

环氧化天然橡胶制备反应动力学

余和平 李思东 彭 政
(华南热带农产品加工设计研究所, 湛江 524001)

摘要 采用适当提高反应温度、减小甲酸和过氧化氢用量的方法制备不同环氧化程度(*B*)的环氧化天然橡胶(ENR), 并利用质量作用定理, 从 ENR 的制备基本反应式推导出 ENR 的制备反应动力学方程, 讨论了 *B* 与反应温度和时间及甲酸、过氧化氢用量的关系。结果表明, 用过氧甲酸对 NR 进行环化改性制备 ENR 的反应为二级反应, 对 NR 和过氧化氢的反应则为一级反应。求出的反应速率常数 k_4 为 $1.125 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 活化能为 $82.674 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; *B* 与过氧化氢用量之间为线性关系。

关键词 环氧化天然橡胶, 制备, 动力学

环氧化天然橡胶(ENR)是由 NR 经过环化改性制备的。它具有 NR 的通用性能, 同时由于在分子链上引入了极性的环氧基团, 还具有优良的气密性、耐油性等工程性能。有关 ENR 制备的文献报道^[1~7]较多。在 ENR 制备反应动力学方面, Roy 等^[4]认为 ENR 的制备反应为二级反应, 并给出了一个类似二级反应的动力学方程:

$$\ln(M-X)/M(1-X) = C_{a0}(M-1)kt$$
式中 C_{a0} 为异戊二烯初始浓度; $M = C_{b0}/C_{a0}$ ^[4], C_{b0} 为过氧化氢的初始浓度; k 为反应速率常数; t 为反应时间; X 为转化率, 但没有推导过程。另外, Gan^[7]假定以过氧甲酸的形成为 ENR 制备反应的速率控制步骤, 推导出 ENR 制备反应的一级反应方程:

$$\ln[(C_{b0}-B)/C_{b0}] = kC_{c0}t$$
式中 C_{c0} 为甲酸的初始浓度, B 为环氧化程度。在 Roy 和 Gan 所采用的制备反应中, 甲酸的用量和过氧化氢的用量远大于 NR, 甲酸的用量甚至比 NR 高 2~3 倍。这样的制备反应因温度低而使反应时间延长, 而且高酸度对产物不利。陈鹰^[3]采用适当提高反应温度、减小甲酸和过氧化氢用量的方法制备 ENR, 实践表明较合理、实用。本试验按陈鹰的 ENR 制备方法制备出不同环氧化程度的 ENR。利用质量作用定理, 从 ENR 制备反应的基本反应式出发, 对 ENR 制备反应的动力学进行推导, 并讨论了

反应温度、酸度等对环氧化程度的影响。

1 实验

1.1 原材料

NR 胶乳(氨保存浓缩天然胶乳), 海南农垦产品; 甲酸, 分析纯, 广东汕头新宁化工厂产品; 过氧化氢, 化学纯, 广州新港化工厂产品; 其它均为市售工业品。

1.2 基本配方

试验基本配方如表 1 所示。

表 1 试验配方		
配方组分	溶质质量分数	用量/mol
NR 胶乳	0.60	1.00
稳定剂	0.20	—
过氧化氢	0.27	0.75
甲酸	0.84	0.25

1.3 ENR 的制备

按试验配方在反应容器中加入质量分数为 0.60 的浓缩天然胶乳, 边搅拌边加入稳定剂; 10 min 后依次缓慢加入过氧化氢和甲酸, 搅拌升温至所需温度, 并按所要求的反应时间保温至反应完成; 以冷水浴使反应体系温度降至室温, 边搅拌边加入氨水, 将反应体系的 pH 值调节到 9, 便得到 ENR 胶乳。

1.4 环氧化程度(*B*)的测定

采用 Nicolet 5D-X 红外光谱仪测定 ENR 样品的 *B* 值^[8]。

将制备好的 ENR 胶乳涂布在干净的玻璃板上干燥, 制成厚度为 0.01~0.03 mm、直径为 15 mm 的干胶膜, 用透射法测定, 得到 ENR

作者简介 余和平, 男, 34 岁。助理研究员。大学本科毕业。主要从事橡胶制品开发和基础研究工作, 已发表论文 9 篇。

的红外光谱图,从所得图谱特征吸收峰(835 cm^{-1} 代表碳-碳双键,870 cm^{-1} 代表环氧键,3 460 cm^{-1} 代表开环物)的吸光度值按下式计算环氧键、双键和开环物的摩尔分数。

$$C_1=\frac{100K_1A_2}{A_1+A_2K_1+A_3K_2}$$

$$C_2=\frac{K_2A_1}{K_1A_2}$$

$$C_3=100-C_1-C_2$$

式中 C_1, C_2, C_3 ——碳-碳双键、环氧键和开环物的摩尔分数;

