

环氧化天然橡胶中环氧基团分布情况的研究

何灿忠^{1,2}, 彭 政^{1*}, 钟杰平³, 罗勇悦¹, 汪月琼¹, 杨昌金^{1,2}

(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 海南大学材料与化工学院, 海口 570000;
3 广东海洋大学理学院, 湛江 524001)

摘要: 通过在胶乳状态下原位生成过氧甲酸制备环氧化天然橡胶(ENR), 采用傅里叶变换红外光谱(FRIR)对环氧化天然橡胶的结构进行表征, 核磁共振谱仪(NMR)和差示扫描量热仪(DSC)对环氧基团的分布进行了研究, 结果表明, 过氧甲酸能迅速地渗透到橡胶粒子的内部, 使环氧基团分布在整个橡胶粒子上, 环氧基团在 ENR 分子链上是无规分布的。

关键词: 环氧化天然橡胶; 环氧基团; 分布

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, 既具有 NR 的基本结构和性能特点, 能够与天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶(BR)等非极性橡胶产生部分相容和共硫化^[1~3]; 又具有一定的极性和环氧基团的反应性, 能与白炭黑(SiO₂)产生强的相互作用力^[4], 与轮胎用的合成橡胶(如 SBR)不同的是, ENR 并不需要偶联剂的作用^[5~7]。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^[8]。

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, 但它无法满足当今对汽车轮胎良好的湿牵引的关键要求。而 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, 研究发现 ENR 具有良好的相容性^[9~11]、气密性^[12, 13]、耐油性^[14]、抗湿滑性和低的滚动阻力等^[15~19]特点。至今为止, 文献中很少有关于环氧基团在天然橡胶分子主链上的分布研究报道, 而环氧基团在天然橡胶分子主链上的分布对环氧化天然橡胶产品质量一致性和性能有很大的影响, 尤其在 ENR 的应用有着重要的意义。

本文通过原位生成过氧甲酸制备 ENR, 采用傅里叶变换红外光谱(FRIR)对 ENR 的结构进行表征, 核磁共振谱仪(NMR)和差示扫描量热仪(DSC)对环氧基团的分布进行了研究, 初步探索了 ENR 分子主链上环氧基团的分布情况。

1 实验部分

1.1 主要材料与试剂

天然胶乳(NRL): 广东省五一农厂生产(干胶含量 60%); 甲醛: 广州化学试剂(分析纯); 甲酸: 广东光华化学有限公司(分析纯); 过氧化氢: 广州化学试剂厂(分析纯); 聚氧乙烯月桂酸醚(A20): 国药化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器设备

傅里叶变换红外光谱仪 Magma-IR750 型(美国 Nicolet 公司); 差示扫描量热仪 Q100 型(美国 TA

收稿: 2011-01-22; 修回: 2011-03-21;

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 YWFZX 2010-12(N);

作者简介: 何灿忠(1983-), 在读博士生, 研究方向为天然橡胶改性及应用。E-mail: hecanzhong088@163.com;

*通讯联系人: E-mail: zhengpeng8@yahoo.com.

公司);核磁共振波谱仪 AV400 型(瑞士布鲁克公司)。

1.3 环氧化天然橡胶的制备

环氧化反应在 500mL 的三颈瓶中进行,首先用去离子水将 NRL 的浓度稀释到 30%,边搅拌边加入稳定剂稳定 2h 后,缓慢加入甲酸和过氧化氢,按所要求的反应时间保温至反应完成,以冷水浴使样品的温度降至室温,用氨水调节 pH 值至 8~9,便得到环氧化天然胶乳;将环氧化天然胶乳倾倒在干净的培养皿中,加入酒精使其凝固,然后用 0.1%的 Na_2CO_3 溶液浸泡 24h,再用去离子水清洗两遍后,移入 50℃的恒温干燥箱中干燥至恒重,得到环氧化天然橡胶。

1.4 表征方法

红外光谱测试(FTIR):将制备好的 ENR 胶乳均匀的涂覆在洁净的玻璃板上,于室温下干燥后,得到厚度 0.01~0.03mm、直径为 15mm 的薄膜。用 Nicolet 傅里叶红外光谱仪进行测试,分辨率为 4cm^{-1} ,扫描 48 次。

核磁共振波谱测试(^{13}C NMR):以氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷为内标,采用布鲁克 AV400 型核磁共振谱仪测定。

