

三元乙丙橡胶/丁腈橡胶并用胶增容剂丙烯腈接枝三元乙丙橡胶共聚物的研制

李方山¹, 管华平², 杨兆苇³, 章于川¹

(1. 安徽安大中鼎橡胶技术开发有限公司, 安徽 合肥 230088; 2. 安徽职业技术学院, 安徽 合肥 230011; 3. 安徽中鼎密封件股份有限公司, 安徽 宁国 242300)

摘要:采用溶液聚合法制备三元乙丙橡胶(EPDM)/丁腈橡胶(NBR)并用胶增容剂丙烯腈(AN)接枝EPDM(PAN-g-EPDM)共聚物, 研究AN/EPDM用量比、引发剂BPO用量、溶剂种类、反应温度和反应时间对接枝率的影响。结果表明, 在AN/EPDM用量比为5/6、引发剂BPO质量分数为0.005、溶剂为正庚烷、反应温度为70℃、反应时间为2.5 h的最佳溶液聚合反应条件下, PAN-g-EPDM共聚物的接枝率为26%, 该接枝率的PAN-g-EPDM共聚物对EPDM/NBR并用胶增容性较好。

关键词:增容剂; 接枝共聚物; 丙烯腈; 三元乙丙橡胶; 丁腈橡胶; 溶液聚合; 接枝率

中图分类号: TQ333.4/7; TQ330.38⁺7 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2017)05-15-04

分子结构的局限性决定了各种橡胶均有性能不足, 为获得综合性能优异的胶料, 常采用两种或两种以上的橡胶并用。橡胶并用是橡胶工业重要的研究课题。

三元乙丙橡胶(EPDM)因分子饱和度高, 具有优异的耐臭氧性能和耐热性能, 但是耐油性能较差^[1]; 丁腈橡胶(NBR)具有优异的耐油性能和耐磨性能。EPDM与NBR并用可以发挥二者协同效应^[2], 得到耐臭氧性能、耐热性能、耐油性能和耐磨性能良好的胶料。但是, EPDM与NBR在极性和不饱和度上存在较大差异, 相容性差, 因此二者并用时需要添加增容剂。本工作采用溶液聚合法制备EPDM/NBR并用胶增容剂丙烯腈(AN)接枝三元乙丙橡胶(PAN-g-EPDM)共聚物^[3-7], 现将研究情况介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号EPG3850, 德国朗盛(中国)有限公司产品; NBR, 牌号JSR230S, 日本JSR公司产品;

基金项目:绿色高分子材料安徽省重点实验室项目(2014kf07)

作者简介:李方山(1980—), 男, 安徽寿县人, 安徽安大中鼎橡胶技术开发有限公司工程师, 硕士, 主要从事新型功能性橡胶材料、橡胶复合材料及胶料配方的研究。

品; 丙烯腈, 天津市大茂化学试剂厂产品; 正庚烷, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司产品; 丙酮和N,N'-二甲基甲酰胺, 分析纯, 上海苏懿化学试剂有限公司产品; 环己烷, 分析纯, 上海化学试剂总厂试剂三厂产品。

1.2 仪器

TDW-2001型电子调节温度控制仪, SXT-06型索氏提取器, NEXUS-870型傅里叶红外光谱(FTIR)仪, 热重分析(TG)仪, 差示扫描量热(DSC)仪。

1.3 PAN-g-EPDM共聚物制备

将开炼机升温至60℃, 加入EPDM和塑解剂进行塑炼、出片, 制得EPDM塑炼胶; 在55℃下将5 g剪碎的EPDM塑炼胶溶于100 mL溶剂中, 搅拌器以100 r·min⁻¹的速率转动, EPDM溶解后通入氮气, 升温至反应温度后10 min内滴加完溶有引发剂和丙烯腈的溶液; 反应完全后, 缓慢滴加丙酮, 产物用N,N'-二甲基甲酰胺索氏提取36 h后干燥、称质量。

1.4 测试分析

(1) FTIR分析: 衰减全反射, 波长范围400~4 000 cm⁻¹, 分辨率 0.1 cm⁻¹。

(2) TG分析: 气氛 氮气, 升温速率 20℃·min⁻¹, 温度范围 0~800℃。

(3) DSC分析: 气氛 氮气, 升温速率 20℃·min⁻¹, 温度范围 -80~+150℃。

(4)接枝率(φ)计算公式为:

$$\varphi = \text{接枝AN质量} / \text{EPDM质量} = m_2 - m_1 / m_1$$

式中, m_1 为EPDM质量, m_2 为索氏提取产物质量。

2 结果与讨论

2.1 溶液聚合反应的影响因素

2.1.1 溶剂种类

取0.5 g塑炼EPDM胶片分别溶于45 mL不同溶剂中(室温下同速搅拌),EPDM溶解时间如表1所示。从表1可以看出,EPDM在单组分溶剂中的溶解效果以正庚烷最优,这是因为EPDM为非极性橡胶,溶解度参数为16.2,正庚烷为非极性溶剂,溶解度参数为15.2,二者符合相似相溶原则。当正庚烷与其他溶剂混合使用时,由于可以通过改变混合比例而调整混合溶剂溶解度参数,使之与EPDM溶解度参数更接近,因此正庚烷与其他溶剂的混合溶剂较正庚烷有更大的应用空间。但考虑到溶剂毒性和挥发性等因素,选择正庚烷作为溶剂。

