

纳米级粉末橡胶的研究和应用进展

乔金梁 张晓红 刘轶群 黄帆 高建明 张师军

(中国石化北京化工研究院 北京 100013)

据文献报道,全世界所使用的高分子材料中有 30% 以上为高分子共混物或高分子合金材料,其中橡塑共混物所占比例最重。2000 年,全世界共消耗塑料 1.63 亿 t,橡胶 1200 万 t。2001 年,我国大陆消耗塑料近 2500 万 t,橡胶 105 万 t。据此推算,在 30% 的高分子共混物或高分子合金材料中,橡胶即使占小的比例,但橡胶在塑料工业中的消耗量也会接近在橡胶工业中的消耗量。因此,橡胶行业的生产者也应该多关注橡胶在塑料工业的应用情况。

橡胶在塑料工业中主要用于对塑料的增韧和全硫化热塑性弹性体(TPV)的制备。无论是橡胶增韧塑料还是全硫化热塑性弹性体材料的形态结构,塑料均为连续相,橡胶为分散相。分散相橡胶的粒径及其分布,以及橡胶粒子在塑料中分散的均匀程度对增韧塑料和全硫化热塑性弹性体的性能均有重大的影响,根据理论预测,需要制备小粒径的橡胶粒子。但是用通常的共混方法,橡胶粒径一般为 1~2 μm ,小于 200nm 的橡塑共混物极难得到,达到均匀的粒径分布更是不可能。为此中石化北京化工研究院发明了一种新的技术,先制备粒径分布均匀且粒径小于 200nm 的全硫化粉末橡胶,然后再与塑料共混。这种全硫化粉末橡胶具有特殊的交联结构,非常容易均匀分散在塑料基体中。

1 纳米级全硫化粉末橡胶的制备及产品

在橡胶乳液中加入所需助剂,经 γ -射线或电子射线辐照交联后,喷雾干燥即可得到粒径与乳液粒子相同的全硫化粉末橡胶。目前已开发了 8

个系列,包括丁苯橡胶、羧基丁苯橡胶、丙烯酸酯橡胶、丁腈橡胶、羧基丁腈橡胶、硅橡胶、丁吡橡胶和氯丁橡胶在内的多个牌号全硫化粉末橡胶产品。这些产品目前由中石化北京化工研究院所属的北京市北化研化工新技术公司独家生产。年产 500t 全硫化粉末橡胶生产装置已于 2001 年 9 月正式投产,目前其生产能力已扩大到年产 1000t。产品的注册商标为“纳普(NarpowTM)”,是 Nano-Rubber Powder 的缩写。产品中多数粒径小于 100nm,因而被称之为弹性纳米粒子(Elastomeric Nano-Particle,简称 ENP),例如,全硫化粉末丁苯 ENP、全硫化粉末丁腈 ENP、全硫化粉末羧基丁腈 ENP、全硫化粉末硅 ENP、全硫化粉末丁吡 ENP 和全硫化粉末氯丁 ENP 等。部分产品粒径略大于 100nm,被称之为超细全硫化粉末橡胶(Ultra-fine full vulcanized powdered rubber,简称 UFPR),例如,全硫化粉末羧基丁苯 UFPR 和全硫化粉末丙烯酸酯 UFPR 等。

2 纳普产品的应用

2.1 韧性塑料增韧

对韧性塑料增韧时可与塑料直接共混,使用较少的纳普产品就可大幅度提高塑料的韧性,还可使增韧塑料保持较高的强度和耐热温度。对尼龙、聚丙烯、聚乙烯、聚甲醛、聚碳酸酯、PET、PBT 等韧性塑料的增韧研究表明,纳普产品具有纳米粒子特有的高比表面特性。例如,弹性丁苯纳米粒子(SB-ENP)增韧聚丙烯可达到同时增韧、增强和提高耐热温度的效果,即弹性纳米粒子既有增韧作用,也有结晶成核作用,其性能如表 1