差示扫描量热测试(DSC):用 Q100 型 DSC 检测 ENR 样品在氮气气氛下的玻璃化转变温度(T_g)。氮气流速 $20\text{mL}/\text{min}$,样品(约 10mg)首先以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 100°C 后,保温 2min,然后用液氮骤冷至 -90°C ,保温 2min,以去除样品的热历史,再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 100°C 。

1.5 环氧化程度的测定方法

ENR 环氧化程度的测定可参考文献^[20]中的方法,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:

$$C_e = \frac{100k_1 A_2}{A_1 + k_1 A_2 + k_2 A_3}, C_d = \frac{C_e A_1}{k_1 A_2}, C_0 = 100 - C_e - C_d$$

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

式中, 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。

2 结果与讨论

2.1 环氧化天然橡胶的红外光谱分析

天然胶乳经过环氧化改性后,其红外光谱发生的明显的变化,如图 1 所示。随着 ENR 环氧化程度的提高,双键(图示 1-I)数目减少,反映在红外光谱中 835cm^{-1} 和 1660cm^{-1} 处的吸收强度相应的减弱。在 870cm^{-1} 处出现了新的强的吸收峰,这是环氧基团(图示 1-II)的反对称伸缩振动峰^[21],随着环氧化程度的提高,此峰的吸收强度相应的升高。在 3460cm^{-1} 出现一个新的吸收峰,可能是由于环氧化反应的过程中酸催化开环形成的二元醇(图示 1-III)和羟基酸(图示 1-IV)的结构。此外,随着环氧化程度的提高,在 1060cm^{-1} 处出现一个弱的吸收峰,此峰的吸收强度相应的增强,这可能是由于环氧化过程中发生二次开环副反应,形成的呋喃环结构(图示 1-V)的物质^[22]。

2.2 天然橡胶的环氧化过程中的反应

从 ENR 的红外光谱的分析结果表明,NR 分子链上发生环氧化反应的同时,存在环氧基团的二次开环副反应,开环产物的结构取决于反应条件及环氧化的程度。NR 进行环氧化的反应原理如图 2 所示。

ENR 环氧化程度低时,开环产物主要是二元醇和羟基酸,反应原理如图 3。

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^[16],反应原理如图 4。

2.3 环氧基团分布情况的分析

天然橡胶分子链上已被环氧化的异戊二烯单元(E)和未被环氧化的异戊二烯单元(C)的三元组合顺序存在以下八种可能^[23],如图 5 所示。

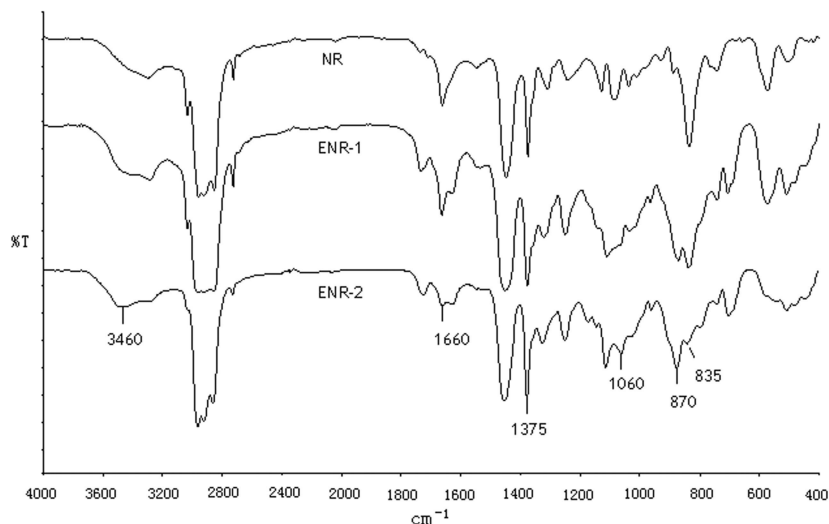
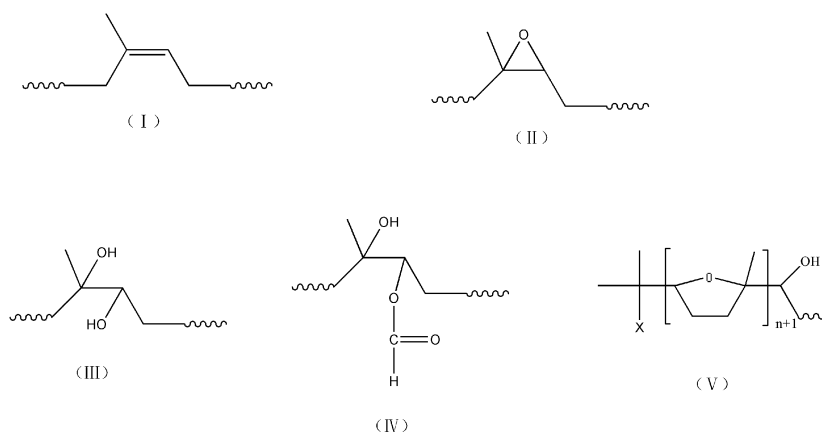


