

天然橡胶/氯醚橡胶/相容剂共混物的研究

刘承美 罗利玲

(华中理工大学 430074)

摘要 利用差示扫描量热法(DSC)和相差显微镜(PDM)对氯化聚乙烯(CPE)、丁腈橡胶(NBR26)和环氧化天然橡胶(ENR50)作天然橡胶/氯醚橡胶(NR/EHR)体系的相容剂进行了研究。通过考察共混胶的力学性能,确定了相容剂的适宜用量和共混时间。结果表明,CPE,NBR26和ENR50能有效提高EHR在NR中的分散程度,混炼时间15min,用量10—15份为宜。

关键词 相容剂,共混,天然橡胶,氯醚橡胶,氯化聚乙烯,丁腈橡胶

氯醚橡胶(EHR)以其耐油、耐天候和气密性优异等特点在国防等领域内获得了广泛应用^[1],利用其特点,对其它不饱和橡胶进行共混改性,是一个十分有意义的课题,至今这方面的研究很少。天然橡胶(NR)的非极性和不饱和性限制了它在许多特殊领域中的应用,为此人们对NR进行了化学改性如氢化、环氧化或进行共混改性^[2]。NR/EHR共混体系是高度不相容体系,一直没有得到成功的应用。我们近期的研究工作表明^[3],对NR进行化学改性能有效提高体系的热力学相容性,在此基础上我们又对第三组分对NR/EHR体系相容性的影响进行了研究,旨在获得具有实用价值的共混体系。

1 实验

1.1 原材料

NR,国产一级标准胶,粤西农垦局产品;NBR26,牌号为JSRN240,丙烯腈含量为26%,日本产品;CPE,氯含量为32%,芜湖化工厂产品;ENR50,经红外及化学法测定环氧化程度为50.7%,自制;EHR,溶解度参数为 $19.12(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$,密度为 $1.36\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,武汉有机合成化工厂产品;高锰酸钾、甲苯和丁酮等均为化学纯试剂。

1.2 试验方法及仪器

在Brabender密炼机上进行共混,密炼

机最大容量为50g,转速为 $56\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。按规定时间进行混炼后出片,然后在25t平板硫化机上硫化。在进行玻璃化温度(T_g)及力学性能测试前,样品至少存放一昼夜以消除残余应力。

力学性能测试在英国产JJ-5DX型强力试验机上进行,拉伸速度为 $500\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$,自动记录应力-应变曲线。

T_g 在杜邦1090DSC分析仪上进行测试,升温速度为 $10\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,液氮为冷却介质,温度范围为 $-100\text{—}100\text{C}$,试样重15mg。

用日本产BH-2型相差显微镜观察经高锰酸钾染色的共混样品,并拍摄照片,试样的制备及染色按文献^[4]介绍的方法进行。

2 结果与讨论

2.1 NBR26, CPE 和 ENR50 作为 NR/EHR 体系相容剂的可能性

NR/EHR体系为典型的热力学不相容体系,对NR进行化学改性是提高体系相容性的有效方法,同时选择适宜的第三组分作为相容剂也是改善不相容体系分散状况的途径之一。作为相容剂,它必须与共混体系中任一组分具有较好的相容性,或者经过硫化能产生交联,以达到强制相容的目的,这样就使不相容体系界面能降低,从而使两相更好地

分散和稳定,显著提高共混物的力学性能。

图1为各种共混体系及硫化胶的DSC曲线。由图1b可以看出NBR26与EHR共混物仅有一个 T_g ,表明两者具有较好的热力学相容性。其原因在于两者都含有强极性基团,分子链间相互作用极强,相互扩散容易,且两者溶解度参数极为相近 $[\delta_{NBR26}$ 为 $19.01(J \cdot cm^{-3})^{1/2}$, δ_{EHR} 为 $19.12(J \cdot cm^{-3})^{1/2}$],也保证了具有较好的相容性。NR/NBR26体系共混物虽然仍具有两个 T_g ,但很明显其 T_g 位置发生了相对位移,互相靠拢,这说明NR

