

·研究简报·

NBR/CuSO₄ 混合物的非液相配位交联反应*

牟海艳 沈 飞 曹元一 袁晓芳 吴驰飞**

(华东理工大学材料科学与工程学院高分子合金实验室 上海 200237)

摘 要 采用示差扫描量热法(DSC),变温傅立叶转变红外光谱(FT-IR)和 X 射线光电子能谱(XPS)研究了丁腈橡胶/硫酸铜(NBR/CuSO₄)混合物的非液相(聚合物熔融态)配位交联反应. DSC 曲线上出现了多个放热峰,并随升温速率提高,峰值一致向高温方向移动. 结合 XPS 和 FT-IR 的分析表明 DSC 曲线上的第一个放热峰对应于混合物中发生的铜离子与腈基的非液相配位反应. 同时采用非等温法(Kissinger 法)及 Crane 方程计算了 NBR/CuSO₄ 混合物非液相配位交联反应的表现活化能和反应级数.

关键词 非液相配位反应, 反应动力学, 丁腈橡胶, 硫酸铜

橡胶材料的增强在现今科技研究中仍然吸引着众多的目光和兴趣. 尽管传统增强方法(硫磺硫化, 炭黑补强等)在工业界依然占据主导地位, 同时也不乏相当多的研究人员尝试用一些新的交联方法来制备新颖的橡胶材料, 如基于离子键交联的离子弹性体^[1], 基于氢键交联的热可逆橡胶^[2], 以及某些借助于物理缠结交联的热塑性弹性体等.

通过配位键形成的配位聚合物由于具有独特的结构和新颖的功能而日益为化学家和材料学家所重视^[3,4]. 同时, 配位键被认为是超分子领域最强的相互作用, 由配位键形成的超分子结构具有可控并且特殊的空间结构, 以及物理或者化学可逆性. 如能把配位键用于橡胶分子的新交联网络构筑则有可能在赋予橡胶材料良好性能的同时, 为橡胶的再生以及功能化提供一条可能的途径^[5].

在此前的研究^[6-11]中, 我们已经利用硫酸铜粒子填充丁腈橡胶的方法制备了具备配位交联能力的硫酸铜粒子/丁腈橡胶复合材料, 这类材料的交联方式与传统硫磺硫化有所区别. 因此, 对于硫酸铜粒子/丁腈橡胶混合物的配位交联反应的研究尤为必要. 本文通过确认硫酸铜粒子/丁腈橡胶混合物在升温过程中的配位反应, 研究了该混合物的非液相配位交联反应的动力学, 计算了该反应的表现活化能和反应级数.

1 实验原料与样品制备及表征

丁腈橡胶(NBR), 牌号 DN003, 日本瑞翁公司, 丙烯腈含量 50 wt%, 门尼黏度 77.5; 无水硫酸铜(AR, 上海科昌精细化学品公司). 将 100 份(质量份数) NBR 在双辊开炼机(XK-160, 上海橡胶机械制造厂)上塑炼, 分别加入 0、10、20、30 份 CuSO₄ (经过球磨处理, 平均粒径 5 μm), 混合均匀后, 薄通出片制备出一系列样品. 采用德国耐驰公司 PC200 型差示扫描量热仪测定其不同升温速率下 DSC 曲线. 取少量 NBR/CuSO₄ 混合物溶于二氯甲烷(CH₂Cl₂)中, 滴于载玻片上, 待溶剂挥发后, 采用德国 Bruker EQUINOX55 型红外光谱仪测试该薄膜. 选取硫酸铜含量为 30 份的 NBR/CuSO₄ 混炼样品在自动压力成型机(HPC-63, 上海西玛伟力橡塑机械有限公司)中分别于 120、170、190、200℃下, 热压 20 min 压制成片状样品. 采用 VG 公司的 ESCALab220i-XL 型 X 射线光电子能谱仪测试样品.

