

# 过氧化物动态硫化的 NBR/POM 共混物性能的研究

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** 采用过氧化物硫化体系用动态硫化方法制备了丁腈橡胶/聚甲醛(NBR/POM)热塑性弹性体。研究了硫化体系、橡塑比对共混物性能的影响。实验结果表明,采用2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷硫化体系硫化效果较好,共混物的综合性能优异;随着POM用量增加,共混物的拉伸强度略有增加,表观粘度降低,加工性能变好,电绝缘性能、老化性能和耐油性能均得到明显改善。

**关键词** 丁腈橡胶,聚甲醛,共混物,过氧化物,动态硫化

聚甲醛(POM)是一种高结晶度的通用工程塑料,以其优异的机械强度和耐磨性著称,可广泛用作轴承、垫片等零部件。用POM和丁腈橡胶(NBR)共混,可望改善NBR的机械强度和介电性能,进一步提高NBR的耐油性能。有关POM与NBR共混尚未见详细报道。本文以过氧化物作硫化体系,采用动态硫化方法制得了NBR/POM共混型热塑性弹性体,考察了硫化体系、橡塑比对NBR/POM共混物性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NBR-40,兰州化学工业公司产品;聚甲醛( $MI=6-7$ ),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;2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷(双2,5) 1;硫黄 0.1。文中图表如无特殊说明均为典型配比。

(2)母胶制备。在低温开炼机上把丁腈橡胶和配合剂混炼均匀后制成母胶备用。

(3)共混物的制备。在上海轻工机械模具厂生产的XSS-300型转矩流变仪上,先加入

POM约3min后再加入母胶,待转矩达到平衡后出料待用。温度为180℃,转子转速为 $64r \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(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(模温为200℃),最后冷压至100℃以下脱模即可。

### 1.3 性能测试

(1)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方法在DXLL—2500型电子拉力机(上海化机四厂产品)上进行测试,邵尔A型硬度在XY-1型硬度计上按GB531—83方法进行测定,5s读数。

(2)流变性能测试。在XLY-I型毛细管流变仪(吉林大学科教仪器厂生产)上测定共混物的流变性能。温度选择200℃,毛细管直径比( $L/D$ )为20/1。

(3)老化性能测试。按GB3512—83方法将试样在120℃下老化3d后测其性能。

(4)耐油性能测试。按GB1690—82方法进行,油为导热油/二甲苯(体积比为1/1),温度为100℃,浸泡时间为3d。

(5)电性能测试。分别按GB1692—81,GB1693—81和GB1695—81方法测定试样

的绝缘电阻率、介质常数、介电损耗和击穿电压。

(6) 凝胶含量的测定。准确称取约 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℃ 烘箱中烘至恒重 ( $W_1$ )。因 POM 不能被丙酮抽出, 所以凝胶含量可以按下式计算。

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

式中 POM% 为共混物中 POM 的重量百分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 动态硫化曲线

图 1 为共混物的典型动态硫化曲线。曲线中的第一小峰为加入 POM 后, 随着料温的升高引起粘度降低和转矩下降而产生。曲线中的尖峰为加入橡胶后料温降低、粘度上升而转矩增大, 然后随温度上升粘度下降而产生的。硫化峰较小, 这是因为双 2,5 的半衰期较短, 硫化速度较快, 加入橡胶后转矩迅速上升, 随后因剪切作用和双 2,5 对 POM 的降解作用而使转矩降低。

### 2.2 过氧化物硫化体系的选择

工业上常用的过氧化物硫化体系有过氧

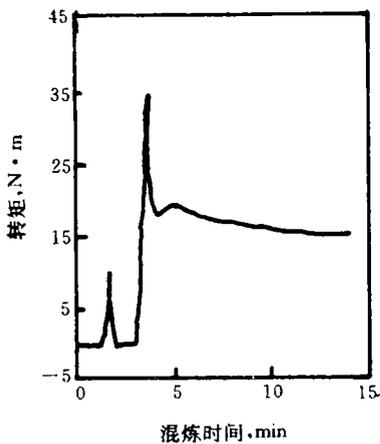


图 1 NBR/POM 共混物的典型动态硫化曲线

化二异丙苯(DCP)、双 2,5 和过氧化苯甲酰(BP)等, 其中 DCP 和双 2,5 的分解温度较高, 适宜用作动态硫化的交联剂。我们分别对 DCP 和双 2,5 进行了研究, 实验结果见表 1。由表 1 可见, 双 2,5 与硫黄并用的硫化体系硫化的共混物各项性能均优于 DCP 硫化体系。因此我们选用双 2,5 与硫黄并用硫化体系进行重点研究。

