

接枝和交联对纳米 SiO₂ 改性 NR/PP 共混型 热塑弹性体的影响*

李志君** 魏福庆

(华南热带农业大学工学院高分子材料与工程系 儋州 571737)

摘 要 动态硫化制备纳米二氧化硅(SiO₂)改性天然橡胶/聚丙烯共混型热塑性弹性体(NR/PP TPE).研究了马来酸酐/苯乙烯/过氧化二异丙苯(MAH/St/DCP)多单体“就地”熔融接枝、交联对 TPE 力学性能、耐溶剂性能和耐热变形性能的影响,并用 SEM 分析了 TPE 的断面形貌.结果表明:纳米 SiO₂ 和 MAH/St/DCP 的最佳质量分数分别为 0.03 和 0.0375/0.0188/0.00375 时,MAH/St/DCP 接枝、交联改性 NR/PP/纳米 SiO₂ TPE 的力学性能、耐溶剂性能和耐热变形性能最佳.MAH/St/DCP“就地”接枝、交联通过细化交联 NR 分散相、改善交联 NR 分散的均匀性和增加两相之间的共交联,使 NR 与 PP 两相界面结合强度明显提高,NR/PP TPE 的综合性能得到明显的改善.

关键词 天然橡胶,聚丙烯,热塑性弹性体,纳米二氧化硅,接枝和交联

目前,聚烯烃类共混型热塑性弹性体(TPO)由于具有化学惰性好,优异的耐候性、耐水性和电性能,加上其密度小,加工灵活性和成本低等优点,得到迅速发展和广泛的应用.而天然橡胶/聚丙烯(NR/PP)热塑性弹性体一直是人们研究的热点^[1-3].NR 是高不饱和、非极性橡胶,其耐热老化、抗臭氧老化和耐非极性溶剂的性能差;且由于 NR 与 PP 的结晶能力和粘度相差很大,两者的相容性很差,导致 NR/PP 热塑性弹性体的力学性能不佳,很大程度上限制了 NR/PP 热塑性弹性体的应用.

纳米粒子填充改性聚合物是近几年来发展的一项新技术^[4].由于纳米粒子独特的小尺寸效应和表面效应等特性,使纳米粒子在含量远少于常规无机粒子填充聚合物的情况下,就可明显提高聚合物的强度、刚性、耐热及抗老化等性能.采用多单体熔融接枝聚合物作为共混物的增容剂的研究,近些年来才见报道.谢等^[5]和 Cartier 等^[6]的研究表明,在自由基引发马来酸酐(MAH)熔融接枝 PP 体系时,添加苯乙烯(St)作为共单体,可以抑制 PP 的降解,提高其接枝率,接枝 PP 的力学性能得以良好保持,从而在改善共混物的形态结构和提高共混物的力学性能方面产生较显著的效果.

我们在动态硫化制备 NR/PP 共混型热塑性

弹性体(NR/PP TPE)的基础上,研究了纳米 SiO₂ 填充改性和马来酸酐/苯乙烯/过氧化二异丙苯(MAH/St/DCP)多单体熔融接枝、交联对 NR/PP/纳米 SiO₂ 热塑性弹性体的形态结构、力学性能、和耐热变形、耐溶剂等性能的影响,并对材料的拉伸断面进行了 SEM 分析.

1 实验部分

1.1 原材料

天然橡胶标准胶(SMR5),海南省儋州市八一农场橡胶厂;聚丙烯(PP),T30S,广东茂名市石化聚乙烯工业公司;纳米 SiO₂,SP1-0220,2%二甲基二氯硅烷改性,平均粒径 20 nm,舟山明日纳米材料有限公司;苯乙烯(St),CP,中国医药(集团)上海化学试剂厂;顺丁烯二酸酐(MAH):AR,上海试剂三厂;橡胶工业常用配合剂.

