

相容剂对氯化丁基橡胶/锦纶 12 共混体系结构和性能的影响

张 建,田洪池,王 兰,伍社毛,田 明,张立群*

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室,北京 100029)

摘要:分别以聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)和氯化聚乙烯(CPE)为相容剂,研究相容剂种类和用量对氯化丁基橡胶(CIIR)/锦纶(PA)12 共混体系微观结构、物理性能和热力学性能的影响。结果表明:与 CPE 相比,PP-g-MAH 对 CIIR/PA12 共混体系的增容效果较为显著,且当 PP-g-MAH 用量为 10 份时,CIIR/PA12 共混体系相态结构和综合物理性能达到最佳。

关键词:氯化丁基橡胶;锦纶 12;相容剂;聚丙烯接枝马来酸酐;氯化聚乙烯

中图分类号:TQ333.97;TQ330.38 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)01-0022-05

采用动态硫化制备的热塑性弹性体在常温下具有硫化胶的弹性,在高温下具有塑料的加工流动性,因此可以在很多领域替代传统的热固性硫化胶。本课题研究采用动态硫化法制备和开发一种基于氯化丁基橡胶(CIIR)/锦纶(PA)12 体系的高性能气体阻隔材料,与传统的热固性硫化丁基橡胶(IIR)相比,其具有质量小、气密性好等优点。在该共混体系中,CIIR 中的氯质量分数约为 0.01,属于碳链饱和的非极性橡胶,而 PA12 是一种半结晶材料,分子内存在氢键,属于极性树脂,这两种聚合物的溶解度参数相差较大,链段之间的相互作用力较小,再加上两相间的界面能较高,因此 CIIR 与 PA12 两相的相容性较差。两相相容性不好对动态硫化过程中的“相反转”非常不利,最终也会影响相态结构、物理性能及动态疲劳性能等,因此对 CIIR/PA12 体系而言,两相相容性的研究极其重要^[1]。

添加相容剂是提高相容性的有效途径之一,对用马来酸酐接枝物增容锦纶的研究比较多^[1-3],加入相容剂可以有效地降低两相活化能差、提高界面粘结力,从而提高两种组分的相容性。J. D.

Van Dyke 等^[4]采用乙丙橡胶接枝马来酸酐(EPR-g-MAH)对 CIIR/PA12 体系进行增容,Soeda Yoshihihiro 等^[5]采用乙烯丙烯酸乙酯接枝马来酸酐(EEA-g-MAH)对 BIMSM(一种异丁烯基橡胶)/PA6,PA66 体系进行增容,而 Shin-ichiro Goto 等^[6]则通过自制相容剂丁基橡胶-酚醛树脂-线形聚酰胺(IIR-PR-LPA)的方法来增容 IIR/PA6 体系。本工作分别以聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)和氯化聚乙烯(CPE)作为相容剂,研究相容剂种类和用量对 CIIR/PA12 共混体系微观结构、物理性能和热力学性能的影响。

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 3030 JIX 3,日本宇部公司产品;PP-g-MAH,牌号 353 D,美国杜邦公司产品。

1.2 试验配方

CIIR/PA12 65/35,抗氧剂 1010 1,相容剂 变种类、变量。

1.3 主要设备和仪器

SK-160B 型开炼机,上海橡胶机械厂产品;平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;CMT4104 型拉力试验机,深圳新三思材料检测有限公司产品;邵氏硬度计,营口市材料试验机有

作者简介:张建(1985—),男,山东滕州人,硕士,主要从事动态硫化丁基橡胶/锦纶热塑性弹性体的制备和研究,现在青岛伊科思新材料股份有限公司工作。

* 通信联系人

限公司产品;DSC 1 型差示扫描量热(DSC)仪,瑞士 Mettler 公司产品;H-800-I 型透射电子显微镜(TEM),日本日立公司产品。

1.4 试样制备

先将 PA12 和抗氧剂 1010 放入 80 °C 烘箱里干燥 12 h,然后将其置于开炼机上于 190 °C 下预热熔融(辊距调至最小),0.5 min 后加入相容剂,混合 3 min 后再加入 CIIR,混合均匀后下片。硫化在平板硫化机上于 195 °C 下进行,预热 8 min,再热压 5 min,最后在冷压机上冷压 3 min。

1.5 分析测试

1.5.1 微观结构

将试样进行冷冻超薄切片,并用四氧化钨染色,采用 TEM 观察试样的微观结构,其中深色区域是被四氧化钨染色的 PA12 相,浅色区域是 CIIR 相。

1.5.2 物理性能

邵尔 A 型硬度按照 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(邵氏硬度)》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;撕裂强度按照 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,采用直角形试样。