表1 溶剂对EPDM溶解时间的影响

溶 剂	溶解时间/h	溶 剂	溶解时间/h
甲苯	3.2	正庚烷	2.3
氯仿	3.7	正庚烷/甲苯 ¹⁾	2.0
二甲苯	5.0	正庚烷/二甲苯 ¹⁾	2.8
环己烷	4.1	正庚烷/环己烷 ¹⁾	2.2

注:1)混合体积比为1:1。

2.1.2 反应温度

反应温度对AN与EPDM溶液聚合反应的影响如图1所示(塑炼EPDM用量 6 g,AN用量 4 g,引发剂BPO用量 0.5 g,溶剂 正庚烷,反应时间 2.0 h)。从图1可以看出:随着温度升高,共聚物接枝率增大,这是由于引发剂BPO的分解速率增大,生成的自由基增多;温度为70 ℃时,共聚物接枝率达到最大;温度超过70 ℃后,共聚物接枝率下降,原因是AN的自聚反应增强,同时AN沸点较低,汽化的AN随着惰性气体排出,从而导致参与接枝反应的AN减少的缘故。

2.1.3 反应时间

反应时间对AN与EPDM溶液聚合反应的影响如图2所示(塑炼EPDM用量 6 g,AN用量 4 g,引发剂BPO用量 0.5 g,溶剂 正庚烷,反应温度 70 ℃)。从图2可以看出:随着反应时间的延

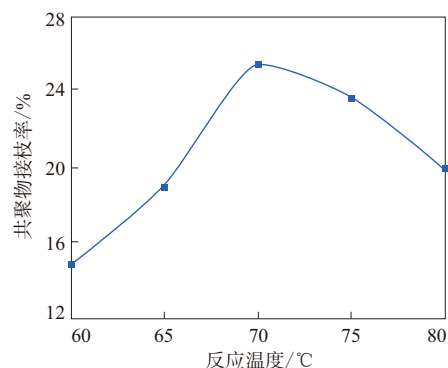


图1 反应温度对PAN-g-EPDM共聚物接枝率的影响

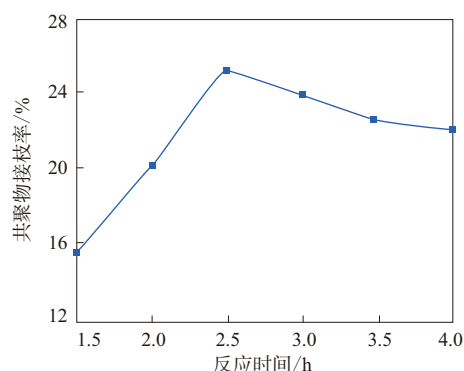


图2 反应时间对PAN-g-EPDM共聚物接枝率的影响

长,共聚物接枝率增大;反应时间为2.5 h时,共聚物接枝率达到最大;反应时间超过2.5 h后,共聚物接枝率减小,这是由于在引发剂BPO与热能的双重作用下,AN自聚反应增强;随着时间的进一步延长,共聚物接枝率趋于稳定,这在于凝胶效应增强。

2.1.4 AN/EPDM用量比

AN/EPDM用量比对AN与EPDM溶液聚合反应的影响如图3所示(塑炼EPDM用量 6 g,引发剂BPO用量 0.5 g,溶剂 正庚烷,反应时间 2.5 h,反应温度 70 ℃)。从图3可以看出:随着AN/EPDM用量比增大,共聚物接枝率增大,这是因为EPDM分子主链上活性点发生接枝反应的机率增大;AN/EPDM用量比达到5/6时,共聚物接枝率达到最大;AN/EPDM用量比超过5/6后,共聚物接枝率减小,这是AN含量增大,AN发生自聚的几率增大所致。

