

硫化体系对动态硫化 NBR/PA6 热塑性硫化胶性能的影响

张世甲, 伍社毛, 张立群*

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

摘要:采用动态硫化法制备 NBR/聚己内酰胺(PA6)热塑性硫化胶(TPV),研究硫化体系对其性能的影响。结果表明:与硫化剂 HVA-2/促进剂 DM 硫化体系相比,采用硫化剂 SP-1045/促进剂氯化亚锡硫化体系制备 NBR/PA6 TPV 的加工性能和物理性能较好,且体系中 PA6 结晶度较小;当硫化剂 HVA-2/促进剂 DM 并用比为 1.95/0.49 或硫化剂 SP-1045/促进剂氯化亚锡并用比为 2.6/0.32 时,制备 NBR/PA6 TPV 的 NBR 分散相粒径较小、分散较均匀和综合物理性能较好。

关键词:NBR;聚己内酰胺;热塑性硫化胶;动态硫化;硫化体系

中图分类号:TQ333.7;TQ334.9 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2011)12-0709-06

NBR 耐油性极好、耐热性较好,而聚酰胺(PA)具有优异的耐热和耐溶剂性,两种材料大分子均带有极性基团,溶解度参数相近,具有较好的相容性。在以往研究中,由 NBR 和 PA 动态硫化制备的热塑性硫化胶(TPV)具备优异的耐油性,并且在较高温度下表现出较好的物理性能^[1-4]。

硫化体系的选择是采用动态硫化工艺制备 TPV 的关键,合适的硫化体系及用量可以保证动态硫化过程中橡胶相的硫化程度和交联密度,与动态硫化过程中剪切力场和温度场的合理匹配才能实现相转换,制备出相态结构和性能优异的 TPV 材料。

以往动态硫化 TPV 研究多采用密炼机作为动态硫化设备,而密炼机只能在有限范围内调节剪切速率。本工作采用具有可控温度场及高剪切场的双螺杆挤出机,以便更加有效地控制物料在机筒中的动态硫化过程,使物料在机筒内熔融共混硫化。

在动态硫化过程中,橡胶在温度场中硫化体系作用下发生的交联反应与在剪切场作用下发生的破碎和分散是相互竞争的过程,交联橡胶被破碎成大量微米级颗粒,分散在连续的热塑性树脂

基体中^[5]。为保证橡胶硫化程度足够高、粒径足够小并且分散均匀,需实现硫化速率和剪切速率的匹配。硫化体系和双螺杆挤出机工艺参数的选择是双螺杆挤出机动态硫化的关键。通过对共混物相界面作用、热力学参数控制、动力学过程、动态交联反应、橡胶相剪切破碎、分散相结构等问题的分析和调控,有望制备高性能的动态硫化 TPV。

本工作将 NBR 与聚己内酰胺(PA6)共混,采用动态硫化法制备 NBR/PA6 TPV,研究硫化体系对其性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,牌号为 N220S,丙烯腈质量分数为 0.41,日本合成橡胶公司产品;PA6,牌号为 1013B,熔点为 215~225℃,日本宇部公司产品。

1.2 试验配方

NBR/PA6 65/35,防老剂 RD 1.3,抗氧化剂 1010 0.65,硫化体系 变品种、变量。

硫化体系:硫化剂 HVA-2/促进剂 DM(记作 1[#]);硫化剂 SP-1045/促进剂氯化亚锡(记作 2[#])。

1.3 主要设备和仪器

JIC-725 型两辊开炼机,广东湛江橡塑机械制造厂产品;SK-160B 型高温两辊开炼机和 25 t 平

作者简介:张世甲(1984—),男,内蒙古通辽人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事热塑性弹性体制备与性能研究。

* 通信联系人

板硫化机,上海橡胶机械厂产品;70 mL 哈克密炼机,德国哈克公司产品;ZSK-25 型双螺杆挤出机,德国 WP 公司产品;SJ-65 型塑料造粒机,华兴机械有限公司产品;CMT4104 型电子拉力机,深圳新三思材料检测有限公司产品;H800-I 型透射电子显微镜(TEM),日本日立公司产品;DSC27 型差示扫描量热仪(DSC),美国 Perkin-Elmer 公司产品。

