

(NBR/PVC)/CuSO₄ 复合材料中配位交联反应的研究*

沈 飞 吴驰飞**

(华东理工大学材料科学与工程学院高分子合金研究室 上海 200237)

摘 要 采用差示扫描量热法(DSC)和傅立叶转换红外光谱(FT-IR)对丁腈橡胶/聚氯乙烯合金/无水硫酸铜((NBR/PVC)/CuSO₄)混合物的配位交联反应进行了研究.结果表明,(NBR/PVC)/CuSO₄ 共混物在升温过程中出现两个放热峰,分别归因于腈基(-CN)和 CuSO₄ 之间的配位交联反应和体系中 NBR/PVC 的自交联反应.通过对共混物配位交联反应动力学参数的计算发现,混合物中 CuSO₄ 含量的多少并未对体系配位交联反应的进行产生影响.同时共混物中 PVC 的存在促进了配位交联反应的进行,降低了铜离子(Cu²⁺)与-CN 之间配位交联反应的表现活化能 E_a .

关键词 NBR/PVC 合金, 差示扫描量热法, 傅立叶转换红外光谱, 交联, 配位反应

橡胶通常是通过共价键将线型高分子交联成三维网状结构,而交联过的橡胶不溶不熔,很难再生利用,对环境造成了严重污染.为了解决橡胶材料再生利用性的问题,研究人员尝试将一些非共价键作用用于橡胶的交联,如通过物理缠结交联的热塑性弹性体^[1]、通过离子键交联的离子弹性体^[2]及通过氢键交联^[3]的热可逆橡胶.然而由于上述几种非共价键作用比较弱,因此材料存在力学性能较差及高温下使用性能下降等缺点.配位键是所有非共价键中最强的键,然而目前聚合物同金属离子配位的研究均是在溶液体系中进行^[4],有很大的局限性,并且不利于聚合物材料的加工和应用.

在之前的研究中^[5, 6],我们向丁腈橡胶/聚氯乙烯(NBR/PVC)合金中添加无水硫酸铜(CuSO₄)粉末,可以使得到的混合物在没有交联剂的存在下进行交联,并且交联后的材料具有优异的拉伸力学性能和耐油性能,有望在吸能材料、高强耐油管道上应用.研究中我们利用(NBR/PVC)/CuSO₄混合物中 NBR 所含的可配位侧基——腈基(-CN)同 CuSO₄ 粒子之间的配位作用实现交联,这是一种突破传统共价键交联^[7]的新颖的橡胶交联方法. CuSO₄ 粒子不仅起到交联剂的作用,而且还起到了无机增强填料的作用.并且,这种发生在固体橡胶基体中的配位反应也不同于发生在稀溶液体系中的配位反应.但是目前还鲜有相关学者

发表过这方面的研究报道.

为了深入研究(NBR/PVC)/CuSO₄ 材料的交联机理,本文采用差示扫描量热法(DSC)和傅立叶变温红外光谱(FT-IR)对(NBR/PVC)/CuSO₄ 材料在升温过程中发生的交联反应进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料

丁腈橡胶(NBR),牌号 DN115,丙烯腈含量 40 wt%,日本瑞翁公司;丁腈橡胶/聚氯乙烯合金(NBR/PVC),牌号 DN508SCR,丙烯腈含量 38 wt%,日本瑞翁公司;无水硫酸铜(CuSO₄),分析纯,上海科昌精细化工有限公司.

1.2 试样制备

以 NBR/PVC 合金的质量为 100 g,分别加入 10、15、20、25 和 30 g 无水硫酸铜,在双辊开炼机(上海橡胶机械厂)中混合均匀后得到共混物试样.

1.3 测试及表征

1.3.1 差示扫描量热法 取 5 mg (NBR/PVC)/CuSO₄ 混合物粉末.采用德国耐驰公司 PC200 型示差扫描量热仪(DSC).温度范围为 50 ~ 350℃,升温速率分别为 5、10、20 和 40 K/min, N₂ 气氛.获得的 DSC 曲线进行基线校正.

