

综述·专论

不饱和橡胶环氧化改性的研究进展

李志强^{1,2}, 侯长旭^{1,2}, 李田田^{1,2}, 王若琳^{1,2}, 牛春梅^{1,2*}

(1. 河北省柔性功能材料重点实验室, 河北 石家庄 050408; 2. 河北科技大学 材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050408)

摘要:综述国内外常用的有机过氧酸法、过硫酸氢钾复合盐/丙酮法和过渡金属催化剂/过氧化氢法环氧化改性不饱和橡胶的研究进展, 重点分析不饱和橡胶环氧化反应的机理; 概述不饱和橡胶各种环氧化改性方法的优缺点; 指出未来会继续重视环境友好型不饱和橡胶环氧化改性方法及高效、低廉、可再利用催化剂等的研究。

关键词:不饱和橡胶; 环氧化; 改性; 有机过氧酸法; 过硫酸氢钾复合盐/丙酮法; 过渡金属催化剂/过氧化氢法

中图分类号: TQ332; TQ333; TQ331.1⁺²

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)11-0858-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.11.0858



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶在日常生活和社会经济建设中占据重要地位, 因其具有强度高和弹性、耐磨性能、绝缘性能好等优点而广泛应用于轮胎、密封件、减震制品和输送带等中。但在实际应用中, 为进一步改善橡胶的性能, 一些不饱和橡胶, 如异戊橡胶、聚丁二烯橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)等可以通过C=C键的化学反应来将特定官能团引入分子中, 以对橡胶进行改性。在众多改性方法中, 环氧化改性是一种简单有效的化学改性方法^[1]。环氧化改性是指橡胶分子C=C键进行环氧化反应, 将C=C键部分转化为环氧基团。其中, 多数反应是以过氧甲酸^[2-4]、过氧乙酸、间氯过氧苯甲酸和过氧化氢作为环氧化试剂, 在溶液^[5]或胶乳体系^[6-9]中进行。环氧基团为极性基团, 在不饱和橡胶分子中引入环氧基团, 不仅提高了不饱和橡胶的极性, 增大了其与极性化合物的相互作用, 改善了极性配合剂在其胶料中的分散性, 还为胶料的进一步反应性混合提供了反应活性位点^[10], 从而扩大了橡胶的应用领域。分子中环氧基团的引入不但可以提高不饱和橡胶的耐油性能、耐气透性能、力学性

能^[11]、抗湿滑性能和加工性能等, 环氧化改性的不饱和橡胶还可以作为聚乳酸^[12-14]及各种芳香族聚酯^[15]等材料的增容剂^[16]和增韧剂, 可提高这些材料的韧性和稳定性。

本文综述了国内外常用的有机过氧酸法、过硫酸氢钾复合盐/丙酮法和过渡金属催化剂/过氧化氢法改性不饱和橡胶的研究进展, 重点分析了不饱和橡胶环氧化反应的机理, 并概述了各种环氧化改性方法的优缺点和指出不饱和橡胶环氧化改性的研究方向。

1 有机过氧酸法

1.1 过氧酸法

过氧酸法是指过氧化氢与甲酸或乙酸生成过氧酸中间体, 该中间活性物质与不饱和橡胶中的C=C键反应, 将氧原子转移到C=C键上。

过氧甲酸可预制, 也可原位生成, 橡胶环氧化改性反应过程中过氧甲酸与不饱和橡胶分子C=C键反应后又生成甲酸。甲酸类似于催化剂, 且反应条件温和, 副产物为水, 对环境污染小, 成

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(B2020208083)

作者简介: 李志强(1996—), 男, 河北承德人, 河北科技大学在读硕士研究生, 主要从事功能高分子材料及精细化工的研究。

*通信联系人(sjzncm@163.com)

引用本文: 李志强, 侯长旭, 李田田, 等. 不饱和橡胶环氧化改性的研究进展[J]. 橡胶工业, 2021, 68(11): 858-863.