表 1 DCP 和双 2,5 两种硫化体系对共混物性能的影响

性能	DCP	双 2,5/硫黄
邵尔 A 型硬度, 度	87	91
100% 定伸应力, MPa	9.48	10.82
拉伸强度, MPa	13.92	16.87
扯断伸长率, %	206	221
扯断永久变形, %	24.8	28.8

### 2.3 双 2,5 用量的选择

单用双 2,5 硫化橡胶, 其交联效率较低, 一般都要加入助交联剂。本实验选择硫黄作助交联剂。

图 2 为硫黄用量保持在 0.1 份时双 2,5 用量对 NBR/POM 共混物性能的影响。从图 2 可以看出, 加与不加双 2,5, 共混物拉伸强度有明显差别。不加双 2,5 时拉伸强度较低, 加 0.5 份双 2,5 后拉伸强度由 11.20MPa 增至 13.99MPa, 之后随着双 2,5 用量的增加共混物的拉伸强度也增加, 但当双 2,5 用量由 1 份增加至 2 份时, 共混物的拉伸强度大幅度下降。在整个用量范围内共混物的扯断伸长率不断下降, 在双 2,5 用量为 2 份时陡然减至 91%。从凝胶含量来看, 单加 0.1 份硫黄时共混物的凝胶含量较低, 加少量双 2,5 后凝胶含量陡然增至 93% 以上。

不加双 2,5 时共混物的拉伸强度较低是因为其交联度太低, 即硫化不足造成的, 而当双 2,5 用量为 2 份时共混物拉伸强度较低则可能是由于双 2,5 用量过多促使 POM 降解而引起的, 这从平衡转矩下降可以看出。根据以上结果, 本实验选择双 2,5 的用量为 1 份。

