

用合成相容剂制备 NBR/PP 动态硫化共混型热塑性弹性体的研究

宋国君 于洪杰* 王俊霞 侯文宙 李安青

(青岛大学应用化学系 266071)

摘要 用马来酸酐接枝聚丙烯(MP)/胺/端氨基液体丁腈橡胶(CTBN)反应,生成 PP-NBR 嵌段共聚物作为相容剂制备 NBR/PP 动态硫化共混型热塑性弹性体效果很好,其中尤以 MP/1,6-己二胺/CTBN 效果最为理想。相容剂用量控制在 6% 左右。PP 的熔融指数越小,共混体的性能越好。硫化体系采用酚醛树脂 2402/氯化亚锡(8/0.5)、加入一定量的增塑剂邻苯二甲酸二辛酯和补强剂高耐磨炭黑,可获得性能较好的共混体。

关键词 NBR, PP 共混, 热塑性弹性体, 动态硫化

动态硫化共混型热塑性弹性体具有塑料的易加工性和橡胶的弹性,是一种极具竞争力的新型材料。问世近 30 年来^[1,2],发展非常迅速,产量增长率远远超过塑料和橡胶。

要获得性能良好的共混型热塑性弹性体,必须使其分散形态均匀和亚微观相畴尺寸适度,并且两相间必须具有足够的界面结合强度,这就要求共混体的橡胶和塑料间具有良好的相容性,一般称之为“工艺相容性”。然而,具备这种工艺相容性的橡胶/塑料对是很少的。从理论上讲,性能(尤其是极性)相差较大的橡胶/塑料对若能进行共混,可以互补,发挥性能上的综合优势,比性能相差小的橡胶/塑料对更有开发应用价值,但实际共混难以实现。多年来的实践证明,采用相容剂使非相容橡胶/塑料对增加相容性,是解决这一难题最有效的手段,目前已成为共混型热塑性弹性体研究的新热点。相继研究开发的相容剂增加相容性的共混型热塑性弹性体有:端胺基丁腈橡胶(端胺基 NBR)/马来酸酐接枝聚丙烯(MP)增加相容性的 NBR/PP^[3,4],氨改性的 PP/含羧基的丙烯酸酯橡胶增加相容性的 PP/丙烯酸酯橡胶^[5],CIIR 增加相容

性的 CR/PP,马来酸酐接枝 EPDM 增加相容性的 EPDM/尼龙,酚醛改性的 PU 增加相容性的 PU/尼龙等^[6]。其中,端胺基 NBR 与 MP 反应生成 PP-NBR 嵌段共聚物制备的 NBR/PP 动态硫化共混型热塑性弹性体已广泛地应用于汽车、石油等行业的设备仪表、液压传动装置构件、胶管和压力清洗机上,大有取代传统 NBR 和氯醚橡胶之趋势。

本文作者从 1986 年起,对 NBR/PP 动态硫化共混型热塑性弹性体进行探索,有关论文已发表^[7-9]。本文是在原有研究基础上,对该共混体的相容剂进行更广泛地选择,并对影响共混体力学性能的各种因素作了较深入的探讨。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR-26,俄罗斯产品;PP,熔融指数(MI) = 1.56, 3.21, 5.04, 10.05g · (10min)⁻¹,分别为齐鲁石化公司、上海金山石化公司、美国、韩国产品;MP,自制;端氨基液体 NBR(CTBN)和端羟基液体 NBR

* 工作单位为青岛第二橡胶厂(邮编 266041)。

表2 PP的MI对共混体(NBR/PP=60/40)力学性能的影响

MI, g · (10min) ⁻¹	拉伸强度, MPa	200%定伸应力, MPa	扯断伸长率, %	扯断永久变形, %
10.05	14.7	12.0	367.0	89.3
5.01	15.8	12.2	387.3	86.7
3.21	17.3	13.5	400.0	106.7
1.56	18.2	14.1	413.2	112.0

注:相容剂为MP/二亚乙基三胺/CTBN(1/0.1/1),硫化体系和硫化条件同表1。

和弹性的重要因素。在共混体的亚微观结构中,塑料为连续相,起提供加工流动性的作用,同时,因为首先承受外力而提供大部分强度;呈粒子状态分散在塑料中的橡胶相,主要起提供弹性的作用,所以塑料比例越大,共混体强度越高,弹性越低。由图2可知,共混体强度随PP用量增加显著提高,扯断永久变形也随之增大,而扯断伸长率有下降趋势。

表3 硫化体系对共混体(NBR/PP=60/40)力学性能的影响

硫化体系	拉伸强度, MPa	200%定伸应力, MPa	扯断伸长率, %	扯断永久变形, %
酚醛树脂 2402/氯化亚锡=8/0.5	17.7	14.7	406.7	88.3
HVA-2/促进剂 CZ/硫黄=0.8/0.3/0.5	10.5	9.7	265.0	70.0
HVA-2/促进剂 CZ/硫黄=1.2/0.5/0.5	10.6	9.5	227.0	67.0

