

环氧化天然橡胶研究进展

余和平 李思东

(华南热带农产品加工设计研究所, 湛江 524001)

摘要 简述了环氧化天然橡胶(ENR)的制备工艺及工艺条件对 ENR 结构和性能的影响 对 ENR 的结构和稳定性控制进行了探讨, 介绍了 ENR 的几种化学改性及应用情况, 并对今后的研究方向提出意见。

关键词 环氧化天然橡胶 结构, 稳定性, 改性, 共混

早在 1922 年, 就有人采用过氧酸与 NR 反应制备了环氧化天然橡胶 (ENR)。从那以后有关 ENR 制备和性能的报道常见于文献中。虽然环氧化后 NR 的力学性能有所下降, 但耐油性有所提高, 从而引起了人们的重视。到了 70 年代中期, 由于石油危机导致 SR 价格上涨, 对 NR 通过化学改性以提高耐油性的问题再次引起了人们的兴趣。由于 NR 的环氧化改性具有操作简单、方法经济、反应可在水相中进行等特点而受到广泛关注。到了 80 年代, Gelling IR 等^[1~3]通过对制备条件的系统研究, 先后研制出不同环氧化程度的 ENR, 并形成 ENR-25 和 ENR-50 两种商品。同时也对 ENR 的基本性能进行了广泛研究, 发现 ENR 除具有良好的耐油性外, 还具有优良的气密性、粘合性以及耐湿滑性。这使 ENR 的应用范围更为广泛, 除直接用来制造耐油性和气密性要求高的制品及粘合剂外, 还可与其它高分子材料共混制成多种复合材料。虽然 ENR 不像 NR 那样有贮存硬化现象, 但是却存在性能不稳定及耐老化性能差等缺点。因此对 ENR 结构和稳定性进行研究以便从微观方面了解 ENR 耐老化性能差的原因并从根本上解决这一问

题成为最近几年的研究重点。

本文介绍了近年来在 ENR 制备、结构和稳定性控制、化学改性及应用等方面研究所取得的进展。

1 ENR 的制备

理论上, 在酸性条件下采用过氧酸或碱性条件下采用过氧化物都能使不饱和碳-碳双键环氧化。但对于 NR 这样的水分散体系进行环氧化反应需从几方面考虑: ①反应体系必须适合水介质并具有一定的稳定性; ②反应速率和反应剧烈程度适中, 反应温度易于控制; ③反应体系副产物较少, 而且不会对主产物的应用性能有太大的影响; ④反应易终止, 主产物分离、后处理比较方便, 残留的反应物对主产物的性能无太大的影响。基于以上原因, 目前主要采用在酸性条件下用过氧乙酸或过氧甲酸对 NR 进行环氧化制备 ENR。反应流程为:

NR 胶乳 → 加稳定剂 → 酸化 → 环氧化 → ENR 胶乳 → 凝固 → 洗涤 → 中和 → 干燥 → ENR 干胶

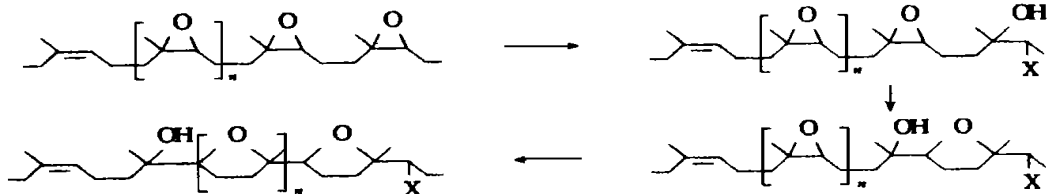
采用过氧乙酸对 NR 进行环氧化时, 过氧乙酸是预先由乙酸或乙酸酐与过氧化氢反应制备的, 反应体系的 pH 值用乙酸进行调节, 环氧化程度主要是通过改变干胶质量分数与过氧乙酸的用量比来控制的^[4]。由于制备好的过氧乙酸要经过标定才能使用, 既