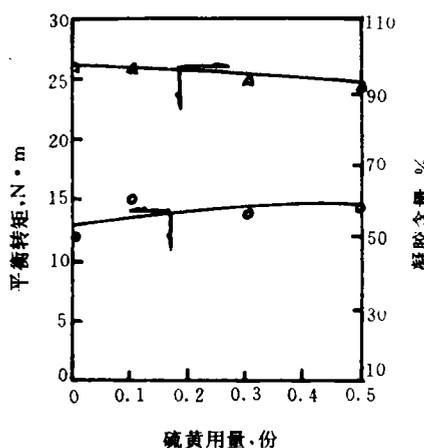
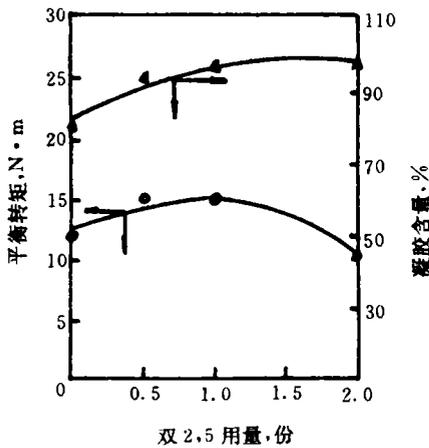
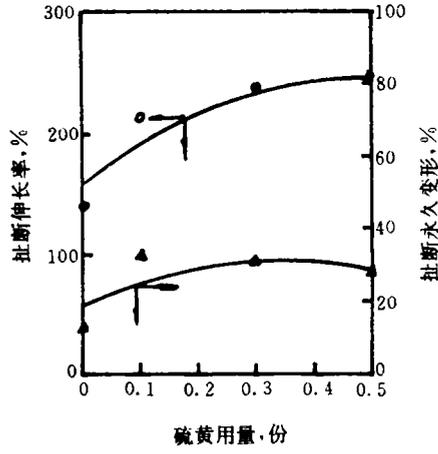
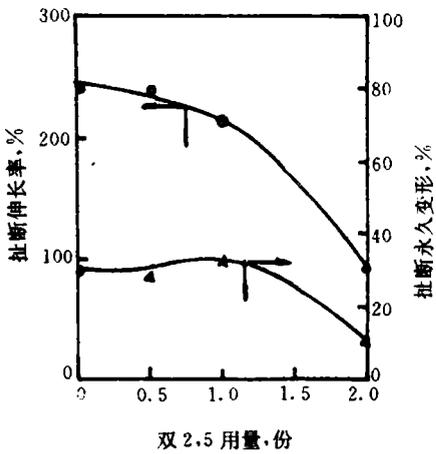
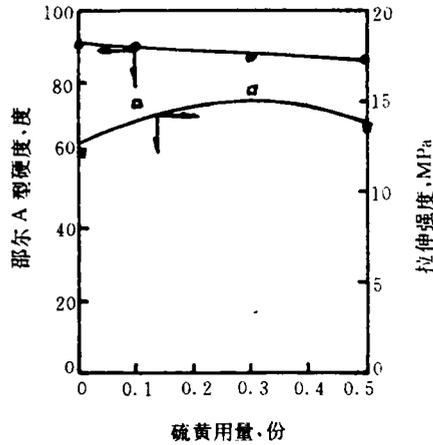
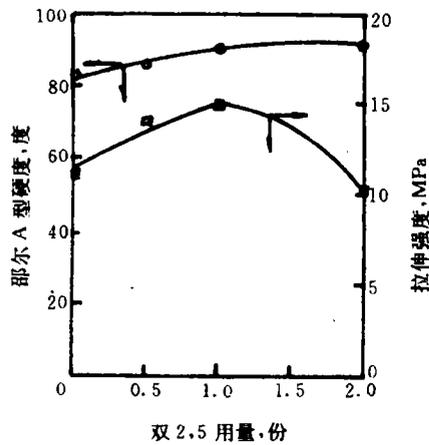


图 2 双 2,5 用量对 NBR/POM 共混物性能的影响

图 3 硫黄用量对 NBR/POM 共混物性能的影响

2.4 硫黄用量的选择

图 3 所示为双 2,5 用量保持在 1 份时硫黄用量变化对 NBR/POM 共混物性能的影响

添加 0.1 份硫黄后共混物的拉伸强度由 12.12MPa 增至 14.89MPa, 扯断伸长率由 142% 增至 215%, 之后随着硫黄用量的增加

二者变化不大。从凝胶含量来看,随着硫黄用量的增加,凝胶含量有所降低,由此推测硫黄用量增加对交联有一定影响。综上所述,本实验选择硫黄用量为0.1份。

### 2.5 橡塑比对共混物性能的影响

#### 2.5.1 橡塑比对共混物力学性能的影响

橡塑比是影响共混物力学性能的主要因素之一。本实验研究了POM用量对共混物力学性能的影响(NBR用量为100份),结果如图4所示。从图4可以看出,随着POM用量增大,共混物的硬度、拉伸强度均有所提高,而扯断伸长率和扯断永久变形迅速降低。其中扯断永久变形随共混物中塑料相用量增

加的变化趋势与其它橡塑共混型热塑性弹性体有所不同,这可能与POM的高度结晶性有关。

#### 2.5.2 橡塑比对共混物流变性能的影响

POM用量对共混物流变性能的影响如图5所示(NBR用量为100份)。由图5可以看出,随着POM用量的增加,共混物的表观粘度降低,这与共混时的平衡转矩的变化趋势一致。