K_1, K_2 ——用核磁共振确定的碳-碳双键与环氧键、双键与开环物消光系数的比值;

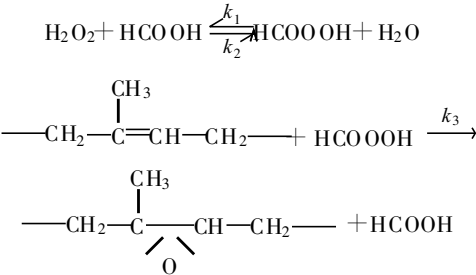
A_1, A_2, A_3 ——碳-碳双键、环氧键和开环物的吸光度。

C_2 即为所测 ENR 的 B 值。

2 结果与讨论

2.1 ENR 制备反应动力学

制备 ENR 的基本反应式可表示为:



甲酸在反应结束后又释放出来,它在反应过程中的作用相当于催化反应中的催化剂。故采用平衡处理法可得

$$C_d/[(C_{b0}-C_d)(C_{c0}-C_d)] = k_1/k_2 \quad (1)$$

式中 C_d ——过氧甲酸的浓度。

按质量作用定理,可将反应速率(r)表示为

$$r=k_3C_{a0}C_d=k_1k_3k_2^{-1}C_{a0}(C_{b0}-C_d)(C_{c0}-C_d) \quad (2)$$

由于 C_d 值很小,公式(2)可简化为

$$r=k_4C_{a0}C_{b0}C_{c0} \quad (k_4=k_1k_3k_2^{-1}) \quad (3)$$

上式说明,ENR 的制备反应相当于 NR 和过氧化氢及甲酸之间的三分子反应。由于甲酸在反应过程中重新生成,反应过程中甲酸的浓

度可视为不变,公式(3)可简化为

$$r=k_5C_{a0}C_{b0} \quad (k_5=k_4C_{c0}) \quad (4)$$

如果以 X 表示 NR 转化为 ENR 的转化率,则 r 可表示为

$$r=dX/dt=k_5(C_{a0}-X)(C_{b0}-X) \quad (5)$$

又因 $X=B$,因此公式(5)可改写为

$$dB/dt=k_5(C_{a0}-B)(C_{b0}-B) \quad (6)$$

对公式(6)进行移项、积分后得到

$$[\ln (C_{a0}-B)-\ln (C_{b0}-B)]/(C_{a0}-C_{b0})=k_5t+M \quad (7)$$

式中 M ——积分常数。

当 $t=0, B=0$ 时,积分常数 $M=[1/(C_{a0}-C_{b0})](\ln C_{a0}-\ln C_{b0})$,代入公式(7)得到

$$[1/(C_{a0}-C_{b0})]f(B)=k_5t \quad (8)$$

式中 $f(B)=\ln [C_{b0}(C_{a0}-B)/C_{a0}(C_{b0}-B)]$ 。

这是双分子二级反应的动力学方程。若以上推导合理,则以 $f(B)$ 对时间作图应为一直线。

2.2 B 与反应时间的关系

保持 NR、过氧化氢、甲酸用量及反应温度(60 $^{\circ}\text{C}$)不变,在一定的反应时间内间隔取样测定 B 值,并以 $f(B)$ 对反应时间作图,得一直线(见图 1)。说明 ENR 的制备反应为二级反应。求得的 k_4 为 $1.125\times 10^{-4} \text{ dm}^3\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 。

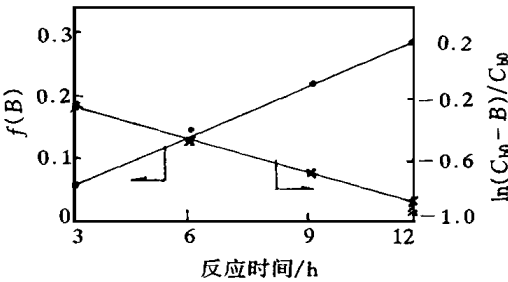


图 1 环氧化程度与反应时间的关系

因公式(3)为三分子反应(即可以按三分子反应进行处理),根据质量作用定理,以过氧化氢单独表示的反应速率方程为

$$r=dC_b/dt=k_6C_b \quad (9)$$

式中 C_b ——反应过程任一时刻过氧化氢的浓度。

对公式(9)移项、积分得到

$$\ln (C_b/C_{b0})=k_6t \quad (10)$$

由于 $C_b=C_{b0}-B$,因此公式(10)即为

$$\ln[(C_{b0}-B)/C_{b0}]=k_6t \tag{11}$$

这与 Gan^[7] 给出的动力学表达式是一致的。以 $[\ln(C_{b0}-B)/C_{b0}]$ 对反应时间作图为一 直线(见图 1), 对 NR 也有同样的结果。这 说明 ENR 的制备反应对 NR 和过氧化氢为一 级反应。

