

高等农业院校教材

天然橡胶改性与应用

廖双泉 薛行华 主编

TIANRANXIANGJIAOGAIXINGYUYINGYONG



中国农业大学出版社

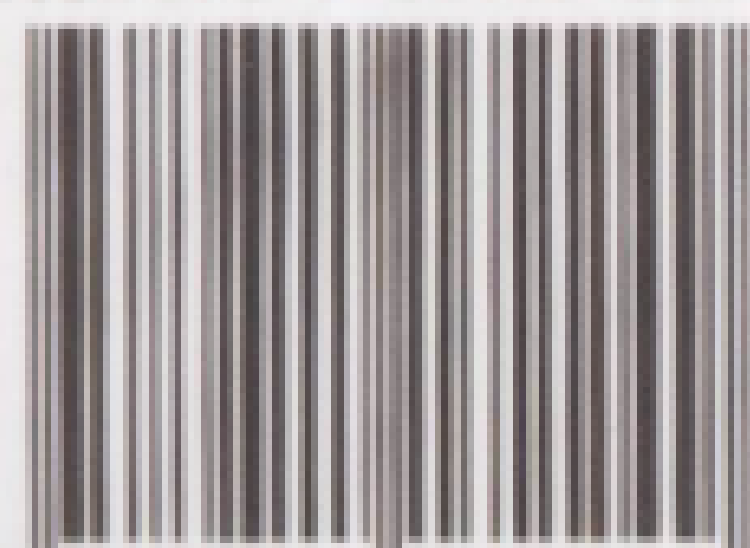
责任编辑：田树君

封面设计：郑 川

天然橡胶改性与应用

TIANRANXIANGJIAOGAIXINGYUYINGYONG

ISBN 978-7-81117-224-9



9 787811 172249 >

定价：27.00 元

高等农业院校教材

天然橡胶改性与应用

廖双泉 薛行华 主编

中国农业大学出版社

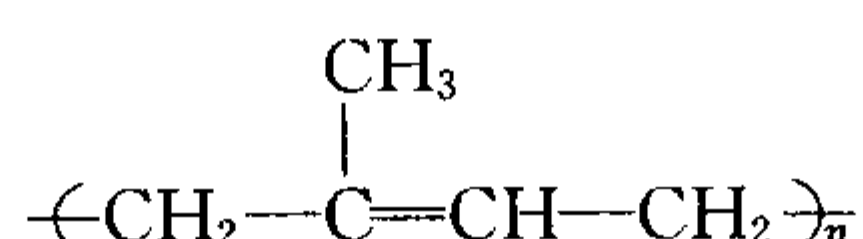
内 容 提 要

本书基于国内外作者的主要工作,结合国内外有关的前沿和经典理论,详细介绍了天然橡胶的化学改性、共混改性和特种改性的方法、原理、结构与性能研究表征以及应用前景。全书贯穿高分子材料改性技术对传统天然橡胶产业的改造,以及这一正在迅速发展的技术对传统橡胶产业的冲击和渗透。这些内容也部分地体现在实用参考例中。本书还包括了编者原创性的工作,未加修饰的呈现给读者。

本书适用于化学、材料学、材料物理化学、化学工艺、高分子材料工程等专业的本科生及研究生的参考资料,也可供橡胶加工制造部门的工程师与技术人员参考。

前言

天然橡胶(NR)是橡胶树分泌的乳汁,经过凝固、干燥等加工而成的弹性体。橡胶烃由聚异戊二烯组成,其中顺式 1,4-聚异戊二烯的含量占 99%以上。相对分子质量分布在 10 万~180 万之间,平均相对分子质量在 70 万左右。NR 的分子的结构式可表示为:



NR 具有很高的弹性和良好的加工性能,是综合性能最好的通用型橡胶。NR 为拉伸结晶型橡胶,其结晶性使无填料和含惰性填料的硫化胶在拉伸时有较高的强度,加活性填料则使硫化胶的定伸强度、硬度和耐磨性大为提高。NR 硫化胶具有良好的弹性、耐寒性、很高的动态性能和耐磨性。NR 是非极性橡胶,具有优良的电性能,在极性溶剂中较稳定,而在非极性溶剂中则易溶胀,故其耐油性、耐有机溶剂性差。NR 分子中含有不饱和键,所以它的耐热氧化和耐臭氧性都较差,而且可以燃烧,这些特性限制了它在一些特殊场合的应用。长期以来, NR 的改性一直被认为是产生具有特殊性能的新型橡胶的可行方法。

