

增塑体系对 CIIR/PA12 TPV 性能的影响

史莎莎, 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:采用动态硫化方法制备 CIIR/聚十二内酰胺(PA12)热塑性硫化胶(TPV), 研究增塑剂环烷油、聚异丁烯和 N-丁基苯磺酰胺对 CIIR/PA12 TPV 物理性能、流变性能、结晶性能、动态力学性能和气密性的影响。结果表明: N-丁基苯磺酰胺对 CIIR/PA12 TPV 有一定的增塑效果; 与环烷油和聚异丁烯相比, N-丁基苯磺酰胺用量较小时, 在保持物理性能和气密性基本不变的前提下, 显著减小了 TPV 硬度, 并改善了挤出物外观形貌和加工性能; 加入 N-丁基苯磺酰胺后, 在不影响塑料相结晶性的前提下, PA12 的玻璃化温度最大下降了 40 ℃ 左右。

关键词: CIIR; 聚十二内酰胺; 热塑性硫化胶; 增塑剂; 流变性能; 气密性

中图分类号: TQ334.9; TQ333.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2011)11-0665-06

共混型热塑性弹性体制备简易, 成型加工方便, 性能可调性大, 材料重复利用率高, 能量损耗小, 因而越来越受到人们的广泛重视。CIIR 一方面具有 IIR 分子主链所固有的一切特性, 如耐热、耐臭氧、耐化学介质腐蚀、滞后性高、屈挠疲劳强度高和透气率小等, 可广泛用于制造轮胎气密层、减震橡胶、输送蒸汽用胶管、罐槽衬里、建材、球胆等; 另一方面, CIIR 不但可通过双键用硫黄进行硫化, 还可通过氯原子用氧化锌、胺类和酚类等进行硫化^[1]。

采用 CIIR 与具有高强度、高耐磨、高阻隔性能的抗冲击材料锦纶^[2]作为主要组分, 可制备兼具优异气体阻隔性能和耐油性能的动态硫化热塑性硫化胶(TPV)。van Dyke J D 等^[3-6]分别研究了不同牌号卤代 IIR 与聚十二内酰胺(PA12)通过动态硫化共混法制备的 TPV 的物理性能、流变性能、结晶性能等。de Groote Ph 等^[7-8]研究了不同苯磺酰胺类增塑剂对聚酰胺树脂的增塑作用。高彧等^[9]研究了苯甲酸酯类及苯磺酰胺类增塑剂对 PA11 物理性能的影响和增塑机理。金秀洪等^[10]研究了 N-乙基-对-甲苯磺酰胺增塑 PA1010, 发现当增塑剂用量为 7 份时, 冲击强度和拉伸强度均有明显增大。

目前国内仍无 CIIR/PA12 TPV 的工业化产

品, 本实验室初步制备的 CIIR/PA12 TPV 试样硬度较高, 影响其加工使用性能, 且当橡塑比为 70/30 时, TPV 的邵尔 A 型硬度仍在 90 度以上, 如果继续增大橡胶的含量, 很难制得弹性和流动性均理想的 TPV。本工作采用动态硫化方法制备 CIIR/PA12 TPV, 研究不同增塑剂对 CIIR/PA12 TPV 性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CIIR, 牌号 1066, 美国埃克森美孚化工公司产品; PA12, 牌号 3030JIX3, 日本宇部公司产品; N-丁基苯磺酰胺, 苏州金忠化工有限公司产品; 聚异丁烯, 牌号 JINEX 6240, 锦州精联润滑油添加剂有限公司产品; 环烷油, 北京化工厂产品。

1.2 基本配方

CIIR/PA12 65/35, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺(硫化剂 HVA-2) 2, 增塑剂 变品种、变量。

1.3 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, 上海橡胶机械厂产品; ZSK-25 型双螺杆挤出机, 德国 WP 公司产品; XLB-D 400×400 型热压机和 XLB-D 350×350 型冷压机, 浙江湖州东方机械有限公司产品; CMT4104 型拉力机, 深圳市新三思材料检

