

相容剂对 NBR/PP共混型热塑性弹性体性能的影响

潘炯玺 刘拥政 黄兆阁 杨金平 段予忠

(青岛化工学院 266042)

摘要 考察了普通氯化聚乙烯 (CPE)、高氯化 CPE、马来酸酐接枝聚丙烯及复合氯化聚丙烯 (CPP) 等相容剂对 NBR/PP共混体系性能的影响。试验结果表明,复合 CPP是 NBR/PP共混体系的理想相容剂,其最佳用量为 6份;以此为相容剂的 NBR/PP共混体系具有优良的热塑性,NBR/PP共混型热塑性弹性体可采用热塑性塑料通用的加工方法进行加工。

关键词 NBR、PP、相容剂、动态全硫化、热塑性弹性体

热塑性弹性体 (TPE) 又称第三代橡胶, 是一种高温时能像热塑性塑料一样塑化成型, 常温下又能显示出橡胶弹性的高分子材料。因此, TPE 可以实现“塑料化”生产, 即利用注射、挤出、中空吹塑和压延等方法进行加工, 免除了传统的“硫化”工艺, 而且其废品和边角料可回收利用。目前, TPE 已成为橡胶工业发展的新方向, 采用 TPE 制造胶管、电线电缆等技术已成熟, 并发展迅速。在汽车橡胶配件中, 新型 TPE 正逐渐替代传统的橡胶材料。但是, 采用 TPE 制造轮胎的技术还有待进一步开发。因此, 近年来对热塑性弹性体的研究越来越受到重视, 并已成为开发新型材料的重要途径之一^[1~6]。

NBR 是典型的极性橡胶, 而 PP 则是典型的非极性塑料, 二者的相容性极差, 直接共混所得的材料并无实用价值。Coran A Y 为孟山都公司开发的 Geolast 产品, 不但采用

了动态全硫化技术, 而且还充分利用了相容剂技术, 在 NBR/PP 共混体系中使用端羧基 NBR 与马来酸酐接枝聚丙烯 (MP) 作反应型相容剂, 从而获得了性能良好的 TPE。这种 Geolast 产品具有优良的耐热老化性和耐屈挠疲劳性, 而且加工速度快, 比传统的硫化 NBR 约快 10 倍; 且其密度低, 加工性能优良, 与 NBR 硫化胶相比, 成本约降低 30% 左右。表 1 为 Geolast 与 NBR 和氯醚橡胶的性能对比^[7~13]。

目前, 生产共混型 TPE 除了采用动态全硫化技术和相容剂技术之外, 还开发了互穿网络结构 (IPN) 技术、反应挤出技术、分子复合技术、无规共聚物的相容技术、聚合物之间的工艺相容性以及相容性测定技术。其中开发动态全硫化技术和相容剂技术是最活跃的领域, 而且后者是共混型 TPE 的开发研究核心。例如, 对于溶解度参数差异很大的 NBR 和 PP, 用马来酸酐或二羟甲基苯酚改性 PP, 使 NBR 与 PP 之间形成嵌段结构, 经过动态硫化后生产出 Geolast 产品。现在, 以日本为代表, 在开拓新型的 NBR/PP 共混型 TPE 方面十分活跃, 并已开发出新型反应挤出机, 使该产品的发展前景十分乐观^[14~18]。

作者简介 潘炯玺, 男, 1957 年 11 月出生。副教授。1982 年毕业于青岛化工学院高分子材料工程系。现任青岛化工学院高分子工程材料研究所所长, 兼任中国科协青年材料科学委员会常务理事。主要从事高分子合金材料等科研与教学工作。曾获得国家科委科技进步三等奖、国家教委科技二等奖、山东省和青岛市委科技一等奖。已在《高分子材料科学与工程》、台湾《高分子工业》等学术刊物上发表论文 33 篇。

