

知识介绍

环氧化天然橡胶的研究进展

何灿忠^{1,2}, 彭 政^{1*}, 钟杰平³, 罗勇悦¹

(1. 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 农业部热带作物产品加工重点开放实验室, 湛江 524001;

2. 海南大学农学院, 海口 570000; 3. 广东海洋大学理学院, 湛江 524001)

摘要:天然橡胶(NR)作为一种植物合成的可再生资源,与由石油生产的合成橡胶相比,更能满足当今世界普遍追求可持续发展的需要。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的特点,制备得到的环氧化天然橡胶(ENR)具有良好的相容性、抗湿滑性、低的滚动阻力、耐油性和气密性等特点,在轮胎工业、胶粘剂和新型复合材料等领域中有着广泛的应用前景。本文对近年来 ENR 制备和表征方法、ENR 与白炭黑之间的相互作用、ENR 的硫化及其在轮胎胶料中的应用等方面的最新进展进行了综述,并对今后的研究方向提出了建议。

关键词:环氧化天然橡胶;制备;表征;白炭黑补强;硫化;应用

环氧化天然橡胶(ENR)是通过环氧化反应改性天然橡胶(NR)分子链上的部分双键而制备的,其既保留有 NR 的基本结构和性能特点,能够与 NR、SBR、BR 等非极性橡胶产生部分相容和共硫化,又具有一定的极性和环氧基团的反应性,能与白炭黑(SiO_2)产生强的相互作用力,它与轮胎用的合成橡胶不同的是,不需要添加偶联剂。轮胎使用的 ENR 的最佳环氧化程度为 25%,ENR-25 的 T_g 类似于在现代溶聚丁苯橡胶。与标准炭黑填充胎面胶相比,白炭黑填充 ENR-25 胎面胶显著降低胎面滚动阻力,同时提高湿牵引力^[1]。

1992 年米其林公司成功开发了“绿色轮胎”技术,在降低滚动阻力的同时不影响湿地抓地力或汽车轮胎磨损的性能^[2],使得传统的轮胎行业正进入一个变革的时期。2009 年,欧盟“轮胎标签法”制定降低轮胎胎面的滚动阻力,以降低油耗、提高抗湿滑性和噪音的标准。欧盟 REACH 法规附件 17 中还对轮胎填充油的多环芳烃(PAHs)加以限制,这些都将对传统的以标准炭黑填充溶聚丁苯作为胎面胶的轮胎行业造成严重的挑战^[3]。此外,随着的消费者环保意识的加强,已促使轮胎企业建立自己的“绿色证书”,更多的使用可再生资源材料。

NR 作为一种植物合成的可再生资源,与由石油生产的合成橡胶相比,更能满足当今世界普遍追求可持续发展的需要。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的特点,制备得到的 ENR 具有良好的相容性、抗湿滑性、低的滚动阻力、耐油性和气密性等特点。因此,在当今能源危机时代,ENR 在高性能轮胎中的应用具有良好应用前景。

1 环氧化天然橡胶的制备及表征

二十世纪初,俄国化学家 Prilezhaev^[4]首次发明了用过氧酸与烯烃反应制备环氧化烯烃的方法,为弹性体的环氧化改性奠定了基础。1922 年, Pummer^[5]成功地将这一有机化学反应应用于天然胶乳的改

收稿:2011-05-22; 修回:2011-07-21;

基金项目:973 计划前期研究专项基金资助(2010CB635109);科技部科研院所技术研发专项资金(2008EG134285);中国热带农业科学院橡胶研究所基本科研业务费专项资金 YWFX2010-12(N);

作者简介:何灿忠(1983—),男,福建泉州人,博士生,研究方向:天然橡胶改性及应用。E-mail:hecanzhong088@163.com;

* 通讯联系人,E-mail:zhengpeng8@yahoo.com.

性,从那以后有关 ENR 的报道常见于文献中。许多研究者^[6~13]通过过氧乙酸制备 ENR,但由于过氧乙酸很不稳定,必须现配现用,使用前必须进行标定,很不方便。而且,每个碳-碳双键转化为环氧键需要一个过氧乙酸分子,这样就必须向反应体系中加入大量的过氧乙酸,反应体系酸度特别高,反应速率非常快,反应结束后残余的乙酸含量特别高,必须采用大量的碱进行中和,不仅污染环境,也增加了生产成本。直接将过氧化氢和甲酸加入到经过稳定处理的天然胶乳中,通过原位反应(in situ)生成过氧甲酸与天然橡胶的碳-碳双键发生环氧化反应,过氧甲酸与碳-碳双键发生环氧化反应后会释放出等摩尔数的甲酸,甲酸处于循环使用状态,其作用类似于催化剂,甲酸的用量可适当减少^[14~23]。因此,目前的研究主要倾向于在反应体系中原位生成过氧甲酸进行环氧化,制备 ENR。

1.1 天然橡胶的环氧化反应

过氧酸环氧化双键的反应机理,一般有两种,一是极性介质中,对双键的攻击基团是带正电的羟基^[24,25],先与双键形成碳阳离子,后消去氢离子得到环氧化物(图 1-a);二是在非极性介质中,由过氧酸与双键形成 $[\text{OH}]^+[\text{O}(\text{O})\text{CR}]$ 离子对参加反应,此时,环氧环的形成可能按图 1-b 所示的分子机理进行。对于天然胶乳介质中进行的环氧化反应,由于 NR 为非极性橡胶,因此可认为是在非极性介质中进行环氧化反应,反应按反应式 1-b 进行。

