

硫酸铜含量对硫酸铜与丁腈橡胶之间配位交联反应的影响*

袁晓芳 吴国章 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 利用丁腈橡胶(NBR)的可配位侧基——腈基($-\text{CN}$)与金属盐硫酸铜(CuSO_4)的铜离子(Cu^{2+})之间的配位反应制备了一种配位交联 CuSO_4/NBR . 影响该配位交联反应的因素众多,如热压温度、热压时间、增塑剂等等,考察了 CuSO_4 含量对其的影响. 通过 X 射线光电子能谱(XPS)、动态力学分析(DMA)、差示扫描量热分析(DSC)等手段对 CuSO_4 与 NBR 之间的配位交联反应进行了分析,并对所得配位交联的 CuSO_4/NBR 进行了交联密度及力学性能的测试. 结果发现,随 CuSO_4 含量的不断增加, CuSO_4 与 NBR 的配位交联程度逐渐增强,且所得配位交联 CuSO_4/NBR 显示出从典型橡胶到韧性塑料再到脆性塑料的力学转变特性. 另外,通过扫描电子显微镜(SEM)及 X 射线能谱仪(EDX)对材料的微观结构进行了分析,发现 CuSO_4 在聚合物基体中不仅充当交联剂的角色,而且还起着增强填料的作用.

关键词 配位反应, 交联, 丁腈橡胶, 硫酸铜

橡胶一般是通过硫磺硫化等共价键实现交联,但由于共价键键能较高,所以交联后的橡胶不溶不熔,很难再生利用,对环境造成严重污染. 而改变交联键的类型,探索将非共价键用于橡胶的交联体系,无疑是解决这一难题的重要途径之一. 已有学者尝试将非共价键用于热塑性弹性体^[1~3]、离子弹性体^[4~6]的制备,最近日本横滨橡胶公司的知野和芦浦又利用氢键网络构筑了热可逆橡胶^[7]. 但由于上述几种非共价键相互作用较弱,导致材料力学性能较差及高温使用性能下降. 所以作为非共价键相互作用中最强的配位键就引起了人们的广泛关注. 然而遗憾的是,目前聚合物和金属离子配位的研究均是在溶液体系中进行^[8~12],这就导致了很大的局限性,不利于聚合物材料的实际加工和应用. 鉴于此,作者利用丁腈橡胶(NBR)的可配位侧基——腈基($-\text{CN}$)与金属盐硫酸铜(CuSO_4)的铜离子(Cu^{2+})二者的相互配位作用,制备了原位配位交联的新型 CuSO_4/NBR 和 $\text{CuSO}_4/(\text{NBR}/\text{PVC})$ ^[13~15],从而打破了溶液法的局限,具有极大的实际应用价值. 所以对影响该配位交联反应的各种因素的研究,如热压温度、热压时间、NBR 中丙烯腈的含量等等,也就显得非常重要. 本文主要讨论了 CuSO_4 含量对 CuSO_4 与 NBR 二者之间的配位交联反应的影响,并进一步确认

CuSO_4 粒子的作用,最终揭示配位交联的 CuSO_4/NBR 具有优异力学性能的原因.

1 实验部分

1.1 原料

NBR 橡胶(DN003)由日本瑞翁公司提供,丙烯腈含量为 50%,门尼粘度为 77.5. CuSO_4 为分析纯,上海科昌精细化学品公司生产.

1.2 样品制备

利用双辊开炼机(XK-160)先将 CuSO_4 与 NBR 在室温下混合均匀,然后在 2.5×10^4 kg 平板硫化机(电加热)上于 190°C 及 10 MPa 压力条件下热压 20 min 制得 2 mm 厚的配位交联橡胶样片.