图 1 天然橡胶和环氧化天然橡胶(ENR-1: 30.7mol%; ENR-2: 53.8mol%)的红外光谱
Figure 1 The FTIR spectrum of NR and 30.7mol% epoxidized natural rubber(ENR-1) and 53.8mol% epoxidized natural rubber(ENR-2)



图示 1 ENR 红外光谱对应的结构示意图

Scheme 1 The structures associated with the FTIR spectrum of ENR

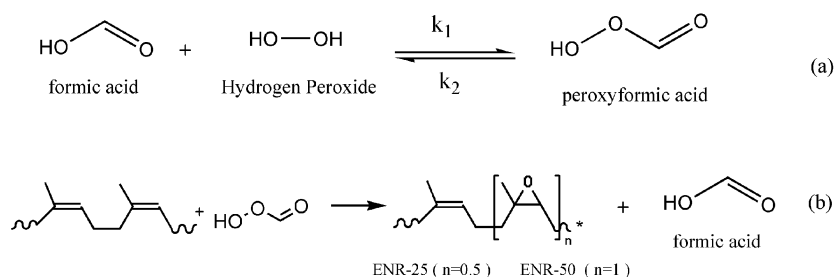


图 2 天然橡胶环氧化的两步连续反应

Figure 2 Two consecutive reactions of epoxidation of natural rubber

以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂, 采用布鲁克傅立叶变换核磁共振谱仪扫描, 得到 ENR 的 ^{13}C NMR 谱图的化学位移, 并对其做相应的标记如图 6, 环氧基团的化学位移在 64.5ppm, 烯烃的化学位移在 124.4ppm、125.0ppm 和 125.6ppm^[24]。从环氧基团和烯烃的化学位移及其分布, 可以看出环氧基团在 ENR 分子链上是无规分布的。