表 1 Geolast与 NBR和氯醚橡胶的性能对比

性 能	Geolast			NBR		氯醚橡胶	
	701-80	701-81	701-40	29% AN	38% AN	硫黄硫化	过氧化物硫化
100% 定伸应力 /MPa	5.4	6.9	10.3	8.1	11.5	7.2	8.3
拉伸强度 /MPa	11.0	14.1	17.9	14.6	19.1	14.9	10.5
扯断伸长率 %	320	390	450	192	225	300	168
撕裂强度 /kN·m ⁻¹	48	58	69	39	53	59	35
压缩永久变形 %							
100℃× 22h	33	39	48	27.5	34	72	18.3
23℃× 22h	18	18	19	5	6.4	14	13
135℃× 72h老化后							
拉伸强度保持率 %	108	—	—	82.2	97.2	70	110
扯断伸长率保持率 %	68	—	—	62.7	57.3	33	75.6
吸油率 (ASTM 3 油, 125℃ × 70h) %	10	12	15	—	—	—	—

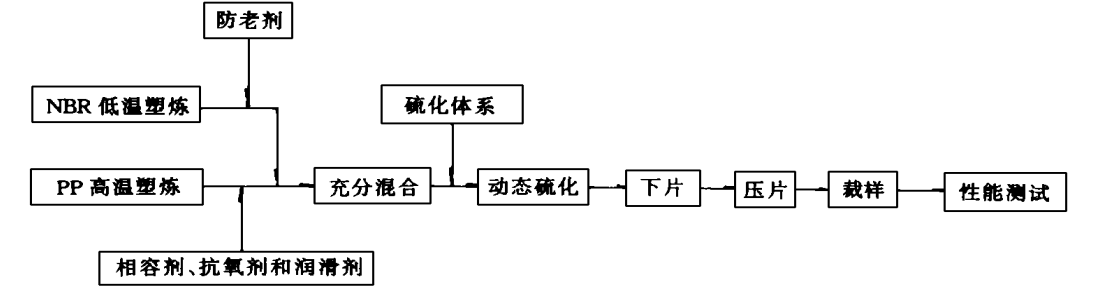
1 实验

1.1 主要原材料

NBR-2602,俄罗斯产品; PP-1303,北京燕山石化公司产品;氯化聚乙烯 (CPE),氯含量 35%,山东潍坊化工厂产品; MP,自制;高氯化 CPE,氯含量 64%,自制;复合氯化聚丙烯 (CPP),自制;改性塑料,自制;促进剂,市售;抗氧剂 1010和复合抗氧剂 WP,市售。

1.2 试验配方

NBR 60; PP 40;抗氧剂 1010 0.5;复合抗氧剂 WP 2;相容剂 变量 (2, 6, 10, 14, 18);防老剂 MB 1;硬脂酸 3;石蜡



NBR在 40℃下塑炼并加入防老剂 MB; PP在 180℃下塑炼,然后进行共混;混合均匀后加入硫化体系,于 180~ 190℃下动态硫化 15min;在平板硫化机上于 170℃下压片。

1.5 性能测试

按照 GB528- 82标准,在试样拉力机上

1.5;改性树脂 4;促进剂 3

1.3 试验设备和仪器

SK-160A型双辊低温开炼机, SK-160B型双辊高温开炼机,均由上海橡胶机械厂制造; 25t平板硫化机,烟台橡胶机械厂制造; Brabender 密炼机,德国美最时公司制造; JEOL-2000EX 型透射电子显微镜,日本制造; LJ-2000型拉力机,广州拉力机实验厂制造; SR-1型 DSC差示扫描量热计,北京光学仪器厂制造。

1.4 工艺流程

工艺流程如下:

进行力学性能测试;将共混物制成规定试样,在 100℃× 22h条件下测定压缩永久变形;将试样浸于 125℃实验油中 70h后,测定其吸油率和力学性能;将试样用四氧化钼 (OsO₄) 染色后切片,用透射电镜观察亚微观相畴及界面,并拍照;使用 DSC差示扫描量热计对