1.3.2 反应动力学分析 非溶液相中的配位反应在等温条件下无法观察到明显的热效应,所

以本实验采用非等温法(Kissinger 法)^[8]对体系发生的配位交联反应进行了动力学研究.根据升温速率(ϕ)与 DSC 峰值(T_p)之间的关系:

$$\frac{d[\ln(\phi/T_p^2)]}{d(1/T)} = -\frac{E_a}{R}$$

其中,以 $\ln(\phi/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 作图,从直线斜率可求出表观活化能 E_a , 上式与反应级数无关.

1.3.3 变温傅立叶红外光谱分析 取少量 (NBR/PVC)/CuSO₄ 共混物溶于二氯甲烷中,然后滴于载玻片上得到测试用薄膜.德国 Bruker EQUINOX 55 型红外光谱仪.以 10 K/min 的速率程序升温,温度范围为 150 ~ 320℃.光谱范围为 4000 ~ 400 cm⁻¹,静态空气,分辨率,2 cm⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 (NBR/PVC)/CuSO₄ 混合物配位交联反应

图 1 为 (NBR/PVC)/CuSO₄ 共混物在不同升温速率(分别为 5, 10, 20 和 40 K/min)下的 DSC 曲线.可以看到,所有曲线都出现两个显著的放热峰,并且放热峰的位置随着升温速率的提高,逐渐向高温方向偏移.根据之前的研究^[5, 6],对 (NBR/PVC)/CuSO₄ 共混物进行加热,会发生腈基(-CN)和铜离子(Cu²⁺)之间的配位反应,引起共混物交联.另外,由于共混物中含 PVC,在高温下会脱除氯化氢形成多烯结构,而这些不饱和双键,包括 NBR/PVC 本身含有的少量双键,会在高温下断裂,诱发体系进一步交联,并且上述两个过程都是放热的.因此,为了确定 DSC 曲线上所呈现的两个放热峰的归属,我们采用变温红外光谱对 (NBR/PVC)/CuSO₄ 共混物进行了研究,如图 2 所示.

从图中可以看到,3354 cm⁻¹ 的吸收峰是由体系中含有的少量结晶水所引起的,随着温度的升高而逐渐减弱,以致消失.此外,1092 cm⁻¹ 处的吸收峰对应的是 SO₄²⁻ 的伸缩振动,表明体系中硫酸铜的存在.随着温度的升高,SO₄²⁻ 的吸收峰逐渐减弱,在 250℃ 时消失,同时在波数略高的 1112 cm⁻¹ 处出现了 SO₃²⁻ 的吸收峰,其随着温度的升高而逐渐增强.另外,与高波数处的 SO₄²⁻ 的吸收峰相对应的,在 629 cm⁻¹ 处也出现了 SO₄²⁻ 的弯曲振动吸收峰,并且可以明显地发现其随着温度的升高也逐渐减弱.相类似的,在 616 cm⁻¹ 处出现了 SO₃²⁻ 的弯曲振动的吸收峰,强度随温度的升高而

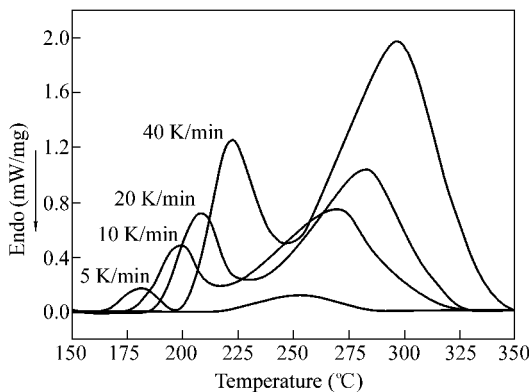


Fig. 1 DSC curves of (NBR/PVC)/CuSO₄ composite (CuSO₄ of 10 phr) obtained at heating rate of 5, 10, 20 and 40 K/min, respectively