2.1.5 引发剂BPO用量

引发剂BPO用量对AN与EPDM溶液聚合反应的影响如图4所示(塑炼EPDM用量 6 g,AN用

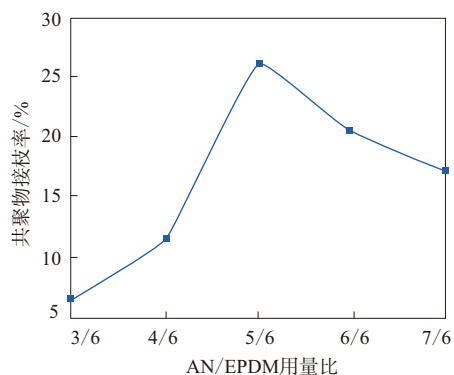


图3 AN/EPDM用量比对PAN-g-EPDM共聚物接枝率的影响

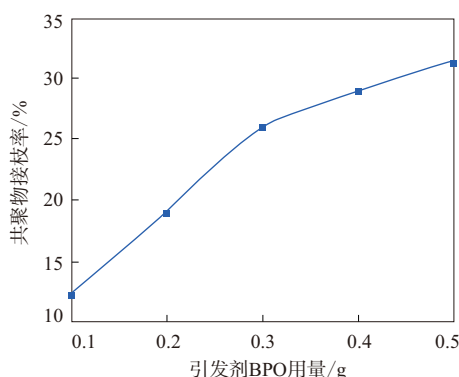


图4 引发剂BPO用量对PAN-g-EPDM共聚物接枝率的影响
量 5 g, 溶剂 正庚烷, 反应时间 2.5 h, 反应温度 70 ℃)。从图4可以看出, 随着引发剂BPO用量增大, 共聚物接枝率增大, 原因是引发剂BPO产生的自由基浓度增大, 引发AN在EPDM分子主链活性点上接枝反应的几率增大。但是, 引发剂用量过大, EPDM接枝的支链长度过大, 导致PAN-g-EPDM共聚物增容性能降低。综合考虑, 引发剂BPO用量以0.3 g为宜。

2.2 产物分析

采用FTIR仪、TG仪和DSC仪对AN与EPDM溶液聚合反应的产物PAN-g-EPDM共聚物与EPDM进行对比分析。

2.2.1 FTIR分析

PAN-g-EPDM共聚物与EPDM的FTIR谱如图5所示。图5中, 1 375 cm^{-1} 处的吸收峰为EPDM分子的甲基剪式振动吸收峰, 2 920.2 和2 850.6 cm^{-1} 处的吸收峰为EPDM分子的甲基和亚甲基C—H伸缩振动吸收峰, 2 240.9 cm^{-1} 处的吸收

峰为腈基(—CN)特征伸缩振动吸收峰, 这表明EPDM与AN的溶液聚合反应中AN与EPDM主链发生接枝反应生成了目标产物PAN-g-EPDM共聚物, 谱线中—CN特征伸缩振动吸收峰的强弱反映出共聚物接枝率的大小。

2.2.2 TG分析

PAN-g-EPDM共聚物与EPDM的TG曲线如图6所示。从图6可以看出, 不同接枝率的PAN-g-EPDM共聚物分解温度不同; PAN-g-EPDM共聚物在热分解过程中均出现两个质量损失平台, 第1个质量损失平台对应接枝支链的分解反应, 第2个质量损失平台对应EPDM主链的分解反应; PAN-g-EPDM共聚物的起始分解温度较EPDM明显升高, 这也可以说明EPDM与AN的溶液聚合反应中AN与EPDM主链发生接枝反应, 生成了目标产物PAN-g-EPDM共聚物。

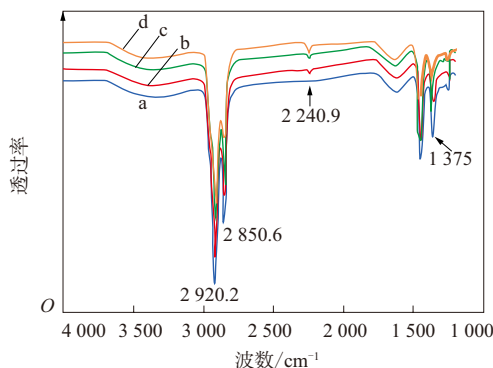
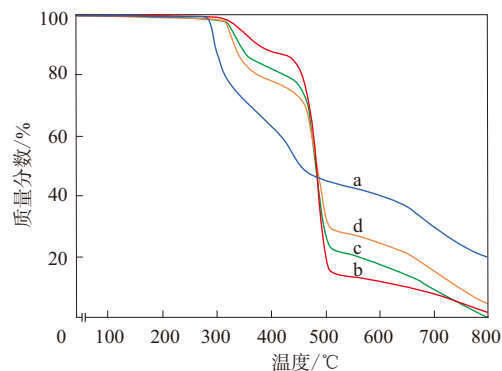


图5 EPDM与PAN-g-EPDM共聚物的FTIR谱
a—EPDM; b— ϕ 为18%的PAN-g-EPDM共聚物; c— ϕ 为22%的PAN-g-EPDM共聚物; d— ϕ 为26%的PAN-g-EPDM共聚物。

