

自交联橡胶/橡胶共混物及其交联状态

翟俊学, 张 萍, 赵树高

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:概述自交联橡胶/橡胶共混物及其交联状态。自交联橡胶/橡胶共混物无需添加交联剂即可在高温模压条件下发生交联。硫化曲线、溶剂溶胀试验、动态力学性能研究和光谱分析等试验结果都可证明这些共混物中确实发生了交联反应。介绍了根据各种试验分析方法提出的自交联橡胶/橡胶共混物的交联机理。自交联橡胶/橡胶共混物要获得广泛应用还有许多问题要解决。

关键词:自交联; 橡胶共混物; 交联机理

中图分类号:TQ330.1⁺3; TQ333

文献标识码:B

文章编号:1000-890X(2004)08-0501-06

在传统高聚物分子链上引入反应性官能团, 可以使传统高聚物获得许多新的性能。如对聚乙烯进行氯磺化得到氯磺化聚乙烯橡胶(CSM), 对 NR 进行环氧化得到环氧化天然橡胶(ENR)。还有些聚合物本身就含有反应性官能团, 如羧基丁腈橡胶(XNBR)中的羧酸基团和 CR 中的叔碳烯丙基氯等。这些反应性官能团可在高温模压条件下发生化学反应, 从而使共混物的物理性能大大提高。接枝、嵌段或交联反应还可在聚合物界面上形成起过渡作用的新结构而增进共混聚合物间的相容性^[1,2]。

自交联聚合物共混物是一种新型共混体系。它含有两种或两种以上聚合物, 无需添加交联剂即可在加热条件下形成聚合物交联网络。当共混聚合物组分中有橡胶时, 就称之为自交联橡胶共混物。自交联橡胶共混物又可分为自交联橡胶/橡胶共混物和自交联橡胶/热塑性塑料共混物两类, 本文的介绍仅针对自交联橡胶/橡胶共混物。

1 自交联橡胶/橡胶共混物的制备

典型的自交联橡胶/橡胶共混物有 CSM/ENR, ENR/XNBR, CR/ENR, ENR/磺化乙丙橡胶锌盐离子型聚合物(Zn-SEPDM), CSM/XNBR, CR/XNBR 及 CR/XNBR/ENR 和 CSM/

XNBR/ENR 等。

自交联橡胶/橡胶共混物通常采用实验室用双辊炼胶机制备。制备时需要严格控制温度、辊距和混炼时间, 并严格按照混炼规程进行操作。通常的步骤是: 先将两种橡胶单独塑炼, 然后在较低的混炼温度下将两种橡胶共混。制备三组分共混物, 如 CR/XNBR/ENR 和 CSM/XNBR/ENR 时, 首先将 CR 或 CSM 与 XNBR 混炼, 然后再加入 ENR。

制备填充共混物时, 填料要分多批加入共混物中并混炼均匀。也可以采用实验室用间歇式捏合机完成填料添加。

制备过程中, 橡胶并未交联, 真正的交联反应发生在材料模压成型阶段。

2 自交联橡胶共混物的交联状态

2.1 硫化曲线分析

由 180 °C 的硫化曲线^[3]可见, ENR-50(环氧基在主链中的摩尔分数为 0.50)/XNBR 共混物的转矩随时间延长显著增大, 表明有交联反应发生。当 ENR/XNBR 共混物的共混比为 75/25 时, 交联程度比较低; 当 XNBR 的用量增大到 50 份时, 交联程度相当高; 继续增大 XNBR 的用量, 交联程度不再增大, 而且当 ENR/XNBR 共混比为 25/75 时, 其最大转矩反而比共混比为 50/50 时还要低。这表明, 在 ENR/XNBR 共混物中, 羧酸基团的含量不是导致交联的唯一因素, 否则, 随着 XNBR 用量的增大,

作者简介:翟俊学(1976-), 男, 山东章丘人, 青岛科技大学助理工程师, 在读硕士研究生, 主要从事通用高分子材料的高性能化研究。

交联程度将一直增大。在 ENR/XNBR 共混比为 25/75 的共混物中,可能是环氧基的有效浓度较低限制了交联程度的提高。其原因是,NR 的环氧化是一个随机过程,当 XNBR 中的羧基与一串相连的环氧基中的一个发生反应后,其它的环氧基就会咪唑化,从而减少了可发生反应的有效环氧基数量,因此交联程度降低。