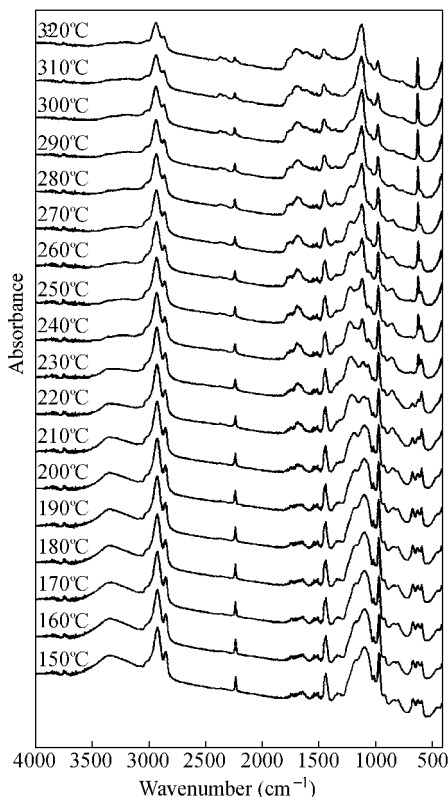


Fig. 2 FT-IR spectra of (NBR/PVC)/CuSO₄ composite (CuSO₄ of 10 phr) with the temperature increasing from 150℃ to 320℃

增加.

2926 cm⁻¹, 2854 cm⁻¹ 的吸收峰对应的是体系中 CH₂ 的伸缩振动,与此对应的是在 1439 cm⁻¹ 处出现了 CH₂ 的弯曲振动吸收峰.可以看到,这 3 个吸收峰在 210℃ 以后都随着温度的升高而逐渐降低,这可能是由于体系中 PVC 发生脱氯,使得 -CH₂ 减少所致.

1640 cm⁻¹ 处的峰对应的是体系中所含的

C=C键的伸缩振动,最初来源于 NBR 和 PVC 中含有的双键结构,相应的在 971 cm⁻¹处有=CH伸缩振动的吸收峰.随着温度的升高,吸收峰的强度先增加后减弱,这是由于在较高温度下(210~230℃)PVC 发生脱 HCl 之后形成了更多的不饱和双键结构单元,而在更高的温度下(高于 230℃)不饱和双键结构受热断裂,发生交联反应,使得双键的数量又降低.结合 DSC 曲线(以 20 K/min 的加热速率为例,图 1)可以发现,样品在 180~225℃处出现第一个放热峰之后在 230~325℃出现第二个放热峰.由于 PVC 脱 HCl 是一个非放热过程,而前一放热峰显然不是由双键断裂引发交联反应所导致.因此,可以肯定的是 230~325℃出现的第二个放热峰是由体系中双键断裂引发交联反应所致.

此外,802,666,592 cm⁻¹处出现了不同环境下的 C-Cl 键的伸缩振动吸收峰,可以看到,随着温度的升高,在 210℃以前,这些峰的强度几乎没有变化,而在 210℃以后,峰强都逐渐降低,并且在 240℃以后趋于零,表明体系发生脱 HCl 后 C-Cl 含量降低.由此也进一步证明了前面的分析.

由上可知,DSC 曲线上出现的第二个放热峰是由(NBR/PVC)/CuSO₄ 混合物中双键在高温下发生断裂,引发交联所致.然而对于 DSC 曲线上出现的第一个放热峰的归属根据以上分析还不能得出.为此,我们进一步通过红外光谱对样品进行了分析.

如图 3 所示,将不同温度下腈基的红外光谱图进行了放大和叠加.可以发现,在较低的温度下(150℃,160℃),只在 2235 cm⁻¹处出现了一CN的吸收峰,对应于体系中游离腈基的伸缩振动.而当温度升高到 170℃时,在高波数处出现了一个肩峰,通过曲线拟合发现,除了在 2235 cm⁻¹附近继续出现游离腈基的伸缩振动吸收峰,在 2258 cm⁻¹处出现了“受限”腈基的伸缩振动吸收峰.而更高波数处腈基吸收峰的出现是由于体系中—CN 和 Cu²⁺ 发生配位反应所导致的^[9, 10].

从图 3 中还可以发现,当温度高于 180℃后,配位腈基的吸收峰开始出现,并且吸收峰的面积随温度升高先逐渐增加,在 200℃时达到最大值,随后又逐渐减少,最后在温度高于 220℃后趋于零.这是由于(1)C≡N 和 Cu²⁺ 之间的配位反应必须达到一定的温度才能进行,并且随着温度的升高反应活性会增大;(2)在更高的温度下(高于

200℃),已形成的 C≡N…Cu 会发生热解离^[11-13],表现为配位腈基吸收峰面积的逐渐减少.

