

# 热塑性酚醛树脂/丁腈橡胶共混物性能的研究

田国华 张勇 陈蜀平\*

(上海交通大学高分子材料研究所 200240)

**摘要** 采用差示扫描量热法(DSC)、红外光谱法和力学性能测试等方法,研究了一系列配比的热塑性酚醛树脂(PF)/丁腈橡胶(NBR)共混物的性能。共混比为(30—50)/100的PF/NBR共混物表现出最佳的力学性能。DSC分析表明六亚甲基四胺固化PF和硫黄硫化NBR是共混物硫化过程中的主导反应,但红外分析表明NBR中—CN与PF发生了化学反应,这种反应正是共混物获得良好性能的原因。

**关键词** 热塑性酚醛树脂,丁腈橡胶,共混

聚合物共混改性是聚合物材料的重要发展方向之一。尽管在工业应用方面,丁腈橡胶(NBR)可改进酚醛塑料的冲击性能,且酚醛树脂补强NBR已有产品应用,但有关的研究报告却较少。本文采用六亚甲基四胺和硫黄硫化体系作为交联体系,研究了热塑性酚醛树脂(PF)/NBR共混物的力学性能、反应性及其热效应,希望能为这类共混物的应用研究以及产品的开发提供指导。

## 1 实验

### 1.1 原材料

PF系上海塑料厂产品;NBR-33为俄罗斯产品;六亚甲基四胺及其它交联剂、促进剂为市售工业品。

### 1.2 共混物的制备及力学性能测试

在开炼机上将NBR塑炼2min左右后加入PF混炼5min。根据配方要求,依次加入六亚甲基四胺、硫黄、促进剂、氧化锌、防老剂等,混炼、薄通、出片。试样在平板硫化机上硫化,压力为15t,试样尺寸为150mm×100mm×2mm。硫化条件为170℃×10min。硫化试样的力学性能在DXLL-2500电子拉力机上测试。

### 1.3 热分析

未加和已加硫化体系的PF/NBR共混物试样分别在CDR-1型差示扫描量热仪上测定热行为,试样重10mg,氮气环境,升温速率为10℃·min<sup>-1</sup>。

### 1.4 红外分析

将PF/NBR(30/100)共混物用丙酮溶解后浇制成薄膜,样品在真空干燥箱中除去溶剂。然后用PERKIN-ELMER983型红外光谱仪测定热处理(175℃×25min)前后薄膜的红外光谱吸收特性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PF/NBR共混物的力学性能

考虑到高效补强是橡胶改性的发展趋势,本研究中的共混体系也是按照高效补强原则来设计的。共混物的配方组成如表1所示。共混物的组成对力学性能的影响如表2所示。显然,PF对NBR有显著的补强作用。随着PF用量的增加,共混物硫化胶的力学性能显著提高。当PF用量为50份时,共混物的拉伸强度达到最高值,进一步提高PF用量时,共混物的拉伸强度下降。扯断伸长率也有相似的变化规律。这是因为PF本身韧

\* 现在昆明市小海口三聚磷酸钠厂工作。

表1 PF/NBR 共混物的配方组成 份

组 分	配 方 编 号					
	a	b	c	d	e	f
NBR-33	100	100	100	100	100	100
氧化锌	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2
促进剂	4	4	4	4	4	4
硫黄	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
PF	0	10	30	50	70	100
六亚甲基四胺	0	1	3	5	7	10

表2 共混物组成对力学性能的影响

性 能	配 方 编 号					
	a	b	c	d	e	f
邵尔 A 型硬度, 度	45	50	52	56	60	84
100%定伸应力, MPa	1.0	1.3	1.3	1.5	1.7	2.1
300%定伸应力, MPa	—	2.8	5.4	10.3	10.0	8.4
拉伸强度, MPa	1.8	3.4	14.6	17.0	15.8	9.8
扯断伸长率, %	272	343	410	381	382	349
扯断永久变形, %	1.0	3.4	5.7	6.0	8.0	10.0
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	10.2	18.3	20.6	27.4	35.5	36.2

NBR 的角度来看, PF/NBR 用量比为 (30—50)/100 较适宜。

## 2.2 共混物的反应性研究

热处理可能导致 PF 与 NBR 之间的某种化学作用。共混物在 170°C 下热处理前后的红外吸收特性如图 1 所示。热处理前共混物的谱图中,  $3404\text{cm}^{-1}$  处呈现一较强的宽峰, 这是 PF 中缔合—OH 伸缩振动引起的; 在  $2238\text{cm}^{-1}$  处有一较强的尖峰, 这是一—CN

