

无缺陷环氧化反式-1,4-聚异戊二烯新型合成法与性能研究

姜 健^{1,2}, 官瑞英^{2*}, 姚 薇¹, 姜秀波¹, 万晓波^{2*}

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛 266042;

2. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所生物基材料重点实验室, 青岛 266101)

摘要:在水相悬浮法的基础上, 采用实验室自制的环氧化剂在弱碱性条件下合成环氧化反式-1,4-聚异戊二烯(ETPI), 并且对实验的条件进行了探索, 对合成出的 ETPI 的结构与性能进行了研究。结果表明, 在反应体系中加入适当的乙酸乙酯或氯仿可以提高环氧化度。其中, 加入乙酸乙酯的体系中最高可获得 32% 的环氧化度, 加入氯仿的体系最高可以获得 51% 的环氧化度。相比于传统法(采用过氧甲酸或过氧乙酸作为环氧化剂), 本合成法合成出的 ETPI 产品均一, 不会像传统合成法那样发生开环、链断裂和呋喃环形成等副反应。采用该法制备的 ETPI 生胶的最大拉伸强度在 20MPa 以上, 远高于用传统方法制备的 ETPI 生胶(近 7 倍)。对 ETPI 的性能测试表明, 随着环氧化度的升高, ETPI 的抗湿滑性不断提高, 而滚动阻力变化不大。耐油实验表明, 当环氧化度大于 15% 时, ETPI 的耐油性有明显提升。

关键词:环氧化; 反式-1,4-聚异戊二烯; 环氧化反式-1,4-聚异戊二烯; 抗湿滑性; 耐油性

反式异戊橡胶(TPI)与天然橡胶(NR)具有相同的结构单元, 它们的区别在于顺反异构, 室温下 NR 结晶性较低表现出很好的弹性, 而 TPI 在低于 60℃ 时, 便可以迅速结晶, 在室温下以一种结晶聚合物形态存在, 表现出高模量、高拉伸强度^[1]。宝琛课题组将 TPI 与 NR 并用应用于轮胎中, 实验结果表明, 添加有 TPI 的轮胎具有动态生热和滚动阻力低、动态疲劳性能和耐磨性能优良的优点, 但同时轮胎的抗湿滑性下降^[2,3]。为了能使 TPI 更好地应用于轮胎中, 提高胶料的粘合性与抗湿滑性非常重要, 这就需要在 TPI 骨架中引入极性基团。

在众多聚烯烃化合物改性中, 环氧化是一种最简单且高效的手段, 环氧化改性已经被广泛用于 NR 与 TPI 的改性中, 环氧化 TPI(ETPI)的分子链中含有环氧基团, 可增加分子链的刚性、极性, 降低聚合物的结晶性, 改善其耐油性、粘合性以及抗湿滑性^[4]。研究表明, 经适度环氧化所得的 ETPI 既保持了 TPI 滚动阻力小、压缩生热低、耐疲劳性能好等优点, 抗湿滑性、粘合性能、耐油性和气密性也有很大提高, 从而能够更好地满足高性能轮胎的要求^[5,6]。

最初的 TPI 环氧化研究都采用有机过氧酸为环氧化剂制备 ETPI。一种已经报道的方法是采用有机溶剂(氯仿、苯)溶解 TPI, 然后用间氯过氧苯甲酸(MCPBA)或过氧甲酸环氧化^[7~9]。虽然采用该方案可以合成环氧基团分布均匀的 ETPI, 但由于采用了大量有毒的有机溶剂, 造成了对环境的污染和人体的伤害, 且反应体系的粘度过大, 使得反应较难控制^[10]。为了克服这些缺点, 黄宝琛课题组提出了水相悬浮法, 这种方法利用了 TPI 疏松粉末状的特点, 将 TPI 颗粒溶胀悬浮于水中, 滴加入预制的过氧乙酸溶液(通过双氧水与乙酸混合后制得), 在机械搅拌作用下使 TPI 环氧化^[5]。尽管此种方法更加环境友好, 但过氧乙酸的使用也带来新的问题: (1)环氧化在酸性条件下进行, 容易造成环氧基团的开环, 生成呋喃环、羰基; 开环的同时, 还会造成分子链的断裂使分子量变小; 这使得环氧化后所得的生胶的机械强度明

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.02.009

收稿: 2016-08-16; 修回: 2016-11-29;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51273100); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2010MB031); 山东省杰出青年基金(JQ201213);

作者简介: 姜健(1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事反式-1,4-聚异戊二烯改性方面的研究, 已发表论文 1 篇。E-mail: jiangjian_vip@163.com;

* 通讯联系人, E-mail: gongry@qibebt.ac.cn; wanxb@qibebt.ac.cn.

