
Wingstay L 对胶乳法氯化天然橡胶热稳定性的影响*

李思东^{1,2} 余和平² 钟杰平¹ 许逵²

¹湛江海洋大学理学院, 湛江 524088

²中国热带农业科学院农产品加工研究所, 湛江 524001

关键词: 氯化天然橡胶 热稳定性 多元酚 Wingstay L 脱氯化氢

Effect of Wingstay L on Thermal Stability of Chlorinated Natural Rubber from Latex

Li Sidong^{1,2}, Yu Heping², Zhong Jieping¹, Xu Kui²

¹ College of Science, Zhanjiang Ocean University, Zhanjiang 524088

² Agricultural Product Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agriculture Science, Zhanjiang 524001

The effects of Wingstay L on the dehydrochlorination (DHC) reaction of chlorinated natural rubber (CNR) from latex were studied by measuring the rate of HCl evolved from CNR and determining the formations of conjugated carbon-carbon double bonds on CNR molecular chains. When CNR degraded at 150 °C in nitrogen, the HCl eliminated from CNR molecular chains and cyclic conjugated double bonds are formed through DHC reaction. Under the effects of Wingstay L, the rates of HCl released was decreased while the amounts of cyclic conjugated double bonds formed increased. When the barium stearate and Wingstay L was added, both the HCl evolving rate and the formation of cyclic conjugated double bonds shows a decreasing trend, indicating

*国家自然科学基金资助项目(No. 50263002)

that the combination of barium stearate and Wingstay L can increase the thermal stability of CNR synergetically.

Key words: chlorinated natural rubber thermal stability dehydrochlorination
Wingstay L

胶乳法氯化天然橡胶(CNR)是采用天然胶乳直接进行氯化反应制备的一种氯化改性天然橡胶，热稳定性较差。在热、氧、过渡金属离子等因素作用下，反应初期主要发生脱氯化氢反应(DHC)，并在氯化天然橡胶的分子链上形成共轭双键，导致产品变色。提高胶乳法氯化天然橡胶的稳定性，关键是抑制DHC反应的发生。本文将硬脂酸钡与对甲酚和二环戊二烯的丁基化多元酚(商品牌号Wingstay L)并用加入氯化天然橡胶中，研究了产物热降解过程氯化氢的释放速度以及残余物的结构。

Wingstay L是对甲酚和二环戊二烯的丁基化多元酚，是法国Eliokem公司开发的一种多功能抗氧化剂，主要用于改善羧基丁腈胶乳地毯背衬海绵胶，天然胶乳手套、避孕套等乳胶制品抗热氧、光氧老化性能。结构式和基本性能如下：

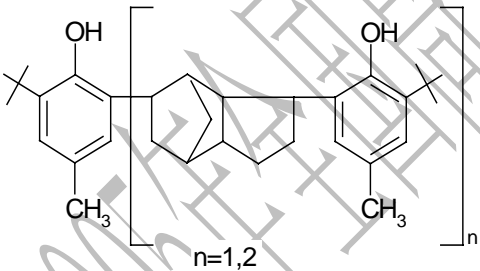


图 1 Wingstay L 的分子结构

表 1 Wingstay L 的基本性质

项目	指标
分子量	650
熔点 ()	115
灰分 (%)	0.1
比重	1.1

本试验所用 CNR 氯含量约为 65%，添加 Wingstay L 的量分别为 0、1%、3%、5%和 7%。

采用自行安装的装置测定 CNR 热降解释放的氯化氢，将装有 CNR 样品的 U 型管浸入 150 甘油浴中进行加热，采用氮气将释放出的氯化氢导入蒸馏水吸收器，测定蒸馏水的电导率，换算为氯化氢浓度。

将残余的 CNR 按 1mg/ml 的浓度溶解于 THF 中，采用 Perkin-Elmer Lamda 紫

外光谱分析仪分析残余物的共扼双键，扫描范围 200—600 纳米。

图 2 为 Wingstay L 对 CNR 在 150 °C 下热降解初期 (30min) 溢出氯化氢速率的影响。可以看出在 Wingstay L 的作用下，CNR 热降解过程开始溢出氯化氢的时间 (诱导时间) 并没有延长，但溢出氯化氢的量随着 Wingstay L 用量的增加而减少。将热降解 30min 后的 CNR 残渣溶于 THF 中 (1mg/ml)，所得到的紫外光谱 (见图 3) 表明，CNR 热降解初期主要在约 280nm 处产生吸收峰，这是 CNR 形成共扼双键而造成的。随着 Wingstay L 用量的增加，CNR 热降解残余物的紫外吸收强度逐步增加，说明在残余物分子链上所形成的共扼双键的量不断增加。共扼双键的增加意味着更多的氯化氢从 CNR 分子链上消除，说明 Wingstay L 对 CNR 的 DHC 反应不利。