2.3 B 与甲酸用量的关系

保持过氧化氢和 NR 用量、反应温度(50 ℃)及反应时间(12 h)不变, 改变甲酸用量, 测定甲酸用量对 B 的影响。甲酸用量给定后, 反 应按公式(8)进行。将公式(8)改写可得到 B 与甲酸用量的关系。

$$[1/(C_{a0}-C_{b0})]f(B)=k_7C_{a0} \tag{12}$$

$$k_7=k_1k_2^{-1}k_3t$$

以 $f(B)$ 对甲酸的用量作图为一 直线(见 图 2)。

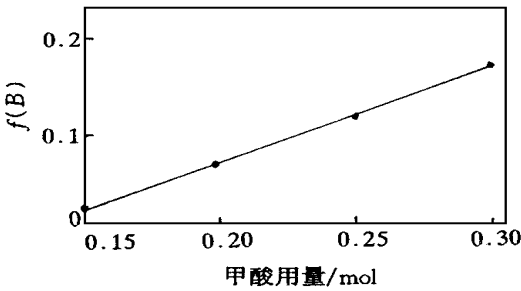


图 2 环氧化程度与甲酸用量的关系

2.4 B 与过氧化氢用量的关系

保持 NR 和甲酸用量、反应温度(60 ℃)及 反应时间不变, 改变过氧化氢用量制备 ENR。 此时, 公式(11)经移项、整理得到 B 与过氧化 氢用量的关系如下:

$$B=C_{b0}[1-\exp(-k_6t)]=k_8C_{b0} \tag{13}$$

$$k_8=1-\exp(-k_6t) \tag{14}$$

以 C_{b0} 对 B 作图为一 直线(见图 3)。这表 明 B 与过氧化氢用量之间呈线性关系, 即反应 体系酸度、反应温度及反应时间保持不变时, 随 过氧化氢用量的增大, B 呈线性上升趋势。

2.5 B 与温度的关系

根据 Arrhenius 关系式, 有

$$\ln k=-E/RT+\ln A \tag{15}$$

将公式(8)与(15)合并, 经移项整理得到

$$\ln f(B)=-E/RT+\ln[At^{-1}C_0(C_{a0}-C_{b0})] \tag{16}$$

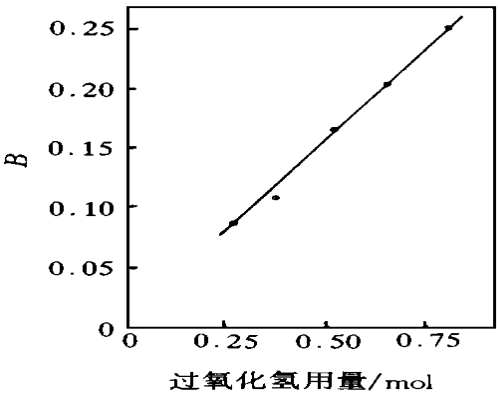


图 3 B 与过氧化氢用量的关系

式中 E——反应活化能;
R——气体常数;
T——反应温度(绝对温标);
A——频率因子。

保持过氧化氢、甲酸和 NR 用量、反应时间 不变, 改变反应温度, 在不同反应温度下制备 ENR, 测定所制备的 ENR 的 B 值, 计算 $f(B)$ 。 以 $\ln f(B)$ 对 $1/T$ 作图为一 条直线(见图 4)。 由此求出的 E 为 82 674 kJ·mol⁻¹。