显降低。已有的报道表明,TPI 生胶的拉伸断裂强度为 25MPa,而采用过氧乙酸环氧化制备的环氧度为 25%的 ETPI 生胶的拉伸断裂强度仅为 3MPa^[11,12]; (2)过氧乙酸需反应前现场制备,其制备的浓度波动较大,使得环氧度难以准确控制,造成不同批次制备的 ETPI 的结构和性能难以准确控制,难以工业化; (3)酸性的反应体系容易造成设备的腐蚀,增加了工业化的生产成本; (4)采用此法合成的 ETPI 粉末中会残留大量的酸,即使采用碳酸钠溶液长时间浸泡,再用大量水冲洗,仍会残留部分酸,不仅后处理工艺繁琐,产生大量废水,同时残留的酸在 ETPI 的后加工过程中会对设备造成腐蚀。

本工作采用实验室自制的一种新型的弱碱性的环氧化剂,在水相悬浮法的基础上加入少量的有机溶剂(乙酸乙酯、氯仿)和相转移催化剂(四丁基硫酸氢铵)合成了不同环氧度 ETPI。与上述两种合成法相比,此方法避免了过氧乙酸法所带来的副反应,使得环氧度可被较为精确地控制,同时也避免了分子链的断裂,使得不同批次制备的 ETPI 的性能更为稳定;而弱碱性的反应条件也有有效的避免了中和等后处理手段,简化了制备及分离流程,使得本环氧化工艺更适合工业化生产。对不同环氧度 ETPI 的结构与性能测试表明,采用该方案制备的 ETPI 具有优异的机械强度、抗湿滑性能以及耐油性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

TPI(粒径:120 目、门尼黏度:60;青岛第派新材有限公司产品)、乙酸乙酯、氯仿(国药)、四丁基硫酸氢铵(阿拉丁)、正己烷(国药),环氧化试剂(实验室自制)。

1.2 合成 ETPI 的实验步骤

ETPI 的合成采用非均相体系合成法,典型的合成方法如下:取 100g TPI 加入两口烧瓶中,依次加入 200g 蒸馏水、100mL 氯仿和 2.0g 四丁基硫酸氢铵,在室温中机械搅拌 3h,然后每隔 5min 加入 5g 实验室自制的环氧化剂,控制总加入的环氧化剂与 TPI 的当量比为 0.4。添加完成后,继续反应 4h 后停止反应,接着过滤、水洗三遍,所得的产品在真空干燥箱中烘干至恒重,产品最终经核磁表征的环氧度为 34%。

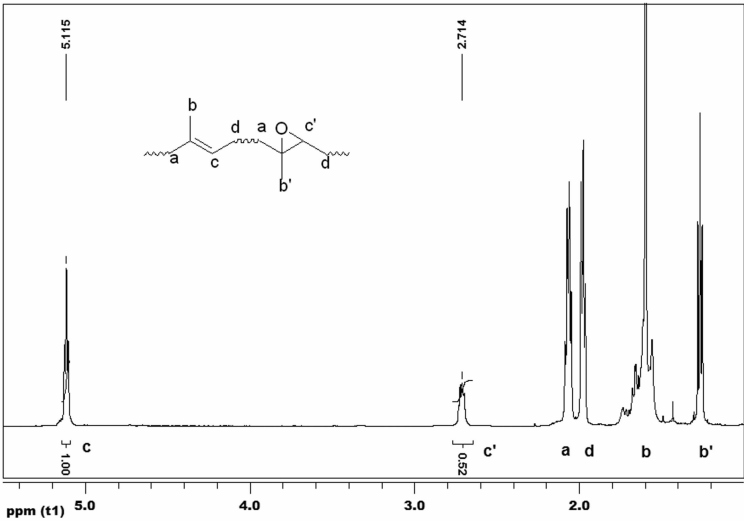


图 1 ETPI-34 的¹H-NMR 谱图

ETPI-n 表示环氧度为 34%的 ETPI

Figure 1 The ¹H-NMR spectra of ETPI-34

ETPI-n represents that the epoxy content of ETPI is 34%

1.3 加工与分析测试

生胶与硫化胶的配方和加工流程参照文献[12]。将塑炼的 ETPI 于 105℃、10MPa 热压 4min 成膜,

用 Thermo Fisher 型红外光谱仪测定红外谱图,测试条件为:背景扫描 32s,样品扫描 32s。

采用 Bruker BioSpin International AG 型核磁共振波谱仪对样品核磁氢谱($^1\text{H-NMR}$)进行表征,测试条件为:将样品分别配成质量分数为 5% 的氘代氯仿溶液,测试频率 600MHz,室温条件下进行测试,以 TMS 作为内标物,ETPI 环氧化采用如下公式计算:

$$E = \frac{A_{2.71}}{A_{2.71} + A_{5.11}} \times 100\%$$

在上面的公式中, $A_{2.71}$ 、 $A_{5.11}$ 分别表示在 ETPI 核磁氢谱中化学位移 $\delta=2.71$ 、 5.11 处的积分面积。

可溶于乙酸乙酯的 ETPI 提取步骤如下:将干燥至恒重的 ETPI 粉末加入到乙酸乙酯中,在 45°C 条件下搅拌 6h 后用 120 目镍网过滤,所得滤液通过减压蒸馏除去乙酸乙酯,所得到的产物在真空烘箱干燥至恒重。

拉伸性能采用德国 Zwick/Roell 公司生产的 Z005 型电子拉力试验机按 GB/T 528-1992 测定。

采用日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型扫描电镜(SEM)观察 ETPI 生胶断面形貌。试样的制备过程如下:首先将长条形的样品在液氮中脆断,然后将脆断后的样条在乙酸乙酯中浸泡 5h,刻蚀掉断面的环氧化组分,在 45°C 真空恒温干燥箱中烘干至恒重,最后喷金进行测试。

动态热机械分析(DMA)采用梅特勒-托利多公司生产的 SDTA861e 型 DMA 仪在拉伸模式下测试,测试条件:拉伸频率 10Hz,升温速率 $3^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$,温度范围 $-80^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 。

