新型热塑性弹性体DVA的制备及性能

韩吉彬，张世甲，张桂明，陈文泉，邹　芳，田洪池
（山东道恩高分子材料股份有限公司，山东 龙口　265700）

摘要：研究不同相容剂和橡塑比（溴化丁基橡胶/聚酰胺用量比）对聚酰胺柔性合金（DVA）性能的影响。结果表明：马来酸酐接枝聚丙烯（PP-g-MAH）是理想的相容剂，用其制备的DVA相态精细、物理性能优异，PP-g-MAH的最佳用量是10份；随着橡塑比的增大，DVA的物理性能下降、气密性变差，分散相橡胶粒径变大，未能发生相反转。

关键词：聚酰胺柔性合金；溴化丁基橡胶；热塑性硫化胶；相容剂；橡塑比；气密性
中图分类号：TQ334.9；TQ333.6　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：2095-5448(2016)0-?-05

聚酰胺柔性合金（DVA）是将聚酰胺（PA）与溴化丁基橡胶（BIIR）共混，采用动态硫化加工技术制备的热塑性硫化胶，是一类新型DVA[1-4]。即通过动态硫化加工技术，将少量聚酰胺与大量BIIR熔融共混，得到以少量聚酰胺为连续相、大量交联的BIIR微粒为分散相的共混合金。这类合金不同于传统橡塑共混技术（橡胶相不交联，橡胶与塑料简单共混）制备的增韧改性聚酰胺工程塑料，由于其中的橡胶相充分交联，因此材料的强度、弹性、耐热性、抗压缩变形性、耐疲劳性和耐化学品性都得到显著提高，而硬度明显降低，其既具有类似传统硫化胶的柔软性和弹性，又具有热塑性塑料的成型加工简单以及可反复加工和回收利用的特点。由于DVA具有优异的气密性及可加工性能，使其在轮胎气密层和软管等诸多领域逐渐代替BIIR[5-7]。

本工作研究DVA的制备以及相容剂和橡塑比（BIIR/PA用量比）对其性能的影响。

1　实验

1.1　原材料

BIIR，牌号2030，德国朗盛公司产品；PA6/66/1010，江苏宜兴化学试剂公司产品；马来酸酐接枝聚丙烯（PP-g-MAH），牌号353D，美国杜邦公司产品；马来酸酐接枝POE（POE-g-MAH），牌号N410，宁波能之光新材料科技有限公司产品；马来酸酐接枝氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SEBS-g-MAH），牌号5012，美国科腾公司产品；N，N′-间亚苯基双马来酰亚胺（HVA-2）、抗氧剂1010、氧化锌及硬脂酸，市售品。

1.2　主要设备及仪器

Φ160×320型热辊开炼机，广东湛江橡塑机械厂产品；HT-40型双螺杆挤出机，南京橡塑机械厂有限公司产品；气密测试仪，实验室自制；S-4800型扫描电镜，日本日立公司产品。

1.3　试样制备

基本配方：BIIR/PA　100，氧化锌　1.5，硬脂酸　1.5，抗氧剂1010　1，硫化剂HVA-2　2.5，相容剂　变量。

首先将PA置于烘箱（90 ℃）中4 h，然后将BIIR、PA、抗氧剂1010和相容剂在热辊开炼机中于200 ℃下混炼均匀，制得橡塑共混物；在常温下加入硫化体系，在双螺杆挤出机中完成动态硫化制得DVA，烘干后制样。

1.4　性能测试

1.4.1　相态结构

将DVA试样抛光，冷冻超薄切片，通过扫描电镜观察。

1.4.2　气密性

气密性测试温度为40 ℃，透过性气体为氮气。待测样品为直径0.8 mm、厚度1 mm的圆片，圆片两侧压力差为58 MPa。取丁苯橡胶为

基金项目：国家重点基础研究发展计划资助项目（2011CB606003）

作者简介：韩吉彬（1978—），男，山东平原人，山东道恩高分子材料股份有限公司工程师，博士，主要从事热塑性弹性体方面的研究。
E-mail：56690792@qq.com