1.5.3 DSC 分析

热力学性能采用 DSC 仪进行测试,氮气气氛,以 100 °C · min⁻¹ 速率升温至 200 °C,恒温 5 min 消除热历史后以 10 °C · min⁻¹ 的速率降温至 -100 °C 测试结晶曲线,然后再以 10 °C · min⁻¹ 的速率升温至 200 °C,测试 CIIR 的玻璃化温度(T_g)和 PA12 的熔融曲线。

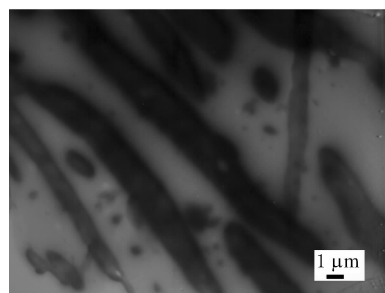
2 结果与讨论

2.1 微观结构

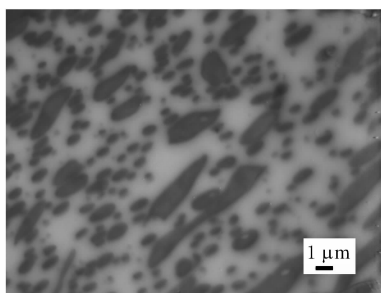
2.1.1 PP-g-MAH 的影响

加入不同用量 PP-g-MAH 的 CIIR/PA12 共混体系的 TEM 照片如图 1 所示。

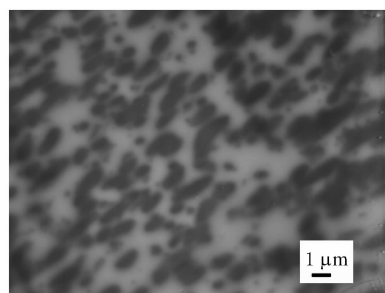
从图 1 可以看出,未加 PP-g-MAH 时,PA12 相以连续相的形式存在于连续的 CIIR 相中,两相界面较为清晰;当加入 5 份 PP-g-MAH 时,PA12 相由原来的连续相转变为分散相分散于连续的 CIIR 相中,但是由于 CIIR 相与 PA12 相两相间的界面相容性很差,分散相 PA12 不易形成粒径小、分散均匀的颗粒,大部分粒径为 3~4 μm ,同时还存在更大粒径的颗粒;当加入 10 份



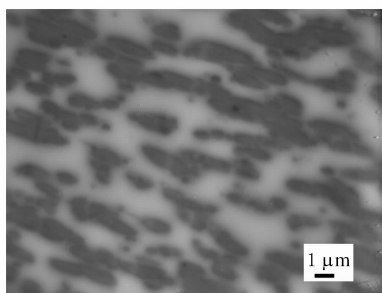
(a) 未添加 PP-g-MAH



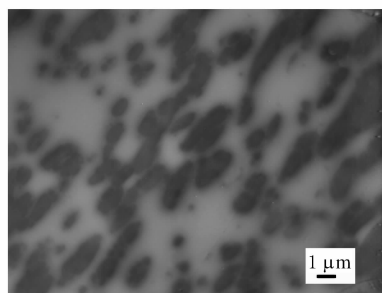
(b) PP-g-MAH 用量为 5 份



(c) PP-g-MAH 用量为 10 份



(d) PP-g-MAH 用量为 15 份



(e) PP-g-MAH 用量为 20 份

图 1 加入不同用量 PP-g-MAH 的 CIIR/PA12 共混体系的 TEM 照片(放大 5 000 倍)

PP-*g*-MAH 时,较大粒径的分散相颗粒消失了,而且分散相粒径较未添加相容剂时分散得更加均匀。继续增大 PP-*g*-MAH 用量,分散相粒径的均匀程度越来越好,且 CIIR 与 PA12 两相界面变得更加模糊,但分散相粒径尺寸基本无变化,这说明

PP-*g*-MAH 在一定程度上有效地改善了 CIIR/PA12 共混体系的相容性,且最佳用量为 10 份。
2.1.2 CPE 的影响
加入不同用量 CPE 的 CIIR/PA12 共混体系的 TEM 照片如图 2 所示。