1.4 试样制备

将 NBR 在常温开炼机上塑炼,包辊,加入防老剂 RD 混炼,制备 NBR 混炼胶;将干燥后的 PA6 在 230 ℃ 的高温开炼机上熔融后加入 NBR 混炼胶,然后加入抗氧剂 1010,混匀下片,冷却后在常温开炼机上加入硫化剂和促进剂,混炼均匀后下片;将所得混炼胶剪成条,在双螺杆挤出机上动态硫化挤出样条,采用造粒机造粒,在平板硫化机上压制成 2 mm 厚的 TPV 样片。

1.5 测试分析

1.5.1 TEM 分析

将 TPV 试样冷冻,制成超薄切片,四氧化钼染色,采用 TEM 观察试样的微观相态结构。

1.5.2 物理性能

TPV 邵尔 A 型硬度和撕裂强度分别按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试。拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,试验条件:采用 6.00 mm 宽裁刀制备哑铃形试样,拉伸速率 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,温度 20~23 ℃。压缩永久变形按照 GB/T 7759—1996《硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定》进行测试,试验条件:100 ℃ × 24 h,压缩率 10%。

1.5.3 耐溶剂性

TPV 耐溶剂性按照 HG/T 3870—2008《硫化橡胶溶胀指数测定方法》进行测定,选用环己烷溶剂浸泡,试样置于 30 ℃ 恒温水浴中 3.5~4.0 h,称量并计算溶胀指数。

1.5.4 流变性能

TPV 流变性能采用毛细管流变仪进行测试。

试验条件:毛细管直径 1.196 3 mm,毛细管长度比 40,温度 200 ℃,挤出速率 1.52,5.08,15.24,50.80,152.40 和 507.99 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.5.5 DSC 分析

TPV 热性能采用 DSC 进行分析。测试方法:氮气气氛,以 $50 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 250 ℃,恒温 5 min 以消除热历史,然后以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率降温至 -100 ℃,再以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 250 ℃。

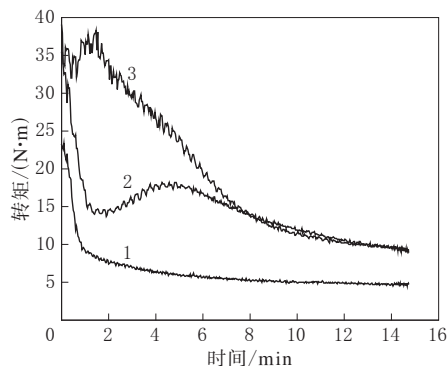
2 结果与讨论

2.1 硫化体系种类

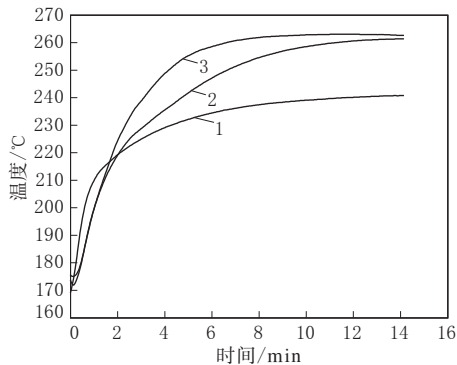
2.1.1 硫化特性

不同硫化体系对 NBR/PA6 TPV 硫化特性的影响如图 1 所示。

从图 1(a)可以看出,随着混炼时间延长,未加入硫化体系的 NBR/PA6 共混物的转矩减小直



(a) 转矩-时间曲线(230 ℃)