测有限公司产品;Instron 3211 毛细管流变仪,英国 Instron 公司产品;DSC27 型差示扫描量热仪(DSC),美国 Perkin-Elmer 公司产品;DMTA-V 型动态热力学分析仪(DMA),美国 Rheometric Scientific 公司产品;SP-2100 型气相色谱分析仪,北京中科慧杰分析科技有限公司产品;自动化气密性测试仪,根据 ISO 2782 标准实验室自制。

1.4 试样制备

首先将 PA12 在 80 ℃烘箱中干燥 12 h,再将高温开炼机辊温升至 190 ℃,并将辊距调至最小,将干燥后的 PA12 颗粒置于开炼机上预热熔融,然后加入 N-丁基苯磺酰胺,混炼 3 min 后加入 CIIR,混合均匀后下片;冷却后在常温开炼机上加入硫化剂等助剂,混合均匀后在双螺杆挤出机上进行动态硫化;硫化试样在 200 ℃的平板硫化机上先预热 8 min,然后热压 5 min,在冷压机上冷压 3 min,即得到 CIIR/PA12 TPV 试样。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

胶料的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和撕裂强度分别按照 GB/T 531.2—2009,GB/T 528—2009 和 GB/T 529—2008 进行测试;压缩永久变形按照 GB/T 7759—1996 进行测试,测试条件为 100 ℃×24 h,压缩率 10%,试样规格为 Φ(29±0.5) mm×(12.5±0.5) mm。

1.5.2 流变性能

采用毛细管流变仪对 CIIR/PA12 TPV 的流变性能进行测试并观察挤出物外貌。试验条件:剪切速率(γ_w) 4~1 413 s⁻¹,温度 200 ℃。

1.5.3 DSC 分析

采用 DSC 分析胶料的热性能。测试方法:氮气气氛,以 100 ℃·min⁻¹ 速率升温至 200 ℃,恒温 5 min 以消除热历史,然后以 10 ℃·min⁻¹ 速率降温至 -100 ℃,测试其结晶曲线,再以 10 ℃·min⁻¹ 速率升温至 200 ℃,测其熔融曲线。

1.5.4 DMA 分析

采用 DMA 分析胶料的动态力学性能。测试条件:频率 1 Hz,温度 -100~+100 ℃,升温速率 3 ℃·min⁻¹。

1.5.5 气密性

先将试样表面用无水乙醇进行清洗,然后在

室温下干燥 24 h,用气相色谱分析仪保持薄膜试样两侧压差恒定,采用自动化气密测试仪对 CIIR/PA12 TPV 进行气密性测试。试样规格为直径 8 mm 的薄片,测试样 5 个点的厚度,取其平均值;试验条件:氮气气氛,压力 0.57 MPa,温度 40 ℃。透气率(Q)按下式计算:

$$Q = \frac{Vd}{st\Delta p}$$

- 式中 V——气体透过体积,m³;
d——试样厚度,m;
s——气体在试样上透过的面积,m²;
t——气体透过的时间,s;
 Δp ——气体透过试样的压差,Pa。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

通过加入增塑剂减小 TPV 硬度的方法有两种:一种是加入用于橡胶增塑的油类,本试验选择与 CIIR 相容性好的环烷油和聚异丁烯;另一种是加入减小 PA12 硬度的助剂,本试验选择 N-丁基苯磺酰胺。环烷油、聚异丁烯和 N-丁基苯磺酰胺用量对 CIIR/PA12 TPV 物理性能的影响分别如表 1~3 所示。

表 1 环烷油用量对 CIIR/PA12 TPV 物理性能的影响

项 目	环烷油用量/份			
	0	10	15	20
邵尔 A 型硬度/度	95	92	89	87
100%定伸应力/MPa	8.4	5.7	5.1	7.2
拉伸强度/MPa	12.8	10.5	7.7	8.6
拉断伸长率/%	290	258	254	185
拉断永久变形/%	70	44	36	28
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	52	32	32	31
压缩永久变形/%	62	55	50	51