1.3 测试与表征

X 射线光电子能谱(XPS)分析在 VG 公司 ESCALab220i-XL 型 X 射线光电子能谱仪上进行;动态力学分析(DMA)在日本 UBM Rheogel E4000 型动态力学分析仪上进行,拉伸模式,测试频率为 11 Hz;玻璃化转变温度的测试在德国 Netzsch PC200 型示差扫描量热分析仪(DSC)上进行,升温速率为 10 K/min,氮气保护. 试样断面形貌分析用日本 JEOL JSM-6360 型扫描电子显微镜(SEM)观测,断面为液氮脆断并经喷金处理. 交联密度用平衡溶胀法在室温下测试,所用溶剂为二氯甲烷. 力

学性能测试根据国标 GB528-1998 在长春智能仪器设备厂 WSM-2000KN 万能试验拉力机上进行, 拉伸速率 200 mm/min.

2 结果与讨论

2.1 配位交联 NBR 的 XPS 表征

图 1 显示了纯 NBR 及填充不同含量 CuSO_4 的配位交联 CuSO_4/NBR 的 XPS 的 $\text{N}1\text{s}$ 谱. 从图中可以看出, 纯 NBR 的 $\text{N}1\text{s}$ 谱仅在 399.2 eV 处出现一个单峰, 对应于体系中自由的 $-\text{CN}$ 上的 N 原子. 而配位交联 CuSO_4/NBR 的 $\text{N}1\text{s}$ 谱除了低结合能处的峰以外, 在高结合能处还出现了一个肩峰, 分别对应于 399.3 eV 和 401.2 eV. 其中 399.3 eV 处的峰仍归属于体系中自由的 $-\text{CN}$ 即未参与配位的 $-\text{CN}$ 上的 N 原子, 而 401.2 eV 处的峰归属于体系中参与配位的 $-\text{CN}$ 上的 N 原子. 参与配位的 N 原子由于向外提供电子形成配位键, 其结合能从低结合能 399.3 eV 向高结合能 401.2 eV 移动.

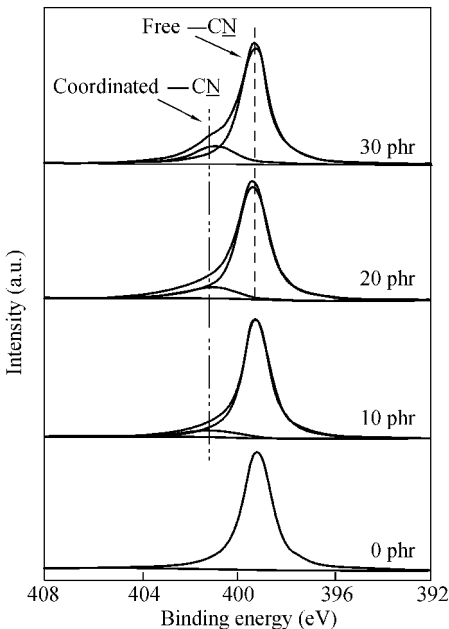


Fig. 1 $\text{N}1\text{s}$ XPS spectra for pure NBR and coordinated NBR with different CuSO_4 contents

Table 1 $\text{N}1\text{s}$ XPS detailed results of the pure NBR and coordinated NBR

Salt content (phr)	0	10	20	30
Center (eV)	399.2	— 399.3 401.2	399.4 401.3	399.3 401.2
[AT] %	100	0 94.4 5.6	90.5 9.5	80.2 19.8

另外, 通过计算发现, 随 CuSO_4 含量的增加,

高结合能处的峰面积占总峰面积的百分数也在增加, 如表 1 所示. 说明随 CuSO_4 含量的逐渐增加参与配位的 N 原子的数目在逐渐增多, 也就意味着 CuSO_4 与 NBR 之间的配位交联程度在逐渐增强.

2.2 配位交联 NBR 的 DMA 分析

图 2 是纯 NBR 及不同 CuSO_4 含量时的配位交联 CuSO_4/NBR 的储能模量 E' 对温度的依赖性. 从图中可以看出, 随 CuSO_4 含量的增加, E' 开始快速下降时所对应的温度逐渐升高, 另外, 从图中还可以看出, 橡胶态的储能模量平台也随 CuSO_4 含量的增加而升高. E' 的高低反映了聚合物刚性的强弱, 而聚合物刚性的强弱又与聚合物交联网络的密度相关. 分析表明, 随 CuSO_4 含量的增加, CuSO_4 与 NBR 之间的配位交联反应逐渐增强. 这也可从图 3 中随 CuSO_4 含量的增加 $\tan\delta$ 的峰值温度逐渐增大而峰高逐渐减小的现象得到证明.