CR/ENR-50 共混物 180 °C 硫化曲线^[4]中转矩增大的原因比较复杂。单纯的 CR 是可以发生自交联反应的,但是在 ENR 存在时是否还能发生自交联尚不清楚。即使 CR 在 ENR 存在的情况下仍可发生自交联,CR 与 ENR 之间的反应也仍是交联的主要贡献者,这一点可通过比较 CR/ENR 和 CR/NR 的硫化曲线来证明,它们两者的转矩差值与 CR/ENR 的交联程度相对应^[4]。

CSM/ENR 共混物的硫化曲线^[5~7]显示,CSM/ENR 共混物的交联程度不仅依赖于交联温度和时间,还依赖于 ENR 的环氧化程度和 CSM 中的氯含量。CSM/ENR-50 共混物的交联速率和交联程度比 CSM/ENR-25 共混物高。如果采用更高环氧基含量的 ENR 和/或更高氯含量的 CSM,交联速度和交联密度还会提高。

CSM/XNBR 和 CR/XNBR 共混物的硫化曲线^[8,9]显示,转矩随时间延长明显增大,这意味着 CSM 与 XNBR 之间和 CR 与 XNBR 之间都发生了交联反应。

ENR/Zn-SEPDM 的交联程度依赖于离子基团(磺酸锌)的数量和 ENR 的环氧化程度^[10,11]。

由 CR/XNBR/ENR 三组分共混物(填充不同量的 ISAF 炭黑)180 °C 的硫化曲线可明显看出,与在传统橡胶体系中一样,ISAF 炭黑对三组分共混物也有补强作用,表现为转矩随炭黑用量的增大而增大。

2.2 溶胀情况分析

纯 CSM,CR,XNBR 和 ENR 均可溶于氯仿,但它们的模压共混物却不溶,这也证明模压后各种共混组分之间发生了交联。

在氯仿中浸泡 48 h 后,模压 CSM/ENR-50 共混物(共混比 50/50)的质量增大 670%,而 CSM/ENR-25 共混物(共混比 50/50)的质量增大 980%^[5,6],这也说明交联程度与 ENR 的环氧

化程度有关,CSM/ENR-50 的交联程度较高。

CSM/XNBR 共混物(共混比 50/50)在 170 °C 模压 1 h,然后在氯仿中浸泡 48 h,质量损失率小于 13%。这表明 CSM/XNBR 共混物发生了高度交联^[8]。CSM/XNBR 共混物中加入铅稳定剂或进行热处理后,凝胶含量增大。

模压后的 CR/XNBR 共混物(共混比 50/50)在氯仿中浸泡 48 h 后,质量增大了 1 120%,而 CR/XNBR/ISAF(共混比 50/50/20)模压共混物在同样条件下质量仅增大了 550%^[12],表明高聚物-填料之间的作用进一步限制了溶剂对共混物的溶胀。CR/XNBR 共混物的自交联反应动力学研究可以采用凝胶含量测定法。通过平衡溶胀数据计算溶胀交联体系中的橡胶体积分数,发现 ENR/XNBR 模压共混物的橡胶体积分数与聚合物共混比有关,ENR/XNBR 共混比为 75/25 时为 0.07,共混比为 50/50 时为 0.12,共混比为 25/75 时为 0.12。CR/ENR 自交联共混物在氯仿中浸泡 48 h 后的质量损失率小于 15%。

纯橡胶,如 ENR-50 和 Zn-SEPDM 以及它们的共混物在模压之前均可完全溶解于 n-正己烷/乙醇/四氢呋喃(体积比 40/10/50),然而共混比为 50/50 和 25/75 的 ENR-50/Zn-SEPDM 共混物在 170 °C 模压 60 min 后,只发生有限程度的溶胀(质量变化率分别为 350%和 220%),而共混比为 75/25 的该共混物即使在模压后也溶于氯仿,这表明其交联程度是很低的^[11]。

2.3 动态力学性能分析

从损耗因子-温度($\tan\delta$ -T)曲线^[13]可见,ENR 在其玻璃化温度(-3 °C)上出现高 1.9 的损耗峰,XNBR 在其玻璃化温度(-8 °C)上出现高 0.9 的损耗峰,而它们的共混物(ENR/XNBR 共混比 50/50)在 -10 °C 上出现高 1.7 的损耗峰。这是因为阻尼行为与高聚物链的柔顺性和自由体积有关,而自交联所形成的酯基柔顺性较好,所以自交联 ENR/XNBR 的柔顺性好。有趣的是,共混物的损耗峰高度处在两种单一橡胶的损耗峰之间。共混时的混合焓是负的,可能是因为环氧基与羧基反应使得 ENR-50 与 XNBR 的相容性增强。

