

# 相容剂在三元乙丙橡胶/聚酰胺 共混物中的应用

张祥福 张隐西 郑海欧 朱玉堂

(上海交通大学高分子材料研究所,200240)

## 摘 要

以马来酸酐(MA)接枝三元乙丙橡胶(EPDM)(引发剂为一种橡胶促进剂)作为 EPDM/聚酰胺(PA)共混物的相容剂。研究了相容剂接枝条件及用量、PA 用量对共混物力学性能和耐溶剂性能的影响。当相容剂用量为 EPDM 的 14%(重量比)时,共混物的拉伸强度从 4MPa 提高到 12MPa,随相容剂用量的进一步增加,共混物的拉伸性能和耐溶剂性能得到进一步改善。DSC 分析表明,共混物是明显的多相体系,但通过抽提试验发现有 EPDM-g-MA/PA 接枝物生成,而且从扫描电镜照片上可以明显看到加入相容剂后共混物中 PA 相粒子明显减小,说明 PA 和 EPDM 的工艺相容性得到大大改善。

**关键词:** 增容剂,聚酰胺,三元乙丙橡胶,共混物

## 1 前言

聚酰胺(PA)和三元乙丙橡胶(EPDM)由于极性相差悬殊,两者的相容性相差很大,得到的共混物性能很差。通常采用的方法是加入相容剂,过去在 EPDM/PA 共混物中主要加入一种过氧化物引发接枝马来酸酐(MA)的乙丙橡胶,取得了比较好的效果<sup>[1~4]</sup>。我们采用一种橡胶促进剂作为三元乙丙橡胶接枝马来酸酐的引发剂,接枝物直接用作 EPDM/PA 共混物的相容剂,大大改善了共混物的力学性能和耐溶剂性能,取得了比较满意的结果。

## 2 实验

### 2.1 主要原材料

EPDM(EP35),日本 JSR 公司产品;PA(1010/66/6=7/2/1),上海赛璐珞厂产品;其它助剂均为橡胶工业常用试剂。

### 2.2 试样制备

①相容剂 EPDM-g-MA 的制备。将引发剂和 MA 与 EPDM 混炼均匀,然后在上海轻机模具厂生产的 XSS-300 转矩流变仪上进行接枝反应,反应温度 200℃,转速 64r/min,5min 后出料待用。

②EPDM/PA/EPDM-g-MA 共混料的制备。在 XSS-300 转矩流变仪上,先加入 EPDM 和 EPDM-g-MA,约 1min 后再加入 PA,6min 后出料待用,混合温度 160℃,转子转速 64r/min。

③试片压制。将各种配合剂与上述共混料混合均匀,然后出片硫化,硫化条件 160℃×30min。

### 2.3 力学性能测试

共混物的拉伸强度、100%定伸应力、扯断伸长率和扯断永久变形按 GB 527-83 在 DXLL-2500 型电子拉力机(上海化机四厂产品)上进行测试,邵尔硬度在 XY-1 型硬度计上按 GB 531-83 进行测定。

### 2.4 耐溶剂性能测试

将硫化好的试片裁成 10×10mm,准确称重,甲苯作为溶剂抽提 24h,取出后用滤纸轻轻拭干试样表面,再放入预先称重的磨口称量瓶中准确称重,从而可以计算出质量变化百分率( $W_t\%$ ):

$$W_t\% = \frac{\text{浸泡后试样质量} - \text{浸泡前试样质量}}{\text{浸泡前试样质量}} \times 100$$

### 2.5 DSC 分析

称取约10mg试样,用美国DuPont公司DuPont 1090DSC热分析仪进行测试,升温速度20℃/min,气氛为氮气。

## 2.6 SEM分析

将硫化后的试片在液氮中脆断,真空喷涂金,在TSM-2型扫描电镜上观察断面形态。

## 3 结果与讨论

### 3.1 相容剂的选择

EPDM和PA是典型的不相容体系,只有找到合适的相容剂,才可望得到有价值的实用材料。我们曾选用几种商品聚合物(其极性介于两者之间)作为相容剂,如氯丁橡胶(CR),氯磺化聚乙烯(CSM),环氧化天然橡胶(ENR),丁腈橡胶(NBR-18, NBR-26)等,结果发现,只有NBR-18有一定相容效果,得到的试片外观较好;进一步研究发现EPDM-g-MA具有明显的相容效果,表现在含EPDM-g-MA的EPDM/PA共混物的拉伸强度为12MPa,而含NBR-18的拉伸强度为8MPa。

