

综述·专论

环氧化天然橡胶用作大分子界面改性剂的研究进展

王梓轩, 宋维晓, 卢咏来*, 张立群*

(北京化工大学 北京市先进弹性体工程技术研究中心, 北京 100029)

摘要:介绍环氧化天然橡胶(ENR)用作大分子界面改性剂方面的研究进展。ENR用于提高橡胶与填料间、橡胶与橡胶间以及其他聚合物间的相容性,从而制备出性能优异、生产成本低、环保性好的多元复合材料。开发低相对分子质量、高分散性和强封端能力的ENR界面改性剂是今后的重点研究方向。

关键词:环氧化天然橡胶;大分子界面改性剂;相容性;复合材料

中图分类号:TQ332.5;TQ330.38⁺⁷

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)06-0474-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.06.0474



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着社会的发展,对于新型复合材料的需求日益增多,其制备所需的材料、加工工艺也日趋复杂。而在复合材料制备过程中,作为连接不同材料间的纽带——界面改性剂是一种必不可少的加工助剂。

界面改性剂分子链中常包含两种不同性质的基团,能够分别与不同材料的界面基团产生化学反应或作用力,从而增强它们之间的界面相互作用^[1]。界面改性剂常应用于塑料合金复合、聚合物改性、聚合物与填料偶联以及树脂增韧等,在橡胶工业中界面改性剂可提高填料在橡胶基体中的分散性或改善不同极性橡胶间的界面相互作用,从而提高橡胶材料及制品的力学性能、耐磨性能和耐老化性能等^[2-4];界面改性剂可以与树脂基体和填料的基团反应,在二者之间形成界面层以传递应力,从而提高了树脂复合材料的整体性能^[5]。

环氧化天然橡胶(ENR)是天然橡胶(NR)通过环氧化改性(即NR分子链上部分双键被打开并连接上极性环氧基)而制得的一种高性能橡胶,由于ENR分子链上的环氧基可以与极性基团相互作用形成氢键或共价键,而残留的双键又可以使其

与非极性基体间有很好的相容性,因此ENR既保持了NR的基本结构和性能,又能和NR、丁苯橡胶(SBR)和顺丁橡胶(BR)等非极性橡胶部分相容;同时环氧基又赋予了ENR极性和反应性,不仅使其耐油性能、粘合性能和气密性相较于NR明显提高,而且为聚合物更进一步的改性与应用提供了可能^[6-7]。ENR还是一种绿色来源的负碳足迹橡胶,每生产1 kg的ENR仅消耗9.8 kg二氧化碳,因此ENR作为一种符合可持续发展战略的绿色橡胶,在大分子界面改性剂领域有着良好的应用前景。

基于此,ENR作为界面改性剂应用于多种体系:ENR作为橡胶/填料间的界面改性剂、ENR作为橡胶间的界面改性剂和ENR作为其他聚合物间的界面改性剂。本文综述ENR作为大分子界面改性剂的研究进展。

1 ENR作为橡胶/填料间的界面改性剂

ENR作为橡胶与填料间的界面改性剂时,主要作用是促进极性填料在非极性橡胶基体中的分散。白炭黑(SiO_2)作为一种新兴填料,它不依赖于石油原料且能显著降低轮胎胶料(NR胶料)的滚动

作者简介:王梓轩(2001—),男,黑龙江绥化人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事弹性体的研究。

***通信联系人**(luyonglai@mail.buct.edu.cn; zhanglq@mail.buct.edu.cn)

引用本文:王梓轩,宋维晓,卢咏来,等.环氧化天然橡胶用作大分子界面改性剂的研究进展[J].橡胶工业,2022,69(6):474-479.

Citation: WANG Zixuan, SONG Weixiao, LU Yonglai, et al. Research progress of ENR as macromolecular interfacial modifier[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(6): 474-479.