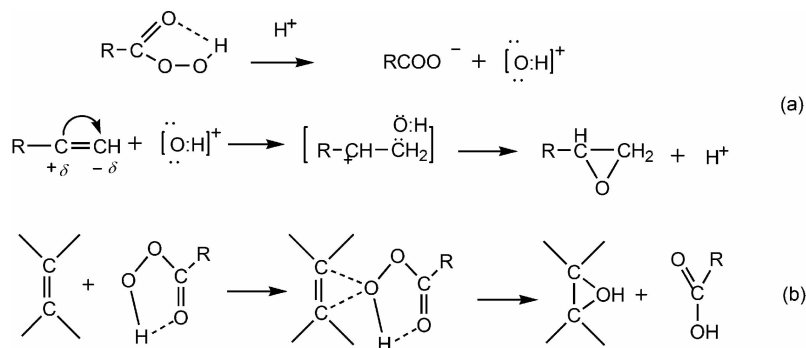


图 1 过氧酸环氧化双键的反应机理

Figure 1 The reaction mechanism of epoxidized double bond by peroxy acids

理论上,NR 的碳-碳双键可以 100% 被转化为环氧键。然而,在实际制备过程中,由于转化率以及副反应的影响,只能得到具有一定环氧化程度的 ENR。根据 ENR 的实际用途,一般将其环氧化程度控制在 5~60%。

采用原位过氧甲酸对 NR 进行环氧化的反应原理如图 2 所示:

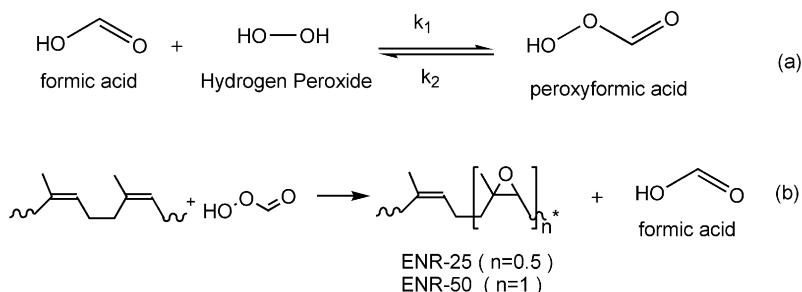


图 2 天然橡胶环氧化的两步连续反应

Figure 2 Two consecutive reactions of epoxidation of natural rubber

研究发现^[26,27],过氧甲酸的生成速率常数 $k \approx 1$,离解速率常数很小, $k = 1.78 \times 10^{-4}$,可认为整个反应甲酸的浓度基本保持不变,处于循环使用状态,其作用类似于催化剂。而且发现反应(a)是环氧化反应速率的决定步骤,其活化能为 $55 \pm 6 \text{ kJ/mol}$ ^[28]。

1.2 环氧基团开环副反应

NR 分子链上发生环氧化反应的同时,还存在环氧基团的开环副反应,开环产物的结构取决于反应

条件及环氧化的程度^[29],由于大分子环氧化反应的影响因素较多,同时,环氧基团又具有活泼的反应性,使其副反应也呈现多样性,主要副反应如下:

1.2.1 水解和酸解反应

ENR 环氧化程度低时,开环产物主要是二元醇和羧酸,如图 3 所示^[28~29]。

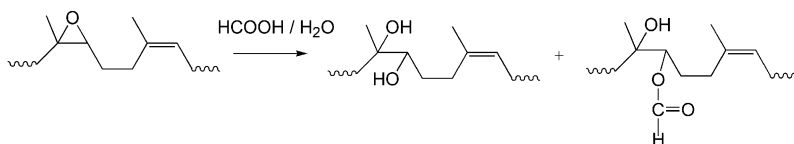


图 3 孤立环氧基团的开环反应

Figure 3 Ring-opening of isolated epoxide groups

1.2.2 环化反应

环氧化程度较高时,已开环的环氧结构易进攻邻近的环氧基团,发生分子内反应,形成呋喃环结构的物质,反应如图 4 所示^[28,29]。

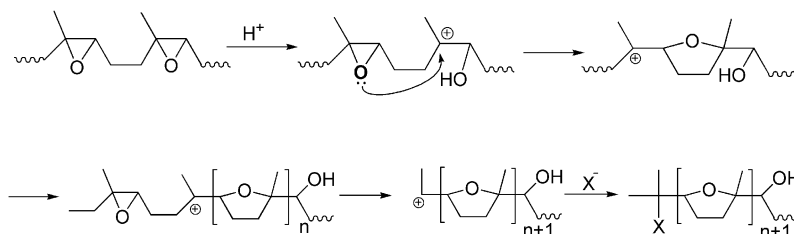


图 4 相邻环氧基团的开环反应

Figure 4 Ring-opening of adjacent epoxide groups

1.2.3 交联反应

随着环氧化程度提高,ENR 凝胶质量分数有所增大,凝胶的环氧化过程中,发生开环反应导致分子间交联的结果,反应如图 5 所示^[30~32]。

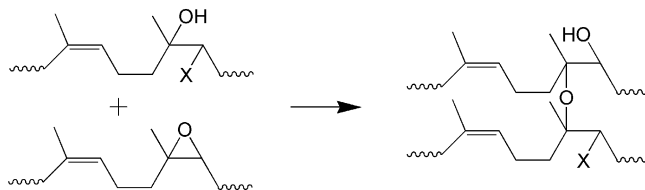


图 5 ENR 的开环交联

Figure 5 Crosslinking of ENR via ring-open epoxide groups

副反应是影响 ENR 工业化的主要障碍,ENR 技术迟迟不能大规模工业化的关键就是如何抑制副反应的发生。生产配方、工艺条件,如反应温度、酸浓度、催化体系、反应时间、胶乳浓度等是影响副反应发生及其程度的主要因素,而前两者是诱导副反应发生的主要因素。目前,控制副反应发生,通常采取过氧酸在较为缓和的条件下进行反应,但无论过氧酸的种类及生成方式如何,过氧酸体系的烯烃环氧化都难以避免酸催化环氧基团的开环,以及环氧化副反应的多样性使得该反应较难控制,因而,低酸或无酸环氧化体系,抑制开环反应的发生便成为 ENR 制备的研究重点。

