

反式聚异戊二烯橡胶/NBR 并用胶性能的研究

李学锋, 邴华兴, 彭少贤

(湖北工学院 化工系, 湖北 武汉 430068)

摘要: 研究了反式聚异戊二烯橡胶(TPI)/NBR 并用胶的耐油性能和力学性能, 以及用 TPI-接枝-甲基丙烯酸甲酯(TPI-g-MMA)对并用胶进行的相容改性。研究表明, TPI/NBR 并用胶耐油性能很好, 但力学性能较差; TPI-g-MMA 可明显改善 TPI 和 NBR 两相之间的相容性; 加入 TPI-g-MMA 相容的 TPI/NBR 并用胶保持了很好的耐油性能, 且力学性能明显改善。

关键词: 反式聚异戊二烯橡胶; NBR; 接枝共聚物; 相容剂; 共混

中图分类号: T Q332.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2000)03-0138-07

近些年来, 随着我国橡胶工业的不断发展, 对橡胶的需求日益增加, 使橡胶, 特别是 NR 资源一度十分紧张。世界上的其它许多国家也都面临着同样的问题, 如美国国会就曾通过相关的法令^[1] 促进该国国内对其它含烃类资源植物的种植、开发和利用, 减小对进口 NR 的依赖程度。因此, 如何从更多的含烃类植物中提取天然高分子材料再度引起人们的极大重视。

杜仲树是我国特有的一种经济作物, 生长分布在我国 16 个省区^[2]。杜仲树中含有丰富的杜仲橡胶。红外光谱研究表明^[3], 天然杜仲橡胶的主要成分为反式聚异戊二烯橡胶(TPI), TPI 是 NR 的同分异构体。与 NR 不同, TPI 在常温下具有结晶性, 为硬质材料, 因而限制了它在橡胶领域中的应用。

80 年代后期, 我国率先发现了能将 TPI 硫化为弹性体的硫化体系^[4]。中科院化学所还针对 TPI/BR 并用体系进行了研究^[5], 发现其某些性能还优于 NR, 并对国内杜仲橡胶的种植、加工、研究和综合利用提出了许多设想。但总的来说, 对这种天然高分子材料的研究和应用还刚刚起步。

由于 NBR 耐油性突出, 耐热性能、力学性能和工艺性能均良好, 且价格低廉, 因此试将其与 TPI 并用, 以期能改善 TPI 的性能。本工作

对 TPI/NBR 并用体系进行了性能考察及改性相容的研究。

1 实验

1.1 主要原材料

TPI, 实验室制备^[6]; NBR, 牌号 N41C45, 丙烯腈质量分数 0.41, 英国 BP 化学公司产品; 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 分析纯, 湖北大学化工厂产品。

1.2 主要仪器与设备

X(S)K-160×320 型开放式双辊炼胶机, 无锡第一橡胶机械厂产品; SL-45 型压力成型机, 上海第一橡胶机械厂产品; XL-100A 型拉力试验机, 广州实验仪器厂产品; 4010 型红外分光光度计, 上海分析仪器总厂产品; ION SPUTTER JFC-1100 型断面分析溅射仪, 日本 JEOL 产品; SCANNING MICROSCOPE JSM-35C 型扫描电子显微镜, 加速电压 25 kV, 日本 JEOL 产品。

1.3 试样制备

(1) TPI-接枝-甲基丙烯酸甲酯共聚物(TPI-g-MMA)的制备

将 10 g 的 TPI 和 200 mL 苯装入带有电动搅拌装置的四口烧瓶(恒温 60 °C), 搅拌约 40 min, 使 TPI 完全溶解, 然后加入 120 mL 的 MMA 单体, 反应在氮气保护下进行, 5 min 后加入 2.50 g·L⁻¹ 的过氧化苯甲酰(BPO)的苯溶液 50 mL, 反应 260 min 后用乙醇沉淀, 离心

分离出下层白色沉淀。将白色沉淀于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空中干燥至质量恒定,再用丙酮连续萃取产物 48 h 以除去均聚物,分离出接枝物真空干燥至质量恒定,得到产物为 TPI-g-MMA。

(2) TPI/NBR 并用胶

NBR 在开炼机上于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加入硫黄和橡胶配合剂制成母炼胶;TPI 在开炼机上于 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加入硫黄及配合剂制成母炼胶;两种母炼胶(有时还包括 TPI-g-MMA)在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下混炼均匀后,在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 30\text{ min}$,压力 10 MPa 。