NR 改性,其本质是结构的改变,其现象则是性能的变化。NR 的性能不仅取决于材料的化学结构,还取决于材料的凝聚态结构。因此,改性可以从改性分子链上的化学结构和材料的凝聚态结构两个方面来进行,即化学改性和共混改性。NR 的分子是长链结构的大分子烃,分子链上有不饱和的双键存在,而除双键碳原子外的其他碳原子都是 α -碳原子,具有一定的活性。对其化学结构进行改性是采用各种方法,在分子链上引入其他的基团或原子,使分子链带有极性或改变柔性,或者接枝引入支链,使其具有新的性质,达到改性的目的。如环氧化天然橡胶、氯化天然橡胶、接枝天然橡胶、氢化天然橡胶、环化天然橡胶等。事实上,在对橡胶分子进行化学结构改性的同时,由于改变了分子结构单元间的范德华力,其凝聚态结构也产生了变化。但是改变凝聚态结构却不一定要改变化学结构。改变材料的凝聚态结构,同样可以达到改性的目的,这样就大大拓宽了 NR 的改性方法和范围,可以采用化学和物理共混的方法,将 NR 和其他具有弹性、纤维性或塑性的聚合物共混,产生具有某些特殊性能的新材料。

本书重点阐述了天然橡胶的化学改性和共混改性方法、原理及应用等,其中化学改性包括环氧化、氯化、接枝、氢化和环化改性;共混改性包含了天然橡胶与其他橡胶,与塑料、纤维和无机纳米粒子的共混,并探讨了天然橡胶共混的目的和意义、共混理论的发展、共混的实施方法和共混改性的进展。另外液体天然橡胶、脱蛋白天然橡胶、充油天然橡胶、粉末橡胶、轮胎橡胶和吸水膨胀天然橡胶等在生产中也有广泛应用,考虑到这些天然橡胶的改性方法不同于一般意义上的化学改性或共混改性,其应用的是一类特殊的改性手段,故将它们统称为天然橡胶的特种改性,在本书的最后一章进行阐述。

本书各章节撰写人为:第 1 章由廖建和、李永锋撰写;第 2 章由凌军撰写;第 3、4 章由薛

目 录

第 1 章 环氧化天然橡胶	(1)
1.1 环氧化天然橡胶的制备	(1)
1.1.1 ENR 的制备原理	(1)
1.1.2 ENR 的制备方法	(3)
1.2 环氧化天然橡胶的结构性能	(4)
1.2.1 环氧化天然橡胶结构分析	(4)
1.2.2 ENR 的环氧基开环反应特征及控制方法	(6)
1.2.3 ENR 的环氧化度与玻璃化温度	(7)
1.2.4 ENR 改性的研究	(7)
1.2.5 ENR 的加工性能	(8)
1.2.6 ENR 的物理性能	(9)
1.3 环氧化天然橡胶的应用	(11)
1.3.1 ENR 在气密性制品中的应用	(12)
1.3.2 耐油制品的应用	(14)
1.3.3 ENR 胶乳的应用	(14)
1.3.4 ENR 在胶黏剂中的应用	(15)
参考文献	(15)
第 2 章 氯化天然橡胶	(17)
2.1 概述	(17)
2.2 氯化天然橡胶的制备	(18)
2.2.1 固相法	(19)
2.2.2 乳液法	(19)
2.2.3 溶液法	(20)
2.2.4 水相法(胶乳法)	(21)
2.3 氯化天然橡胶的结构与性能	(22)
2.3.1 氯化天然橡胶的结构	(22)
2.3.2 氯化天然橡胶中氯含量的测定	(25)
2.3.3 氯化天然橡胶的性能	(26)
2.4 氯化天然橡胶的应用	(27)
2.4.1 CNR 在船舶漆中的应用	(27)
2.4.2 CNR 在集装箱漆中的应用	(29)
2.4.3 CNR 在道路标志漆中的应用	(30)
2.4.4 CNR 在防腐漆中的应用	(30)
2.5 氯化橡胶替代品发展概况	(30)

2.5.1	LaroflexMP 树脂	(30)
2.5.2	高含氯量的氯化聚乙烯	(30)
2.5.3	氯化聚丙烯	(31)
参考文献		(31)
第3章 天然橡胶的接枝改性		(33)
3.1	天甲橡胶	(33)
3.1.1	MG 制备	(34)
3.1.2	结构与性能	(37)
3.1.3	应用	(39)
3.2	马来酸酐接枝天然橡胶	(40)
3.2.1	马来酸酐接枝天然橡胶的制备	(40)
3.2.2	结构表征与性能	(43)
3.2.3	应用	(45)
3.3	其他接枝天然橡胶	(45)
参考文献		(46)
第4章 天然橡胶的氢化和环化改性		(48)
4.1	氢化天然橡胶的制备	(48)
4.1.1	制备方法	(48)
4.1.2	氢化工艺条件的影响	(49)
4.1.3	氢化机理	(50)
4.2	氢化天然橡胶的结构表征及性能	(52)
4.2.1	氢化天然橡胶饱和度的测定	(52)
4.2.2	氢化天然橡胶的结构与性能	(54)
4.3	环化天然橡胶	(55)
4.3.1	环化天然橡胶	(56)
4.3.2	环化聚异戊二烯	(56)
4.3.3	应用	(57)
参考文献		(58)
第5章 天然橡胶的共混改性		(59)
5.1	天然橡胶共混的目的和意义	(59)
5.2	天然橡胶共混理论的发展	(60)
5.2.1	聚合物的相容性理论	(60)
5.2.2	聚合物共混物的形态结构	(63)
5.2.3	配合剂在天然橡胶共混物中的分配	(69)
5.2.4	橡胶共混物的共交联	(74)
5.2.5	共混型热塑性弹性体	(76)
5.3	天然橡胶共混的实施方法和共混改性的进展	(77)
参考文献		(78)

