

杜仲橡胶的环氧化改性研究

龚兴宇¹, 王芳², 宫衍革², 杨凤²

(1. 广东科顺化工实业有限公司, 广东 佛山 528303; 2. 沈阳化工大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 采用溶液法对杜仲橡胶(EUG)进行环氧化改性, 考察反应条件对环氧化反应的影响, 采用红外光谱法、核磁共振氢谱法和差示扫描量热法等研究环氧化度(E)对环氧化EUG(EEUG)熔融-结晶行为的影响。结果表明: 随着反应温度升高和甲酸用量增大, E 逐渐增大; 反应温度为50℃, $n(\text{甲酸}):n(\text{碳-碳双键}):n(\text{双氧水})=0.8:1:1$ 时, E 较大, 无明显的副反应; 环氧化反应未改变橡胶分子链构型, EEUG的分子链仍然是反式-1, 4结构; 随着 E 增大, EEUG的结晶能力减弱, E 为24.8%时EEUG完全失去结晶能力, 宏观上由室温下的硬质塑料转变为弹性体。

关键词: 杜仲橡胶; 环氧化; 改性; 环氧化度; 结晶

当前, 我国天然橡胶(NR)产能远不能满足市场需求, 资源自给率已成为我国橡胶工业发展遇到的最大瓶颈^[1]。寻找天然橡胶的替代品成为促进我国橡胶产业发展的当务之急。对我国特有的杜仲橡胶(EUG)进行开发研究, 拓大其发展空间和应用领域成为我国橡胶工业可持续发展的重要研究课题。EUG是产于杜仲树的一种天然高分子材料, 其化学成分为反式-1, 4-聚异戊二烯, 其微观链结构具有3个主要特征: 碳-碳双键、链柔性及反式结构的有序性。其中, 链的柔性是构成弹性链的基础, 而反式链结构的有序性决定了EUG易结晶。EUG与天然橡胶、氯丁橡胶等并用作为绿色轮胎用胶已成为研究热点^[2-6], 用其生产的轮胎具有高弹性、低生热、耐磨等优点^[7]。但是, EUG易结晶, 混炼加工过程需要加热, 导致加工工序增加, 工艺复杂化, 且难以实现EUG与其他胶种混合均匀。目前, 通过化学方法改性以破坏EUG结晶能力的研究还未见报道。本工作通过环氧化改性方法破坏EUG分子链的有序性, 进而破坏其结晶能力, 使EUG像NR一样在室温下呈现高弹性。为了保证环氧化反应均匀、高效, 采用溶液法进行EUG的环氧化改性, 重点研究反应条件对环氧化反应的影响, 并对

环氧化杜仲橡胶(EEUG)的熔融-结晶行为进行分析。

1 实验

1.1 原材料与试剂

EUG, 安康佳烨生物工程有限公司产品, 采用溶解-沉淀法提纯精制; 甲苯, 天津华东试剂厂产品; 甲酸(质量分数88%)、双氧水(质量分数30%)、无水乙醇, 天津市大茂化学试剂厂产品。

1.2 EEUG的制备

在250 mL三口瓶中配置质量分数为10%的EUG甲苯溶液, 于50℃恒温水浴中搅拌30 min; 按物质的量比 $n(\text{甲酸}):n(\text{碳-碳双键}):n(\text{双氧水})$ 为0.2:1:1, 0.4:1:1, 0.6:1:1, 0.8:1:1, 1:1:1分别加入甲酸, 搅拌混合均匀; 在30 min内用恒压漏斗向50℃恒温水浴中缓慢滴加双氧水。产物经无水乙醇沉淀, 蒸馏水洗涤至中性, 真空干燥至恒质量, 得到不同环氧化度(E)的EEUG。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱(IR)分析

将EEUG溶解在二硫化碳中, 溶液在溴化钾片上涂膜后, 在Thermo Fisher公司的Nicoletis10型光

谱仪上测试IR谱。

1.3.2 核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 法测定环氧度

采用美国VARIAN公司的UNITY300型核磁共振仪测试 $^1\text{H-NMR}$ 谱,以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂,四甲基硅烷为内标,测试频率为500 MHz,温度为室温。