1.4 性能测试

(1)力学性能均按相应国家标准进行测试。

(2)耐油性能。裁好的试样在 200[#] 溶剂汽油中浸泡 72 h,取出擦干后,测量质量、拉伸强度和扯断伸长率的变化率。

(3)红外光谱分析。将裁成小块的试样溶解在四氯化碳溶剂中,将溶液置于玻璃板上摊膜($0.010\sim 0.015\text{ mm}$)。

(4)扫描电子显微镜(SEM)分析。将试样拉伸断面缺口部分切下,真空溅射镀金后用 SEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 TPI/NBR 并用胶的耐油性能

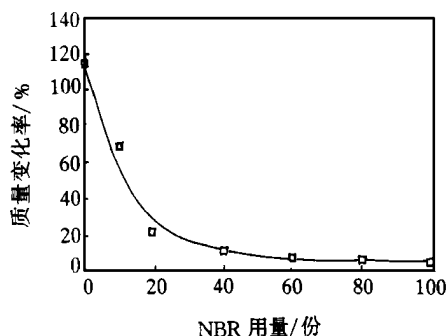
图 1 所示为 TPI/NBR 并用胶耐油性能试验结果。

由图 1 可见,仅加入 10 份 NBR,就会使并用胶在溶剂油中浸泡后的质量变化率、扯断伸长率变化率和拉伸强度变化率下降许多,即耐油性大大提高。在 TPI/NBR 两组分并用比为 40/60 时,并用胶各项耐油性指标均达到最佳水平,扯断伸长率变化率与拉伸强度变化率比纯 NBR 还低好几倍,表现出优异的耐油性。

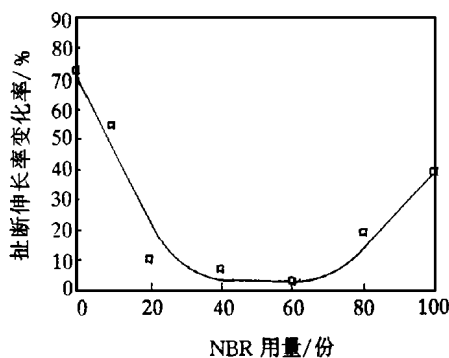
2.2 TPI/NBR 并用胶的力学性能

NBR 的拉伸强度比 TPI 高,两者的扯断伸长率相差不多。TPI/NBR 并用胶的力学性能测试结果如图 2 所示。

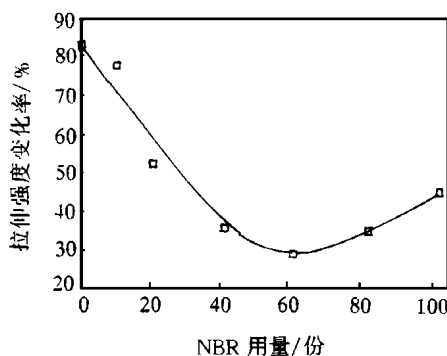
由图 2(a)可见,在 TPI 中加入少量(低于 10 份)NBR,稍有补强作用,但随着 NBR 加入



(a)



(b)



(c)

图 1 TPI/NBR 并用胶的耐油性能

量的增大,拉伸强度却下降了,并在 NBR 用量为 60 份时达到最小值。由图 2(b)可见, TPI/NBR 并用胶的扯断伸长率下降很快,也在 NBR 用量为 60 份时达到最小值。这是由于 NBR 丙烯腈含量较高、极性很强,而 TPI 为非极性橡胶,这两种极性不同的橡胶相容性较差,尤其是在两组分用量比较接近的时候,力学性能的下降便更为明显。