1.3 环氧基含量的测定

测定环氧基含量的方法很多,不同的方法具有不同的优缺点,很多学者为此做了大量的工作,一般可分为化学分析法、波谱分析法和间接分析法。

1.3.1 化学分析法:

环氧基是一个三元环的结构,有一定的张力,所以具有较大的化学活性,能与许多试剂发生化学反应而导致环的破裂,形成加成产物。滴定法测定环氧基含量就是根据这一性质进行测定的。用 HBr、四

乙铵化溴/高氯酸滴定,提供一种简便而又快速测定具有低环氧化程度 ENR 的方法。但对环氧化程度高的 ENR,发现由化学滴定法得到的结果偏低,这是由于相邻的环氧化基团的发生了呋喃化反应,反应原理如图 6^[6,33]。

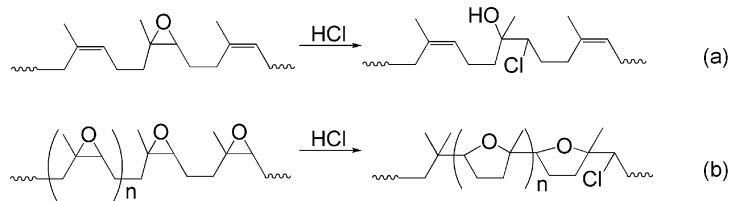


图 6 环氧化程度低时 (a) 和环氧化程度高 (b) 时的 HCl 滴定反应

Figure 6 Reaction of isolated (a) and (b) sequential epoxy with HCl

1.3.2 波谱分析法

(1) 红外光谱(IR)分析法:

IR 分析法对于定性分析环氧基团及副反应很方便,已知环氧基团的反对称伸缩振动峰在 870cm^{-1} 处^[34],随着环氧化程度的提高,此峰的吸收强度相应的升高。根据 Lambert-Beer 定律,物质对光的吸收程度与吸收层的厚度和物质的浓度乘积成正比,可以测定 ENR 的环氧化程度和开环物含量,表达式如下:

$$C_e = \frac{100k_1A}{A_1 + k_1A_2 + k_2A_3}, C_d = \frac{C_eA_1}{k_1A_2}, C_0 = 100 - C_e - C_d$$

$$A_1 = A_{835}, A_2 = A_{870} - 0.14A_{835}, A_3 = A_{3460} - 0.019A_{1375}$$

此中, C_e 、 C_d 和 C_0 分别表示环氧基团、双键和开环物的摩尔百分数含量。 A_{835} 、 A_{870} 、 A_{1375} 和 A_{3460} 分别对应 835cm^{-1} 、 870cm^{-1} 、 1375cm^{-1} 和 3460cm^{-1} 的吸光度。用 NMR 法和 IR 法分别测出 C_e 、 C_d 、 C_0 和 A_{835} 、 A_{870} 、 A_{1375} 、 A_{3460} , 即可计算出 k_1 和 k_2 的值,分别为 0.77 和 0.34^[23]。

(2) 核磁共振(NMR)分析法:

以氘代氯仿为溶剂(CDCl_3),采用布鲁克傅立叶变换核磁共振谱仪扫描,得到 ENR 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图。环氧化程度较低的 ENR 可完全溶解在 CDCl_3 中,但环氧化程度超过 50%,由于凝胶的存在,有一小部分样品无法被 CDCl_3 溶解。因此用 NMR 分析 ENR 时,也必须保证没有开环产物的存在。

ENR 的 ^1H NMR 谱图如图 7 所示,烯烃质子的化学位移在 5.14ppm,次甲基质子的化学位移 2.70ppm 处。

因此,可以通过烯烃和环氧基团质子化学位移的积分面积来计算环氧化程度^[35]: $X_{\text{epoxy}} = \frac{I_{2.7}}{I_{2.7} + I_{5.1}} \times 100$

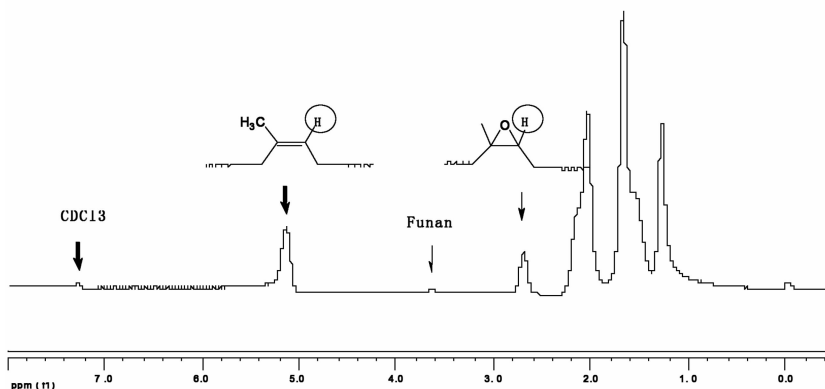
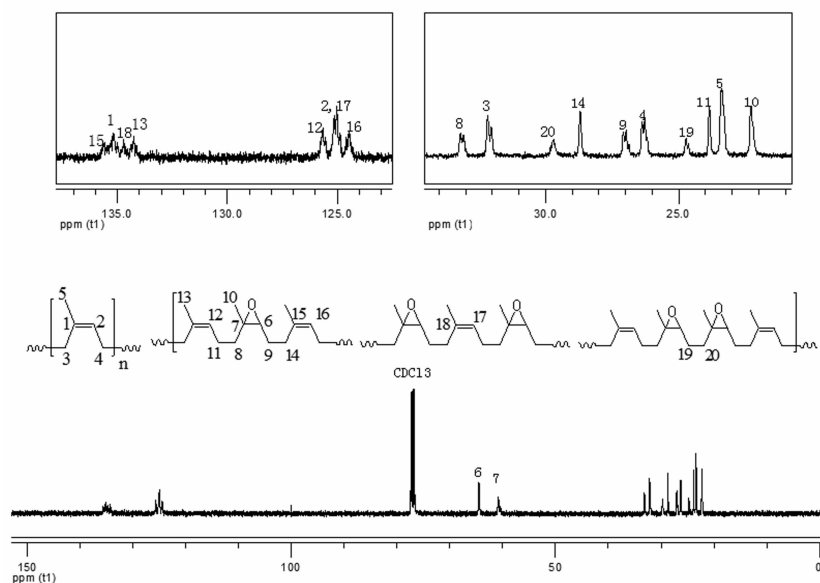