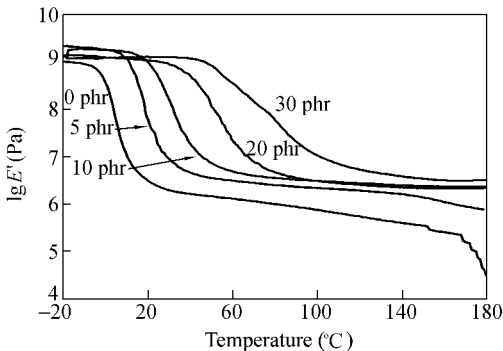


Fig. 2 The temperature dependence of storage modulus E' for pure NBR and coordinated NBR with different CuSO_4 contents

2.3 配位交联 NBR 的交联密度及玻璃化转变温度

配位交联 NBR 的交联密度通过平衡溶胀法测定并利用 Flory-Rhener 方程^[16] 计算而得. 具体操作如前所述^[14,15].

从表 2 的交联密度数据可以看出, 随 CuSO_4 含量的增加, 配位交联 CuSO_4/NBR 的交联密度逐渐增大. 这也直观地说明随 CuSO_4 含量的增加, CuSO_4 同 NBR 之间的配位交联程度增强.

本文通过 DSC 测定了配位交联 NBR 的玻璃化转变温度 (T_g), 如图 4 所示. 从图中可知, 随 CuSO_4 含量的增加, 配位交联 NBR 的 T_g 逐渐提高. 这是由于随着 CuSO_4 含量增加, 材料的交联密度增加, 交联点之间链段的分子量逐渐减小, 链段运动逐渐变得困难所致.

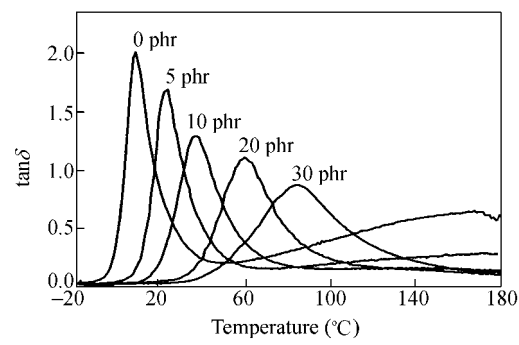


Fig. 3 The temperature dependence of $\tan\delta$ for pure NBR and coordinated NBR with different CuSO_4 contents

Table 2 The swelling properties of NBR materials (23 °C, 168 h)

Run	1	2	3	4	5
NBR (phr)	100	100	100	100	100
CuSO_4 salt (phr)	0	5	10	15	20
Dissolved ^a	✓	✓	✓	✓	✓
Dissolved ^b	✓	×	×	×	×
$\nu \times 10^4$ (mol/cm ³)	0	0.40	0.81	1.23	1.92

^a Before heat pressing ; ^b After heat pressing ; ν : Crosslink density

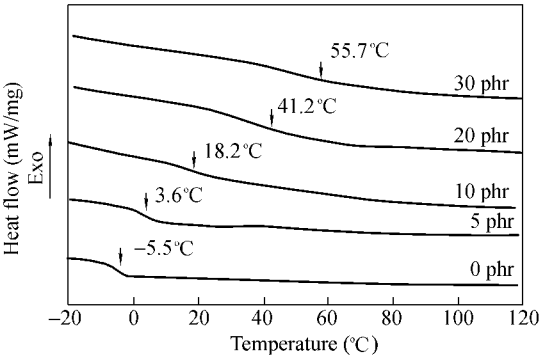


Fig. 4 The glass transition temperature for pure NBR and coordinated NBR with different CuSO_4 contents

2.4 力学性能分析

表 3 显示的是不同 CuSO_4 含量的配位交联 CuSO_4/NBR 的力学性能. 从表中可以看出, 与 CuSO_4 配位交联后, NBR 橡胶的拉伸性能发生了显著的变化, 随 CuSO_4 含量增加, 配位交联 NBR 的拉伸强度逐渐增大而断裂伸长率逐渐减小. 其对应的应力-应变曲线如图 5 所示.