2 NBR/CuSO₄ 非液相配位交联反应

纯 NBR 和 NBR/CuSO₄ (CuSO₄ 含量为 10 phr) 样品 10 K/min 升温速率的 DSC 曲线如图 1 所示. 图中温度范围内, 在 270℃ 以下, 纯丁腈橡胶表现出较好的热稳定性, 而 NBR/CuSO₄ 样品的 DSC 曲线在 194、217 和 244℃ 3 处出现显著放热峰, 表明 NBR/CuSO₄ 样品在升温过程中发生了多个放热反应, $-\text{CN} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ 配位反应很可能是其中之一.

实验测试了 NBR/CuSO₄ (CuSO₄ 含量为 10

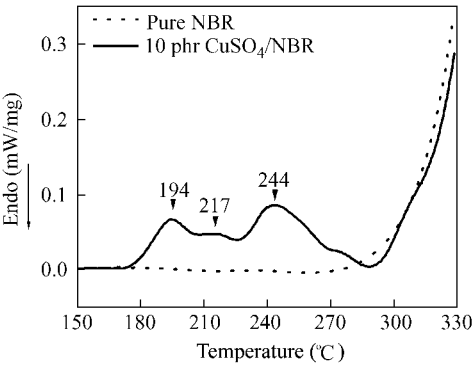


Fig. 1 DSC curves of NBR/CuSO₄ mixture (CuSO₄ content of 10 phr) and pure NBR obtained at heating rate of 10 K/min

phr)混合物的变温红外光谱,如图 2 所示. 2933、2860 和 1443 cm^{-1} 处分别为 CH_2 的反对称伸缩振动、对称伸缩振动与弯曲振动吸收峰,971 和 1300 cm^{-1} 为反式 =C-H 的振动吸收峰. 2237 cm^{-1} 处的强吸收峰对应于 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 的吸收振动. 随着温度升高这几个峰的位置和形状均没有变化,仅在强度上略有减弱,这可能是由于高温时红外受热辐射影响所致. 谱图中有两处谱峰形状发生了明显的改变. 一处为,较低温度时 3400 cm^{-1} 处附近出现的宽吸收峰随温度升高逐渐消失. 这个位置的吸收峰是由于 CuSO_4 潮解和 NBR 显极性吸收的水分所引起,随温度升高水分挥发,这一处的吸收峰消失. 另一处为,温度升高至 210 $^{\circ}\text{C}$ 以上时,在 1688 和 1660 cm^{-1} 出现较明显的吸收峰. 它们分别对应于 -C=N 和 -N=O 结构的振动吸收,这是由于高温下 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 发生断裂以及部分氧化所致^[12].

图 2 的红外光谱结果表明在 200 $^{\circ}\text{C}$ 以下体系中聚合物结构几乎没有发生改变,而图 1 的 DSC 结果却显示在 200 $^{\circ}\text{C}$ 以下样品中发生了放热反应 (DSC 曲线上出现了一个放热峰). 通过对体系可能发生的化学反应的分析,以及我们的前期工作^[11],这里推断,体系在加热过程中由于发生配位反应、形成 $\text{-CN}\rightarrow\text{Cu}^{2+}$ 配位键而放热;又由于本体系中形成的配位键属于较弱键,其对 -CN 的伸缩振动等分子振动的影响很小,极不易被红外光谱所探测,这一现象在我们之前的研究中也得到了验证 (只有在较高金属盐含量的样品中才能观察到较弱的红外吸收). 因此本文将采用灵敏度更高的表征手段 XPS 对体系中发生的配位反应进行确认,如图 3 所示.

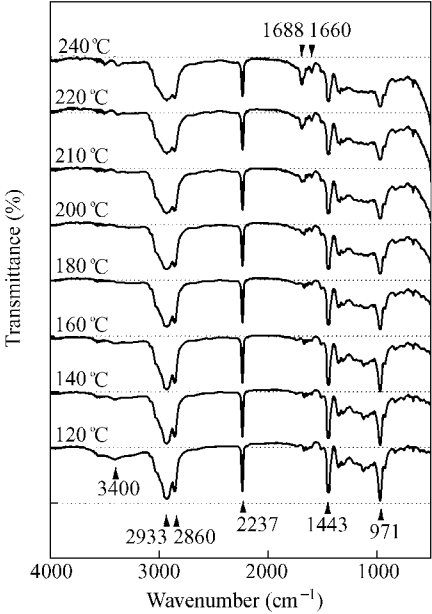


Fig. 2 FT-IR spectra of NBR/CuSO₄ mixture (CuSO₄ content of 10 phr) with the temperature increasing from 120 $^{\circ}\text{C}$ to 240 $^{\circ}\text{C}$