模压 CSM/ENR 的相容性与共混比、ENR

的环氧基含量和 CSM 的氯含量有关。所有共混比的 CSM/ENR-25 都是相容的,然而随着 ENR 环氧化程度的增大,如 CSM/ENR-50 共混物(ENR-50 用量小于 50 份时)就出现相分离,但当 ENR-50 的用量大于 50 份时,CSM 与 ENR-50 又相容了^[14,15]。同理,CSM-24(氯的质量分数为 0.24)/ENR-25 共混物只有一个玻璃化温度,表明二者是完全相容的,然而 CSM-43/ENR-25 共混物却具有两个玻璃化温度。ENR-50 无论与 CSM-24,还是与 CSM-43 共混都将形成多相体系。

CSM/XNBR 共混物只有一个玻璃化温度,数值在这两种纯聚合物的玻璃化温度之间^[8],这表明共混体系达到了链段级的相容。

将传统方式交联的 CR 和 ENR-50 的 $\tan\delta-T$ 曲线与自交联 CR/ENR-50 共混物进行对比^[4]发现,纯 CR 有两个转折点:在 $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的较强损耗峰是玻璃化转变的贡献;在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的较弱损耗峰是高聚物中晶区熔融的结果。CR/ENR 共混物具有一个较宽的玻璃化转变区,这表明二者只是部分相容,在微观水平上还存在非均相。随着 CR 用量的增大,CR/ENR 共混物玻璃化温度降低,CR/ENR 共混物(共混比 75/25)的损耗峰出现在 $-27\sim+1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的较宽温度区域内,最大峰位于 $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$;而 CR/ENR 共混物(共混比 50/50)的损耗峰位于 $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

CR/XNBR 的 $\tan\delta-T$ 曲线显示出与两种纯橡胶相关的两个玻璃化温度^[16~18],表明在共混物中存在两相。可以很容易地发现,随着 CR 的用量增大,CR 对应的损耗峰高度增大,而 XNBR 对应的损耗峰高度下降。还可发现,CR 用量增大使损耗峰峰宽变大,峰间距变小。交联度增大使损耗峰峰高减小,峰宽变大。转变区的扩大表明,自交联 CR/XNBR 共混物不是均相的。另外,动态力学性能测试表明,所有共混比的 ENR/Zn-SEPDM 共混物都是不相容的。

在共混比一定的 CR/XNBR 共混物中加入 ENR 将影响 $\tan\delta-T$ 曲线^[18]。对于 CR/XNBR 共混比为 75/25 的模压 CR/XNBR/ENR 三元共混物,ENR 用量为 25 份时就具有与两相相关的两个玻璃化温度,CR/ENR 相对应的 $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$,ENR/

XNBR 相对应的 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$;当 ENR 用量增大到 37.5 份或以上时,两相的相容性提高,曲线上呈现一个较宽的单峰。ENR 用量进一步增大到 75 份时,原来较宽的转变区变成一个尖峰,这表明原来分离的两相已完全相容^[13]。在模压 CR/XNBR/ENR 三元共混物(共混比 25/75/75)中,聚合物相容性还受各种填料,如 ISAF 炭黑、SRF 炭黑和白炭黑的影响。加入 ISAF 炭黑或白炭黑后, $\tan\delta-T$ 曲线上的一个峰变成两个峰——加 ISAF 炭黑时峰温分别为 -33 和 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$,加白炭黑时峰温分别为 -27 和 $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ——说明填料改变了共混物的相容性,而添加 SRF 炭黑后仍只有一个峰($-16\text{ }^{\circ}\text{C}$)。这说明在相容的三元共混物中加入 ISAF 炭黑或白炭黑后,由于填料对不同橡胶组分的亲和力不同而导致了相分离,而 SRF 炭黑的补强作用较小,难以影响共混物的相容性。

差示扫描量热法(DSC)研究^[8,13]表明,自交联的 CSM/XNBR 和 ENR/XNBR 共混物只有一个玻璃化温度,表明这两种共混物都是完全相容的。对 CR/XNBR/ENR 进行 DSC 测试,同样证明了动态力学性能分析得出的结论。