从图 5 可见, 低 CuSO_4 含量时, 配位交联 NBR 呈现典型的橡胶力学行为, 随 CuSO_4 含量增加, 出现了一个明显的屈服点, 从而显示出韧性塑料的力学特性, 当 CuSO_4 含量再增加时, 配位交联 NBR 又呈现典型的脆性塑料的行为. 也就是说, 随

CuSO_4 含量的增加, 配位交联 NBR 的力学行为呈现从典型的橡胶型到韧性塑料型再到脆性塑料型转变的独有特性.

Table 3 Mechanical properties for pure NBR and coordinated NBR with different CuSO_4 contents

Run	1	2	3	4	5	6
NBR (phr)	100	100	100	100	100	100
CuSO_4 salt (phr)	0	5	10	15	20	30
Tensile strength (MPa)	1.9	15.9	28.0	31.7	38.0	45.2
Elongation at break (%)	1873	662	487	378	44	32

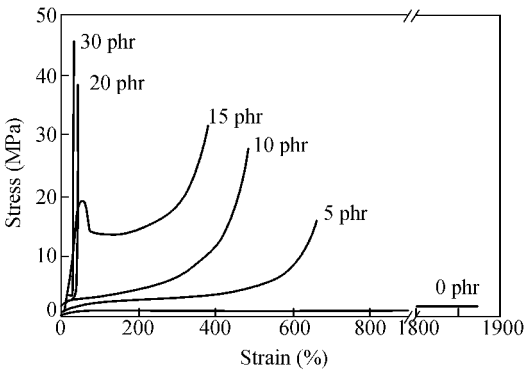


Fig. 5 The stress-strain curves for pure NBR and coordinated NBR with different CuSO_4 contents

2.5 热性能分析

另外, 考察了 CuSO_4 配位交联 NBR 后对 NBR 热性能的影响. 从热重分析曲线可以看出 (图 6), 配位交联 NBR 开始失重的温度是 260 °C, 而纯 NBR 开始失重的温度是 360 °C, 这就是说, CuSO_4 的加入在一定程度上降低了橡胶的热稳定性. 这主要是由于 CuSO_4 中的铜离子对聚合物分子链起了一定的催化降解作用. 不过, 在 260 °C 之前, 配位交联 NBR 及纯 NBR 的热稳定性差别很小, 而通常橡胶的应用都在 200 °C 以下, 所以, 尽管配位

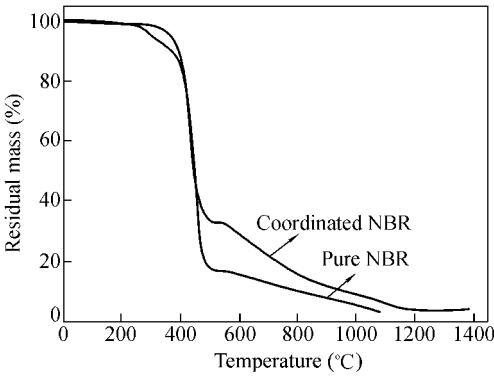


Fig. 6 The TGA curves for pure NBR and coordinated NBR with 10 phr CuSO_4

交联 NBR 的热稳定性较纯 NBR 差,但基本上不影响它的实际应用.