因此,根据 DSC 和 IR 分析,我们认为,在升温过程中,DSC 曲线上出现的第一个放热峰是由腈基和铜离子的配位反应引起的,而这一配位反应诱导了(NBR/PVC)/CuSO₄ 混合物在等温加工中的配位交联^[6].另外,从整个 DSC 曲线出现的两个放热峰可以看到,在整个升温过程中,(NBR/PVC)/CuSO₄ 体系的反应其实是非常复杂的,主要是配位交联与 NBR/PVC 自交联的共同作用.

2.2 (NBR/PVC)/CuSO₄ 混合物配位交联反应动力学

从前面的分析得知 DSC 曲线上第一个放热峰对应于—CN 和 Cu²⁺ 的配位反应.不过研究中发现非溶液相中的配位反应在等温条件下无法观察到明显的热效应,但是在非等温条件下可以观察到明显的热效应,因此,本文采用非等温法(Kissinger 法)对体系发生的配位交联反应进行了动力学研究.对添加了 10 phr CuSO₄ 的(NBR/PVC)/CuSO₄ 共混物配位交联反应的动力学参数进行了计算(表 1,图 4).可以发现,ln(Φ/T_p²)与 1000/T_p 之间具有非常好的线性,计算得到共混物配位交联反应的表现活化能为 89.98 kJ/mol.

Table 1 The activation energy of coordination crosslinking reaction of (NBR/PVC)/CuSO₄ composite (CuSO₄ of 10 phr) determined by Kissinger method

Φ (K/min)	T _p (K)	ln(Φ/T _p ²) (K ⁻¹ ·min ⁻¹)	1000/T _p (K ⁻¹)	E _a (kJ/mol)
5	457.25	-10.64	2.19	89.98
10	475.15	-10.02	2.11	
20	482.05	-9.36	2.07	
40	499.45	-8.73	2.01	

此外,我们还比较了不同 CuSO₄ 含量的(NBR/PVC)/CuSO₄ 共混物配位交联反应的活化能大小(表 2,图 4).可以发现,在同一升温速率下,不同含量的共混物配位交联反应放热峰的位置基本一致,并且随着升温速率的提高,反应放热峰的峰值一致向高温方向偏移.这表明混合物的配位交联反应并没有随着 CuSO₄ 含量的变化而发生变化.采用 Kissinger 法计算得到不同 CuSO₄ 含量的(NBR/PVC)/CuSO₄ 共混物配位交联反应的表现活化能分别为 89.98、90.32、89.57、90.64 和 90.24 kJ/mol.可以发现,CuSO₄ 的含量变化并未对共混物的配位交联反应的表现活化能产生影响.