图 7 环氧化程度为 30.7mol% ENR 的 ^1H NMR 谱图

Figure 7 The ^1H NMR spectrum of 30.7mol% ENR

ENR 的 ^{13}C NMR 谱图如图 8 所示^[36],烯烃的化学位移在 125ppm,环氧基团的化学位移在 64.5ppm。因此

ENR 的环氧化程度可用以下公式来计算: $X_{\text{epoxy}} = \frac{I_6}{I_6 + I_{2,12,16}} \times 100$

图 8 环氧化程度为 30.7mol% ENR 的¹³C NMR 谱图Figure 8 The ¹³C NMR spectrum of 30.7mol% ENR in CDCl₃

1.3.3 间接分析法

差示扫描分析

ENR 的玻璃化转变温度 T_g 随着环氧化程度的提高而升高,因为橡胶烃分子上的部分双键被环氧基团取代后其分子链的刚性变强,内旋转位阻增大,分子的活动性减弱;另一方面,随着环氧化程度的提高,开环物含量增多,开环物分子间交联形成凝胶结构,这种交联限制了链段的自由运动,降低了链段自由运动的构象数目和自由体积,导致玻璃化转变温度急剧升高^[37]。以 ENR 的环氧化程度(B)对 T_g 作图,得到很好的线性关系。根据 Van Krevelen 等提出的一些聚合物物理参数加合性原则,推导了 ENR 与 T_g 的关系: $T_g = 201 + 72B + 184K$ ^[38];式中 T_{g_0} 表示 NR 的玻璃化转变温度,B 代表环氧化程度,K 代表开环物含量。因此,此方法可以间接计算出 ENR 的环氧化程度,但是,必须保证 ENR 中没有开环物的存在,因为开环物分子间的交联会导致玻璃化转变温度升高。

环氧基团含量是 ENR 的重要基础性的指标之一,尤其在 ENR 的应用有着重要的意义。IR 法能给出较精确的环氧基团含量但需要标准曲线来校正,用 DSC、¹H NMR 和¹³C NMR 计算环氧化程度时,必须确保 ENR 中没有开环物的存在;NMR 法要求环氧化程度在 20~75%之间,误差小,否则误差较大;滴定法在环氧化程度低于 15%时,精度较高,大于 15%后,精度较 DSC, IR 法为差。密度分析法和元素分析法也可以间接的用来测定 ENR 的环氧化程度,但精确度不高,很少采用。

2 ENR 与白炭黑之间的相互作用

1992 年,米其林“绿色轮胎”成功面市,二氧化硅作为碳黑的部分替代物融入到轮胎胎面中,二氧化硅有助于在不降低轮胎抓地(尤其是在湿滑路面上)和耐磨性的前提下,降低滚动阻力。尽管在轮胎工业中炭黑具有不可替代的作用,但由于炭黑与胶料的结合作用大部分是物理吸附,内摩擦损失大,滚动阻力高,通过对其表面改性来强化界面一直未取得理想的效果。而白炭黑由于其特殊结构和性能越来越受人们的青睐。白炭黑具有多孔性、高分散性、质轻、化学稳定性好、耐高温、不燃烧、电绝缘性好等优异性能的重要无机化合物。目前全世界 70% 的白炭黑用于橡胶工业,是优良的橡胶补强剂,能改善胶接性和抗撕裂性。然而,由于白炭黑内部的聚硅氧和外表面存在的活性硅醇基及其吸附水,使其呈亲水性,在有机相中难以湿润和分散。而且,由于其表面存在羟基,表面能较大,聚集体总倾向于凝聚,因而产品的应用性能受到影响。为此,需要对白炭黑进行表面改性,以改善其应用效果。目前,在轮胎领域中应用时主要

是加入硅烷偶联剂等^[39]。

ENR 分子主链的环氧基团能与 SiO_2 表面的硅烷醇基相互作用,形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 键,相互作用的程度取决于成型时间,相互结合的机理如图 9 所示。加入硅烷偶联剂 N-3(N-乙烯基苄氨基)乙基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷,可以形成耦合键提高相互间的作用力^[40],其原理如图 10。此外,ENR 在制备和加工的过程中存在环氧基团的开环反应,分子主链上的羟基和羧基可与 SiO_2 发生化学结合、氢键或是强烈的物理吸附等相互作用,不含硅烷偶联剂的白炭黑都具有对 ENR 较好的补强性,补强效果能达到碳黑补强的水平^[41~44]。