#### 2.5.3 橡塑比对共混物耐油性能的影响

图6所示为POM用量对共混物耐油性能的影响(NBR用量为100份)。从图6可见,随着POM用量增加,共混物的体积变化

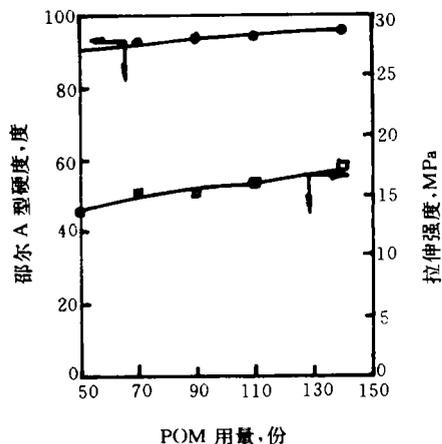


图4 POM用量对NBR/POM共混物力学性能的影响

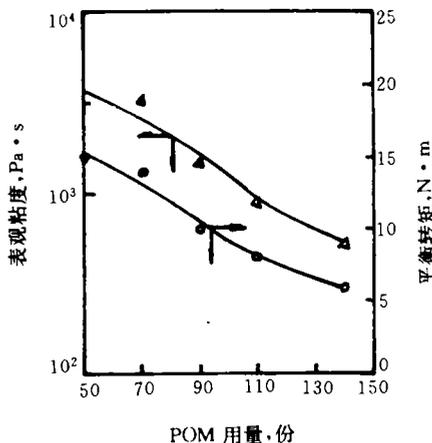
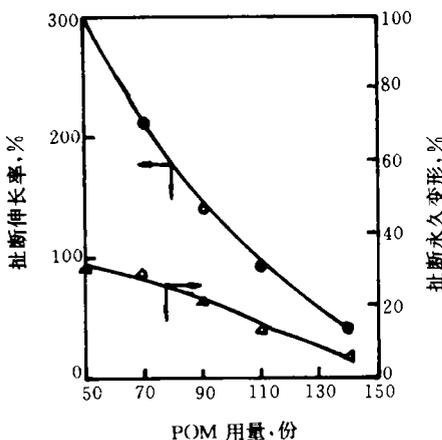


图5 POM用量对NBR/POM共混物流变性能的影响

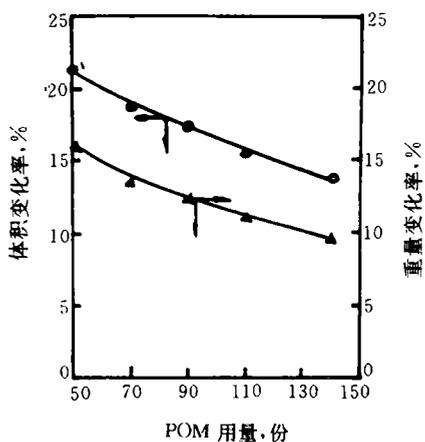


图6 POM用量对NBR/POM共混物耐油性能的影响

率和重量变化率均减小,说明耐油性能得到进一步改善。

#### 2.5.4 橡塑比对共混物老化性能的影响

表 2 列出了不同橡塑比的 NBR/POM 共混物的老化性能。由表 2 可见,共混物经  $120\text{ C} \times 72\text{ h}$  老化后,拉伸强度和硬度变化不大,但扯断伸长率有所降低,但仍有较高的保持率。

#### 2.5.5 橡塑比对共混物电性能的影响

表 3 列出了不同橡塑比的 NBR/POM 共混物的电性能。由表 3 可以看出,随着 POM 用量的增加,共混物的体积电阻率和击穿电压显著增大,介电常数降低,介电损耗在 POM 用量为 110 份时有一最大值。这说明 POM 的加入显著改善了 NBR 的电绝缘性能。

表 2 橡塑比对 NBR/POM 共混物老化性能的影响

性 能	NBR/POM				
	100/50	100/70	100/90	100/110	100/140
硬度变化,度	-3	+2	+2	+2	+2
拉伸强度保持率,%	82.65	85.78	87.36	84.27	87.16
扯断伸长率保持率,%	77.85	71.56	73.76	63.44	64.28

注:老化条件为  $120\text{ C} \times 72\text{ h}$ 。

表 3 不同橡塑比的 NBR/POM 共混物的电绝缘性能

性 能	NBR/POM 用量比						
	100/0	100/50	100/70	100/90	100/110	100/140	0/100
体积电阻率 $\rho_v, 10^5 \Omega \cdot \text{m}$	3.5	26500	175000	164000	237000	276000	$10^7$
击穿电压 $E, \text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$	9.83	20.32	28.34	28.59	27.80	27.75	47.24
介电损耗角正切 $\text{tg} \delta$	—	0.123	0.134	0.130	0.171	0.147	0.004
介电常数 $\epsilon_r$	13.00	11.50	10.10	9.42	9.32	7.84	3.80