1.2 试样制备

NR 中依次加入硬脂酸,纳米 SiO₂,ZnO,促进剂 CZ,防老剂 D,防老剂 4010,硫磺 S(和 MAH/St/DCP 的混合物),在 JTC-75Z 型开放式炼胶机上混炼制得 NR 母炼胶;PP 在 SK-160 型双辊电热式炼塑机上于一定温度下塑化 2 min,加入 NR 母炼胶,动态硫化一定时间下片,制得 NR/PP 热塑性弹性体(和接枝与交联改性的热塑性弹性体).然

* 2004-08-09 收稿,2004-11-29 修稿;海南省自然科学基金(基金号 50302)和中国热带农业科学院华南热带农业大学自然科学基金(基金号 Rykj0249)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: lzjdj519@sina.com

后置于一定温度和压力的 XLB-D350 × 350 × 2 型平板硫化机上模压成型,冷压至室温,取出模压片材,裁制性能测试标准试样。

1.3 性能测试方法

1.3.1 力学性能的测定 拉伸性能中的断裂拉伸强度(TS_b)、扯断伸长率(E_b)和扯断永久变形(S_b)按 GB/T528-1998 进行测定,拉伸速率为 100 mm/min;撕裂强度(T_s)按 GB/T529-1999 进行测定,试样为直角形,拉伸速率为 100 mm/min;硬度(H_A)按 GB/T531-1992 进行测定,为邵尔 A;回弹率(R)按 GB/T1681-1991 进行测定。

1.3.2 耐溶剂性能的测定 试样置于常温下的环己烷中溶胀 48 h(溶胀 24 h 后更换一次溶剂),取出,用滤纸擦干试样表面溶剂,立即称重量(W_1),然后在 80℃ 的烘箱中干燥至恒重(W_2),计算溶胀指数 Q [$Q = (W_1 - W_2)/W_2$]。

1.3.3 维卡软化温度的测定 参照 GB1633-2000,将标准试片放入维卡软化温度测定仪的测定池中(传热介质为变压器油),施加 1 kg 负荷,等速升温速率为 120℃/h,测其维卡软化温度。

1.4 热塑性弹性体的扫描电镜分析(SEM)

拉伸断面试样经真空喷金处理后,在 TSE-T300 型扫描电子显微镜下观察断面形貌并摄像,加速电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 对热塑性弹性体力学性能的影响

纳米 SiO₂ 对 NR/PP 热塑性弹性体力学性能的影响如表 1 所示,表中 System 1 为 NR/PP 简单共混物, System 2 为动态硫化 NR/PP 热塑性弹性体(TPE)。

Table 1 Effect of nano-silica on mechanical properties of NR/PP TPE

Properties	System 1	System 2	m_{SiO_2}				
			0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
H_A (Shore A)	72	84	86	86	87	90	91
R (%)	5.0	18.0	16.0	17.0	17.0	16.0	13.0
T_s (kN·m ⁻¹)	18.20	25.20	26.22	31.82	33.24	32.08	35.08
TS_b (MPa)	2.13	4.35	5.76	6.48	6.34	5.60	5.64
E_b (%)	43	65	83	100	133	108	87

Note: $m_{NR}/m_{PP} = 60/40$, $m_{SiO_2} = 0.02$ (based on $m_{(NR+PP)} = 1$);

System 1, NR/PP simple blending; System 2, NR/PP TPE

由表 1 可见, NR/PP 简单共混物的力学性能较差, NR/PP TPE 的各项力学性能得到较大的改善,其硬度、回弹率、断裂拉伸强度、撕裂强度和扯

断伸长率比简单共混物分别提高了 16.7%、260%、104.2%、38.5% 和 51.2%。这是因为动态硫化过程中, NR 与 PP 基体两相界面形成了互穿网络结构^[7], 两相界面的结合强度增大的缘故;随着纳米 SiO₂ 质量分数的增加, NR/PP TPE 的硬度和撕裂强度都随之增大, 断裂拉伸强度和扯断伸长率呈现先增大后降低的趋势, 回弹率在 $m_{SiO_2} = 0.05$ 时显著降低。纳米 SiO₂ 的最佳填充质量分数为 0.03, 此时, NR/PP/纳米 SiO₂ TPE 的断裂拉伸强度、撕裂强度和扯断伸长率比 NR/PP TPE 的分别提高了 45.8%、31.9% 和 104.6%。纳米 SiO₂ 质量分数过大, 不利于纳米 SiO₂ 在聚合物中均匀分散, 粒子发生团聚现象严重, 不能很好地传递和分散应力, 使 TPE 的断裂拉伸强度和扯断伸长率降低^[8]。

