

# 环氧化反式1,4-聚异戊二烯塑炼行为的研究

肖鹏, 孙静, 邵华锋\*, 姚薇, 黄宝琛

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

**摘要:**采用转矩流变仪研究环氧化反式1,4-聚异戊二烯(ETPI)的塑炼行为及其在塑炼过程中的老化降解行为。结果表明:随着环氧度的提高,ETPI达到塑化点的时间缩短,较高环氧度的ETPI的塑炼行为对温度更为敏感。ETPI在塑炼过程中发生明显的副反应,生成醇及呋喃环结构,且环氧度越高,副反应越严重。ETPI在塑炼前期,首先发生交联反应,进而发生交联键的断裂引起凝胶质量分数减小。

**关键词:**环氧化反式1,4-聚异戊二烯;塑炼;老化降解

**中图分类号:**TQ330.6+3;TQ333.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)04-0197-05

反式异戊橡胶,即反式1,4-聚异戊二烯(TPI)与杜仲橡胶结构相同,与异戊橡胶(IR)和天然橡胶(NR)具有完全相同的化学组成,但分子链中的双键结构相反,因而性能上有很大差异。TPI的反式链节等同周期短,常温下以折叠链形式出现,低于60℃即迅速结晶,是具有较大硬度和拉伸强度的结晶型聚合物<sup>[1]</sup>。20世纪90年代,黄宝琛等<sup>[2-3]</sup>开发了一种采用负载钛催化异戊二烯本体沉淀聚合合成TPI的新方法,使合成成本大大降低,促进了TPI的进一步应用。

环氧化是一种很好的改性不饱和橡胶的方法,环氧化改性后的聚二烯烃类橡胶既保持了原来的性能<sup>[4-5]</sup>,又因为分子链中引入新的基团而增加了许多新的优良性能。以环氧化天然橡胶(ENR)为例,由于分子链中引入环氧基团,从而产生了许多独特的性能:优异的气密性、优良的耐油性、与其他材料间良好的粘合性、与其他高聚物较好的相容性<sup>[6]</sup>。

TPI的环氧化原理与ENR基本相同。Rd-bert V Gemmer等<sup>[7]</sup>通过<sup>13</sup>C-NMR表征了溶液法合成环氧化反式1,4-聚异戊二烯(ETPI)的结构,标注了环氧基团及与环氧基团相连接的碳原

子的归属峰,并对环氧度进行了定量计算。研究人员<sup>[8-10]</sup>从不同方面采用不同的研究手段,研究了环氧化对TPI结晶的影响,计算出非晶含量和层状厚度,并讨论了影响非晶区EPI折叠链长度的因素。本实验室采用水相悬浮法成功合成出了一定环氧度的ETPI,并对其性能进行了研究<sup>[11-12]</sup>。

本工作采用转矩流变仪研究ETPI的塑炼行为及其在塑炼过程中的老化降解行为。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

TPI,疏松状粉粒,反式1,4-结构摩尔分数不小于0.98,采用负载钛催化异戊二烯本体沉淀聚合合成,实验室自制。

### 1.2 试样制备

将一定量的TPI粉末、表面活性剂十二烷基磺酸钠、预处理剂邻苯二甲酸酯一同置于三口烧瓶中,混合均匀,在常温下预处理24h。将烧瓶置于30℃的水浴中,在搅拌作用下滴加过氧乙酸(由过氧乙酸A液和过氧乙酸B液按1:1体积比在30℃水浴中静置24h配制而成)进行反应。反应结束后,采用循环水真空泵将反应产物抽滤并用碳酸钠溶液和蒸馏水洗至中性,抽干,在室温下干燥至恒质量即可。

根据文献<sup>[13]</sup>计算可得到3种ETPI的环氧度

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51273100);山东省自然科学基金资助项目(ZR2010BM031)

**作者简介:**肖鹏(1986—),男,山东聊城人,现在中国科学院化学研究所工作,硕士,主要从事纤维素阻燃剂改性方向的研究。

\* 通信联系人

分别为16%,21%和27%。

### 1.3 测试分析

塑炼行为采用 Haake 转矩流变仪(德国哈克公司产品)进行测试,转子转速为  $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 转子速比为 3/2, 表观填充系数为 50/79, 初始混合温度分别为 120, 130 和 140  $^{\circ}\text{C}$ 。