Citation: LI Zhiqiang, HOU Changxu, LI Tiantian, et al. Advances in epoxidized modification of unsaturated rubber[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(11): 858-863.

为不饱和橡胶环氧化的首选试剂之一。而乙酸与过氧化氢生成过氧乙酸,过氧乙酸要经过标定才能用于橡胶环氧化改性,这既不方便,反应一致性也差,且过氧乙酸的储存稳定性较差,浓度高时有爆炸危险,后处理困难,此外反应过程中产生大量的乙酸容易引起环氧基团的开环反应。

陈勇等^[1]以聚乙二醇(PEG)作为相转移催化剂、用原位生成过氧甲酸的方法在环己烷中使SBR进行环氧化改性反应,试验得出PEG作为相转移催化剂可以提高SBR的环氧化程度。崔锦峰等^[17]采用原位生成的过氧甲酸对溶聚丁苯橡胶(SSBR)进行环氧化改性,考察了影响SSBR环氧化程度的反应条件,并研究了SSBR分子中C=C键环氧化反应活性。结果发现,反式-1,4-结构SSBR的环氧化活性大于顺式-1,4-结构SSBR,而二者的环氧化活性均远大于-1,2-结构SSBR,这主要是由于C=C键的环氧化反应为亲电反应,与C=C键相连的饱和碳原子越多,其给电子的共轭效应越强。刘超豪^[18]通过试验验证在环氧化SSBR中,环氧化反应主要发生在-1,4-结构的C=C键上,并且反式-1,4-结构C=C键的反应活性比顺式-1,4-结构高。可以适当提高反应温度,以提高顺式-1,4-结构C=C键反应的活化能,使顺式-1,4-结构的C=C键发生环氧化^[19]。F. Yang等^[20]通过原位生成过氧甲酸法制备了不同环氧化程度的环氧化杜仲橡胶(EEUG),主要分析了EEUG熔融结晶行为的依赖性、硫化特性、拉伸性能和动态力学性能。结果发现:环氧化程度为19.6%(以物质的量计,下同)是EEUG从结晶状态到无定形状态的临界值,结晶状态消失归因于环氧基团沿着分子链的均匀分布;EEUG在0℃时的 $\tan\delta$ 比杜仲橡胶(EUG)高,表明环氧化改进了EUG的抗湿滑性能;环氧化程度为19.6%的EEUG的60℃时的 $\tan\delta$ 比EUG小得多,即临界状态的EEUG不仅抗湿滑性能改善,而且滚动阻力降低。S. CHUAYJULJIT等^[21]将天然胶乳原位改性生成环氧化天然胶乳,并在天然胶乳和环氧化天然胶乳中加入不同量的多碳壁纳米管(MWCNT),制成天然橡胶(NR)/MWCNT和环氧化天然橡胶(ENR)/MWCNT纳米复合材料。结果表明:与NR和ENR相比,ENR/MWCNT纳米复合材料具有较长的焦烧时间和硫

化时间以及更大的 $F_{\max}-F_L$ 值;填充质量分数为0.02的MWCNT的ENR/MWCNT纳米复合材料具有最好的力学性能、耐油性能和热稳定性。此外,在MWCNT含量相近时,在原位改性生成的环氧化天然胶乳中加入MWCNT制备的纳米复合材料的力学性能均高于直接在环氧化天然胶乳中加入MWCNT制备的纳米复合材料。

