

天然橡胶环氧化改性工艺研究

刘建业, 杜晓威, 王朋园, 牛春梅*

(河北科技大学 材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要: 研究中性环境制备环氧化天然橡胶(ENR)的工艺。本试验确定的天然橡胶(NR)环氧化改性体系反应条件如下: 乳化剂 异构十三碳醇聚氧乙烯醚1308, 体系的NR固形物质量分数 0.25~0.28, NR/丙酮/过氧硫酸氢钾的物质的量比 1:0.435:0.190, 温度 4~8℃。在此反应条件下可制得环氧化度为28%、反应效率为73.68%的ENR。此方法制得的ENR性能稳定, 副产物少。

关键词: 天然橡胶; 天然胶乳; 环氧化; 乳化剂; 中和剂; 缓冲剂; 温度; 催化剂; 环氧化度; 反应效率

中图分类号: TQ331.2; TQ332.5

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)01-0061-04

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.01.0061



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

环氧化天然橡胶(ENR)是天然橡胶(NR)通过环氧化改性制备而成的, NR分子链上的部分双键被氧化为环氧基团^[1-2]。经过环氧化后NR的极性增大, 分子间作用力增强, 具有优良的气密性、耐油性和抗湿滑性能, 同时拥有较低的滚动阻力及与其他材料良好的粘合性能等。

目前ENR通常是在均相溶液(苯或氯仿)中, NR与过氧乙酸或过氧甲酸等在酸性条件下制成^[3-6]。该方法的缺点是在酸性体系中, 生成的ENR含量较大时环氧基容易发生开环或/和扩环等副反应^[4], 同时体系中的过氧乙酸或过氧甲酸会对反应釜造成严重的腐蚀, 使生产成本提高。

本工作研究近中性条件下, 以过氧复合盐为氧化剂、酮为催化剂生成的二氧杂环丙烷^[7-10]直接与天然胶乳(NRL)反应生成ENR。研究乳化剂、中和剂、缓冲剂、温度和催化剂用量等对ENR制备的影响。

1 实验

1.1 原材料

高氨浓缩型NRL(固形物质量分数为0.6), 海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品。过氧硫酸氢钾, 天津市永大化学试剂开发中心产品。异构十三碳醇聚氧乙烯醚1308、异构十四碳醇

聚氧乙烯醚1005、无泡型乳化剂FT625和低泡型乳化剂FT1379, 广州市君鑫化工科技有限公司产品。丙烯酸、甲酸、乙酸、氢氧化钾、丙酮和无水乙醇, 分析纯; 碳酸氢钾和碳酸氢钠, 化学纯, 市售品。

1.2 主要测试仪器

FTS-13型傅里叶红外光谱(IR)仪, 美国BIO-RAD公司产品; INOVA-500型核磁共振(NMR)仪, 美国Varian公司产品。

1.3 操作方法

将NRL置于三口烧瓶内, 加入乳化剂, 采用JJ-1型搅拌机搅拌0.5 h; 加入中和剂将体系中和至一定程度; 加入碱性化合物作为缓冲剂, 调节体系pH值, 使反应在中性条件下进行; 进行第2次乳化化搅拌0.5 h, 加入丙酮水溶液, 然后加入过氧硫酸氢钾进行反应, 控制反应温度在10℃以下。反应结束后用无水乙醇沉淀或静置出反应最终产物, 产物经清水浸泡、洗涤, 在50℃恒温干燥箱中干燥至质量恒定。

1.4 测试分析

(1) IR分析。将洗涤干净的ENR试样直接压片, 扫描25次, 扫描波数范围为400~4 000 cm⁻¹。

(2) ¹H NMR分析。采用氘代氯仿为溶剂(质量分数为0.05), 以四甲基硅烷(TMS)为内标准物。在谱图上化学位移2.69处的峰为环氧基碳上相连质子的特征吸收峰, 5.13处的峰为双键碳原

作者简介: 刘建业(1994—), 男, 河北石家庄人, 河北科技大学在读硕士研究生, 主要从事橡胶材料性能的研究。

*通信联系人(sjzncm@163.com)

子上的质子的特征峰,计算产物环氧化度(A)及反应效率(R):

$$A = \frac{a}{a+b} \times 100\% \quad (1)$$

$$R = \frac{A_1}{A_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中, a 为化学位移2.69处的峰面积, b 为化学位移5.13处的峰面积, A_1 为实际环氧化度, A_2 为理论环氧化度。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂

乳化剂的主要作用是提高NRL的稳定性。使用过氧硫酸氢钾和碳酸氢钠等盐类化合物虽然避免了在酸性条件下引起的副反应,但盐类化合物的加入也降低了NRL的稳定性。选取不同种类的乳化剂,采取两次乳化工艺,研究不同乳化剂对胶乳稳定性的影响。试验结果表明:采用异构十碳醇聚氧乙烯醚1005、无泡型乳化剂FT625和低泡型乳化剂FT1379,体系都不够稳定,出现破乳现象;采用异构十三碳醇聚氧乙烯醚1308,整个反应过程体系稳定。因此选取异构十三碳醇聚氧乙烯醚1308为乳化剂。

在乳化剂加入过程中用水进行稀释,体系中NR浓度越大,分子碰撞几率越大,但也易出现凝胶,且NR浓度越小,乳液稳定性越好,但体系过低的NR固形物质量分数会降低反应速率。试验结果表明,NRL的固形物质量分数为0.20~0.25,0.25~0.28,0.28~0.30时体系稳定性均良好,NR的固形物质量分数为0.30~0.35时出现凝胶现象。最终确定体系的NR固形物质量分数为0.25~0.28。

2.2 中和剂

中和剂用于中和NRL中的氨。NRL的稳定性较差,加入氨是为了提高其储存稳定性,以便提高运输安全性和延长保质期。不同中和剂中和体系制得的ENR产物的 A 和 R 见表1。

由表1可见,使用丙烯酸中和时产物的 A 和 R 最大,因此选择丙烯酸为中和剂。

2.3 温度

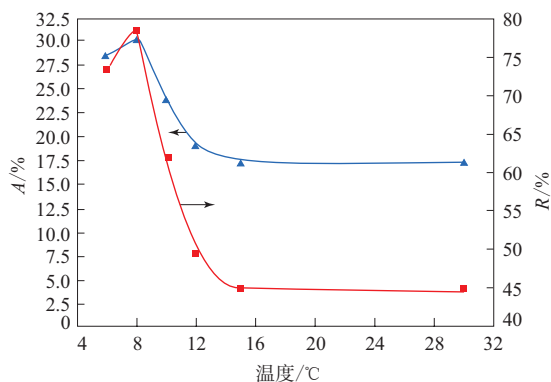
环氧化反应温度越高,反应速度越快,而实际

表1 中和剂对环氧化反应的影响 %

中和剂	A	R
丙烯酸	28.00	73.68
甲酸	16.92	44.49
乙酸	16.58	43.63

注:NRL/丙酮/过氧硫酸氢钾物质的量比为1:0.435:0.190,缓冲剂为碳酸氢钠,温度为4~8℃。

上环氧化反应需要在较低的温度下进行。因为温度升高,开环或/和扩环反应的速率增大,使环氧基几乎一生成就开始发生开环或/和扩环等副反应,且高温也使反应体系的稳定性下降,极易发生凝聚破乳。反应温度也会对过氧杂环丙烷的稳定性造成影响,使产物较复杂,降低环氧化程度。反应温度对环氧化的影响见图1。



NRL/丙酮/过氧硫酸氢钾物质的量比为1:0.435:0.190,中和剂为丙烯酸,缓冲剂为碳酸氢钠。

图1 反应温度对环氧化的影响

由图1可见,反应温度为4~8℃即可得到较高环氧化度的ENR。

2.4 缓冲剂

缓冲剂对环氧化反应的影响见表2。

表2 缓冲剂对环氧化反应的影响 %

缓冲剂	A	R
碳酸氢钠	28.00	73.68
碳酸氢钾	23.48	61.79
氢氧化钾	3.39	8.92

注:NRL/丙酮/过氧硫酸氢钾物质的量比为1:0.435:0.190,中和剂为丙烯酸,温度为4~8℃。

由表2可见,加入碳酸氢钾和碳酸氢钠体系的产物的 A 和 R 远大于加入氢氧化钾的体系。这说明碱式盐碳酸氢钾和碳酸氢钠对反应体系的影响相似,都能提供稳定的反应环境,将体系维持在近中