图5 EPDM与PAN-g-EPDM共聚物的FTIR谱

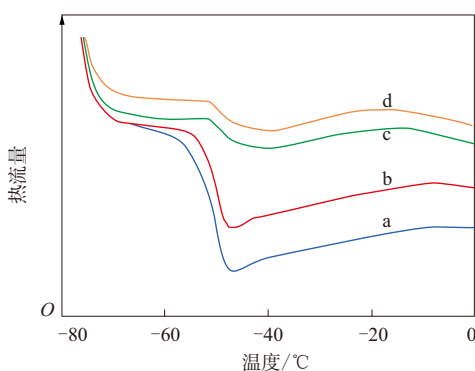


注同图5。

图6 EPDM与PAN-g-EPDM共聚物的TG曲线

2.2.3 DSC分析

EPDM与PAN-g-EPDM共聚物的DSC曲线如图7所示。从图7可以看出,PAN-g-EPDM共聚物的玻璃化温度高于EPDM的玻璃化温度,这主要是EPDM与AN的溶液聚合反应中EPDM主链接枝了AN,支链上极性—CN的存在增大了共聚物分子间的相互作用力和空间位阻效应,且接枝率越大,—CN越多,主链柔性越小,共聚物的玻璃化温度越高。



注同图1。

图7 EPDM与PAN-g-EPDM共聚物的DSC曲线

3 结论

(1) AN与EPDM溶液聚合的最佳反应条件为:AN/EPDM用量比为5/6、引发剂BPO用量为0.3 g(经计算,对应的质量分数为0.005)、溶剂为

正庚烷、反应温度为70℃、反应时间为2.5 h,该反应条件下PAN-g-EPDM共聚物的接枝率为26%。

(2) FTIR, TG和DSC分析表明,AN与EPDM的溶液接枝反应中AN与EPDM主链发生接枝反应生成了目标产物PAN-g-EPDM共聚物,不同接枝率的EPDM-g-PAN具有不同的分解温度和玻璃化温度。

(3) 试验证明,接枝率为26%的PAN-g-EPDM共聚物对EPDM/NBR并用胶增容性较好。

参考文献:

- [1] 包林康. 乙丙橡胶的基本性能和应用[J]. 中国橡胶, 2004, 21(3): 26-27.
- [2] 朱瑞. EPDM/NBR共混弹性体的相容性和热稳定性[J]. 橡胶资源利用, 2006, 51(3): 27-29.
- [3] 潘泳康, 阮吉敏, 周达飞. GMA熔融接枝EPDM的研究[J]. 功能高分子学报, 1997, 10(2): 149-156.
- [4] 段玉丰, 陆光月, 李法杰, 等. 溶液法马来酸酐接枝EPDM的研究及对尼龙的增容、增韧效应[J]. 塑料工业, 1997, 15(1): 58-59.
- [5] 杨其, 张小军. MAH接枝EPDM增韧PA66的研究[J]. 现代塑料加工应用, 2004, 16(5): 14-17.
- [6] El-Nesr E M. Gamma Radiation Induced Graft Copolymerization of Acrylamide onto EPDM Blended with PE[J]. Polymer Advance Technology, 2002, 13(9): 626-635.
- [7] Feng Y E, Lu X B, Wang S Z, et al. Study of Radiation-induced Graft Copolymerization of Vinyl Acetate onto Ethylene-Co-Propylene Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 62(13): 2209-2217.

收稿日期: 2016-12-11

Preparation of Acrylonitrile Grafted EPDM for Compatibilizer of EPDM/NBR Blend

LI Fangshan¹, GUAN Huaping², YANG Zhaowei³, ZHANG Yuchuan¹

(1. Anhui Anda Zhongding Rubber Technology Development Co., Ltd, Hefei 230088, China; 2. Anhui Vocational and Technical College, Hefei 230011, China; 3. Anhui Zhongding Seal Co., Ltd, Ningguo 242300, China)

Abstract: The compatibilizer for ethylene-propylene diene rubber (EPDM)/nitrile rubber (NBR) blend, acrylonitrile (AN) grafted EPDM (PAN-g-EPDM), was prepared by solution polymerization, and the effects of the ratio of AN/EPDM, the amount of initiator BPO, solvent type, reaction temperature and reaction time on the grafting ratio were investigated. The results showed that the optimal reaction conditions were as follows: the ratio of AN/EPDM was 5/6, the mass fraction of initiator BPO was 0.005, the solvent was n-heptane, the reaction temperature was 70℃ and the reaction time was 2.5 h. The grafting ratio of obtained copolymer was 26% and the compatibilizing effect was good.

Key words: compatibilizer; grafted copolymer; acrylonitrile; ethylene-propylene diene rubber; nitrile rubber; solution polymerization; grafting ratio