### 3.2 EPDM-g-MA接枝条件的研究

#### 3.2.1 MA用量的影响

MA用量大小直接影响到接枝物中MA接枝量的多少,从而影响到相容效果。由图1

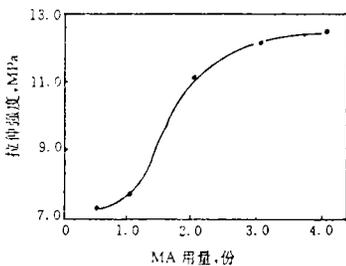


图1 MA用量对EPDM/PA共混物拉伸强度的影响  
(配比:EPDM 86,PA 40,相容剂 14;图3.4同)

可见,MA用量在2份以上时,相容效果比较好。

#### 3.2.2 接枝反应时间的影响

图2是典型的EPDM接枝MA的扭矩-时间曲线。由图可见,EPDM在引发剂存在下接枝MA的反应在扭矩-时间曲线上出现明显的峰值,说明发生了交联反应,前文的抽提试验已证明接枝物中含有凝胶。<sup>[5]</sup>我们选择几个有代表性的密炼时间,以不同密炼时间下得到的EPDM-g-MA作为EPDM/PA共混物的相容剂,其拉伸强度随密炼时间的变化情况见图3。

由图3可见,密炼时间为3min,由于MA尚未接枝到EPDM分子链上达不到相

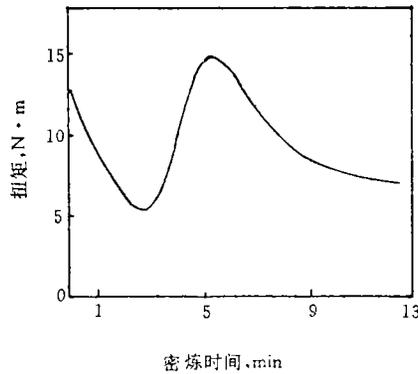


图2 EPDM-g-MA接枝反应的扭矩-时间曲线

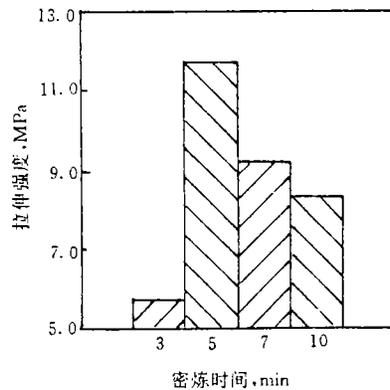


图3 密炼时间与拉伸强度的关系

容效果;而密炼时间过长,由于大分子交联键断裂(其原因见前文[5]),其相容效果变差。采用密炼时间为5min是比较适宜的,也就是扭矩-时间曲线上出现峰值的时间。

### 3.2.3 接枝反应温度的影响

由图4可见,密炼温度为200℃得到的

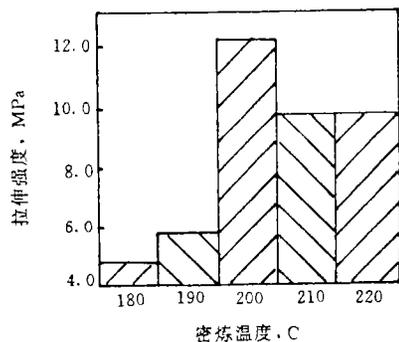


图4 密炼温度与拉伸强度的关系

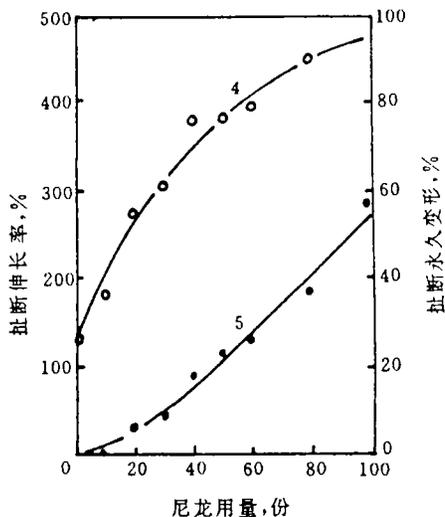
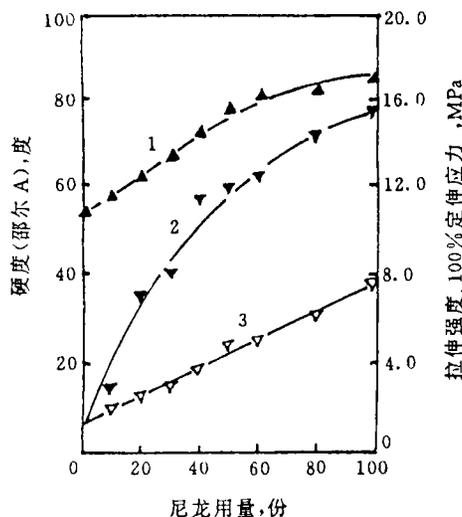