注:相容剂同表2,硫化条件同表1。

由表3看出,马来酰亚胺硫化体系的共混体性能明显低于树脂硫化体系的。其原因除交联键类型不同外,树脂体系在硫化过程

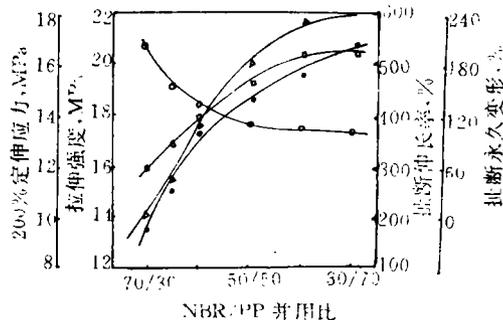
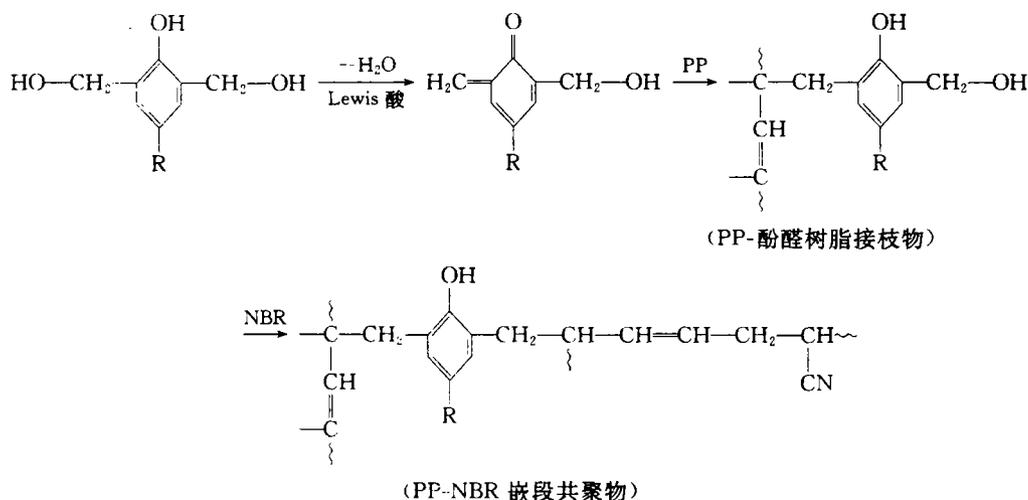


图2 NBR/PP 并用比对共混体力学性能的影响
相容剂同表2;硫化体系和硫化条件同表1;图注同图1

2.5 硫化体系对共混体力学性能的影响

选择树脂硫化体系(酚醛树脂 2402/氯化亚锡)和马来酰亚胺(HVA-2)硫化体系(HVA-2/促进剂 CZ/硫黄)作对比试验,结果见表3。

中与PP和NBR反应,形成部分NBR-PP嵌段共聚物,进一步增加了共混体的相容性^[3]。其反应式如下:



2.6 增塑剂和补强剂对共混体力学性能的影响

增塑剂和补强剂对共混体力学性能的影响见表4。由表4看出,增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的加入,显著降低了共混体的扯断永久变形,但强度也大大降低;加入一定量的补强剂高耐磨炭黑(HAF),又可提高其强度,且扯断永久变形进一步降低,只是扯断伸长率有所下降。原因是,DOP部分分散在NBR/PP两相界面上,阻碍了相容剂的增容作用,降低了两相界面结合强度,从而降低了共混体的强度;炭黑加入后,能吸收部分DOP,同时也对橡胶相起到补强作用,因而共混体的强度又提高。

表4 增塑剂和补强剂对共混体(NBR/PP = 60/40)力学性能的影响

DOP份	HAF份	拉伸强度,MPa	200%定伸应力,MPa	扯断伸长率,%	扯断永久变形,%
0	0	17.7	14.7	406.7	88.3
20	0	6.5	5.3	300.0	46.7
40	0	5.3	4.4	330.0	40.0
20	20	10.4	8.0	300.0	35.0
20	40	13.5	12.0	250.0	25.0

