

国外氯丁橡胶加工应用研究进展

张泗文

(青岛化工厂, 266042)

摘 要

总结了国外氯丁橡胶(CR)加工性能改进研究、应用研究和CR/纤维复合材料的新发展。以氯丁二烯齐聚物为软化剂能明显改进CR的耐热性。芳香族二元胺类及锡剂能增强CR的阻燃性;CR在胶带、胶辊、胶布、胶板领域的应用,得到了进一步开发;CR可与其它橡胶并用,用于制造高速行驶货车用轮胎;CR/短纤维复合物是优良的减震材料、摩擦材料及导电、导热材料,也是一种优良的橡胶改性剂。

关键词: 氯丁橡胶、胶乳,橡胶/纤维复合材料,加工性能改进,应用开发

国外专业人士一直在探索,怎样通过配方设计使氯丁橡胶(CR)的各种性能更加适应用户需要;并由此而开拓出CR的若干新用途。现介绍如下。

1 加工性能的改进

1.1 探索新的硫化体系

Jana, P. B. 等发现,铁酸钡对CR的硫化特性有浓度效应,在用量极低(0.1phr)时使CR硫化,但在较高浓度(>0.5phr)则延迟硫化;在用量0.5phr时能达到加工安全性和物理性能都满意的效果。前苏联研究者一直在探索不含金属氧化物的硫调节CR用硫化体系,提出了二硫化铁/高活性炭黑体系,和用亚乙基-双-二硫代氨基甲酸锌和多碳连氮化学改性的高分散性硅胶体系。它们都能使CR有更好的工艺特性,后者还有提高硫化速度的作用。

Эркинов, А. С 等开发出一种独特的硫化促进剂——氯醚-二硫化四甲基秋兰姆共聚物(分子量7200~8000);用它能配制出焦烧性能和物理性能都好的CR胶料。Вахитенко, B. B. 等开发了一种有表面活性、能形成络合物的硫化体系。这种含ZnO和N-十八烷酰-N'-苯磺酰基乙二胺(代替MgO)的体系在硫化中后者会同中间体 $ZnCl_2$ 反应,形成N-苯

并磺酰基-2-十八烷酰咪唑啉- $ZnCl_2$ 的1:1络合物。

德国在开发低毒促进剂方面有进展。近年提出,2-硫代-3-甲基-4-氧代噻唑烷是一种可代替亚乙基硫脲的低毒促进剂,并在此基础上推出了市售品Vulkacit CRV(3-甲基-2-噻唑烷硫酮)。该促进剂使CR在硫化中不会产生亚硝胺类有毒物质^[1]。

日本和韩国都研究了水分存在下的硫化工艺。这种硫化采用反应性硅氧烷作交联剂,如:3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、以及3-氯丙基三甲氧基硅烷,都是有效的交联剂。研究表明^[2],硫化分两步进行:(1)CR中活性氯原子或氢原子同硅氧烷中的官能基反应、实现加成;(2)烷氧甲硅烷基水解产生的硅烷醇基缩合,形成硅氧烷交联。上述交联剂中,3-氯丙基三甲氧基硅烷同CR的反应活化能较低。

1.2 探索新的加工助剂

前苏联研究者近年探索用各种齐聚物特别是官能化齐聚物代替常规增塑剂或软化剂来改进CR的性能。如:齐聚的环氧树脂、酚醛树脂及含呋喃环的聚氨酯,都能改进CR的物理性能。由于这类齐聚物不易迁移、而且能提供反应性基团同帘子线反应,故还能增

大CR同织物及金属帘线的附着力。氯丁二烯齐聚物能明显改进CR的热老化性能,但用量应低于10phr,否则会使拉伸强度下降^[3]。Nedev, M.等指出,用11-氨基十一烷酸改性的沉淀碳酸钙对CR有较强的补强效应。他们把这归因于CR中烯丙基氯同接枝在填料表面的氨基之间存在相互作用。

2 硫化胶性能的改进

2.1 耐老化性和阻燃性能的改进

①热氧老化性能改进。CR在50℃温度下贮存时,其塑性略有增高,溶胶含量在初始阶段增加较快,以后趋于平稳^[4]。CR在加工过程中会老化。红外光谱和化学分析用电子光谱测定表明,CR在混炼中羰基浓度随时间延长而增大;混炼后的CR氧含量也较高。Buolrueac, P.等在考察了CR热老化之后得出结论^[5]:CR的机械老化[动态(屈挠)永久变形增大]同CR被逐步加热时挥发产物的产生有关联。显然,CR在老化初期会降解、在加工中会受到氧的侵袭,在热老化中会产生氯化氢等挥发性产物而使其机械特性受到不良影响。