标准样，通过气相色谱测量单位时间透过样品的氮气量，并设定气体渗透系数为6.6×10^{-17} $m^2\cdot(Pa\cdot s)^{-1}$。由待测样品单位时间氮气透过量计算样品的气体渗透系数。

1.4.3 橡胶相粒径

在观察DVA相态时，利用“Image-Pro Plus 4.5”软件对橡胶微粒团聚体的尺寸进行统计。橡胶相的数均粒径(d_n)、重均粒径(d_v)及多分散指数(PDI)可分别通过下式计算：

$$d_n=\frac{\sum_{i=1}^{50}n_i d_{ni}}{\sum_{i=1}^{50}n_i} \tag{1}$$

$$d_v=\frac{\sum_{i=1}^{50}n_i d_{ni}^4}{\sum_{i=1}^{50}n_i d_{ni}} \tag{2}$$

$$PDI=\frac{d_v}{d_n} \tag{3}$$

2 结果与讨论

2.1 相容剂对DVA性能的影响

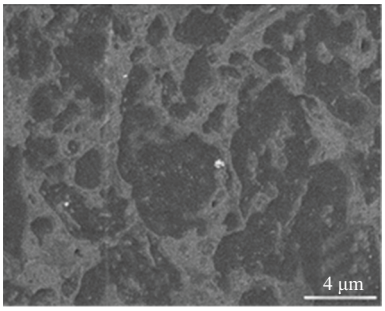
PA是强极性聚合物，而BIIR是非极性聚合物，将两者直接共混得到的共混物性能很差，无实际使用价值，因此必须对其进行增容。BIIR和PA两相体系的相容性直接关系到分散过程的相态精细程度、橡胶相的剪切破碎和相态反转等复杂过程是否能够成功实现。

2.1.1 相容剂的种类

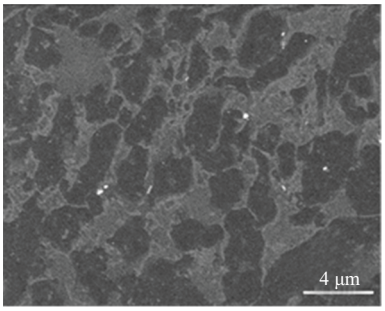
选用反应型相容剂PP-g-MAH，POE-g-MAH和SEBS-g-MAH对体系进行增容。所选择的相容剂均带有马来酸酐基团，可以与PA中的端氨基发生反应，而相容剂的另一端与BIIR一样都是烃类链段，可以与BIIR发生物理缠结，因此这些相容剂均有较好的相容性。

不同相容剂制备的DVA背散射扫描照片见图1(橡塑比为65/35，相容剂用量为10份)，其中深色区域是交联BIIR相，浅色区域是PA相。由图1可以看出，无相容剂制备的DVA的BIIR硫化胶粒子较大且分布不均，加入相容剂后橡胶相粒径减小且分布较均匀。

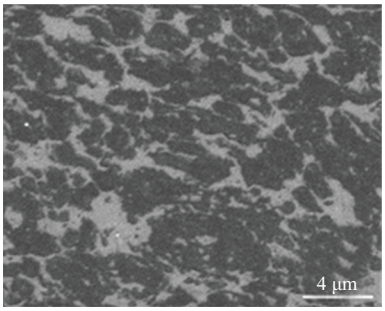
为了更加具体地表征橡胶相粒径及其粒径分布，分别计算了4种DVA的d_n，d_v和PDI，结果见表1。d_n可以表征橡胶相平均粒径，而PDI可以表征橡胶相粒径分布，PDI越小，橡胶相粒径分布越均匀。由表1可以看出，加入相容剂后，d_n明显减小，PDI也减小。这说明加入相容剂，橡胶相粒径减小的同时分布更加均匀，PP-g-MAH作为相容剂时，