在胶乳状态下对橡胶进行环氧化改性可避免有机溶剂的使用,不用考虑溶剂回收问题,生产绿色环保。环氧化改性胶乳可作为改性剂或粘胶等直接使用;环氧化改性橡胶可以用作增韧剂直接参与固化反应,将柔性分子链引入到环氧树脂的交联网络中,可以大幅提高增韧改性剂与树脂基体的相容性,并可在树脂基体中以纳米结构存在而有助于提高环氧树脂的综合性能^[22]。赵开等^[23]将液体端羧基丁腈橡胶(CTBN)环氧化,制备了液体环氧化端羧基丁腈橡胶(ECTBN),并将其用于环氧树脂的增韧改性,确定的CTBN环氧化反应的最佳条件:反应温度 40℃,反应时间 1 h, $n(\text{HCOOH}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{C}=\text{C}) = 1 : 1 : 1$, CTBN质量浓度 250.0 g·L⁻¹。ECTBN/环氧树脂体系具有更优异的性能,而且ECTBN的环氧化程度越高,体系的强度和模量也提高。在微观结构上,ECTBN/环氧树脂体系中ECTBN以纳米级尺寸分散在环氧树脂中,无明显的相界面,ECTBN与树脂相互溶解,而CTBN/环氧树脂体系中CTBN以微米尺寸分散在环氧树脂中,CTBN与环氧树脂呈海-岛结构。环氧化端羟基聚丁二烯(EHTPB)改性环氧树脂^[24]也表现出相同的性质,其原因是端基官能团与环氧基化学键合强化了体系的相容性,且极性增大有利于EHTPB更好地分散在树脂基体中。

1.2 间氯过氧苯甲酸法

间氯过氧苯甲酸(m-CPBA)分子结构上有一COOOH过氧基团,此基团的作用机理与过氧甲酸类似。

V. K. SRIVASTAVA等^[10]为了解决硅烷偶联剂在工业使用中成本高、加工困难等问题,使用m-CPBA对BR进行环氧化改性,并将环氧化改性改性聚丁二烯橡胶(EBR)成功用作绿色轮胎的增容剂。EBR分子极性高,因此其与白炭黑

料的相容性好。随着EBR环氧化程度增大(至30%),其增容效果也增强,但在更高的环氧化程度(50%)下,EBR的增容效果减弱,这是因为环氧化程度过高,过高的极性使EBR与橡胶基体不相容。硅橡胶分子主链高度规整,其结晶性好,强度低,极性低,导致耐油性能和亲水性差。使用 m -CPBA对硅橡胶分子侧链的乙烯基进行改性^[25],环氧基团的引入破坏了硅橡胶分子主链的规整性,抑制了其低温易结晶的缺点;分子极性的提高,增强了硅橡胶与纳米填料之间的相互作用。Y. M. WANG等^[26]通过阴离子开环共聚制得了不同苯基含量的甲基乙烯基苯基硅橡胶(MVPQ),进一步使用 m -CPBA环氧化改性MVPQ开发了具有良好耐油性能和抗辐射性能的环氧化甲基乙烯基苯基硅橡胶(EMVPQ)。EMVPQ分子链中的苯基和环氧基团大大提高了其整体性能,而环氧基的引入不仅能提高EMVPQ的整体性能,还提供了新的反应位点。Q. WANG等^[27]通过 m -CPBA法对丁腈橡胶进行环氧化改性,并在体系中加入硫酸铜(CuSO_4)制备了环氧化丁腈橡胶(ETBN)/ CuSO_4 复合材料,体系中 Cu^{2+} 与氰基形成强配位键,而 Cu^{2+} 与环氧基形成弱配位键,强弱配位键构成复合材料的双重协调交叉链网络。X射线光电子能谱分析、傅里叶转换红外光谱和流变曲线证明了ETBN与 CuSO_4 的强弱配位反应,复合材料的弱配位键在外部载荷作用期间作为牺牲键,可以有效消耗外部能量,而强弱配位键相互配合,使复合材料高力学性能优异,并可在分子水平对复合材料的力学性能进行调节。

2 过硫酸氢钾复合盐/丙酮法

过硫酸氢钾复合盐成分为 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$,丙酮做为催化剂与其中的 KHSO_5 在缓冲剂条件下原位生成二氧杂环丙烷(DMD)中间体,然后DMD将氧原子转移到 $\text{C}=\text{C}$ 键上形成环氧化物,自身又生成丙酮。