与NBR26间具有一定的相容性,特别是当NR/NBR26共混物采用有效硫化体系硫化时,其硫化胶仅有一个 T_g 值,说明体系已共硫化,达到了强制相容的效果。因此EHR26作为NR/NHR体系的相容剂,能显著提高组分的界面粘合强度,获得较好的使用性能。

CPE和ENR50作为NR/EHR相容剂的可能性也可从生胶及硫化胶的DSC曲线加以说明。CPE与NR由于溶解度参数接近,因而具有一定的热力学相容性。而CPE与EHR之间由于分子间相互作用力较强,

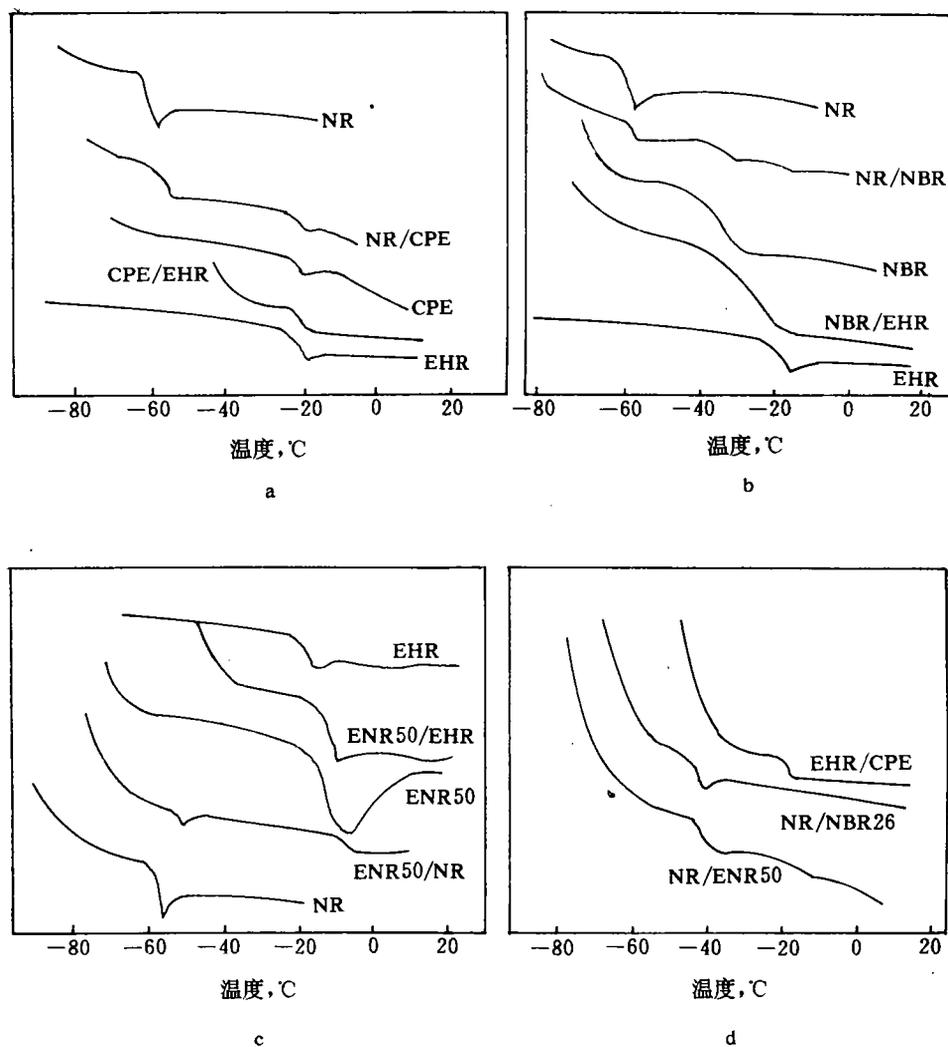


图1 各种共混体系及硫化胶的DSC曲线

a—NR/EHR/CPE;b—NR/EHR/NBR26;c—NR/EHR/ENR50;d—共混物硫化胶

两者相容性较好,特别是两者具有相同的硫化机理,都可采用二胺类化合物进行硫化,极易在分子间产生共硫化。NR与ENR50之间虽然相容性较差,但采用有效硫化体系进行硫化时也能产生共硫化作用,这可从硫化胶的DSC曲线得到说明,而ENR50与EHR之间具有较好的热力学相容性。以上事实说明,CPE和ENR50作为NR/EHR体系的相容剂也是可能的。