性差, 当其用量超过一定限度后拉伸强度反而下降。当 PF 用量太大时未硫化共混物室温下的硬度和强度太高, 难以在开炼机上加工而且在共混物的硫化试样里出现气泡, 这可能是由于 PF 固化时放出水分太多的缘故。在本研究的整个共混比范围内, 共混物硫化胶的扯断永久变形都比较小, 而且硬度也较低, 表现出典型的弹性体特征。从补强

的特征吸收峰。热处理后共混物的谱图中—OH 峰发生了变化, 出现了多个峰, 这其中包含着  $3405\text{cm}^{-1}$  处的  $\begin{matrix} \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \end{matrix}$  特征峰;

$2145\text{cm}^{-1}$  处的一—CN 峰明显弱于热处理前的一—CN 峰。热处理前后发生的变化也包括  $1709\text{cm}^{-1}$  处的  $\text{C}=\text{O}$  峰明显加强和  $970\text{cm}^{-1}$  处的  $\begin{matrix} \text{R} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{R} \end{matrix}$  峰减弱。由此可

以推断, —CN 与 PF 发生了化学反应, 虽然这种反应的机理还需要进一步探讨和证实, 但我们认为正是这种化学反应使共混物表现出了良好的相容性及力学性能。此外, 未加硫化体系的共混物的 DSC 曲线表明, PF/NBR (30/100) 共混物在 29—380°C 范围内未出现放热峰。对其它共混比的混合物也进行了 DSC 分析, 都未出现明显的放热峰, 这可能是由于上述反应的热效应并不显著的缘故。

图 2 为加有硫化体系的不同配比共混物 (与表 1 相对应) 的一组 DSC 曲线。加有硫化体系的纯 NBR (曲线 a) 的 DSC 曲线在 140—170°C 处出现了一个很小的放热峰。加入 10

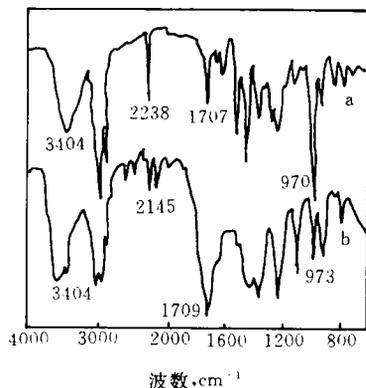


图1 热处理前后共混物的红外光谱图

a—热处理前; b—热处理后

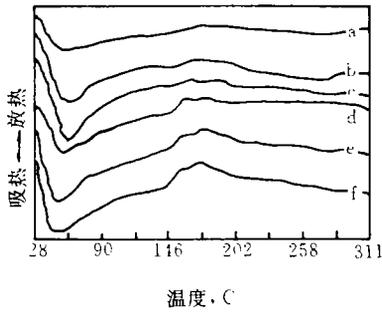


图2 不同配比共混物的一组DSC曲线

份PF后该放热峰(曲线b)已变得较为明显。当PF用量为50份时,该放热峰(曲线d)成为140—180°C范围内的一个放热双顶峰,双峰重合面大,双顶凹谷小,近似于一个宽峰。这说明共混物中NBR与PF的交联反应在主体上各依据自己的机理进行,在红外分析

中出现的反应不是主导反应。但是一CN和PF之间的化学反应对共混物的物性却有着决定性的作用,因为它对于改善共混物的界面粘合至关重要。此外,有关—CN的反应还有待进一步研究,因为这类—CN反应性的研究对于丁腈类橡胶的加工有着极其广泛的意义,可望对增韧PVC及其它塑料、提高NBR的耐臭氧性及耐热性有所帮助。

PF/NBR共混体系还有待于在填充研究和应用研究方面更深入地进行下去。由于PF的补强作用,体系中不需要使用炭黑等补强剂,因此共混物可用作浅色制品,可用于耐油密封件等。

**致谢** 本工作得到张隐西教授的指点和帮助,在此表示感谢。

收稿日期 1995-05-19

## 尼龙水布带——胶管的好伙伴

尼龙水布带具有强力高、不缩水、硫化不变形、寿命长、胶管表面没有纤维附着物等特点,包缠出来的胶管黑亮、光滑,水布带可反复使用25次以上,是棉水布使用次数的5倍,现已成为棉水布带更新换代产品。

## 辽宁省铁法市尼龙包布厂

厂址:铁法市施荒地街1号

邮编:112700

电话:(0410)6864457 6867471 6865358

联系人:王晓敏 潘英胜

开户银行:工商银行城市信用社

帐号:1272453074

税号:211281200300212