2.3 TPI-g-MMA 的相容作用

由前面的分析可知, NBR 与 TPI 较差的

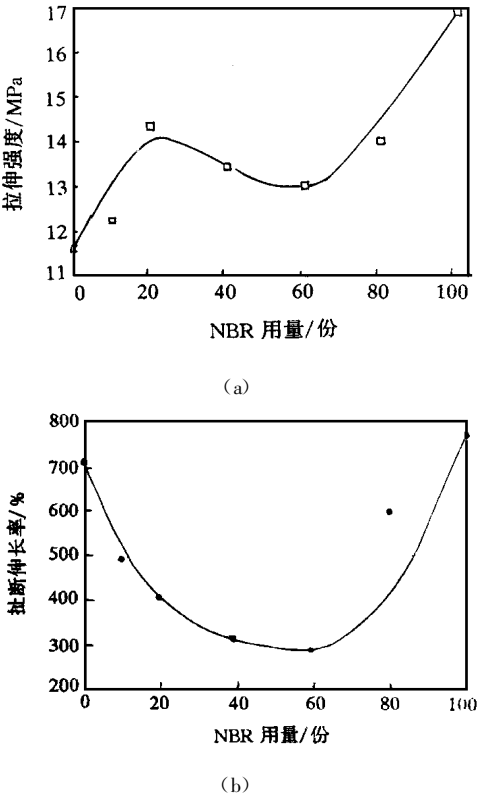


图2 TPI/NBR并用胶的力学性能

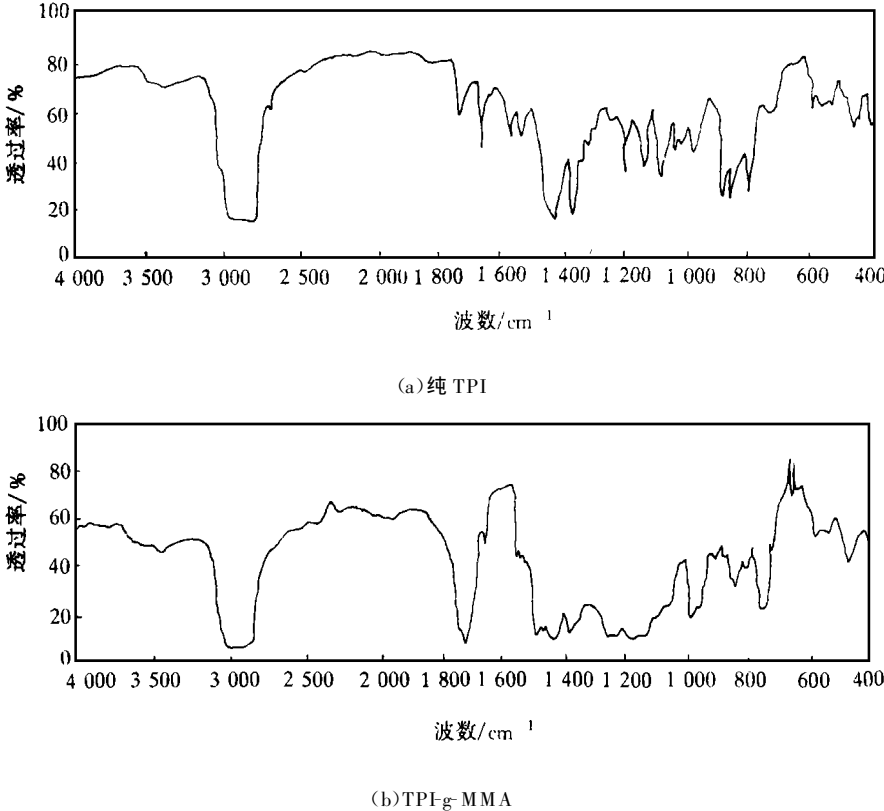


图3 TPI和TPI-g-MMA的红外吸收光谱

相容性极大地影响了TPI/NBR并用胶的力学性能,因此可考虑采用TPI-g-MMA以促进其相容性。

2.3.1 TPI-g-MMA的确定

图3所示为TPI/NBR和TPI-g-MMA的红外吸收光谱。

由图3(a)可见,纯TPI在 1660 cm^{-1} 处有碳-碳双键伸缩振动的特征吸收峰,尤其是在 $880, 860$ 和 805 cm^{-1} 处均有反式聚异戊二烯 α 型晶体的特征吸收峰;接枝共聚物在 $880, 860$ 和 805 cm^{-1} 附近仍具有反式聚异戊二烯晶体的特征吸收峰[见图3(b)],但此低波区的3个吸收峰明显减弱,可能是接枝反应引起主链有序程度降低、结晶性下降所致,重要的是接枝共聚物在 1735 cm^{-1} 处出现较强的羰基吸收峰,这说明此接枝共聚物确系TPI与甲基丙烯酸甲酯的共聚产物——TPI-g-MMA。