2.2 相容剂对NR/EHR体系分散状况的改进

完全热力学相容体系的性能为共混组分的数学加合,而微观多相体系往往具有比任一共混组分更优越的综合性能,这类体系中相容剂是不可缺少的组分。相容剂通过改善体系的分散状况,提高界面的粘合强度,显著提高体系的综合性能。应用高锰酸钾染色法

通过相差显微镜可以观察共混物的分散状况,见图2。

由共混物的PDM照片可见,NR/EHR体系的分散状况很差,EHR是以片状分散于NR基质中。当分别加入10份各种相容剂时,分散状况有了明显改善,EHR的分散粒径变小,可见相容剂能有效改善共混组分的分散状况。

2.3 相容剂含量对NR/EHR体系力学性能的影响

相容剂用量对NR/EHR/相容剂共混物应力-应变性能的影响见图3。

从图3可以看出,随着各种相容剂的用量增加,体系的应力-应变性能有了较大的改善。即使加入少量的相容剂,效果也是相当显著的,这主要是由于相容剂改善了体系的分散状况,提高了界面的粘合强度的缘故。

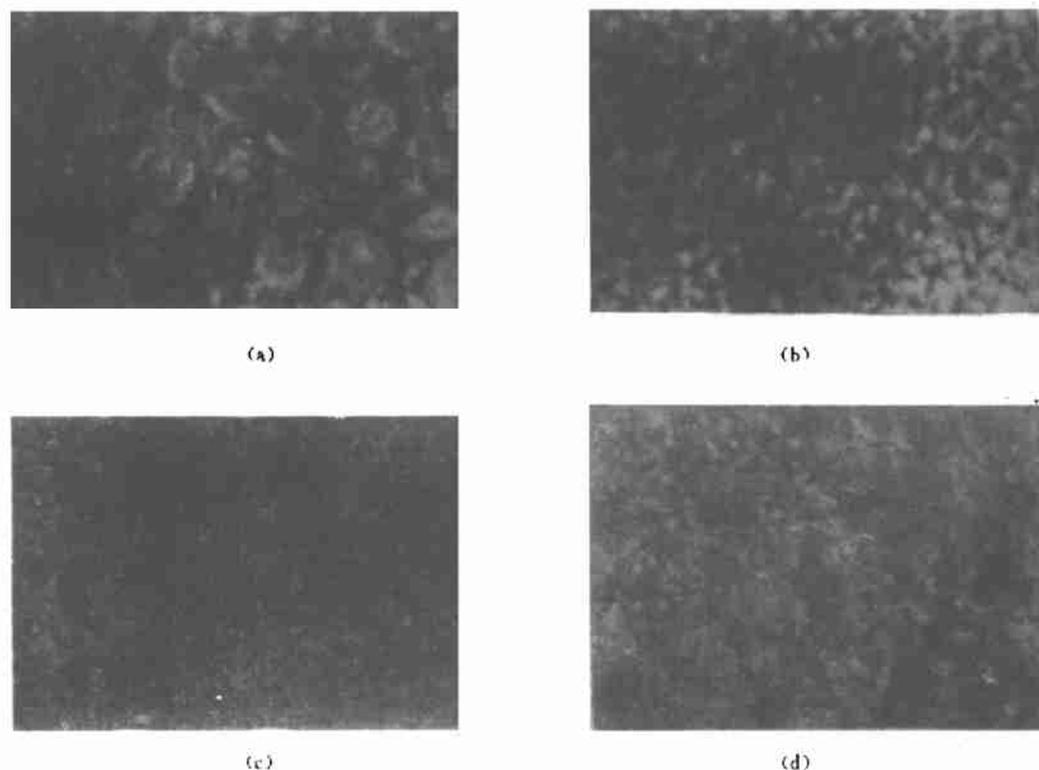
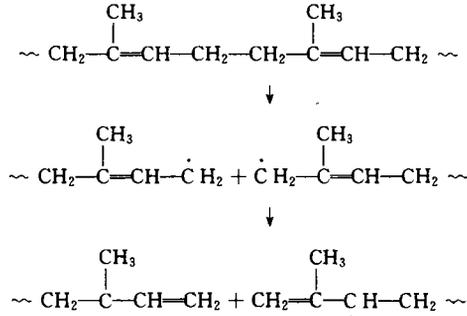