E 是指反应中碳-碳双键被环氧化后,高聚物中环氧基物质的量(mol)与反应前双键物质的量的百分比,按式(1)计算:

$$E = \frac{A_{2.70}}{(A_{5.14} + A_{2.70})} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $A_{2.70}$ 为环氧基碳上次甲基质子共振峰的峰面积, $A_{5.14}$ 为碳-碳双键碳上不饱和质子吸收峰的峰面积。

1.3.3 差示扫描量热(DSC)法表征熔融-结晶行为

采用美国TA公司的Q200型DSC仪测试EUG和EEUG的热性能。测试条件为:氮气氛围,气流速率为 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。取7.0~8.0 mg试样置于铝坩埚内,试样温度先从室温升至 120°C ,升温速度 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,之后以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度将温度降至 -80°C ;然后以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度将温度进行二次升温,升至 120°C ,得到DSC曲线分析聚合物的热性能。

按式(2)计算相对结晶度(X_c):

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f(\text{EUG})} \times 100\% \quad (2)$$

式中, ΔH_f 为EEUG的熔融热, $\text{J} \cdot \text{mg}^{-1}$; $\Delta H_f(\text{EUG})$ 为纯EUG的熔融热, $\text{J} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。

1.3.4 宏观形态

采用佳能SX510 HS型相机(1200万像素)拍摄EUG和EEUG的宏观形态照片。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对 E 的影响

反应温度对EEUG的 E 的影响见图1。从图1可以看出,随着反应温度升高,EEUG的 E 先缓慢增大,之后增长速度逐渐加快;当温度达到 45°C

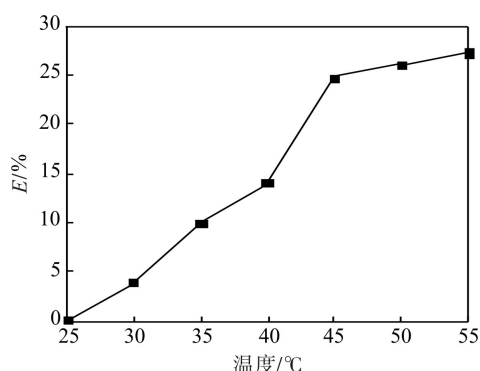


图1 反应温度对EEUG的 E 的影响

后,随着温度升高, E 增大速度再次放缓。分析原因,反应温度较低时,EUG溶液粘度较大,提高反应温度可降低体系粘度,有利于EUG在溶剂中的溶解与扩散,有助于提高反应速率和 E ;但环氧化反应本身为放热反应,且体系粘度较大,反应温度较高不利于温度控制和保证体系稳定,而且在酸和热的作用下环氧基团极易发生开环、扩环等副反应,即反应温度过高会增大副反应的发生几率并加速副反应进行,甚至使副反应占据主导地位。在本实验温度范围内,反应过程中体系稳定,没有出现因开环进而交联导致的分相或沉淀等现象。

2.2 原料比对 E 的影响

在EUG环氧化反应中,如果采用乙酸体系作为环氧化试剂体系需要加入硫酸等强酸作为催化剂,而采用甲酸/双氧水作为环氧化试剂体系则不需要加入其它催化剂^[8]。本工作选用甲酸/双氧水作为环氧化试剂体系。根据反应机理,甲酸为催化剂,双氧水为环氧化试剂。甲酸用量过小,EUG的环氧化反应速率慢;甲酸用量过大,EEUG的环氧环在酸催化下易开环。

$n(\text{甲酸}) : n(\text{碳-碳双键}) : n(\text{双氧水})$ 对EEUG E 的影响见图2。从图2可以看出:随着甲酸用量增大, E 逐渐增大;当 $n(\text{甲酸}) : n(\text{碳-碳双键}) : n(\text{双氧水}) = 0.8 : 1 : 1$ 时 E 达到最大值;其后,随着甲酸用量继续增大, E 急剧下降,这是由于甲酸浓度过高,环氧基团开环和扩环副反应速率增大,甚至超过了环氧化反应速率,导致 E 急剧降低。因此通过调整甲酸用量可以调控 E 。