核磁共振采用 FT/AC-80 型核磁共振波谱( $^1\text{H-NMR}$ )仪(德国布鲁克公司产品)进行分析, 以质量分数为 0.05 的氘代氯仿为溶剂。

## 2 结果与讨论

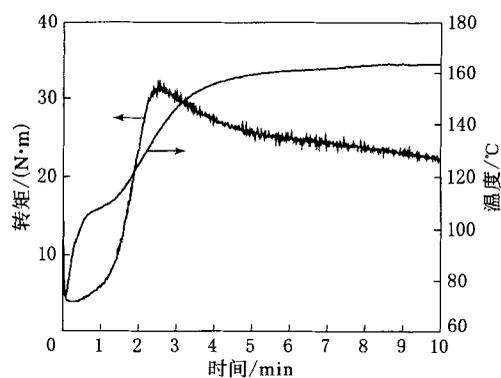
### 2.1 环氧度对 ETPI 塑炼行为的影响

不同环氧度的 ETPI 流变仪曲线如图 1 所示, 塑炼温度为 140  $^{\circ}\text{C}$ 。

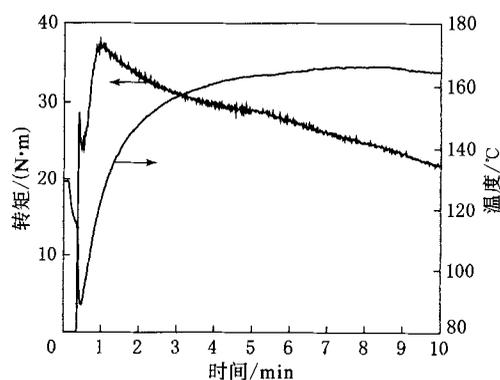
从图 1(a)可以看出, 环氧度为 16% 的 ETPI 颗粒疏松, 彼此间无粘结, 加入流变仪后, 腔内温度急剧下降。由于冷的 ETPI 颗粒在腔内滑动, 因此转矩并未急剧增大, 产生一段明显的平坦期。随着温度的升高, ETPI 颗粒逐渐融化、粘结, 转矩逐渐增大, 剪切作用增大。当转矩到达最高点时, 分子链之间的摩擦作用最强。在剪切作用下, 熔体变稀、粘度下降, 转矩也相应减小, 直到平衡点。由于剪切作用, 腔内温度一直升高, 到达平衡点后, 剪切作用趋于平衡, 温度的上升趋于缓和。转矩平衡一段时间后, 由于温度过高, 腔内的 ETPI 物料开始出现降解, 相对分子质量降低, 剪切力减弱, 转矩也开始减小。

从图 1(b)可以看出, 环氧度的提高使 ETPI 颗粒表面彼此容易粘结, 出现明显的加料峰。ETPI 完全进入腔内后, 转矩减小, 开始熔融。随着剪切作用的继续, ETPI 颗粒逐渐融化、粘结, 到达塑化峰时完全熔融。超过此点后, 由于摩擦生热温度上升, 转矩开始减小。当转矩减小到一定水平后会出现短暂的平衡, 但与环氧度为 16% 的 ETPI 相比, 环氧度为 21% 的 ETPI 出现平衡转矩的时间较短。这与 ETPI 内部结构有关, 环氧度提高, 环氧基团在分子链中连续出现的几率增大。当温度较高时, 环氧基团发生老化降解的可能性增加, 使 ETPI 的平衡转矩时间缩短。

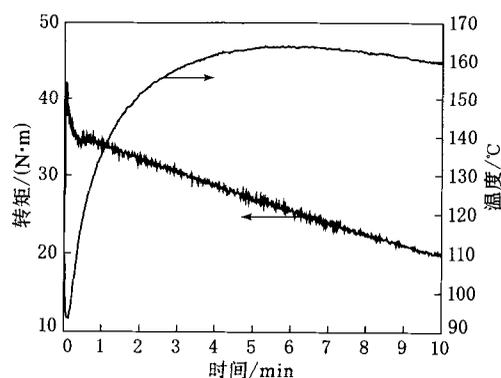
从图 1(c)与图 1(b)中曲线对比可以发现: 随着环氧度的提高, ETPI 的塑炼行为发生了显著