作者简介 余和平, 男, 33 岁。助理研究员。大学本科毕业。从事橡胶制品开发和基础研究工作, 已发表论文 6 篇。

不方便,一致性也差,且过氧乙酸贮存稳定性差,高浓度时有爆炸的危险。另外反应过程中释放出大量的乙酸,容易引起环氧基团开环。因此目前主要倾向于在反应体系中直接产生新生态的过氧甲酸在原位(in situ)进行环氧化反应^[1,3,5]。新生态过氧甲酸的氧的活性高(单线态),不需分离,方便简单。反应中甲酸相当于没有消耗,这样环氧化程度可通过NR的干胶质量分数与过氧化氢的用量比来控制。

从最终产品的形态区分,可将制备方法分为干胶法和胶乳法。干胶法制得的ENR,虽然产品便于运输和贮存,适合于干胶制品的加工及与其它合成材料共混,但是最终产品虽经碱液浸泡,包裹的酸仍然难以除尽,因此易导致环氧基团开环。硫化时常常要加入硬脂酸钙等以中和残留的酸。另外ENR干胶不适合浸渍制品。因此陈鹰等^[5]进行了环氧化天然胶乳(ENRL)的研究,所制得的ENRL加氨水中和残留的酸后,可较稳定地保存几年。乳液状态也便于进一步的接枝反应。但是ENRL的总固形物质量分数较低,成膜性能较差,使得ENRL的应用受到一定的限制。陈鹰等采用添加热敏剂和增稠剂的方法对ENRL的成膜性能进行了研究,效果较好。

此外,斯里兰卡的有关科研人员采用以硝基苯作引发剂将NR降解再加入过氧有机酸进行环氧化的方法,在非水条件下制得了



2 ENR的结构及稳定性

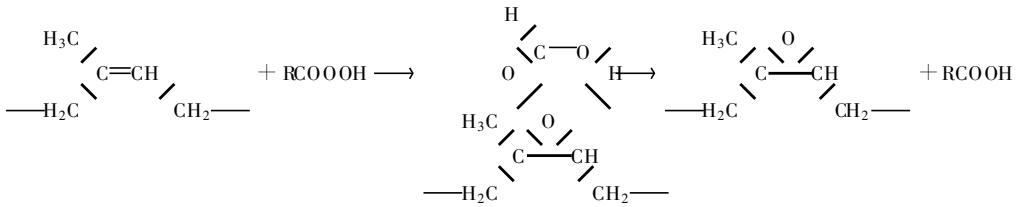
采用¹³C核磁共振研究证实了ENR的环氧化反应具有立体选择性^[6,7],反应产物

另一种形式的ENR。这实际上是一种液体ENR(LENR)。虽然有关其用途的报道较少,但用作粘合剂时效果应比ENR好。

不论采用哪种方法,都要将干胶质量分数控制在0.15~0.30的范围内,尤其是为得到环氧化程度高的ENR,要求将干胶质量分数控制得更低。这无疑会增加反应成本。另外当环氧化程度超过35%时,开始产生开环产物^[3],这些开环产物对ENR的强度、老化性能等会有一些影响。为了抑制环氧基团二次开环反应,目前主要采用控制反应条件的方法,如降低反应温度、控制反应速率、减少甲酸用量等都可以部分抑制开环产物的产生。Gelling I R^[2]采用低温(低于30℃)、低总固形物质量分数(小于0.20)和低酸度的条件,制得的ENR-25的红外图谱中没有羰基吸收峰。提高酸的浓度和干胶质量分数(大于0.33),反应6h后,至少有15%的环氧基团发生了开环反应。笔者曾对甲酸法制备ENR进行了试验,通过改变反应时间、酸度以及干胶质量分数与过氧化氢的比例,制备出环氧化程度从5%到65%的一系列产品。发现低温、低酸度时开环物质量分数较小(可小于0.05)。当环氧化程度达到100%时,得到的是一种具有热塑性的、无定形的白色粉末,其抗冲击性和压缩变形性能相当于聚苯乙烯,Gelling I R称之为咪喃化NR^[2]。其反应过程如下:

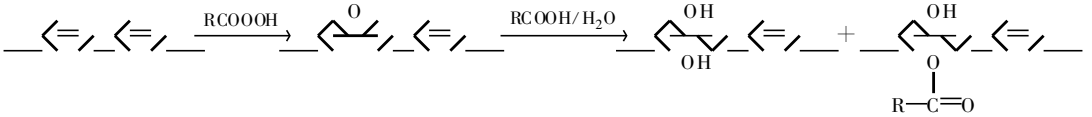
仍保持顺式1,4结构,环氧基团在橡胶分子链上呈无规分布^[8,9]。

环氧化反应可表示如下:



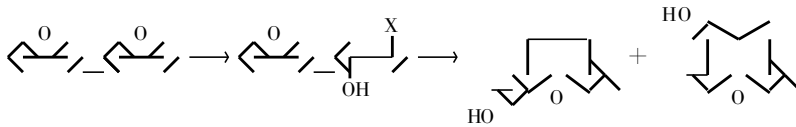
在反应过程中,随着反应的进行,由于酸的催化作用,环氧基团水解而产生二次开环反应。研究发现反应体系酸的浓度增大,反应温度升高,都易导致开环产物的形成。开

环产物的结构取决于环氧化程度^[10]。环氧化程度低的 ENR,开环产物主要为反式邻二醇或邻二醇单酯(由于三级醇易脱水,有时检测不到羟基)。反应机理如下:



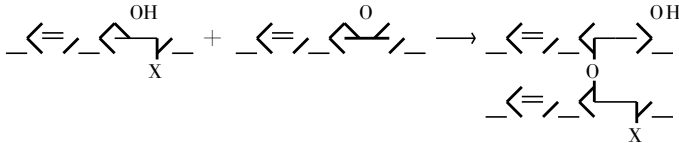
随着环氧化程度的提高,ENR 分子链上相邻环氧基团数目也增加,已开环的环氧结构易向邻近的环氧基团进攻,发生分子内反应,形成五元或六元环醚(主要以四氢呋喃结

构为主)。这种反应一直沿橡胶分子主链进行,直到非环氧基团或空间位阻使之终止。其反应如下:



Bac Ng V^[4]发现随着环氧化程度的提高,采用新生态法以过氧甲酸进行环氧化,或在 HCl 存在下以过氧乙酸进行环氧化时,

ENR 的凝胶质量分数有所增大。凝胶的形成是环氧化过程中,开环产物分子间交联的结果。其反应如下:



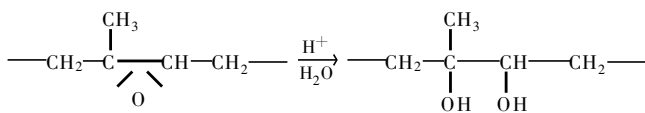
Parker R E^[11]证明了环氧基团开环的难易程度是由邻位基团控制的,电子因素和体积因素对此都有影响。

ENR 的热氧化反应既在双键上进行,也在环氧键上进行,氧化产物官能团结构与 SMR-L 的氧化产物一致。随着环氧化程度的提高,ENR 的热氧化速率也提高。他们认为 ENR 的热氧化是一个自动催化过程。我们采用红外光谱法对 ENR 在空气和真空条件下的热老化行为进行了研究,发现 ENR 在热空气中的老化反应为热氧降解反应,前期老化反应主要在双键上进行,随着老化程度的加深,后期老化反应主要在环氧键上进行。而在真空中的老化反应是热降解反应,主要在环氧键上进行。两种老化反应所形成的降解产物的官能团结构均一致。

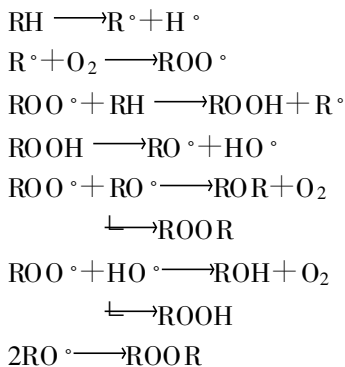
ENR 的贮存与热老化稳定性不同于 NR。在无氧存在的条件下,NR 的热分解产物主要是低相对分子质量的脂肪族碳氢化合物。而 ENR 的热分解产物主要是高相对分子质量的高极性的产物^[12]。Poh B T 和 Lee K S 应用红外光谱技术对浅色标准胶(SMR-L)和 ENR 的热氧化作了分析^[13]。发现 SMR-L 的热氧化反应在橡胶分子的双键上进行,形成的氧化产物主要是氢过氧化物、羧酸、醇类、酯类及其它羰基化合物。而 ENR