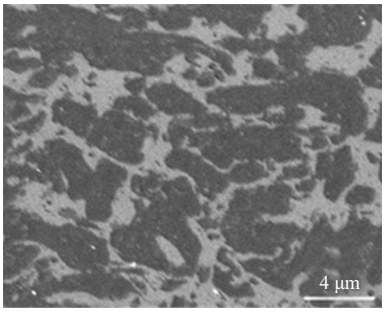
(a)空白



(b)PP-g-MAH



(c)POE-g-MAH



(d)SEBS-g-MAH

图1 不同相容剂制备的DVA背散射扫描照片

表1　不同相容剂制备DVA的橡胶相粒径及其分布

项　目	空白	A	B	C
d_n/μm	3.69	2.26	2.60	2.50
d_v/μm	7.67	4.10	5.09	4.81
PDI	2.08	1.81	1.96	1.92

注：A为PP-g-MAH，B为POE-g-MAH，C为SEBS-g-MAH。

DVA橡胶相的分散情况最佳。

2.1.2　相容剂的用量

不同相容剂PP-g-MAH用量制备的DVA应力-应变曲线如图2所示（橡塑比为65/35）。由图2可以看出，随着相容剂PP-g-MAH用量的增大，DVA的应力-应变性能有提升的趋势，表现为拉伸强度和拉断伸长率增大。这是因为更大的PP-g-MAH用量使马来酸酐基团与氨基的反应更加充分，两相界面之间粘合性增强。

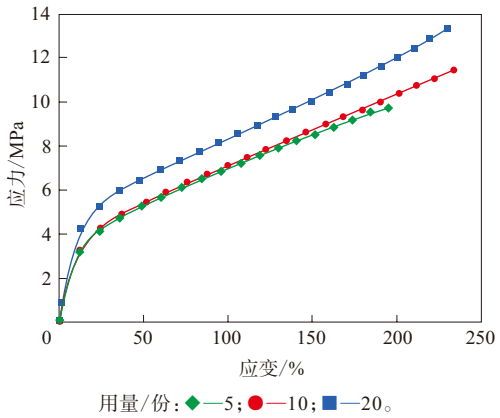


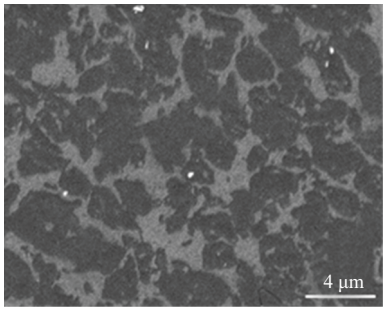
图2　不同相容剂PP-g-MAH用量制备DVA的应力-应变曲线

不同相容剂PP-g-MAH用量制备的DVA微观相态如图3所示。未硫化共混物中橡胶相为连续相。由图3可以看出：当相容剂PP-g-MAH用量为5和10份时，DVA均呈现深色橡胶相分散于浅色PA相的海-岛结构，发生了相反转；当相容剂PP-g-MAH用量增大到20份时，橡胶相成为连续相，体系未能发生相反转。

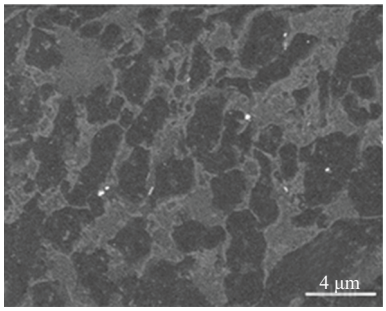
相容剂PP-g-MAH用量分别为5，10和20份时制备的DVA气体渗透系数分别为0.26×10^{-17}，0.32×10^{-17}和0.59×10^{-17} $m^2\cdot(Pa\cdot s)^{-1}$。可以看出，随着相容剂PP-g-MAH用量的增大，DVA的气密性逐渐降低。综合考虑DVA的性能、成本及气密性，相容剂PP-g-MAH最佳用量为10份。