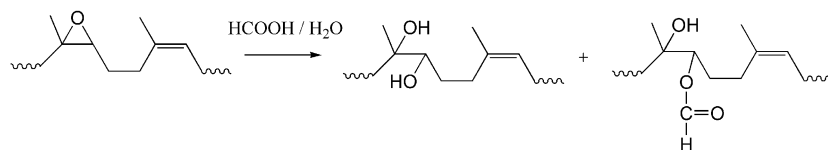


图 3 孤立环氧基团的二次开环反应

Figure 3 Secondary ring-opening of isolated epoxide groups

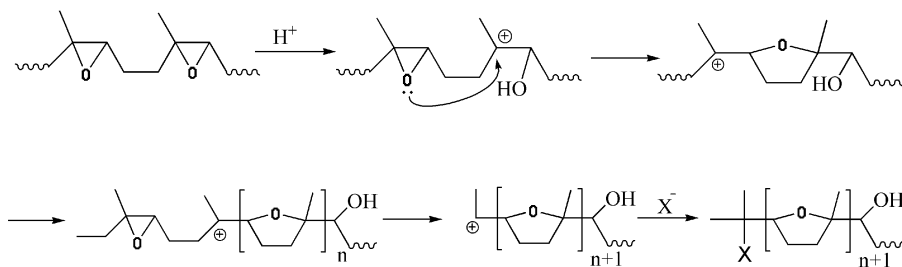


图 4 相邻环氧基团的开环反应

Figure 4 Ring-opening of adjacent epoxide groups

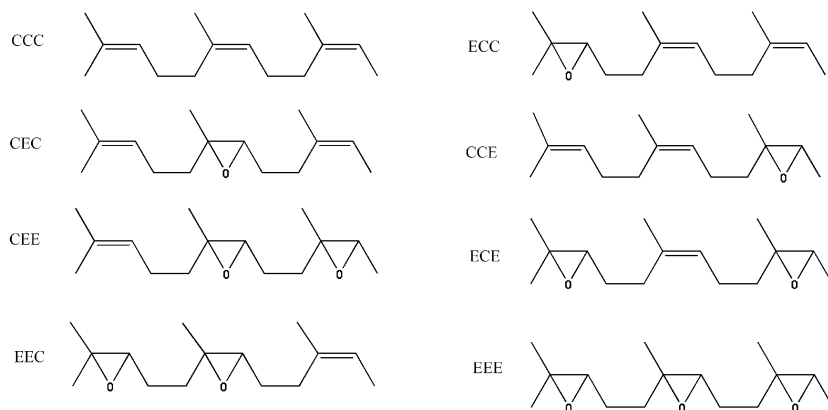


图 5 环氧化天然橡胶中已被环氧化的异戊二烯单元和未被环氧化的异戊二烯单元的八种可能三元组合序列

Figure 5 All triad sequences of epoxy isoprene units(E)and of unepoxy isoprene units (C)in partly epoxidized natural rubber

天然橡胶及不同环氧化程度 ENR 的 DSC 分析结果见图 7。可以看出, ENR 的玻璃化转变温度 T_g 随着环氧化程度的提高而升高, 这是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, 导致玻璃化转变温度急剧升高。

不同环氧化程度的 ENR 都只显示出一个玻璃化转变温度, 表明在天然橡胶粒子和天然橡胶分子链上的环氧化改性是较均匀的, 环氧基团在橡胶粒子和分子链上呈无规分布的。这同时也证明了, 过氧甲酸能迅速的渗透到橡胶粒子的内部, 使环氧化基团分布在整个橡胶粒子上。

3 结论

^{13}C NMR 波谱中 ENR 环氧基团和烯烃的化学位移是无规分布, 不同环氧化程度的 ENR 都只显示出一个玻璃化转变温度, 表明采用原位生成过氧甲酸制备的 ENR, 环氧基团在橡胶粒子和分子链上呈无规分布的, 天然橡胶粒子和天然橡胶分子链上的环氧化改性是较均匀的。

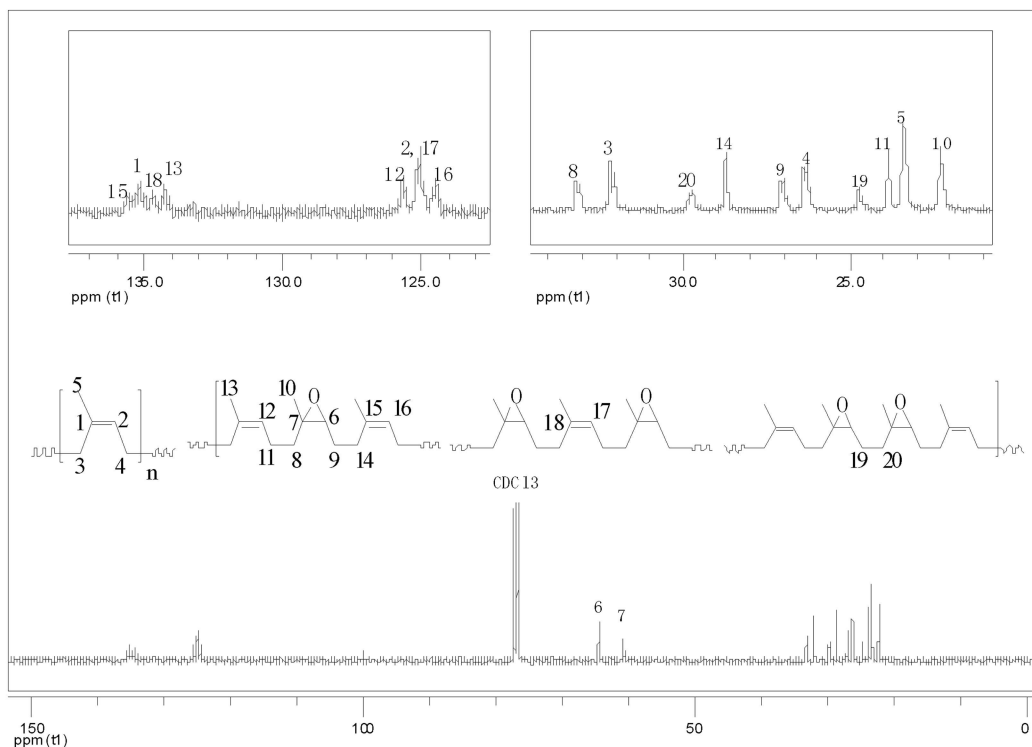
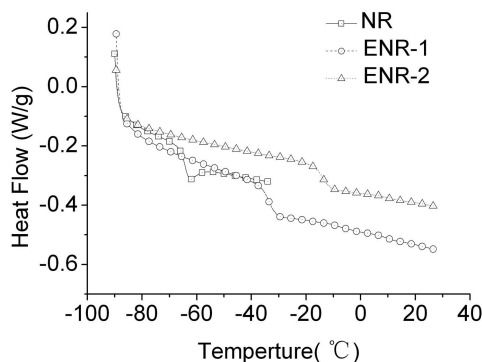
图 6 环氧化天然橡胶(30.7mol%)的 ^{13}C NMR 谱图Figure 6 The ^{13}C NMR spectrum of 30.7mol% epoxidized natural rubber in CDCl_3 