性。因此选择碳酸氢钠为缓冲剂。

2.5 催化剂用量

丙酮作为催化剂在反应体系中可以循环使用。催化剂的浓度不仅直接影响反应速率,而且对产物的 A 起决定性的作用。若催化剂用量过大,会增加生产成本;而用量过小,不能达到理想的反应效果,降低反应速率。丙酮用量对环氧化反应的影响见表3。

表3 催化剂用量对环氧化反应的影响 %

丙酮/过氧硫酸氢钾物质的量比	A	R
1.80 : 1	23.63	62.20
2.29 : 1	28.00	73.68
4.00 : 1	8.06	21.21

注:中和剂为丙烯酸,缓冲剂为碳酸氢钠,温度为4~8℃。

由表3可以看出,催化剂丙酮与过氧硫酸氢钾的物质的量比为2.29 : 1较佳。

2.6 IR分析

NR和ENR的IR谱如图2所示。

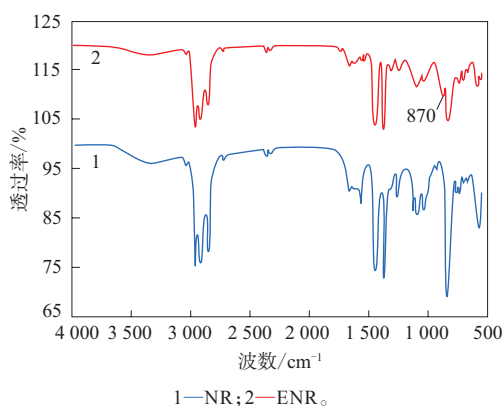


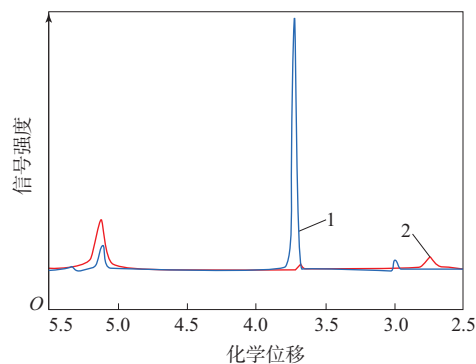
图2 NR和ENR的IR谱

由图2可见:ENR在波数870 cm^{-1} 处有环氧基伸缩振动峰;与NR相比,ENR在波数835 cm^{-1} 处的双键弯曲振动峰减弱;在波数1 377 cm^{-1} 处有甲基基团的特征峰;ENR在3 400~3 200 cm^{-1} , 1 745~1 725 cm^{-1} 及1 070 cm^{-1} 处未出现基团特征峰,说明该反应体系下未发生副反应。

2.7 ^1H NMR分析

NR和ENR的 ^1H NMR谱见图3。

由图3可见:NR在化学位移2.70处未出现氢谱峰,表示NR并无环氧基团;ENR在化学位移2.69处出现了因环氧化基团的加入而引起



注同图2。

图3 NR和ENR的 ^1H NMR谱

的次甲基共振峰,峰面积即代表产物大分子碳链中环氧基的部分,化学位移5.13处对应的双键碳原子上质子特征峰的峰面积代表产物大分子碳链中未被氧化部分,在化学位移3.88和3.47处完全没有由于环氧基开环副反应生成的呋喃基团上的质子特征峰。

3 结论

采用氧硫酸氢钾和丙酮在近中性、冰浴条件下原位生成二氧杂环烷代替过氧甲酸或过氧乙酸等在酸性条件下制备ENR,反应条件简单,体系温和和无副反应。本试验体系适宜的反应条件如下:乳化剂 异构十三碳醇聚氧乙烯醚1308,体系的NR固形物质量分数 0.25~0.28,NR/丙酮/过氧硫酸氢钾的物质的量比 1 : 0.435 : 0.190,温度 4~8℃。在此条件下可制得环氧化度为28%、反应效率为73.68%的ENR。

参考文献:

- [1] 姜忠勤. 我国NR供求状况和市场发展[J]. 轮胎工业, 2006, 26(1): 3-10.
- [2] 肖发荣, 刘芳. 天然橡胶胶乳环氧化[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1994, 22(6): 31-36.
- [3] 王建功, 任慧, 魏继军, 等. 环氧化天然橡胶对天然橡胶/丁腈橡胶阻尼材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(9): 1021-1025.
- [4] 杨科珂, 孙红, 李瑞霞. 天然橡胶的环氧化反应[J]. 四川大学学报(自然科学版), 1999, 36(1): 166-168.
- [5] 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): 82-85.
- [6] 何兰珍, 杨丹. 环氧化天然橡胶的研究与应用[J]. 弹性体, 2005(5): 63-68.
- [7] Piyanuch Kachasakul, Suttichai Assabumrungrat, Piyasan