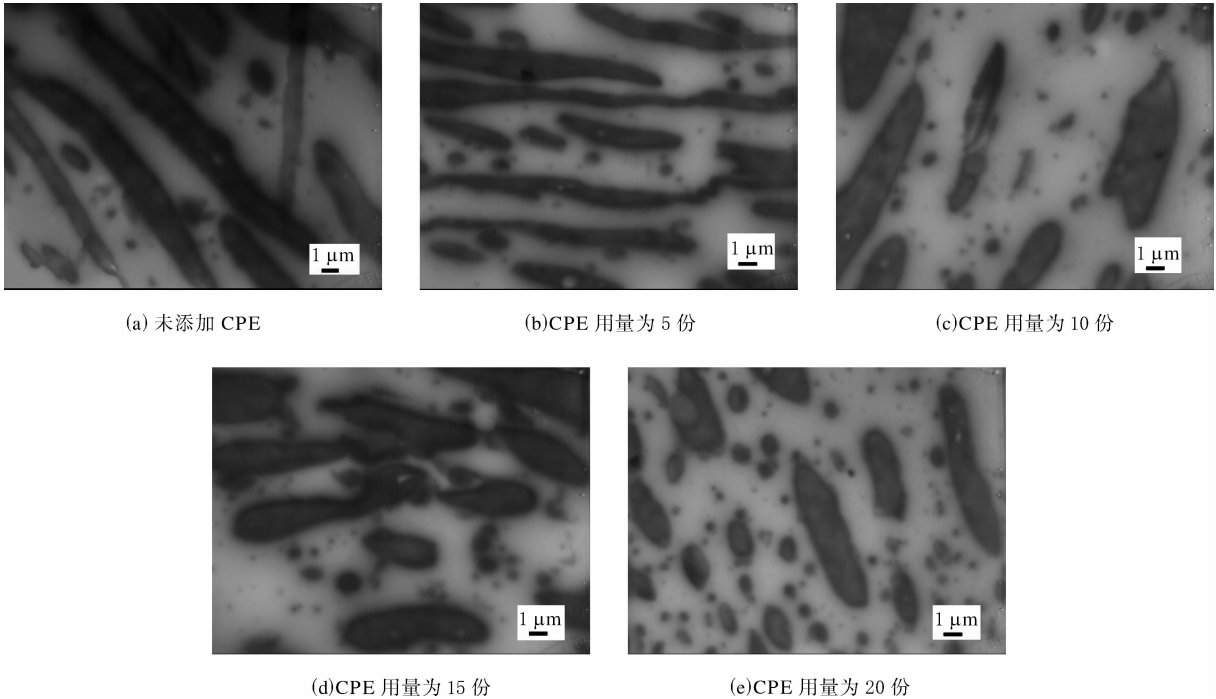


图 2 加入不同用量 CPE 的 CIIR/PA12 共混体系的 TEM 照片(放大 5 000 倍)

从图 2 可以看出,未添加 CPE 时,PA12 相以连续相的形式存在于连续的 CIIR 相中。当加入 5 份 CPE 时,PA12 相仍以连续相存在,只是 PA12 相介质层厚度较未添加 CPE 时变小了。随着 CPE 用量的增大,连续的 PA12 相逐渐变为分散相,但其粒径尺寸较大且分散很不均匀,即使当 CPE 用量为 20 份时,仍有少量粒径约为 6 μm 的大颗粒存在,这说明 CPE 对 CIIR/PA12 共混体系的增容效果不理想。

2.2 物理性能

2.2.1 PP-*g*-MAH 的影响

PP-*g*-MAH 用量对 CIIR/PA12 共混体系物理性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,与未添加 PP-*g*-MAH 相比,加入 5 份 PP-*g*-MAH 时的 CIIR/PA12 共混体系的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和撕裂强度减小,拉断伸长率增大。这一方面是因为未添加 PP-*g*-MAH 时,体系为两相连续体系,而加入 5

表 1 PP-*g*-MAH 用量对 CIIR/PA12 共混体系物理性能的影响

项 目	PP- <i>g</i> -MAH 用量/份				
	0	5	10	15	20
邵尔 A 型硬度/度	93	79	76	74	81
拉伸强度/MPa	7.1	4.7	5.4	5.3	3.8
拉断伸长率/%	83	198	209	196	204
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	46	42	26	32	31

份 PP-*g*-MAH 后,CIIR/PA12 共混体系由原来的海-海结构变为海-岛结构,PA12 相成为分散相分散于连续的 CIIR 相中,作为基体的 CIIR,其本身邵尔 A 型硬度、拉伸强度和撕裂强度较小,拉断伸长率较大,因此加入 5 份的 PP-*g*-MAH 后该体系会出现硬度、拉伸强度和撕裂强度减小,拉断伸长率增大的现象,这也是主要决定因素;另一方面是因为 PP-*g*-MAH 中的酸酐键可以与 PA12 中的端胺键反应,减小了 PA12 内部形成氢键的数量,这也会在一定程度上影响体系的物理性能。