第 6 章 天然橡胶与其他橡胶共混	(79)
6.1 天然橡胶与杜仲胶共混	(79)
6.1.1 天然橡胶/杜仲胶共混胶的力学性能	(79)
6.1.2 NR/EUG 共混硫化胶的疲劳寿命	(80)
6.1.3 应用	(81)
6.2 天然橡胶与环氧化天然橡胶共混	(82)
6.2.1 NR/ENR 硫化胶的力学性能	(83)
6.2.2 NR/ENR 硫化胶的动态力学性能	(86)
6.3 天然橡胶与顺丁橡胶共混	(91)
6.3.1 NR/BR 体系的相容性	(91)
6.3.2 NR/BR 硫化胶的力学性能	(91)
6.3.3 NR/BR 在轮胎中的应用	(97)
6.4 天然橡胶/丁苯橡胶共混	(100)
6.4.1 SBR 与 NR 的混容性	(101)
6.4.2 天然橡胶/丁苯橡胶共混胶的力学性能	(101)
6.4.3 天然橡胶/丁苯橡胶的共硫化	(102)
6.4.4 NR/SBR 并用硫化胶的应用	(103)
6.5 天然橡胶与其他橡胶共混	(106)
6.5.1 天然橡胶与异戊橡胶并用	(106)
6.5.2 天然橡胶与丁腈橡胶的共混	(107)
6.5.3 天然橡胶与氯丁橡胶的共混	(108)
6.5.4 丁基橡胶与天然橡胶并用	(110)
6.5.5 天然橡胶与乙丙橡胶的共混	(117)
6.5.6 天然橡胶与氯醚橡胶共混	(121)
6.6 天然橡胶并用配方例子	(122)
参考文献	(126)
第 7 章 天然橡胶与塑料共混	(127)
7.1 天然橡胶与聚乙烯共混	(127)
7.1.1 NR/LDPE 共混物的制备	(128)
7.1.2 NR/LDPE 共混物的性能	(128)
7.1.3 天然橡胶/聚乙烯共混物的应用	(135)
7.2 天然橡胶与聚丙烯共混	(136)
7.2.1 天然橡胶/聚丙烯共混物的制备	(136)
7.2.2 天然橡胶/聚丙烯共混物的性能	(136)
7.2.3 天然橡胶/聚丙烯共混物的应用	(141)
7.3 天然橡胶与苯乙烯共混	(141)
7.3.1 共混物的制备	(141)
7.3.2 共混物的性能	(144)
7.4 天然橡胶与聚氯乙烯共混	(147)

7.4.1	天然橡胶/聚氯乙烯共混物的制备	(148)
7.4.2	天然橡胶/聚氯乙烯共混物的性能	(149)
7.4.3	天然橡胶/聚氯乙烯共混物的应用	(151)
7.5	天然橡胶与其他塑料共混	(152)
7.5.1	天然橡胶与乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)共混	(152)
7.5.2	聚甲基丙烯酸甲酯与天然橡胶共混	(154)
	参考文献	(157)
第8章	天然橡胶与纤维复合材料	(158)
8.1	概述	(158)
8.2	短纤维/聚合物复合材料中用于补强的纤维种类	(158)
8.2.1	天然纤维及其特点	(159)
8.2.2	合成纤维	(161)
8.3	短纤维预处理方法及纤维与橡胶的黏合	(164)
8.3.1	短纤维的预处理方法	(164)
8.3.2	短纤维与橡胶基质之间黏合状况的评估及黏合机理	(166)
8.3.3	预处理方法对复合体性能的影响	(168)
8.3.4	纤维与橡胶的界面黏合特性	(169)
8.4	短纤维橡胶复合材料的共混制备	(171)
8.4.1	纤维用量对复合材料性能的影响	(171)
8.4.2	短纤维的分散度与复合材料拉伸强度之间的关系	(172)
8.5	短纤维的取向方法及其表征	(173)
8.5.1	短纤维的取向方法	(173)
8.5.2	复合材料中短纤维取向的表征	(174)
8.6	补强机理及力学性能的理论预测	(175)
8.7	短纤维橡胶复合材料的新进展	(175)
8.7.1	增强材料的进展	(175)
8.7.2	原位增强技术	(176)
8.8	短纤维橡胶复合材料的应用	(176)
	参考文献	(177)
第九章	天然橡胶与纳米粒子复合材料	(179)
9.1	概述	(179)
9.2	纳米碳酸钙/天然橡胶复合材料	(180)
9.2.1	纳米 CaCO_3 的制备	(180)
9.2.2	纳米 CaCO_3 的表面改性	(182)
9.2.3	纳米 CaCO_3 /NR 复合材料的制备、结构与性能	(183)
9.3	纳米二氧化硅/天然橡胶复合材料	(185)
9.3.1	纳米 SiO_2 的制备	(186)
9.3.2	纳米 SiO_2 的表面改性	(187)
9.3.3	纳米 SiO_2 /NR 复合材料的制备、结构与性能	(190)