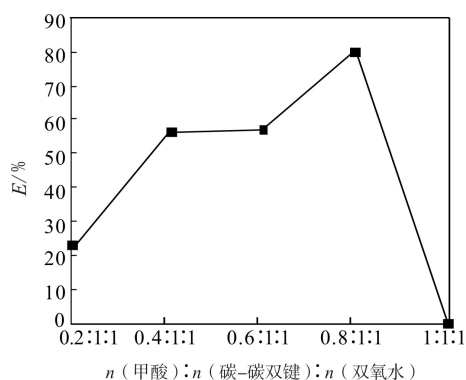


图2 $n(\text{甲酸}):n(\text{碳-碳双键}):n(\text{双氧水})$
对EEUG的E的影响

2.3 IR谱分析

EUG和EEUG的IR谱见图3。从图3可以看出:在EUG的IR谱线中,在波数 1444 cm^{-1} 处的峰为EUG亚甲基的剪式变角振动吸收峰;在 1663 cm^{-1} 处的峰为碳-碳双键的伸缩振动峰;在 1380 cm^{-1} 处的峰为甲基碳-氢键弯曲振动吸收峰;在 875 cm^{-1} , 798 cm^{-1} , 758 cm^{-1} , 595 cm^{-1} , 465 cm^{-1} 处的5个峰为与链段微观有序性相关的特征吸收峰^[9];在 1732 cm^{-1} 处的峰为羰基的特征吸收峰,说明EUG分子链中存在羰基^[10]。

在EEUG的IR谱线中,在波数 1663 cm^{-1} 处碳-碳双键的伸缩振动峰明显减弱;在 1263 cm^{-1} 和 870 cm^{-1} 处出现了2个新的吸收峰,分别对应环氧基团中C—O—C的对称和不对称伸缩变形振动,这说明碳-碳双键环氧化反应的发生;与EUG链段微观有序性相关的5个吸收峰大幅减弱,甚至部分消失,说明与EUG相比,EEUG分子链的规整性下降,结晶能力丧失,但是微观仍具有一定的有序性,这对其宏观性能具有重要的影响。

2.4 $^1\text{H-NMR}$ 谱分析

EUG和EEUG的 $^1\text{H-NMR}$ 谱见图4。从图4可以看出:在EUG谱线中,在化学位移 1.60×10^{-6} 处的峰为EUG反式-1,4结构上甲基的质子特征峰;在 1.67×10^{-6} 处未出现顺式-1,4结构上甲基的质子特征峰,表明EUG中几乎不含有顺式-1,4结构单元;在 $2.06 \times 10^{-6} \sim 1.97 \times 10^{-6}$ 处的峰为EUG反式-1,4结构上与碳-碳双键相邻的2个亚甲基上的