2.4 红外光谱分析

比较 CR, XNBR 和 CR/XNBR 共混物的傅立叶变换红外光谱和红外差光谱(Difference Spectrum)^[9]可见,CR 的特征 C—Cl 伸缩振动峰出现在 $660, 607, 571$ 和 535 cm^{-1} 处;XNBR 在 $1\ 696\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰是已形成氢键的—COOH 中 C=O 伸缩振动的贡献,在 $1\ 727\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是未形成氢键的—COOH 中 C=O 伸缩振动的贡献;在 $2\ 257\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带与 XNBR 中 C≡N 的伸缩振动有关。还发现,XNBR 的羧基带和 CR 的 C—Cl 峰的强度大大降低。此外,共混物红外谱图在 $1\ 767\text{ cm}^{-1}$ 处出现一个新峰,可能是内酯基团中 C=O 伸缩振动的贡献。同样,CSM/ENR 共混物的傅立叶变换红外光谱^[5,6]表明,ENR 的环氧基吸收峰(875 cm^{-1})和 CSM 中 —SO₂— 的吸收带(在 $1\ 160$ 和 $1\ 375\text{ cm}^{-1}$ 处)的强度大大下降,而且在 $1\ 196$ 和 $1\ 142\text{ cm}^{-1}$ 处出现新峰,这应该是亚硫酸盐中 —SO₂— 的贡献。CSM/XNBR 共混物的傅立叶变换红外光谱^[8]表明,XNBR 中 C=O 吸收带

(1 696 和 1 727 cm^{-1})和 CSM 中 $-\text{SO}_2-$ 吸收峰(在 1 160 和 1 375 cm^{-1} 处)的强度大大降低。在 1 742 和 1 772 cm^{-1} 处出现新峰可能是无环酸酐中 $\text{C}=\text{O}$ 的作用。

3 交联机理

在各种试验分析的基础上提出了多种不同的自交联橡胶/橡胶共混物反应机理。

CR/XNBR 共混物中 CR 的烯丙基氯和 XNBR 的羧酸基团的反应可能有两种,形成酯或内酯^[9],如图 1 所示。CR/XNBR 的红外差光谱中,在 1 767 cm^{-1} 处出现的新峰证明形成内酯是可能存在的机理。

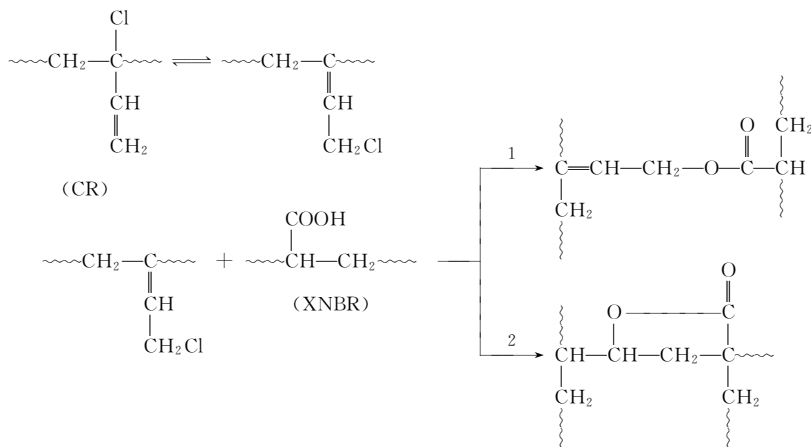


图 1 CR/XNBR 自交联反应机理^[9]

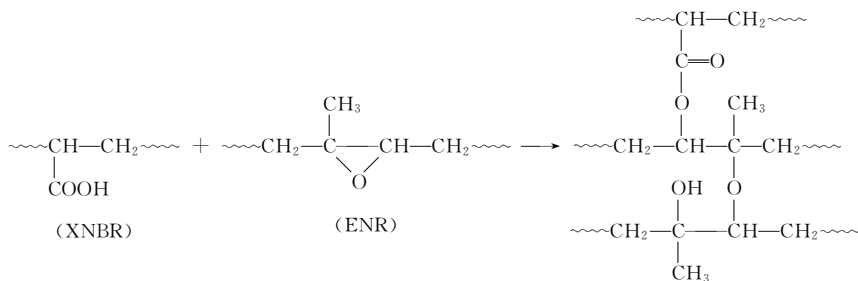


图 2 ENR/XNBR 自交联反应机理^[19]