PP和共混体系进行差热分析。

2 结果与讨论

通过理论分析,选择普通 CPE 高氯化 CPE MP及复合 CPP作相容剂,考察了它们对 NBR/PP共混体系性能的影响,并优选出各自的最佳用量。

2.1 普通 CPE和高氯化 CPE对 NBR/PP 共混体系性能的影响

CPE是高密度聚乙烯 (HDPE)分子结构中仲碳原子上的氢原子经氯原子取代后得到的一种高分子无规氯化物。近年来,CPE在聚合物共混相容剂方面的应用越来越广。关于共混相容方面的理论依据有 3条:① 溶解度参数相近,差值小于 1(一般要小于 0.2);② 要有部分相同的结构成分;③ 不同分子间要有相互作用的化学键。CPE的结构与 PVC和 PE的嵌段共聚物类似,由于 PE是部分结晶的高聚物,对其进行氯化时,反应主要发生在非晶区,PE非晶区氯化产物结构与 PVC类似,而晶区未氯化部分仍为 PE 氯化的非晶区与 NBR的相容性良好,未氯化的晶区则与 PP的相容性较好。因此,用 CPE作 NBR/PP共混体系的相容剂可以提高该体系的相容性。另外,高氯化 CPE的氯含量达 64%,这就增大了与 NBR的相容性,从而在一定程度上提高了 NBR/PP共混体系的相容性。表 2和 3分别列出了不同用量的普通 CPE和高氯化 CPE对 NBR/PP共混体系性能的影响。

由表 1和 2可以看出,随着 CPE(或高氯化 CPE)用量的增大,NBR/PP共混体系的拉伸强度和扯断伸长率均提高较快;压缩永久变形逐渐增大;耐热油系数(指共混体系经 125℃热油浸泡 70h后拉伸强度与浸泡前拉伸强度之比)有所增大;而吸油率下降较快。综合各项性能,普通 CPE用量为 9份(高氯化 CPE为 8份),共混体系的整体性能最佳。

表 2 不同用量普通 CPE对 NBR/PP 共混体系性能的影响

性 能	普通 CPE的用量 /份				
	2	6	10	14	18
浸油前					
拉伸强度 /MPa	4.8	6.8	8.0	10.3	12.0
扯断伸长率 /%	105	130	157	183	210
压缩永久变形 (100℃ × 22h) /%	32	33	36	43	56
浸油后 (机油, 125℃× 70h)					
拉伸强度 /MPa	3.2	4.6	5.7	7.7	9.4
吸油率 /%	28.3	27.6	27.0	26.4	25.9
耐热油系数	0.67	0.68	0.71	0.75	0.78

表 3 不同用量高氯化 CPE对 NBR/PP 共混体系性能的影响

性 能	高氯化 CPE的用量 /份				
	2	6	10	14	18
浸油前					
拉伸强度 /MPa	5.0	7.0	8.8	11.0	12.8
扯断伸长率 /%	110	130	150	170	190
压缩永久变形 (100℃ × 22h) /%	31	32	37	43	52
浸油后 (机油, 125℃× 70h)					
拉伸强度 /MPa	3.5	5.3	7.0	9.4	11.5
吸油率 /%	27.0	25.4	23.9	22.4	21.2
耐热油系数	0.70	0.76	0.80	0.85	0.90

2.2 相容剂 MP对 NBR/PP共混体系性能的影响

相容剂 MP是马来酸酐接枝 PP的产物,MP中的 PP部分可与 PP直接相容,接枝的马来酸酐部分与 NBR的相容性较好。因此,将相容剂 MP加入 NBR/PP共混体系中可起到明显的相容作用。表 4列出了不同用量相容剂 MP对 NBR/PP共混体系性能的影响。由表 4可见,随着相容剂 MP用量的增大,NBR/PP共混体系的拉伸强度和扯断伸长率提高;压缩永久变形变化不大;耐热油系数减小;而吸油率有所增大。综合各项性能,相容剂 MP为 7份,共混体系的整体性能最佳。

2.3 复合 CPP对 NBR/PP 共混体系性能的影响

复合 CPP是由氯化法制得的产物。由于

表 4 不同用量相容剂 MP对 NBR/PP
共混体系性能的影响

性 能	M P的用量 份				
	2	6	10	14	18
浸油前					
拉伸强度 /M Pa	6.8	7.3	8.3	9.3	10.2
扯断伸长率 %	125	145	173	186	203
压缩永久变形 (100℃ × 22h) %	32	39	42	44	46
浸油后 (机油, 125℃× 70h)					
拉伸强度 /M Pa	5.3	5.4	5.6	5.9	6.0
吸油率 %	24.6	26.4	28.3	30.2	32.0
耐热油系数	0.78	0.74	0.67	0.63	0.59

