

红外光谱研究丁基橡胶老化机理及寿命预测

郑 静 向科炜 黄光速

(四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

文 摘 对丁基橡胶进行室内加速热氧老化实验, 同时采用 FTIR 实时追踪丁基橡胶在老化过程中化学结构的演变, 并进行二维相关分析。结果显示老化过程中 C—H 和 C—C 氧化形成自由基的速率较慢, 为确定热氧老化反应速率的关键步骤, 随后进行的热氧老化反应速率很快, 最终氧化降解形成醛, 酮, 酯等老化产物。在充分理解丁基橡胶热氧老化机理的基础上, 建立了丁基橡胶热氧老化的基元方程, 按照老化过程中各基元反应的质量作用定律, 建立了材料老化的氧化动力学模型。采用 Matlab 编程, 计算得到丁基橡胶在常温和高温之间的老化速率比。通过红外光谱追踪老化过程中基团变化的实验数据拟合建模计算得到的曲线, 发现两者的变化趋势相同, 表明采用该方法预测材料老化寿命具有极好的应用前景。

关键词 丁基橡胶, 热氧老化, 二维相关分析, 氧化动力学模型, 寿命预测

Aging Mechanism and Lifetime Prediction of Butyl Rubber Using FTIR Techniques

Zheng Jing Xiang Kewei Huang Guangsu

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Thermal-oxidative aging experiments on butyl rubber were conducted, and structural evolutions of the rubber during aging were traced by real time infrared technique, and the resulting data were analyzed by a 2D correlation spectroscopy analysis. The results suggest that free radicals derived from saturated C—H and C—C bonds which are attacked by oxygen atoms form slowly at the early stage of thermal aging. And it is a key step to determine the reaction speed. After that, the carbonyl species are generated rapidly, which results in formation of aldehydes, ketones and esters etc. and finally by degradation and oxidative. Based on a full understanding on the thermal-oxidative aging mechanism of butyl rubber, we constructed elementary reaction equations and furthermore, oxidation kinetic models according to mass action law of each elementary equation. The aging rate ratio of room temperature to high temperature is obtained by calculation of Matlab program. By fitting the curves described from the oxidation kinetic models with the data from FTIR tracing experimental for the aging process, it is found that both changes have the same tendency, which promises an excellent prospect for predicting lifetime of materials.

Key words Butyl rubber, Thermal aging, 2D correlation analysis, Oxidation kinetic model, Lifetime prediction

0 引言

丁基橡胶分子由大量的异丁烯及少量的异戊二烯结构单元构成, 这些柔软的结构单元及双键的存在使丁基橡胶容易在热氧、光照及臭氧存在的情况下发生老化, 或使橡胶材料和橡胶元件的性能参数偏离初始设计值而带来安全隐患, 或使其降解而丧失使用性能。

一维红外光谱作为实验室便捷的结构表征手段被广泛应用于聚合物的老化研究。然而, 由于吸收峰重叠或弱峰被掩蔽等往往导致其分辨率不高, 且难以表征各基团变化的先后顺序。二维相关分析将一维红外谱图按照 Noda 定律^[1-2]在二维谱图的直角坐标平面上展开, 其同步相关谱 $\Phi(\nu_1, \nu_2)$ 表明在波数 ν_1 和 ν_2 下测量得到的光谱变化方向的相关性; 异步

收稿日期: 2012-11-05

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51133005)

作者简介: 郑静, 1978 年出生, 讲师, 主要研究方向为高分子材料的老化和水溶性高分子。E-mail: zhengjing@scu.edu.cn

通讯作者: 黄光速, 1955 年出生, 教授。E-mail: huangguangsu@scu.edu.cn

相关谱 $\Psi(\nu_1, \nu_2)$ 表明在波数 ν_1 和 ν_2 下测量得到的光谱变化速率的相关性。由于不同波数处测得的光谱强度对外界激励有不同的响应,二维相关分析的一个重要的特征是可以鉴别高度重合的吸收峰,提高谱图的分辨率^[3-6]。然而,二维红外对于聚合物的热氧老化研究较少^[7],将它应用于丁基橡胶的老化研究带来新的发现。

对于老化寿命的预测,传统阿伦尼乌斯方法遇到了极大的挑战。如果采用老化寿命对老化温度作图,将高温加速老化的结果外推至常温进行寿命预测,经常得到的不是一条直线,这与阿伦尼乌斯理论中活化能与温度无关相悖,给寿命预测带来了误差^[8]。