过硫酸氢钾复合盐/丙酮体系反应环境近中性,避免了环氧官能团在酸性条件下发生开环反应。M. M. A. NIKJE等^[28]使用DMD为氧化剂,在四正丁基溴化物作为相转移催化剂条件下合成了EBR,核磁共振谱(^1H -NMR和 ^{13}C -NMR)和

傅里叶红外光谱分析证实了反应中没有环氧基的开环副反应,而在体系中加入适量的三氧化钼会提升EBR的环氧化程度^[29]。F. H. RAJABI等^[30-31]研究了DMD对SBR和BR环氧化反应的动力学。DMD对SBR的环氧化反应相对于SBR中 $\text{C}=\text{C}$ 键浓度是拟一级反应,并且反应的表现活化能约为 $27.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。DMD对BR的环氧化反应相对于BR中 $\text{C}=\text{C}$ 键的浓度是拟二级反应,并且反应的表现活化能约为 $28.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。刘建业等^[32]使用DMD直接对天然胶乳进行环氧化反应,探究了试验工艺对NR环氧化程度的影响,在NR/丙酮/过氧硫酸氢钾复合盐的物质的量比为 $1:0.435:0.190$ 及温度为 $4\sim 8\text{ }^\circ\text{C}$ 下,NR的环氧化程度可达28%。研究发现,过硫酸氢钾复合盐/丙酮体系对不饱和橡胶的反应活性很高,可通过改变试验条件制得不同环氧化程度的环氧化不饱和橡胶,且反应中未见明显的开环副反应,是一种高效、便捷、环保的环氧化体系。

3 过渡金属催化剂/过氧化氢法

绿色环保理念逐渐深入人心,更加绿色、高效的环氧体系成为追求的目标。以过氧化氢为环氧化试剂的环氧化反应因反应产物为水,逐渐被认可;而目前其过渡金属催化剂受到重视,在过渡金属催化剂作用下,过氧化氢作为环氧化试剂对不饱和橡胶进行环氧化反应,避免了酸性化合物的使用,所得产物产率高、反应可控、选择性高。常用的过渡金属催化剂有甲基三氧化铈^[33-36]、金属卟啉盐^[37-38]和钨酸盐^[39-43]等。Y. ZHANG等^[44]以叔丁基过氧化氢为环氧化试剂、三氧化钼为催化剂,在反应性HAAKE流变仪中分别对三元乙丙橡胶(EPDM)、BR和SBR进行环氧化反应。3种橡胶环氧化反应活性由高到低的顺序为EPDM, BR, SBR。该体系无溶剂参加,可以达到较大的反应速率。J. R. GREGORIO等^[45]以过氧化氢为环氧化试剂、甲基三氧化铈为催化剂,对几种不饱和橡胶进行环氧化反应,通过 ^1H -NMR测定环氧化橡胶的环氧化程度,该环氧化体系对空间位阻敏感,可通过较低温度实现橡胶环氧化的选择性。J. ZHANG等^[46]采用钨酸钠/乙酸/过氧化氢双环氧化体系对NR进行环氧化改性,双环氧化体

系提高了NR的环氧化效率,提高了ENR的环氧化程度。单独使用过氧乙酸体系反应24 h,ENR的环氧化程度仅为5.6%,在相同条件下再加入钨酸钠/过氧化氢体系,NR的环氧化程度高达52.1%。原因是这种环氧化体系会形成一种双过氧中间结构 $W[(CH_3COOO)(O)(O_2)_2]^-$,这种中间结构的亲电性强,加快了对 $C=C$ 键结构的进攻,使环氧化效率大大提高。过渡金属催化剂/过氧化氢体系因效率高、环境友好、选择性好,目前被广泛用在 $C=C$ 键的环氧化反应中。但过渡金属价格昂贵,使其无法大规模应用,且催化剂回收较为困难。目前开发可回收再利用的过渡金属催化剂成为研究热点。