由以下公式计算出本实验中制得的TPI-g-MMA的接枝率 G 为26.77%,接枝效率 E 为22.01%,单体转化率 C_M 为11.88%。

$$G(\%) = (W_2 - W_0) / W_0 \times 100\%$$

$$E(\%) = (W_2 - W_0) / (W_1 - W_0) \times 100\%$$

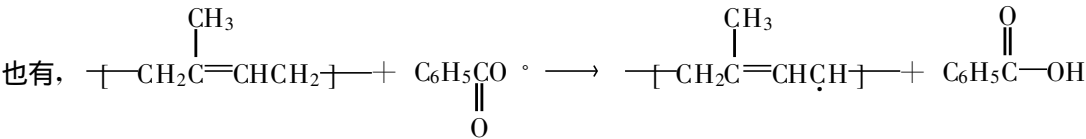
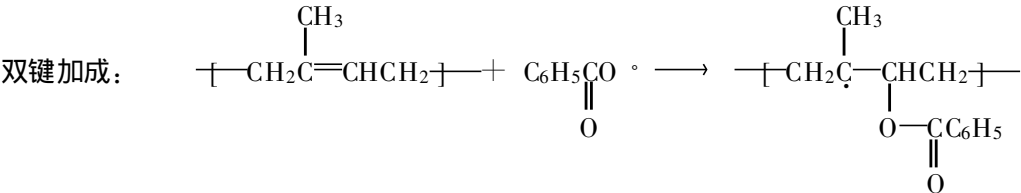
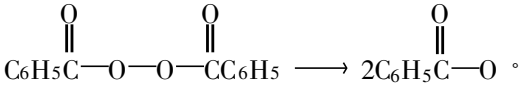
$$C_M(\%) = (W_1 - W_0) / W_M \times 100\%$$

式中 W_0 ——反应前加入的 TPI 的质量;
 W_M ——反应过程中加入的 MMA 单体的质量;

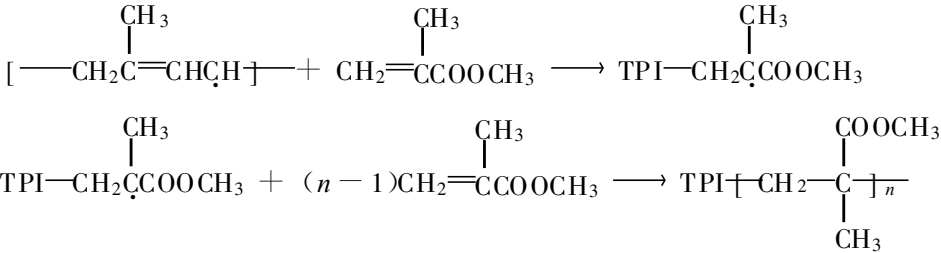
W_1 ——反应后粗产物的质量;
 W_2 ——粗产物萃取后的质量。

2.3.2 接枝共聚反应机理

在 BPO 引发体系下, TPI 与 MMA 的接枝反应属于有机过氧化物引发自由基反应体系, 其具体反应过程如下:



得到接枝 MMA 自由基:



从而得到 TPI-g-MMA。

2.3.3 TPI-g-MMA 对 TPI/NBR 力学性能的影响

前已述及, TPI/NBR(并用比 40/60)有非常好的耐油性能, 但其力学性能因两种橡胶的相容性不好而较差。将 TPI-g-MMA 作为相容剂加到 TPI/NBR 共混体系中, 其力学性能随相容剂用量的变化如图 4 所示。

由图 4 可见, 并用胶拉伸强度和扯断伸长率的变化趋势基本一致。TPI-g-MMA 对不同配比的 TPI/NBR 都有一定的相容作用, 在 TPI 和 NBR 两组分用量比较接近时相容作用更为明显, 这是因为此时 TPI/NBR 的相分离更为严重。在 TPI/NBR(并用比 40/60)并用胶中, TPI-g-MMA 用量低于 6 份时, 并用胶的拉伸强度上升很快, 并在 6 份时达到最大值

(16.7 MPa, 已接近纯 NBR), 然后稍有下降, 说明 TPI-g-MMA 对 TPI/NBR 并用胶确有良好的相容作用。这是因为接枝共聚物起到了“分子桥”的作用, 其中 MMA 富集的极性链段与 NBR 相的相容性较好, 容易向 NBR 中扩散, 在剪切力的作用下与 NBR 结合, 嵌在 NBR 相中; 而 TPI 富集的链段自然嵌合在 TPI 中。因此, 接枝共聚物的作用一方面是分散度, 使两相颗粒细微化和均匀化; 另一方面还增强了 TPI 与 NBR 界面间的相容作用。