阻力和提高其抗湿滑性能。但极性的 SiO_2 存在易聚集、难分散的问题,在工业领域中应用时通常配合硅烷偶联剂来解决这一问题,但一方面NR胶料中含有大量的烯丙基和焦磷酸酯^[8],抑制了NR与硅烷偶联剂的相互作用,另一方面硅烷偶联剂与 SiO_2 反应会产生大量的挥发性有机物(VOCs),不利于环保^[9]。

为此,F. CATALDO^[10]将ENR加入到NR/ SiO_2 复合材料中,发现制得的ENR/NR/ SiO_2 复合材料力学性能相较于NR/ SiO_2 复合材料大幅提高,验证了无需使用硅烷偶联剂即可制备NR/ SiO_2 复合材料的可能性。H. S. SONG等^[11]将ENR作为SBR与 SiO_2 间的偶联剂,加入到NR/SBR/ SiO_2 复合材料中,发现加入ENR后促进了复合材料中 SiO_2 的分散,减少了 SiO_2 的堆积和聚集,改善了填料与橡胶基体间的界面相互作用,ENR/NR/SBR/ SiO_2 复合材料的模量、拉伸强度和耐磨性能都较高,并且相较于NR/SBR/ SiO_2 复合材料,ENR/NR/SBR/ SiO_2 复合材料的滚动阻力下降、抗湿滑性能提高,其有潜力成为应用于高性能绿色轮胎的材料,但SBR与 SiO_2 相互作用的机理还需进一步探究。T. W. XU等^[12]使用X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)等技术对ENR与 SiO_2 间的相互作用机理进行了探索,证实了ENR分子链上的环氧基与 SiO_2 表面的硅烷羟基发生了开环反应,两相间形成共价键,且由于混炼时高温与剪切力的共同作用,环氧基与 SiO_2 二者间的相互结合会很快发生。

为了探究不同环氧化度ENR对轮胎胎面胶性能的影响,K. SENGLOYLUAN等^[13]分别以10%、38%和51%环氧化度的ENR作为 SiO_2 填充NR胎面胶的偶联剂。结果表明:随着ENR用量的增大,胎面胶的Payne效应显著降低,絮凝速率常数以及填料网络因子显著减小,结合胶含量增大,拉伸强度提高,这表明ENR分子链上的环氧基团与 SiO_2 表面的基团发生了相互作用;相较于直接在NR胎面胶中加入 SiO_2 ,加入ENR的胎面胶的综合性能提升,且加入7.5份环氧化度为51%的ENR-51时,胎面胶的性能最佳,但与添加硅烷偶联剂TESPT的胎面胶的性能相比依然存在差距,推测原因可能是硅烷偶联剂TESPT可以提供硫元素而促进交联,从而提

高胎面胶的交联密度。随后K. SENGLOYLUAN等^[14]改进了试验方案,将ENR-51与硅烷偶联剂TESPT并用并增大配方中硫黄用量以补充因硅烷偶联剂TESPT用量减小而损失的硫黄,二者共用下,胎面胶的Payne效应下降到与仅添加硅烷偶联剂TESPT的胎面胶相同。ENR-51与硅烷偶联剂TESPT并用的胎面胶的交联密度和拉伸强度上升至与仅添加硅烷偶联剂TESPT的胎面胶接近,这也间接说明ENR对填料表面基团的封端能力弱于硅烷偶联剂TESPT,导致其难以覆盖 SiO_2 表面众多的羟基,并且由于ENR大分子固有的立体刚度,与硅烷偶联剂TESPT相比,ENR可能更难从复杂不平整的表面渗透到 SiO_2 孔隙中。而在动态力学性能方面,ENR-51与硅烷偶联剂TESPT并用的胎面胶的滚动阻力下降且抗湿滑性能提高,VOCs排放量减小了50%以上,说明ENR作为大分子界面改性剂在新型绿色轮胎以及环境保护方面有一定的应用潜力。