无论在哪一种情况下,老化过程中的基元反应都不会改变。因此根据老化基元反应的方程式,利用质量作用定律通过这些方程式对特征反应物进行分析,即可得到描述老化过程中各个特征产物浓度随时间变化的微分方程式。虽然由于体系及方程式的复杂性,我们难以对这种微分方程组进行解析求解,但通过数值计算方法可以得到圆满解决。若将这种描述基元反应的数值分析方法与材料宏观性能的衰减结合起来应用于寿命预测,即跨尺度分析方法,这也是本研究正在进行的工作。

本文采用二维红外对丁基橡胶的老化过程进行详细分析,在此基础上提出老化机理并进行建模,进

而预测丁基橡胶在常温下的使用寿命。

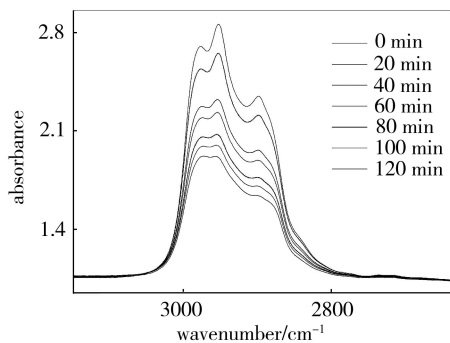
1 实验

丁基橡胶置于自制热台上,在氧气氛环境中选定温度下进行热氧老化,热台温度波动为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。采用美国 Nicolet 560 红外分光光度计,对丁基橡胶热氧老化过程进行了原位动态追踪。红外测试采谱区间为 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次,采谱间隔时间为 5 min,直到没有明显的谱图变化后停止采谱。采用本实验室自编二维相关分析软件分析动态红外图谱。

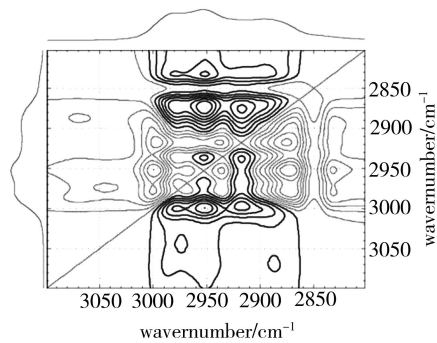
2 结果与分析

2.1 老化过程的实时红外追踪及二维相关分析

采用实时追踪的动态红外光谱对丁基橡胶在 170°C 高温老化过程中化学结构的演变进行了表征。为了清晰展示其结果,将动态谱分为甲基伸缩振动吸收区和羰基弯曲振动吸收区进行讨论。由图 1(a) 可见随着老化时间的增加,无论是甲基还是亚甲基的吸收峰都呈现降低的趋势。对该波数范围进行二维相关分析得到的异步图如图 1(b) 所示。由异步图上的交叉峰 $\Psi(2\,950, 2\,970) > 0$ 得知 $2\,950\text{ cm}^{-1}$ 处代表的 CH_2 基团的伸缩振动要快于 $2\,970\text{ cm}^{-1}$ 处代表的 CH_3 基团的变化,由此推测热老化过程中氧原子先进攻丁基橡胶主链分子上的亚甲基形成自由基,进而诱发降解或交联。



(a) 动态红外光谱图



(b) 二维红外相关异步图

图 1 丁基橡胶 170°C 下热氧老化过程中的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra during 170°C thermal-oxidative aging of butyl rubber whose wavenumber range is in cm^{-1}

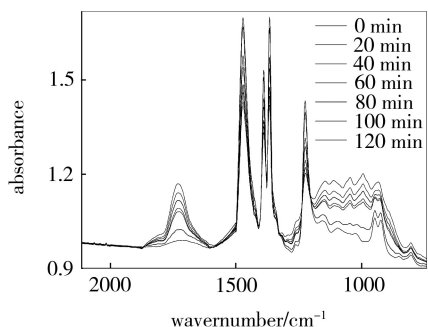
表 1 丁基橡胶 170°C 下热氧老化过程中 $2\,800 \sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$ 的红外吸收峰的归属和变化

Tab. 1 Changes and assignments during 170°C thermal-oxidative aging of butyl rubber whose FTIR absorbing peak is in wavenumber of $2\,800$ to $3\,200\text{ cm}^{-1}$

