

丁腈橡胶/聚甲醛共混物动态硫化的研究

张祥福 尚修勇* 朱玉堂 张隐西

(上海交通大学高分子材料研究所 200240)

摘要 采用2402树脂硫化体系以动态硫化方法制备了丁腈橡胶(NBR)/聚甲醛(POM)热塑性弹性体。研究了丙烯腈含量、硫化体系、橡塑比等对共混物性能的影响。实验结果表明:NBR 中丙烯腈含量增加,共混物的拉伸强度显著提高;随着 POM 用量增加,共混物的强度略有提高,表观粘度降低,加工性能改善,电性能、老化性能和耐油性均得到明显提高。DSC 分析表明,共混物中 POM 的结晶度明显比纯 POM 低,熔点也有所下降。

关键词 丁腈橡胶,聚甲醛,动态硫化

丁腈橡胶(NBR)为非结晶性极性橡胶,以其优异的耐油性能著称,大量用于密封件,但因其低温性能、耐臭氧性能和电绝缘性能都较差,因而限制了应用。有关 NBR 与塑料的共混体系常见的有 NBR/聚丙烯(PP)、NBR/聚氯乙烯(PVC)和 NBR/三元尼龙(PA),而与聚甲醛(POM)共混后动态硫化,尚未见文献报道。我们把二者共混,正是利用 POM 的高度结晶性、优异的机械性能、耐磨性能和介电性能对 NBR 进行改性。NBR 通常可以采用过氧化物、树脂、硫黄等多种硫化体系,本工作以2402树脂为硫化体系用动态硫化方法制得了 NBR/POM 热塑性弹性体,比较全面地考察了多种配方因素和工艺因素对 NBR/POM 共混物性能的影响,并初步探讨了两者共混的机理。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR-18和 NBR-40,兰州化学工业公司产品;N230S 和 N241,日本 JSR 公司产品;POM, $MI=6.0$,上海溶剂厂产品;其它助剂均为橡胶工业常用助剂。

1.2 试样制备

(1)典型配比。NBR-40 100;POM 50;2402树脂 10;氧化锌 2;防老剂4010

2。文中图、表如无特殊说明均为典型配比。

(2)母胶制备。在低温下使丁腈橡胶包辊炼软后,加入其它配合剂,混炼均匀后制成母胶备用。

(3)NBR/POM 共混物的制备。在上海轻机模具厂生产的 XSS-300型转矩流变仪上,先加入 POM 约3min 后再加入母胶,待转矩平衡后出料待用。反应温度180℃,转子转速 $64r \cdot min^{-1}$ 。

(4)试片压制。在高温开炼机上(温度175—180℃)出片,然后在液压成型机上模压成型,模温200℃,然后冷压至100℃以下脱模。

1.3 力学性能测试

共混物的拉伸强度、定伸应力、扯断伸长率和扯断永久变形按 GB527—83在 DXLL-2500型电子拉力机(上海化机四厂产品)上进行测试,硬度在 XY-1 型硬度计上按 GB531—83进行测定,5s 读数。

1.4 流变性能测试

在 XLY-Ⅱ型毛细管流变仪(吉林大学科教仪器厂产品)上测定共混物的流变性能。温度选择200℃。毛细管长径比(L/D)为20/1。

1.5 老化性能测试

按照GB3512—83将试样在120℃下老

* 上海交通大学硕士研究生。

化3d后测定其物理性能。

1.6 耐油性能测试

按 GB1690—82 测定耐油性能,油为导热油/二甲苯=1/1(体积比),温度为100℃,浸泡时间为3d。

1.7 电性能测试

分别按 GB1692—81, GB1693—81 和 GB1695—81 测定试样的绝缘电阻率、介电常数、介电损耗和击穿电压。

1.8 凝胶含量的测定

准确称取0.5g(W_0)的试样在索氏抽提器中用丙酮作溶剂抽提24h,取出后用滤纸轻轻擦干试样表面,然后在70℃烘箱中烘干至恒重(W_1),计算其凝胶含量。因POM不能被丙酮抽出,所以凝胶含量可以按如下公式计算。

$$\text{凝胶含量} = \frac{W_1 - \text{POM}\% \times W_0}{W_0 - \text{POM}\% \times W_0} \times 100\%$$