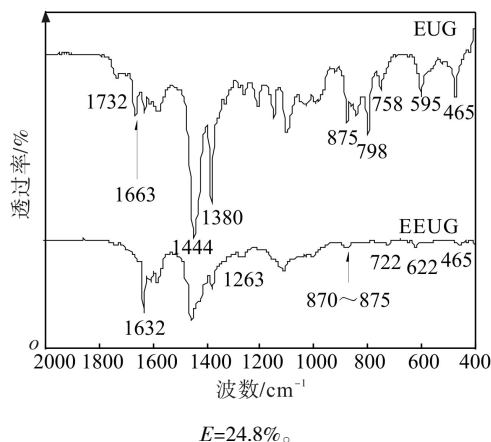


图3 EUG和EEUG的IR谱

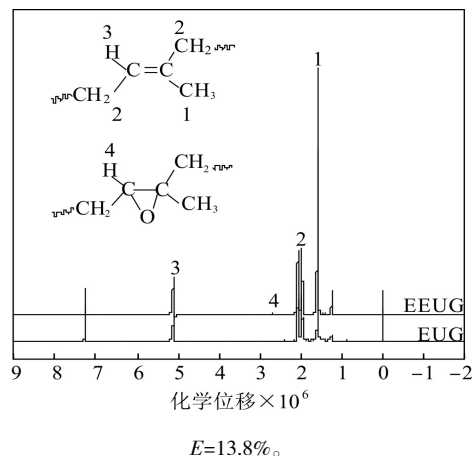


图4 EUG和EEUG的 $^1\text{H-NMR}$ 谱

质子特征峰;在 5.11×10^{-6} 处的峰为EUG反式-1,4结构碳-碳双键上不饱和质子的特征峰^[8-10];谱线中未出现1,2结构和3,4结构中质子的特征峰。在EEUG的谱线中,在 2.71×10^{-6} 处出现了1个新的弱吸收峰,为环氧基碳上质子的特征吸收峰^[8-10],表明发生了碳-碳双键环氧化反应。根据文献[1],如果在环氧化过程中发生了环氧基开环或扩环等副反应,在 3.0×10^{-6} 和 1.0×10^{-6} 处会出现二醇的特征吸收峰,在 3.9×10^{-6} 和 1.1×10^{-6} 处会出现环醚的特征吸收峰。EEUG的 $^1\text{H-NMR}$ 谱线上未出现这些峰,证实本实验条件下没有发生这些副反应。

2.5 E对EEUG熔融结晶行为的影响

与NR相比,EUG分子链规整,具有独特的结晶行为。用DSC法研究了EUG和EEUG的熔融-结晶

行为。

EUG和EEUG的熔融温度、结晶温度和相对结晶度见表1, EUG和不同E的EEUG的DSC二次升温曲线见图5。

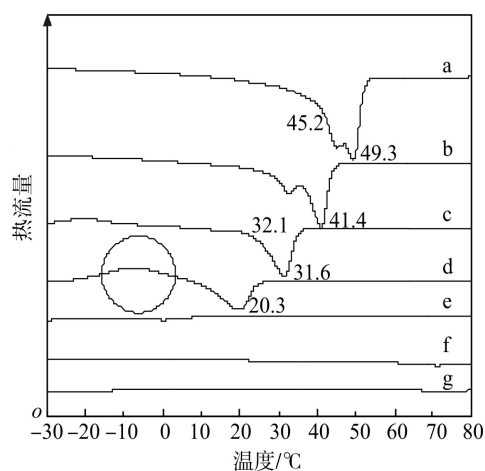
从图5可以看出: EUG中有2个熔融峰, 高温峰为 α 晶体的熔融峰, 低温峰为 β 晶体的熔融峰。随着E不断增大, 2个熔融峰都向低温方向移动,

且 β 晶体的熔融峰逐渐减弱直至消失; 当E达到24.8%时, α 晶体的熔融峰也完全消失, 说明此时环氧化破坏了橡胶分子链结构的规整性, 使结晶能力完全消失; 值得一提的是, E为13.8%的EEUG的二次升温曲线中不仅出现了熔融峰, 且在熔融峰之前还出现了1个弥散的结晶峰, 这可认为是二次结晶现象。

表1 EUG和EEUG的熔融温度、结晶温度和相对结晶度

$E/\%$	$\theta_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$\theta_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$\theta_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_f/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
0	49.3	45.2	24.4	37.8	100.0
3.8	41.4	32.1	6.0	29.9	79.1
9.9	31.6	—	-19.7	18.9	50.0
13.8	20.3	—	—	11.7	31.0
24.8	—	—	—	0	0
26.1	—	—	—	—	—
27.3	—	—	—	—	—

注: θ_{m1} 为 α 晶体的熔融温度, θ_{m2} 为 β 晶体的熔融温度, θ_c 为结晶温度。

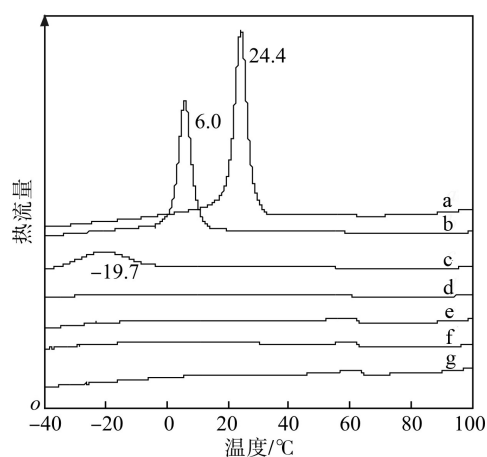


a— $E=0\%$; b— $E=3.8\%$; c— $E=9.9\%$; d— $E=13.8\%$;