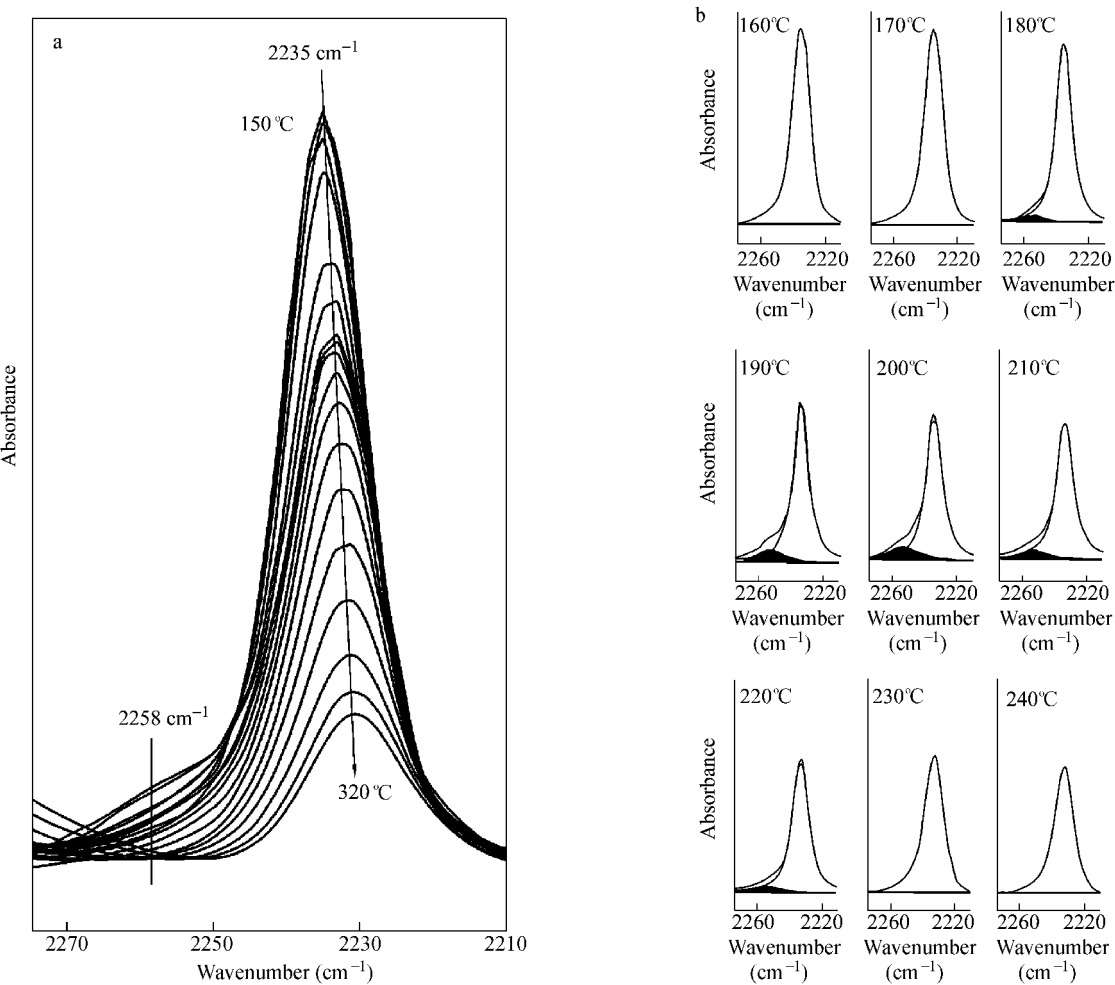


Fig. 3 FT-IR spectra of —CN with the temperature increasing from 150°C to 320°C (a) ; the fitting of —CN band, and coordinated —CN bands were displayed in black (b)

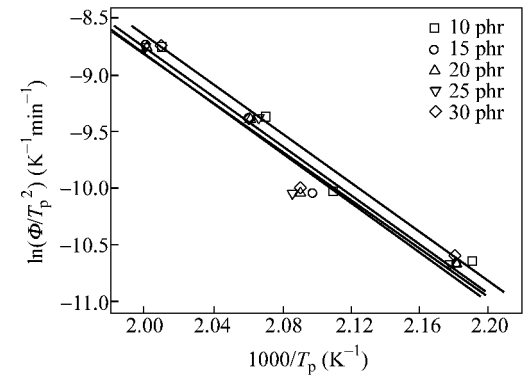


Fig. 4 Linear relationship between $\ln(\Phi/T_p^2)$ and $1000/T_p$ of $(\text{NBR/PVC})/\text{CuSO}_4$ composite with CuSO_4 content of 10, 15, 20, 25 and 30 phr, respectively

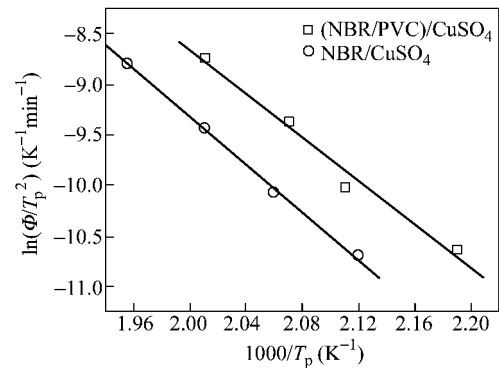


Fig. 5 Linear relationship between $\ln(\Phi/T_p^2)$ and $1000/T_p$ of NBR/CuSO_4 and $(\text{NBR/PVC})/\text{CuSO}_4$ compound (10 phr CuSO_4), respectively