硫化胶的硬度采用上海六中量仪厂生产的 LX-A 型橡胶硬度计按 GB/T 531-1992 测定,测定值的误差范围为 ± 1 。回弹性按 GB/T 1681-2009 测定, 70°C 回弹性是将试样放在 70°C 烘箱中恒温 1h,再按 GB/T 1681-2009 测定,测定值的误差范围为 ± 1 。

ETPI 的结晶度采用德国 Bruker 生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)进行测试,样片制备过程如下:将塑炼后的生胶加入到 2mm 厚的模具中,在 150°C 、10MPa 条件下热压成片,所选取的入射角度(2θ)范围为 $5^\circ \sim 40^\circ$ 。

ETPI 的耐油性的测试方法如下:首先将试样制备成($20.0 \times 4.0 \times 2.0\text{mm}^3$)的长方形样条,称量出样条的质量 M_0 (精确到 0.1mg),然后将样条浸泡在正己烷中,按照预定的时间测定样条的质量 M_n ,最后按如下公式计算每一时间段的 Q_i :

$$Q_i = \frac{M_n - M_0}{M_0} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 ETPI 环氧化的影响因素

2.1.1 乙酸乙酯用量的影响 反应体系中加入适量的乙酸乙酯可以润湿 TPI 颗粒,从而使 TPI 颗粒能悬浮于水相中,同时乙酸乙酯可以溶解 ETPI,这样颗粒表面已被环氧化的部分被不断剥离,裸露出的 TPI 继续被环氧化,从而增加了 TPI 可被环氧化部分的比例。图 2-a 反映了乙酸乙酯加入量对环氧度的影响,反应中控制环氧化剂/TPI 双键摩尔比为 0.5,反应时间 6h。从图可以看出,乙酸乙酯的用量对环氧化影响较大,保持其它条件不变的情况下,环氧化度会随乙酸乙酯添加量增加出现先升高后下降的过程,在乙酸乙酯加入量为 2.0equiv. 时,环氧化度达到峰值(32%),环氧化效率为 64%。但是,在已优化乙酸乙酯用量的条件下加入更大量的环氧化试剂,并不能继续提高环氧化度。若想进一步提高环氧化度,就需要对反应体系进行改进。

2.1.2 氯仿用量的影响 TPI 粉末能够溶解在氯仿中,添加少量的氯仿可以起到溶胀 TPI 的效果,使可被环氧化部分比例增加,同时也不至于使反应体系黏度过大。图 2-b 反映了氯仿加入量对环氧度的影响。实验中添加一定量的相转移催化剂(四丁基硫酸氢铵)以增加环氧化试剂向有机相的转移,并控制环氧化剂/TPI 双键摩尔比为 0.8,反应时间 6h。从图中可以看出,与乙酸乙酯反应体系类似,环氧化度随着

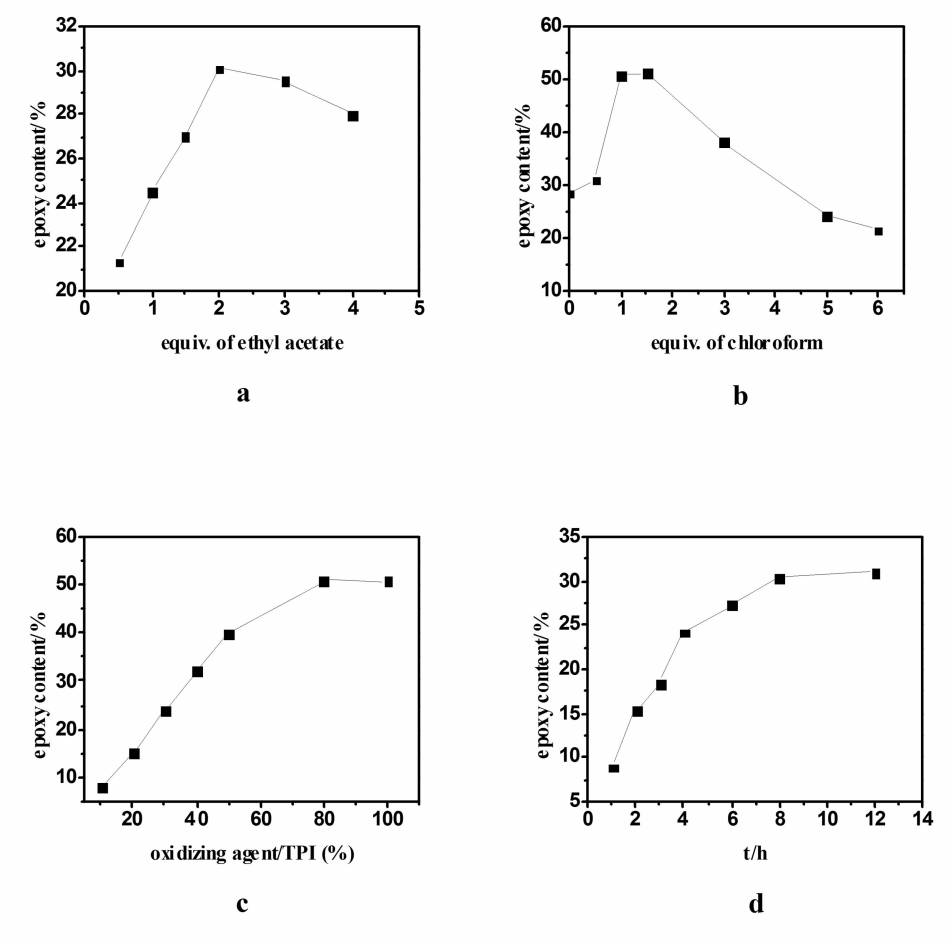


图 2 环氧度的影响因素

Figure 2 Factors that influence Epoxidation degree

- a. This reaction is carried out in ethyl acetate/H₂O with 0.5equiv. of oxidizing agent for 6h;
- b. This reaction is carried out in chloroform/H₂O with 0.8equiv. of oxidizing agent for 6h;
- c. This reaction is carried out in chloroform/H₂O with 1.5equiv. of chloroform for 6h;
- d. This reaction is carried out in ethyl acetate/H₂O with 0.5equiv. of oxidizing agent and 0.5equiv. of ethyl acetate