图5 PA用量对EPDM/PA共混物力学性能的影响

(配比 EPDM 86, EPDM-g-MA 14, PA用量见图)

1—硬度;2—拉伸强度;3—100%定伸应力;

4—扯断伸长率;5—扯断永久变形;

共混物性能的影响。由图可见,EPDM-g-MA从0增加到20份,拉伸强度从4MPa提高到12MPa,而其用量在20~80份的较大范围

内,拉伸强度变化不大,当其用量增加至80份以上时,即以接枝物为主要成份,拉伸强度又继续增加。扯断伸长率在整个配比范围内

## 3.3 配方因素的影响

### 3.3.1 聚酰胺用量的影响

在本课题中我们是以PA增强EPDM为主要目的,因此固定EPDM(含相容剂)用量为100份,然后改变PA用量,实验结果见图5、6。

由图5可见,随PA用量增加,共混物的硬度、拉伸强度、定伸应力、扯断伸长率和扯断永久变形均增大,即表现为塑料特征增加。PA作为EPDM的补强剂,其用量要到40份时才有比较明显的效果,此时扯断伸长率比较大,扯断永久变形也在可接受的范围内。

由图6可见,由于极性聚酰胺树脂的加入,EPDM的耐溶剂性能得到改善,而且随PA用量增加,耐溶剂性能得到进一步改善。

### 3.3.2 EPDM-g-MA用量的影响

图7列有EPDM-g-MA对EPDM/PA

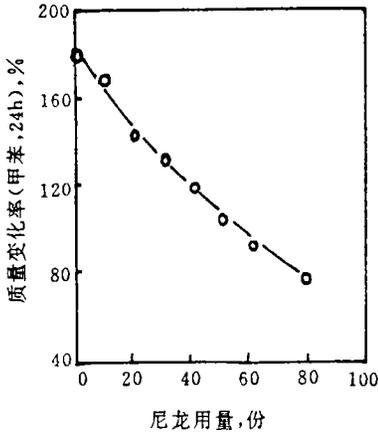
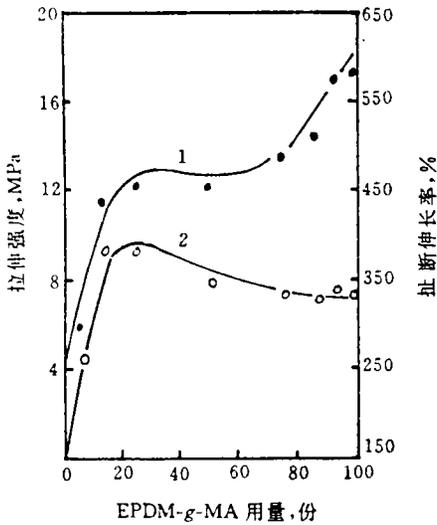


图6 PA用量对EPDM/PA共混物耐溶剂性能的影响  
(配比同图5)



出现一极大值,这可能与EPDM-g-MA本身含有一部分凝胶有关,因为我们始终保持每100份橡胶的硫化剂用量不变,这样当EPDM-g-MA用量较大时,就有交联过度的可能。值得注意的是扯断永久变形在EPDM-g-MA用量从0增加到20份,其值从5%增加到19%,这主要与EPDM-g-MA增加了EPDM和PA之间的界面作用有关,正因为这样,增加EPDM-g-MA用量,共混物的耐溶剂性能也得到改善。