(b) 温度-时间曲线

1—空白;2—1[#] 硫化体系(并用比 1.95/0.49);
3—2[#] 硫化体系(并用比 2.6/0.32)。

图 1 不同硫化体系对 NBR/PA6 TPV 硫化特性的影响

至趋于稳定。这是由于随着混炼时间延长,PA6 软化直至完全熔融,转矩快速减小直至趋于恒定。 $1^\#$ 和 $2^\#$ 硫化体系胶料转矩在混炼第 1 阶段由于 PA 相熔融和交联反应处于诱导期而呈减小趋势,橡胶交联反应在第 2 阶段开始,体系粘度增大,两组共混物转矩增大并分别达到最大值,交联反应在第 3 阶段逐渐完成,密炼机转子对共混物的剪切作用开始取代交联作用占主导地位,体系发生相转换,原来呈连续相的橡胶逐渐被剪切成小颗粒分散在熔融连续的 PA 相内而形成 TPV,体系粘度减小,转矩减小。与 $1^\#$ 硫化体系相比, $2^\#$ 硫化体系的硫化诱导期短并且最大转矩值较大,但是随着混炼时间延长, $1^\#$ 和 $2^\#$ 硫化体系胶料转矩逐渐减小至趋于相同。

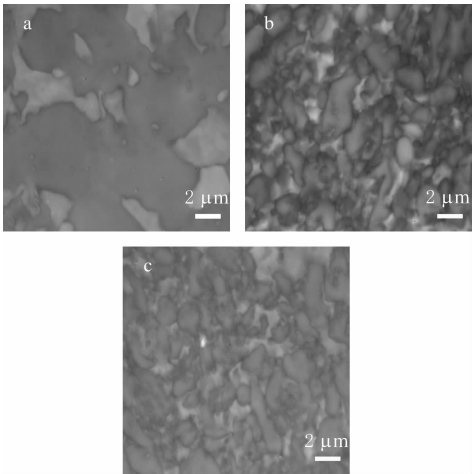
从图 1(b)可以看出,与未加入硫化体系胶料相比, $1^\#$ 和 $2^\#$ 硫化体系胶料的温度较高。这是由于橡胶交联使体系粘度增大,剪切过程中产生热量较多。与 $1^\#$ 硫化体系胶料相比, $2^\#$ 硫化体系胶料的温度上升较快。这是由于 $2^\#$ 硫化体系的交联反应较快,体系粘度增大较快,剪切过程中生热较多。随着混炼时间延长, $1^\#$ 和 $2^\#$ 硫化体系胶料的温度曲线走平之后趋于相当,从而很好地印证了图 1(a)中转矩变化规律,说明 $1^\#$ 和 $2^\#$ 硫化体系胶料中 NBR 最终被破碎分散的程度相近。

2.1.2 TEM 分析

不同硫化体系的 NBR/PA6 TPV 的 TEM 照片如图 2 所示。

从图 2(a)可以看出,未加入硫化体系胶料的连续相是未硫化的 NBR,对材料性能的影响起主导作用,PA6 以较大聚集相分散在其中。

从图 2(b)和(c)可以看出: $1^\#$ 和 $2^\#$ 硫化体系胶料的橡胶相经历动态硫化并且发生相转换后分散在连续的 PA 相中,形成了“海-岛”结构;连续的 PA6 包覆在橡胶颗粒周围,能够增大 TPV 强度,提供热塑性。当外力作用于材料时,由连续相通过两相结合传递到分散的橡胶颗粒,在垂直于拉伸作用力方向橡胶颗粒的“赤道线”附近,热塑性塑料发生塑性屈服,作用力移除,大量橡胶相的松弛作用主导 TPV 松弛,屈服部分的塑性薄层被拉回来,并在“赤道线”位置附近发生折皱,材料



a—空白;b— $1^\#$ 硫化体系(并用比 1.95/0.49);c— $2^\#$ 硫化体系(并用比 2.6/0.32)。放大 5 000 倍。

图 2 不同硫化体系的 NBR/PA6 TPV 的 TEM 照片
的形变恢复^[6-7]。与 $1^\#$ 硫化体系胶料相比, $2^\#$ 硫化体系胶料的“海-岛”结构更清晰,NBR 被破碎得更好一些,尺寸较小,分布相对更加均匀。