K. KIMK等^[47-48]使用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)作为环氧化改性单体,通过乳液聚合合成具有不同环氧基含量的苯乙烯-丁二烯橡胶(G-ESBR),并制备了相应白炭黑/G-ESBR纳米复合材料。环氧基的引入改善了白炭黑在橡胶基体中的分散,共混过程中还会发生开环反应,这有助于在白炭黑/G-ESBR纳米复合材料中形成强的共价键合界面,而随着环氧基含量的增大,界面处产生更多的共价键,这使得白炭黑/G-ESBR纳米复合材料整体性能优于使用硅烷偶联剂的白炭黑/SBR纳米复合材料。这种SBR环氧化改性为橡胶的环氧化改性提供了一种新思路。

4 各种环氧化方法的优缺点

不同环氧化改性不饱和橡胶的方法有各自的优点和缺点,具体详见表1,可根据实际情况选用不同的环氧化方法。不饱和橡胶环氧化改性过程工艺简单,效果明显,可以从整体上提升橡胶的综合性能。

表1 各种环氧化改性方法的优缺点

Tab. 1 Advantages and disadvantages of different epoxidation modification methods

环氧化改性方法	优点	缺点
有机过氧酸法	工艺简单和成本低	酸性反应环境、有副产物和后处理困难
间氯过氧苯甲酸法	工艺简单和反应可控	运输和储存困难
过硫酸氢钾复合盐/丙酮法	反应温和及无副反应	使用盐量过大和盐回收困难
过渡金属催化剂/过氧化氢法	选择性高和催化效率高	成本高及催化剂制备和回收再利用困难

5 结语

不饱和橡胶的相对分子质量大、分子链长、分子链蜷缩严重,进行环氧化改性相对困难,在未来的发展中会继续重视环境友好型环氧化改性方法的研究。高效、低廉、可再利用的催化剂开发是不饱和橡胶环氧化改性的研究热点。为了避免有机溶剂的使用,在反应加工设备中进行不饱和橡胶的环氧化改性也是研究方向。

参考文献:

[1] 陈勇,谢洪泉. 用甲酸-过氧化氢法制备环氧化丁苯橡胶[J]. 合成橡胶工业,2006,29(1):48-50.
CHEN Y, XIE H Q. Preparation of epoxidized styrene butadiene rubber by formic acid-hydrogen peroxide[J]. China Synthetic Rubber Industry,2006,29(1):48-50.

[2] 李承斌,王辉,冯喆,等. 原位法制备环氧化天然橡胶及其表征[J]. 化工新型材料,2012,40(3):124-126.
LI C B, WANG H, FENG Z, et al. Preparation and characterization of epoxidized natural rubber by in-situ method[J]. New Chemical Materials,2012,40(3):124-126.

[3] 郭军红. 环氧化溶聚丁苯橡胶涂料的制备方法[J]. 橡塑技术与装备,2017,43(7):69.
GUO J H. Preparation of epoxidized solution styrene-butadiene rubber coatings[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment,2017,43(7):69.

[4] 郭军红,常洲,杨保平,等. 环氧化溶聚丁苯橡胶粘合剂的制备方法[P]. 中国:CN 104479590A,2017-07-14.

[5] 田珍珍. 白炭黑湿法接枝环氧化溶聚丁苯橡胶的制备和性能研究[D]. 兰州:兰州交通大学,2016.

[6] 段雯雯. 环氧化天然/异戊橡胶的可控制备及其应用[D]. 青岛:青岛科技大学,2019.

[7] 杨科珂,李瑞霞,吴大诚. 环氧化天然橡胶的合成与表征[J]. 四川大学学报(自然科学版),2001,38(1):82-86.
YANG K K, LI R X, WU D C. Synthesis and characterization of epoxidized natural rubber[J]. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition),2001,38(1):82-86.

[8] TANRATTANAKUL V, WATTANATHAI B, TIANGJUNYA A, et al. In situ epoxidized natural rubber: Improved oil resistance of natural rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science,2003,90(1):261-269.