从表 1 可以看出,加入 10~20 份环烷油后,TPV 的邵尔 A 型硬度减小,但减小程度有限。随着环烷油用量的增大,TPV 的强伸性能呈现下降趋势。这是因为环烷油绝大部分进入橡胶相,使得 TPV 中的橡胶相相对增加,在动态硫化过程中,橡胶相的破碎需要更大的能量,增大了 PA12 成为连续相的难度。TPV 的压缩永久变形减小,表明弹性有所增大,但 TPV 的相态结构对其性能起着决定性的作用,由于橡胶粒子的粒

表 2 聚异丁烯用量对 CIIR/PA12 TPV 物理性能的影响

项 目	聚异丁烯用量/份			
	0	10	15	20
邵尔 A 型硬度/度	95	93	90	88
100%定伸应力/MPa	8.4	6.2	5.4	5.5
拉伸强度/MPa	12.8	10.6	8.5	8.6
拉断伸长率/%	290	210	180	179
拉断永久变形/%	70	36	24	28
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	52	35	27	27
压缩永久变形/%	62	58	56	55

径较大,无法均匀分散,因此 TPV 的物理性能有所下降。

从表 2 可以看出,聚异丁烯对 TPV 物理性能的影响与环烷油基本一致。但与环烷油相比,加入粘度较高的低聚异丁烯,TPV 的邵尔 A 型硬度减小效果不明显,但强伸性能呈现明显下降趋势。由此可知,加入相对分子质量较小的聚异丁烯对 CIIR/PA12 TPV 的增塑作用不明显,但对 TPV 的物理性能影响较大。

表 3 N-丁基苯磺酰胺用量对 CIIR/PA12 TPV 物理性能的影响

项 目	N-丁基苯磺酰胺用量/份						
	0	5	10	15	20	25	30
邵尔 A 型硬度/度	95	93	92	90	89	85	84
100%定伸应力/MPa	8.4	8.9	8.6	6.7	6.8	7.2	6.8
拉伸强度/MPa	12.8	13.5	13.7	12.6	12.5	14.1	12.4
拉断伸长率/%	290	285	354	337	342	332	342
拉断永久变形/%	70	72	84	110	95	68	64
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	52	57	53	54	52	57	52
压缩永久变形/%	62	66	67	66	62	69	82

从表 3 可以看出,当增塑剂用量为 5~30 份时,TPV 的邵尔 A 型硬度明显减小,100%定伸应力在 7.2 MPa 上下波动,并随着增塑剂用量的增大而呈减小趋势;拉伸强度在 12.8 MPa 上下波动,当增塑剂用量为 25 份时达到最大值;拉断伸长率在 330%上下波动,当增塑剂用量为 10 份时达到最大值;拉断永久变形呈现先增大后减小趋势,当增塑剂用量为 15 份时达到最大值;加入增塑剂后,撕裂强度总体呈增大趋势,但在增塑剂用量为 20 和 30 份时不变;压缩永久变形则有不同程度的增大。这是因为,一方面小分子增塑剂的加入使塑料相增多,并且小分子能够起到润滑效应,使 PA12 分子链更容易移动,因此更易规则取向排列,从而使物理性能提高;另一方面,N-丁

基苯磺酰胺中的一NH—有更大的活性和概率与 PA12 另一分子链羰基上的氧形成氢键,取代 PA12 的分子间氢键,使 PA12 分子间间隙增大、自由体积增大,从而增大了分子链的柔顺性,减小了 TPV 硬度,而新结合氢键的强度大于 PA12 分子间氢键,因此增塑剂的加入并未使物理性能下降,反而稍有提高。当增塑剂用量大于 25 份时,由于小分子含量过大,增塑剂的稀释效应起主导作用,塑料相的粘度过低不利于动态硫化过程中剪切力的传递,使得橡胶相颗粒尺寸过大,分散不均匀,因此 TPV 的物理性能下降。由此可知,当增塑剂用量为 15~25 份时,既可以保持物理性能,又能显著降低 TPV 的硬度。综合考虑,增塑剂 N-丁基苯磺酰胺的最佳用量为 25 份。