2.1.3 物理性能

TPV 各项性能与其相态结构直接相关,即连续相相态结构、分散相粒径大小及分布情况、相界面结合情况直接影响材料性能。不同硫化体系对 NBR/PA6 TPV 物理性能的影响如表 1 所示。

表 1 不同硫化体系对 NBR/PA6 TPV 物理性能的影响

项 目	空白	硫化体系	
		1 [#]	2 [#]
邵尔 A 型硬度/度	91	89	95
100%定伸应力/MPa	5.96	13.91	13.81
拉伸强度/MPa	5.98	20.73	20.50
拉断伸长率/%	143	193	221
拉断永久变形/%	16	72	48
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	30	70	93
压缩永久变形/%	65	54	61
溶胀指数	1.73	1.32	1.34

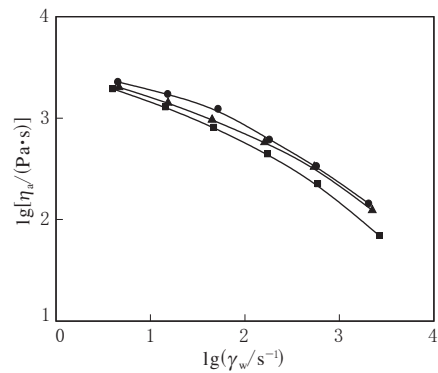
注: $1^\#$ 和 $2^\#$ 硫化体系并用比分别为 1.95/0.49 和 2.6/0.32。

从表 1 可以看出,与未加入硫化体系胶料相比, $1^\#$ 和 $2^\#$ 硫化体系胶料的综合物理性能较好。由于橡胶交联反应及 PA 相包覆作用,胶料的耐溶剂性显著提高。与 $1^\#$ 硫化体系胶料相比, $2^\#$ 硫化体系胶料的邵尔 A 型硬度、拉断伸长率、撕裂强度和压缩永久变形较大、拉伸永久变形较小。分散相尺寸小且分布均匀对提高 TPV 性能有利,为此,实践中可以选用更加利于破碎和分散的

螺杆挤出机。

2.1.4 流变性能

不同硫化体系的 NBR/PA6 TPV 的粘度(η_a)与剪切速率(γ_w)的关系曲线如图 3 所示。



■—空白;●—1# 硫化体系(并用比 1.95/0.49);
▲—2# 硫化体系(并用比 2.6/0.32)。

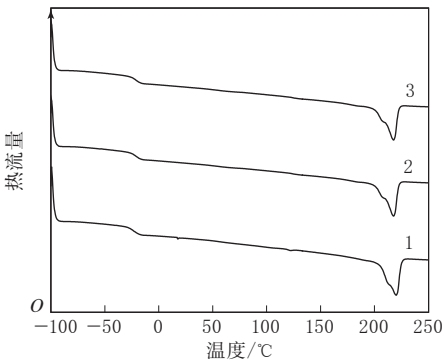
图 3 不同硫化体系的 NBR/PA6 TPV 的 $\lg\eta_a$ - $\lg\gamma_w$ 曲线

从图 3 可以看出,随着 γ_w 增大,3 个胶料的 η_a 均减小,显示了材料的假塑性。这是由于当 γ_w 较小时,聚合物分子链缠结,体系 η_a 较大,增大 γ_w ,高分子链缠结打开发生取向,体系 η_a 减小。与未加入硫化体系胶料相比,1# 和 2# 硫化体系胶料的 η_a 较大。这是由于交联反应使 NBR 分子形成较大的三维网络结构,分子运动能力降低, η_a 增大,体系流动性变差。与 1# 硫化体系胶料相比,2# 硫化体系胶料的 η_a 较小,流动性更好。这是由于 2# 硫化体系胶料中交联 NBR 被破碎的粒径更小、分散更均匀,对连续相 PA6 熔融时流动性的影响更小。