2.2 MAH/St/DCP “就地”接枝、交联对热塑性弹性体力学性能的影响

MAH/St/DCP “就地 (the spot)” 接枝、交联对 NR/PP/纳米 SiO₂ 热塑性弹性体力学性能的影响如表 2 所示, System 0 为 MAH/St/DCP “就地”接枝、交联改性未加入纳米 SiO₂ 的动态硫化 NR/PP 热塑性弹性体。

Table 2 Effect of “the spot” grafting and cross-linking on properties of NR/PP/nano-silica TPE

Properties	System 0	$m_{(MAH/St/DCP)}$				
		A	B	C	D	E
H_A (Shore A)	85	87	87	89	88	93
R (%)	13.0	17.0	17.0	17.0	18.0	17.0
T_s (kN·m ⁻¹)	43.35	33.24	36.16	40.30	45.12	43.35
TS_b (MPa)	8.83	6.34	8.35	9.45	13.13	12.07
E_b (%)	164	133	105	115	228	175

Note: $m_{NR}/m_{PP} = 60/40$, $m_{SiO_2} = 0.03$, $m_{(MAH/St/DCP)}$ based on $m_{(NR+PP)} = 1$;

System 0 was “the spot” grafting and cross-linking NR/PP TPE;

A) $m_{(MAH/St/DCP)} = 0/0/0$; B) $m_{(MAH/St/DCP)} = 0.0125/0.00625/0.00125$;

C) $m_{(MAH/St/DCP)} = 0.025/0.0125/0.0025$; D) $m_{(MAH/St/DCP)} = 0.0375/0.0188/0.00375$; E) $m_{(MAH/St/DCP)} = 0.05/0.025/0.005$

对比表 2 System 0 和 A 可见, MAH/St/DCP “就地”接枝、交联可有效地提高 NR/PP TPE 的综合性力学性能, 表明单纯 MAH/St/DCP “就地”接枝、交联改性 NR/PP TPE 的效果要优于单纯纳米 SiO₂ 填充改性 NR/PP TPE 的; 而采用 MAH/St/DCP “就地”接枝、交联改性 NR/PP/纳米 SiO₂ TPE, 在 MAH/St/DCP 最佳质量分数为 0.0375/0.0188/0.00375 时, TPE 的力学性能最好。此时, 与未采用 “就地”接

枝、交联的 NR/PP/纳米 SiO₂ TPE(表 2 A)相比,其断裂拉伸强度、撕裂强度和扯断伸长率分别提高了 107.1%、35.7%和 71.4%;与“就地”接枝、交联的 NR/PP TPE(表 2 System 0)相比,其断裂拉伸强度、撕裂强度和扯断伸长率分别提高了 46.7%、4.1%和 39.0%。虽然硅烷偶联剂改性的纳米 SiO₂ 能较好地分散在共混聚合物中,但纳米 SiO₂ 聚集体的存在仍不可避免,而且纳米 SiO₂ 与 NR 或 PP 之间没有化学键的结合,改善 NR/PP TPE 的力学性能有限;MAH/St/DCP“就地”接枝、交联改性,既通过生成的 PP-*g*-(MAH-*co*-St)和 NR-*g*-(MAH-*co*-St)实现了对 PP 相和 NR 相中的纳米 SiO₂ 的改性,充分发挥纳米 SiO₂ 对 NR/PP TPE 的改性效果,又通过 DCP 的作用,实现了 PP 和 NR 两相的界面交联,达到增强界面粘接、细化和稳定相分散形态的效果,从而显著地提高了 NR/PP/纳米 SiO₂ TPE 的力学性能。