[9] SAENGDEE L, PHINYOCHEEP P, DANIEL P. Chemical modification of natural rubber in latex stage for improved thermal, oil, ozone and mechanical properties[J]. Journal of Polymer Research,2020,27(9):255-275.

[10] SRIVASTAVA V K, BASAK G C, MAITI M, et al. Synthesis and utilization of epoxidized polybutadiene rubber as an alternate compatibilizer in green-tire composites[J]. International Journal of

- Industrial Chemistry, 2017, 8(4): 411-424.
- [11] 董建军. 环氧化氢化丁腈橡胶的制备及其应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [12] 王艳色. 环氧化弹性体/热塑性树脂增韧聚乳酸的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [13] 蒋妮, 宁振勃, 甘志华. 环氧化天然橡胶对聚乳酸性能的影响[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020, 47(6): 55-61.
- JIANG N, NING Z B, GAN Z H. The effect of epoxidized natural rubber on the properties of poly(lactic acid) [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2020, 47(6): 55-61.
- [14] 张春梅, 朱家展, 曹子婷, 等. 环氧化天然橡胶/纤维素纳米晶共混改性聚乳酸[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(8): 11-15, 22.
- ZHANG C M, ZHU J Z, CAO Z T, et al. Blending modification of PLA with epoxidized natural rubber/cellulose nanocrystals[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8): 11-15, 22.
- [15] XU L, LI B G, JIE S Y, et al. 110th anniversary: The epoxidation of polybutadiene via reaction-controlled phase-transfer catalysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(29): 13085-13092.
- [16] LYU G Z, CEN L, TAN X W, et al. Preparation of epoxidized acrylonitrile butadiene rubber and its compatibilization effect on water-swallowable rubber composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(26): 47694-47772.
- [17] 崔锦峰, 常洲, 龚光碧, 等. 原位过氧甲酸法制备环氧化溶聚丁苯橡胶[J]. 合成橡胶工业, 2016, 39(3): 203-207.
- CUI J F, CHANG Z, GONG G B, et al. Preparation of epoxidized solution polymerized styrene-butadiene rubber by in situ peroxyformic acid method[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2016, 39(3): 203-207.
- [18] 刘超豪. 环氧化溶聚丁苯橡胶的制备及其性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [19] 丁立微. 聚异丁烯环氧化反应的研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2010.
- [20] YANG F, LIU Q, LI X Y, et al. Epoxidation of eucommia ulmoides gum by emulsion process and the performance of its vulcanizates[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74(9): 3657-3672.
- [21] CHUAYJULIT S, MUNGMEECHAI P, BOONMAHITTHISUD A. Mechanical properties, thermal behaviors and oil resistance of epoxidized natural rubber/multiwalled carbon nanotube nanocomposites prepared via in situ epoxidation[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 2017, 49(2): 1-21.
- [22] RUIZ-PEREZ L, ROYSTON G J, FAIRCLOUGH P A, et al. Toughening by nanostructure[J]. Polymer, 2008. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.07.048.
- [23] 赵开, 王娟, 宋晓雪, 等. 环氧化端羧基丁腈橡胶的制备及其对氧树脂的增韧效果[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2014, 40(6): 702-708.