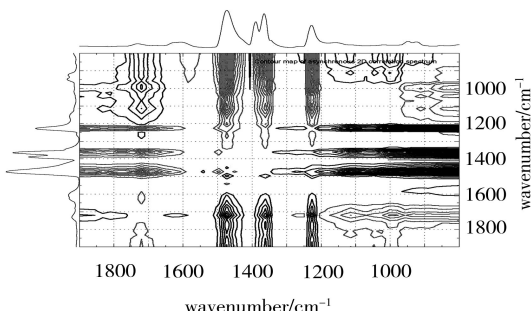
wavenumber/ cm^{-1}	assignment	changes of absorbance
2978	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	↓
2952	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	↓
2890	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	↓
2837	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	↓

由图 2(a) 可见老化后 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰及 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动峰降低, $\text{C}=\text{O}$ 及 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰增高,表明老化过程中生成了大量含氧基

团。对该波数段进行二维相关分析,发现羰基和碳氧单键吸收峰与碳氢单键的变化呈现相反的趋势。由异步谱图 2(b) 可见 $\Psi(1\,400, 1\,650 \sim 1\,800) > 0$, 且为强度较高的交叉峰,结合 $\Phi(1\,400, 1\,650 \sim 1\,800) < 0$ 表明, $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处甲基伸缩振动的变化要慢于 $1\,650 \sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 处羰基的变化。由于 $1\,650 \sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 波数段的醛、酮、羧酸等基团是在 $\text{C}-\text{H}$ 单键和 $\text{C}-\text{C}$ 单键受到氧分子进攻后引发的一系列自由基热氧老化反应产生的老化产物,这表明氧进攻饱和 $\text{C}-\text{H}$ 单键 $\text{C}-\text{C}$ 单键的速率较慢,但一旦亚甲基或甲基氧化形成自由基后,发生交联,成环,断裂等后续反应并形成老化产物的速率会非常快。



(a) 动态红外光谱图



(b) 二维红外相关异步图

图2 丁基橡胶 170°C 下热氧老化过程中 500 ~ 2 200 cm⁻¹ 的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra during 170°C thermal-oxidative aging of butyl rubber with wavenumber range in 500 to 2 200 cm⁻¹

表2 丁基橡胶 170°C 下热氧老化过程中 700 ~ 1 900 cm⁻¹ 的红外吸收峰的归属和变化

Tab. 2 Changes and assignments during 170°C thermal-oxidative aging of butyl rubber with FTIR absorbing peak in wavenumber of 700 to 1 900 cm⁻¹

wavenumber/cm ⁻¹	Assignment	changes of absorbance
1 831 ~ 1 730	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$	↑
1610	$\nu_s(\text{C}=\text{C})$	↓
1472	$\delta_s(\text{CH}_2)$	↓
1391, 1365	$\delta_s(\text{CH}_3)$	↓

2.2 采用基元反应动力学方法预测丁基橡胶老化寿命

与其他橡胶相似,丁基橡胶的老化遵循自由基循环老化机理,分为链引发、增长及终止三个阶段。根据三个阶段的基元反应,写出由这些基元反应得到的特征产物如过氧化氢、烷基自由基、过氧化烷基自由基、烷基过氧化物的浓度变化速率方程式。

考虑氧气沿着样品厚度方向扩散速率的不同,将样品厚度 L 离散为 $j=1, 2, \dots, N-1, N, N+1, \dots, 2N-1$, 则单个片层的厚度为:

$$\Delta x = L/2(N-1) \quad (1)$$

这样即可采用差分法来表示一阶或者二阶偏导数,忽略 Δx^2 级别的误差项,第 j 层氧气浓度梯度可写为:

$$\frac{\partial[\text{O}_2]}{\partial x} = \frac{[\text{O}_2]_j - [\text{O}_2]_{j-1}}{\Delta x}$$

$$\frac{\partial^2[\text{O}_2]}{\partial x^2} = \frac{[\text{O}_2]_{j+1} - 2[\text{O}_2]_j + [\text{O}_2]_{j-1}}{(\Delta x)^2} \quad (2)$$