式中 POM% 为共混物中 POM 的重量百分数。

1.9 DSC 分析

称取约10mg 试样在美国 PE 公司的 DSC-7 型热分析仪上进行测试,升温速率为 20℃·min⁻¹,气氛为氮气。

2 结果与讨论

2.1 硫化曲线的解释

图1为共混物的典型动态硫化曲线。曲线中第一小峰为加入 POM 后,随着料温的升高引起粘度降低、扭矩下降而产生。曲线中的尖峰为橡胶加入后料温降低、粘度上升而使扭矩上升,然后随温度上升、粘度下降而产生的。硫化峰很大,这是因为树脂硫化体系(2402树脂)的半衰期较长,因而硫化速度较缓慢,扭矩缓慢上升,之后又因剪切作用和硫化达平衡而使扭矩趋于恒定。

2.2 不同丙烯腈含量 NBR 的选择

NBR 中丙烯腈含量不同,其极性各有差异,因而不同丙烯腈含量的 NBR 与 POM 的

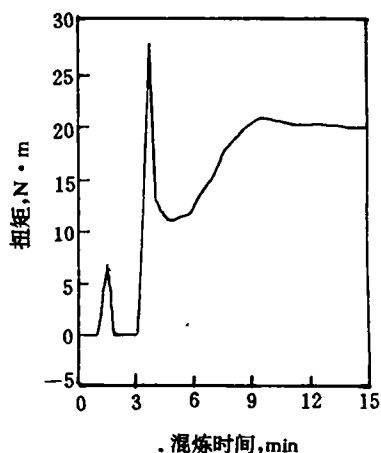


图1 NBR/POM 共混物的典型动态硫化曲线

相容性也必然会各不相同,我们用丙烯腈含量分别为18, 26, 33和40的 NBR-18, N241, N230S 和 NBR-40 4种丁腈橡胶进行了对比试验。结果发现,共混物的拉伸强度、扯断伸长率和扯断永久变形均随着 NBR 中丙烯腈含量的增加而增大;硬度和100%定伸应力开始时增大,当丙烯腈含量大于26%时则变化不大,如图2所示。因此我们选用 NBR-40 作为橡胶组分。

2.3 树脂用量的选择

硫化剂用量的多少直接影响到共混物的硫化程度,从而影响共混物的力学性能。由图3和4可知,NBR/POM 共混物的拉伸强度、扯断伸长率、扯断永久变形和凝胶含量在2402树脂用量从5份增至10份时均增加,在2402树脂由10份增至20份时则共混物的扯断伸长率和扯断永久变形减小,而拉伸强度和凝胶含量缓慢增大。总的看来,在2402树脂用量为10份左右时共混物的力学性能较好,凝胶含量已高达92.85%,共混物已近全硫化。

2.4 橡塑比对共混物性能的影响

由实验发现,随着 POM 用量的增加,共混物的硬度和定伸应力逐渐增大,扯断伸长率降低,拉伸强度和扯断永久变形变化不大(见图5),耐油性能得到了改善(见图6)。但其表观粘度随POM用量的增加而迅速减小,

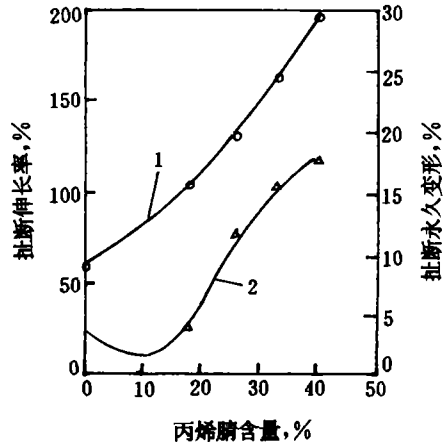
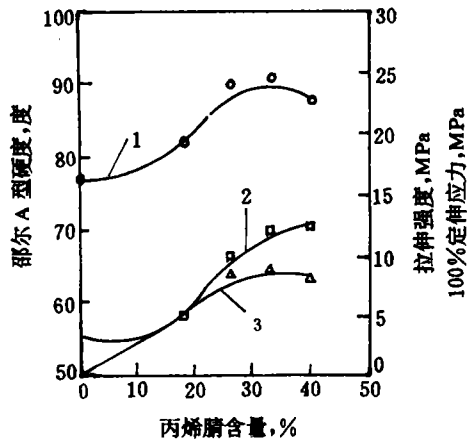