PP是比较稳定的线形高分子聚合物,用普通方法虽然能够使其氯化,但氯化温度高、周期长,并且还要借助引发剂等才能氯化。这里采用光氯化法氯化,其工艺如下:在含有 PP的悬浮液中,用一定波长的紫外线照射,并通入氯气,温度控制在 50~ 80℃,反应 3~ 6h,由反应时间和工艺决定生成 CPP的氯含量。由于紫外线的照射,降低了 PP分子的氯化活化能,使氯化能在较低要求下进行,其中氯气可用作光敏引发剂、氯化剂和氯化调节剂。

CPP的相容原理与 CPE基本相同,CPP的 PP部分可与 PP直接相容,接枝的氯原子与 NBR的相容性良好,故对 NBR/PP共混体系起到很好的相容效果。表 5列出了不同用量的复合 CPP对 NBR/PP共混体系性能的影响。

由表 5可见,随着复合 CPP用量的增大,拉伸强度和扯断伸长率提高;压缩永久变形略有增大;耐热油系数增大;而吸油率有所

表 5 不同用量的复合 CPP对 NBR/PP
共混体系性能的影响

性 能	复合 CPP的用量 份				
	2	6	10	14	18
浸油前					
拉伸强度 /M Pa	12.0	13.8	15.3	16.5	19.8
扯断伸长率 %	278	290	306	321	335
压缩永久变形 (100℃ × 22h) %	31	32	38	47	55
浸油后 (机油, 125℃× 70h)					
拉伸强度 /M Pa	8.8	10.4	11.8	13.0	16.0
吸油率 %	28.2	27.2	26.2	25.4	24.4
耐热油系数	0.73	0.75	0.77	0.79	0.81

减小。综合各项性能,复合 CPP的用量为 6份,共混体系的整体性能最佳。

2.4 相容剂的优选

通过以上分析可知,普通 CPE高氯化 CPE MP和复合 CPP等相容剂在 NBR/PP共混体系中的最佳用量分别为 9、8、7和 6份。表 6列出了它们分别为上述用量时对 NBR/PP共混体系性能的影响。

由表 6可见,复合 CPP的相容效果最理想,其主要技术性能指标接近美国孟山都公司 Geolast(701-81)产品的水平,同时也超过了 GB7527- 87(FN 7445)的国家标准。而普通 CPE高氯化 CPE以及相容剂 MP的相容效果稍差,由它们相容的共混体系的性能指标大部分尚不能达到实际应用水平。

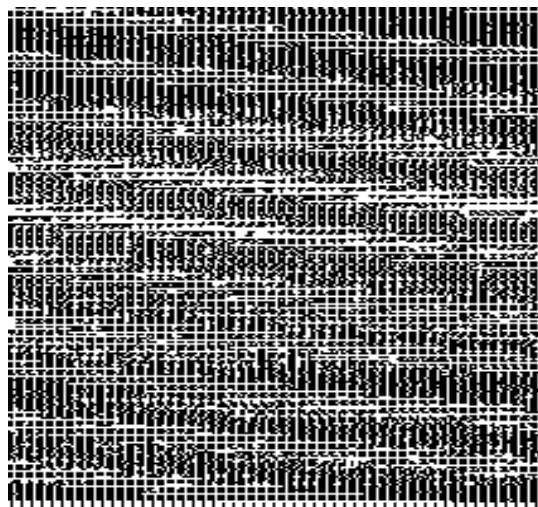
从结构上分析,这几种相容剂的相容效果与其本身的结构密切相关。CPE的极性部分与 NBR的相容性良好,即使采用高氯化 CPE,其性能也不能大幅度提高,说明用 CPE