(a) 环氧度为 16%



(b) 环氧度为 21%



(c) 环氧度为 27%

图 1 不同环氧度的 ETPI 流变仪曲线

变化。在物料合成时, 高环氧度 ETPI 颗粒之间发生严重粘结, 颗粒聚集成为小的块状。在流变仪中进行测试时, 块状物料很容易粘结, 转矩表现为急剧增大。随着剪切作用的继续, ETPI 完全进入混合器内, 转矩减小, 开始进行塑化。与低环氧度 ETPI 不同, 环氧度为 27% 的 ETPI 在达到塑化点后, 转矩并未出现明显的平衡, 而是呈直线急剧减小。这说明高环氧度的 ETPI 在高温转矩下更容易发生内部结构的变化。

随着环氧度的提高, ETPI 达到塑化点的时

间缩短。与低环氧化 ETPI 相比,高环氧化 ETPI 在塑炼过程中的转矩较大,这说明高环氧化 ETPI 的加工安全性较差,加工过程中消耗的能量较大。在塑炼后期,随着环氧度的提高,塑炼的平衡期越来越短。高环氧化 ETPI 在后期过程中无明显的转矩平衡阶段,且转矩一直在减小。高环氧度的 ETPI 中环氧基团较多,这可能是由于热效应及剪切效应引起分子链的老化断链更加明显。

## 2.2 塑炼温度对 ETPI 塑炼行为的影响

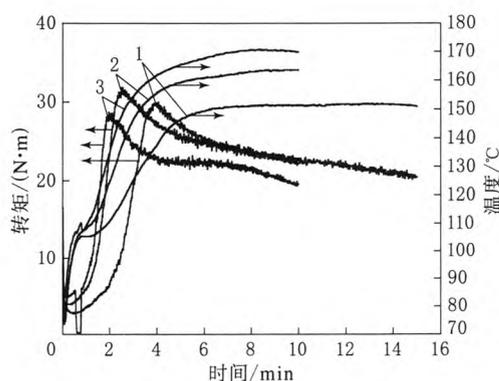
不同环氧化度和塑炼温度下的 ETPI 流变仪曲线如图 2 所示。

从图 2 可以看出,同一环氧化度、不同温度下的 ETPI 流变仪曲线大致相同。当塑炼温度为 140 °C 时,ETPI 的转矩较小,这是因为温度越高,物料越容易达到粘流状态。当温度相对较低时,转矩不会随着温度的上升而减小。环氧化度为 16% 和 21% 的 ETPI 在 120 和 130 °C 下的转矩基本相同,这说明环氧化度较低时,在 120 和 130 °C 下,ETPI 在流变仪中的塑炼行为大致相同,其对温度的敏感性较低。较高环氧化 ETPI 的塑炼对温度较为敏感,随着温度的升高,转矩减小,且在较高温度下达到塑化点和老化点的时间较短。由此可见,ETPI 在高温条件下容易老化,因此在保证塑炼效果的情况下,采用较低的塑炼温度能够更好地保持产品性能。

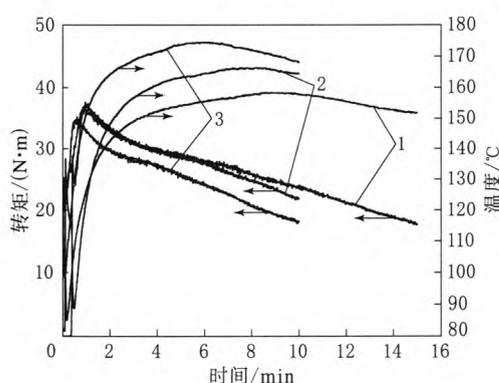
## 2.3 核磁共振分析

在塑炼后期,不同环氧化度的 ETPI 的转矩减小时间及幅度均不同。环氧化度越高,转矩减小时间越提前,且曲线减小的斜率越大。这说明环氧基团的存在对 ETPI 的老化降解起了重要作用。采用核磁共振法对不同环氧化度 ETPI 塑炼前后的结构进行分析,<sup>1</sup>H-NMR 谱如图 3 所示,塑炼温度为 120 °C。