图2 共混物的PDM照片($\times 1800$)

a—NR/EHR(50/50); b—NR/EHR/NBR26(50/50/10); c—NR/EHR/ENR50(50/50/10); d—NR/EHR/CPE(50/50/10)

2.4 混炼时间对 NR/EHR/相容剂体系力学性能的影响

混炼时所产生的力化学作用,有利于共混组分的分散^[5],这是由于强烈的剪切力和高温有利于自由基的形成,从而形成接枝或嵌段共聚物。作为相容剂,有助于提高组分的分散性^[6]。天然橡胶的力化学裂解可表示为:



其它二烯类橡胶可按类似的方式裂解,并且由于 EHR 中含碳-氯键和碳-氧键,裂解成自由基更容易,因此混炼过程中可能生成 NR 和 EHR 的接枝或嵌段共聚物,使体系分散状况改善,提高共混物的力学性能。混炼时间越长,力化学作用对共混体系的影响越大,混炼时间对共混物的应力-应变性能的影响见图 4。

从图 4 可以看出,延长混炼时间有利于力学性能的提高,但超过一定时间后,体系的性能开始下降,因此选择适宜的混炼时间是相当重要的。

2.5 CPE 的加入方式及 EHR 加工性能的改进

CPE 由于具有复杂的聚集态结构,塑化温度较高,直接加入并不能起相容剂的作用。须以母炼胶的形式加入,才能较好地提高体系力学性能。直接加入 CPE 时 NR/EHR/CPE 共混物的应力-应变性能见图 5。

由图 4c 和 5 可见,直接加入 CPE 后体系的应力-应变性能显著下降。

EHR 的加工性能较差,在开炼机上粘辊,不易成片,若加入上述三种相容剂,不仅能改善体系的分散状况,而且能改进 EHR

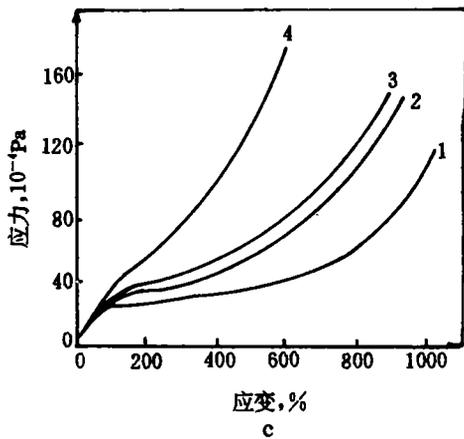
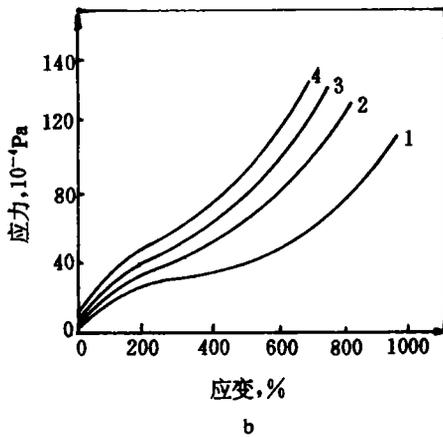
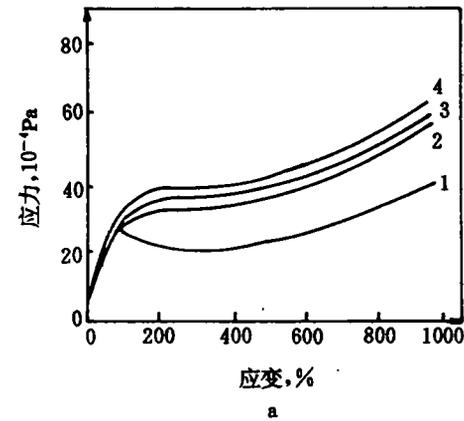