图 7 天然橡胶和环氧化天然橡胶(ENR-1: 30.7mol%; ENR-2: 53.8mol%)的玻璃化转变温度

Figure 7 The glass transition temperature(T_g) of NR and 30.7mol% epoxidized natural rubber(ENR-1) and 53.8mol% epoxidized natural rubber(ENR-2)

参考文献:

- [1] Ismail H, Poh B T, Tan K S, Moorthy M. Polym Bull, 2003; 50(1-2): 115.
- [2] Ratnam C T. Macromol Mater Eng, 2001; 286(7): 429.
- [3] Ibrahim A, Dahlan M. Prog Polym Sci, 1998; 23(4): 665.
- [4] Yokohama Rubber Co Ltd assignee. patent JP2000096028-A, 2000.
- [5] Cataldo F. Macromol Mater Eng, 2002; 287(5): 348.
- [6] Xu H Y, Liu J W, Fang L, Wu C F. J Macromol Sci B, 2007; 46(4): 693.
- [7] Cook S. Materials World, 2009; 17(10): 30.
- [8] Noriman N Z, Ismail H, Rashid A A. Polymer Testing, 2010; 29(2): 200.
- [9] Mohanty S, Nando G B, Vijayan K. Polymer, 1996; 37(24): 5387.
- [10] Teh P L, Ishak Z A M, Hashim A S, Karger-Kocsis J, Ishiaku U S. Eur Polym J, 2004; 40(11): 2513.

- [11] Hirthammer M, Scheffler I. *Plast Rubber Int* 1987; 12(6): 22.
- [12] Hirayama T, Wada T, Uchida M, Tomita T. EP1798257-A1; US 2007137753-A1; JP2007197674-A; CN100999592-A; EP1798257-B1. 2007.
- [13] Tanrattanakul V, Wattanathai B, Tiangjunya A, Muhamud P. *J Appl Polym Sci*, 2003; 90(1): 261.
- [14] Baker C S L, Gelling I R, Wallace I R. *Elastomerics*, 1989; 121(8): 25.
- [15] Gelling I. R. *J Nat Rubber Res*, 1991; 6(3): 184.
- [16] Hattori T, Minagawa Y, Yagi N, Ichikawa N, Mizuno Y, Wada T. JP2006124504-A. 2006.
- [17] Inoue S, Terakawa K. JP2010084077-A. 2010.
- [18] Kojima Y, Wada T, Hirayama T, JP2008013650-A. 2008.
- [19] Yu H P, Zeng Z Q, Lu G, Wang Q F. *Eur Polym J*, 2008; 44(2): 453.
- [20] Gelling I R. *Rubber Chem Technol*, 1985; 58(1): 86.
- [21] Gan L H, Ng S C. *Eur Polym J*, 1986; 22(7): 573.
- [22] Bradbury J H, Perera M C S. *J App Polym Sci* 1985; 30: 3347.
- [23] Burfield D R, Lim K L, Law K S, Ng S. *Polymer* 1984; 25(7): 995.

Study on the Distribution of the Epoxide Groups of Epoxidized Natural Rubber

HE Can-zhong^{1,2}, PENG Zheng^{1*}, ZHONG Jie-ping³, LUO Yong-yue¹,
WANG Yue-qiong¹, YANG Chang-jin^{1,2}

(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: In the present paper, epoxidized natural rubber (ENR) was developed with in-situ formed performic acid. The structure of ENR was characterized by FTIR, and the distribution of the epoxide groups of ENR was studied by ¹³C NMR spectra and DSC. The results showed that performic acid was able to penetrate the latex droplet and effect epoxidation evenly throughout the droplet. The epoxide groups were random distributed in the molecular chain of epoxidized natural rubber.

Key words: Epoxidized natural rubber; Epoxide groups; Distribution