2.3 NBR/CuSO₄ 混合物配位交联反应动力学

我们还利用 DSC 对添加了 10 份 CuSO_4 的 NBR/CuSO_4 共混物的配位交联反应进行了考察

(DSC 曲线变化情况与 $(\text{NBR/PVC})/\text{CuSO}_4$ 共混物相一致), 并对反应的动力学参数进行了计算 (表3), 发现其表观活化能为 98.32 kJ/mol , 大于

Table 2 T_p of (NBR/PVC)/CuSO₄ composite with different CuSO₄ content at different Φ

Φ (K/min)	T_p (K)				
	10 phr	15 phr	20 phr	25 phr	30 phr
5	457.25	458.75	459.05	459.35	459.55
10	475.15	476.95	477.95	479.45	477.55
20	482.05	483.65	485.35	484.05	485.65
40	499.45	500.05	500.95	500.25	500.35

(NBR/PVC)/CuSO₄ 共混物配位交联反应的表现活化能,如图 5 所示.这一结果验证了我们最初的设想^[6],在 NBR/CuSO₄ 体系中加入 PVC 提高了一CN

Table 3 The activation energy of coordination crosslinking reaction of NBR/CuSO₄ compound (10 phr CuSO₄) determined by Kissinger method

Φ (K/min)	T_p (K)	$\ln(\Phi/T_p^2)$ (K ⁻¹ ·min ⁻¹)	1000/ T_p (K ⁻¹)	E_a (kJ/mol)
5	471.85	- 10.70	2.12	98.32
10	485.65	- 10.07	2.06	
20	497.25	- 9.42	2.01	
40	511.45	- 8.79	1.96	

和 Cu²⁺ 的配位反应的活性和效率,并且比较有效地降低了配位交联反应发生所需的表现活化能.

REFERENCES

1 Zhang Yong(张勇),Zhang Aiyi(张爱英),Feng Zengguo(冯增国),Ye Ling(叶玲),Xu Ruixing(徐瑞兴). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(2) 167 ~ 172

2 Feng Ke(冯克),Lu Zejian(卢泽俭). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1993,2 151 ~ 157

3 Chino K,Ashiura M.Macromolecules,2001,34 9201 ~ 9204

4 Hofmeier H,Schubert U S.Macromol Chem Phys,2003,204 1391 ~ 1397

5 Li Hui(李慧),Shen Fei(沈飞),Wu Chifei(吴驰飞). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),2005,26(2) 370 ~ 372

6 Shen F,Li H,Wu C F.J Polym Sci Part B 3Polym Phys,2006,44(2) 378 ~ 3386

7 Hoover I. Rubber World,1999,220 24 ~ 332

8 Chen Jinghong(陈镜泓),Li Chuanru(李传儒). Thermal Analysis and Application(热分析及其应用). Beijing(北京) Press of Science(科学出版社),1985. 266 ~ 273

9 Nakamoto K.Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds,3nd ed. New York Wiley,1978. 250 ~ 268

10 Walton R A.Spectrochim Acta,1965,21 1795 ~ 1802

11 Cole A P,Mahadevan V,Mirica L M,Ottenwaelder X,Stack T D P. Inorg Chem,2005,44(21) 7345 ~ 7364

12 Li D,Shi W J,Hou L. Inorg Chem,2005,44(11) 3907 ~ 3913

13 Köhler K,Eichhorn J,Meyer F,Vidovic D. Organometallics,2003,22(22) 4426 ~ 4432

STUDIES ON COORDINATION CROSSLINKING OF(NBR/PVC)/CuSO₄
COMPOSITES BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY
AND INFRARED SPECTROMETRY

SHEN Fei, WU Chifei

(Polymer Alloy Laboratory, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The coordination crosslinking reaction of (NBR/PVC)/CuSO₄ composites was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry. The kinetic parameters of coordination crosslinking were evaluated by Kissinger method. The results showed that (1) the existence of PVC in the system accelerated the coordination crosslinking and reduced the activation energy of the coordination between nitrile groups (—CN) and copper ions(Cu²⁺) ;(2) the content of CuSO₄ didn ’t affect the coordination crosslinking reaction.

Key words Coordination, Crosslink, Differential scanning calorimetry (DSC), NBR/PVC alloy