图 3 不同相容剂用量的 NR/EHR/相容剂共混物的应力-应变曲线

a—NR/EHR/NBR26; b—NR/EHR/CPE; c—NR/EHR/ENR50。1—5 份; 2—10 份; 3—15 份; 4—20 份

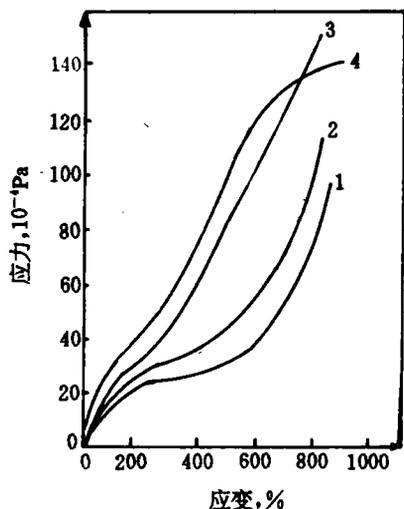
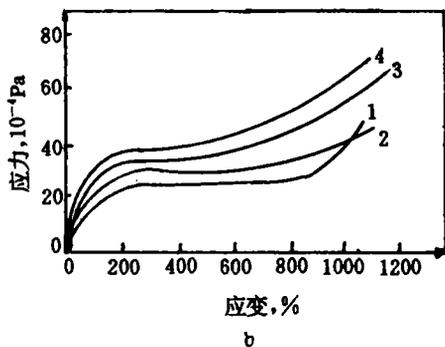
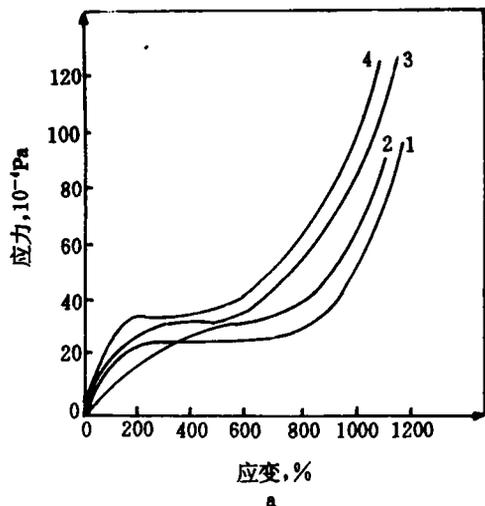


图4 混炼时间对共混物应力-应变性能的影响
a—NR/EHR/ENR50; b—NR/EHR/NBR26; c—NR/EHR/CPE。1—10min; 2—15min; 3—20min; 4—25min

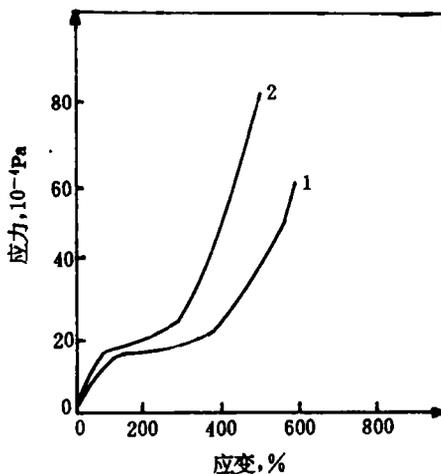


图5 直接加入CPE时NR/EHR/CPE共混物应力-应变性能
1—混炼时间20min; 2—混炼时间25min的加工性能。

3 结语

NR/EHR 是热力学不相容体系, NBR26, CPE 和 ENR50 可以用作体系的相容剂, 改善体系的分散状况从而提高体系的力学性能, 同时又可作为 EHR 的优良的加工助剂。