2.1.5 DSC 分析

DSC 曲线的熔融吸热峰面积的大小反映结晶生成热的大小,可用来表征 PA6 结晶度。不同硫化体系的 NBR/PA6 TPV 的 DSC 曲线如图 4 所示。

从图 4 可以看出,未加入硫化体系胶料中的 PA6 以较大粒径分散于 NBR 中,结晶度最大。加入 1# 和 2# 硫化体系胶料中的 PA6 为连续相,大量硫化 NBR 颗粒分散其中,结晶行为受到影响,结晶度减小。与 1# 硫化体系胶料相比,2# 硫化体系胶料的结晶度较小。这是由于当橡塑比一定时,橡胶颗粒粒径越小,则数量越多,对结晶行



注同图 1。

图 4 不同硫化体系的 NBR/PA6 TPV 的 DSC 曲线为的影响越大,结晶度越小。

2.2 硫化体系用量

2.2.1 物理性能

1# 和 2# 硫化体系用量对 NBR/PA6 TPV 物理性能的影响分别如表 2 和 3 所示。

表 2 和 3 数据与表 1 对比可知,1# 硫化体系并用比为 1.95/0.49 时,TPV 的拉伸强度和拉断伸长率出现最大值,综合物理性能最佳;2# 硫化体系并用比为 2.6/0.32 时,拉伸强度、拉断伸长

表 2 1# 硫化体系用量对 NBR/PA6 TPV 物理性能的影响

项 目	1# 硫化体系并用比			
	0.65/0.16	1.3/0.33	2.6/0.65	3.25/0.81
邵尔 A 型硬度/度	86	89	90	91
100%定伸应力/MPa	9.51	11.67	16.52	16.80
拉伸强度/MPa	10.72	14.86	20.51	20.09
拉断伸长率/%	137	172	165	152
拉断永久变形/%	20	44	56	44
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41	62	66	83
压缩永久变形/%	64	61	53	52
溶胀指数	1.75	1.46	1.26	1.23

表 3 2# 硫化体系用量对 NBR/PA6 TPV 物理性能的影响

项 目	2# 硫化体系并用比			
	1.3/0.16	3.9/0.49	5.2/0.65	6.5/0.81
邵尔 A 型硬度/度	93	95	94	95
100%定伸应力/MPa	11.31	14.69	16.81	17.35
拉伸强度/MPa	15.22	19.29	18.53	19.00
拉断伸长率/%	183	192	130	130
拉断永久变形/%	48	60	24	44
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	73	65	72	77
压缩永久变形/%	61	59	55	53
溶胀指数	1.47	1.33	1.18	1.19

率和撕裂强度出现最大值,综合物理性能最佳。随着硫化体系用量增大,TPV 的邵尔 A 型硬度均变化不大,压缩永久变形和溶胀指数均呈下降趋势。

2.2.2 TEM 分析

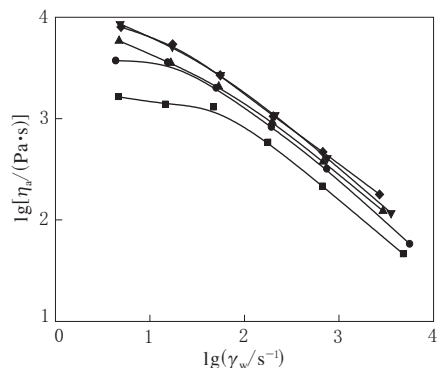
1[#] 和 2[#] 硫化体系不同用量的 NBR/PA6 TPV 的 TEM 照片分别如图 5 和 6 所示。

图 5 和 6 与图 2 对比可知,最佳并用比硫化体系制备的 TPV 中,NBR 的粒径较小且分布均匀。当硫化体系并用比小于最佳并用比时,体系

中 NBR 基本处于连续状态或者较大聚集块,相转换没有发生或者只有很小程度;当硫化体系并用比大于最佳并用比时,NBR 硫化速率和硫化程度增大,而双螺杆挤出机对 NBR 的剪切作用力不足,NBR 交联成较大颗粒甚至较大橡胶块存在于体系中。