3.4 DSC 分析

图8是EPDM/EPDM-g-MA/PA(86/14/40)三元共混物的DSC曲线。由图可见,共混物是典型的不相容体系,出现的两个玻

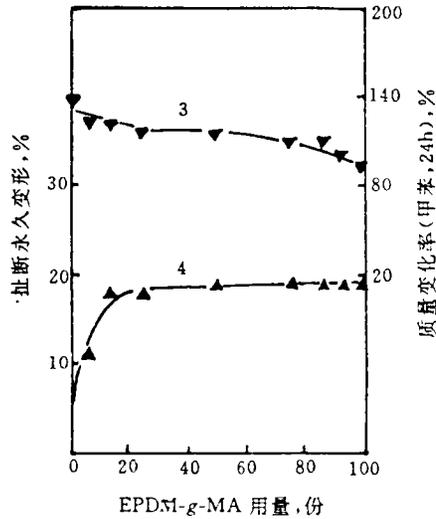


图7 EPDM-g-MA用量对EPDM/PA共混物性能的影响  
(配比:EPDM+EPDM-g-MA 100,PA 40)

1—拉伸强度;2—扯断伸长率;3—质量变化率;4—扯断永久变形

璃化转变温度(-46℃和46.4℃)分别对应于EPDM和PA的玻璃化转变温度,曲线上143℃是PA的熔点,计算结果发现共混物中PA的结晶熔融热(36.4J/g)明显低于纯PA的熔融热(66.4J/g)(见表1),而且熔点随EPDM-g-MA用量增加向高温方向移动。其原因有待进一步分析。

3.5 SEM 分析

将不同EPDM-g-MA用量的EPDM/EPDM-g-MA/PA三元共混物作扫描电镜照片(图略)。可观察到,未加EPDM-g-MA的共混物,由于相容性太差,PA相粒子很大,加入少量的EPDM-g-MA,PA相粒子明显减小,当采用全部接枝物EPDM-g-MA与

PA 共混,已经看不到明显的 PA 相粒子,说明两者的工艺相容性很好,这是力学性能和耐溶剂性能得到改善的主要原因。

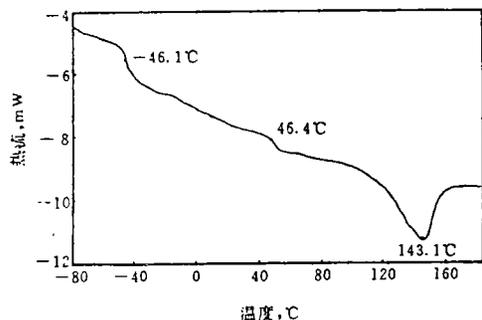


图8 EPDM/EPDM-g-MA/PA(86/14/40)共混物的DSC曲线(N<sub>2</sub>)

表1 共混物中PA的熔点和熔融热

EPDM/EPDM-g-MA/PA 配比	熔点, °C	熔融热, J/g
0/0/100	138.9	66.4
86/14/40	143.1	36.4
0/100/40	145.5	33.6

### 3.6 关于EPDM-g-MA的相容效果

由前面的实验结果可以看到,EPDM-g-MA的加入显著改善了EPDM/PA共混物的强伸性能和耐溶剂性能。从电镜照片上看到塑料相粒子明显减小,以上实验事实均说明在EPDM/PA共混物中EPDM-g-MA是一种有效的相容剂。

一般认为,除了EPDM-g-MA极性介于EPDM和PA之间外,还有一个重要原因就是EPDM上接枝的MA可能与PA中的胺基及酰胺基发生化学键合,从而加强了EPDM和PA的界面相互作用。为了证实EPDM-g-MA确实与PA发生了上述反应,生成了EPDM-g-MA/PA接枝共聚物,我们采用环己烷作溶剂,研究了未硫化共混物的耐溶剂性能,其实验结果见表2。

由表2可见,PA本身不能被环己烷抽

出,而EPDM则能完全被抽出。但在EPDM-g-MA/PA共混物中在扣除PA的量和EPDM-g-MA中本身凝胶以后,仍有一部分额外的组分(77.9-70.2=7.7)无法被抽出,我们认为这部分就是上述接枝物(EPDM-g-MA-PA),因为EPDM被接枝到PA上而无法被抽出。

表2 环己烷抽提试验结果

组成	纯EPDM	纯PA	EPDM-g-MA	EPDM-g-MA/PA (100/40)
抽提前重量	100	100	100	100
抽提后理论质量	0	100	/	70.2 <sup>①</sup>
抽提后实际重量	0	100	61.3	77.9