参考文献

- 1 江伟, 纪奎江译. 特种合成橡胶. 北京: 燃料化学工业出版社, 1974: 416—460
- 1 橡胶工业手册编写小组. 橡胶工业手册第一分册. 修订版, 北京: 化学工业出版社, 1989: 69—75
- 3 刘承美, 陈中华. 天然橡胶-氯醚橡胶相容性的研究. 弹性体, 1994, 4(4): 20
- 4 谢其昌, 潘美, 王梦蛟. 用高锰酸钾染色法研究并用机械互混相结构形态. 橡胶工业, 1990, 37(11): 678
- 5 H. K. 巴拉姆鲍伊, 江晓兰, 费鸿良译. 高分子化合物物化化学. 北京: 化学工业出版社, 1982: 15—26
- 6 Fayt R, Jerom R, Teyssie P. Characterization and control of interfaces in emulsified incompatible polymer blends. Polym. Eng. Sci., 1987, 27(5): 328—333

收稿日期 1994-12-03

Study on Blend of NR/EHR/Compatibilizer

Liu Chengmei and Luo Liling

(Huazhong University of Science and Technology 430074)

Abstract The use of CPE, NBR26 and ENR50 as the compatibilizer of NR/EHR blend was studied with DSC and PDM. The appropriate level of the compatibilizer and the proper blending cycle were determined by the investigation of the mechanical properties of the blend. The result showed that CPE, NBR26 and ENR50 could significantly increase the dispersion of EHR in NR compound; a mixing cycle of 15 minutes and 10—15 parts of compatibilizer would be preferable.

Keywords compatibilizer, blend, NR, EHR, CPE, NBR

国际橡胶会议征文通知

由英国材料学会 (Institute of Materials) 主办的 1996 年国际橡胶会议 (IRC' 96 Manchester) 将于 1996 年 6 月 17—21 日在英国曼彻斯特召开。现已向世界各国发出第 1 号通知。

会议在曼彻斯特的 G-Mex 会议中心 (G-Mex Symposium Centre) 举行。与此同时将举行国际橡胶展览会。

官方语言: 英语(无其它语言同声翻译)。

征文内容: 当前橡胶工业重要和流行的课题。分为 10 个部分: ①轮胎及轮胎与车辆和道路的相关性; ②橡胶工程; ③补强; ④胶乳的开发; ⑤聚合物并用; ⑥回收与再生; ⑦环境/法规; ⑧健康与安全; ⑨全面质量管理; ⑩涂层帘布。

会议组委会要求作者将姓名、工作单位、论文题目以及 250 字的摘要在 1995 年 7 月底以前按下面通讯地址寄往组委会:

TO: IRC' 96

Lisa Davies
Conference Organiser
Conference Department (615)
The Institute of Materials
1 Carlton House Terrace
London SW1Y 5DB, United
Kingdom

或打电话: +44(0)1718394071

直线: +44(0)1712351391

传真: +44(0)1718231638

与之联系。

另外, 请务必将副本(复印件)寄往:

北京西郊半壁店(邮编 100039)

中国化工学会橡胶专业委员会秘书处

中国化工学会橡胶专业委员会秘书处

江西萍新橡胶有限公司成立

一家由江西省萍乡化工厂与香港及化工部北京橡胶工业研究设计院合资兴建的专门生产混炼胶的企业——江西萍新橡胶有限公司, 不久前在江西萍乡成立。

该公司预计年产 2 万 t 混炼胶, 所用设备全部采用国际先进加工设备, 主要原材料依靠进口, 采用国内外先进配方。其主要产品有: 天然橡胶混炼胶、天然橡胶/顺丁橡胶混炼胶、天然橡胶/丁苯橡胶混炼胶。也可生产丁腈橡胶及其它品种橡胶的混炼胶。该公司可以根据用户需要, 由用户提供配方来加工混炼胶。产品包装为 25kg 一袋, 500 或 1000kg 一包装箱。混炼胶一部分出口, 一部分供应国内轮胎厂及橡胶厂, 以满足用户需要。

(化工部北京橡胶工业研究设计院
李和平供稿)