

# 环氧化天然橡胶与聚丙烯共混的研究

陈炳泉 刘 军 白乃斌 刘贵永 江皖兰

(华南理工大学 510641)

**摘要** 对环氧化天然橡胶 ENR-50 与聚丙烯共混制备热塑性弹性体进行了研究。试验结果表明,选用硫黄给予体硫化体系、采用“母炼胶”二段混炼工艺,加入适量的相容剂及白炭黑,可制得力学性能较好(拉伸强度 15MPa、扯断伸长率 500%、撕裂强度  $83\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ )、中等耐油的热塑性弹性体。透射电镜观察表明,加入相容剂及白炭黑能有效地改善共混物的界面状况,从而提高共混物的力学性能。

**关键词** 环氧化天然橡胶, 聚丙烯, 共混, 热塑性弹性体

环氧化天然橡胶作为一种新型材料,具有耐油性好、气透性低、自粘性好及湿抓着力强、滚动摩擦阻力低等一系列优良特性,同时它又部分地保持着天然橡胶优异的物理机械性能<sup>[1]</sup>。因此,它是一种很有前途的材料。极性的环氧化天然橡胶与极性树脂如 PVC 等的共混研究已有报道<sup>[2,3]</sup>。但环氧化天然橡胶与非极性的聚烯烃类塑料共混研究得较少。本文对环氧化天然橡胶与聚丙烯的共混进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

环氧化天然橡胶(ENR-50),华南热带作物产品加工设计研究所提供;聚丙烯(PP),北京燕山石化公司化工二厂产品,相容剂 PP-MAH,自制,由马来酸酐与聚丙烯接枝共聚而成。其它配合剂均为橡胶工业常用配合剂。

### 1.2 试验基本配方

母炼胶基本配方:ENR-50 100;氧化锌 5;硬脂酸 1.5;碳酸钠 0.3;防老剂 2;硫化剂及促进剂、填料、偶联剂均变量。

共混物配方:ENR-50 70;PP 30;相容剂 PP-MAH 变量。

### 1.3 共混工艺及性能测试

采用二段混炼法,先将 ENR-50 塑炼,碳

酸钠在塑炼阶段即加入,ENR-50 塑炼后加入促进剂、防老剂、相容剂及填料、硫化剂,混炼均匀后,出片,即成一段“母炼胶”。

PP 在 170℃ 热炼机上热炼成熔融体包辊后,加入母炼胶,动态硫化后出片,成为热塑性共混材料。

硫化胶、PP 及共混材料的拉伸强度、撕裂强度的测试分别按 GB527-82 和 GB530-81 进行。

将试样置于溶剂中于室温下浸泡 5d,溶胀率(Q)按下式计算:

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%$$

式中  $m_0$ ,  $m$  分别为溶胀前后试样的质量。

热氧老化在老化箱中进行,条件为 100℃ × 72h,性能变化率(c)按下式计算:

$$c = \frac{A - A_0}{A_0} \times 100\%$$

式中  $A_0$  和  $A$  为试样老化前后的性能试验结果。

使用 JEM-100℃ × I 型透射电镜观察试样的界面状况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ENR-50/PP 并用比对共混物力学性能的影响

ENR-50/PP 并用比对共混物力学性能的影响如图 1 所示。由图 1 可以看出,随着 PP

用量的增加,共混物的拉伸强度和撕裂强度呈上升趋势,扯断伸长率则出现峰值。但在 ENR-50/PP 并用比为 80/20—70/30 时的变化较为明显。

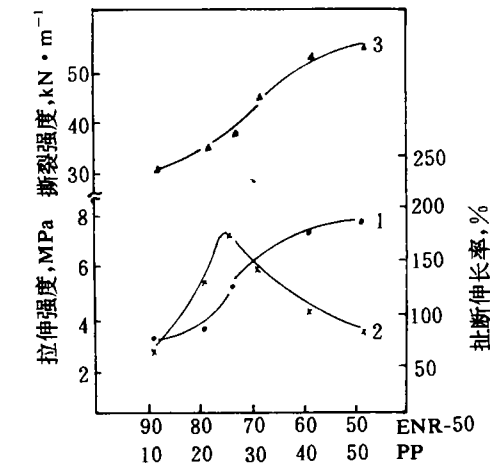


图1 ENR-50/PP 并用比对共混物力学性能的影响  
1—拉伸强度;2—扯断伸长率;3—撕裂强度

2.2 硫化体系对共混物力学性能的影响

表1列出了几种硫化体系对 ENR-50/PP 共混物力学性能的影响。从表1可以看出,用促进剂 TMTD(硫黄给予体硫化体系)硫化所得到的共混物的综合性能较好。且硫黄给予体硫化体系的老化性能也较好(见后述)。以下的配合如未特别指出,一般均为促进剂 TMTD 硫化体系。