近年的研究表明,CR在80~150℃空气中会受到非均质氧化,在较低温度时特别如此。在这种老化中,表面胶料的定伸应力迅速上升,而内部胶料定伸应力变化放慢,以致停止。进一步研究显示,这种非均质氧化不是试样表面的防老剂选择性消耗造成的,而是氧对CR的渗透在老化中受阻所致。看来,CR的氧化产物能阻止氧的扩散。臭氧的作用更强烈,经臭氧老化的CR双键减少;同时出现酰基氯、酸类、过氧酸类等臭氧化产物,甚至还会产生二酰基过氧化物及酰基酸酐。这种经臭氧老化的CR在55℃空气中很容易发生双键数目进一步减少的反应。

综上所述,为了减少CR热氧化老化,有必要尽量避免CR在贮存和加工中受热和受到过度的混炼;有必要配入适当的防老剂和

抗臭氧剂以减缓氧及臭氧对CR的不良影响。如可配入抗氧效率高于位阻胺类的哌啶氧基以稳定自由基,因为这种防老剂的扩散系数较高,而且是直接同初级自由基反应产生抑制效应;不象胺类是同大分子过氧自由基反应产生抑制效应。

改进CR的热稳定性,特别是热压缩永久变形特性的另一重要措施是选用合适的硫化体系。Yamamoto, N.等提出,三甲基硫脲/邻苯二酚体系有良好的效果,其中三甲基硫脲/二邻苯二酚硼酸酯/二邻甲苯胍盐体系较好,但对胶料的贮存稳定性有不良影响;后找出了三甲基硫脲/邻苯二酚硼酸酯改进体系则克服了上述的不足^[6]。据报道^[7], Sancelant 330/1,3-二马来酰亚胺基苯体系(用量分别为0.75和1phr),以及Sancelant 330/过氧化二异丙苯体系(用量分别为1和0.04phr),都有良好的改进效果;且后一体系的硫化胶无异味。对于硫调节CR,在ZnO/MgO硫化体系中用DBN(2,3,4,6,7,8-六氢亚氨基二碳亚氨二酰胺)代替MgO,可改进其热稳定性。此外,炭黑在CR中起热稳定剂作用,而矿物填料会加快CR降解;所以应尽可能用前者,避免使用后者。

②辐照老化性能改进。电离辐照会加速CR老化,如:在 5.0×10^5 Gy的 γ -辐照后CR的强度会下降70%。但是一种芪(可同受阻酚并用)能增强CR的抗辐照能力^[8]。由于它是一种能量消除剂,含有它的CR,经 3×10^5 Gy的 γ -辐照,芪损失量不足10%;而含自由基清除剂受阻酚的CR,辐照后受阻酚几乎完全被消耗;但在芪存在下受阻酚消耗放慢。所以自由基清除剂宜与能量消除剂复合使用。

③阻燃性能改进。芳香族二元胺类(如:4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基酰氧、4,4'-二氨基二苯基酰硫、联苯胺、间苯二胺及对苯二胺)均能增强CR的阻燃性;因为这些胺类在高温下会加剧CR脱氯化氢,

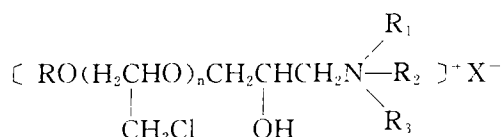
参加交联反应、产生有较高热稳定性的支化和交联结构。少量 SnO_2 和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 也能增强 CR 的阻燃性,并能抑制发烟,同氯化石蜡并用有叠加增强效应。这些锡剂主要通过促进炭化,在凝聚相中起阻燃作用;在氯化石蜡存在下,锡剂也会挥发,发生蒸汽相阻燃反应。用硝酸处理聚异戊二烯,随后用亚硫酸氢铵中和制得的氨基磺酸铵,在 CR 胶料中同 Sb_2O_3 并用有协同阻燃效应。