近年来有机粘土作为一种新型填料逐渐走进人们的视野,与传统橡胶填料相比,有机粘土具有强度高、耐热性好、形状因数大的优点,但有机粘土表面的羟基大幅度降低了其与非极性橡胶的相容性。M. ARROYO等^[15]通过熔融插层工艺开发ENR/NR/有机粘土三元纳米复合材料,探究了C6A,C15A和C30B三种牌号有机粘土以及不同用量ENR对三元纳米复合材料性能的影响。图1和2分别为NR/C30B有机粘土和ENR/NR/C30B有机粘土复合材料的TEM照片,由于ENR的极性使得橡胶基体与填料间的相互作用变强,使得填料在

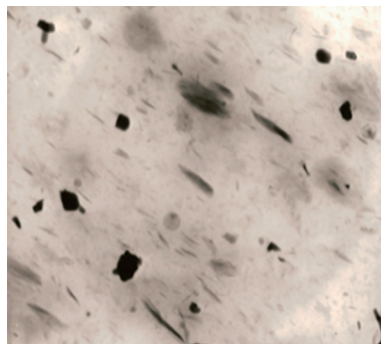


图1 NR/C30B有机粘土复合材料TEM照片
Fig.1 TEM photo of NR/C30B organic clay composite

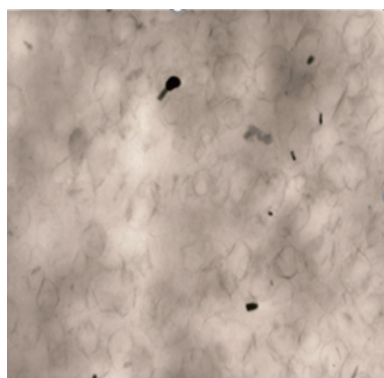


图2 ENR/NR/C30B有机粘土复合材料TEM照片

Fig. 2 TEM photo of ENR/NR/C30B organic clay composite
橡胶基体中分散性变好,并且发现大多数纳米有机粘土插层于NR与ENR之间,NR基体中分散的ENR颗粒尺寸明显减小,这说明有机粘土反过来降低了NR/ENR相间的界面张力,使得ENR相分散得更细、更均匀,即ENR与有机粘土间相互促进分散,使得复合材料的物理性能显著提高。

淀粉和微晶纤维素(MCC)作为新型生物基橡胶填料,具有来源广泛、可生物降解以及无毒害等优点,但也存在与非极性橡胶基体间相容性差的缺点。李键等^[16]在NR/淀粉复合材料中加入ENR-25以改善橡胶基体与填料间的相互作用,ENR-25能在淀粉颗粒表面形成一层薄膜并破坏淀粉的结晶结构,且ENR-25分子链上的环氧基通过开环反应与淀粉表面的羟基产生化学结合,随着ENR-25含量的提高,ENR-25/NR/淀粉复合材料的滚动阻力下降,抗湿滑性能提高,且拉伸强度、撕裂强度以及耐磨性能改善。K. ROY等^[17]首次使用ENR作为NR/MCC复合材料的界面改性剂,为未来工业开发了基于MCC的绿色弹性体工程技术。对ENR/NR/MCC复合材料的红外谱图观察发现,其羟基峰消失,这说明ENR的环氧基与MCC表面的羟基发生化学反应,这种反应改善了MCC的分散性,使得复合材料的力学性能以及热稳定性有了极大的提高,但当ENR用量超过5份时,ENR与NR的相容性就会变差。

与传统偶联剂相比,ENR作为一种绿色来源的界面改性剂,不仅能够有效增强填料与橡胶基体间的相互作用,促进填料分散,并且减少了橡胶材料加工过程中的VOCs排放,更加符合绿色可持续发展的理念。但ENR也存在着用量过大时会出现相分离和封端能力不足等问题,这亟待解决。

2 ENR作为橡胶间的界面改性剂

工业上常通过两种或多种橡胶并用以获得具有附加特性的材料,并可降低产品的最终成本。ENR也常应用于不同极性橡胶间的界面改性。丁腈橡胶(NBR)是一种耐介质性能很好但物理性能略差的极性橡胶,被大量应用于制备手套,而SBR是一种物理性能良好、耐臭氧性能和耐磨性优异但耐介质性较差的非极性橡胶,因此可利用二者间性能的互补来制备复合材料。N. Z. NORIMAN等^[18]采用ENR-50作为SBR/NBR复合材料的增容剂,与没有添加ENR-50增容剂的复合材料相比,ENR-50的加入提高了复合材料的拉伸强度、模量和硬度,且通过傅里叶变换红外吸收光谱仪(FTIR)证明ENR是通过分子链上的环氧基团与NBR相容并通过异戊二烯基团与SBR相容。