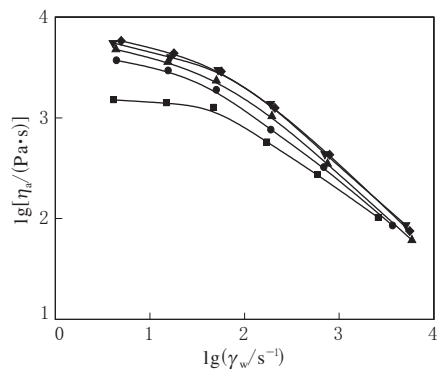
2.2.3 流变性能

1[#] 和 2[#] 硫化体系不同用量的 NBR/PA6 TPV 的 $\lg\eta_a$ - $\lg\gamma_w$ 曲线分别如图 7 和 8 所示。



1[#] 硫化体系并用比:■—0.65/0.16;●—1.3/0.33;
▲—1.95/0.49;▼—2.6/0.65;◆—3.25/0.81。

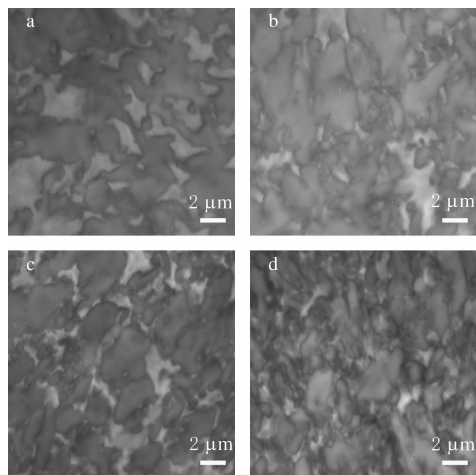
图 7 1[#] 硫化体系不同用量的 NBR/PA6 TPV 的 $\lg\eta_a$ - $\lg\gamma_w$ 曲线



2[#] 硫化体系并用比:■—1.3/0.16;●—2.6/0.32;
▲—3.9/0.49;▼—5.2/0.65;◆—6.5/0.81。

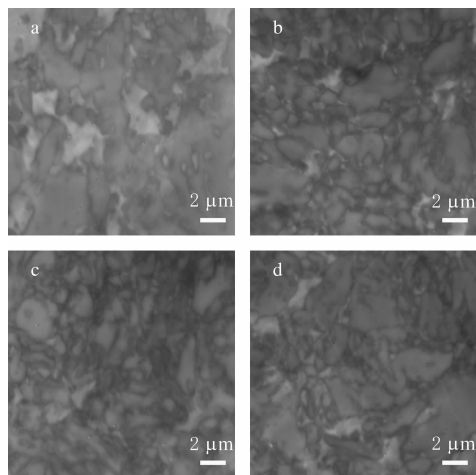
图 8 2[#] 硫化体系不同用量的 NBR/PA6 TPV 的 $\lg\eta_a$ - $\lg\gamma_w$ 曲线

从图 7 和 8 可以看出,TPV 流变性能主要受 NBR 交联程度的影响,硫化体系用量较小时,NBR 交联程度低,体系 η_a 较小;随着硫化体系用量增大,NBR 交联程度升高,TPV 流动性下降,体系 η_a 增大。1[#] 硫化体系中硫化剂 HVA-2 用量为 2.6 和 3.25 份时的曲线基本重合,2[#] 硫化