表 6 不同相容剂对 NBR/PP共混体系性能的影响

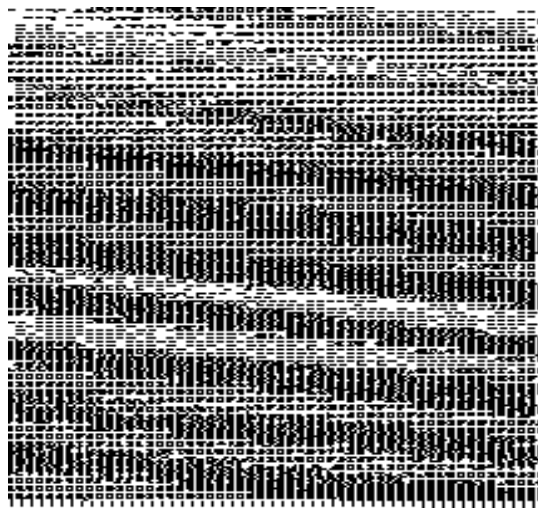
性 能	普通 CPE	高氯化 CPE	M P	复合 CPP	Geolast (701-81)	GB7527- 87
浸油前						
拉伸强度 /MPa	7.5	7.9	7.0	13.8	14.1	10.0
扯断伸长率 %	145	140	132	290	390	220
压缩永久变形 (100℃× 22h) %	34	35	34	32	39	35
浸油后 (机油, 125℃× 70h)						
拉伸强度 /MPa	7.0	6.0	5.4	10.4	—	—
吸油率 %	26.0	24.6	25.2	27.2	12	—

作 NBR/PP 共混体系的相容剂,其效果差的原因不在于 CPE 的极性基团,而在于非极性部分 PE 与 PP 之间的相容性不好。由于 PE 和 PP 都是结晶型高聚物,而且在 NBR/PP 共混体系中 PP 仍主要以结晶形态出现,但 PE 和 PP 在结晶形态上存在着很大差异,导致了 CPE 的非极性基团 PE 与 PP 的相容性不理想,从而使 NBR/PP 共混体系的整体性能下降。选取 CPP 作为 NBR/PP 共混体系的相容剂,是因为 CPP 的非极性部分 PP 与 PP 之间不存在相容性差的问题,故采用复合 CPP 作相容剂,其效果十分理想。至于 MP,美国孟山都公司工业化生产 Geolast 产品就是采用了这种相容剂,但所不同的是,MP 在 NBR/PP 共混体系中属反应型相容剂,除 MP 外,还加入了胺类和液体的端羧基 NBR。在共混过程中,这几种助剂相互发生反应,胺类物质使 MP 中的马来酸酐基团同液体端羧基 NBR 中的羧基发生反应,好像在 PP 相和 NBR 相之间架起了一座桥梁,在二者之间形成了嵌段共聚物,从而提高了相容效果,故比只用相容剂 MP 的相容效果要好得多。另外,我们也可以从透射电镜照片来作进一步分析。

附图 1 为以复合 CPP 为相容剂的共混体系的透射电镜照片,其中深黑色区域为被四氧化钨染色的 NBR 相,浅色区域为 PP 相。界面层是共混体系的两相大分子通过界面互相渗透和扩散而形成的,界面层的结构和性质对共混体系的多种力学性能有决定性影响。两种聚合物的相容性越好,则两相之间的相互扩散越容易,其界面层越厚,两相之间的界面越模糊。根据上述原则,我们通过电镜照片来判断各种相容剂的相容效果。从复合 CPP 作相容剂的电镜照片观察,共混体系分散相的粒径明显比其它相容剂的小,另外界面层的厚度也要比其它相容剂的厚。由此可以断定用复合 CPP 作 NBR/PP 共混体系的相容剂比其它几种相容剂的效果更理想。



(a)放大 1.5 万倍



(b)放大 4 万倍

附图 1 以复合 CPP 为相容剂的共混体系的电镜照片

2.5 共混体系的加工性能

NBR/PP 共混体系中的橡胶组分占了 60% 之多,橡胶组分经过了完全硫化,可以说该体系应主要具有硫化橡胶的性能,而不应有热塑性。但是,从双辊开炼机上下片后,再到平板硫化机上反复压片时,却显示出良好