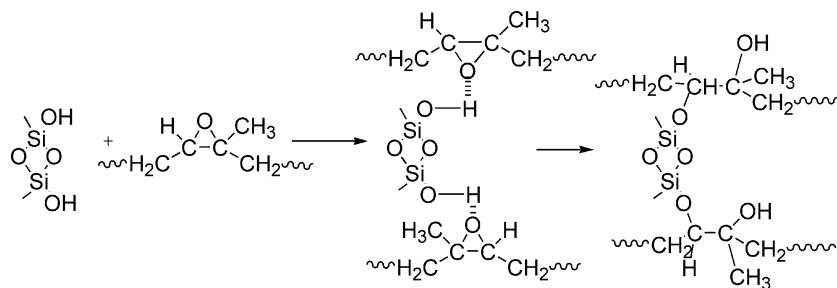


图 9 ENR 和 SiO_2 的结合机理

Figure 9 The mechanism of bonding between ENR and silica

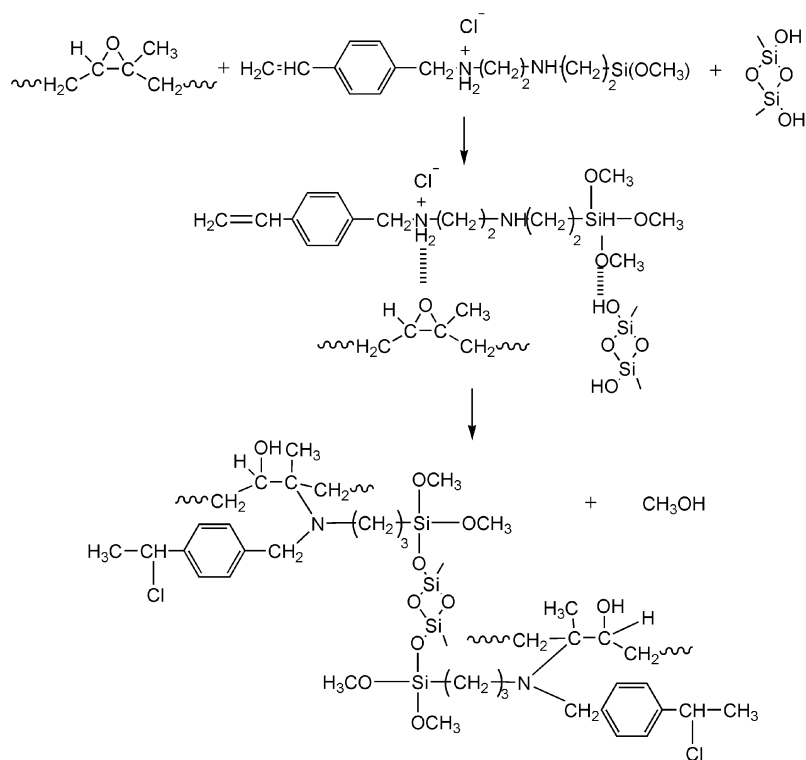


图 10 存在硅烷偶联 ENR 和 SiO_2 的结合机理

Figure 10 The mechanism of bonding between ENR and silica in the presence of the silane coupling agent

吴驰飞等^[45,46]基于白炭黑表面硅羟基与环氧基团的可反应性,提出一种利用环氧天然橡胶固态接枝白炭黑的新方法,制备出了一种新型高分散白炭黑,并以未改性白炭黑和环氧天然橡胶共混改性白炭黑两个增强体系为参比,研究接枝前、后白炭黑对增强 NR 复合材料性能的影响,结果表明接枝白炭黑在 NR 中具有良好的分散性并能明显改善对 NR 的增强效果;接枝于白炭黑表面上的环氧天然橡胶分子玻璃化转变向高温偏移,使该复合材料在常温下具备优异力学性能的同时也体现出了高动态滞后的特点。Poh^[47]研究发现 ENR 硫化的焦烧时间随 SiO_2 用量的增加而增加,这是因为 SiO_2 与 ENR 之间强的相互

作用降低了相邻双键的活性。

3 ENR 的硫化

ENR 可用硫黄硫化体系和过氧化物硫化体系硫化,研究发现,半有效硫化体系(Semi-EV)和有效硫化体系(EV)适用于 ENR^[48]。单独使用硫黄硫化,ENR 的硫化速度比 NR 快,这是因为孤立双键比连续的双键反应快^[49]。Poh^[50~57]对 ENR 硫化门尼焦烧时间(t_5)的影响因素进行了系统的研究。ENR 的 t_5 比马来西亚标胶(SMRL)短,环氧化程度越高,焦烧时间越短,这可能是因为环氧基团对相邻的双键有活化作用,这种活化作用随着环氧化程度的提高而变得更明显。ENR 的 t_5 随硬脂酸用量的增加而增加,硬脂酸的用量超过 6 份,ENR-50 的焦烧时间大于 ENR-25 大于 SMRL。酚类防老剂使 ENR 的 t_5 延长,而胺类防老剂使 t_5 变短。采用硫化硫化体系的硫化的 ENR 硫化胶的耐老化性能差,分析表明,这是由于硫化物在老化时热氧化分解产生含硫的酸,引起开环醚交联成酯,导致 ENR 硫化胶在老化时迅速变硬。

ENR 中环氧基团具有一定的反应活性,是进一步改性的活性点,能与氨基官能团化合物、硅氧烷等化合物反应,形成“自硫化共混物”。Pire 等^[58]研究表明 ENR/二元酸(DA)自交联共混物(如图 11 所示)具有良好的物理机械性能,与传统的 ENR/硫化(S)体系相比,ENR/DA 自交联共混物形成的碳碳共价键的化学稳定性更好,在相同的老化条件下,ENR/DA 共混物的耐老化性能优于传统的 ENR/S 共混物(如图 12 所示),解决了 ENR 硫化胶老化性能差的问题。