图2 NBR 中丙烯腈含量对 NBR/POM 共混物性能的影响

左图中1,2,3分别为硬度、拉伸强度和100%定伸应力,右图中1,2分别为扯断伸长率和扯断永久变形

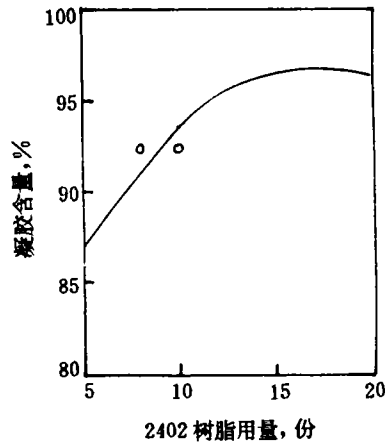
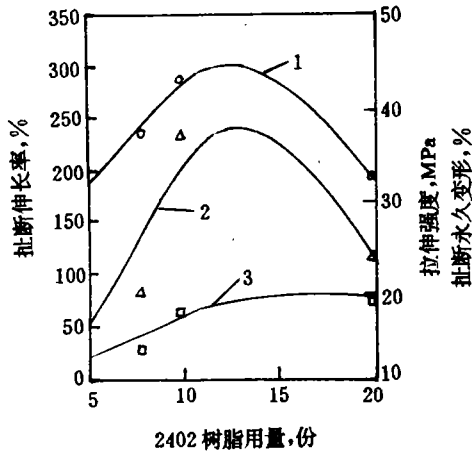


图3 2402树脂用量对 NBR/POM 共混物力学性能的影响

图4 2402树脂用量对 NBR/POM 共混物凝胶含量的影响

1—扯断伸长率;2—扯断永久变形;3—拉伸强度

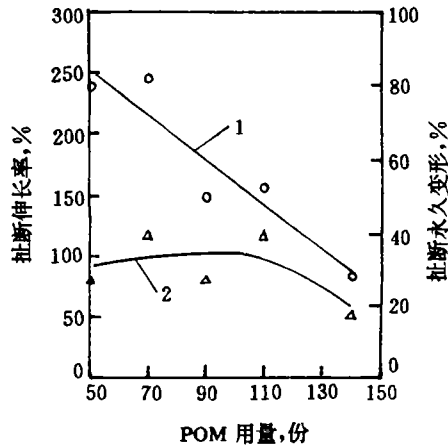
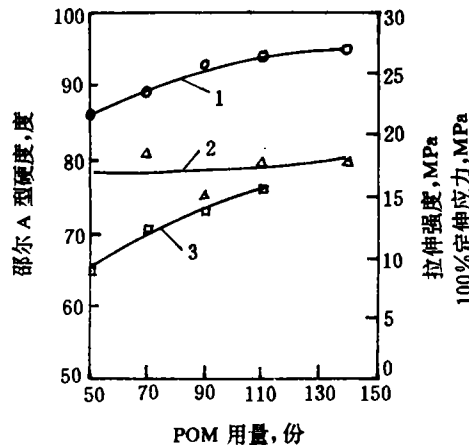