2.6 配位交联 NBR 的微观结构分析

从前面的分析可以看出,配位交联 NBR 显示出特殊而优异的力学性能,为了探究其具有该力学行为的原因,本文通过 SEM 及 X 射线能谱 (EDX) 对其微观结构进行了分析.图 7 是 CuSO_4 含量为 20 phr 时试样热压前后的断面形貌分析.从图中可以看出,热压前后均存在相分离结构.热压前, CuSO_4 颗粒暴露于聚合物基体中,二者界面

清晰,结合力较弱;而热压后, CuSO_4 颗粒被紧密包裹进聚合物基体,二者界面模糊,结合力较强.通过对热压前后的分散相和基体相进行 EDX 分析发现,热压前,经过混炼,分散相 CuSO_4 粒子所含有的元素中虽然存在少量的 C 元素,但主要仍是 Cu、O、S 3 种元素.热压后, CuSO_4 粒子被包裹进 NBR 基体中,分散相虽然仍以 Cu、O、S 3 种元素居多,但可以看出分散相中 C 元素的含量较热压前已明显增加,而基体相中 Cu、O、S 的含量也较热压前有一定的增加.如表 4 所示.

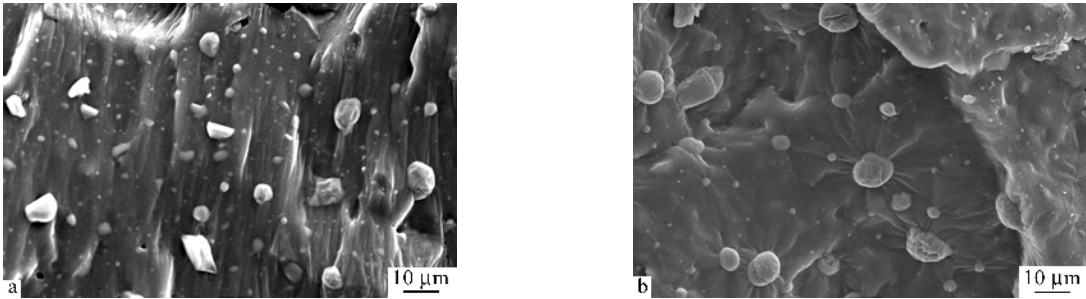


Fig. 7 The SEM micrographs for NBR compounds with 20 phr CuSO_4 content
a) CuSO_4 /NBR before heat pressing ; b) CuSO_4 /NBR after heat pressing

Table 4 The energy dispersive X-ray spectrum (EDX) analysis for both phases of CuSO_4 /NBR in SEM

Element	Dispersed	Matrix	Dispersed	Matrix
	phase ^a (wt%)	phase ^a (wt%)	phase ^b (wt%)	phase ^b (wt%)
C	2.85	75.25	9.82	56.24
O	29.24	7.57	31.07	13.49
S	19.32	5.12	17.22	6.47
Cu	48.59	8.06	41.88	13.20

^a Before heat pressing, ^b After heat pressing

从 SEM 及 EDX 的分析可以看出, CuSO_4 与 NBR 的配位交联反应主要发生在 CuSO_4 粒子的表面上,即原位配位; CuSO_4 被包裹进基体中进而与基体形成一种核-壳结构.在聚合物基体中, CuSO_4 不仅作为交联剂使用,而且还充当着补强填料的角色.这也正是配位交联 NBR 具有特殊而优异力学性能的真正原因.

本文主要考察了金属盐 CuSO_4 的含量对 CuSO_4 与 NBR 配位交联反应的影响.此外,金属盐

CuSO_4 粒子的粒度及其分散度也将是影响配位交联橡胶性能的一个非常重要的因素,有关的研究工作正在进行中.

综上所述,利用 XPS、DMA 及 DSC 等方法对配位交联 CuSO_4 /NBR 进行表征分析,发现随 CuSO_4 含量的增加, CuSO_4 与 NBR 二者之间的配位交联程度增强.通过平衡溶胀法所得的交联密度数据也直观地证实了这一点.从力学性能分析看出,随 CuSO_4 含量增加,配位交联 CuSO_4 /NBR 呈现从典型的橡胶到韧性塑料再到脆性塑料转变的特殊力学行为,具有很好的理论及实际应用价值.从热重分析看出,尽管配位交联 NBR 的热稳定性较纯 NBR 差,但基本上不影响它的实际应用.另外,运用 SEM 及 EDX 对配位交联 NBR 的断面形貌分析表明, CuSO_4 粒子在 NBR 基体中既承担交联剂又承担增强剂的功能,这种双重功效是配位交联 CuSO_4 /NBR 具有优异力学性能的真正原因.