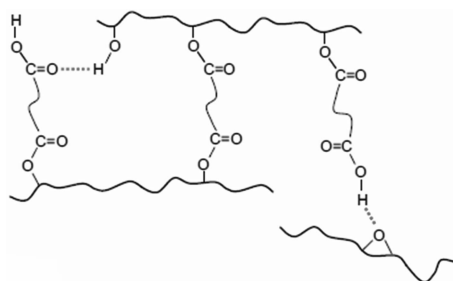


图 11 ENR/DA 共混物的结构

Figure 11 The structure of ENR/DA blends

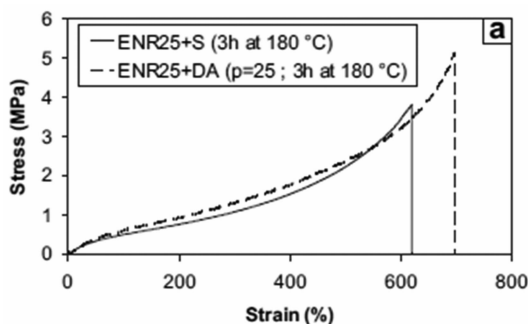


图 12 ENR/S 和 ENR/DA 共混物 180℃ 老化 3h 后的应力应变曲线

Figure 12 Strainstress measurements for 3h at 180℃ of ENR/S and ENR/DA

ENR 与羧基丁腈橡胶在高温条件下共混,由于羧基丁腈橡胶中的羧基与环氧基团反应,不添加硫化剂也能交联^[59],形成“自硫化共混物”。杨清芝^[60]等研究 ENR 和氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)共混物,在不加任何硫化剂的情况下,150℃模压也可以产生自硫化。在 ENR/CSM=50/50 的情况下交联密度最大,性能最好。马来酸酐和间苯撑双马来酸酐亚胺有增进 ENR/CSM 交联的作用。提高硫化温度或延长硫化时间均能促进 ENR/CSM 共混体的交联度,且无硫化返原现象。ENR 的环氧基还可与一些聚合物以各种方式如质子-受体型、偶极-偶极相互作用或是交联的形式相互作用^[61~63]。

4 ENR 在轮胎胶料中的应用

NR 具有较优异的综合性能,因而被广泛应用于制造各种类型的轮胎制品,但其抗湿滑性、气密性、耐油性等尚不够理想。通过环氧化反应改性 NR 分子链上的部分双键制备得到 ENR,保留有 NR 的基本结构和性能特点,能够与非极性橡胶产生相容和共硫化。ENR 在轮胎胶料中的应用研究主要集中在与 NR、SBR、NBR 等非极性橡胶的复合,以改善聚合物体系的动态性能,提高复合材料的耐气密性磨损、耐油性、抗湿滑性等。

轮胎生产企业非常重视 ENR 在汽车轮胎生产中的应用,日本 SUMITOMO 公司使用 ENR 制作轮胎胎面胶,滚动阻力降低 35%,湿抓着力明显提高^[1]。可检索到与 ENR 有关的专利共 253 项(其中包括 18 项中国专利),绝大部分都与 ENR 在轮胎的应用有关。许多专利都是日本企业(主要是 KAO 集团和 SUMITOMO 橡胶工业公司)在不同国家或机构大范围、重复申请的^[64~69]。

Wan^[70]等研究了不同环氧度的 ENR 及其并用胶的动态力学性能(如图 13 所示)。研究发现,环氧化程度越高,硫化胶在 0℃附近的 $\tan\delta$ 值越大,说明材料的抗湿滑性能越好,同样,在 60℃附近的 $\tan\delta$ 值也随环氧度的增大而上升,但上升的幅度相对于 0℃处则较小,可以看出,ENR-37.5 与 ENR-25/ENR-50 硫化胶的综合动态性能最优。贾德民等^[71,72]研究了 ENR/NR 并用共混物硫化胶的部分物理性能和动态特性。结果表明,随着 ENR 含量的增加,硫化胶的拉伸强度在一定范围内增大,硬度增加,压缩永久变形增大,同时,复合材料的耐热及疲劳生热性能有所下降。通过对二者复合体系相容性的分析,发现 ENR/NR 并用呈现宏观均相,微观分相的特点,动态特性的研究表明,复合材料在 0℃处的 $\tan\delta$ 值增大,而在 60℃附近处的 $\tan\delta$ 则减小,这预示着复合材料的抗湿滑性得到提高,而同时又减少了胶料的滚动阻力,符合高性能轮胎的开发要求。