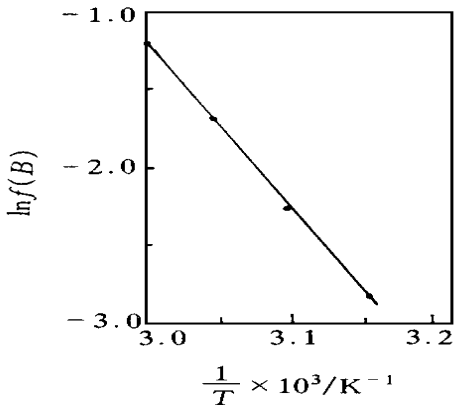


图 4 B 与反应温度的关系

3 结论

采用过氧甲酸对 NR 进行环化改性制备 ENR 的反应为二级反应, 对 NR 和过氧化氢的 反应为一级反应。过氧化氢用量和 B 之间为 线性关系。

参考文献

1 Ng S C, Gan L H. Reaction of natural rubber latex with per-
formic acid. Eur. Polym. J., 1981, 17(12): 1 073
2 Gelling I R. Modification of natural rubber latex with peracetic
acid., Rubber Chem. and Technol., 1985, 58(1): 86

- 3 陈 鹰. 环氧化天然橡胶胶乳的制备与性能. 胶乳工业, 1989, 2: 16

4 Gupta B R, Maiti B R. Studies on the epoxidation of natural rubber. *Elastomers and Plastics*. 1990, 22(4): 280

5 Bac N V, Mihailov M and 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

6 Hashim A S, Kohjiya A. Preparation and properties of epoxi-
- dized natural rubber. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1993, 46 (11): 208

7 Gan L H. Kinetic Studies of the performic acid epoxidation of natural rubber latex stabilized by cationic surfactant. *Eur. Polym. J.*, 1986, 22(7): 573

8 卢 炽, 黎沛森, 黎志平. 用傅立叶红外光谱法测定环氧化天然橡胶的环氧化程度. *橡胶工业*, 1992, 39(10): 615
- 收稿日期 1999-01-09

Kinetics of Epoxidized Natural Rubber Preparation

Yu Heping, Li Sidong and Peng Zheng
(South China Tropical Agricultural Product Processing Research Institute, Zhanjiang 524001)

Abstract The epoxidized natural rubbers (ENRs) with different epoxide numbers (*B*) were prepared by suitably increasing the reaction temperature and reducing the formic acid and hydrogen peroxide, the equation of reaction kinetics in ENR preparation was derived from the basic reaction equation and the relationship of *B* to reaction temperature and time, formic acid and hydrogen peroxide level was discussed. The results showed that the reaction in ENR preparation by epoxidizing NR with formic acid peroxide was the first order reaction, and the reaction of NR with hydrogen peroxide was the second order reaction. The resultant reaction rate constant *k*₄ was $1.125 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, activation energy was $82.674 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; the relationship between *B* and hydrogen peroxide was linear.

Keywords ENR, preparation, kinetics

长效、耐湿、高增粘剂 TKM 系列
研制成功

由北京橡胶工业研究设计院承担的“九五”国家重大科技攻关项目——长效、耐湿、高增粘剂 TKM 系列已完成实验室合成和所具备高性能的试验室评价, 给下一步工业化打下了基础。

TKM 系列包括 TKM-M, TKM-T 和 TKM-O 三个产品, 均属非热反应性烷基酚醛树脂。在配加 2 份 TKM 产品的 SBR/NR 未硫化胶料中, 试样经 7 天暴气后, 其自粘性比配加著名的 Koresin 树脂胶料高 50% 以上, 比配加特辛基酚醛树脂和叔丁基酚醛树脂增粘剂的胶料都要高 2 倍以上; 在相对湿度为 98% 的环境下经 80℃×2 h 处理后, TKM 胶料的自粘性比 Koresin 胶料高 20% 以上, 比特辛基酚醛树脂胶料高 1 倍以上, 比叔丁基酚醛树脂胶料高 2 倍以上; 经 80℃×2 h 热处理后, TKM 胶料

的自粘性比 Koresin 胶料高 30% 以上, 比特辛基酚醛树脂胶料高 80% 以上, 比叔丁基酚醛树脂胶料高 1 倍以上。经荣成橡胶厂、桦林橡胶厂、北京轮胎厂、上海载重轮胎厂、河南轮胎厂等 16 个橡胶厂进行小料或大料试验, TKM 表现为具有长效、耐湿的高性能技术特征, 特别表现出两个试片“一碰就扯不开”的高增粘特性。

TKM 系列的高新技术特性向橡胶工业展示出它将是各种烷基酚醛树脂最理想的替代品。由于 TKM 的销售价可以与普通烷基酚醛树脂增粘剂持平, 甚至更低, 预计 TKM 将会很快在国内首先形成广阔市场。因其具有高增粘性, 适当降低其配合量, 会给橡胶厂带来经济效益。北京橡胶工业研究设计院已与常州曙光化工厂签订了合作协议, 共同完成 TKM 系列工业化。

(北京橡胶工业研究设计院 蒲启君供稿)