氯仿添加量的增加先升高后减低,在氯仿加入量为 1.5equiv. 时,环氧度达到峰值(51%),环氧化效率为 63%。

2.1.3 环氧化试剂添加量的影响 转化率是工业化生产中控制成本的一个重要因素,同时稳定的转化率可以为设计合成不同环氧度的 ETPI 提供依据。图 2-c 反映了环氧化试剂加入量对环氧度的影响。实验在加有氯仿的反应体系中进行,氯仿的添加当量为 1.5equiv。合成环氧度小于 40%的 ETPI,环氧效率稳定在 80%,当环氧度达到 51%时,环氧化效率降低至 63%,之后环氧度不再随着环氧化剂的用量增加而升高,证明此法中裸露出来能被环氧化的 TPI 只占总量的 51%左右。

2.1.4 反应时间的影响 在工业生产中,反应时间决定了生产效率,是一个重要的技术指标。图 2-d 反映了反应时间对环氧度的影响,实验在优化了的乙酸乙酯体系(2equiv.)中进行,控制环氧化剂/TPI 双键摩尔比为 0.5。从图中可以看出,最初随着反应时间的延长,ETPI 环氧度在不断升高,环氧化达到一定程度后反应速度减缓,8h 之后反应达到平衡,由于该反应属液固反应,从理论上讲应更接近于零级反应,即在一定条件下其反应速率只与固体颗粒的表面状态有关,含有乙酸乙酯体系中可被环氧化部分所

占 TPI 总量的比例为 32%，所以最高环氧度只能达到 32%。

2.3 ETPI 结构表征

2.3.1 ETPI 的核磁氢谱分析 图 3 为不同环氧度 ETPI 的核磁谱图。与未环氧化的 TPI 相比, 环氧化后的 ETPI 核磁谱图在 $\delta=1.26$ 、 $\delta=2.71$ 出现了两个新的质子峰。其中, $\delta=1.26$ 处的质子峰归属为环氧基团上所连接的甲基峰, $\delta=2.71$ 处的质子峰归属为与环氧基团直接相连的质子峰, 随着环氧度的升高, 此处峰面积不断增加。从图中还可以看出, 无论是低环氧度还是高环氧度时, 都未出现像过氧乙酸体系中出现的呋喃上质子峰($\delta=3.47$ 、 3.88), 证明此反应体系不会发生开环副反应。

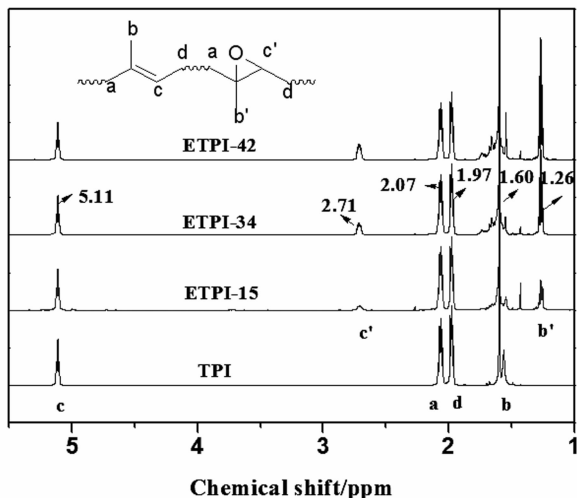


图 3 不同环氧度的 ETPI 与 TPI 的 ^1H -NMR 图谱

Figure 3 ^1H -NMR spectra of ETPI with different epoxy content

由于环氧化实验在非均相的反应体系中进行, 在所得到的 ETPI 产品中, 环氧部分主要分布在颗粒表面, 本工作采用乙酸乙酯提取出 ETPI 表面的高环氧部分, 并对这部分进行了 ^1H -NMR 测试。图 4 展示了采用过氧乙酸与新型环氧化剂合成出的 ETPI(前者环氧度为 17%, 后者环氧度为 25%)的乙酸乙酯提取物的 ^1H -NMR 谱图。通过对比可以明显的看出, 采用以过氧乙酸为环氧化剂的传统合成法合成出的 ETPI 在 $\delta=3.88$ 、 $\delta=3.47$ 出现了两个新的质子峰, 表明了有呋喃环的产生, 而采用新型合成法合成出的 ETPI 没有副产物的生成, 从而证明了新型合成法合成出的产品具有专一性。