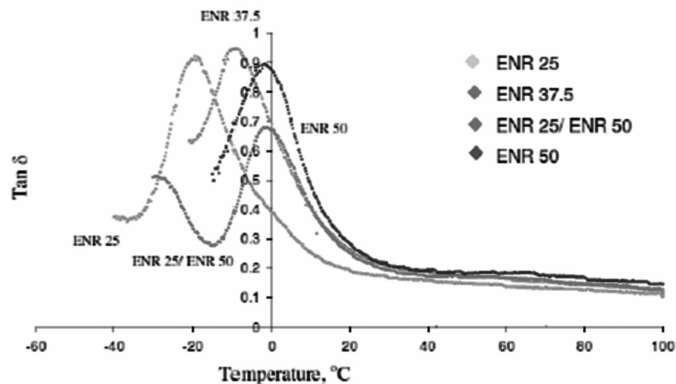


图 13 不同环氧度的 ENR 动态温度扫描曲线

Figure 13 $\tan\delta$ -Temperature curves of ENR with different epoxy degree

Ismail^[73]研究了 ENR-25 和 ENR-50 与标准马来西亚橡胶(SMR-L)共混胶的硫化和撕裂性能,随 ENR 质量分数的增加,共混胶的焦烧时间(t_5)和硫化时间(t_{90})均缩短,撕裂强度增强,但是老化后的撕裂强度随 ENR 质量分数的增加而变差。Pal^[74]等研究了 ENR 对 NR/SBR 并用的有机纳米复合填料的性能的影响,发现 ENR 与有机填料间形成很好的结合,致使整个材料的阻隔性能上升。同时,采用合适类型的炭黑补强,可以获得高耐磨、低压缩永久变形和高密度的复合材料。Ismail^[75]等对 ENR/CR 并用胶的性能做了研究,结果表明,在一定的配比范围内,复合材料的拉伸强度、硬度值均随着 ENR 含量的增加而上升,相对于 NR/CR 硫化胶,ENR 并用的力学性能提升的更加明显。

5 展望

国内外关于 ENR 的制备研究已有不少的报道,但仍存一些未突破的技术难点,例如如何精确的控制环氧化程度并抑制环氧基团开环副反应的发生等。而解决这些难点,需深入研究影响天然胶乳环氧化反应的重要因素,探明天然胶乳环氧化反应机理,揭示 ENR 环氧基团开环以及分子交联的本质,建立新的“低酸或无酸催化体系”,实现 ENR 的环氧化度的精确控制,建立准确测定环氧化程度的方法,获得性能优异的 ENR。

ENR 既保留有 NR 的结构和性能特点,能够与 NR、SBR、BR 等非极性橡胶产生部分相容和共硫化,又具有一定的极性和环氧基团的反应性,有利于提高橡胶对湿路面的抓着力(抗湿滑性),并能与白炭黑及无机填料表面产生较强的偶极、氢键甚至共价键作用,在当今能源危机时代,ENR 在高性能轮胎中的应用具有很好应用前景。

参考文献:

- [1] Cook S. Materials World, 2009, 17(10): 30~32.
- [2] Sévignon M. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2007, 60(3): 121~123.
- [3] 姚文斌. 轮胎工业, 2010, (06): 323~324.
- [4] Prilezhaev N. Polytechn Inst Warswa Ber, 1909, 42: 4811~4815.
- [5] Pummer R, Burkard P A. Chem Ges, 1922, 55: 3458~3472.
- [6] Bac Ng V, Mihailov M, Terlemezyan L. Eur Polym J, 1991, 27(6): 557~563.
- [7] Burfield D R, Lim K L, Law K S, Ng S. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 1661~1673.
- [8] Coomaramy A. Annual report Rubber Research Institute of Srilanke, 1981.
- [9] Gelling I R, Smith J F, editors. ProcInt Rubb Conf, 1979, Venice.
- [10] Tutorskii I A. Vyskomg Soedin, SerA, 1973, (15): 2282.
- [11] Rowx C. Comp Rend, 1984, 258: 5442.
- [12] Dreyfuss P, Kennedy J P. J Polym Sci, 1977, 60: 47.
- [13] 姚似玉, 黄素娟. 高分子材料与工程, 1994, (5): 66~70.
- [14] Ng S C, Gan L H. Eur Polym J, 1981, 17(11): 1073~1077.
- [15] Bradbury J H, Perera M C S. J. Appl Polym Sci, 1985, 30: 3347~3363.
- [16] 陈鹰. 胶乳工业, 1989, 2: 16.
- [17] Roy S, Bhattacharjee S, Gupta B R. J Appl Polym Sci, 1993, 49(3): 375~380.
- [18] Heping Y, Sidong L, Zheng P. J Therm Anal Calorim, 1999, 58(2): 293~299.
- [19] 余和平, 李思东, 彭政. 现代科学仪器, 1998, 5: 31~33.
- [20] 杨科珂, 孙红, 吴大诚. 四川大学学报(自然科学版), 1999, 36(1): 166~168.
- [21] 杨科珂, 李瑞霞, 吴大诚. 四川大学学报(自然科学版), 2001, 38(1): 82~86.
- [22] Tanrattanakul V, Wattanathai B, Tiangjunya A. J Appl Polym Sci, 2003, 90(1): 261~269.
- [23] Yu H P, Zeng Z Q, Lu G, Wang Q F. Eur Polym J, 2008, 44(2): 453~464.
- [24] Swern D. J Am Chem Soc, 1948, 70: 1235~1242.
- [25] Swern D, Billen G N, Scanlan J T. J Appl Polym Sci, 1946, 68(8): 1504~1507.
- [26] Shapilov O D. Kinet Catal, 1976, 17: 687.
- [27] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry New York: McGraw-Hill; 1979.
- [28] Gan L H, Ng S C. Eur Polym J, 1986, 22(7): 573~584.
- [29] Gelling I R. J Nat Rubber Res, 1991, 6(3): 184~205.
- [30] 余和平, 李思东. 橡胶工业, 1998, 45: 246~252.
- [31] Burfield D R, Gan SN. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1977, 15: 2725~2734.
- [32] Gelling I R, Porter M. Chemical modification of natural rubber, Natrua rubber science and technology, roberts A De, editor; Oxford university press; 1988.
- [33] Davey J E, Loadman M J R A. British Polym J. 1984, 16: 134.
- [34] Gelling I R. Rubber Chem Technol, 1985, 58(1): 86~97.
- [35] Burfield D R, Lim K L, Law K S, Ng S. Polymer, 1984, 25(7): 995~998.
- [36] 何灿忠, 彭政, 钟杰平, 罗勇悦, 汪月琼, 杨昌金. 高分子通报, 2011, (9): 77~82.
- [37] James Mark, Kia Ngai, William Graessley, Leo Mandelkern, Edward Samulski. Physical Properties of Polymers, 3rd Ed. Landon U. K. : Cambridge University, 2003.
- [38] 余和平, 李思东, 彭政. 弹性体, 1999, 9(3): 21~23.
- [39] 吴淑华, 涂学忠, 单东杰. 橡胶工业, 2002, 49(7): 428~433.
- [40] Manna A K, De P P, Tripathy D K, De S K; Peiffer D G. J Appl Polym Sci, 1999, 74(2): 389~398.
- [41] Bandopadhyay A, Sarkar M D, Bhowmick A K. J Mater Sci, 2005, 40(1): 53~62.
- [42] Manna A K, Bhattacharyya A K, De P P, Tripathy D K, De S K, Peiffer D G. Polymer, 1998, 39(26): 7113~7117.
- [43] Hashima S, Kawabata N, Kohjiya S. J Sol-Gel Sci Technol, 1995, 5(3): 211~218.