①已扣除不能被抽出的PA和EPDM-g-MA。

另外还有一个原因是EPDM-g-MA中的乙丙橡胶主链可以与EPDM发生共交联,从而加强了PA和EPDM相之间的界面作用。

## 4 结论

采用适当接枝条件而生成的EPDM-g-MA是EPDM/PA共混物有效的相容剂,可显著改善共混物的强伸性能和耐溶剂性能。DSC分析表明,共混物仍为明显的多相体系,但PA相结晶度和熔点的变化以及电镜照片上PA相粒子的减小,均说明EPDM-g-MA改善了EPDM和PA之间的界面相互作用。

## 参 考 文 献

- [1] 高分子化学(日),25,107(1968).
- [2] J. Polym. Sci. (Polym. Lett. Ed.),20,481(1982).
- [3] JP 55-57,276.
- [4] JP 57-58,453.
- [5] 韩淑玉、张祥福等,特种橡胶制品,[2],5(1991).
- [6] David F. Lawson et al., J. Appl. Polym. Sci., 39, 2337(1990).

(收稿日期:1993-04-09)。

## Application of Compatibiliser in EPDM/Polyamide Blends

Zhang Xiangfu, Zhang Yinxi, Zheng Haiou and Zhu Yutang

(Shanghai Jiaotong University, Shanghai)

### Abstract

By the initiation of a rubber accelerator, grafting of maleic anhydride (MA) onto EPDM was accomplished to form a copolymer which serves as a compatibiliser for EPDM/polyamide (PA) blends. The MA grafting reactions on EPDM were carried out under various experimental conditions. It is shown that as the amount of EPDM-g-MA increases from 0 to 14 wt% based on total rubber, the tensile strength increases from 4MPa to 12MPa and solvent resistance is greatly improved too. SEM photos indicate that the polyamide particles in EPDM/EPDM-g-MA/PA blends are much smaller than that in EPDM/PA blends. Differential scanning calorimetry (DSC) measurement shows that EPDM/EPDM-g-MA/PA blends have two glass transition temperatures,  $-45.2^{\circ}\text{C}$  and  $48^{\circ}\text{C}$ , corresponding to the  $T_g$  of EPDM and PA. Therefore the EPDM/EPDM-g-MA/PA vulcanisates are multiphase systems.

**Keywords:** compatibiliser; EPDM; polyamide; blend.

(上接第 53 页)

可进一步改进 CR 的各种性能;②探索了 CR 在胶带、胶辊、胶布、胶板以及对其它合成材料改性等领域的应用;开发了液态 CR, 化学改性 CR, CR 胶乳及泡沫的应用;③开发了 CR/短纤维复合物在减震、摩擦、导电、导热材料领域及作为橡胶改性剂的应用。

### 参 考 文 献

- [1] Lohwasser, H., Gummi Fasern Kunstst., 44[6], 329(1991).
- [2] Yoon Jeong Sik, et al., Komukakhoechi, 26[2], 115(1991).
- [3] Кабалкин, С. Ю., и др., Кауч. и Резин., [10], 17(1990).
- [4] Chaki, T. K., et al. Kautsch. Gummi Kunstst., 43(5), 498(1990).
- [5] Buolruegeac, P., et al., Polym. Degrad. Stab., 33(3), 377(1991).
- [6] Yamamoto, N., et al. 日本ゴム協会志., 64[1], 48(1991).
- [7] 特开 平 03 200850(1991).
- [8] Clough, R. L., et al., Polym. Degrad. Stab., 30(3), 309(1990).
- [9] Bengtsson, P., et al., Plast. Rub. Compos. Proc. Appl. 15[4], 257(1991).
- [10] Риндольский, Ю., и др., J. Membr. Sci., 55[3], 239(1991).
- [11] 特开 平 03 39337(1991).
- [12] 特开 平 03 167046(1991).
- [13] 特开 平 03 147914(1991).
- [14] EP 448112(1991).
- [15] Gummi Fasern Kunstst., 44[12], 668(1991).
- [16] Ibarra, L., et al., J. Appl. Polym. Sci. 43(10), 1805(1991).
- [17] Jana, P. B., et al., Plast. Rub. Compos. Proc. Appl., 17[1], 43(1991).
- [18] Outzs, L. L., Gummi Faser Kunstst., 44[5], 226, 232(1991).
- [19] 特开 平 04 129722(1992).
- [20] 特开 平 04 169225(1992).
- [21] 特开 平 02 302452(1990).

(收稿日期:1993-08-31)