图5 POM 用量对 NBR/POM 共混物力学性能的影响

左图中1,2,3分别为硬度、拉伸强度和100%定伸应力,右图中1,2分别为扯断伸长率和扯断永久变形

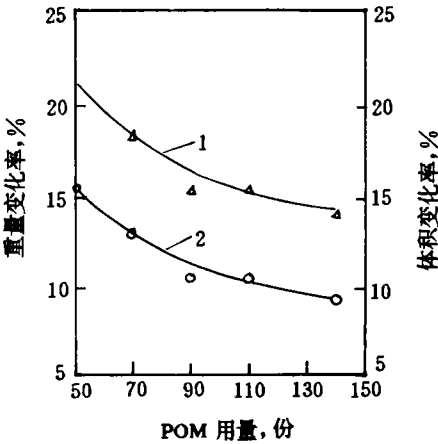


图6 POM用量对NBR/POM共混物耐油性能的影响

1—体积变化率;2—重量变化率

这与动态硫化曲线上平衡扭矩的变化相一致(见图7)。

NBR的电绝缘性能较差,而POM却有非常高的电绝缘性能,通过二者的共混可望

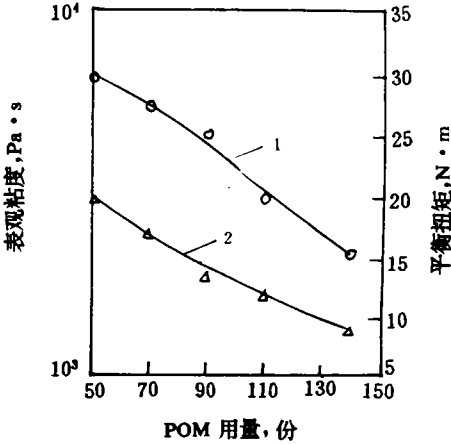


图7 POM用量与NBR/POM共混物表观粘度及平衡扭矩间的关系

1—表观粘度;2—平衡扭矩

得到电绝缘性能较好的材料。我们对不同橡塑比共混物的电性能进行了研究,结果如表1所示。

从表1可以看出,NBR与POM共混后

表1 不同橡塑比对NBR/POM共混物电性能的影响

电性能	NBR/POM 共混比						
	100/0	100/50	100/70	100/90	100/110	100/140	0/100
体积电阻率 ρ_v $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$	3.50	6.35×10^4	9.38×10^4	2.17×10^5	4.89×10^5	1.18×10^6	10^7
击穿电压 E_b $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$	9.88	24.97	28.75	30.59	31.50	27.55	47.24
损耗角正切 $\text{tg} \delta$	—	0.102	0.129	0.134	0.129	0.090	0.004
介电常数 ϵ_r	13.00	11.25	10.52	9.15	8.67	7.65	3.80

可以大幅度地提高NBR的体积电阻率,POM用量为50份时可以提高4个数量级。当POM用量从50份继续增加时,共混物体积电阻率进一步增大;击穿电压随POM用量增加开始时迅速增大,至POM用量为70份以后则无多大变化;介电常数随POM用量的增加而降低;损耗角正切在POM用量为50—140份的范围内开始时增大,而后又有所降低。

POM用量对NBR/POM共混物老化性能的影响如表2所示。从表2可以看出,共混物老化后其硬度变化不大,拉伸强度和扯断伸

长率在老化后都有一定程度的下降,但仍具有较高的保持率。

表2 POM用量对NBR/POM共混物老化性能的影响

性能	POM 用量,份				
	50	70	90	110	140
邵尔A型硬度变化,度	-4	0	+1	+1	+1
拉伸强度保持率,%	68.3	68.5	88.9	75.9	75.9
扯断伸长率保持率,%	70.7	64.0	86.8	82.5	50.0