2.3.2 ETPI 的红外光谱分析 从已报道的文献中可知, 在采用过氧乙酸为环氧化剂合成出的 ETPI 的红外谱图中, 可观察到 1732cm^{-1} 处的羰基吸收峰^[11~13], 图 5 为采用新合成方法制备的不同环氧度 ETPI 的红外谱图, 图中 1667cm^{-1} 、 684cm^{-1} 处分别对应着双键伸缩振动峰和环氧基团变形振动峰。从图中可以看出随着环氧度的升高 1667cm^{-1} 处峰面积不断减小, 而在 684cm^{-1} 处出现了新吸收峰, 并且峰面积随环氧度升高不断增大。在采用新型环氧化合成的 ETPI 的红外图谱中, 没有观察到羰基峰的存在, 证明反应过程中没有像过氧乙酸反应体系那样发生羰基化反应, 进一步地证明了新型合成法的专一性。

2.3.3 ETPI 的 XRD 分析 TPI 的玻璃化转变温度(T_g)在一 60°C 左右, 远低于室温, 但由于 TPI 具有良好的结晶性, 从而使其失去了橡胶的特性, 结晶度的变化对材料的性能有很大影响。图 6 为不同环氧度 ETPI 的 XRD 图, 并与未环氧化的 TPI 进行了对比, 从图中可以看出 TPI 与低环氧度的 ETPI 有两个较大的尖锐峰, 证明它们大部分以结晶态存在, 随着环氧度的增大, 尖锐峰不断变小, 弥散峰不断变大, 说明了随着环氧度的增加, 结晶度在不断降低。这主要是因为, 极性环氧基团的引入破坏了分子链的规整性, 使分子链柔顺性变差, 结晶性变差, 所以随着环氧度的增加结晶度不断减小。

2.3.4 ETPI 的 SEM 分析 由于环氧化反应在非均相的体系中进行, 环氧化部分主要分布在颗粒的表面, 经过加工后, 环氧部分与未环氧部分混合在一起, 通过 SEM 可以在微观层面观察样品的形态。图 7

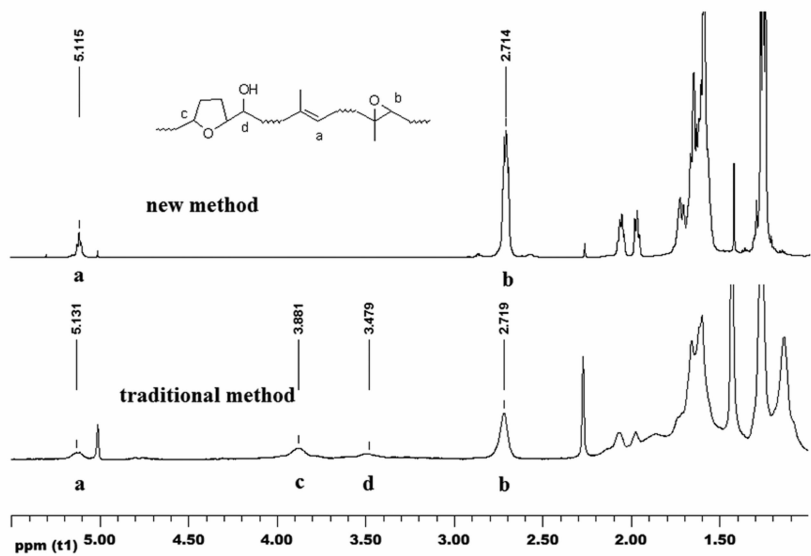


图 4 ETPI 乙酸乙酯提取物的¹H-NMR 谱图

Figure 4 ¹H-NMR spectra of ethyl acetate soluble fraction of ETPI

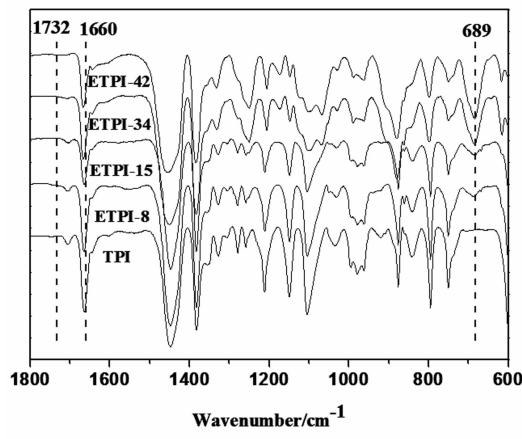


图 5 不同环氧度的 ETPI 与 TPI 的红外谱图

Figure 5 FTIR spectra of ETPI with different epoxy content

分别对应 TPI、ETPI-20、ETPI-42 三种材料放大 6000 倍的 SEM 图,从图中可以看出 TPI 试样表面比较平整,而在被乙酸乙酯刻蚀后的 ETPI 的表面有许多孔洞,并且这些孔洞的面积随着环氧度的升高而增大,说明 TPI 环氧化分布不均匀,只有裸露出来的一部分能被环氧化,并且极性较大的环氧部分与非极性的未环氧化部分相容性较差,导致了 ETPI 作为岛相分布在 TPI 的连续相中。

2.4 不同环氧度 ETPI 性能

2.4.1 拉伸性能 断裂伸长率、断裂强度、屈服点等是判断材料力学性能的重要指标,这些信息都可以从应力-应变曲线中获得。图 8 反映了 ETPI 的生胶的拉伸性能,并与 TPI 的拉伸性能做了对比。从图中可以看出 TPI 的拉伸曲线具有明显屈服点,显示出典型的晶态聚合物拉伸特点,而在 ETPI 的拉伸曲线中,随着环氧度的升高,屈服点逐渐消失。环氧化前后断裂伸长率基本保持不变,断裂强度随着环氧度的升高有所下降,但下降的幅度不是特别大,在环氧度为 15%时,ETPI 断裂拉伸强度为 25MPa,当环氧度为 42%时,断裂拉伸强度下降至 20MPa 左右。断裂强度的下降主要是因为环氧基团的引入破坏了结