当接枝共聚物在并用体系中用量较小或并用胶中极性组分用量较小时, 附在两相界面上的接枝共聚物较少, 还起不到较强的联结作用; 随着接枝共聚物用量的增大, 附在两相界面上的接枝共聚物增多, 使两种聚合物间的粘合力

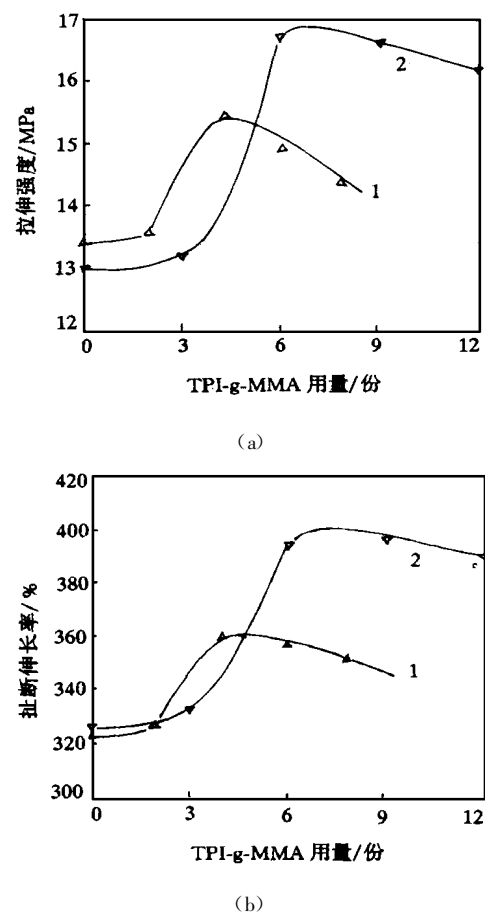


图4 TPI-g-MMA用量对TPI/NBR力学性能的影响
TPI/NBR并用比: 1—60/40; 2—40/60

增强,从而形成稳定的共混结构,增强了相容性,改善了并用胶的力学性能;此时并用胶两相界面上已均匀分布有相容剂,如接枝共聚物用量进一步增大,过多的共聚物则会降低并用胶的力学性能。

2.3.4 含TPI-g-MMA的并用胶的耐油性能

含TPI-g-MMA的TPI/NBR(并用比40/60)并用胶的耐油性能列于表1。

由表1可见,加入接枝物TPI-g-MMA的TPI/NBR并用胶油浸后的扯断伸长率和拉伸强度绝对值均高于无接枝物加入的并用胶。这是因为接枝物有效地提高了TPI和NBR两相相容性的缘故。加入接枝共聚物后,并用胶的扯断伸长率变化率、拉伸强度变化率及质量变化率均稍有提高,可见接枝物TPI-g-MMA对TPI/NBR本身的耐油性能影响不大,仍可使并用胶的耐油性能保持在较高的水平。

表1 加入接枝共聚物的TPI/NBR的耐油性能

性能	TPI-g-MMA 用量/份		
	0	6	12
油浸前			
扯断伸长率/%	326	392	386
拉伸强度/MPa	14.03	16.69	16.16
油浸后			
扯断伸长率/%	336	392	386
扯断伸长率变化率/%	3	9	5
拉伸强度/MPa	10.03	11.03	10.51
拉伸强度变化率/%	29	34	35
质量变化率/%	8.72	9.78	9.55

2.3.5 相容剂TPI-g-MMA对并用胶断面形态的影响

加入TPI-g-MMA前后TPI/NBR并用胶的断面SEM照片见图5和6。

由图5可见,TPI/NBR(并用比40/60)并用胶断面上有大量的孔洞结构,凹洞较大,断面撕裂痕迹明显。这是因为未加相容剂的并用胶相界面间作用力较弱,在外加载荷下,两相界面处首先发生滑移或破坏,随后由于应力集中最终引起材料的破坏,表现为较低的材料力学性能。