### 3 结论

采用双 2,5 作交联剂,用动态硫化法制得的 NBR/POM 热塑性弹性体具有良好的力学性能、电绝缘性能、老化性能和耐油性

能。其击穿电压为  $20\text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  以上,体积电阻率亦高于  $2.6 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ ,可望用于既要求耐油又要求绝缘性能好的场合。

收稿日期 1994-12-16

## Study on Properties of NBR/POM Blend Cured Dynamically with Peroxide

Zhang Xiangfu, Shang Xiuyong, Zhu Yutang and Zhang Yinxi

(Shanghai Jiaotong University 200240)

**Abstract** Nitrile butadiene rubber (NBR)/polyoxymethylene (POM) thermoplastic elastomers were prepared by dynamic vulcanization with peroxide. The effects of the curing system and the amount of POM on properties of NBR/POM blends were studied. The test results showed that the NBR/POM blend exhibited excellent comprehensive properties when cured with 2,5-dimethyl-2,5-di(*t*-butylperoxy) hexane; with the increase of the amount of

# 导电橡胶电阻率稳定性研究

马晓兵 叶永富\*

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

**摘要** 研究了乙炔炭黑和超导炭黑填充天然橡胶(NR)、丁腈橡胶(NBR)和三元乙丙橡胶(EPDM)胶料的基本电性能和物理机械性能。实验结果表明,胶料电阻率在老化后均有不同程度的下降;测试环境温度发生变化时,胶料电阻率随着热能的吸收呈下降趋势。

**关键词** 导电橡胶,电阻率

导电橡胶是通过把导电性物质,如炭黑、金属粉或金属丝及碳纤维等复合分散到橡胶中而制得。导电橡胶复合材料生产的主要要求,是使之获得稳定的电阻率。因此,电阻率稳定性的研究是非常必要的。

许多论文研究了炭黑填充导电橡胶加工条件对电阻率的影响<sup>[1-3]</sup>。本文将探讨乙炔炭黑和超导炭黑填充NR,NBR和EPDM胶料的基本导电特性,以及老化和测试环境温度对胶料电阻率的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

乙炔炭黑,北京长辛店电磁厂产;超导炭黑,河北邯郸炭黑厂产;NR和NBR,国产;EPDM,进口。

### 1.2 试验配方

配方1:NR 100;氧化锌 5;硬脂酸 1;防老剂 2;促进剂 0.8;硫黄 2;软化剂 变量;导电填料 变量。

配方2:NBR-26 100;氧化锌 5;硬脂酸 1;防老剂 2;促进剂 1.2;硫黄 2;软

化剂 变量;导电填料 变量。

配方3:EPDM 100;氧化锌 5;硬脂酸 1;防老剂 2;促进剂 2;硫黄 2;软化剂 变量;导电填料 变量。

### 1.3 主要设备和试验仪器

开炼机、平板硫化机、烘箱、摆锤式拉力试验机、硬度计、电阻率测试仪。

### 1.4 物理机械性能及电阻率测定

拉伸性能按国标GB528-82方法在摆锤式拉力试验机上进行;硬度按GB531-83方法测定;电阻率按GB2439-81方法测定;老化试验按GB3512-83方法进行,条件为70℃×72h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乙炔炭黑和超导炭黑填充NR,NBR和EPDM胶料的导电性及物理机械性能

#### 2.1.1 导电性

导电橡胶多为复合型导电高分子材料,这种材料一般存在着渗流阈值现象,即随着导电粒子含量的增加,开始时电导率提高极少,但当加入的导电粒子达到某一数量后,

\* 现在化工部生产协调司橡胶处工作(邮编100723)。

POM in the blend, the tensile strength increased, the apparent viscosity decreased, the processibility, electric insulation, aging resistance and oil resistance improved significantly.

**Keywords** NBR, POM, blend, peroxide, dynamic vulcanization