2.2 电性能改进

炭黑填充 CR 有 PTC 效应,即电阻会随温度上升而增大。这种 CR 胶料可用于制造能自动切断电源的电加热元件。Bengtsson, P. 等发现^[9],增大炭黑填充量($\leq 25\%$)、复合使用不同类型的炭黑或使 CR 硫化,都能改善 CR 在 $-35\text{C} \sim +120\text{C}$ 之间 PTC 特性的重现性。

CR 中填充 PbTiO_3 能形成压电性材料,用于制造水下收音器等要求压电性的元件。 PbTiO_3 有较强的压电方向性,少量锰有改性作用;配入 PZT 陶瓷粉末($\text{Pb}_2\text{TiZrO}_6$),可获得最佳流体静力压电特性。

CR 的介电常数和介电损失随炭黑含量增加而上升,高补强性填料会增大介电损失。具有以下通式的抗静电剂能降低 CR 的电阻:



式中: $\text{R}=\text{C}_{12-14}$ 烷基、 $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
 $\text{R}_3=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X}=\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ 。

另外,碘能使 CR 的电阻降低 1~9 个数量级。因此,根据用途选用合适的配方,能使 CR 具有预期的良好电性能。

2.3 耐溶剂渗透性改进

Harogoppad, S. B. 等考察了 C_{6-10} 正烷烃在 $25 \sim 60\text{C}$ 通过 CR、丁苯橡胶(SBR)、乙丙橡胶(EPDM)、丁腈橡胶(NBR)和天然橡

胶(NR)等胶膜的扩散和吸收,发现它们在 CR 中的扩散度和吸收常数很小(只比 NBR 的稍高);用 2,2,4-三甲基戊烷、十二烷、十四烷和十六烷进行的实验表明,其扩散和渗透的活化能随这些渗透剂的分子增大而增大;平衡吸收率随渗透剂分子增大而呈线性下降。有机液体在 CR 等橡胶中的扩散度还与溶质的运动粘度有关;在 $25 \sim 65\text{C}$, 这两者的变化都同温度密切相关。对于苯/环己烷/CR、甲苯/正己烷/CR 体系,渗透率同溶剂的增塑效应有关;增塑效应较小的溶剂,渗透率较高。显然,CR 有比较好的抗溶剂渗透性;特别是在较低的温度下,耐分子量较高、增塑效应较大的溶剂渗透。

利用某些化合物在某些氯丁二烯共聚物中的渗透性差异,可分离这些化合物。如:氢键造成 CH_2Cl_2 和 CHCl_3 在具有酯和酸侧基的氯丁二烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物中溶解度增大、渗透率减小,故把该共聚物制成超薄型气体分离膜,有可能从空气中分离出氯甲烷蒸汽^[10]。表面处理能改进 CR 制品的耐溶剂渗透性,如:用 NF_3 等离子体在真空中处理涂有 NaF 的 CR 制品,可使之耐 70C 石蜡油的性能提高 8 倍。

3 应用研究

3.1 胶带胶辊领域

主要改进了产品的阻燃性、耐热性、层间粘附性及耐碱性能。对于阻燃输送带用 CR 胶料,以一种低聚的氨基磺酸铵为阻燃剂,可使配方中 Sb_2O_3 和氯化石蜡用量减少 50~75%,使胶料氧指数达到 37~38 水平。以氯化石蜡、 Sb_2O_3 和 Al_2O_3 水合物为阻燃剂,采用硫调节 CR,非硫调节 CR、顺丁橡胶(BR)和 NR 并用胶料,可制成井下输送带托辊用摩擦层。在传动带 CR 胶料(底胶)中配入锌粉(5phr)和抗降解剂 Nocrac CD[4 phr, 4, 4'-(α, α' -二甲基苄基)二苯胺]能明显改进胶带的动态耐热性。Nocrac CD 对 CR 胶料

的防护性能优于苯基- α -萘胺^[11]。在传动带粘接层 CR 胶料中配入 4,4'-二硫代双(二吗啉)(5.5phr),能改进其同压缩层的硫化粘接强度。在 CR 胶料中加入吸碘值和 DBP 吸油值一定的炭黑(如 Seast N)及 Pb_3O_4 、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、环烷油等,可制成耐碱的胶辊。

3.2 胶布领域

主要开发了军用防护服和改进汽车用保安气袋。前东德国防部开发的用于防止火箭推进剂(氧化剂)和液态化学战剂侵害人体的防护服中采用了一种以棉织物为基材的胶布,胶料为丁基橡胶、氯化丁基橡胶和 CR(33:17:50)并用物。为改进汽车用保安气袋的爆破强度,可用特定的聚酯纤维制成织物^[12],用含间苯二酚-甲醛共聚物和 CR 胶乳的处理剂进行处理,再涂覆 CR;或先把聚酰胺纤维制成纱带,然后制成气袋,再涂覆 CR 胶料。