9.4 纳米黏土/天然橡胶复合材料	(193)
9.4.1 纳米黏土的表面改性	(193)
9.4.2 纳米黏土/NR 复合材料的制备、结构与性能	(194)
9.5 天然橡胶/碳纳米管复合材料	(196)
9.5.1 碳纳米管的制备	(197)
9.5.2 碳纳米管的表面改性	(198)
9.5.3 碳纳米管/NR 复合材料的制备、结构与性能	(199)
9.6 天然橡胶/其他无机纳米复合材料	(200)
9.6.1 纳米 ZnO/NR 复合材料	(200)
9.6.2 纳米炭黑/NR 复合材料	(202)
9.7 纳米粒子/天然橡胶复合材料存在的问题	(203)
参考文献	(203)
第 10 章 天然橡胶的特种改性	(210)
10.1 液体天然橡胶	(210)
10.1.1 液体天然橡胶的制备	(210)
10.1.2 液体天然橡胶的流变特性	(211)
10.1.3 液体天然橡胶的应用	(212)
10.2 脱蛋白天然橡胶	(213)
10.2.1 脱蛋白天然橡胶(DPNR)的研制	(214)
10.2.2 生胶性能	(214)
10.2.3 硫化特性	(215)
10.2.4 应用	(215)
10.3 充油天然橡胶	(215)
10.3.1 充油天然橡胶制备方法	(216)
10.3.2 充油工艺	(217)
10.3.3 油品选择	(218)
10.3.4 加工性能	(218)
10.3.5 硫化胶性能	(218)
10.3.6 充油天然橡胶应用	(219)
10.4 粉末天然橡胶	(220)
10.4.1 粉末天然橡胶的制造方法	(220)
10.4.2 粉末天然橡胶的加工	(223)
10.4.3 粉末天然橡胶的性能	(224)
10.4.4 粉末天然橡胶的主要用途	(224)
10.5 轮胎橡胶	(224)
10.5.1 高性能轮胎用橡胶的应用基础理论研究	(225)
10.5.2 高性能轮胎胎面胶	(226)
10.6 吸水膨胀天然橡胶	(226)
10.6.1 吸水膨胀天然橡胶的吸水机理	(227)

10.6.2	吸水膨胀天然橡胶的制备方法.....	(227)
10.6.3	吸水膨胀天然橡胶原料的选择.....	(228)
10.6.4	主体材料的选择.....	(228)
10.6.5	添加吸水性物质制备吸水膨胀天然橡胶.....	(229)
10.6.6	吸水膨胀应用中存在的问题.....	(229)
10.6.7	吸水膨胀天然橡胶的应用.....	(230)
10.6.8	结语.....	(231)
参考文献.....		(231)

第 1 章 环氧化天然橡胶

为了拓展天然橡胶用途,提高天然橡胶的极性,改善其耐油性、透气性、抗湿滑性和阻尼性等性能,在天然橡胶的聚异戊二烯分子的双键处接上环氧基团,制备环氧化天然橡胶(epoxidized natural rubber,缩写为 ENR)。由于引入了环氧基团,使其分子由非极性改性为极性,分子间的相互作用力加强。早在 1922 年 Hashim 等人采用过氧酸与 NR 反应制备了环氧化天然橡胶,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 20 世纪 70 年代中期,由于石油危机导致合成橡胶价格上涨,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 20 世纪 80 年代中期英国 MRPRA 研究所的 C S L Baker 和 I R Gelling 等开展天然胶乳的环氧化研究,把天然胶乳在过乙酸的作用下,在天然橡胶的聚异戊二烯分子的双键处接上环氧基团,成功地制备出不同环氧化程度的环氧化天然橡胶,并把环氧化天然橡胶应用于轮胎工业。I. R Gelling 等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、黏合性以及耐湿滑性。在此基础上 MRPRA 对环氧化天然橡胶应用性质进行了广泛的研究,把 ENR 应用于制造耐油性和气密性要求较高的制品及黏合剂。到 20 世纪 90 年代初 A J Tinker 等把 ENR 与其他高分子材料共混制备多种性能优异的共混物和复合材料。