表1 硫化体系对 ENR-50/PP 共混物性能的影响

| 性能                          | 常用硫化体系 | 有效硫化体系 | 促进剂 TMTD | 2402树脂 |
|-----------------------------|--------|--------|----------|--------|
| 开始脱辊时间/min                  | 2.00   | 2.75   | 5.67     | 1.67   |
| 拉伸强度,MPa                    | 3.6    | 4.7    | 5.2      | 6.1    |
| 扯断伸长率,%                     | 70     | 70     | 150      | 60     |
| 撕裂强度/<br>kN·m <sup>-1</sup> | 28     | 27     | 40       | 35     |

2.3 相容剂对共混物性能的影响

ENR-50为极性橡胶,PP 为非极性塑料,两者是不相容的。如图1所示,在无相容剂时,所得的共混物性能较差。为了改善共混物的性能,在共混物中加入能改善两相界面结构

的相容剂 PP-MAH。图2示出了相容剂 PP-MAH 对共混物力学性能的影响。由图2可以看出,随着 PP-MAH 用量的增加,共混物的性能得到改善,但以加入3份较为适宜。以后的试验如无特别指明,所加入的 PP-MAH 量均为3份。

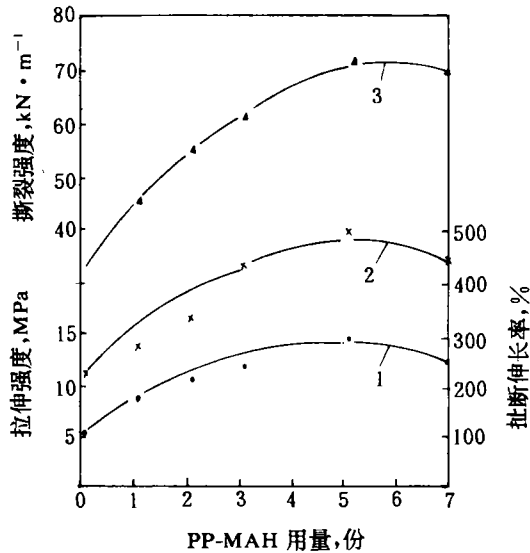


图2 相容剂 PP-MAH 用量对 ENR-50/PP 共混物性能的影响  
1—拉伸强度;2—扯断伸长率;3—撕裂强度

2.4 操作工艺对共混物性能的影响

2.4.1 共混温度的影响

众所周知,温度与时间是橡胶硫化的两个最基本因素。对橡塑共混型热塑性弹性体而言,它们又是影响分散性的一个主要因素。表2示出了温度对共混物性能的影响。从性能及操作工艺两方面考虑,共混温度以170℃为宜。

表2 共混温度对 ENR-50/PP 共混物性能的影响

| 性能                      | 共混温度,℃ |      |      |
|-------------------------|--------|------|------|
|                         | 160    | 170  | 180  |
| 开始脱辊时间,min              | 9.42   | 5.67 | 3.00 |
| 拉伸强度,MPa                | 8.2    | 15.0 | 13.6 |
| 扯断伸长率,%                 | 220    | 500  | 460  |
| 撕裂强度,kN·m <sup>-1</sup> | 43     | 84   | 72   |

### 2.4.2 共混方式的影响

表3列出了几种不同的共混方式对 ENR-50/PP 共混物性能的影响。从表3可以看出,较好的共混方式为:先将 ENR-50制成母炼胶,待 PP 于热炼机上处于熔融包辊后加入相容剂,再加入 ENR-50母炼胶(方式Ⅲ)。

表3 共混方式对 ENR-50/PP  
共混物性能的影响

| 性 能                     | 共混方式 |      |      |      |
|-------------------------|------|------|------|------|
|                         | I    | Ⅱ    | Ⅲ    | Ⅳ    |
| 拉伸强度,MPa                | 13.7 | 10.3 | 15.2 | 15.0 |
| 扯断伸长率,%                 | 380  | 300  | 480  | 500  |
| 撕裂强度,kN·m <sup>-1</sup> | 54   | 47   | 81   | 84   |

注:混炼方式为: I—PP+PP-MAH+ENR-50+配合剂; Ⅱ—PP+ENR-50+PP-MAH+配合剂; Ⅲ—PP+PP-MAH+[ENR-50+配合剂]; Ⅳ—PP+[ENR-50+配合剂]+PP-MAH。