e— $E=24.8\%$; f— $E=26.1\%$; g— $E=27.3\%$ 。

图5 EUG和EEUG的DSC二次升温曲线

EUG和EEUG的DSC降温曲线见图6。从图6可以看出: EUG在20~30 $^{\circ}\text{C}$ 范围内有1个尖锐的高的结晶峰, 说明EUG具有很好的结晶能力, 最大结晶速率的温度为24.4 $^{\circ}\text{C}$; 对于EEUG, 随着E增大, 结晶峰向低温方向移动, 且峰面积不断减小、钝化甚至消失, 这说明环氧化导致分子链的规整性和对



注同图5。

图6 EUG和EEUG的DSC降温曲线

称性下降, 结晶能力和结晶度下降, 直至完全失去结晶能力; E为13.8%的EEUG降温曲线上未出现结晶峰, 但在二次升温曲线上出现了一个弥散的结晶峰(如图5所示), 可以认为, 部分碳-碳双键被环氧化后破坏了橡胶分子链的规整性和对称性, 导致EEUG结晶速率明显减慢, 因此在所选用的降温速率下虽然可以生成晶核, 甚至有小晶体生成, 但

晶体来不及生长,但在随后的二次升温过程中,这些晶核或小晶体发生二次结晶而长大。

综合分析图5和图6,当 E 达到24.8%后,EEUG完全失去结晶能力,室温下将呈现出柔性链和碳-

碳双键所赋予的弹性体性质。图7证实了这一结论。从图7可以看出,EUG室温下为不透明白色的硬质塑料体, E 为24.8%的EEUG变为半透明的棕黄色弹性体。

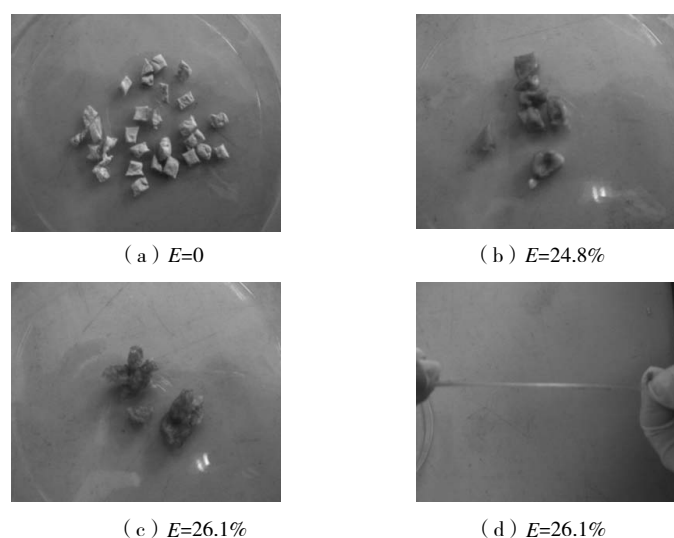


图7 EUG与EEUG的宏观形态对比

3 结论

(1) 采用溶液法对EUG进行环氧化改性,通过控制反应温度和甲酸用量,可以控制 E 并得到较大的环氧化产物。

(2) 环氧化反应没有改变EUG分子链的构型,没有顺式-1,4结构单元的出现。

(3) 随着 E 逐渐增大,EEUG结晶行为改变,结晶能力和结晶度下降, E 达到24.8%时完全失去结晶能力。

(4) 宏观上EUG为不透明(白色)的塑料,而EEUG转变为半透明(棕黄色)的弹性体。

参考文献:

- [1] Burfield D R, Lim K L, Law K S, et al. Analysis of Epoxidized Natural Rubber. A Comparative Study of DSC, NMR Elemental Analysis and Direct Titration Methods[J]. Polymer, 1984, 25 (7): 995-998.
- [2] 严瑞芳. 一种古老而又年轻的天然高分子——杜仲橡胶[J]. 高分子通报, 1989, 2 (2): 39-43.
- [3] 薛兆宏, 谢怜, 严瑞芳. 共混硫化杜仲橡胶的研究[J].