2.2　橡塑比对DVA性能的影响

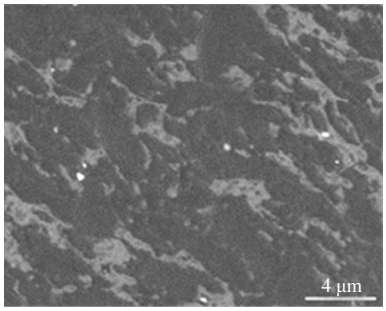
以10份PP-g-MAH作为相容剂，分别在橡塑比为60/40，65/35，70/30，75/25和80/20的条件下进行动态硫化制备DVA。



（a）5份



（b）10份



（c）20份

图3　不同相容剂PP-g-MAH用量制备的DVA背散射扫描照片

2.2.1　物理性能

不同橡塑比DVA的物理性能见表2。由表2可见：随着橡胶用量的增大，DVA的拉伸强度下降明显，当橡塑比为60/40时，拉伸强度为16.7 MPa，当橡塑比为80/20时，拉伸强度只有5.1 MPa；随着橡

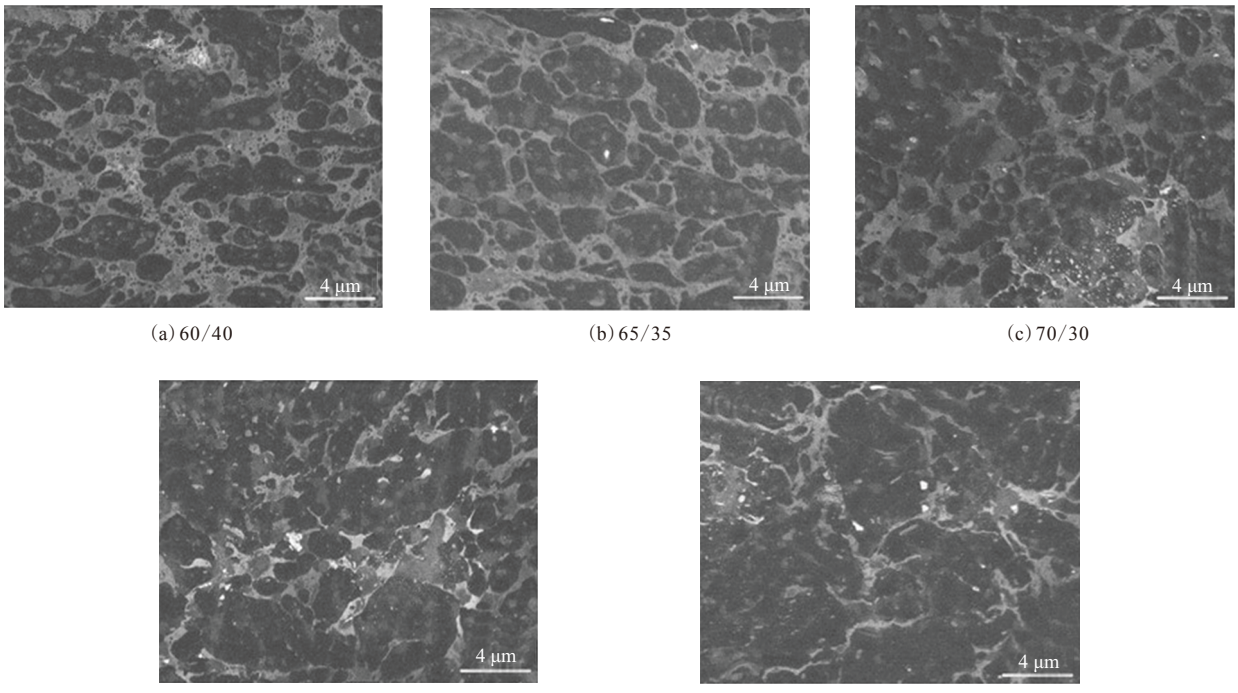
表2　不同橡塑比DVA的物理性能

项　目	橡塑比				
	60/40	65/35	70/30	75/25	80/20
100%定伸应力/MPa	10.8	7.2	5.7	4.5	3.4
拉伸强度/MPa	16.7	15.2	10.3	7.5	5.1
拉断伸长率/%	325	309	287	260	185