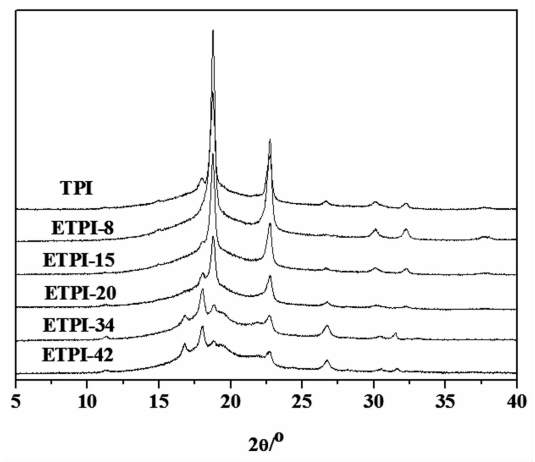


图 6 不同环氧度的 ETPI 与 TPI 的 XRD 谱图

Figure 6 XRD spectra of ETPI with different epoxy content

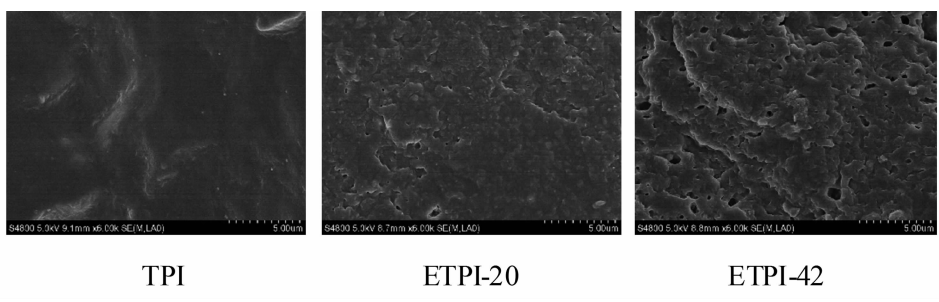


图 7 不同环氧度的 ETPI 与 TPI 的 SEM 图

Figure 7 SEM micrograph of ETPI with different epoxy content

晶性,同时也会发生两相分离,这些原因导致了胶料随环氧度升高而使拉伸强度降低。但是,由于该环氧化方法的专一性,未造成分子链的断裂,所以断裂强度与 TPI 相比变化不大。而以前采用过氧乙酸制备的 ETPI,其生胶的断裂伸长率与断裂强度都会随着环氧度升高而急剧下降^[11],我们认为这可能是酸性氧化环境下 ETPI 分子链的断裂,导致分子量的急剧下降造成的。

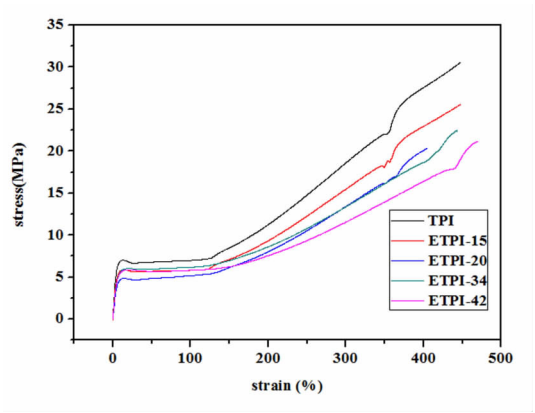


图 8 不同环氧度的 ETPI 与 TPI 的生胶拉伸曲线

Figure 8 Stress-strain curves of raw ETPI with different epoxy content

图 9 反映的是 ETPI 硫化胶的拉伸性能,并与 TPI 硫化胶拉伸性能做了对比。2phr 硫磺的添加不足

完全破坏 TPI 的结晶性能,与生胶拉伸曲线一样,TPI 硫化胶曲线同样具有明显的屈服点,表现出晶态聚合物拉伸特点;而随着环氧度的升高,ETPI 硫化胶结晶度降低,屈服点消失,模量变小,此时表现出更多的是橡胶的特性。当伸长率超过 200%后,由于应力的作用而使分子链发生了取向,从而使各种胶料的拉伸强度迅速增加。环氧化前后断裂强度基本保持不变,断裂伸长率由 600%下降至 450%左右。而以前采用过氧乙酸制备的 ETPI,其硫化胶的断裂伸长率与断裂强度都会因为环氧度的不同而发生较大的变化^[12]。