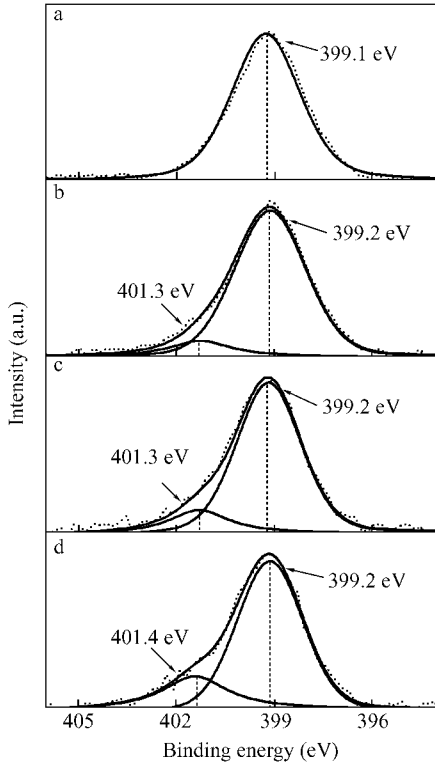


Fig. 3 N1s XPS spectra of NBR/CuSO₄ mixtures (CuSO₄ content of 30 phr) at different temperatures a) 120 $^{\circ}\text{C}$; b) 170 $^{\circ}\text{C}$; c) 190 $^{\circ}\text{C}$; d) 200 $^{\circ}\text{C}$

图 3 为分别在 120、170、190、200 $^{\circ}\text{C}$ 下热压 20 min 的 NBR/CuSO₄ 样品 (CuSO₄ 含量为 30 phr)

XPS 的 N1s 谱.在较低温度(120℃)时,NBR/CuSO₄ 的 N1s 谱在较低结合能 399.1 eV 处存在一个单峰,此峰与自由—CN 中 N 原子的化学位移相对应.温度升高到 170℃ 以上时,NBR/CuSO₄ 样品的 N1s 谱拟合图中在较高结合能 401.3 eV 处出现了一个明显肩峰,这个肩峰对应于“受限”—CN 中的 N 原子,应归属于体系中与 Cu²⁺ 配位的)—CN 的 N 原子.随着温度继续升高至 200℃ 范围内,肩峰的位置保持不变,面积逐渐增大,表明体系中与 Cu²⁺ 配位的—CN 比重在增大.由此可以获得 NBR/CuSO₄ 样品发生非液相配位交联反应的明显证据,结合前面的分析可以确认 DSC 曲线上第一个放热峰即对应于—CN 与 Cu²⁺ 的非液相配位交联放热反应.

3 NBR/CuSO₄ 非液相配位反应活化能计算

实验测试了 NBR/CuSO₄ 样品(CuSO₄ 含量分别为 10、20 和 30 phr)在不同升温速率下 DSC 曲线,其中 CuSO₄ 含量分别为 10 phr 的 NBR/CuSO₄ 样品的 DSC 曲线如图 4 所示.可以发现,随着升温速率提高,放热峰的峰值均向高温方向偏移. DSC 曲线上第一个放热峰峰顶温度如表 1 所示.前文已确定了这一峰对应于—CN 与 Cu²⁺ 的非液相配位交联放热反应,表中数据表明,在同一升温速率下,不同组成的共混物配位交联反应放热峰的位置基本一致.利用该反应的这些特点,本文采用非等温法(Kissinger 法^[13])(式 1)和 Crane 方程^[14](式 2)对—CN 与 Cu²⁺ 发生的非液相配位交联反应进行了研究,计算了其表观活化能与反应级数.