随着 PP-g-MAH 用量的增大,共混体系的拉伸强度和拉断伸长率在一定程度上呈现先增大后减小趋势,这也说明了 PP-g-MAH 可以有效地改善体系中 CIIR 相与 PA12 相之间的相容性,进而可以达到增容目的。综合考虑,当加入 10 份的 PP-g-MAH 时,共混体系的综合性能最佳。

2.2.2 CPE 的影响

CPE 用量对 CIIR/PA12 共混体系物理性能的影响如表 2 所示。

表 2 CPE 用量对 CIIR/PA12 共混体系物理性能的影响

项 目	CPE 用量/份				
	0	5	10	15	20
邵尔 A 型硬度/度	93	85	90	88	80
拉伸强度/MPa	7.1	5.5	7.9	8.1	5.7
拉断伸长率/%	83	125	147	168	184
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	46	49	49	50	43

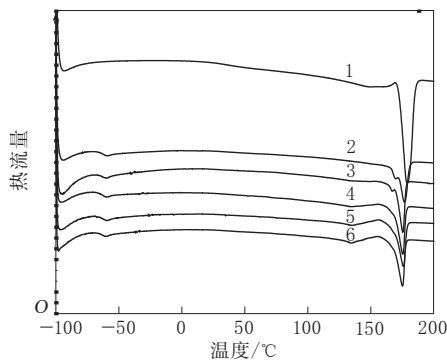
从表 2 可以看出,与未添加 CPE 相比,加入 5 份 CPE 时的 CIIR/PA12 共混体系的邵尔 A 型硬度和拉伸强度减小,拉断伸长率增大。随着 CPE 用量的继续增大,共混体系的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和撕裂强度呈现先增大后减小趋势,拉断伸长率不断增大。结合图 2 可知:共混体系中加入 CPE 后,体系两相相容性得到提高,PA12 相逐渐由连续相转变成为分散相,当 CPE 的用量为 20 份时,PA12 虽然已经成为分散相,但其分散颗粒的粒径仍较大,这也说明了 CPE 的增容效果较 PP-g-MAH 差。

2.3 热力学性能

2.3.1 PP-g-MAH 的影响

PP-g-MAH 用量对 CIIR/PA12 共混体系 DSC 曲线的影响如图 3 所示。

从图 3 可以看出,对比曲线 1 和 2 可知:加入 CIIR 使得 PA12 的熔融温度降低,且在 PA12 的熔融峰旁边出现 1 个小的熔融峰,据推断为 CIIR 和 PA12 接枝物的熔融峰。J. D. Van Dyke 等^[4]通过研究不同品种 IIR 与 PA 的相互作用发现:CIIR 与 PA12 在高温共混的过程中发生反应生成接枝共聚物。正是因为 CIIR 与 PA12 之间发生了接枝化学反应,最终降低了 PA12 结晶的完善程度,使得 PA12 的熔融温度降低。从曲线 2~6 可以看出,随着 PP-g-MAH 用量的增大,PA12、



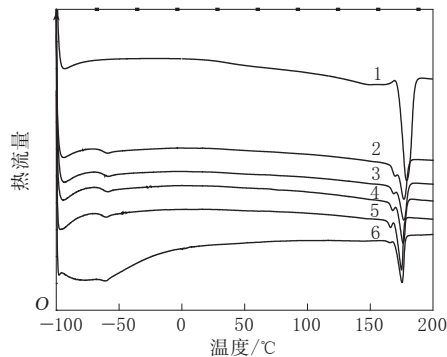
1—纯 PA12;PP-g-MAH 用量/份:2—0,3—5,4—10,5—15,6—20。

图 3 PP-g-MAH 用量对 CIIR/PA12 共混体系 DSC 曲线的影响

CIIR 与 PA12 的接枝共聚物的熔融温度均逐渐降低,CIIR 的 T_g 逐渐升高。这主要是因为 PP-g-MAH 中的酸酐键可以和 PA12 中的端氨基键发生反应,破坏了 PA12 分子内部羰基与氨基所形成的氢键,使得 PA12 的结晶完善程度降低,熔融温度降低;同时随着 PP-g-MAH 用量的增大,PA12 分子链上经反应得到的 PP-g-MAH 量也逐渐增大,改善了 CIIR 与 PA12 的两相相容性,最终使得 CIIR 的 T_g 升高。