由图6可见,断面上较少有撕裂痕迹和明显的孔洞,而且可以清楚地观察到大量的细纤维状物质,从放大3000倍的显微照片中能够清晰地观察到这些直径为0.2~0.3 μm的细丝。这说明加入TPI-g-MMA后,TPI和NBR两相相容性提高,关系更紧密,分布更均一,在外加载荷的作用下,不易发生破坏,而发生了所谓的“拉丝现象”^[7],表现为材料力学性能的提高。

3 结论

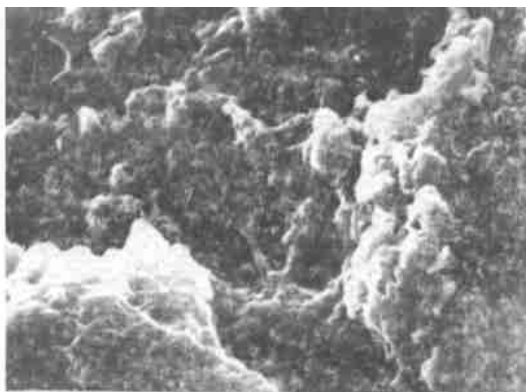
(1)TPI/NBR并用胶在并用比40/60时表现出较好的耐油性能,但力学性能较差。

(2)实验室中通过溶液接枝反应制备了TPI-g-MMA,其接枝率26.77%,接枝效率22.01%,单体转化率11.88%。

(3)并用胶中TPI-g-MMA用量为6份时,对TPI/NBR并用胶具有明显的相容作用,并用胶拉伸强度和扯断伸长率都提高20%以上,同时保持了良好的耐油性能。

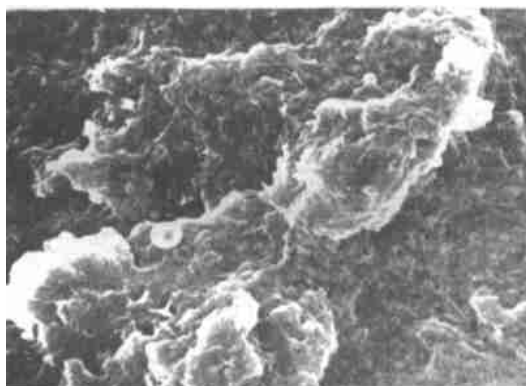


(a)放大1 000 倍

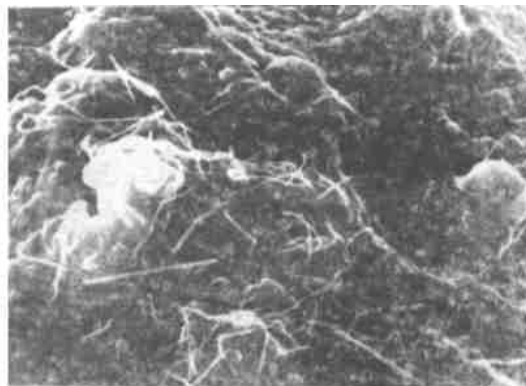


(b)放大3 000 倍

图5 未加接枝物的 TPI/NBR 拉伸断面 SEM 照片



(a)放大1 000 倍



(b)放大3 000 倍

图6 TPI-g-MMA 用量为6 份的 TPI/NBR 拉伸断面 SEM 照片

参考文献:

- [1] 陈士朝. 杜仲胶的开发和应用[J]. 橡胶工业, 1993, 40 (11): 690.
- [2] 严瑞芳. 一种古老而年轻的天然高分子——杜仲胶[J]. 高分子通报, 1982(2): 39.
- [3] Black L T, Hamerstrand G E, Nakayama F S. Gravimetric analysis for determining the resin and rubber content of guayule[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1983, 56

(2): 367.

- [4] 严瑞芳, 薛兆弘. 杜仲树胶型高弹性橡胶制品[P]. 中国: CN 1013118B, 1998-07-10.
- [5] 严瑞芳. 杜仲胶研究进展及发展前景[J]. 化学进展, 1995, 7(1): 65.
- [6] 李学锋, 彭少贤, 王 刚. 杜仲胶的溶剂-沉淀法提取[J]. 湖北化工, 1997(1): 35.
- [7] 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991, 59.