综上所述,与环烷油和聚异丁烯相比,N-丁基苯磺酰胺在发挥增塑作用的同时还能保证 TPV 的物理性能稍有提高,是 CIIR/PA12 TPV 体系有效的增塑剂。

2.2 流变性能

N-丁基苯磺酰胺用量对 CIIR/PA12 TPV 流变性能的影响如图 1 所示。

从图 1 可以看出,随着 γ_w 的增大,TPV 的表观粘度(η_a)均减小,表现出非牛顿流体的特征。随着增塑剂用量的增大, η_a 对 γ_w 更加敏感。

N-丁基苯磺酰胺用量对 CIIR/PA12 TPV 挤出外观的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随着增塑剂用量的增大,

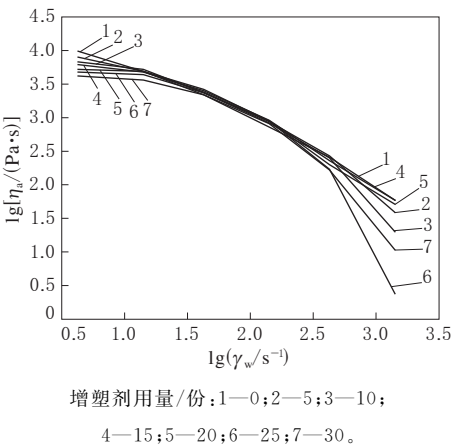
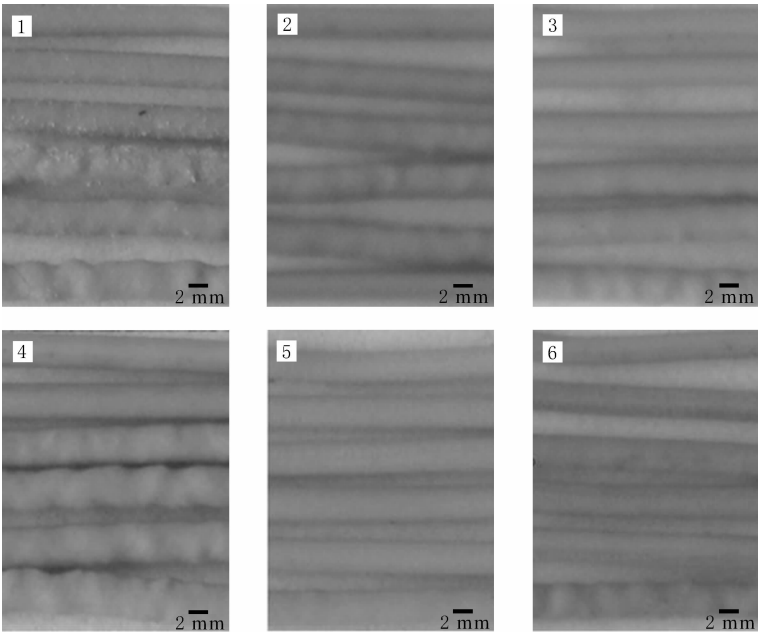


图 1 N-丁基苯磺酰胺用量对 CIIR/PA12 TPV 流变性能的影响



注同图 1。

图 2 N-丁基苯磺酰胺用量对 CIIR/PA12 TPV 挤出外观的影响

TPV 的挤出外观变得越光滑,当增塑剂用量为 25 份时,挤出物外观最光滑,这说明增塑剂的加入可以减小塑料相的 η_a ,从而使塑料相更易形成连续相,但当增塑剂的用量大于 25 份时,由于塑料相的 η_a 减幅过大,不利于动态硫化过程中剪切力的传递,使得橡胶相不易被剪切成尺寸均匀的