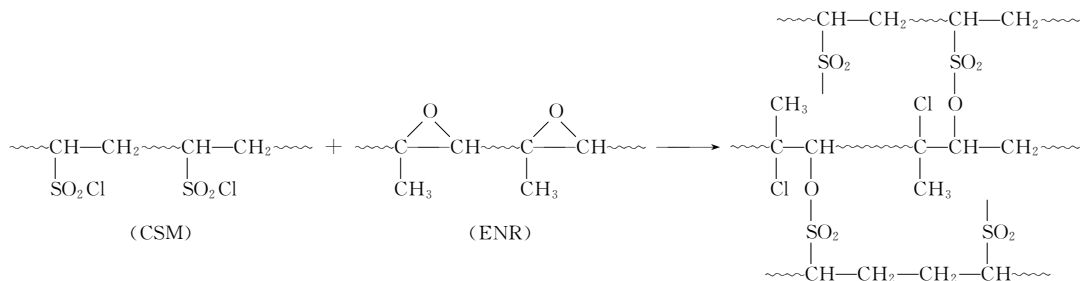
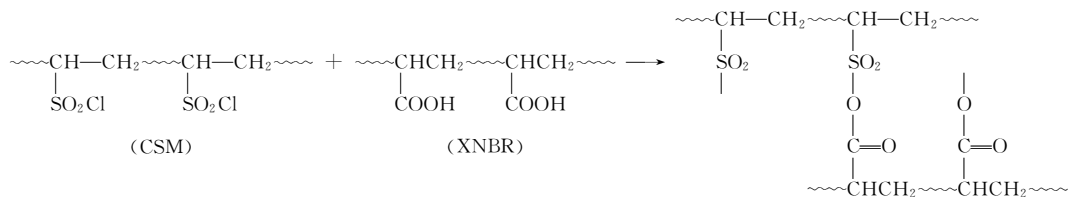


图 3 CSM/ENR 自交联反应机理^[6]

图 2 所示为 ENR/XNBR 在模压时可能存在的交联机理^[19,20]。ENR 的环氧基和 XNBR 的羧酸基团反应形成酯基和醚型交联键。

CSM/ENR 共混物中 CSM 上的 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 和 ENR 中环氧基反应形成磺酸酯型链接^[5,6],如图 3 所示。这与 CSM 与环氧树脂的交联类似。然而 CSM 与 ENR 通过开环和咪唑化形成交联时,可能会发生副反应。环氧化程度高的 ENR 在酸存在时会发生扩环反应,形成五、六或七元环内酯,其中五元四氢咪唑最容易形成^[21,22]。

CSM/XNBR 共混物中 CSM 上的 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 和 XNBR 上的 $-\text{COOH}$ 之间的反应形成混合酸酐型链接^[8],如图 4 所示。

图 4 CSM/XNBR 自交联反应机理^[8]

二元自交联橡胶/橡胶共混物,如 CSM/ENR 和 CSM/XNBR 以及三元自交联橡胶/橡胶共混物 CSM/XNBR/ENR 的交联可以用衰减全反射(ATR)/傅立叶转换红外光谱和固态¹³C 核磁共振(NMR)光谱进行研究^[23,24]。在 160 ℃ 时,CSM 释放二氧化硫和氯化氢气体,除形成交联以外,还使 ENR 的结构发生很多变化。这些变化包括酸催化开环(生成二元醇和氯乙醇)和环氧基团的扩环(生成四氢呋喃)以及二氧化硫催化 ENR 的残余异戊二烯发生顺-反异构化反应。对 CSM/XNBR 共混物,除发生自交联反应之外,XNBR 中的一些—CN 会在氯化氢的催化下发生水解。CSM/XNBR/ENR 共混物的红外线光谱表明,过量的 XNBR 会促使 ENR 在氯化氢催化下发生副反应。这意味着 CSM 与 XNBR 之间、ENR 与 XNBR 之间的反应影响了 CSM 和 ENR 之间的反应。

CR/ENR 共混物在模压过程中,ENR 的环氧基与 CR 的烯丙基氯反应形成醚型交联^[25,18]。三元 CR/XNBR/ENR 共混物在高温模压时形成酯型交联(XNBR 与 ENR,XNBR 与 CR 反应)和醚型交联(ENR 与 CR 反应)。环氧基同样发生环化形成环醚。