胶用量的增大，DVA的拉断伸长率也下降，当橡塑比为60/40时，拉断伸长率为325%，当橡塑比为80/20时，拉断伸长率为185%；100%定伸应力可以用来表征DVA的模量，随着橡胶用量的增大，DVA的模量也呈现下降的趋势。

2.2.2 微观相态

不同橡塑比制备的DVA背散射扫描照片如图4所示，其中深色相为交联的BIIR，浅色相为PA相。由图4可见：当橡胶用量不大于70份时，DVA微观相态呈现明显的海-岛结构，交联的橡胶相分散在PA基体中，且随着橡胶用量的增大，橡胶相的粒径有增大的趋势；当橡胶相的用量超过70份时，DVA的相态开始变得粗糙，橡胶相为连续相，粒径增大，且分布不均匀；当橡胶用量为80份时，交联



(a) 60/40　(b) 65/35　(c) 70/30

(d) 75/25　(e) 80/20

图4 不同橡塑比DVA的背散射扫描照片

的橡胶相仍为连续相，未能发生相反转。

2.2.3 气密性

橡塑比为60/40，65/35，70/30，75/25和80/20的DVA气体渗透系数分别为0.23×10^{-17}，0.31×10^{-17}，0.39×10^{-17}，0.47×10^{-17}和0.66×10^{-17} $m^2\cdot(Pa\cdot s)^{-1}$。可以看出，随着橡胶用量的增大，DVA的气密性逐渐降低。

3 结论

(1) 相容剂PP-g-MAH是DVA体系的一种有效相容剂，使DVA微观相态更为精细，物理性能得以明显改善。

(2) 综合考虑DVA的性价比，相容剂PP-g-MAH的最佳用量为10份。

(3) 随着橡塑比的增大，DVA的橡胶相粒径有变大的趋势，且物理性能随之降低、气密性变差，当橡塑比增大到80/20时，DVA相态未能发生相反转。

参考文献：

[1] J D Van Dyke，Marek Gnatowski，Andy Koutsandreas. Chemical Interaction in Blends of Polyamide and Butyl Rubbers[J]. Journal of Applied Polymer Science，2003，89(4)：980-991.

[2] J D Van Dyke，Marek Gnatowski，Andy Koutsandreas. A Study of Dynamic Vulcanization for Polyamide-12 and Chlorobutyl Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science，2003，90(3)：871-880.

[3] William G Stevenson，Joseph M DeLucia. Process for Preparing Dynamically Vulcanized Alloys[P]. USA：USP 0 312 458，2009-12-17.

[4] Maria D Ellul，Anthony Jay Dias. Elastomeric Compositions and

Their Use in Articles[P]. USA:USP 0 054 093,2011-03-03.
[5] Yokohama Rubber Co. , Ltd. Thermoplastic Elastomer Composition Process for Producing the Same,and Pneumatic Tire and Hose Made with the Same[P]. USA:USP 6 359 071,2002-03-19.
[6] 刘欣,周彩华,何海峰,等. 动态硫化溴化丁基橡胶/三元共聚尼龙热塑性弹性体力学性能的影响因素[J]. 合成橡胶工业,2013,36(5):365-368.
[7] 黄桂青. 动态硫化IIR/PA热塑性硫化胶的制备与研究[D]. 北京:北京化工大学,2008.

收稿日期:2017-10-20