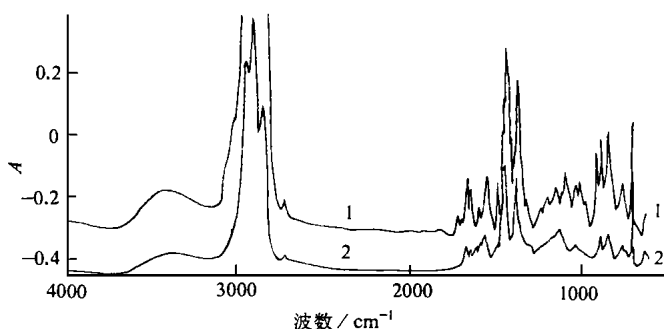


图 3 聚异戊二烯的加氢

Fig. 1 Hydrogenation of polyisoprene

1—未加氢样; 2—加氢样

1; 增加催化剂铜离子; 添加少量溶剂等, 都没有明显提高加氢率。

加氢率低的主要原因, 是聚异戊二烯结构中较聚丁二烯结构多了一个甲基, 在双键加氢过程中由于甲基空间位阻, 中间体二亚胺难以进攻与之形成六元环, 从而使加氢较为困难, 这种情况在 3, 4—结构的加氢中表现突出, 因而加氢率不高; 而 1, 2—结构受空间位阻影响较小, 所以加氢效果明显。

3 结 论

(1) 在以 Cu^{2+} 为催化剂, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$ 氧化还原体系中对高皂、小粒径的丁苯、丁腈胶乳进行乳液加氢, 可使加氢率达 90% 以上。

(2) 在聚异戊二烯的乳液加氢中, 其加氢率较低, 仅为 50% 左右, 主要原因在于聚异戊二烯多一个甲基, 空间位阻较大, 中间体不稳定, 所以加氢过程中 1, 2—结构比 3, 4—结构的加氢效果好。

参 考 文 献

- 1 Harwood H J, Russell D B. Makromol. Chem. 1973, 163(1)
- 2 Mango L A, Lent R W. Makromol. Chem. 1973, 163(13)
- 3 DANE K. Parker and Robert F. Roberts. Rubber Chemistry and Technology, 1992, 65(1): 245
- 4 Nikhil K. Singha. Rubber Chemistry and Technology, 1995, 68(2): 281

STUDIES ON LATEX HYDROGENATION OF DIENE RUBBER

Wei Chun

(Department of Material Engineering, Guilin Institute of Technology)

Abstract By the oxidation—reduction system of hydrazine hydrate and hydrogen peroxide in the presence of copper catalyst, the hydrogenate experiments in latex are studied for the SBR, NBR and polyisoprene. Their hydrogenated extent comes to 90 percent and 50 percent, separately. The reason of the lower hydrogenated extent for the polyisoprene is mainly influenced by its structure. The hydrogenated extent is also influenced by the particle—size of latex.

Key words SBR; NBR; polyisoprene; hydrogenation; characteristic of IR