我国对环氧化天然橡胶的研究始于 20 世纪 80 年代后期,华南热带农业大学廖建和等对环氧化天然橡胶/丁腈橡胶共混物的相容性和加工性能进行了较深入的研究,并应用于耐油密封材料。中国热带农业科学院的黎志平等用鲜胶乳制备环氧化天然橡胶,并应用于自行车内胎等气密性制品,环氧化天然胶乳应用于浸渍制品。华南理工大学的贾德民等对环氧化天然橡胶的共混物改性进行了广泛深入的研究。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黏合剂外,还可与其他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,从根本上解决这一问题成为最近几年的研究重点。本章介绍了近年来在 ENR 制备、结构和性能、化学改性及应用等方面研究所取得的最新进展。

1.1 环氧化天然橡胶的制备

1.1.1 ENR 的制备原理

早期的研究首先尝试在均相溶液(苯、氯仿)中进行溶液环氧化,采用过苯甲酸类(邻过苯二甲酸、过苯甲酸、卤化过苯甲酸)和过氧乙酸等作为环氧化试剂,小心控制反应条件可获得较

高的环氧化度。但对于天然橡胶来说,在溶液中进行环氧化的方法不可能用于商业生产,因为制备合适的天然橡胶溶液以及从溶液中回收改性橡胶的费用太大。由于工业化的要求,胶乳中直接环氧化引起人们的更大兴趣,因为很显然其生产成本比使用有机溶剂要低得多。近年来已研究出能在胶乳阶段(浓缩胶乳或新鲜胶乳)进行环氧化的方法制备纯度高的环氧化橡胶,从而使环氧化橡胶能进行工业化生产,工艺流程见图 1-1。不饱和橡胶的环氧化途径一般是将橡胶与芳香族或脂肪族过酸反应而成,最常用的环氧化试剂有过甲酸(HCOO_2H)、过乙酸($\text{CH}_3\text{COO}_2\text{H}$)、过苯酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}_2\text{H}$)和三氟乙酸(CF_3COOH)等。目前主要采用在酸性条件下用过氧乙酸或过氧甲酸对 NR 胶乳进行环氧化制备 ENR。

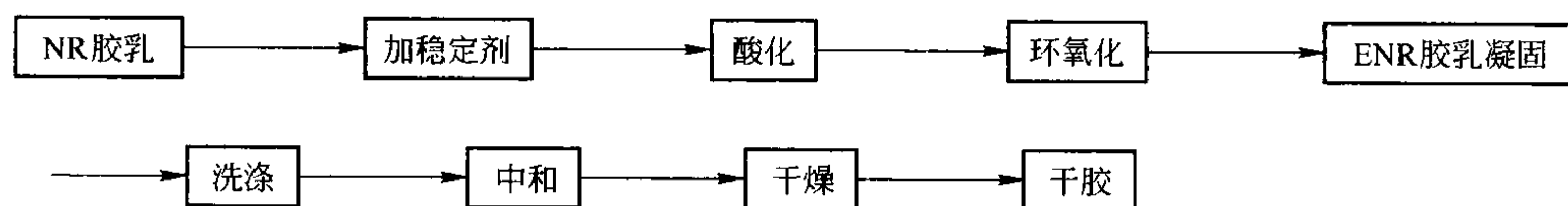


图 1-1 环氧化天然橡胶制备的工艺流程简图

采用过氧乙酸对 NR 胶乳进行环氧化时,过氧乙酸预先由乙酸或乙酸酐与过氧化氢反应制备而成,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。由于制备好的过氧乙酸要经过标定才能使用,既不方便,一致性也差,且过氧乙酸贮存稳定性差,高浓度时还有爆炸的危险。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。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,再原位进行环氧化反应。新生态的过氧甲酸中氧的活性高,无需分离,反应条件方便简单。