- ZHAO K, WANG J, SONG X X, et al. Epoxidation of carboxyl-terminated liquid nitrile rubber and its toughening effect on epoxy resin[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2014, 40(6): 702-708.
- [24] 周文英, 张帆, 汪旭, 等. EHTPB液体橡胶改性环氧树脂研究[J]. 现代塑料加工应用, 2020, 32(5): 4-7.
- ZHOU W Y, ZHANG F, WANG X, et al. Modification of epoxy resin with epoxidized hydroxyl terminated polybutadiene liquid rubber[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2020, 32(5): 4-7.
- [25] 储俊峰. 环氧化聚硅氧烷弹性体复合材料的制备及其性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [26] WANG Y M, CAO R W, WANG M H, et al. Design and synthesis of phenyl silicone rubber with functional epoxy groups through anionic copolymerization and subsequent epoxidation[J]. Polymer, 2019, DOI: 10.1016/j.polymer.2019.122077.
- [27] WANG Q, LI Q Y, WU C F. Construction of dual coordination networks in epoxidized butadiene-acrylonitrile rubber/CuSO₄ composites and mechanical behaviors[J]. Polymer, 2020. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122865.
- [28] NIKJE M M A, RAFIEE A, HAGHSHEENAS M. Epoxidation of polybutadiene using in situ generated dimethyl dioxirane (DMD) in the presence of tetra-n-butyl ammonium bromide[J]. Designed Monomers and Polymers, 2006, 9(3): 293-303.
- [29] NIKJE M M A, MOZAFFARI Z, RAFIEE A. Synthesis of epoxidized polybutadienes (EPBs) using a novel dimethyl dioxirane (DMD)/MoO₃ complex and characterization of product using spectroscopy methods[J]. Designed Monomers and Polymers, 2007, 10(2): 119-130.
- [30] RAJABI F H, NIKJE M M A, TASLIMIPOUR T. Epoxidation of styrene-butadiene rubber (SBR) using in situ generated dimethyldioxirane (DMD): Characterization and kinetic study[J]. Designed Monomers and Polymers, 2010, 13(6): 535-546.
- [31] RAJABI F H, NIKJE M M A, FARAHANI B V, et al. Kinetic study of cis-polybutadiene functionalization by in-situ-generated dimethyldioxirane (DMD) in the presence of molybdenum oxide (MoO₃) using ¹H-NMR spectroscopy[J]. Designed Monomers and Polymers, 2006, 9(4): 383-392.
- [32] 刘建业, 杜晓威, 王朋园, 等. 天然橡胶环氧化改性工艺研究[J]. 橡胶工业, 2020, 67(1): 61-64.
- LIU J Y, DU X W, WANG P Y, et al. Study on process for epoxidation modification of NR[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(1): 61-64.
- [33] 何金义, 朱凯. 甲基三氧化铈催化过氧化氢氧化异丁香酚合成香兰素的研究[J]. 应用化工, 2019, 48(3): 550-553.
- HE J Y, ZHU K. Synthesis of vanillin by catalytic hydrogen peroxide oxidation of iso-eugenol catalyzed by methyl-trioxide-rhenium[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(3): 550-553.
- [34] TA Y, MA R L, LIN H, et al. Methyltrioxorhenium/urea hydrogen peroxide catalyzed oxidation of N-sulfinyl imines: A mild and highly efficient access to N-sulfonyl aldimines, ketimines and α-ketiminoesters[J]. Tetrahedron Letters, 2020, 61(51): 1-4.