的流动性和充模能力,这充分说明了该体系具有热塑性。我们通过透射电镜照片(附图)分析,被四氧化钨染为黑色的 NBR 为分散相,未染色的 PP 塑料为连续相,NBR 均匀分散在 PP 的连续相中,这是 NBR/PP 共混体系具有热塑性的根本原因。由于橡胶粒子均匀分散于 PP 连续相中,因此共混体系应主要显示连续相 PP 的性能,包括热塑性性能。另外,橡胶粒子的粒径与共混体系的流动性及其它性能有密切的关系,橡胶粒子的粒径越小,各种性能就越好。由于 NBR/PP 共混体系具有优良的热塑性,因此,NBR/PP 共混型 TPE 可采用热塑性塑料通用的加工方法(如注射、挤出、中空吹塑等)进行加工。

3 结论

(1)复合 CPP 是 NBR/PP 共混体系的理想相容剂,其最佳用量为 6 份。

(2)NBR/PP 共混体系的共混温度为 180℃,压片温度为 170℃。

(3)NBR/PP 共混型 TPE 可以采用热塑性塑料通用的加工方法进行加工。

参考文献

- 1 梁鸿辉. 热塑性弹性体进展. 合成橡胶工业, 1995; 18 (6): 324
- 2 吴礼龙. 热塑性弹性体进展与展望. 弹性体, 1991; 1 (1): 49

- 3 邓本诚. PV C/CPE 共混型热塑性弹性体研究. 青岛化工学院学报, 1986; 7(3): 1
- 4 金关泰. 热塑性弹性体. 合成橡胶工业, 1979; 2(5): 443
- 5 邓本诚. 共混热塑性弹性体新进展. 合成橡胶工业, 1988; 11(2): 130
- 6 谢忠麟. 共混热塑性弹性体新进展. 现代化工, 1987; 7 (4): 16
- 7 孙文源. 动态硫化技术及发展. 弹性体, 1991; 1(4): 56
- 8 游长江. 国外聚合物共混研究进展. 合成橡胶工业, 1992; 15(2): 115
- 9 宋国君. MAC 量及橡塑比对共混物性能影响. 特种橡胶制品, 1992; 13(2): 1
- 10 宋国君. 用 MAC 增容的 NBR/PP 共混型弹性体. 合成橡胶工业, 1992; 15(2): 75
- 11 朱玉俊. 弹性体的力学改性填充补强及共混. 北京: 科学技术出版社, 1992; 50
- 12 王宏军. 新型热塑性弹性体 GEO LAST. 化工新型材料, 1987; 15(3): 13~ 15
- 13 宋国君. NBR/PP 共混增容剂的优选. 特种橡胶制品, 1991; 12(6): 6
- 14 宋国君. 动态硫化对 MAC 增容丁腈橡胶 聚丙烯共混物性能的影响. 橡胶工业, 1992; 39(1): 4
- 15 张军. CPE 增容剂. 合成树脂与塑料, 1994; 11(1): 59
- 16 段予忠. 常用塑料原料与加工助剂. 北京: 科学技术文献出版社, 1991; 273~ 275
- 17 段予忠. 塑料改性. 北京: 科学技术文献出版社, 1992; 137~ 143
- 18 邓本诚, 纪奎江. 橡胶工艺原理. 北京: 化学工业出版社, 1983; 20~ 25

收稿日期 1996-11-11

Influence of Compatibilizers on Properties of NBR/PP Blending TPE

Pan Jiongxi, Liu Yongzheng, Huang Zhaohe, Yang Jinping and Duan Yuzhong

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract The influence of various compatibilizers, such as normal CPE, highly chlorinated CPE, MP and complex CPP on the properties of NBR/PP blending TPE is investigated. The results show that complex CPP is a desired compatibilizer for NBR/PP blend; the excellent thermoplasticity of NBR/PP blend is obtained with 6 phr of complex CPP; NBR/PP blending TPE can be processed with the general processing technology for thermoplastics.

Keywords NBR, PP, compatibilizer, dynamical complete cure, TPE