表 1 改性弹性丁苯纳米粒子增韧聚丙烯的性能

	抗张强度/MPa	冲击强度/(J·m ⁻¹)	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	热变形温度/°C
纯聚丙烯	34.9	99.7	34.3	1.49	113.6
加 1 份 SB-ENP	36.6	106	37.2	1.62	124.8
加 2 份 SB-ENP	37.0	265	38.0	1.65	126.8
加 5 份 SB-ENP	35.7	479	35.9	1.58	122.5
加 15 份 SB-ENP	30.9	818	20.2	1.34	120.7

表 2 羧基丁苯 UFPR 增韧尼龙的性能

	拉伸强度/MPa	拉伸断裂伸长率/%	悬臂梁缺口冲击强度/(J·m ⁻¹)	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	热变形温度/°C 1.82MPa
尼龙 6	72	60	45	80.5	2.2	68.5
+10%CSB-UFPR	62.6	75	176	72.8	1.97	64.2
+15%CSB-UFPR	56.1	135	428	63.4	1.81	62.7
+20%CSB-UFPR	51.5	175	665	56.6	1.72	61.8
+25%CSB-UFPR	43.6	205	708	49.7	1.56	57.1
+30%CSB-UFPR	39.7	220	785	43.8	1.38	54.6
20%POE-g-MAH*	53.2	135	409	55.6	1.75	59.6
测试标准	ASTM D638	ASTM D638	ASTM D256	ASTM D790	ASTM D790	ASTM D648

*注:POE-g-MAH 为进口的马来酸酐接枝聚烯烃弹性体

表 3 弹性丁苯纳米粒子与 SBS 或 SIS 并用对聚苯乙烯的增韧效果

	拉伸强度/MPa	拉伸断裂伸长率/%	悬臂梁缺口冲击强度/(J·m ⁻¹)	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa
PS 纯料	51.6	6	31.0	83.7	3.35
15%SBS	38.3	36	47.4	53.8	2.66
1.5%SBS 和 13.5%SB-ENP	35.0	36	137	51.1	2.40
4%SIS 和 16% SB-ENP	30.7	37	173	40.7	2.06
20%SIS	20.2	34	105	26.1	1.81
测试标准	GB1040	GB1040	GB1843	GB9341	GB9341

表 4 羧基丁腈弹性纳米粒子(CBN-ENP)和丁吡 ENP 增韧环氧树脂的性能

	Izod 无缺口冲击强度/(KJ·m ⁻²)	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	热变形温度/°C	环氧树脂基体的 T _g /°C
纯环氧树脂	11.8	104	3.13	101.3	105.8
CTBN 增韧	15.9	86.6	2.66	95.3	100.0
+CBN-ENP 增韧	21.4	94.5	2.56	104.9	113.1
+丁吡-ENP	33.0	91.0	2.55	119.4	123.2
测试标准	GB/T1843	GB/T9341	GB/T9341	GB/T1634	DMTA 法

* CTBN:端羧基液体丁腈橡胶,环氧树脂常用增韧剂

表 5 羧基丁腈弹性纳米粒子增韧不饱和聚酯的性能

	冲击强度/(KJ·m ⁻²)	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	热变形温度/°C	不饱和聚酯基体的 T _g /°C
纯不饱和聚酯	2.8	84.6	2.92	70.8	38.3
加 5%CBN-ENP	3.6	76.4	2.51	75.0	41.0