通过修正由于氧气扩散引起的各特征产物浓度的偏差,再基于这些修正后的浓度变化速率的方程式构建氧化动力学模型,采用 Matlab 中处理刚性系统的 ODE23s 模块对构建的模型进行数值求解。假设样品是对称的,即在 j 层处的特征产物浓度与 $2N-j$ 层处的相同,也即:

$$[\text{species}]_j = [\text{species}]_{2N-j} \quad (3)$$

则样品本体中某种产物老化 t 时刻的平均浓度即可按下式计算:

$$[\text{species}]_{\text{bulk}}(t) = \frac{1}{2N-1} \sum_{j=1}^{j=2N-1} [\text{species}]_j(t) \quad (4)$$

以 $[\text{P}=\text{O}]$ 为例,由该氧化动力学模型得到的 170 及 80°C 下的老化后特征产物浓度随时间的变化规律如图 3 所示。

由于羰基的摩尔吸收系数为 300 L/(mol·cm), 红外透射样品的薄膜厚度约为 20 μm, 由 Beer-Lambert 定律可以计算得到老化过程中羰基的浓度:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon bc \quad (5)$$

式中, A 为吸光度(实验中监测 1 710 ~ 1 750 cm⁻¹ 波数段), I_0 为入射光强, I 为透射光强。 ε 为摩尔吸收系数, b 为薄膜厚度, c 为浓度。由计算结果可知在 170°C 时模型预测得到的羰基浓度变化曲线与实验获得的数据的变化趋势十分接近,在 80°C 的后期偏差较大,但也在一个数量级范围,证明采用该氧化动力学模型进行材料老化预测的方法基本可行。

2 800 ~ 3 100 cm⁻¹ 波数段甲基 C—H 键伸缩振动区的吸收峰峰值在不同老化温度下随老化时间的变化情况与模型预测的结果进行对比如图 4 所示。

由以上两图可以看出模型预测的甲基消耗速率曲线与实验数据的变化趋势相吻合,表明采用该模型预测不同温度下丁基橡胶热氧老化寿命可行。图 5 展示了 170、80°C 与常温下羰基生成速率的对比情况。将三条曲线分别平移重合如内图(a)、(b)所示:内图(a)为 80°C 下羰基生成曲线与 170°C 下羰基生成的平移曲线的对比,得到 170°C 下老化速率为 80°C 下的 225 倍。内图(b)为 25°C 下羰基生成曲线与 80°C 下羰基生成的平移曲线的对比,得到 80°C 下老化速率为 25°C 下的 33 倍。综合得到 170°C 下老化羰基的生成速率约为 25°C 下的 $33 \times 225 = 7\,425$ 倍,证明 170°C 加速老化的速率是常温下的 7 425 倍。

值得注意的是由氧化动力学模型得到的老化速率源于老化过程中基团的变化速率,因此与由传统压缩永久变形、蠕变等测试得到的老化速率有差异,但仍处于同一数量级,为可接受的误差范围内。

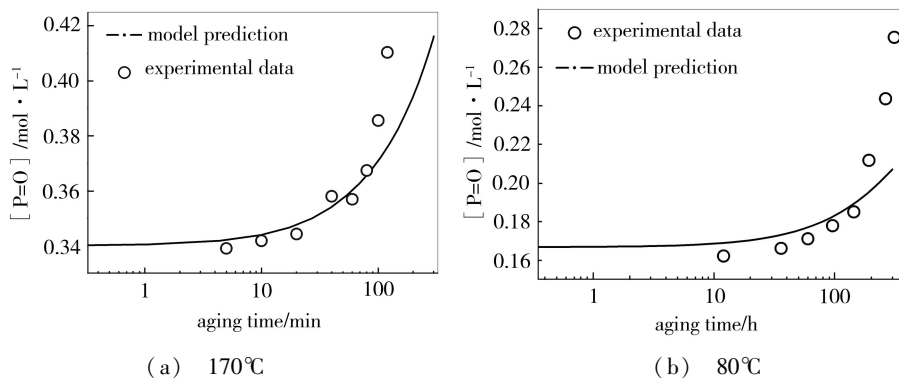


图3 丁基橡胶在不同温度下热氧老化过程中羰基浓度的实验值和与模型预测值的比较

Fig. 3 Comparison between the carbonyl concentration obtained from experimental and the values predicted from the oxidation kinetic model of butyl rubber during thermal-oxidative aging with different temperatures