- [44] Cataldo F. *Macromol Mater Eng*, 2002, 287(5): 348~352.
- [45] 刘吉文, 许海燕, 吴驰飞. *高分子学报*, 2008, (2), 6.
- [46] Xu H, Liu J, Wu C J. *Macromol Sci Phys*, 2007, 46B(4), 693~703.
- [47] Poh B T, Tang W L. *J Appl Polym Sci*, 1995, 55(3): 537~542.
- [48] Baker C S L, Gelling I R, Newell R. *Rubber Chem Technol*, 1985, 58(1): 67~85.
- [49] Gelling I R, Morrison N J. *Rubber Chem Technol*, 1985, 58(2): 243~257.
- [50] Poh B T, Tan B K. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42(5): 1407~1416.
- [51] Poh B T, Te C S. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74(12): 2940~2906.
- [52] Poh B T, Te C S. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77(14): 3234~3238.
- [53] Poh B T, Tan E K. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82(6): 1352~1355.
- [54] Poh B T, Kwo H K. *J Appl Polym Sci*, 2007, 105(2): 680~684.
- [55] Poh B T, Lee P G, Chuah S C. *Express Polym Lett*, 2008, 2(6): 398~403.
- [56] Poh B T, Yong A T. *J Adhes*, 2009, 85(7): 435~446.
- [57] Poh B T, Chen M F, Ding B S. *J Appl Polym Sci*, 1996, 60(10): 1569~1574.
- [58] Pire M, Norvez S, Iliopoulos I, Le Rossignol B. *Polymer*, 2010, 51(25): 5903~5909.
- [59] Mukhopadhyay S K, Chaki T K, De S K. *J Mat Sci*. 1990, 25(9): 4027.
- [60] 杨清芝, 朱蕾, 张殿容. *特种橡胶制品*, 1994, 15(1): 1~5.
- [61] Alex R, De P P, K D S. *Polymer*, 1991, 32(14): 2546~2554.
- [62] Mukhopadhyay S K, De S K. *Polymer*, 1991, 32(7): 1223~1229.
- [63] Alex R, De P P, De S K. *Polymer*, 1991, 32(13): 2345~2350.
- [64] Asukai T, Kameda Y. JP 2010031111-A, 2010.
- [65] Azechi T. JP 2009091375-A, 2009.
- [66] Hirayama T, Wada T. USP2007299192-A1; EP1873197-A2; JP2008031435-A; CN101096432-A; EP1873197-A3, 2008.
- [67] Hochi K. WO2007132811-A1; JP2008156593-A; EP2019126-A1; US2009054550-A1; CN101443403-A, 2008.
- [68] 八木则子, 村冈清繁, CN200510053946. 5.
- [69] 平山智朗, 和田孝雄, 内田守, CN200610002542. 8.
- [70] Wan N Y, Chin K P, Mt Saad C S. *IOP Conf Series: Mater Sci Eng*, 2010, 11: 012004.
- [71] 赵旭升, 贾德民, 罗远芳. *橡胶工业*, 1999, 46(9): 524~526.
- [72] 王小萍, 韩莲, 贾德民. *橡胶工业*, 2007, 54(9): 547~550.
- [73] Ismail H, Poh B T, Tan K S, Moorthy M. *Polym Int*, 2003, 52(5): 685~691.
- [74] Pal K, Rajasekar R, Kang D J, Zhang Z X, Kim J K, Das C K. *Mater Des*, 2009, 30(10): 4035~4042.
- [75] Ismail H, Leong H C. *Polym Test*, 2001, 20(5): 509~516.

Research Progress on Epoxidized Natural Rubber

HE Can-zhong^{1,2}, PENG Zheng^{1*}, ZHONG Jie-ping³, LUO Yong-yue¹

(1. *Chinese Agricultural Ministry Key Laboratory of Tropical Agricultural Product Processing, Agricultural Product Processing Research Institute at Chinese Academy of Tropical Agriculture Science, Zhanjiang 524001, China*; 2. *College of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China*; 3. *College of Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China*)

Abstract: Natural rubber (NR) is an obvious renewable raw material synthesized by *Hevea brasiliensis*. Compared with synthetic rubbers, NR can better meet the nowadays sustainable development. The process of epoxidation modification of NR is a simple and economic way. The reaction can be carried out in the water phase. ENR poses excellent properties such as good compatibility, wet skid resistance, low rolling resistance, oil resistance and air tightness, etc. has great applied potential in tyre industry, adhesives and navel composites. The present paper reviews the recent progresses in the preparation and characterization of ENR Including its vulcanization, Silica reinforcement and its application in the tire industry. Meanwhile, the future research focuses of ENR are indentified.

Key words: Epoxidized Natural Rubber; Preparation; Characterization; Silica Reinforcement; Vulcanization; Application