注:相容剂同表2,硫化体系和硫化条件同表1。

3 结论

(1) 选用反应型相容剂 MP/胺/CTBN

增加相容性制备 NBR/PP 动态硫化共混型热塑性弹性体,可获得较为满意的结果。

(2) 在所选相容剂中,MP/1,6-己二胺/CTBN 相容体系的增容效果最佳,其用量一般为6%左右。

(3) PP/NBR 并用比在40/60以上,采用酚醛树脂2402/氯化亚锡硫化体系,加入一定量的增塑剂DOP和补强剂HAF,可获得具有较好性能的共混体。

参考文献

- 1 Fischer WM, USP 3862106, 1975
- 2 飛田雅之. 動的加硫による熱可塑性エラストマーの高性能化(1). プラスチックス, 1989, 40(3): 61
- 3 Coran A Y *et al.* Rubber-thermoplastic compositions, Part I, Nitrill rubber polyolefin blends with technological compatibilization. Rubb. Chem. Technol., 1983, 56(5): 1045
- 4 USP 4355139, 1982
- 5 飛田雅之. 動的加硫による熱可塑性エラストマーの高性能化(5). プラスチックス, 1991, 42(10): 36
- 6 USP 4978717, 1990
- 7 宋国君, 邓本诚. MAC 增容 NBR/PP 共混型热塑性弹性体的研究. 合成橡胶工业, 1992, 15(2): 75
- 8 宋国君, 邓本诚. 动态硫化对 MAC 增容 NBR/PP 共混物性能的影响. 橡胶工业, 1992, 39(1): 4
- 9 宋国君, 邓本诚. MAC 增容 NBR/PP 共混型热塑性弹性体的研究. 特种橡胶制品, 1991, (6): 6

收稿日期 1995-09-04

Dynamically-curable Thermoplastic Elastomer of NBR/PP Blend Prepared with Synthetic Compatibilizer

Song Guojun, Yu Hongjie*, Wang Junxia, Hou Wenzhou and Li Anqing

(Qingdao University 266071)

Abstract A dynamically-curable thermoplastic elastomer of NBR/PP blend was prepared with a block copolymer formed in the reaction of maleic anhydride-graft polypropylene (MP)/amine / liquid carboxyl terminal butadiene nitrile rubber (CTBN) as compatibilizer. Among

* Qingdao No. 2 Rubber Factory 266041.

EPDM/EVA 无卤阻燃绝缘材料的开发与应用

吴道虎

(哈尔滨理工大学东区研究生院 132[#] 150040)

李敬武

(山东德州市液压机具厂 253003)

摘要 主要探讨了在 EPDM/EVA 并用体系中, 氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸锌和三氧化铝等对无卤阻燃绝缘材料的加工特性和对阻燃、机械性能的影响, 并对其加工工艺作了简要介绍。

关键词 无卤阻燃绝缘材料, EPDM, 乙烯-醋酸乙烯共聚物

绝缘材料所用高聚物在受热熔化时易产生可燃气体, 在高温时易与氧作用发生燃烧。为了达到阻燃目的, 传统的方法是采用含卤聚合物和添加含卤阻燃剂, 但一旦发生火灾, 又会产生大量的烟雾和有毒的腐蚀性卤化氢气体, 造成二次灾难。其次, 用含卤聚合物作绝缘材料或在绝缘材料中添加含卤材料, 都会降低材料的介电性能。因此, 有必要开发一种不产生卤化氢的低烟无毒、无腐蚀性或低毒、低腐蚀性的无卤阻燃绝缘材料。

无卤阻燃绝缘材料一般采用不含卤素的聚烯烃作为主体材料。本文主要研究采用美国杜邦公司生产的 Nordel 2722 EPDM 和 Elvax EVA(乙烯-醋酸乙烯共聚物)并用, 添加一定量的水合金属氧化物、无机填料和加工助剂等加工而成的阻燃绝缘材料。

1 EVA 及 EVA/EPDM 的选用

由于 EPDM 为易燃高聚物, 为使之具有阻燃性能, 必须添加大量的水合金属氧化物。但试验发现, 随其用量的增加, 机械性能和加

工性能下降。因此, 为克服其影响, 常用乙烯含量较高的 EPDM, 但乙烯含量增加时, 橡胶的加工性能变差, 为了改善其加工性, 有必要与其它结晶性低的共聚物并用, 现常用的就是 EVA。

EVA 的性能主要受醋酸乙烯(VA)重量百分比、分子量和分子支化的影响。随 VA 百分含量的增加, 熔融指数增大, 分子极性也提高, 这有利于无机填料的混合, 但会引起胶料粘辊、材料的介电性能及机械性能下降。

试验发现, 在 EPDM/EVA 并用体系中当 VA 百分含量一定时, 随 EVA 用量增加, 机械性能增强, 但介电性能却下降。当 EVA 用量一定时, VA 百分含量越高, 加工性能越好, 但介电性能却下降。综合考虑各方面因素, 在本研究中, EPDM 选用 Nordel 2722, EVA 选用 VA 含量在 15%—35%、熔融指数在 2—5 范围内的 EVA。

2 阻燃剂的选用

试验发现, 在 EPDM/EVA 中, 添加大量

amines, hexamethylene-diamine was the most efficient. The preferable level of the compatibilizer was about 6%. The lower the melt index, the better the properties of the blend. A blend with better properties could be obtained by adding phenolic resin 2402/tin bichloride (8/0.5) curative and a certain level of dioctyl phthalate plasticizer and HAF reinforcing agent.

Keywords NBR, PP, blend, thermoplastic elastomer, dynamically-curable