### 2.4.3 返炼次数的影响

图3示出了 ENR-50/PP 共混物的返炼性能。由图3可看出,返炼1—2次时,共混物性能变化不大;返炼3次以上时,共混物的力学性能仅略有下降。这说明所制得的 ENR-50/PP 共混物具有良好的热塑性。

### 2.5 白炭黑对 ENR-50/PP 共混物力学性能的影响

ENR-50自身的力学性能较差,但通过填充适量的硬质填料后,其力学性能可得到明显的改善。因此,将填充有白炭黑的 ENR-50与 PP 共混,可望得到力学性能较好的 ENR-50/PP 共混物。试验结果如表4所示。由表4可

表4 白炭黑对 ENR-50/PP  
共混物性能的影响

| 性 能                     | 配方1  | 配方2  | 配方3  |
|-------------------------|------|------|------|
| 拉伸强度,MPa                | 15.0 | 16.4 | 17.1 |
| 撕裂强度,kN·m <sup>-1</sup> | 84   | 90   | 93   |
| 扯断伸长率,%                 | 500  | 360  | 380  |

注:配方1为促进剂 TMTD 硫黄给予体硫化体系配方;配方2为配方1加50份白炭黑;配方3为配方2加1份偶联剂 KH-550。

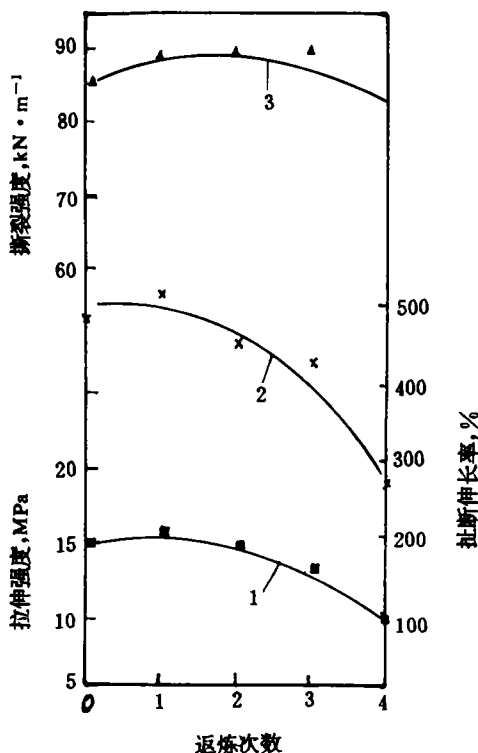


图3 返炼次数对 ENR-50/PP  
共混物性能的影响

1—拉伸强度;2—扯断伸长率;3—撕裂强度

看出,加入白炭黑后的 ENR-50/PP 共混物性能有明显提高。

### 2.6 ENR-50/PP 共混物的耐热空气老化性能

ENR-50/PP 共混物的耐热空气老化性能如表5所示。试验结果表明,共混物的耐热空气老化性能与 ENR-50硫化胶基本一致。这是因为共混物中的 PP 是较为稳定的。

### 2.7 ENR-50/PP 共混物的耐油性

表6所示为 ENR-50/PP 共混物室温下在溶剂中浸泡5d后的溶胀率。从表6可以看出,ENR-50/PP 共混物的耐油性能,与文献<sup>[4]</sup>报道的中等丙烯腈含量的 NBR/PP 共混物的耐溶胀性能相差不大。因此,可以用 ENR-50/PP 共混物代替中等丙烯腈含量的 NBR/PP 共混物制造耐油制品。

表5 ENR-50/PP 共混物的耐热空气老化性能

| 性 能          | ENR-50硫化体系 |         |      |                 |                 |
|--------------|------------|---------|------|-----------------|-----------------|
|              | CV         | Semi-CV | EV   | TT <sub>a</sub> | TT <sub>b</sub> |
| 拉伸强度, MPa    | 10.6       | 13.1    | 12.7 | 14.8            | 16.9            |
| 扯断伸长率, %     | 280        | 320     | 300  | 500             | 380             |
| 100℃×72h 老化后 |            |         |      |                 |                 |
| 拉伸强度, MPa    | 6.2        | 10.2    | 11.2 | 15.2            | 17.2            |
| 扯断伸长率, %     | 120        | 240     | 260  | 480             | 370             |
| 拉伸强度变化率, %   | -42        | -21     | -12  | 2.8             | 1.2             |
| 扯断伸长率变化率, %  | -57        | -25     | -13  | -4              | -2.6            |