REFERENCES

- 1 Shim J S, Asthana S, Omura N, Kennedy J P. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1998, 36(17) 2997 ~ 3012
- 2 Shim J S, Kennedy J P. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1999, 37(6) 815 ~ 824
- 3 Schönherr H, Wiyatno W, Pople J, Frank C W, Fuller G G, Gast A P, Waymouth R M. Macromolecules, 2002, 35(7) 2654 ~ 2666
- 4 Ibarra L, Alzoriz M. J Appl Polym Sci, 2002, 84(3) 605 ~ 615
- 5 Ibarra L, Alzoriz M. J Appl Polym Sci, 2003, 87(5) 805 ~ 813
- 6 Mandal U K. Polym Internat, 2000, 49(12) 1653 ~ 1657
- 7 Chino K, Ashiura M. Macromolecules, 2001, 34(26) 9201 ~ 9204
- 8 Riegel I C, Samios D, Petzholt C L, Eisenberg A. Polymer, 2003, 44(7) 2117 ~ 2128
- 9 Lysenko E A, Bronich T K, Slonkina E V, Eisenberg A, Kabanov V A, Kabanov A V. Macromolecules, 2002, 35(16) 6344 ~ 6350
- 10 Kato S I, Takagi K, Suzuki K, Kinoshita T, Yuki Y. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2004, 42(11) 2631 ~ 2639
- 11 Tang Jieyuan(唐洁渊), Zhang Wengong(章文贡). Acta Polym Sin(高分子学报), 2002, (4) 479 ~ 486
- 12 Wang Aiqin(王爱勤), Zhou Jinfang(周金芳), Yu Xianda(俞贤达). Acta Polym Sin(高分子学报), 2000, (6) 688 ~ 691
- 13 Li Hui(李慧), Wu Chifei(吴驰飞), Zhang Xiliang(张喜亮), Yuan Xiaofang(袁晓芳), Huang Jianfeng(黄剑峰), Shen Fei(沈飞), Xiao Fangyi(肖方一). Chinese patent(中国专利), 1583856. 2004-06-09
- 14 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
- 15 Shen F, Li H, Wu C F. J Polym Sci Part B Polym Phys, 2006, 44(2) 378 ~ 386
- 16 Flory P J, Rehner J. J Chem Phys, 1943, 11 512 ~ 515

EFFECT OF COPPER SULFATE CONTENT ON COORDINATION CROSSLINKING REACTION BETWEEN COPPER SULFATE AND ACRYLONITRILE-BUTADIENE RUBBER

YUAN Xiaofang, WU Guozhang, WU Chifei

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

Abstract A novel approach to *in situ* crosslinking of copper sulfate (CuSO_4)/acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) between nitrile groups ($-\text{CN}$) of NBR and copper ions (Cu^{2+}) of CuSO_4 was developed. The coordination crosslinking reaction is influenced by many factors, such as the temperature and the time of heat pressing, the $-\text{CN}$ content in NBR, the crystal water of metal salts, addition of the plasticizer and *etc.* The effect of the CuSO_4 content on the coordination crosslinking reaction was investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), equilibrium swelling method and tensile tests. The results show that the extent of coordination crosslinking reaction between CuSO_4 and NBR increases with the rise of CuSO_4 content. The coordination crosslinked NBR exhibits distinguishing mechanical behavior with increasing the CuSO_4 content, from a typical rubber to a ductile and finally to a brittle plastics. Moreover, the scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectrum (EDX) results suggested that the coordination crosslinking occurs on the surface of the CuSO_4 particles, and the CuSO_4 particles not only act as the crosslinking agents, but also the reinforcing inorganic filler in the matrix. These are the essential reasons why the coordination crosslinked CuSO_4 /NBR exhibits the special and excellent mechanical properties.

Key words Coordination reaction, Crosslinking, Acrylonitrile-butadiene rubber, Copper sulfate