小颗粒,从而影响了 TPV 的加工性。

2.3 结晶性能

N-丁基苯磺酰胺用量对 CIIR/PA12 TPV 结晶性能的影响如表 4 所示。

从表 4 可以看出,不加增塑剂的 TPV 中 PA 12的结晶焓(ΔH_c)为 $41.3\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,而纯PA12

表 4 N-丁基苯磺酰胺用量对 CIIR/PA12 TPV 结晶性能的影响

项 目	N-丁基苯磺酰胺用量/份							纯 PA12
	0	5	10	15	20	25	30	
熔融温度(T_m)/ $^{\circ}\text{C}$	169.7	170.1	167.1	164.9	164.4	164.3	161.7	172.5
熔融焓(ΔH_m)/($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	38.6	35.0	36.6	33.0	34.6	33.9	34.6	55.8
结晶温度(T_c)/ $^{\circ}\text{C}$	137.3	137.4	135.9	132.8	132.1	131.7	131.2	144.8
ΔH_c /($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	41.3	37.4	39.9	35.8	40.1	37.2	41.5	55.6

的 ΔH_c 为 $55.6\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,这是由于 CIIR 分散在 PA12 中,而两者的相容性不好,在一定程度上破坏了 PA12 分子的规整排列,使其结晶度下降。随着增塑剂用量的增大,TPV 的 ΔH_c 一直保持在 $40\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,这表明增塑剂的加入并没有影响塑料相的结晶度。虽然增塑剂的加入破坏了 PA12 分子间的氢键,但是 N-丁基苯磺酰胺与 PA12 形成的氢键强度比 PA12 分子间的氢键更大,因此增塑剂的加入没有影响 PA12 的结晶度。

2.4 DMA 分析

N-丁基苯磺酰胺用量对 CIIR/PA12 TPV 动

态力学性能的影响分别如图 3 和 4 所示。

从图 3 可以看出,当增塑剂用量小于 20 份时,储能模量(E')变化不大,而当增塑剂用量增大到 25 和 30 份时,TPV 低温时的 E' 明显增大,刚性增大。这是由于随着增塑剂用量的增大,其在 PA12 分子间起到润滑作用,并且 N-丁基苯磺酰胺与 PA12 形成的氢键强度比 PA12 分子间的氢键更大,TPV 表现出的模量比未加增塑剂时明显增大。从图 4 可以看出,随着增塑剂用量的增大,损耗因子($\tan\delta$)减小。这是由于加入的增塑剂可以减少分子间的摩擦,从而使 $\tan\delta$ 减小。

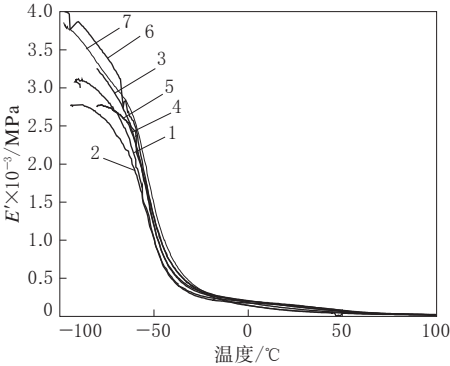


图 3 CIIR/PA12 TPV 的 E' -温度曲线

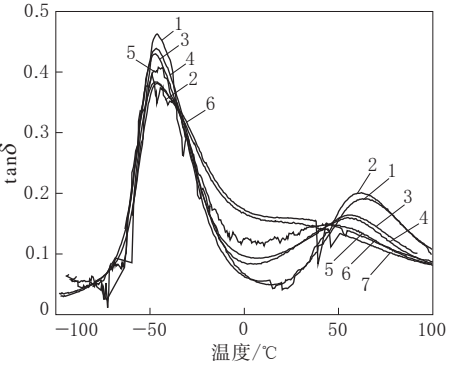


图 4 CIIR/PA12 TPV 的 $\tan\delta$ -温度曲线

N-丁基苯磺酰胺用量对 CIIR/PA12 TPV 玻璃化温度 (T_g) 的影响如表 5 所示。

N-丁基苯磺酰胺用量/份	T_g 的影响	
	CIIR	PA12
0	-46.3	65.1
5	-49.0	59.9
10	-47.0	54.7
15	-46.7	55.0
20	-45.6	41.6
25	-47.4	26.2
30	-46.5	24.4