利用 Freeman 和 Carrel 描述的降解活化能方法可以对比不同产物的稳定性^[12]。研究发现, 随着环氧化程度的提高, 热氧化反应活化能逐渐下降。如 NR, ENR-25, ENR-50 的活化能分别为 228, 108 和 104 kJ·mol⁻¹。说明环氧化程度越高, 热氧化稳定性越差。ENR 热老化性能差的原因是在老化过程中形成了酸性化合物, 引起 ENR 在温度升高时降解。用碱性物质如 2, 4-二硝基苯胍 (DPH), 可以降低环氧基团转化为羰基的倾向。如用新生态法制备 ENR-50 时加入 DPH, 得到的稳定化的 ENR (SEN R), 其热降解活化能为 151 kJ·mol⁻¹。DPH 对 ENR 老化性能的改善是由于: ①碱性 DPH 使老化过程中存在或形成的游离酸的活性下降; ②作为一种自由基捕获物, DPH 抑制了异戊二烯单元通过自由基发生的热降解反应。

NR 热老化后, 凝胶质量分数下降, 而 ENR 热老化后凝胶质量分数却增大^[12]。稳定化的 ENR (如 SENR-50) 热老化时凝胶质量分数也增大, 但升高的幅度相对较小。这可能是因为 NR 热老化时发生了分子链断裂, 从而导致凝胶质量分数下降。而 ENR 由于羟基、呋喃环结构、羰基等通过氢键而发



(3) 聚合物分子链热裂解形成羰基化合物。



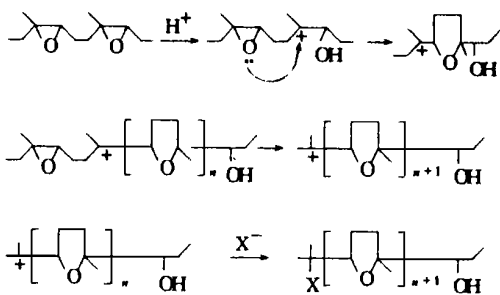
(4) 分子链之间形成交联醚结构。

生了分子之间的交联作用, 使凝胶质量分数增大。从红外图谱可以明显看出, ENR 热老化后形成了醇、酯、醚、羰基、四氢呋喃、交联醚结构及其它极性基团。

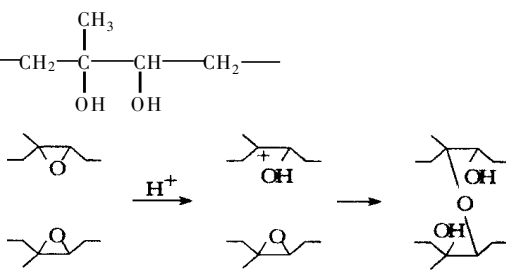
ENR 在常温下长期贮存也发生老化, 其环氧基团红外吸收峰下降, 四氢呋喃结构的红外吸收峰增加。但贮存 4 个月之后, 红外吸收峰变化很小^[12]。

ENR 在老化过程中主要发生了以下反应:

(1) 环氧基团二次开环反应形成五元四氢呋喃环。



(2) 环氧基团水解开环形成二元或三元醇。



(5) 环氧基团重排形成羰基化合物。

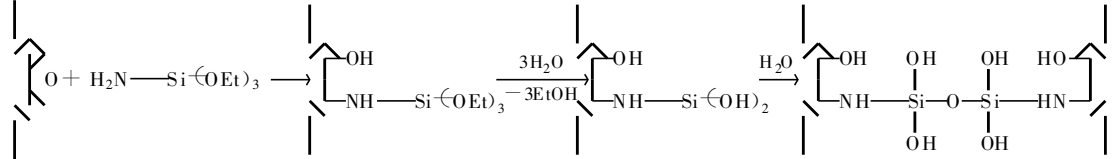
3 ENR 的化学改性

ENR 的环氧基团具有一定的反应活性, 易受酸等作用而开环发生一些副反应。但可以利用环氧基团的这种反应活性对 ENR 作进一步的化学改性, 赋予其新的性能。也可以利用 ENR 的环氧基团作为交联中心使