- Praserthdam, et al. Extractive Reaction for Epoxidation of Cyclohexene to Cyclohexene Oxide Using Dioxirane in Ketone/Oxone® System[J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 92(1): 131-139.
- [8] Murray R W, Jeyaraman R. Dioxiranes: Synthesis and Reactions of Methyl dioxiranes[J]. Journal of Organic Chemistry, 1985, 50(16): 2847-2853.
- [9] Murray R W, Singh M, Jeyaraman R. Dioxiranes Part 20. Preparation and Properties of Some New Dioxiranes[J]. American Chemical Society, 1992, 114(4): 1346-1351.
- [10] Johnson T, Sabu Thomas. Effect of Epoxidation of Natural Rubber on the Pervaporation Separation of Acetone-chlorinated Hydrocarbon Mixtures[J]. Journal of Membrane Science, 1999, 155(1): 133-143.

收稿日期: 2019-09-22

Study on Process for Epoxidation Modification of NR

LIU Jianye, DU Xiaowei, WANG Pengyuan, NIU Chunmei

(Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: The process of preparing epoxidized natural rubber (ENR) in a neutral environment was studied. The reaction conditions of the natural rubber (NR) epoxidation modification system were determined as follows: emulsifier isomeric tridecyl alcohol polyoxyethylene ether 1308, NR solid content 0.25~0.28, molar ratio of NR/acetone/potassium hydrogen sulfate complex salt 1:0.435:0.190, and reaction temperature 4~8 °C. Under those reaction conditions, the ENR with epoxidation of 28% and a reaction efficiency of 73.68% were obtained. The ENR produced by this method had stable performance and few by-products.

Key words: NR; natural latex; epoxidation; emulsifier; neutralizer; buffering agent; temperature; catalyst; epoxy; reaction efficiency

倍耐力5G轮胎研发成功 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2019年11月19日报道如下。

倍耐力公司表示已开发出“世界上第1款与5G网络互动的轮胎”。

据倍耐力官方称,公司最近举办了一场演示会,展示“车辆如何安装有传感器的倍耐力Cyber轮胎,并连接到5G网络,车主能够在汽车上处理滑水风险”。

他们说:“配备有内部传感器的倍耐力Cyber轮胎未来将为汽车提供轮胎型号、行驶里程、动态载荷等相关数据,并提供路面潜在危险情况,如有水或抓地力差。”

“这些信息将使汽车能够调整其控制和驾驶辅助系统,大大提高其安全性、舒适性和其他相关性能。此外,倍耐力Cyber轮胎还能向其他汽车和基础设施提供同样的信息。”

与5G网络的整合将使倍耐力能够将轮胎置于更广泛的通信环境中,这涉及到整个公路运输生态系统,将为未来车辆和自动驾驶的解决方案和

服务的发展做出积极的贡献。

(和燕摘译 吴秀兰校)

工程机械轮胎胎圈钢丝胶橡胶组合物 由三角轮胎股份有限公司申请的专利(公开号 CN 107586406A, 公开日期 2018-01-16)“工程机械轮胎胎圈钢丝胶橡胶组合物”,涉及的工程机械轮胎胎圈钢丝胶配方为:天然橡胶 0~10,丁苯橡胶 90~100,炭黑 100~120,白炭黑 10~15,氧化锌 5~8,硬脂酸 1.5~3,苯甲酸 0.5~2,有机硅混合物 2~3,烃类树脂 4~9,RAE油 5~10,防老剂4020 1~1.5,防老剂BLE-W 0.5~1,防焦剂CTP 0.2,促进剂DM 0.8~1,促进剂NS 0.4~0.8,硫黄 8~10。该钢丝胶与钢丝的模量匹配性提高,粘合强度增大,生热降低,剪切变形和滞后损失减小,有效地解决了工程机械轮胎在使用中出现的钢丝松散、钢丝刺出等胎圈损坏问题,显著延长了工程机械轮胎的使用寿命。

(本刊编辑部 赵敏)