注: CV 为普通硫化体系; Semi-CV 为半有效硫化体系; EV 为有效硫化体系; TT<sub>a</sub> 为无填料动态硫化体系; TT<sub>b</sub> 为 TT<sub>a</sub> 中加入了50份白炭黑的体系。

表6 ENR-50/PP 共混物室温下在溶剂中浸泡5d后的溶胀率

| 溶 剂       | ENR-50硫化体系      |    |    |                 |
|-----------|-----------------|----|----|-----------------|
|           | TT <sub>a</sub> | EV | CV | TT <sub>b</sub> |
| 煤油        | 23              | 20 | 18 | 16              |
| 煤油/苯(7/3) | 72              | 58 | 54 | 51              |

注: 硫化体系同表5。

### 3 ENR-50/PP 共混物的透射电镜分析

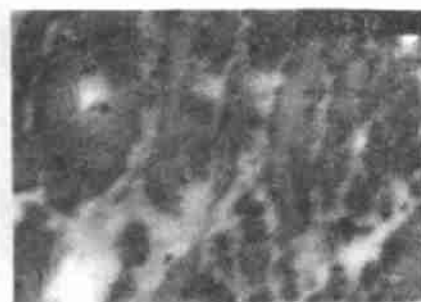
图4为 ENR-50/PP 共混物的透射电镜照片。从这些图片中可以看到共混物都呈两相结构, 但其形态有所不同。无相容剂的共混物(图4a)两相清晰, 界面明显, 分散相 ENR-50 粒径较大, 因此其力学性能较差。加入相容剂的共混物(图4b)两相界面较模糊, 组分间的相容性得到改善, 分散相粒径也较小, 分散



(a) 未加 PP-MAH



(b) 加2份 PP-MAH



(c) 加 PP-MAH 及白炭黑



(d) 加 PP-MAH、白炭黑及偶联剂 KH-55

图4 ENR-50/PP 共混物的透射电镜照片

性能也较好,因此加有相容剂的共混物的综合力学性能有明显提高。从含有相容剂及白炭黑的 ENR-50/PP 共混物的照片(图4c)中可看出,分散相的粒子更趋细小,因此共混物具有更好的力学性能。加有相容剂及硅烷偶联剂的白炭黑的共混物(图4d)两相界面更加模糊,从而导致界面强度的提高和整体材料强度的改善。

#### 4 结论

(1)用机械共混方法,以 ENR-50/PP 并用比为70/30,选择硫黄给予体硫化体系并加入相容剂 PP-MAH,采用两段混炼工艺,制得了拉伸强度为15MPa、扯断伸长率为500%、撕裂强度为 $84\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ 的具有中等耐油性能的热塑性弹性体。

(2)透射电镜分析表明,相容剂能显著改善两相的界面状况,从而提高 ENR-50/PP 共混物的力学性能。

#### 参考文献

- 1 Baker C S L, Gelling I R and Newell R. Epoxidized natural rubber. *Rub. Chem. Technol.*, 1985; 56(1): 67
- 2 Margaritis A G and Kalfoglou N K. Miscibility of chlorinated polymers with epoxidized rubber. *Polymer*, 1987; 28: 497
- 3 Valughese K T *et al.* Miscible blends from plasticized poly (vinyl chloride) and epoxidized natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989; 37: 2537
- 4 邓本诚等. 共混型热塑性弹性体的新进展. *合成橡胶工业*, 1988; 11(2): 130

收稿日期 1994-07-25

## Study on Blend of ENR and Polypropylene

Chen Bingquan, Liu Jun, Bai Naibin, Liu Guiyong and Jiang Wanlan

(South China University of Science and Technology 510641)

**Abstract** A study was made on the TPE prepared with ENR-50/polypropylene blend. The test results showed that a TPE with good physical properties (tensile strength 15MPa, elongation at break 500%, tear strength  $84\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) and moderate oil resistance could be made using two stage mixing process, sulfur donor system, and adequate compatibilizer and silica. It was observed with TEM that the boundary condition could be improved effectively with the addition of compatibilizer and silica, thus the physical properties of the blend improved.

**Keywords** ENR, polypropylene, blend, TPE

### 《弹性体的化学改性》

(Химическая модификация эластомеров)

本书由俄罗斯 И. А. Туморский 等编写,化学出版社于1993年在莫斯科出版。32开本,共304页,附参考文献481条。

全书共8章,其主要内容是:阐明改性反

应机理及橡胶-帘线界面上的相间效应;在改性剂作用下,弹性体分子链和硫化胶网络转化的基本结构;加改性剂橡胶的塑弹性、物理机械性及粘合性的改善途径。

(相 泰供稿)