2.3 热塑性弹性体的耐热变形性能

维卡软化温度是热塑性聚合物耐热性的指标之一,材料到达维卡软化温度时,已处在软化可塑状态,在外力作用下,材料的尺寸和形状将发生变化。

图 1 中 System 1、System 2、System 3 和 System 4 分别为 NR/PP 简单共混物、动态硫化 NR/PP 热塑性弹性体、动态硫化 NR/PP/纳米 SiO₂ 热塑性弹性体和 MAH/St/DCP“就地”接枝、交联改性动态硫化 NR/PP/纳米 SiO₂ 热塑性弹性体。由图可见,维卡软化温度为 System 4 > System 3 > System 2 > System 1。动态硫化(System 2)使原来线形的 NR 分子链产生交联,形成了三维网状结构,且作为分散相的交联 NR 与 PP 基体的界面结合增强,从而抑制了聚合物链段的活动能力,使 NR/PP TPE 的维卡软化温度提高;在动态硫化过程中辅以纳米 SiO₂ 改性(System 3),进一步细化了交联 NR 组分和提高了其在 PP 基体中的分散均匀性,有利于提高 NR 与 PP 相的界面结合强度,而且纳米 SiO₂ 本身为刚性的物质,本身不发生变形,纳米 SiO₂ 通过与 NR 及 PP 的相互作用,起到物理交联点的作用,这些都有效地抑制了聚合物分子链段的活动性,NR/PP/SiO₂ TPE 的维卡软化温度进一步提高;在 4 种热塑性弹性体体系中,System 4 的维卡软化温度最高,这是因为 System 4 除了动态硫化和纳米 SiO₂ 提高热塑性弹性体的维卡软化温度的作用外,还

由于 MAH/St/DCP“就地”接枝改性使纳米 SiO₂ 在聚合物中的分散性进一步提高,“就地”交联使 NR 与 PP 相的界面结合强度得到显著增强,高分子分子链段的活动性显著降低。

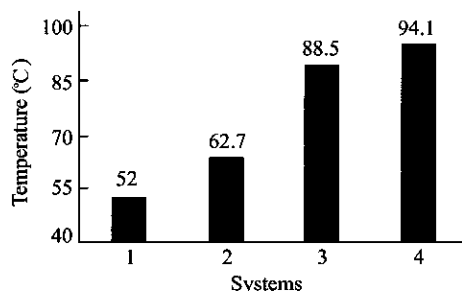


Fig. 1 Vika softening temperature of different systems NR/PP TPE

1) NR/PP simple blending; 2) NR/PP TPE; 3) NR/PP/SiO₂ TPE; 4) “The spot” grafting and cross linking NR/PP/SiO₂ TPE

2.4 热塑性弹性体的耐溶剂性能

NR/PP 热塑性弹性体的网络结构和 NR/PP 两相界面强度产生变化,从而导致 NR/PP 热塑性弹性体的耐溶剂性能发生变化。耐溶剂性能可用溶胀指数(*Q*)来表示。*Q* 值越小,表明 NR/PP 热塑性弹性体的分子间和相间的相互作用越强,耐溶剂性能越好。

图 2 中 System 1、System 2、System 3 和 System 4 分别为 NR/PP 简单共混物、动态硫化 NR/PP 热塑性弹性体、动态硫化 NR/PP/纳米 SiO₂ 热塑性弹性体和 MAH/St/DCP“就地”接枝、交联改性动态硫化 NR/PP/纳米 SiO₂ 热塑性弹性体。由图可见,耐溶剂性能为 System 4 > System 3 > System 2 > System 1。NR/PP 热塑性弹性体经过动态硫化(System 2),橡