超细羧基丁苯粉末橡胶(CSB-UFPR)增韧尼龙的性能和形态结构如表 2 和图 1 所示。对聚甲醛、聚碳酸酯等也得到了类似的增韧效果。如采

用我们最新的专利技术,所制备的超韧尼龙的冲击强度还可进一步大幅度提高。目前,该产品已进行商品化生产。

表 6 纳普/塑料共混物的 TPV 种类

	PP 7.8~8.0	PE 7.9	PA 12.7~13.6	POM 11.0	PET 10.7	*PBT 11.0	PVC 9.5	*AS 9.4~9.6	PC 9.5	PS 9.1	PMMA 9.0~9.5
DB 8.6	Y	Y	GR	GR	GR	GR	GR	GR	GR	Y	GR
*SDB 9.0	GP	GP	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	GP	Y
DJ 9.4	GP	GP	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	GP	Y
*SDJ 9.6	GP	GP	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	GP	Y
BS 8.8	GP	GP	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	GP	Y
NR 8.0	Y	Y	GR	GR	GR	GR	GR	GR	GR	GR	GR
CR 9.0	GP	GP	GR	GR	GR	GR	Y	Y	Y	Y	Y
GXJ 7.5	Y	Y	GR	GR	GR	GR	GR	GR	GR	GR	GR
DP 9.35	GP	GP	GR	GR	GR	GR	Y	Y	Y	Y	Y

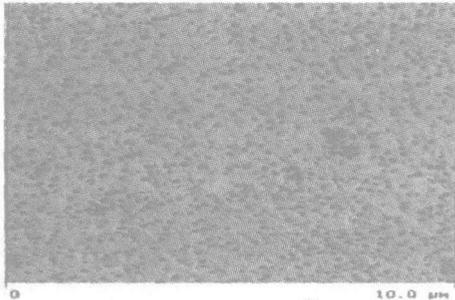


图 1 羧基丁苯 UFPR 增韧尼龙 6 的原子力显微镜照片

2.2 脆性塑料增韧

纳普产品与少量普通橡胶并用,对脆性塑料可得到协同的增韧效果。例如,弹性丁苯纳米粒子与 SBS(苯乙烯与丁二烯嵌段共聚物)或 SIS(苯乙烯与异戊二烯嵌段共聚物)并用对聚苯乙烯增韧,得到了高韧性,高强度和耐热温度的改性聚苯乙烯。其性能如表 3 所示。对 AS 和 PP 等脆性和较脆性塑料的增韧研究也得到了类似的结果。此技术已在阻燃高抗冲聚苯乙烯和硬 PVC 的增韧改性中得到应用。

2.3 对热固性塑料等增韧

由于纳普橡胶的粒径小,表面积大,表面的功能团可以与塑料基体反应,易形成“准网络”分布结构,对热固性塑料增韧时,可产生超乎寻常的改性效果:不但增韧效果优于现有增韧剂,还可保持其耐热温度不下降,并有所提高。对环氧树脂、不饱和聚酯和酚醛树脂的增韧研究也取得了类似的结果。羧基丁腈弹性纳米粒子(CBN-ENP)和丁吡 ENP 对环氧树脂的增韧效果如表 4 所示。羧基丁腈弹性纳米粒子对不饱和聚酯的增韧效果如表 5 示。

另外,羧基丁腈弹性纳米粒子对环氧树脂还有增粘的效果,其增粘效果优于目前使用的纳米

SiO₂。丁吡 ENP 对环氧树脂还有有效的消光作用。由于纳普产品售价明显低于现在环氧树脂行业使用的产品,其应用前景极为广阔。

纳普产品目前最大的市场是汽车刹车片。丁苯 ENP 和丁腈 ENP 均可有效地改善刹车片的摩擦系数和刹车噪音等重要性能,目前已大批量应用。

2.4 制备全硫化热塑性弹性体(TPV)