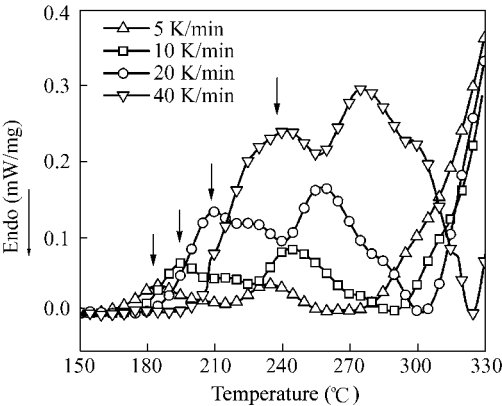


Fig. 4 DSC curves of NBR/CuSO₄ mixtures (CuSO₄ content of 10 phr) obtained at heating rate of 5, 10, 20 and 40 K/min, respectively

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

$$\frac{d(\ln\phi)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{nR} \tag{2}$$

其中 T_p 为 DSC 曲线峰顶温度, ϕ 为升温速率, E_a 为表观活化能, R 是气体常数.

Table 1 DSC curves' first peak temperatures, (T_p) of NBR/CuSO₄ mixture (CuSO₄ content of 10, 20, 30 phr) at heating rate (ϕ) of 5, 10, 20 and 40 K/min

ϕ (K/min)	T_p (K)		
	10 phr	20 phr	30 phr
5	458.15	452.65	458.45
10	469.15	466.85	469.15
20	484.15	479.15	484.05
40	499.65	494.35	501.15

以 $\ln(\phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图(如图 5 所示),所得直线斜率便是 $-E_a/R$. 以 $\ln\phi$ 对 $1/T_p$ 作图(如图 6 所示),结合所得直线斜率 $-E_a/(nR)$ 与 Kissinger

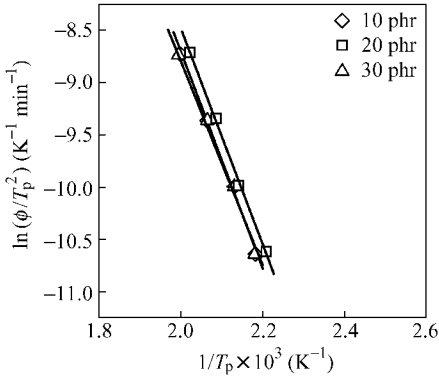
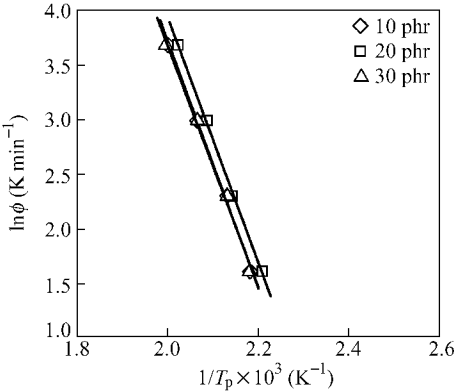


Fig. 5 Linear relationship between $\ln(\phi/T_p^2)$ and $1/T_p \times 10^3$ of NBR/CuSO₄ mixture (CuSO₄ content of 10, 20 and 30 phr)



6 Linear relationship between $\ln\phi$ and $1/T_p \times 10^3$ of NBR/CuSO₄ mixture (CuSO₄ content of 10,20 and 30 phr)

方程求出的 E_a ,便可计算出反应级数 n .由此我们计算出非液相配位交联反应的表现活化能 E_a 和非液相配位交联反应级数,结果如表 2 所示.随

Table 2 The apparent activation energy and reaction order of coordination reaction of NBR/CuSO₄ mixture

CuSO ₄ content (phr)	10	20	30
E_a (kJ/mol)	86.22	85.89	83.98
n	0.915	0.916	0.913

CuSO₄ 含量增加,非液相配位交联反应活化能略微减小. NBR/CuSO₄ 非液相配位交联反应级数约为 0.91,为一个准一级反应.

4 结论

本文对 NBR/CuSO₄ 非液相配位交联反应的发生进行了确认,证明了由于该反应放热引发了 DSC 曲线上的第一个放热峰,并计算出该反应的表现活化能和反应级数.