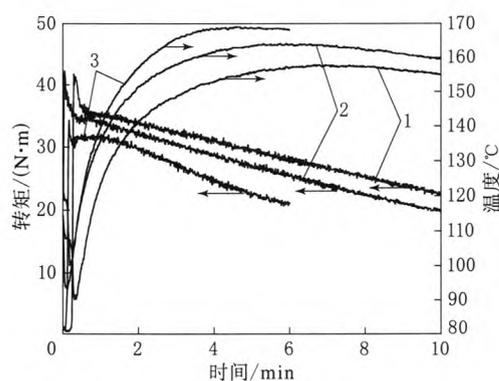
从图 3 可以看出,塑炼后的 ETPI 在化学位移( $\delta$ )=3.5 和 3.8 处出现明显的共振峰,并且随着环氧度的提高,副反应的共振峰面积逐渐增大。 $\delta$ =3.5 处为羟基相连碳上的质子峰, $\delta$ =3.8 处为呋喃环上的质子峰, $\delta$ =2.2 左右出现羟基的质子峰。P. Phinyocheep 等<sup>[14]</sup>研究了 ENR 的氧化降解反应,发现在  $\delta$ =2.1, 2.2~2.5 和 9.8 处分别有  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$  以及  $\text{H}-\text{C}=\text{O}$



(a) 环氧化度为 16%



(b) 环氧化度为 21%

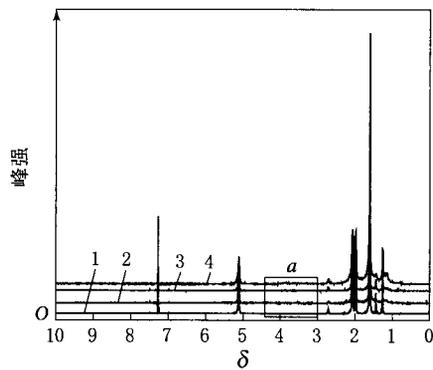
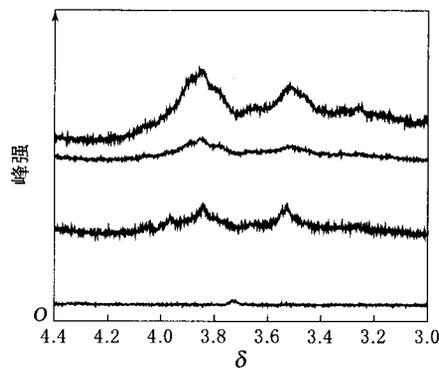


(c) 环氧化度为 27%

塑炼温度/°C: 1—120; 2—130; 3—140。

**图 2 不同环氧化度和塑炼温度下的 ETPI 流变仪曲线的共振吸收峰。**图中除  $\delta=2.3$  处并未发现其他共振峰,而  $\delta=2.3$  处为合成 ETPI 时反应剂中残留  $\text{CH}_3\text{COONa}$  的共振峰。由此可见,ENR 与 ETPI 的老化行为不完全一样。

由于密炼室中温度较高且存在少量氧气,因此密炼过程中胶料会发生热氧降解反应。热氧降解过程中,在酸的催化作用下,环氧键打开,生成羟基和碳正离子。然后,邻位环氧基团受碳正离子诱导开环,形成更加稳定的五元环结构。因此,

(a)ETPI的<sup>1</sup>H-NMR谱

(b)a处放大

环氧度:1—16%(塑炼前);2—16%(塑炼后);  
3—21%(塑炼后);4—27%(塑炼后)。

图3 不同环氧度 ETPI 塑炼前后的<sup>1</sup>H-NMR 谱

在老化过程中产生大量的羟基结构和呋喃环结构。而形成呋喃环需要2个相连的环氧结构才能完成,因此环氧基团的开环及形成五元环受邻位环氧基团影响很大。随着环氧度的提高,形成邻位环氧基团的概率增大,氧化降解发生的概率也大。因此环氧度越高, $\delta=3.5$ 和 $3.8$ 两处的相对面积也越大,氧化降解的程度也越严重。