3.3 胶板领域

主要开发了高性能刹车块及若干有特殊性能的胶板,改进复合胶板的层间粘合性。美国空军部开发的刹车块适合静态制动,采用了两种 CR(Neoprene W 和 Neoprene WHV,75:25)并用胶料,两个硫化体系(脂肪酸、金属氧化物体系和硫黄、促进剂体系)并填充补强炭黑(50phr)。这种刹车块能与钢表面的防锈用聚氨酯涂层接触,用于起重机制动器。在 CR 胶料中配入抗腐蚀颜料四氧铬酸锌,除了能改进 CR 的物性之外,还可使与钢板复合的胶垫有很强的防锈能力。在 CR(Denka Chloroprene DCR 35)中配入 300phr 铁酸锶,可制成有方向性的磁性胶板,用于汽车密闭通风口及导风管上的磁性胶板活门。在 CR(Neoprene GRT)中加入经双(焦磷酸二辛酯)钛酸乙酯处理的膨胀石墨薄片,可制成导热优异的胶板,用于电子工业。

CR 胶板常与氯磺化聚乙烯橡胶板复合

使用。为增进这两种胶板之间的粘合性,可在 CR 胶料中配入水合滑石块(KW 2100)8phr;以及在氯磺化聚乙烯胶板上涂覆含 Nipol 1031(结合丙烯腈 41%,非污染冷聚 NBR)和 Adeka CR 40(氯丁橡胶)的粘接剂。此外,户田建筑公司和日本混凝土工业公司协作开发了大型水坝内检查走廊用整体密封^[13]。这是一种可膨胀胶板与较厚的非膨胀性丁基橡胶板的复合硫化产物。前者由 CR 与 SBR 和 NR 并用,配入吸水剂制成。

3.4 对其它合成材料的改性

CR 以其独特的综合性能可以使其它合成材料改性,它在汽车工业中的应用特别引人注目。如:意大利 Pirelli Coordinamento Pneumatici 公司开发的一种适合大型货车高速行驶的轮胎就采用了 CR。这种滚动阻力低、耐磨性和抗湿滑性高的轮胎胎面,由以 NR 80~95phr(可含 SBR 或 BR),和由 CR、氯化丁基橡胶和(或)溴化丁基橡胶 5~20phr 构成的胶料制成^[14]。CR 能改进丁基胶料的热稳定性,如丁基橡胶中掺入 6~12phr 再生 CR,可制成耐热胶料,用于制作轮胎硫化胶囊;或掺入 5phr CR(Neoprene W)以及对-叔-辛基酚-甲醛树脂,也能制成耐热胶料。CR 可用于改进 SBR 及 EPDM 的性能。如:以 0.5phr 硫黄和 5phr 二甲基丙烯酸乙二酯为交联剂制得的凝胶型 CR 胶乳与 SBR 胶乳以 10:90 混合的共凝聚胶,其硫化胶滚动阻力低、耐磨性能好;在 EPDM/CR 并用胶料中加入芳香聚酰胺纤维制成的绝热胶片,可用于固体推进剂火箭控制系统(气体发生器的绝热)。废旧 CR 胶粉(直径 0.315mm),可用于改进 PVC 的回弹性及扭转刚性。

3.5 新形态 CR 及化学改性 CR 的应用

三菱电缆工业公司近年开发了建筑物楼面电缆通过设施,其中在非纤维型阻燃胶泥中(氧指数 80)采用了具有烷基黄原酸酯端基的液态 CR。具羟基的液态 CR(FH050)被用

于制造半导体激光记录用可删除的光记录介质。

一种环氧化程度90%(mol比)的环氧化CR,同 Na_2S 在苯和二甲基甲酰胺混合溶剂中反应,能生成对汞离子吸附能力强的离子交换剂;CR同二苯基膦锂(由三苯基膦同金属锂反应制备)反应,在发生降解的同时,会产生具有二苯基膦基团的产物,可作为高分子量膦配位体用于制造均相反应催化剂。