溴化丁基橡胶(BIIR)作为一种价格昂贵的高气密性橡胶,常与NR并用以降低其使用成本。P. ACHALLA等^[19]研究发现NR与BIIR在纳米级水平不相容,BIIR/NR复合材料的气体阻隔性能随NR用量的增大而逐渐下降,且当NR/BIIR用量比大于60%时复合材料的气密性会大幅下降。K. JIAMSIRIPONG等^[20]采用ENR作为NR/BIIR/填料复合材料的增容剂,并对不同填料(滑石粉、蒙脱土、高岭土)复合材料的性能进行测试对比。结果表明:对于所有的填料,ENR的加入都显著提高了复合材料的耐磨性能、拉伸强度与定伸应力,减小了压缩永久变形,但高岭土以及蒙脱土复合材料的透气性均下降较为明显;值得关注的是,加入ENR不仅能显著解决滑石粉复合材料的定伸应力和拉伸强度低、耐磨性能较差的问题,同时还保持其良好的气密性,这具有良好的工业价值。

三元乙丙橡胶(EPDM)由于其饱和的分子结构,具有良好的耐候性能和耐介质性能,而NR是一种高弹性、高力学性能但对氧和臭氧抵抗能力差的胶种。因此可以利用二者性能的互补来制备NR/EPDM复合材料,但由于二者烯烃含量不同而使其不相容,从而导致复合材料出现相分离以及两相之间界面粘合性差等问题。N. MOHAMAD等^[21]采用ENR作为增容剂以改善NR与EPDM的界面作用,并采用响应面方法创建多项式数学模型以评估ENR的加入、混炼温度、混炼时间等工艺参

数对二者界面作用的影响。

地震中建筑物的倒塌直接威胁人们的财产安全,给建筑物安装隔震支座是一种常见的减震方式,B. QIAO等^[22]通过在NBR中加入受阻酚AO-80的方式,制备了高动态力学损耗性能的AO-80/NBR纳米复合材料。为了解决AO-80/NBR纳米复合材料强度的不足,张志等^[23]将AO-60/NR纳米复合材料与NR进行共混,并使用ENR作为增容剂来改善二者间相容性,形貌分析发现AO-60/NBR-ENR-NR复合材料的微观结构呈“海岛结构”,ENR作为增容剂,少数分散在NR基体中,多数分散在NR与NBR界面处;动态热机械分析仪(DMA)分析发现AO-60/NBR-ENR-NR复合材料在-20~40℃温度范围内动态力学损耗性能提升,有效阻尼温域大幅度拓宽,在0~200%应变范围内阻尼性能稳定;在力学性能方面,AO-60/NBR-ENR-NR复合材料具有较高的拉伸强度与拉伸伸长率,且在低应变时表现出低应力。因此得出,AO-60/NBR-ENR-NR复合材料满足隔震支座用橡胶材料对高动态力学损耗性能、宽有效阻尼温域、高强度和高柔性的要求,该研究为高性能阻尼材料的研发提供了新思路。

ENR作为一种新型的大分子界面改性剂,不仅能够改善不同极性橡胶间的相容性,制备出性能更加优异的橡胶材料,而且自身也具有极高的耐油性能、自修复性能和气密性等,其适用于橡胶间的界面改性。

3 ENR在其他聚合物复合材料中的应用

复合材料作为一种高性能组合材料,它利用先进的制备技术将不同性质的材料优化组合而成。它既保留了各组分的特性,又具有各组分性能互补的优势,从而拥有单一组分材料无法实现的优越性能。但是不同材料组合过程中由于各自组分结构的差异,因此需要增容剂来改善其相容性较差的问题。ENR作为一种新型的大分子增容剂能够有效改善不同极性聚合物间的界面亲合性,提高复合材料的综合性能。