塑炼时在达到老化点后还发现明显的转矩减小现象。除因温度升高,ETPI 熔融、粘度下降导致的转矩减小外,分子链断裂也是一个重要因素,且环氧度越高,分子链越容易断裂。

#### 2.4 塑炼时间对 ETPI 老化程度的影响

不同塑炼时间的 ETPI 流变仪曲线如图4所示,ETPI 环氧度为27%,塑炼温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

从图4可以看出,随着塑炼时间的延长,在达到老化点后,ETPI 的转矩开始减小。而高环氧度时老化点几乎与平衡点重合,导致物料加入后,短时间内就开始老化。

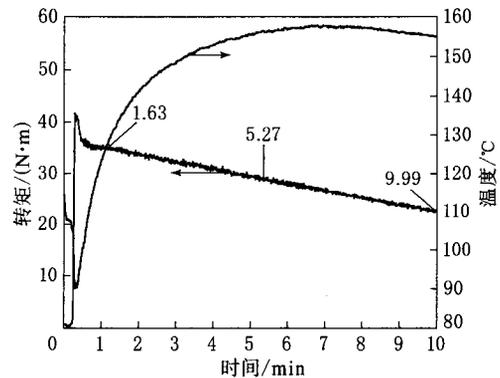


图4 不同塑炼时间的 ETPI 流变仪曲线

ETPI 在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的塑炼过程中,选取塑炼、老化点及老化点以后2个点,对应的塑炼时间分别为0,1.63,5.27和9.99 min,测试所得的凝胶质量分数分别为0.046,0.374,0.151和0.027。当塑炼达到老化点时,ETPI 的凝胶质量分数急剧增大;在老化点后,凝胶质量分数随着塑炼时间的延长而减小。随着塑炼时间的延长,ETPI 的交联密度减小至低于未塑炼 ETPI。这是因为环氧化物中分子链之间发生了明显的交联现象所致。而在老化点后,在高温和剪切力的作用下,交联键断裂形成二醇或者呋喃环结构,引起凝胶质量分数减小。

### 3 结论

(1)随着环氧度的提高,ETPI 达到塑化点的时间缩短。同一环氧度、不同温度下 ETPI 的塑炼曲线大致相同,较高环氧度 ETPI 的塑炼行为对温度更为敏感。

(2)ETPI 在塑炼过程中发生明显的副反应,生成醇及呋喃环结构,且随着环氧度的提高,副反应也越明显。ETPI 在塑炼前期,首先发生交联反应,进而发生交联键的断裂引起凝胶质量分数减小。

#### 参考文献:

- [1] Kent E G, Swinney F B. Properties and Applications of trans-1,4-Polyisoprene[J]. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1966, 5(2):134-138.
- [2] 黄宝琛,贺继东,徐玲,等. 高反式1,4-聚异戊二烯合成的新方法[J]. 高分子学报,1992(1):116-119.
- [3] 黄宝琛,贺继东,宋景社,等. 高反式1,4-聚异戊二烯的新合成方法[P]. 中国:CN 1117501,1996-02-28.
- [4] Burfield D R, Gan S N. Nonoxidative Crosslinking Relations in Natural Rubber (I): Determination of Crosslinking