ENR与一些合成材料共混以形成“自硫化共混物”^[13]。

3.1 与含有氨基的化合物反应

Perera等^[14]研究了ENR与芳香胺的反应。通过这种反应将胺类防老剂接枝到了ENR分子链上,以改善ENR的老化性能。甚至当接枝率较高时可以将接枝产物作为一种高分子防老剂使用。接枝反应可以在ENR溶液或ENR胶乳中进行。其反应如下:



3.2 与硅氧烷反应

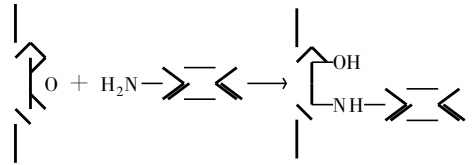
与NR不同,ENR在没有硅氧烷偶联剂存在的条件下能和硅氧烷反应,使ENR得到补强,并且补强效果比炭黑还好^[15]。若添加偶联剂,补强效果将更好,物理性能会明显改善。硅氧烷首先使ENR的环氧基团开环,再进行交联。

3.3 与卤素反应^[16]

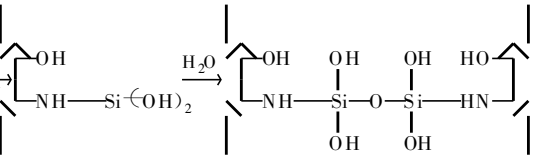
向ENR胶乳中通入氯气,在室温下反应大约2h,就可以得到氯化环氧化天然橡胶(Cl-ENR)。同样通入溴溶液可得到溴化环氧化天然橡胶(Br-ENR)。Cl-ENR为白色固体,Br-ENR为灰色粉末。它们与金属、玻璃的粘合性能特别好。红外光谱分析表明,卤化后ENR的环氧基吸收峰完全消失。说明卤化时发生开环反应,同时形成了五元、六元环状醚结构及凝胶。

3.4 ENR的氢化

马来西亚有关研究人员采用先氢化再环氧化或先环氧化再氢化的方法制备出氢化环氧化天然橡胶(H-ENR),希望用来代替耐油性能良好的氢化丁腈橡胶。但是H-ENR不能用过氧化二异丙苯等有机过氧化物进行硫化。其热稳定性尚不清楚。



Kohjiya S等^[9]研究了使用3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)作为交联剂对ENR进行硫化的反应。硫化反应分两步进行,首先APS的氨基与环氧基反应接枝到ENR分子链上,然后通过烷氧基硅缩合形成硅氧烷交联结构。其反应如下:



4 ENR的应用

由于ENR乳液橡胶相的密度($d=1.03 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)与水相的密度($d=0.97 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)相近,难以用离心法纯化和浓缩,直接应用时总固形物质量分数偏低。另外ENR乳液成膜性能差也给浸渍工艺带来一定的困难。马来西亚橡胶研究院有关研究人员曾经研究采用真空蒸发法、板框式超滤法、管式薄膜超滤法等方法对ENR-50进行浓缩。斯里兰卡的研究人员也曾研究利用ENR乳液直接浸渍手套。但都未见有更进一步的报道。

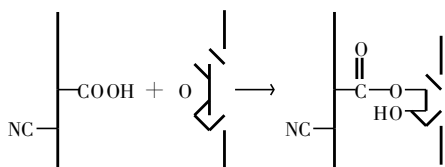
因此,目前ENR的应用主要集中在干胶方面。由于ENR胶乳凝固时,残留的酸很难完全除去,容易导致环氧基团开环,因此对ENR进行混炼时一般要使用碳酸钠、碳酸锌、硬脂酸钙等碱性物质,以中和残留的酸,同时采用低硫有效或半有效硫化体系,以延长焦烧时间,减少硫化返原现象^[17]。一般采用多种防老剂并用以改善制品的老化性能。利用其优良的气密性,可制造药用瓶塞、球胆、力车内胎等。