弹性体, 1992, 2 (1): 12.

- [4] 严瑞芳, 薛兆弘. 高弹性杜仲橡胶及其硫化弹性机理[J]. 弹性体, 1991, 1 (3): 12.
- [5] 林春玲, 岳红. 杜仲橡胶/天然橡胶/顺丁橡胶并用胶的工艺研究[J]. 中国胶粘剂, 2008, 23 (2): 17-20.
- [6] 孟凡良, 黄宝琛, 姚薇, 等. 天然橡胶/反式-1, 4-聚异戊二烯并用胶硫化体系的研究[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26 (4): 221-225.
- [7] 张继川, 薛兆弘, 严瑞芳, 等. 天然高分子材料——杜仲橡胶的研究进展[J]. 高分子学报, 2011, 10 (10): 1105-1117.
- [8] Nuyken O, Fischbach A, Friebe L, et al. Neodymium Based Ziegler Catalysts—fundamental Chemistry[J]. Advances in Polymer Science, 2006, 204 (7): 7-8.
- [9] 肖鹏, 邵华晓, 邵华锋, 等. 预处理法合成环氧化反式-1, 4-聚异戊二烯[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34 (5): 368-372.
- [10] Kobayashi E, Kaita S, Aoshima S, et al. Copolymerization of Butadiene and Styrene with a Gadolinium Tricarboxylate Catalyst[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1995, 33 (13): 2175.

Epoxidized Modification of Eucommia Ulmoides Gum

Gong Xingyu¹, Wang Fang², Gong Yange², Yang Feng²

(1. Guangdong Keshun Chemical Industry Co., Ltd., Foshan 528303, China; 2. School of Material Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: In this study, eucommia ulmoides gum (EUG) was modified by epoxidation in solution. The effect of reaction conditions on the epoxidation reaction was investigated. The influence of epoxidation content (E) on the melting and crystallization characteristics of epoxidized eucommia ulmoides gum (EEUG) was studied using infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy and differential scanning calorimetry methods. The experimental results showed that, when the reaction temperature increased and the amount of formic acid increased, the epoxidation content of EEUG increased. When the reaction temperature was 50 °C, the ratio of n (formic acid) : n (double bond) : n (hydrogen peroxide) was 0.8 : 1 : 1, the resulted epoxidation content of EEUG was high and there was no significant side reaction. It was found that the epoxidation reaction did not change the rubber molecular chain conformation, while the molecular chain of EEUG remained trans-1,4 structure. With the increase of epoxidation content, the crystallinity of EEUG decreased, and EEUG became an elastomer when the epoxidation content reached 24.8%.

Keywords: eucommia ulmoides gum; epoxidation; modification; epoxidation content; crystallization

信息·资讯

固特异发布含新一代白炭黑的环保轮胎

固特异轮胎和橡胶公司已开始用美国PPG公司推出的新一代白炭黑——Agilon功能白炭黑来提升轮胎的燃油效率,并将其首次用于固特异御乘(Efficient Grip) SUV轮胎。该款轮胎已于2015年5月在拉丁美洲市场上市,2016年逐步推向世界其它地区市场。

10多年来,固特异一直与PPG公司合作研究化学处理白炭黑对轮胎性能的影响,旨在在不影响轮胎湿滑路面牵引性能的基础上进一步降低滚动阻力,生产高性能节油环保轮胎。

Agilon功能白炭黑是经化学改性的沉淀法白炭黑,易混入胶料中,轮胎生产能耗低,废物排放量小,更环保。在最新的固特异御乘SUV轮胎中,Agilon功能白炭黑被应用于胎面胶中,以提高胶料的强度,降低轮胎的滚动阻力,提高燃油效率,改善湿抓着性能,提高行驶安全性。

未来固特异将把Agilon功能白炭黑应用于更多的高附加值轮胎中。

朱永康