4 应用前景

在大多数研究中,自交联反应主要用于分析共混物的相容性,即把自交联视为一种反应型共混的特殊形式,这种形式不是通过加入预先合成的嵌段或接枝共聚物实现聚合物相容,而是通过熔融混合现场生成的相容剂实现。由于自交联的作用使非均相的共混组分达到部分甚至完全相容状态。自交联橡胶共混物的物理性能依赖于共混物的共混比、组分的化学改性程度(如 ENR 的环氧化程度)、相容性和交联程度并受到填料和增塑剂的影响。研究发现,许多

自交联橡胶共混物的性能接近传统交联热固性橡胶,表明二者的交联密度是相近的。还发现一些自交联橡胶/橡胶共混物的质量平均性能出现正偏差。只有 CSM/ENR 和 CSM/XNBR 的热老化、耐酸性能和耐油性能优于热固性交联弹性体母料。含有 CR 和 XNBR 的自交联共混物可作为铝/铝粘合剂^[26]。

自交联橡胶/橡胶共混物具有特殊的交联网络结构和/或形态。与硫黄硫化所形成的交联键相比,其热稳定性更好,但也只是接近于过氧化物硫化橡胶的热稳定性^[26]。对完全相容的含有高官能度的自交联橡胶共混物,其交联密度很高,弹性很好^[26]。混合和交联可使共混组分达到很好的分散。有的共混物交联后是均相的,类似于热塑性硫化胶(TPV)。自交联橡胶共混物最直接的优点是不需要加入交联体系(如硫黄和促进剂),有利于提高产品稳定性和降低成本。

虽然具有许多潜在的优点,自交联橡胶/橡胶共混物仍是一项处在研究领域的课题,尚未得到广泛的应用。还有人怀疑,如果不加交联剂,交联程度是否真的那样高。早在 20 世纪 40 年代,这些共混物就已经作为塑化和/或抗臭氧 TPV 得以应用^[27],但是当时仍加硫化剂。

自交联橡胶共混物没有得到广泛的应用的原因可能是:①只有少数高聚物共混后能产生自交联;②共混组分必须含有可反应的官能团,而通过预先改性引入这些官能团的成本比较高;③自交联共混体系的硫化时间太长,在 170~190 ℃ 需要硫化 40~80 min,不利于实际应用。目前只有极少数的研究涉及加入具有催化作用的成分来缩短硫化时间^[28],这些研究认为多元酸和多元胺可能会与环氧基或磺酰胺基反应从而提高交联反应活性,并发现加入马来酸酐和间亚苯基双马来酸酐可大幅度提高共混物的物理性能。

参考文献:

- [1] Olabisi O, Robeson L M, Shaw M T. Polymer-Polymer Miscibility[M]. New York: Academic Press, 1979. 217.
- [2] Coleman M M, Graft J F, Painter P C. Specific Interactions and Miscibility of Polymer Blends[M]. Lancaster, PA: Technomic Publishing Inc., 1991. 352.
- [3] Alex R, De P P. Characterization of self-vulcanizable blends of epoxidized natural rubber and carboxylated nitrile rubber by Monsanto rheometry, differential scanning calorimetry, thermogravimetry, infrared spectrophotometry and swelling[J]. Kautsch Gummi. Kunstst., 1990, 43(11): 1 002.
- [4] Alex R, De P P, De S K. Self-vulcanizable rubber-rubber blends based on epoxidised natural rubber and polychloroprene [J]. Kautsch Gummi. Kunstst., 1991, 44(4): 333.
- [5] Mukhopadhyay S, Chaki T K, De S K. Self-vulcanizable rubber blend system based on epoxidized natural rubber and hypalon[J]. J. Polymer Sci. Poly. Lett. Ed., 1990, 28(11): 25.
- [6] Mukhopadhyay S, De S K. Self-vulcanizable rubber blend system based on epoxidized natural rubber and chlorosulphonated polyethylene[J]. J. Mater. Sci., 1990, 25(9): 4 027.
- [7] Rzymiski W M, Sroyosz A. Self-vulcanization and morphology of blends composed of CSM and ENR[A]. IRC'97[C]. Kuala Lumpur; Rubber Res. Insti. Malays., 1997. 1 094.
- [8] Mukhopadhyay S, De P P, De S K. A self-vulcanizable and miscible blend system based on hypalon and carboxylated nitrile rubber[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1991, 43(2): 347.
- [9] Mukhopadhyay S, De S K. Self-vulcanizable rubber blend based on neoprene and carboxylated nitrile rubber[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1992, 45(1): 181.
- [10] Manoj N R, De P P, De S K. Thermally induced crosslinking in the immiscible blend zinc sulfonated ethylene-propylene-diene monomer rubber and epoxidized natural rubber[J]. Polymer, 1993, 34(10): 2 128.
- [11] Manoj N R, De P P, De S K. Self-crosslinkable blend of zinc-sulfonated EPDM and epoxidized rubber [J]. J. Appl. Polym. Sci., 1994, 53(3): 361.
- [12] 张海冰, 张 勇, 张隐西. 不同添加剂对自硫化 CSM/XNBR 共混物性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 1998, 21(1): 38.
- [13] Alex R, De P P, De S K. Epoxidized natural rubber-carboxylated nitrile rubber blend a self-vulcanizable miscible blend system[J]. Polym. Commun., 1990, 31(3): 118.
- [14] Mukhopadhyay S, De S K. Miscibility of self-vulcanizable rubber blend based on epoxidized natural rubber and chlorosulphonated polyethylene; effect of blend composition, epoxy content of epoxidized natural rubber and reinforcing black filler[J]. Polymer, 1991, 32(7): 1 223.
- [15] Margaritis A G, Kallitsis J K, Kallfoglou N K. Miscibility of chlorinated polymers with epoxidized natural rubber; 3. Blends with chlorinated polyethylenes[J]. Polymer, 1987, 28(12): 2 122.
- [16] Mukhopadhyay S, De S K. Self-vulcanizable rubber blend based on neoprene and carboxylated nitrile rubber; Effect of blend ratio on miscibility and physical properties[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1991, 43(8): 2 283.
- [17] Nielsen L E. Mechanical Properties of Polymers and Composites[M]. New York: Macel Dekker, 1974. 533.
- [18] Alex R, De P P, De S K. Self-vulcanizable ternary rubber blend based on epoxidized natural rubber, carboxylated nitrile rubber and polychloroprene rubber; Effect of blend ratio, moulding time and fillers on miscibility[J]. Polymer, 1991, 32(13): 2 345.
- [19] Alex R, De P P, Mathew N M, *et al.* Effect of fillers and molding conditions on properties of self-vulcanizable blends of epoxidized natural rubber and carboxylated nitrile rubber [J]. Plast. Rubber Compos. Process Appl., 1990, 14(3): 223.
- [20] Alex R, De P P, De S K. Self-vulcanizable rubber blend system based on epoxidized natural rubber and carboxylated nitrile rubber[J]. J. Poly. Sci. Polym. Lett. Ed., 1989, 27(2): 361.
- [21] Gelling R. Modification of natural rubber latex with peracetic acid[J]. Rubber Chem. and Technol., 1985, 58(1): 86.
- [22] Perera M C S, Elix J A, Braubury J H. Furanized rubber studied by NMR spectroscopy[J]. J. Polym. Sci. part A. Polym. Chem., 1988, 26(2): 367.
- [23] Roychoudhury A, De P P, Dutta N K, *et al.* FTIR and NMR studies on crosslinking reaction between chlorosulfonated polyethylene and epoxidized natural rubber [J]. Rubber Chem. and Technol., 1993, 66(2): 230.
- [24] Wng M, Johari G P, Szabo J P. Relaxations in thermosets: 18. Curing kinetics and dielectric behaviour of butadiene-acrylonitrile-containing epoxide thermosets [J]. Polymer, 1992, 33(22): 4 747.
- [25] Alex R, De P P, De S K. Self-vulcanizable ternary rubber blend based on epoxidized natural rubber, carboxylated nitrile rubber and polychloroprene rubber; 2. Effect of blend reaction and fillers on properties [J]. Polymer, 1991, 35(14): 2 546.
- [26] Antory P, De S K, Duin M V. Self-crosslinking rubber/rubber and rubber/thermoplastic blends; a review[J]. Rubber Chem. and Technol., 2001, 74(3): 376.
- [27] Watanabe, De S K, Bhowmick A K. Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends[M]. New York: Eds., Ellis Horwood, 1990. 471.
- [28] 杨清芝, 朱 蕾, 张殿荣, 等. ENR/CSM 的自硫化研究[J]. 特种橡胶制品, 1994, 15(1): 1-5.