聚乳酸(PLA)是一种新型的热塑性可降解生物材料,其常与高弹性和高柔韧性的NR并用,但由于极性的PLA与非极性的NR相容性较差,通常

需要增容剂来改善PLA/NR复合材料的相容性。W. D. N. AYUTTHAYA等^[24]采用ENR-50和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为PLA/NR复合材料的增容剂,通过SEM可以明显观察到ENR和PMMA的加入有效改善了复合材料的相容性,并且提高了其拉伸强度、冲击强度和热稳定性,这说明它们之间产生了较强的相互作用,例如氢键作用和偶极力等,并且得出ENR-50/PMMA的最佳用量为3/1。

P. SAPSRITHONG等^[25]制备了可降解聚丁二酸丁二醇酯(PBS)/米粉复合材料,并采用ENR-50作为复合材料的增容剂。结果表明,ENR-50能够提高复合材料的剪切粘度、拉伸伸长率和冲击强度。S. T. SAM等^[26]研究了ENR-50作为增容剂对线形低密度聚乙烯(LLDPE)/大豆粉(SP)复合材料性能的影响,发现ENR-50的加入能够显著改善复合材料的拉伸强度和拉伸伸长率,这是因为提高了LLDPE与SP间的界面粘合性,减少了SP的团聚,并且复合材料的结晶度和结晶温度降低,热稳定性提高。S. T. SAM等^[27]还研究了电子束辐照对ENR增容的ENR/LLDPE/SP复合材料的影响,结果表明,辐照后氧化产物的增加导致复合材料的相容性提高,复合材料的物理性能和热稳定性提高。

ENR不仅能提高复合材料中不同组分间的相容性,并且对于刚性复合材料来说,ENR作为橡胶相能成为应力集中点吸收应力,从而赋予复合材料更高的韧性和拉伸伸长率,同时ENR又具有耐油性能、自修复性能和气密性,因此非常适合于汽车、航空航天、热绝缘和电绝缘领域。但是ENR的相对分子质量较大、分子链较长,会导致其在聚合物基体中的分散性较差,因此其粒径与分散效果显著影响其最终改性效果。

4 结语

经过研究人员近些年的探索,ENR在界面改性领域的应用已经取得一定进展,其中应用在橡胶/填料体系中时,不仅可以有效改善填料与橡胶基体间的界面作用,提高复合材料整体性能,而且降低了生产成本,减少了加工过程中的VOCs排放,保护了生态环境;应用在橡胶与橡胶以及其他

聚合物复合材料中时,可以有效提高不同极性聚合物间的相容性,制备出性能优异的多元复合材料。当然ENR作为界面改性剂也存在着短板,例如相对分子质量过大或/和用量过大时会产生相分离、封端能力差等问题,因此低相对分子质量、高分散性、强封端能力的ENR界面改性剂是今后的重点研究方向。

参考文献:

- [1] 郭云亮,张涑戎,李立平. 偶联剂的种类和特点及应用[J]. 橡胶工业,2003,50(11):692-696.
GUO Y L, ZHANG S R, LI L P. Type, characteristics and application of coupling agent[J]. China Rubber Industry, 2003, 50(11):692-696.
- [2] ISMAIL H, SHUHELMY S, EDYHAM M R. The effects of a silane coupling agent on curing characteristics and mechanical properties of bamboo fibre filled natural rubber composites[J]. European Polymer Journal, 2002, 38(1):39-47.
- [3] PARK S J, CHO K S. Filler-elastomer interactions: Influence of silane coupling agent on crosslink density and thermal stability of silica/rubber composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 267(1):86-91.
- [4] ISMAIL H, MEGA L, ABDUL KHALIL H P S. Effect of a silane coupling agent on the properties of white rice husk ash-polypropylene/natural rubber composites[J]. Polymer International, 2001, 50(5):606-611.
- [5] 陈世容,瞿晚星,徐卡秋. 硅烷偶联剂的应用进展[J]. 有机硅材料, 2003, 17(5):28-31.
CHEN S R, QU W X, XU K Q. Application of silane coupling agent[J]. Silicone Material, 2003, 17(5):28-31.
- [6] 杨科珂,李瑞霞,吴大诚. 环氧天然橡胶的合成与表征[J]. 四川大学学报(自然科学版),2001,38(1):82-86.
YANG K K, LI R X, WU D C. Synthesis and characterization of epoxidised natural rubber[J]. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), 2001, 38(1):82-86.
- [7] JOHNSON T, THOMAS S. Effect of epoxidation on the transport behaviour and mechanical properties of natural rubber[J]. Polymer, 2000, 41(20):7511-7522.
- [8] PUSKAS J E, GAUTRIAUD E, DEFFIEUX A, et al. Natural rubber biosynthesis—A living carbocationic polymerization?[J]. Progress in Polymer Science, 2008, 31(6):533-548.
- [9] MURAKAMI K, IIO S, IKEDA Y, et al. Effect of silane-coupling agent on natural rubber filled with silica generated in situ[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(7):1447-1455.
- [10] CATALDO F. Preparation of silica-based rubber compounds without the use of a silane coupling agent through the use of epoxidized natural rubber[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2002, 287(5):348-352.
- [11] SONG S H. Study on silica-based rubber composites with epoxidized natural rubber and solution styrene butadiene rubber[J]. Polymers and Polymer Composites, 2020, 29(15):1-8.
- [12] XU T W, JIA Z X, LAO Y F, et al. Interfacial interaction between the epoxidized natural rubber and silica in natural rubber/silica composites[J]. Applied Surface Science, 2015, 328:306-313.
- [13] SENGLOYLUAN K, SAHAKARO K, DIERKES W K, et al. Silica-reinforced tire tread compounds compatibilized by using epoxidized natural rubber[J]. European Polymer Journal, 2013, 51(1):69-79.
- [14] SENGLOYLUAN K, SAHAKARO K, DIERKES W K, et al. Reduced ethanol emissions by a combination of epoxidized natural rubber and silane coupling agent for silica-reinforced natural rubber-based tire treads[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2016, 89(3):419-435.
- [15] ARROYO M, LÓPEZ-MANCHADO M A, VALENTIN J L, et al. Morphology/behaviour relationship of nanocomposites based on natural rubber/epoxidized natural rubber blends[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(7-8):1330-1339.
- [16] 李键,刘芳,艾军伟,等. 环氧化天然橡胶改性淀粉/天然橡胶复合材料性能的研究[J]. 橡胶工业,2013,60(3):133-139.
LI J, LIU F, AI J W, et al. Property of starch/NR composite modified by ENR[J]. China Rubber Industry, 2013, 60(3):133-139.
- [17] ROY K, DEBNATH S C, PONGWISUTHIRUCHTE A, et al. Natural rubber/microcrystalline cellulose composites with epoxidized natural rubber as compatibilizer[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2019, 92(2):378-387.
- [18] NORIMAN N Z, ISMAIL H, RASHID A A. Characterization of styrene butadiene rubber/recycled acrylonitrile-butadiene rubber (SBR/NBR) blends: The effects of epoxidized natural rubber (ENR-50) as a compatibilizer[J]. Polymer Testing, 2010, 29(2):200-208.
- [19] ACHALLA P, MCCORMICK J, HODGE T, et al. Characterization of elastomeric blends by atomic force microscopy[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006, 44(3):492-503.
- [20] JIAMIJSIRIPONG K, PATTAMAPROM C. Effects of epoxidized natural rubber on gas barrier and mechanical properties of NR/BIIR composites[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 2011, 43(4):341-355.
- [21] MOHAMAD N, YAAKUB J, RAZAK J A, et al. Effects of epoxidized natural rubber (ENR-50) and processing parameters on the properties of NR/EPDM blends using response surface methodology[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(17):1-8.
- [22] QIAO B, ZHAO X Y, YUE D M, et al. A combined experiment and molecular dynamics simulation study of hydrogen bonds and free volume in nitrile-butadiene rubber/hindered phenol damping mixtures[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(24):12339-12348.