- [35] BIZZARRI B M, FANELLI A, BOTTA L, et al. Dendrimer crown-ether tethered multi-wall carbon nanotubes support methyltrioxorhenium in the selective oxidation of olefins to epoxides[J]. RSC Advances, 2020. DOI:10. 1039/D0RA02785E.
- [36] ZHOU M D, ZHAO J, LI J, et al. MTO Schiff-base complexes: Synthesis, structures and catalytic applications in olefin epoxidation[J]. Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 2007, 13 (1): 158–166.
- [37] 祁连山, 王涛, 魏永梅, 等. 金属卟啉催化丙烯环氧化的助剂与工艺研究[J]. 现代化工, 2020, 40 (4): 193–197.
- QI L S, WANG T, WEI Y M, et al. Research on auxiliaries and process of propylene epoxidation catalyzed by metalloporphyrin [J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40 (4): 193–197.
- [38] LI Y, ZHOU X T, CHEN S Y, et al. Direct aerobic liquid phase epoxidation of propylene catalyzed by Mn (III) porphyrin under mild conditions: evidence for the existence of both peroxide and Mn (IV)-oxo species from in situ characterizations[J]. RSC Advances, 2014. DOI:10. 1039/C4RA15601C.
- [39] KAWASHIMA H, OKUDA Y, KIJIMA M, et al. Epoxidation of microalgal biomass-derived squalene with hydrogen peroxide using solid heterogeneous tungsten-based catalyst[J]. Tetrahedron, 76 (16): 1–7.
- [40] ZHAO X X, SUN J H, SUN G X, et al. Epoxidation of allyl chloride with H₂O₂ catalyzed by three structurally related quaternary ammonium modified polyoxophosphotungstates[J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 608: 1–24.
- [41] 高炜琳, 朱凯. 过氧磷酸季铵盐催化合成环氧柏木烷[J]. 日用化学工业, 2019, 49 (2): 108–12.
- GAO W L, ZHU K. Synthesis of epoxycdrane catalyzed by quaternary ammonium peroxy phosphotungstate[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2019, 49 (2): 108–112.
- [42] JIN M M, NIU Q T, SI C D, et al. Peroxotungstate-based ionic hybrid as a triphase heterogeneous catalyst for efficient benzyl alcohol oxidation under mild conditions[J]. Catalysis Letters, 2020, 150 (6): 1–15.
- [43] WAI P T, JIANG P P, SHEN Y R, et al. Entrapment of peroxophosphotungstate in SBA-15 by silylation and its catalytic efficiency in the epoxidation of soybean oil[J]. Applied Catalysis A, General, 2020, 596: 1–11.
- [44] ZHANG Y, CHEN X Z, ZHANG Y, et al. Epoxidation of unsaturated rubbers with alkyl hydroperoxide using molybdenum compounds as catalyst in the reactive processing equipment[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2001, 286 (8): 443–448.
- [45] GREGORIO J R, GERBASE A E, MENDES A N F, et al. Pre-determination of the epoxidation degree of polydienes using methyltrioxorhenium-CH₂Cl₂/H₂O₂ biphasic catalytic system[J]. Reactive and Functional Polymers, 2012, 64 (2): 83–91.
- [46] ZHANG J, ZHOU Q, JIANG X H, et al. Oxidation of natural rubber using a sodium tungstate/acetic acid/hydrogen peroxide catalytic system[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95 (6): 1077–1082.
- [47] KIM K, LEE J Y, CHOI B J, et al. Styrene-butadiene-glycidyl methacrylate terpolymer/silica composites: Dispersion of silica particles and dynamic mechanical properties[J]. Composite Interfaces, 2014, 21 (8): 685–702.
- [48] QIAO H, CHAO M, HUI D, et al. Enhanced interfacial interaction and excellent performance of silica/epoxy group-functionalized styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites without any coupling agent[J]. Composites Part B: Engineer, 2017, 114: 356–364.

收稿日期: 2021-05-11

Advances in Epoxidized Modification of Unsaturated Rubber

LI Zhiqiang^{1,2}, HOU Changxu^{1,2}, LI Tiantian^{1,2}, WANG Ruolin^{1,2}, NIU Chunmei^{1,2}

(1. Hebei Key Laboratory of Flexible Functional Materials, Shijiazhuang 050408, China; 2. Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050408, China)

Abstract: The advances of epoxidation modification of unsaturated rubber by organic peroxyacid method, potassium monopersulfate compound/acetone method and transition metal catalyst/hydrogen peroxide method were reviewed. The mechanism of epoxidation reaction of unsaturated rubber was analyzed. The advantages and disadvantages of various epoxidation modification methods of unsaturated rubber were outlined. It was pointed out that more attention would be paid to the research of environment-friendly epoxidation modification methods of unsaturated rubber and efficient, low-cost and reusable catalysts in the future.

Key words: unsaturated rubber; epoxidation; modification; organic peroxyacid method; potassium monopersulfate compound/acetone method; transition metal catalyst/hydrogen peroxide method