采用过氧乙酸或过氧甲酸对 NR 胶乳进行环氧化反应制备 ENR,反应原理如图 1-2 所示,图中 $\text{R}=\text{H}$ 或 CH_3 。

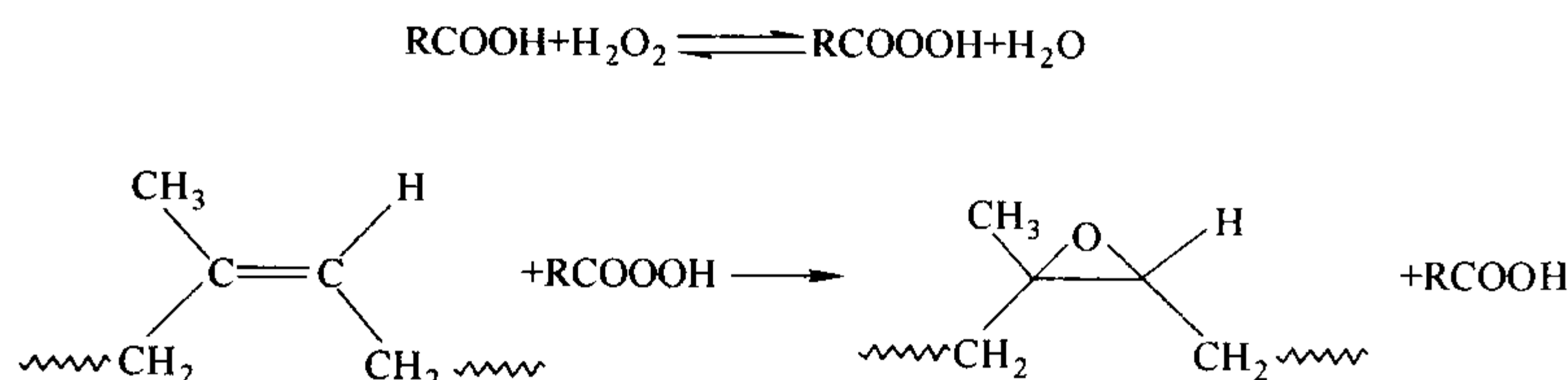


图 1-2 NR 胶乳进行环氧化反应示意图

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。开环反应机理如图 1-3 所示。

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环醚。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。

ENR 的环氧化程度与其性能有着密切的关系。摩尔分数低于 10% 的环氧化天然橡胶,其性能与普通天然橡胶无大的区别,但摩尔分数高于 75% 的环氧化天然橡胶则几乎失去橡胶的许多优点,只有摩尔分数为 10%~50% 环氧化范围的 ENR 的应用特性最好。