收稿日期: 1999-10-09

Study on properties of TPI/NBR blends

LI Xue-feng, LI Hua-xing, PENG Shao-xian

(Hubei Institute of Technology, Wuhan 430068)

Abstract: The oil resistance and mechanical properties of TPI/NBR blends and the use of TPI-graft-MMA as the compatibilizer of blends were investigated. The results showed that the oil resistance of TPI/NBR blends was very good, but their mechanical properties were quite poor; the compatibility between TPI and NBR improved significantly by adding TPI-graft-MMA; the improved mechanical

properties of compatibilized blends were obtained without sacrificing their oil resistance.

Keywords: TPI; NBR; graft-copolymer; compatibilizer; blend

寻找 NR 替代品

中图分类号: TQ 332

文献标识码: D

美国《橡胶和塑料新闻》1999 年 8 月 23 日 1 页报道:

60 年代开发的 IR, 当时被宣布为 NR 的替代品。但是, 经济和技术方面的原因使其无法和 NR 匹敌。据报道, NR 的售价平均比 IR 低 40%。前苏联在 70 和 80 年代建立了巨大的 IR 生产能力, 年产量可高达 120 万 t, 以便摆脱对 NR 生产国的依赖。但是 1997 年独联体和中欧仍消费了 13 万 t 以上的 NR。而前苏联的大部分 IR 生产能力目前在闲置中。只有两家公司在生产 IR, 而且两家中没有一家的产量接近产能。如果不包括前苏联和东欧国家的生产能力, 世界 IR 的总产能只有 15.3 万 t。与此相比, 1998 年 NR 的用量达到了 650 万 t。

NR 质量不够稳定, 是劳动力密集型产业。世界上有 94% 的 NR 产自东南亚国家, 东南亚经济和政治环境的变化不但造成 NR 价格波动, 而且不能保证正常供货。这些不稳定的因素促使寻找 NR 替代品的活动一直持续不断, 尽管大多数橡胶供应商对其重要性持有不同看法。固特异销售的 IR 品牌为 Natsyn, 该公司是世界上具有这种材料生产能力最大的公司。固特异曾受托开发替代 NR 的 SR, 该项研究已停止了几年。但固特异目前有一个非常积极的计划, 它在阿克隆组织了一个高水平的专家组专门从事这项研究。

Natsyn 的生胶强度和热撕裂性能均比不上 NR, 固特异正致力于改进其 IR 的这两项性能。拜耳不生产 IR, 而看好 BR 和溶聚丁苯橡胶(SSBR)在轮胎市场上的前景。轮胎公司使用 SR 的比例越来越大, 因而为轮胎寻找 NR 替代品的重要性降低了。拜耳公司说, NR 仍占轮胎用胶 1/3 或更多, 但将越来越多地使用

SR, 特别是 BR 和 SSBR。由于苯乙烯和丁二烯价格比异戊二烯便宜, 而且容易买到, 因此 BR 和 SSBR 成本效益优于 IR。

轮胎技术的进展也降低了类 NR 性能的重要性。例如, 随着轮胎公司自动化程度的提高, 它们更加需要 SR 的加工性, 可能会放弃 NR 的生胶强度。米其林专利轮胎生产工艺 C3M 就不需要成型轮胎所需的生胶强度。米其林所需要的是(材料)高度稳定的一致性, 因为他们为了提高产品的均匀性, 正在不断地提高自动化程度。

最需要 IR 的是那些需要类 NR 性能, 而且愿为 SR 的一致性和易加工性多付钱、生产高度自动化的轮胎公司。对 NR 胶乳的过敏反应也为 IR 在轮胎以外市场上的应用创造了新机会。医用手套生产厂正越来越多地使用 IR 替代 NR, 尽管 IR 价格比较高。

目前, IR 尚不是 NR 的直接竞争对手, 但它有很大发展空间。不过只有以下 3 种不太可能的情况出现时才能使 IR 的需求量达到目前 NR 的水平:

(1) 由于政治动乱、战争或农业天灾, 如 19 世纪摧毁巴西三叶橡胶种植园的枯叶病, 造成 NR 供应短缺;

(2) IR 生产工艺改进到价格能与 NR 竞争的程度;

(3) 轮胎设计发生重大变化, 因而规定用 IR 替代 NR。

单是产胶国的经济发展也能影响遥远未来 NR 的供应。例如, 在马来西亚实现工业化以后, 其 NR 生产开始萎缩, 工厂里的工作和利润更高的农产品(如棕榈油), 吸引胶农离开了胶园。1980 年, 马来西亚约占世界 NR 产量的 40%, 而 1998 年已下降到 13%。

(涂学忠摘译)