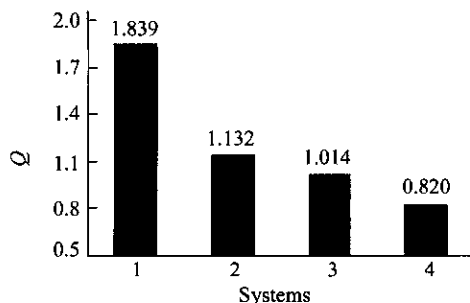


Fig. 2 Swelling exponential of different systems NR/PP TPE

1) NR/PP simple blending; 2) NR/PP TPE; 3) NR/PP/SiO₂ TPE; 4) “The spot” grafting and crosslinking NR/PP/SiO₂ TPE

胶分子链形成网状结构,且 NR 与 PP 相的界面结合增强,使 NR 分子间和 NR 与 PP 相间吸收的溶剂量减少, Q 值变小;NR/PP TPE 经纳米 SiO_2 改性 (System 3),有利于提高 NR 与 PP 相的界面结合强度,而且刚性的纳米 SiO_2 本身不吸收溶剂,它通过与 NR 及 PP 的相互作用,起到物理交联点的作用,进一步改善了热塑性弹性体整体的网络结构,使热塑性弹性体吸收的溶剂量更少, Q 值更低. System 4 的 Q 值最低,耐溶剂性能最好,这是因为 System 4 除了动态硫化和纳米 SiO_2 提高热塑性弹性体的耐溶剂性能的作用外,还由于 MAH/St/DCP “就地”接枝改性使纳米 SiO_2 在聚合物中的分散性进一步提高,与 NR 及 PP 的相互作用增强,“就地”交联使 NR 与 PP 相的界面结合强度也得到显著增强,热塑性弹性体吸收的溶剂量显著降低, Q 值显著降低.

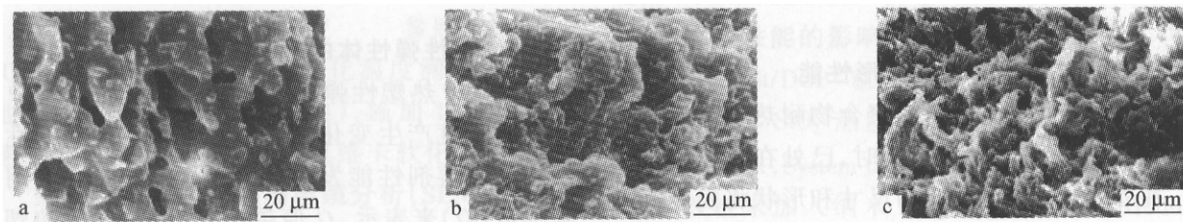


Fig. 3 SEM micrographs of different systems NR/PP TPE

a) NR/PP simple blending; b) NR/PP TPE; c) “The spot” grafting and cross-linking NR/PP/ SiO_2 TPE

提高,材料受拉伸断裂时,界面可以起到一定的承担、传递和均化应力的作用,但破坏仍首先产生在两相界面上.动态硫化 MAH/St/DCP “就地”接枝、交联改性 NR/PP/纳米 SiO_2 热塑性弹性体的拉伸断面(图 3c)上 PP 基体的塑性形变严重,断面上 PP 塑性形变产生的条状物多而细,有成纤化的倾向,而孔洞却更少、更小.这说明,在 System 2 的基础上,MAH/St/DCP “就地”接枝、交联又进一步提

2.5 热塑性弹性体的扫描电镜 (SEM) 分析

由图 3 可见,NR/PP 简单共混物的拉伸断面(图 3a)相对较平滑,出现 PP 分散相从 NR 基体中被拔出而形成的较规整的椭圆形孔洞,洞壁及洞沿圆滑、清晰,NR 与 PP 两相分离明显.说明 NR 与 PP 的相容性较差,NR/PP 简单共混热塑性弹性体的两相界面结合强度较差,材料受拉伸应力作用时,界面不能有效地承担和传递应力,破坏首先发生在界面结合强度较弱的 PP 与 NR 两相界面上,使 PP 脱粘,然后是未交联的 NR 基体的分子链滑移破坏.动态硫化 NR/PP 热塑性弹性体的拉伸断面(图 3b)较粗糙,PP 基体出现塑性形变褶皱;交联 NR 分散相以不规则的形态分散在 PP 基体中;受拉伸应力作用材料破坏时,形成的孔洞极不规则,洞壁粗糙,边界模糊.说明动态硫化后的 NR 与 PP 的相容性得到改善,两相界面结合强度