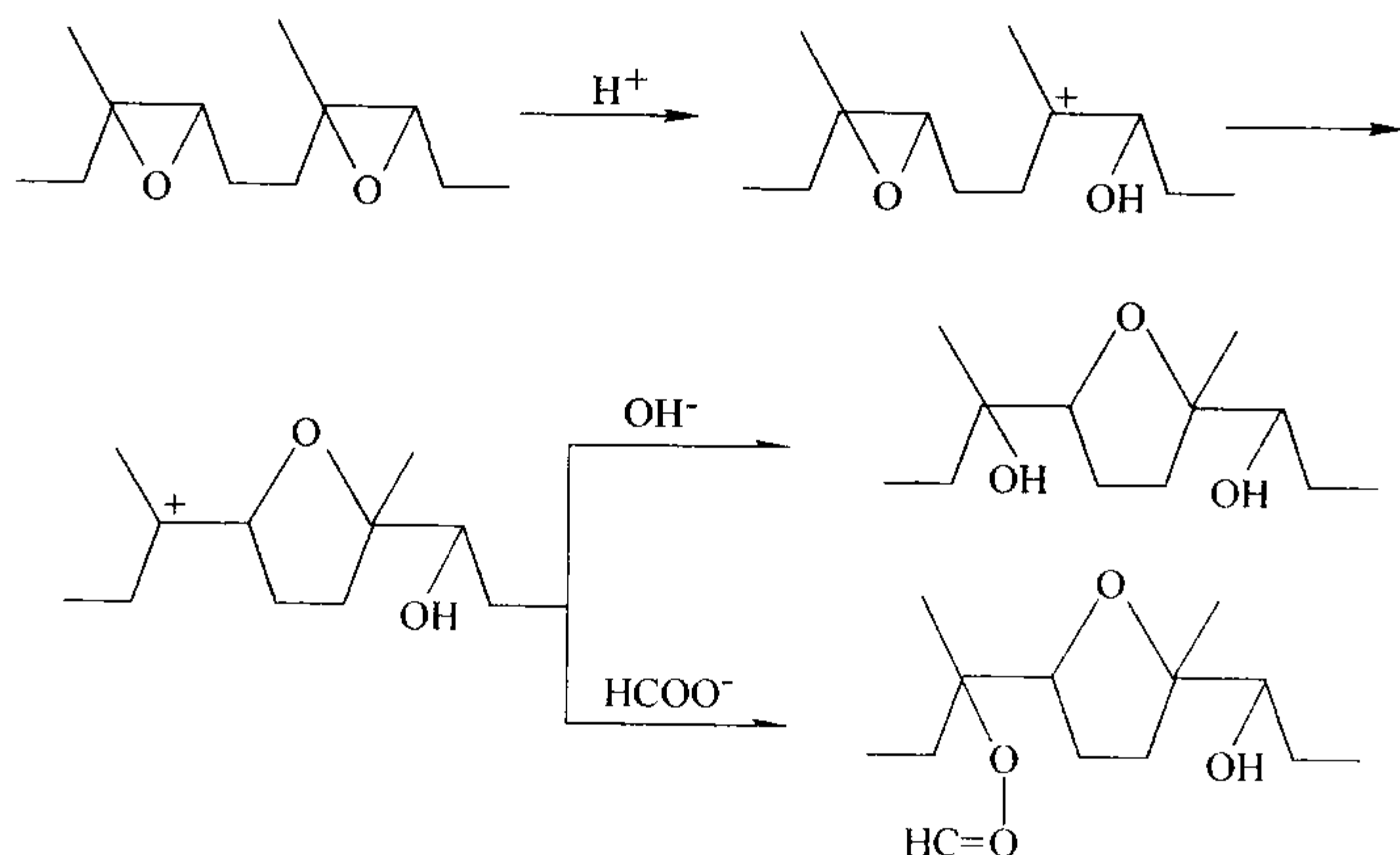


图 1-3 ENR 的开环反应机理

1.1.2 ENR 的制备方法

早期制造环氧化天然橡胶只限于用过氧化有机酸或过氧化氢处理橡胶溶液的方法,现在的生产方法是直接利用天然胶乳,在胶乳中进行橡胶环氧化有溴醇法、过氧化氢法和过氧甲酸法等。加入过甲酸或过乙酸进行过氧化而获得环氧化天然橡胶,这种方法比较简单,效果很好。

生产上多使用过氧甲酸法。具体是先将新鲜胶乳稀释到干胶含量为 20%,然后加入非离子表面活性剂稳定胶乳。目前常用的非离子表面活性剂是 Ethomeen18/60(商品名,主要成分是硬脂酰胺和环氧乙烷),用量为干胶重量的 3%。再加入过甲酸或过乙酸,控制反应条件为 $60^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$,环氧化程度可达到 90%。反应后的胶乳加热至 $80 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 使其凝固,或用酒精等脱水剂凝固,但成本高。凝块经纺片机压绉,并用水充分洗涤以除去游离酸,最后在 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 下干燥而成。

制备环氧化橡胶的过程中,严格控制反应条件十分重要,否则会产生副反应,副反应产物的性质取决于体系中游离酸的数量和类型,也取决于环氧化程度。环氧化程度低时,如果体系中存在强无机酸,则会生成二醇类化合物。如果过乙酸的用量过高,则会生成羧基乙酸基团。原因是酸催化使环氧环打开所致。而环氧化程度高时,游离酸引起一个环氧基开环,生成的羧基与邻近的一个氧环起化学反应,生成取代的呋喃结构和另一个羧基。这一过程可以沿天然橡胶主链上的环氧基反应下去,最后生成聚合的 1,5-取代的饱和呋喃结构。这种聚合的呋喃衍生物是一种硬而脆的塑料,其玻璃化温度超过 100°C 。

避免发生副反应的主要措施是:①使用的过氧酸必须不含强无机酸;②酸的总量必须低,当需要增加环氧化程度时,必须将胶乳稀释以校正所需的过酸用量的增加;③整个反应过程中,必须严格控制温度;④胶乳的干胶含量不宜过高,否则在反应过程中容易引起局部凝固;⑤制得的橡胶在干燥前必须在压绉过程中彻底清洗,以除去其中所有的酸。

采用环化学方法、IR 光谱、 $^1\text{H-NMR}$ 谱等对上述条件下制得的 ENR 进行了分析和表征,研究了影响环氧化反应的因素,得出了最佳反应条件。研究结果说明在 NR 环氧化反应过程中,如果原料配比浓度及反应条件选择不当,就会引起环氧基的开环反应。姚似玉等以过氧乙酸为环氧化试剂,在天然橡胶胶乳中进行环氧化反应,可达较高环氧化程度,获得不同环氧化

程度的 ENR。并通过 IR、DSC、 ^{13}C -NMR 等手段对产物作了全面分析和表征。结果表明,得到的环氧化天然橡胶是无规共聚物,环化反应基本按化学计量进行,环氧化天然橡胶的环氧化程度可以用 DSC 法间接测定。环氧化天然橡胶具有优良的耐油性和气密性。

肖发荣等采用过氧乙酸对 NR 胶乳进行环氧化反应,控制过氧乙酸浓度为 $2.66 \sim 4.18 \text{ mol/L}$,体系干胶质量浓度为 $0.11 \sim 0.15 \text{ kg/L}$,反应温度为 $273 \sim 283 \text{ K}$ 的条件下,过氧乙酸中活性氧可定量转化为环氧基,活性氧转化率为 100% 。在此条件下可合成一系列不同环氧化程度的 ENR,并可以使开环反应得到有效的控制。研究工作通过 IR 光谱、 ^1H -NMR 谱、 ^{13}C -NMR 谱和差热分析 DSC 确证了实验结果。