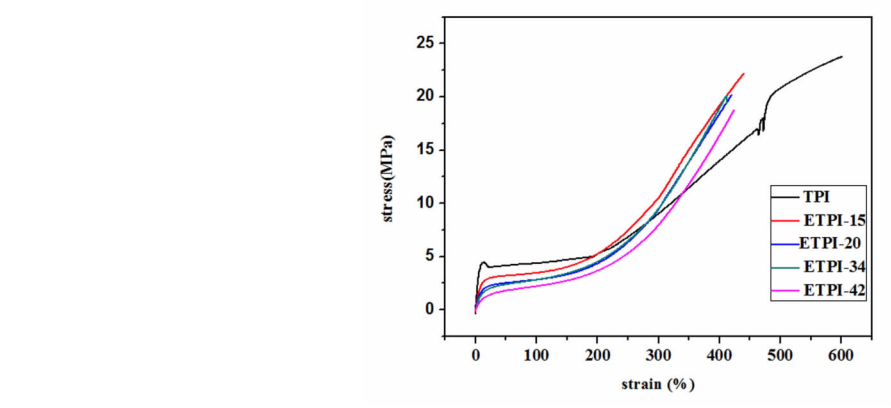


图 9 不同环氧度的 ETPI 与 TPI 的硫化胶拉伸曲线

Figure 9 Stress-strain curves of vulcanized ETPI with different epoxy content

2. 4. 2 ETPI 硫化胶邵 A 硬度与回弹性 橡胶变形时,伴随着能量输入,当橡胶恢复到原来形状时,该能量一部分被释放出来,剩余的部分则在橡胶内部由机械性能转化为热能,释放出的能量与输入能量的比值被定义为回弹性。通过测试 25℃和 70℃条件下的 ETPI 硫化胶的回弹性,可以预测 ETPI 用于轮胎后的抗湿滑性和生热性。表 1 反映了各种硫化胶的邵 A 硬度与回弹性(25℃和 70℃条件下测试)随环氧度的变化。从表中可以看出,随着环氧度升高,硫化胶的邵 A 硬度不断降低,说明结晶度的下降导致了硬度的下降。在 25℃条件下,回弹性随着环氧度的升高而明显下降,说明抗湿滑性会随着环氧度的升高而提高。在 70℃条件下,低环氧度回弹性变化不大,高环氧度 ETPI 硫化胶的回弹性略有上升,说明在轮胎应用中 ETPI 对比 TPI 而言,它们的滚动阻力、生热性变化不大,甚至在高环氧时 ETPI 的滚动阻力、生热性都有所降低。

表 1 硫化胶的回弹性与邵 A 硬度			
Table 1 Shore A hardness and Resilience of vulcanized rubber			
样品编号	邵 A 硬度	回弹性(25℃)	回弹性(70℃)
TPI	93	51	47
ETPI-8	86	48	46
ETPI-15	83	41	48
ETPI-20	79	34	57
ETPI-34	77	25	55
ETPI-42	69	19	54

2. 4. 3 ETPI 硫化胶的 DMA 曲线 橡胶的一大特点就是具有粘弹性,所以橡胶被广泛应用于阻尼材料中,动态热机械分析(DMA)是研究橡胶阻尼性能的主要方法。图 10 反映了不同环氧度的 ETPI 的 DMA 曲线,同时与 TPI 的 DMA 曲线进行了对比。从图中可以看出,随着 ETPI 环氧度的增加,tanδ 峰值不断增大,tanδ 峰的温区越来越宽且向高温方向移动。ETPI-32 出现了两个 tanδ 峰,其中-40℃附近

的 $\tan\delta$ 峰对应着 TPI 的 T_g , 20℃ 附近的 $\tan\delta$ 峰对应着 ETPI 的 T_g 。TPI 阻尼值偏低, 且阻尼峰分布在低温区, 环氧化后阻尼峰向高温区移动, 且阻尼值增大, 表明 ETPI 较 TPI 更适合用做阻尼材料。 $\tan\delta$ 值在 0℃~20℃ 随着环氧度的增加而升高, 表明抗湿滑性不断增强。同时在 60℃ 时, 环氧化前后阻尼值相差不大, 表明 ETPI 滚动阻力变化不大, 这与回弹测试的结果一致。

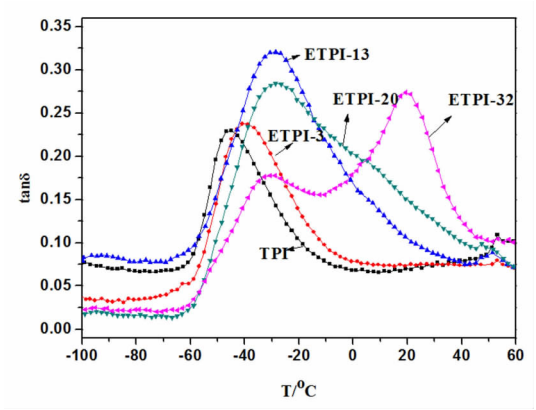


图 10 不同环氧度的 ETPI 与 TPI 的生胶 DMA 曲线
Figure 10 DMA curves of vulcanized ETPI with different epoxy content

2.4.4 ETPI 生胶耐油性能 图 11 反映了不同环氧度的 ETPI 的耐油性, 并与 TPI 耐油性进行了对比。从图中可以看出, 在较低环氧度时 (<15%), ETPI 的耐油性与 TPI 接近(猜测可能是少量的 TPI 溶解在正己烷中造成的实验误差), 但吸收速率降低; 随着环氧度的进一步升高, 当环氧度超过 20% 时, ETPI 吸收正己烷的速率进一步下降、吸油饱和度也明显降低。这些都表明环氧基团的引入增加了分子链的极性, 从而使材料的耐油性提高。