REFERENCES

1 Iarra L, Alzorriz M. J Appl Polym Sci, 2002, 84(33) 605 ~ 615

2 de Lucca Freitas L, Jacobi M M, Goncalves G, Reimund S. Macromolecules, 1998, 31(10) 3379 ~ 3382

3 Hoskins B F, Robson R. J Am Chem Soc, 1989, 111(6) 5962 ~ 5964

4 Fujita M, Washizu K O. J Am Chem Soc, 1994, 116(3) 1151 ~ 1152

5 Lü Yafei(吕亚非). J Func Polym(功能高分子学报), 2004, 17 307 ~ 317

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

7 Yuan Xiaofang(袁晓芳), Wu Guozhang(吴国章), Wu Chifei(吴驰飞). Chem J Chinese U(高等学校化学学报), 2006, 27(10) 1978 ~ 1981

8 Yuan Xiaofang(袁晓芳), Wu Guozhang(吴国章), Wu Chifei(吴驰飞). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (3) 272 ~ 277

9 Shen F, Li H, Wu C F. J Polym Sci Part B Polym Phys, 2006, 44 378 ~ 3386

10 Shen F, Yuan X F, Wu C F. J Polym Sci Part B Polym Phys, 2007, 45 41 ~ 51

11 Shen Fei(沈飞), Wu Chifei(吴驰飞). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (4) 361 ~ 365

12 Allcock H R, Lampe F W, Mark J E. Contemporary Polymer Chemistry. 3nd ed. Translated by Zhang Qijin, Dong Yanming, Zong Huijuan. Beijing : Chemistry Press, 2006. 166

13 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

14 Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H. J Polym Sci Part B Polym Lett, 1973, 11(8) 533 ~ 540

STUDY ON THE NON-LIQUID-PHASE COORDINATION CROSSLINKING REACTION OF ACRYLONITRILE-BUTADIENE RUBBER/COPPER SULFATE COMPOSITES

MOU Haiyan, SHEN Fei, CAO Yuanyi, YUAN Xiaofang, WU Chifei

(Polymer Alloy Laboratory, School of Materials Science and Engineering,

East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The non-liquid-phase coordination crosslinking reaction of acrylonitrile-butadiene rubber/copper sulfate (NBR/CuSO₄) mixture was investigated by differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The NBR/CuSO₄ mixture specimens for DSC and FT-IR were prepared in an open two-roll mill at room temperature by blending NBR (100 phr) and CuSO₄ powders (10, 20 and 30 phr, respectively). Specimens for XPS test were prepared by molding NBR/CuSO₄ mixtures at 120, 170, 190 and 200°C for 20 min. DSC results showed that pure NBR was thermostable and inert between 150°C and 270°C, while the curves of NBR/CuSO₄ mixtures presented three thermo positive peaks in the temperature range from 150°C to 330°C. FT-IR spectrometry indicated that the polymer structure of the specimens maintained without noticeable alteration at temperatures below 200°C. It means there were no oxidations or other exothermal reactions except for the probable coordination reaction between —CN and Cu²⁺. N1s XPS spectrum of NBR/CuSO₄ mixtures only displayed a single peak with a binding energy of 399.1 eV belonging to free —CN at lower temperature (120°C), while fitting N1s spectrum gave two secondary peaks at 399.2 eV and 401.3 eV at the test temperature of 170°C, 190°C and 200°C, and the latter was attributed to coordinated —CN. It bore out that the coordination reaction of —CN and Cu²⁺ carried out well and truly. Moreover, it was confirmed that the first thermo positive peak of DSC was attributed to the coordination crosslinking reaction of —CN and Cu²⁺ in the non-liquid-phase mixture. The apparent activation energy and reaction order of the non-liquid-phase coordination crosslinking reaction were evaluated by Kissinger method and Crane equation. With CuSO₄ content of 10, 20 and 30 phr the results of apparent activation energy were 86.22, 85.89 and 83.98 kJ/mol, and the reaction orders were around 0.9.

Keywords Non-liquid-phase coordination reaction, Reaction dynamics, NBR, CuSO₄