- [23] 张志, 许勇, 岳耀, 等. 受阻酚AO-60/丁腈橡胶-环氧化天然橡胶-天然橡胶复合材料的制备及其阻尼性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(8): 1796-1803.
- ZHANG Z, XU Y, YUE Y, et al. Preparation and damping properties of hindered phenol AO-60/nitrile rubber-epoxidized natural rubber-natural rubber composites[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2019, 36(8): 1796-1803.
- [24] AYUTTHAYA W D N, POOMPRADUB S. Thermal and mechanical properties of poly (lactic acid) /natural rubber blend using epoxidized natural rubber and poly (methyl methacrylate) as co-compatible[J]. Macromolecular Research, 2014, 22(7): 686-692.
- [25] SAPSRITHONG P, JUNAIAD T, KORNKARTOK A, et al. Effect of epoxidized natural rubber on properties of poly (butylene succinate) /rice flour composites[J]. Journal of Science and Technology, 2018, 10(1): 37-44.
- [26] SAM S T, ISMAIL H, AHMAD Z. Effect of epoxidized natural rubber on the processing behavior, tensile properties, morphology, and thermal properties of linear-low-density polyethylene/soya powder blends[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2010, 16(4): 238-245.
- [27] SAM S T, ISMAIL H, AHMAD Z, et al. Effect of the electron beam irradiation on the properties of epoxidized natural rubber (ENR 50) compatibilized linear low-density polyethylene/soya powder blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(6): 5220-5228.

收稿日期: 2021-12-25

Research Progress of ENR as Macromolecular Interfacial Modifier

WANG Zixuan, SONG Weixiao, LU Yonglai, ZHANG Lique

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The research progress of epoxidized natural rubber (ENR) as a macromolecular interfacial modifier was introduced. ENR was used to improve the compatibility between rubber and filler, between rubber and rubber and between other polymers, so as to prepare multicomponent composites with excellent performance, low production cost and good environmental protection property. The development of ENR interfacial modifier with low relative molecular weight, high dispersibility and strong end capping ability is the key research direction in the future.

Key words: ENR; macromolecular interfacial modifier; compatibility; composite

中国石油试产丁腈橡胶新品

日前,由石油化工研究院兰州化工研究中心和兰州石化公司合成橡胶厂联合攻关的中国石油重大技术现场试验项目“宽温域环保型丁腈橡胶新产品工业试验”中牌号为2808的丁腈橡胶(NBR)产品实现工业化生产,累计试生产的5批次300 t工业产品均达到技术指标要求。

NBR2808是中结合丙烯腈含量、高门尼粘度的产品,兼顾耐油、弹性和高低温平衡性,主要用于生产高端发泡材料,满足制品对阻尼性能、挺性、光滑性等要求。乳液聚合生产NBR的原料,除丁二烯和丙烯腈单体外,还涉及多种助剂,某些助剂可能直接含有内分泌干扰物、致癌物等有害物质,在NBR的生产过程中,胶乳残留单体的脱除和胶料的干燥也会产生有害物质。确定NBR中的有

害物质来源是环保NBR开发的首要步骤。

为此,科研团队逐一排查了NBR制备中的30多种助剂和数十个生产工序,锁定了非环保物质来源,并针对其形成机理,确定了环保NBR的助剂类型和生产工艺。同时采用多官能团复合乳化剂来提高抗氧剂乳液与胶乳的相容性,解决了环保抗氧剂分散难及分散不均匀的问题。

为了保证工业化顺利进行,研发与生产技术人员共同制定了工业生产方案,并紧盯重点工艺参数,不断细化完善操作工艺。兰州化工研究中心及时现场取样分析和评价,生产出结合丙烯腈和门尼粘度等主要指标符合要求、工艺操作调整范围更窄和更精的高端发泡用中结合丙烯腈含量的NBR2808产品。

(摘自《中国化工报》,2022-04-20)