注:老化条件为120℃×72h。

2.5 返炼对共混物性能的影响

图8所示为返炼次数对共混物力学性能的影响。从图8可以看出,共混物的拉伸强度、扯断伸长率随返炼次数的增加略有降低,硬

度变化不大。共混物的表观粘度随返炼次数的增加而降低(如图9所示),这说明 NBR/POM 共混物具有良好的反复加工性能。

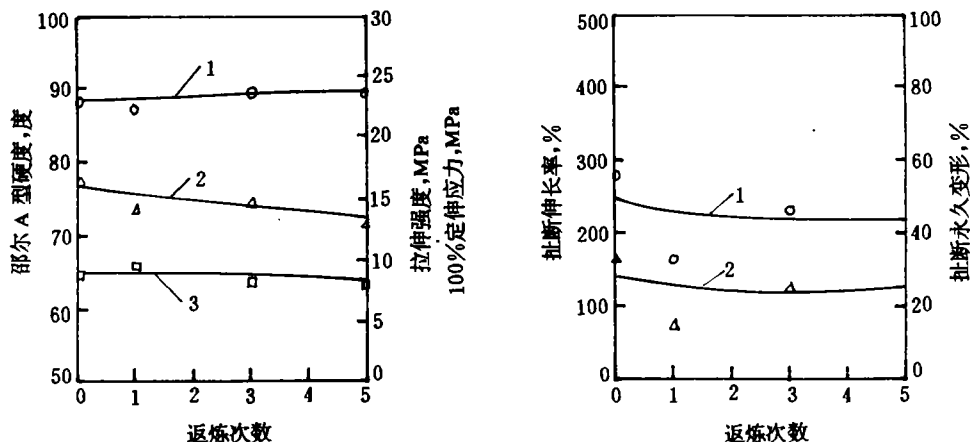


图8 返炼次数对 NBR/POM 共混物力学性能的影响

左图中1,2,3分别为硬度、拉伸强度和100%定伸应力,右图中1,2分别为扯断伸长率和扯断永久变形

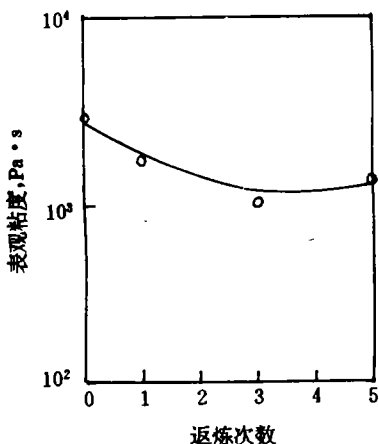


图9 共混物表观粘度与返炼次数间的关系

2.6 DSC 分析

表3所示为 NBR/POM 共混物及 POM 的 DSC 数据。从表3可以看出,随着 NBR 中丙烯腈含量的增加,共混物中 POM 的熔点略有降低,结晶熔融热显著降低,这说明 POM 的结晶度下降。这可能是由于 NBR 中丙烯腈含量的增加使其与 POM 的相容性增加,两者

表3 不同丙烯腈含量的 NBR/POM 共混物的 DSC 数据

材 料	熔融温度,℃	熔融热,J·g ⁻¹
NBR-18/POM	167.33	57.16
NBR-40/POM	160.75	39.73
POM	167.88	77.78

间在动态硫化过程中形成了某种结构,从而加强了 POM 与 NBR 的界面结合而引起的。

2.7 NBR 与 POM 相容性的讨论

从前面的分析可以看到,动态硫化共混物中 NBR 的丙烯腈含量显著影响 NBR/POM 共混物的力学性能。这可能与 POM 和 NBR 的相容性有关。从溶解度参数 $[(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2}]$ (有关聚合物的溶解度参数:BR 8.1;NBR-18 8.7;N241 9.38;N230S 9.64;NBR-40 10.3;POM 10.2—11.0)来看,NBR-40与 POM 比较接近,而且从 DSC 数据分析可知 NBR-40/POM 共混物中的 POM 熔点有所降低,结晶度降幅更大,说明两者有某种相互作用加强了 POM 和 NBR

的界面结合,从而使共混物的力学性能得到了显著改善。

3 结论

用动态硫化方法制备了 NBR/POM 共混型热塑性弹性体,共混物具有良好的耐油性能和电绝缘性能以及较高的力学性能和耐老化性能,可望用于一些有特殊要求的场合,如既要求有良好的耐油性能又要有较好的电绝缘性能。

研究发现,随着 NBR 中丙烯腈含量的增加,NBR/POM 共混物的性能有明显提高,当丙烯腈含量从0增加到40%时,共混物的拉伸强度从3MPa 提高到12MPa。

NBR/POM 共混物具有良好的力学性能、电绝缘性能、老化性能、耐油性能和反复加工性能。其击穿电压可达 $20\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ 以上。

收稿日期 1994-07-20

Study on Dynamic Vulcanization of NBR/POM Blend

Zhang Xiangfu, Shang Xiuyong, Zhu Yutang and Zhang Yinxi

(Shanghai Communication University 200240)

Abstract A NBR/POM TPE was prepared with the dynamic vulcanization using 2402 resin curing system. The influence of acrylonitrile content, curing system and NBR/POM blending ratio on the properties of the blend was investigated. The test results showed that the tensile strength of the blend increased significantly as the acrylonitrile content in NBR increased; the strength of the blend increased slightly, the apparent viscosity decreased, the processibility improved, the electric property, aging property and oil resistance increased remarkably as the POM content increased. DSC analysis showed that the crystallinity of POM in the blend was significantly lower than that of the pure POM and its melt point was a little lower.

Keywords NBR, POM, dynamic vulcanization

欢迎加入《中国橡胶市场》信息网

《中国橡胶市场》信息网是为适应我国市场经济的发展,将原“橡胶工业咨询信息网”扩充业务改组而成的。它通过网刊《中国橡胶市场》(以下简称《市场》)及时向网员提供有关投资市场、橡胶及助剂市场、骨架材料市场、设备和仪器市场、产品市场、技术市场等有实用价值的信息。该刊是联系生产、经营与用户的桥梁及纽带,入网是贵单位提高声誉、推销产品、购入设备(材料)的最佳选择。现在正在办理1995年入网及《市场》征订,有意者请与《中国橡胶市场》编辑部赏琦联系。

地址 北京西郊半壁店化工部北京橡胶工业研究设计院内

邮编 100039

电话 (01)8212211-2150