ENR与其它高聚物共混的研究进行得比较多,这无疑扩大了ENR的应用范围。

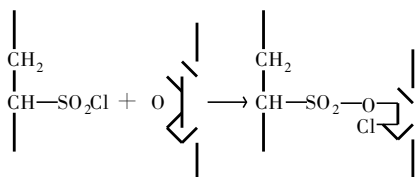
Margaritis^[18] 研究了 ENR-50 与 PVC 的共混, 发现二者之间可以以氢键交联。但 ENR-25 与 PVC 只能部分混容。印度一些研究人员证明了 ENR-50 与 PVC 共混物具有单相性。这种共混物耐臭氧性能有所提高。ENR 抑制了 PVC 中 HCl 的消除, 相当于是 PVC 的抗降解剂。

在高温条件下, ENR-50 能与羧基丁腈橡胶共混^[19]。由于羧基丁腈橡胶中的羧基与 ENR 的环氧基团反应, 不添加硫化剂也能交联, 这样的材料叫作“自硫化共混物”, 其硫化胶物理性能较差, 但可以通过添加补强剂使物理性能达到所需要的水平。共混物是单相体系。但 ENR-25 与羧基丁腈橡胶共混却没有交联。印度的 Alex 等^[20] 将 CR 与 ENR 共混也得到了“自硫化共混物”, 共混物是部分相容的, 自硫化程度取决于共混物中 CR 与 ENR 的比例。CR 占的比例越高, 交联密度就越高, 共混胶物理性能越好。

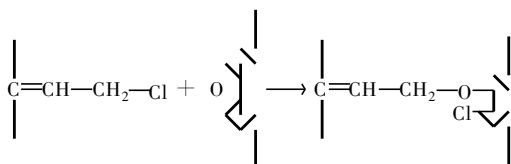
其它类似的材料如氯磺化聚乙烯橡胶、聚氯丙烯橡胶等都可以与 ENR 共混形成“自硫化共混物”。典型的反应式如下^[11]：



羧基丁腈橡胶



氯磺化聚乙烯橡胶



聚氯丙烯橡胶

Ng 等^[21] 研究了 ENR 与 NR 的共混。

目的在于使制品具有较高的抗震性和良好的物理性能。共混物为双相体系。ENR 与 NBR 共混, 经过仔细选择共混技术和硫化配方, 共混胶能满足所需要的性能要求。当 ENR-50 与 NBR 按 60:40 的比例共混时, 共混物性能最好^[22]。ENR 与 BR 共混, 共混胶耐磨性好, 防水性、耐低温屈挠性以及弹性优良, 广泛应用于轮胎胎面胶。

马来西亚有关研究人员采用热塑性 NR 的制备方法, 将 ENR 与 PP 动态共混, 制备出了热塑性 ENR(TP-ENR)。该胶既具有耐油性能, 又具有显著的耐老化性能。将 ENR 与苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)共混, 也能得到 TP-ENR^[23]。随着共混物中 SAN 的比例提高, 共混物的强度显著提高。

5 尚待解决的问题

(1) 制备方法。设计经济、条件温和的制备工艺, 减少二次开环反应的发生。由于残留的酸等杂质直接影响产品的性能, 必须对产品的后处理作进一步的改进。

(2) 理论研究。对环氧化反应的机理、环氧化过程及产品贮存过程中发生的二次开环反应的老化机理及其动力学分析进行研究, 以便为解决 ENR 制品老化性能差等问题提供理论依据。ENR 与其它高聚物的共混扩大了 ENR 的应用范围, 还应加强对共混理论的研究。

(3) 应用。解决 ENR 乳液的浓缩和成膜性差等问题, 以便直接用 ENR 胶乳生产浸渍制品; 通过补强、改变老化体系以及与其它高聚物共混等手段, 解决 ENR 干胶制品物理性能和老化性能差等问题; 进一步开展对 ENR 进行改性的研究, 以扩大 ENR 的应用范围。

参考文献

- 1 Ng S C, Gan L H. Reaction of NR latex with performic acid. Eur. Polym. J., 1981, 17(11): 1073