1.2 环氧化天然橡胶的结构性能

天然橡胶环氧化改性后随着环氧基的引入极性提高,分子间的相互作用增加,玻璃化温度升高,耐油性提高,阻尼性能增大,气密性提高。但由于环氧基团的热稳定性低,因此,环氧化天然橡胶的耐热氧化性能差。

1.2.1 环氧化天然橡胶结构分析

采用 ^{13}C -NMR 研究证实了 ENR 的环氧化反应具有立体选择性,反应产物仍保持顺式 1,4-结构,环氧基团在橡胶分子链上呈无规分布。

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。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)。

随着环氧化程度提高,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,其反应机理如图 1-4 所示。

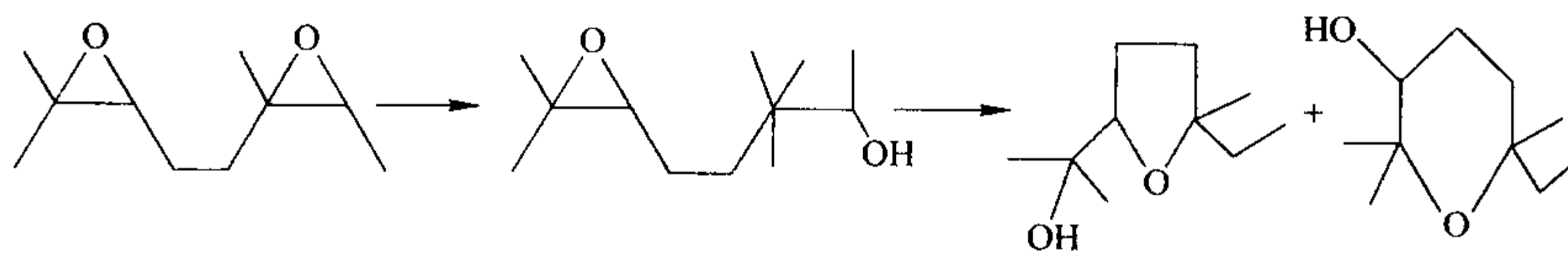


图 1-4 ENR 分子链上相邻环氧基团的开环反应机理

Bac Ng V 发现随着环氧化程度的提高,采用原位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,其反应机理如图 1-5 所示。Parker R E 证明了环氧基团开环

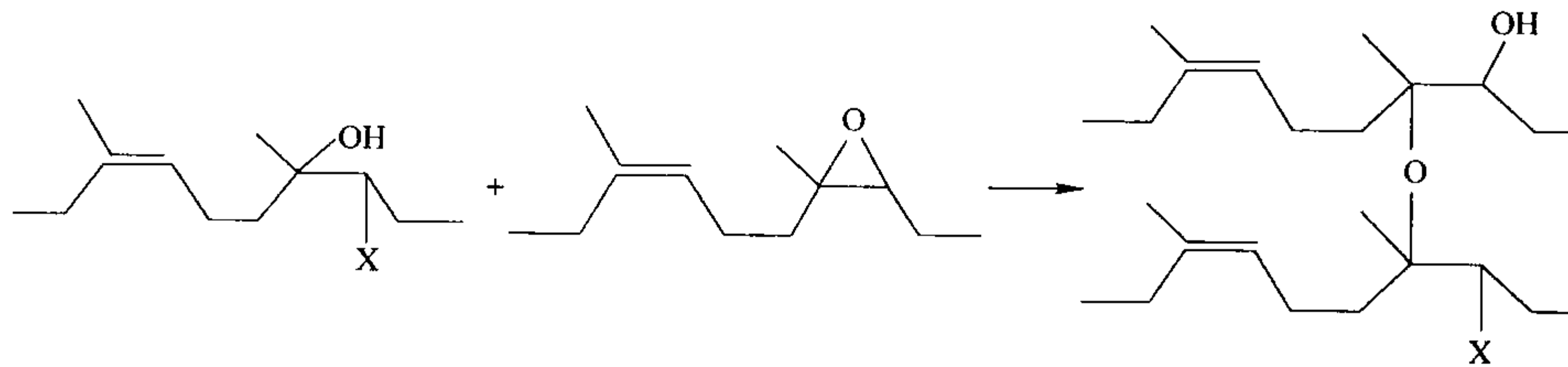


图 1-5 ENR 凝胶的形成反应机理

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。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。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、酯类及其他羰基化合物。而 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。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。

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。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。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 2,4-二硝基苯肼(DPH),可以降低环氧基团转化为羰基的倾向。如用原位法制备 ENR-50 时加入 DPH,得到的稳定化的 ENR(SENR),其热降解活化能为 151 kJ/mol。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。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、交联醚结构及其他极性基团。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。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