2.3.2 CPE 的影响

CPE 用量对 CIIR/PA12 共混体系 DSC 曲线的影响如图 4 所示。



1—纯 PA12;CPE 用量/份:2—0,3—5,4—10,5—15,6—20。

图 4 CPE 用量对 CIIR/PA12 共混体系 DSC 曲线的影响

从图 4 可以看出,随着 CIIR/PA12 共混体系中 CPE 用量的增大,CIIR 的 T_g 基本没有发生变化,PA12 的熔融温度降低。这说明 CPE 的加入对共混体系两相相容性的改善并不明显,没有使 CIIR 的 T_g 发生偏移,还影响了 PA12 的结晶,降低了 PA12 的熔融温度,当 CPE 用量大于 15 份

时,PA12的熔融温度基本无变化。

3 结论

(1)与相容剂CPE相比,相容剂PP-*g*-MAH对CIIR/PA12共混体系的增容效果较为显著。

(2)在CIIR/PA12共混体系中,当加入10份的PP-*g*-MAH时,锦纶相分散相粒径最小,并均匀地分散在连续的橡胶相中,且此时体系的物理性能达到最佳;当PP-*g*-MAH的用量继续增大时,分散相的粒径大小基本不变,并在一定程度上降低了CIIR/PA12共混体系的物理性能。

参考文献:

- [1] 史莎莎,伍社毛,张立群.动态硫化氯化丁基胶与尼龙12共混型热塑性弹性体增容体系的研究[J].合成橡胶工业,2011,34(6):446-450.

- [2] 周应学,胡国胜,李迎春,等. PP-*g*-MAH和SMAH增容PP/PA11的研究[J]. 工程塑料应用,2004,32(5):18-21.
- [3] Yu D M, Wu J S, Zhou L M, et al. The Dielectric and Mechanical Properties of a Potassium-Titanate-Whisker-reinforced PP/PA Blend[J]. Composites Science and Technology, 2000, 60(4):499-508.
- [4] Van Dyke J D(Jack), Gnatowski Marek, Koutsandreas Andy, et al. Chemical Interaction in Blends of Polyamide and Butyl Rubbers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(4):980-991.
- [5] Yoshihihiro Soeda, Naoyuki Morooka, Yuichi Hara, et al. Laminate or Thermoplastic Polymer Composition Having Low Air Permeability and Pneumatic Tire Using Same as Inner Liner[P]. EUR:ESP WO2007081323(A1), 2007-07-19.
- [6] Goto S I, Kimura K, Yamamoto T, et al. A Novel Gas-barrier Elastomer Composed of Butyl Rubber and Polyamide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(14):3548-3552.

收稿日期:2013-07-19

Influence of Compatibilizer on Structure and Properties of CIIR/PA12 Blend

ZHANG Jian, TIAN Hong-chi, WANG Lan, WU She-mao, TIAN Ming, ZHANG Li-qun

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

Abstract: The influence of compatibilizers on the structure and properties of CIIR/PA12 blend was investigated in this paper. The compatibilizers were polypropylene grafted maleic anhydride (PP-*g*-MAH) and chlorinated polyethylene (CPE). Compared with CPE, PP-*g*-MAH showed better compatibilization effect on CIIR/PA12 blend, and the optimum addition level of PP-*g*-MAH was 10 phr.

Key words: CIIR; PA12; compatibilizer; PP-*g*-MAH; CPE

一种低析出热塑性橡胶及其制备方法

中图分类号:TQ334.2 文献标志码:D

由金发科技股份有限公司和上海金发科技发展有限公司申请的专利(公开号 CN 102260392A, 公开日期 2011-11-30)“一种低析出热塑性橡胶及其制备方法”, 涉及的低析出热塑性橡胶配方为: 聚丙烯 5~30, 三元乙丙橡胶 10~40, 塑弹体(乙烯- α 烯烃共聚物) 10~50, 填料(碳酸钙、滑石粉、硫酸钡、云母、硅灰石、玻璃微珠中的1种或几种) 0~40, 软化油(石蜡油或/和环烷油) 0~20, 加工助剂(硬脂酸、硬脂酸盐、金属氧化物、硅油或聚硅酮中的1种或2种以

上) 0.01~10, 抗氧化剂(酚类或/和亚磷酸酯类抗氧化剂) 0.01~2, 交联剂(酚醛树脂或过氧化物) 0.5~10。该热塑性橡胶采用熔融共混法制备, 即将原料混合在熔融混炼设备中进行动态硫化制得产品。如果采用塑弹体部分替代软化油, 可以降低软化油的含量, 提高橡胶相与软化油的相容性, 抑制软化油从橡胶相向塑料相迁移, 使材料的热质量损失率明显降低, 析出性能改善; 如果采用塑弹体完全替代软化油, 则材料的析出性能显著改善, 在汽车、建筑、化工和能源等密封领域应用前景广泛。

(本刊编辑部 赵 敏)