- Groups[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1975, 13(12): 2725-2734.
- [5] David R Burfield, Kooi-ling Lim, Kia-Sang Law, et al. Analysis of Epoxidized Natural Rubber. A Comparative Study of D. S. C., N. M. R., Elemental Analysis and Direct Titration Methods[J]. Polymer, 1984, 25(7): 995-998.
- [6] 何兰珍, 杨丹. 环氧化天然胶的研究与应用[J]. 弹性体, 2005, 15(5): 60-65.
- [7] Rdbert V Gemmer, Morton A Golub. <sup>13</sup>C NMR Spectroscopic Study of Epoxidized 1,4-Polyisoprene and 1,4-Polybutadiene[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1978, 16(11): 2985-2990.
- [8] Xu J R, Woodward A E. Crystallization of Randomly Epoxidized trans-1,4-Polyisoprene[J]. Macromolecules, 1988, 21(10): 2994-2997.
- [9] Zemel I S, Corrigan J P, Woodward A E. Crystallization of Segmented trans-1,4-Polyisoprene/Epoxidized trans-1,4-Polyisoprene Black Copolymers from Solution[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1989, 27(12): 2479-2492.
- [10] Michal Gavish, Joseph Corrigan, Woodward A E. FTIR Investigations of Crystallinity and Surface Reaction for trans-1,4-Polyisoprene Lamellar Structures Crystallized from Solution[J]. Macromolecules, 1988, 21(7): 2079-2083.
- [11] 王代强, 胡婧, 邵华锋, 等. 用过氧乙酸水相悬浮法制备环氧化反式1,4-聚异戊二烯[J]. 合成橡胶工业, 2010, 33(1): 16-19.
- [12] 王代强, 姚薇, 黄宝琛. 环氧化反式1,4-聚异戊二烯的环氧化度表征[J]. 弹性体, 2009, 19(3): 5-7.
- [13] 胡婧, 肖鹏, 邵华锋, 等. 用溶液法环氧化改性反式1,4-聚异戊二烯及产物表征[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(1): 55-58.
- [14] Phinyocheep P, Phetphaisit C W, Derouet D, et al. Chemical Degradation of Epoxidized Natural Rubber Using Periodic Acid; Preparation of Epoxidized Liquid Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 95(1): 6-15.

收稿日期: 2012-10-17

## Study on Plastication Behavior of Epoxidized trans-1,4-Polyisoprene

XIAO Peng, SUN Jing, SHAO Hua-feng, YAO Wei, HUANG Bao-chen

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

**Abstract:** The plastication behavior and aging degradation of epoxidized trans-1,4-polyisoprene (ETPI) were investigated by using torque rheometer. The results showed that, as the epoxy content increased, the plastication started earlier. The plastication behavior of ETPI with higher epoxy content showed higher sensitivity to temperature. The side reaction of ETPI occurred during plastication, which produced alcohol and furan ring structure. The side reaction became more severe as the epoxy content increased. In the beginning of the plastication process, the cross-linking reaction occurred at first, and then the cross-linking bonds were broken which reduced the gel content.

**Key words:** epoxidized trans-1,4-polyisoprene; plastication; aging degradation

### 曙光院为运-20大型运输机首飞立新功

中图分类号: TQ336.1; V226+.8 文献标志码: D

日前,我国自主研发的运-20大型运输机在西安阎良基地进行了首次成功试飞。作为独家配套运-20大型运输机航空轮胎的参研单位,曙光橡胶工业研究设计院(以下简称曙光院)为发展我国航空轮胎技术再立新功。

运-20大型运输机是我国自主研发的大型、多用途运输机,可在复杂气象条件下执行各种长距离航空运输任务。运-20大型运输机最大起飞质量为220 t,最大运载质量为66 t,整机技术水平可跻身世界前列。因此飞机对航空轮胎的要求特别严苛,不但在高速、高负荷、耐磨性能和耐冲

击性能等方面提高了技术标准,在轻量化、散热性和耐扎刺性能等方面也提出了更高要求。

曙光院是由原化学工业部于1971年组建的全国唯一的特种轮胎研究单位,1999年7月起隶属于中国化工集团公司,是国内特种轮胎专业科研单位、中国航空轮胎行业的领军企业以及重要的航空轮胎产业基地。曙光院化学工业特种轮胎工程技术中心拥有我国自主研发的航空子午线轮胎技术,化学工业特种轮胎质量监督检验中心是国内特种轮胎检验中心和国家试验室。同时该院还是全国航空轮胎标准化技术委员会依托单位、国内航空轮胎国军标和国标的归口单位。

(摘自《中国化工报》,2013-03-04)