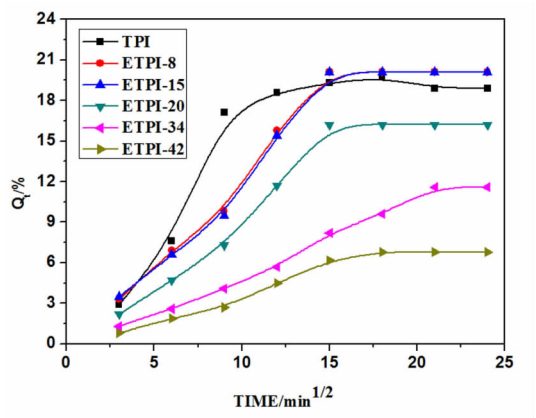


图 11 不同环氧度的 ETPI 与 TPI 的生胶吸收正己烷的质量百分比
Figure 11 Q_v mass percent uptake of hexane by raw ETPI with different epoxy content

3 结论

以往的通过过氧乙酸环氧化工艺制备的环氧化反式-1,4-聚异戊二烯(ETPI)性能不稳定, 主要是由于在酸性的环境下, 生成的环氧基团容易发生开环, 并进一步引发其它副反应, 导致分子链的断裂造成的。针对这一问题, 我们发展了一种弱碱性的环氧化体系, 避免了环氧基团的开环反应。核磁与红外分析结果表明, 采用新方法合成出的 ETPI 不会生成其它副产物, 从而保证了 ETPI 性能的稳定性。这反映在 ETPI 的生胶性能上, 采用新方法合成的 ETPI 的拉伸强度与断裂伸长率与 TPI 的更为接近, 而不会

出现断崖似的拉伸强度的下降。在反应体系中加入适当的乙酸乙酯或氯仿可以提高环氧度,其中加入乙酸乙酯的体系中最高可获得 32% 的环氧度,加入氯仿的体系最高可以获得 51% 的环氧度。随着环氧度的升高,ETPI 的结晶度不断降低,越来越表现出橡胶的特性。随着环氧度的增加,ETPI 的抗湿滑性不断提高,而滚动阻力变化不大。耐油实验表明,当环氧度大于 15% 时,ETPI 的耐油性有明显提升。总体说来,新的环氧化方法所制备的 ETPI 性能更为稳定,对 ETPI 的真正工业化应用有着重要的借鉴意义。

参考文献:

- [1] Kent E G, Swinney F B. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1966, 5(2): 134~138.
- [2] 王付胜, 杜爱华, 黄宝琛. 橡胶工业, 2005, 52(12): 762~764.
- [3] 王付胜, 杜爱华, 李旭东, 刘玉鹏, 赵永仙, 黄宝琛. 橡胶工业, 2005, 52(11): 664~666.
- [4] 冯玉红, 李嘉诚, 林强, 黄宝琛. 海南大学学报:自然科学版, 2003, (1): 33~36.
- [5] 丛海林, 黄宝琛, 姚薇, 冯玉红, 张贵金, 李楷. 合成橡胶工业, 2002, 25(6): 338~342.
- [6] 丛海林, 黄宝琛, 姚薇, 马传国, 马洪利. 合成橡胶工业, 2003, 26(1): 17~20.
- [7] Xu J R, Woodward A E. Macromolecules, 1988, 21(10): 2994~2997.
- [8] Burfield D R, Eng A-H. Polymer, 1989, 30(11): 2019~2022.
- [9] S. Zemel I, P. Corrigan J, E. Woodward A. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1989, 27(12): 2479~2492.
- [10] Shao H, Yu Q, Xiao P, Yao W, Huang B. Polym Sci Ser A: Polym Phys, 2012, 54(9): 760~766.
- [11] Zhao Y, Huang B, Yao W, Cong H, Shao H, Du A. J Appl Polym Sci, 2008, 107(5): 2986~2993.
- [12] Yao W, Shao H F, Sun J, He A H, Han M Z, Huang B S. Polym Bull, 2014, 71(12): 3151~3162.
- [13] Shao H, Yu Q, Yao W, He A, Han M, Huang B. Polym Eng Sci, 2014, 54(6): 1260~1267.

Defect-free Epoxidized *Trans*-1,4-polyisoprene: New Synthetic Methodology and the Property of the Resulting Polymer

JIANG Jian^{1,2}, GONG Rui-ying^{2*}, YAO Wei¹, JIANG Xiu-bo¹, WAN Xiao-bo^{2*}

(1. Key Laboratory of Rubber-Plastics (QUST), Ministry of Education/Shandong Provincial Key Laboratory of Rubber-plastic, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. CAS Key Laboratory of Bio-based Materials, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, 189 Songling Road, Qingdao 266101, China)

Abstract: This paper described a novel synthetic methodology towards epoxidized *trans*-1,4-poly isoprene (ETPI), using a self-made oxidation reagent. Results showed that the addition of appropriate amount of ethyl acetate or chloroform to the reaction system could improve the degree of epoxidation. Epoxy degree as high as 32% in ethyl acetate, and 51% in chloroform could be obtained. Compared with the traditional method (using the peroxide or acetic acid as the oxidant), the new synthetic method greatly suppressed the side reactions such as over oxidation, chain scission and furan ring formation, which in turn greatly improved the mechanical properties of the resulting ETPT. Mechanical tests shows that the raw ETPI prepared using this novel method shows a tensile strength over 20 MPa, almost 7 times stronger than ETPI prepared using traditional method. Improved wet-skid resistance was observed with the increase of epoxy degree for ETPI prepared using the new method, while rolling resistance changed little. Oil resistance tests showed that the oil resistance of ETPI was significantly increased when the epoxy degree was greater than 15%.

Key words: Epoxidation; *trans*-1, 4-Polyisoprene; Epoxidized *trans*-1, 4-polyisoprene; Wet-skid resistance; Oil resistance