3.6 CR胶乳及泡沫胶的应用开发

CR胶乳代替丁吡胶乳同间苯二酚/甲醛树脂液复合使用,可达到与丁吡胶乳掺用同样的效果^[15]。三角带聚酰胺纤维处理剂的推荐配方如下(湿重份):CR胶乳(Bypren latex MKB),总固形物58%) 173.0;水 172.0;间苯二酚-甲醛树脂液(6.5%) 266.0;氧化锌分散液(50%) 15.0;Vulka-hox DDA-EM(50%)(二苯胺衍生物50%的水乳液) 2.0;氨水(25%) 12.0;总量 640.0;总固形物含量20%、pH值10.2。用CR胶乳处理的纤维,可制成各种制品,如:CR胶乳同丁苯胶乳和间苯二酚-甲醛树脂混合液,处理尼龙66纤维布,干燥后涂上CR胶粘剂、同废旧轮胎胶条粘接,可制成有良好尺寸稳定性的弹性地毯。CR胶乳与牛皮纸浆并用,可用于粘接石棉,制造优质石棉板。羧基化CR胶乳同苯乙烯-丙烯腈共聚物胶乳并用,处理聚酯纤维毛毡物,可使之具有良好的热压(150℃)成形性,适合制造毛毡板。CR泡沫胶在部分硫化后再在模具中加压硫化,可制得适合上油墨的垫料。

4 CR/纤维复合材料及其应用

4.1 CR/短纤维复合材料

CR/短纤维复合材料有不少独特的性能。聚酯短纤维能改善CR的耐溶剂性,增大胶料的刚性,明显降低胶料的扯断伸长率;其玻璃化温度与纤维含量成正比例上升。短纤维补强对CR/NBR并用胶料也有很大影响。

CR中掺入NBR,其硬度、定伸应力和耐磨性按简单加和法则增大;拉伸强度、扯断伸长率、耐油性和耐热性也相应改善。在这种CR/NBR(25/75)并用胶料中混入经表面处理的芳香聚酰胺短纤维(3mm),随纤维填充量增大,焦烧时间和正硫化时间延长,耐油性进一步改善、定伸应力和强度对应力作用方向的依存关系变得比较明显,即在纤维填充量高时存在纤维取向效应。另据报道^[16],CR胶料中聚酯短纤维含量从10phr增加到20phr不会减弱纤维的取向能力(始终大于70%);但在老化过程中估计发生了二次硫化,纤维取向效应减弱。

4.2 改进纤维与CR的粘附性

纤维(包括短纤维)与CR的粘合性能,能增强纤维的补强能力,进一步发挥纤维的优点。近年报道,在间苯二酚-甲醛共聚物和丁二烯-苯乙烯-乙烯基吡啶-共聚物胶乳中配入一种多元醇[如:Denabond-2,6-双-(2,4-二羟苯基甲基)-4-氯苯酚]或一种聚环氧化物(Denacol EX313,聚缩水甘油醚),可提高被处理的脂肪族聚酰胺纤维或芳香聚酰胺纤维与CR的粘合力;还提出一种二次处理剂,第一处理剂含聚环氧化物[如 Denacol EX-611,三-氧-(环氧乙烷基甲基)右旋葡萄糖醇均聚物]、嵌段多异氰酸酯(如:Hylene MP,苯酚嵌段二异氰酸甲酯)和丁腈胶乳或CR胶乳,第二处理剂含甲醛-间苯二酚共聚物胶乳和2-氯苯酚-甲醛-间苯二酚共聚物胶乳70:30混合液(Tamanol KP 904L)。对于芳香聚酰胺短纤维,可先用 Denacol EX 313处理,再用一种含氨基的硅烷偶联剂[如:A189,(γ -巯丙基)-三甲氧基硅烷]处理;对于聚乙烯醇短纤维,仅用 A189处理,就能改进纤维与CR的粘合性。

4.3 改进CR/短纤维复合材料的制造方法

CD/短纤维复合材料通常通过机械混炼使短纤维均匀分散到CR中来制造。此法能耗高、生产周期长、纤维填充量少,且纤维易

断裂。Jana, P. B. 等提出一种填充碳纤维的胶浆混合法^[17],即用一种溶剂使 CR 和短纤维混合为胶浆,然后用热硫化法使之硫化。用此法制得的复合材料几乎不存在纤维断裂,因此纤维有较高的长径比,且门尼粘度较高;其硫化胶的硬度和定伸应力较高。杜邦公司近年借助挤压机实现了 CR 胶乳/短纤维共混、共凝聚,即用一种专门设计的挤压机,使 CR 胶乳和短纤维在该机中共混、共凝聚,生产复合材料。用此法生产的芳香聚酰胺短纤维/CR 复合材料(母炼胶)已经进入市场^[18],其中短纤维填充量可高达30phr。制备工艺的改进,进一步推动了 CR/短纤维复合材料的应用。