1[#] 硫化体系并用比:a—0.65/0.16;b—1.3/0.33;
c—2.6/0.65;d—3.25/0.81。放大 5 000 倍。

图 5 1[#] 硫化体系不同用量的 NBR/PA6 TPV 的 TEM 照片



2[#] 硫化体系并用比:a—1.3/0.16;b—3.9/0.49;
c—5.2/0.65;d—6.5/0.81。放大 5 000 倍。

图 6 2[#] 硫化体系不同用量的 NBR/PA6 TPV 的 TEM 照片

体系中硫化剂 SP-1045 用量为 5.2 和 6.5 份时的曲线基本重合,继续增大硫化体系用量,体系 η_p 的变化不显著。

3 结论

(1)与硫化剂 HVA-2/促进剂 DM 硫化体系相比,硫化剂 SP-1045/促进剂 SnCl_2 硫化体系制备 NBR/PA6 TPV 的粘度较小,利于加工,物理性能较优,且体系中 PA6 的结晶度较小。

(2)在动态硫化工工艺条件下,硫化剂 HVA-2/促进剂 DM 并用比为 1.95/0.49 或硫化剂 SP-1045/促进剂 SnCl_2 并用比为 2.6/0.32 时,制备 NBR/PA6 TPV 的 NBR 分散相粒径较小、分散较均匀和综合物理性能较好。

(3)硫化体系用量过小,动态硫化过程中体系不易发生相转换,而硫化体系用量过大,体系中 NBR 交联反应过快而无法被分散成粒径较小的橡胶颗粒,两者均会降低 TPV 综合性能。

(4)随着硫化体系用量增大,NBR/PA6 TPV 的熔融粘度在一定程度上增大。

参考文献:

[1] van Dyke J D, Marek Gnatowski, Andrew Burczyk. Solvent

Resistance and Mechanical Properties in Thermoplastic Elastomer Blends Prepared by Dynamic Vulcanization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(3): 1535-1546.

[2] Radhesh Kumar C, Sobha V Nair, George K E, et al. Blends of Nylon/Acrylonitrile Butadiene Rubber: Effects of Blend Ratio, Dynamic Vulcanization and Reactive Compatibilization on Rheology and Extrudate Morphology[J]. Polymer Engineering and Science, 2003, 43(9): 1555-1565.

[3] Mehrabzadeh M, Burford R P. Effect of Crosslinking on Polyamide11/Butadiene-acrylonitrile Copolymer Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 64(8): 1605-1611.

[4] He C J, Zou H, Zhao S H. Effect of the Processing Molding Temperature on the Crystalline Structure and Properties of Acrylonitrile-butadiene Rubber/Trinylon Thermoplastic Vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(2): 1374-1379.

[5] 田明,刘力,李齐芳.热塑性硫化橡胶的制备与性能[J].合成橡胶工业,2002,25(5):327-331.

[6] Oderkerk J, Groeninckx G. Investigation of the Deformation and Recovery Behavior of Nylon-6/Rubber Thermoplastic Vulcanizates on the Molecular Level by Infrared-Strain Recovery Measurements[J]. Macromolecules, 2002, 35(10): 3946-3954.

[7] van Martin Duin. Recent Developments for EPDM-Based Thermoplastic Vulcanizates[J]. Macromolecules Symposia, 2006, 233(1): 11-16.

收稿日期:2011-06-15

Influence of Curing Systems on Properties of NBR/PA6 TPV Prepared by Dynamic Vulcanization

ZHANG Shi-jia, WU She-mao, ZHANG Li-qun
(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The NBR/polycaprolactam(PA6) thermoplastic vulcanizate(TPV) was prepared by dynamic vulcanization, and the influence of curing systems on the properties of TPV was investigated. The results showed that, compared to curing system using vulcanizing agent HVA-2 and accelerator DM, the TPV prepared by vulcanizing agent SP-1045 and accelerator SnCl_2 had better processing and physical properties, and the crystallinity of PA6 was lower. In addition, when the blend ratio of vulcanizing agent HVA-2/accelerator DM was 1.95/0.45 or the blend ratio of vulcanizing agent SP-1045/accelerator SnCl_2 was 2.6/0.32, the dispersion phase NBR was in small size and uniformly distributed, and the comprehensive physical properties were good.

Key words: NBR; polycaprolactam; thermoplastic vulcanizate; dynamic vulcanization; curing system

欢迎订阅 2012 年《橡胶工业》《轮胎工业》杂志