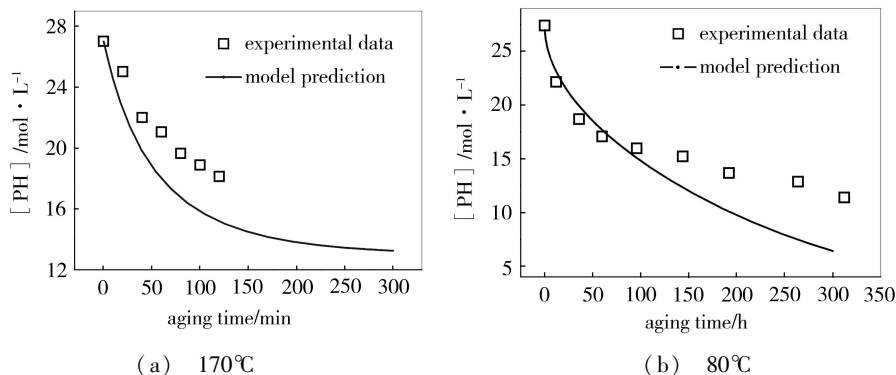


图4 丁基橡胶在不同温度下热氧老化过程中甲基浓度的实验值和与模型预测值的比较

Fig. 4 Comparison between the methyl group concentration obtained from experimental and the values predicted from the oxidation kinetic model of butyl rubber during thermal-oxidative aging with different temperatures

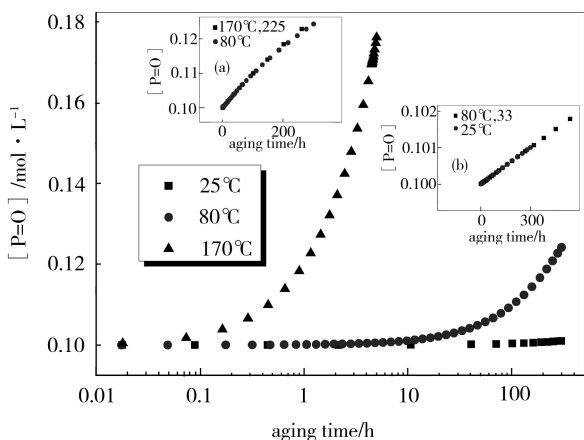


图5 丁基橡胶热氧老化过程中羰基浓度的变化

Fig. 5 Changes of carbonyl concentration with thermal aging time at different temperatures

3 结论

采用实时红外追踪及二维相关分析研究了丁基橡胶的热氧老化机理。发现老化降解的引发过程首先发生在橡胶分子主链的亚甲基碳氢键上,且为降解反应的决速步骤;随后生成含氧基团等老化产物的链增长反应速率很快。基于二维红外光谱的分析结果,通过基元方程,并结合扩散限制氧化规律建立了材料氧化动力学模型,由该模型预测得到了丁基橡胶在常温和高温之间的老化速率比。

参考文献

- [1] Noda I. Two-dimensional infrared spectroscopy [J]. J. Am. Chem. Soc., 1989, 111 (21):8116-8118
- [2] Noda I. Two-dimensional infrared (2D IR) spectroscopy: theory and applications [J]. Applied Spectroscopy, 1990, 44:550-561
- [3] Musto P, Ragosta G, Mensitieri G. On the molecular mechanism of H₂O diffusion into polyimides: a vibrational [J]. Macromolecules, 2007, 40: 9614-9627
- [4] Wan L S, Huang X J, Xu Z K. Diffusion and structure of water in polymers containing n-vinyl-2-pyrrolidone [J]. J Phys. Chem. B, 2007, 111: 922-928
- [5] Morita S, Shinzawa H, Tsenkova R, et al. Effect of band position shift on moving-window two-dimensional correlation spectroscopy [J]. J. Mol. Struct., 2006, 799: 11-22
- [6] Musto P, Ragosta G, Abbate M. Photo-oxidation of high performance epoxy networks: correlation between the molecular mechanisms of degradation and the viscoelastic and mechanical response [J]. Macromolecules, 2008, 41: 5729-5143
- [7] Wu Xuebang, Liu Changsong, Zhu Zhengang. Nature of the sub-rouse modes in the glass rubber transition zone of amorphous polymers [J]. Macromolecules, 2011, 44: 3605-3610
- [8] Celina M, Gillen K T, Assink R A. Accelerated aging and lifetime prediction: review of non-arrhenius behaviour due to two competing processes [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90: 395-404

(编辑 李洪泉)