4.4 CR/短纤维复合材料的应用开发

①减震材料。昭和电线电缆公司将 NR (或 CR)、NR 接枝尼龙纤维(FRR)和 NBR (或羧基化 NBR)以70:15:15的比例混合,制造建筑用减震橡胶材料;板东化学工业公司通过一种专门设计的挤出口型^[19],制造出纤维取向好的减震用 CR/尼龙短纤维复合材料。

②摩擦材料。Uchiyama, Y. 等考察了短纤维补强 CR 在定向纤维纵向(L)、横向(T)和正交方向(N)的摩擦与磨耗特性。他们发现,该材料的磨耗量虽低于未补强 CR,但其数值同磨耗织物摩擦滑动方向有关;在 T 方向出现最大磨耗量,在 N 方向磨耗量最低,在 L 方向产生中等磨耗量。 T 方向磨耗量最大是纤维轴被横向切断所致。短纤维补强 CR 的摩擦系数低于未补强 CR,并且与纤维取向无关;但通过 T 方向打磨,使短纤维自表面突起 $\geq 0.05\text{mm}$,可增大摩擦系数,并可使之在水或油润湿情况下不致下降太多。板东化学公司利用该特性,开发了一种性能独特的印刷用胶辊;即首先制造短纤维以胶辊径向取向的胶辊,其中 $\geq 50\%$ 的纤维与胶辊表面正交,随后打磨,使这种3mm左右的纤维自表面突起0.01~1mm。这样形成的表面

有稳定的摩擦系数。如:含15phr 芳香聚酰胺短纤维的这种 CR 胶辊在干燥状态下摩擦系数为0.4,被水或油润湿后只稍有下降(分别为:0.38和0.36)^[20]。这种胶辊有超过 10^5 张的良好进纸特性。

③导电、导热材料。短碳纤维填充 CR,在填充量 $\leq 30\text{phr}$ 时,体积电阻随温度变化的加热曲线与冷却曲线不重合,显示“滞后曲线”;当填充量增大到40phr时,“滞后曲线”消失。体积电阻与碳纤维的长径比也有关系,用胶浆混合法制备的有较高纤维长径比($L/D=100$)的材料,比用炼胶机混合法制备的、纤维长径比低($L/D=25$)的材料有着更低的电阻;因为较高的 L/D 值会增大形成导电网络的可能性。这类碳纤维填充 CR 有很强的抗电磁干扰作用,因此含30~40phr 碳纤维的 CR,是电子工业适用的一种潜在的抗电磁干扰材料。据报道^[21],填充10%(体积比)碳纤维的 CR 胶料比填充同样水平炭黑的 CR 胶料有更高的导热率、更低的电阻率和更高的定伸应力,适合制造散热能力强的输送带。

④橡胶改性剂。填充芳香聚酰胺纤维的 CR 胶料比填充其它纤维的 CR 胶料有更好的加工性能、更高的定伸应力、更强的各向异性和更好的动态性能。所以杜邦公司推出的这种短纤维填充的($\leq 30\text{phr}$)CR 母炼胶,也可作为橡胶改性剂使用^[18],如:将其配入烷基化氯磺化聚乙烯橡胶,能增大门尼粘度和弹性模量;配入 EPDM,能增大耐油性;配入硫醇调节型 CR,能增强动态性能。总之,使用这种改性剂,能制造各种高性能软管及传动带。

5 结论

国外在 CR 加工应用领域近年取得的新进展主要表现在以下三个方面:①找到了若干新的硫化体系和加工助剂;通过配方设计,

(下转第47页)

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°C and 48°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] Кабалян, С. Ю., и др., Кауч. и Резин., [10], 17 (1990).
- [4] Chaki, T. K., et al. Kautsch. Gummi Kunstst., 43 (5), 498(1990).
- [5] Buolrugeac, P., et al., Polym. Degrad. Stab., 33 (3), 377(1991).
- [6] Yamamoto, N., et al. 日本ゴム协会志., 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] Ринюльский, 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)