高了交联 NR 组分的细化效果和 NR 组分在 PP 基体中分散的均匀性,两相间既存在互穿网络结构又有界面的共交联,这些,都有效地提高了两相界面的结合强度.我们推测,由于两相界面的结合强度大于基体所能承受的破坏强度,在外力的作用下,PP 基体的冷拉伸变形更容易进行,材料的破坏不再是从 NR 分散相粒子脱粘开始,主要是 PP 基体的变形破坏^[9].

REFERENCES

- Namita R C, Chaki T K, Anil K, Bhowmi C K. *Thermochimica Acta*, 1991, 176(25): 149 ~ 161
- Wasmal H, Suryadiansya H. *Polymer Testing*, 2002, (21): 389 ~ 395
- Jeong S O, Isayeva A I, Rogunova M A. *Polymer*, 2003, 44(8): 2337 ~ 2349
- Zhu Tun(朱屯), Wang Fuming(王福明), Wang Xidong(王习东), Lain Fang(连芳), Zhang Qiang(张强), Liu Chao(刘超). *The Technique Advance and Applications of Nano-Material at Abroad(国外纳米材料技术进展与应用)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002. 15 ~ 20
- Xie Xuming(谢续明), Li Ying(李颖), Zhang Jingchun(张景春). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*. 2002, (1): 7 ~ 12
- Cartier H, Hu G H. *J Polym Sci Part A*, 1998, (36): 1053 ~ 1063
- Jiang Xueliang(江学良), Jiang Tao(蒋涛), Xiao Hanwen(肖汉文), Huang Shiqiang(黄世强), Cheng Shiyuan(程时远). *Special Purpose Rubber Products(特种橡胶制品)*, 2000, 21(2): 1 ~ 4

- 8 Wei Fuqing(魏福庆), Li Zhijun(李志君), Zhang Caiming(张财明), HE Zhedong(何泽栋). *Elastomer(弹性体)*, 2003, 13(6): 4 ~ 8
- 9 Li Zhijun(李志君), Guo Baohua(郭宝华), Hu Ping(胡平), Xie Xuming(谢续明). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2001, 22(7): 1244 ~ 1248

EFFECT OF GRAFTING AND CROSSLINKING ON NANO-SILICA MODIFIED NR/PP BLENDED THERMOPLASTIC ELASTOMER

LI Zhijun, WEI Fuqing

(*Department of Polymer Material Science and Engineering, The South China University of Tropical Agriculture, Danzhou 571737*)

Abstract Dynamic vulcanized NR/PP/nano-silica blended thermoplastic elastomer (TPE) was prepared. The effects of the modification of nano-silica and MAH/St/DCP multi-monomer melt grafting and cross-linking on the mechanical properties, the resistance to solvent and resistance to thermal distortion of TPE were investigated. SEM was used to study the morphology structure of TPE. The results showed that, the MAH/St/DCP multi-monomer melt grafted and cross-linked TPE had the best mechanical properties, resistance to solvent and resistance to thermal distortion, when the mass ratio of nano-silica was 0.03 and that of MAH/St/DCP was 0.0375/0.0188/0.00375. The compatibility and interfacial interaction between NR and PP were increased greatly by thinning the dispersive phase, improving the dispersion uniformity of NR and enhancing the co-cross-linking of the two phases. The comprehensive properties of NR/PP TPE were improved obviously.

Key words Natural rubber, Polypropylene, Thermoplastic elastomer, Nano-silica, Grafting and cross-linking