为了改善 Wingstay L 对 CNR 的稳定作用，采用硬脂酸钡与 Wingstay L 并用的复合稳定剂，其效果见图 4 和图 5。由图可见硬脂酸钡与 Wingstay L 并用，使 CNR 的热降解初期溢出氯化氢的速度减小。热降解残余物的紫外吸收分析结果也证明这一点，说明 Wingstay L 与硬脂酸钡并用产生协同作用。

由于 CNR 制备过程涉及的副反应比较多，导致了 CNR 结构以及热降解复杂。笔者研究了过渡金属离子对 CNR 的 DHC 反应的影响，发现过渡金属离子对 CNR 的 DHC 有显著的促进作用，并且低价态的金属离子对 CNR 的 DHC 的促进作用更加明显。CNR 的 DHC 可能涉及到自由基反应，低价态金属离子如亚铜，通过电子跃迁和电子转移，促进 CNR 的 DHC 反应。当硬脂酸钡与 Wingstay L 并用时，产生了协同效应，通过捕获自由基，吸收 HCl，使 CNR 的 DHC 反应延缓，从而能改善 CNR 的热稳定性。

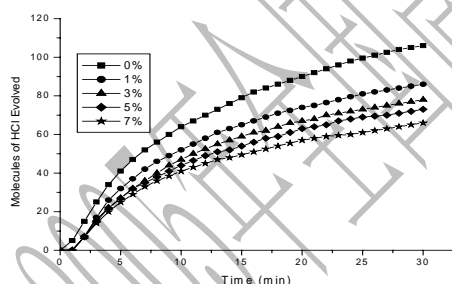


图 2 含 Wingstay L 的 CNR 释放氯化氢曲线

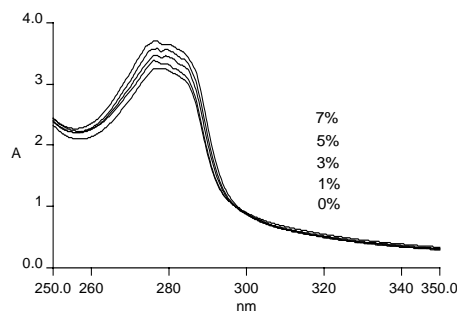


图 3 含 Wingstay L 的 CNR 热降解产物的紫外图谱

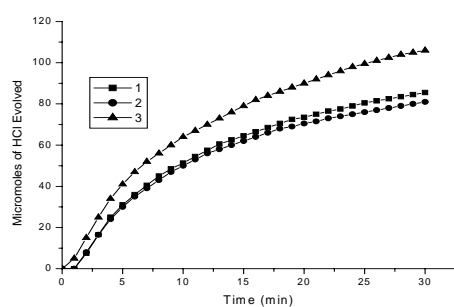


图 4 CNR 释放氯化氢曲线(1 是同时添加 Wingstay L 和硬脂酸钡的样品； 2 是添加硬脂酸钡的样品； 3 为对照样)

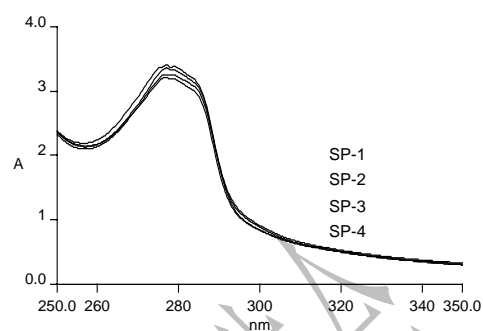


图 5 CNR 热降解产物的紫外图谱(SP-1、SP-2、SP-3 和 SP-4 分别表示添加硬脂酸钡、Wingstay L、对照样，以及同时添加硬脂酸和 Wingstay L 的样品)

参考文献 : (略)