从图 4 和表 5 可以看出,增塑剂的加入对 CIIR 的 T_g 几乎没有影响,而对 PA12 的影响很明显。当不加增塑剂时,TPV 试样有 2 个明显的 T_g ,说明 CIIR 与 PA12 的相容性不好,但是随着增塑剂用量的增大,两峰间的距离逐渐缩短,当增塑剂用量分别为 25 和 30 份时两损耗峰出现了重叠。由此可知,增塑剂的加入不但能减小 TPV

的硬度,还能改善 TPV 两相界面的相容性。这是因为 N-丁基苯磺酰胺分子结构中不仅有与 PA12 形成氢键的 $-NH-$,还有 1 个烃基,其与 CIIR 的相容性较好,N-丁基苯磺酰胺起到了桥梁作用,大大改善了 CIIR 与 PA12 分子间的界面相容性。

当增塑剂用量为 25 份时,PA12 的 T_g 已经下降了近 40 °C。当增塑剂用量增大到 30 份时,PA12 的 T_g 降幅不再明显。根据自由体积理论,增塑剂的加入会增大聚合物的自由体积,使聚合物的粘度和 T_g 下降,塑性增大。随着增塑剂用量的增大,PA12 的 T_g 向低温移动,这说明 N-丁基苯磺酰胺能够起到一定的增塑效果。

2.5 气密性

卤化丁基橡胶具有良好的气体阻隔性能,是轮胎气密层的主要用胶。当增塑剂用量为 0,5,10,15,20,25 和 30 份时,通过计算,CIIR/PA12 TPV 试样对应的透气率分别为 7.32×10^{-18} , 5.72×10^{-18} , 6.55×10^{-18} , 7.55×10^{-18} , 7.95×10^{-18} , 8.23×10^{-18} 和 $9.56 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}$ 。可以看出,与未加入增塑剂试样相比,当增塑剂用量为 5~10 份时,TPV 的气密性较好,这说明加入少量的增塑剂有利于 PA12 分子的取向,从而提高 PA12 结晶性能,使气密性提高;当增塑剂用量大于 10 份时,随着增塑剂用量的增大,TPV 气密性下降很明显,主要由于小分子增塑剂的气密性不好,加入后使 TPV 气密性下降,另一方面由于增塑剂的稀释效应,PA12 相的粘度下降很多,在剪切时不能很好地传递剪切力,从而使橡胶相的粒径过大,分散不均,最终影响到 TPV 的气密性能。

3 结论

- (1)与环烷油和聚异丁烯相比,N-丁基苯磺酰胺可以在保持 CIIR/PA12 TPV 物理性能不下降的前提下,减小 TPV 硬度,改善其加工性能,发挥有效增塑作用。
- (2)加入 N-丁基苯磺酰胺不会影响 PA12 的结晶性,但可以使 PA12 的 T_g 大幅度下降。
- (3)增塑剂 N-丁基苯磺酰胺的加入使 TPV 的气密性下降,故增塑剂的用量还要根据材料气密性的要求而定。

参考文献:

- [1] 梁星宇. 丁基橡胶应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004:157-251.
- [2] 邓如生, 魏运方, 陈步宁, 等. 聚酰胺树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002:105-106.
- [3] van Dyke J D, Gnatowski M, Koutsandreas A, et al. Chemical Interaction in Blends of Polyamide and Butyl Rubbers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(4): 980-991.
- [4] van Dyke J D, Gnatowski M, Koutsandreas A, et al. A Study of Dynamic Vulcanization for Polyamide-12 and Chlorobutyl Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(4): 871-880.
- [5] van Dyke J D, Gnatowski M, Burczyk A, et al. Solvent Resistance and Mechanical Properties in Thermoplastic Elastomer Blends Prepared by Dynamic Vulcanization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(3): 1535-1546.
- [6] van Dyke J D, Gnatowski M, Koutsandreas A, et al. Effect of Butyl Rubber Type on Properties of Polyamide and Butyl Rubber Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(3): 1423-1435.
- [7] de Groote Ph, Devaux J, Godard P. The Effect of Benzenesulfonamide Plasticizer on the Glass Transition Temperature of Amorphous Aliphatic Polyamide[J]. Polymer International, 2002, 51(1): 40-49.
- [8] de Groote Ph, Devaux J, Godard P. The Effect of Benzenesulfonamide Plasticizer on the Glass Transition Temperature of Semicrystalline Polydodecamide[J]. Journal of Polymer Science, 2002, 40(19): 2208-2218.
- [9] 高彥, 吕坤, 李齐方. 接枝率对尼龙 11/POE/POE-g-MAH 韧性的影响[J]. 现代塑料加工应用, 2001, 13(4): 8-10.
- [10] 金秀洪. 液晶型聚酰胺结构与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2004.

收稿日期: 2010-07-11

Influence of Plasticizing System on Properties of CIIR/PA12 TPV

SHI Sha-sha, WU She-mao, ZHANG Li-qun

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

Abstract: The CIIR/polydodecalactam 12 (PA12) thermoplastic vulcanizate (TPV) was prepared by dynamic vulcanization, the influence of naphthenic oil, polyisobutylene and N-butyl benzenesulfonamide on the physical properties, rheological behavior, crystallization, dynamic mechanical properties and air permeability of CIIR/PA12 TPV was investigated. The results showed that N-butyl benzenesulfonamide was effective plasticizer of CIIR/PA12 TPV. Compared to naphthenic oil and polyisobutylene, with small amount of N-butyl benzenesulfonamide, the physical properties and air permeability of TPV changed a little, but the hardness was reduced significantly, and the extrudate appearance and processing property were improved. N-butyl benzenesulfonamide had little effect on the crystallization of plastic phase, and the glass transition temperature of PA12 decreased up to 40 °C.

Key words: CIIR; polydodecalactam 12; thermoplastic vulcanizate; plasticizer; rheological behavior; air permeability

乙丙橡胶-苯乙烯-丙烯腈三元共聚物的
制备方法

中图分类号: TQ334.9 文献标志码: D

由北京工业大学申请的专利(公开号 CN 101735399A, 公开日期 2010-06-16)“乙丙橡胶-苯乙烯-丙烯腈三元共聚物的制备方法”, 提供了一种 EPDM-苯乙烯-丙烯腈三元共聚物的制备方法, 即在 EPDM 的正己烷溶液中加入乳化剂(歧化松香)和氢氧化钾, 乳化剂用量为 EPDM 的正己烷溶液质量的 3.5%~4.5%, 氢氧化钾用量为

歧化松香质量的 50%; 用搅拌机进行搅拌, 搅拌速率为 6 000~16 000 r·min⁻¹; 在 60~70 °C 下, 在引发剂(过硫酸钾)作用以及氮气保护下, 加入苯乙烯-丙烯腈单体聚合 10~12 h(苯乙烯和丙烯腈的质量比为 3:1, 过硫酸钾用量为单体质量的 0.6%~1.5%); 在聚合过程中蒸馏水的加入量为 EPDM 的正己烷溶液质量的 100%~200%。该方法乳化工艺简单, 接枝效率高, 有利于节约生产成本, 具备实现连续生产的特征。

(本刊编辑部 赵敏)