- 2 Gelling I R. Modification of natural rubber latex with peracetic acid. *Rubber Chem. Technol.*, 1985, 58(1): 86
- 3 Roy S, Gupta B R, Chaki T K. Studies on the epoxidation of natural rubber. *Elastomers and Plastic*. 1990, 33 (4): 280
- 4 Bac Ng V, Mihai bv M, Terlemezyan L. On the stability of natural rubber latex acidified by acetic acid and subsequent epoxidation by peracetic acid. *Eur. Polym. J.*, 1991, 27 (6): 557
- 5 陈 鹰. 环氧化天然橡胶胶乳的制备与性能. *胶乳工业*, 1989(2): 16
- 6 Bradbury J H. Epoxidation of natural rubber studied by NMR spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, 30(8): 3 347~3 364
- 7 Gelling I R, Tinker A J, Haidzer Ab R. Solubility parameters of epoxidized natural rubbers. *J. Nat. Rubber Res.*, 1991, 6(1): 20
- 8 Perera C M S, Elix J A, Bradbury J M. Oxonolysis of epoxidized natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 36 (1): 105
- 9 Hashim A S, Kohjya S. Preparation and properties of epoxidized natural rubber. *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 1993, 46(1): 208
- 10 Gelling I R. Epoxidized natural rubber. *J. Nat. Rubber Res.*, 1991, 6(3): 184
- 11 Parker R E, Isaacs N S. Mechanism of epoxide reactions. *Chem. Rev.*, 1959, 59(4): 737
- 12 Roy S, Gupta B R, Chaki T K. Studies on the aging behaviour of gum epoxidized natural rubber. *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 1993, 46(4): 293
- 13 Poh B T, Lee K S. FTIR study on thermal oxidation of ENR. *Eur. Polym. J.*, 1994, 30(1): 17
- 14 Perera C M S. Reaction of aromatic amines with epoxidized natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990, 39(3): 749
- 15 Alex R, Mathew N M, De P P, *et al.* Effect of silane coupling agent on mechanical properties and polymer-filler interaction in silica-filled epoxidized natural rubber. *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 1989, 42(8): 674
- 16 Cataldo F. Chlorination and bromination of epoxidized natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, 45(10): 1 705
- 17 Gelling I R, Methekkell C. Vulcanisation systems for ENR-50. *J. Nat. Rubber Res.*, 1993, 8(1): 37
- 18 Margaritis A G, Kalfoglou N K. Miscibility of chlorinated polymers with epoxidized poly(hydrocarbons). I. Epoxidized natural rubber / poly(vinylchloride) blends. *Polymer*, 1987, 28(3): 497
- 19 Mukhopadhyay S K, Chaki J K, De S K. Self-vulcanizable rubber blend system based on epoxidized natural rubber and chlorosulphonated polyethylene. *J. Mat. Sci.*, 1990, 25(9): 4 027
- 20 Alex R, De P P, De S K. Self-vulcanisable rubber-rubber blends based on epoxidised natural rubber and polychloroprene. *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 1991, 44(4): 333
- 21 Ng S C, Chee K K. Differential scanning calorimetry study of natural rubber and epoxidized natural rubber and their binary blends. *Rubber Chem. Technol.*, 1989, 62 (4): 585
- 22 Nasir M. Cure characteristics and mechanical properties of carbon black filled styrene-butadiene rubber and epoxidized natural rubber blends. *Eur. Polym. J.*, 1989, 25 (3): 355
- 23 Namboodiri C S S, Thomas S, De S K, *et al.* Thermalplastic elastomers from epoxidized natural rubber and a styrene-acrylonitrile copolymer. *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 1989, 42(1): 1 004

收稿日期 1997-11-01

吉化公司研究院研制成功热塑性弹性体
吉化公司研究院研制的 JHH-2E1 型
EPDM/PP 热塑性弹性体, 近日通过了技术
鉴定。

该弹性体采用动态硫化工艺, 具有优良的耐候性、耐臭氧、耐紫外线、耐高温、耐高压、耐冲击性能, 且密度小。该产品同时还具有良好的热塑流动性和化学稳定性, 耐候性

能相当于通用型 EPDM 胶料, 耐油、耐溶剂性能与通用型 CR 相同。

该产品可用于加工外形复杂、尺寸精确的制品, 其废品及边角余料可回收利用, 既减少污染又保证产品质量。该热塑性弹性体已在汽车、电线电缆及部分化工生产装置中应用, 效果良好。

(摘自《中国化工报》, 1998-02-06)