由于纳普产品具有高度交联结构,只要橡胶的体积分数不大于 75%,橡胶在橡塑共混物中始终保持为分散相。因此,共混物的性能连续可调,可以用来制备全硫化热塑性弹性体(TPV)。与传统的动态硫化法比较,我们的新方法具有成本低,所用设备简单,产品性能稳定、颜色浅、模量高等特点。纳普橡胶可以与多种塑料组合制备出几十种 TPV 材料,见表 6,例如聚丙烯/丁苯 TPV、聚丙烯/丁腈 TPV、聚乙烯/天然橡胶 TPV、聚苯乙烯/丁苯 TPV、尼龙/羧基丁腈 TPV 和尼龙/羧基丁苯 TPV 等。其中,聚丙烯可以与弹性丁苯纳米粒子组成普通型 TPV,也可与弹性丁腈纳米粒子组成耐油型 TPV,尼龙可以与羧基丁苯 UF-PR、羧基丁腈 ENP 及丁吡 ENP 等组合制成耐热、耐油型 TPV。聚丙烯/丁苯 TPV 的性能如表 7 所示,尼龙型 TPV 的性能如表 8 和 9 所示。

表 7 聚丙烯/丁苯全硫化热塑性弹性体的性能

	拉伸强度/ MPa	扯断伸长率/ %	100%定伸 应力/MPa	邵氏硬度
TPV1-1	20.7	376	18.6	51(D)
TPV1-2	13.7	267	13.0	27(D)
TPV1-3	11.1	329	9.1	86(A)
TPV1-4	7.6	356	5.7	72(A)
TPV1-5	6.0	304	4.9	69(A)
测试标准	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D2240-95

(下转第 7 页)

项目四处开花的好时机,立即被高薪挖走。

有条件的企业应该把现有技术人员这笔宝贵财富充分利用起来,适当地安排岗位轮换,让每个人都有机会参加技术开发工作,并把成果付诸生产实践。通过不断的摸索和企业内的信息共享,不愁开发不出有中国特色、适应特殊需求的轮胎产品。现在很多企业的作法是一个大学毕业生进厂实习结束后被分配到某一个科室,从此就要在这个部门干到底,这样技术人员虽然对某个局部掌握得很精,但缺乏整体观念,而且配方与结构、工艺和设备之间也常常脱节,长此以往,如何能在

轮胎这种结构复杂,整体要求高的产品上有所创新呢?

对于那些没有条件的企业,看来只好与技术供应方商定一个技术升级的方案,否则就会落伍,只能重复斜交轮胎的老路。

最后想说的是,一个只有书本知识,没有实践经验的 MBA 很难管理好一家企业,这个道理大家都懂,同样,设计开发轮胎的技术人员如果一辈子连车都不会开,很难想象他能开发出令驾驶员满意的汽车轮胎。轮胎企业是不是应该向技术人员多一些倾斜政策,让他们出有车、食有鱼呢?

(上接第 3 页)

表 8 尼龙 6/羧基丁腈弹性纳米粒子 TPV 的性能

	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	拉伸永久变形/%	100%定伸应力/MPa	邵氏硬度
TPV2-1	19.1	126	28	—	40(D)
TPV2-2	29.4	137	44	25.2	52(D)
TPV2-3	33.0	142	51	27.6	58(D)
测试标准	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D2240-95

表 9 尼龙/羧基丁苯超细全硫化粉末橡胶 TPV 的性能

	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	拉伸永久变形/%	100%定伸应力/MPa	邵氏硬度
TPV3-1	15.6	166	52	10.9	36(D)
TPV3-2	18.7	186	73	12.8	44(D)
测试标准	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D2240-95

2.5 其它应用

由于具有高度交联结构,如果所述超细粉末橡胶先用苯乙烯、己内酰胺等单体浸泡后再聚合,既可得到半 IPN 结构的增韧材料;如与橡胶并用,也可得到具有特殊性能的并用橡胶材料;另外,还可用于油漆、油墨和化妆品的添加剂,涂料

和粘合剂的添加剂等方面。

3 总结

综上所述,由于具有特殊的交联结构,新型纳米级全硫化粉末橡胶容易在大多数塑料中达到纳米级均匀分散。与普通橡塑共混物相比,有许多独特的优异性能,其应用前景极为广阔。

欢迎在《橡胶科技市场》上刊登广告 让您以较少的付出,得到较大的收益

《橡胶科技市场》广告部
电话:(010)51338151 68164371

联系人:赏 琦
传真:(010)68164371