

原位硫黄改性橡胶技术制备宽温域 阻尼聚合物梯度材料

王 松¹, 刘庆生², 王益庆^{2*}, 王 雅², 张立群²

(1. 中国石油东北炼化工程有限公司 吉林设计院, 吉林市 132002; 2. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

摘要:通过控制化学反应迁移和硫黄浓度扩散在橡胶基体中形成硫黄分布梯度, 制备宽温域阻尼聚合物梯度材料。试验结果表明:所制备的 SBR 梯度材料玻璃化温度(T_g)转变范围在 100 ℃ 以上, 半峰宽为 69.44 ℃; NBR 梯度材料的 T_g 转变范围在 120 ℃ 以上, 半峰宽为 59.4 ℃。

关键词:梯度聚合物; SBR; NBR; 原位硫黄改性; 硫化; 宽温域; 阻尼

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ333.1; TQ333.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2011)12-0729-05

橡胶阻尼材料已经越来越广泛地应用于吸波、低频减震等多种领域, 如航天、汽车、交通等各产业^[1]。均一聚合物的有效阻尼温域只有 20~30 ℃, 而实际应用中阻尼材料的有效阻尼温域需要达到 60~80 ℃, 因此均一聚合物的有效阻尼温域相对狭窄, 不能满足工业生产的需要^[2-3]。目前主要有两种方法扩宽阻尼温域:一种是采用共混(橡胶与橡胶、橡胶与塑料、橡胶与纤维)、共聚(接枝、嵌段)、互穿网络等;另一种是制备一种具有不同分子结构的聚合物, 这种聚合物有很多分子链段运动单元, 因此可以扩宽阻尼温域。如果一种聚合物在结构上呈梯度变化, 就能增加分子链的种类, 进而可以扩宽聚合物的阻尼温域^[4-5]。硫黄作为交联剂用于交联橡胶已有很长的历史。在橡胶的交联过程中, 硫黄使橡胶分子链形成交联, 并形成环状硫化物^[6-7], 大大提高了分子链的刚性, 使材料的阻尼温度大幅升高。如果通过控制交联和改性反应来制备一种硫黄在体系中呈梯度变化, 将形成阻尼性能梯度变化的材料。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50603002);北京市科技新星计划资助项目(2007B019);北京市教委重点学科建设基金资助项目(JD100100640)

作者简介:王松(1967—), 女, 吉林人, 中国石油东北炼化工程有限公司工程师, 学士, 主要从事工程测算和材料评估工作。

本工作正是基于这一思路, 利用硫黄的浓度扩散和化学反应扩散形成硫元素沿厚度方向呈梯度分布来制备宽温域的阻尼聚合物梯度材料, 并推广到不同胶种。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR, 牌号 1502, 中国石油吉林石化公司产品; NBR, 牌号 220S, 丙烯腈质量分数为 0.41, 日本 JSR 公司产品; 不溶性硫黄, 洛阳三瑞实业有限公司产品; 氧化镁和促进剂, 北京化学试剂公司产品。

1.2 材料制备

1.2.1 SBR 梯度材料

试样采用双层压法制备:一层含硫黄, 厚度为 0.25 mm, 称为有硫层;另一层不含硫黄, 厚度为 0.75 mm, 称为无硫层。将有硫层和无硫层叠压在一起, 试样的结构示意图如图 1 所示。硫黄可以在硫化过程中从有硫层迁移到无硫层。硫黄的浓度迁移和化学反应迁移引起硫黄沿厚度方向(方

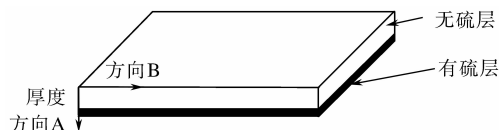


图 1 试样结构示意图

* 通信联系人

向 A)呈梯度分布。

有硫层配方为: SBR 100, 氧化镁 5, 防老剂 4010NA 2, 不溶性硫黄 40, 促进剂 DM 3, 促进剂 D 1.5。

无硫层配方中不添加硫黄, 其他均同有硫层配方。

将 SBR 在广东湛江机械厂 $\Phi 160\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 开炼机上塑炼, 辊温低于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 加入小料, 混炼 5 min, 分别压成预定厚度的混炼胶片, 然后将两层胶片叠压在一起, 装入模具, 在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa} \times 15\text{ min}$ 的条件下预压定型成 1 mm 的胶片, 然后在烘箱中硫化, 硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 4\text{ h}$ 。

1.2.2 不同硫黄用量的均质 SBR 硫化胶

采用制备 SBR 梯度材料的配方, 但硫黄用量为变量(5, 10, 20, 30 和 40 份), 硫化条件不变。

1.2.3 NBR 梯度材料

除胶种选用 NBR 外, 梯度材料的制备配方和工艺条件均同 SBR 梯度材料的制备。

1.2.4 不同硫黄用量的均质 NBR 硫化胶

采用制备 NBR 梯度材料的配方, 但硫黄用量为变量(5, 10, 20, 30 和 40 份), 硫化条件不变。

1.3 测试分析

1.3.1 动态力学性能

采用美国流变科学测试仪器公司 DMTA IV 型动态热力学分析仪(DTMA)进行分析。SBR 弹性模量和动态粘弹性的测试条件为: 拉伸模式, 温度范围 $-100 \sim +170\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 频率 1 Hz , 应变 0.01% ; NBR 动态粘弹性的测试条件为: 拉伸模式, 温度范围 $-50 \sim +250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 频率 1 Hz , 应变 0.1% 。

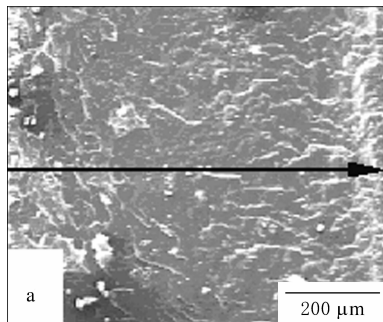
1.3.2 环境扫描电子显微镜(ESEM)分析

试样经冷冻迅速折断, 在断裂面上镀金。采用美国 FEI 公司 XL-30 型场发射 ESEM, 结合能量色散谱仪(EDS)分析来定量观察硫元素沿厚度方向的分布。

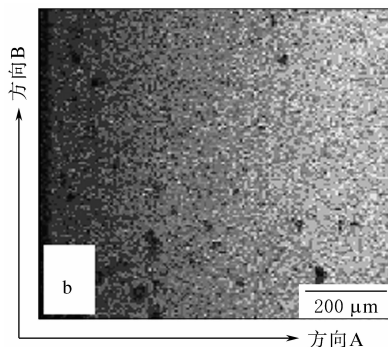
2 结果与讨论

2.1 SBR 梯度材料

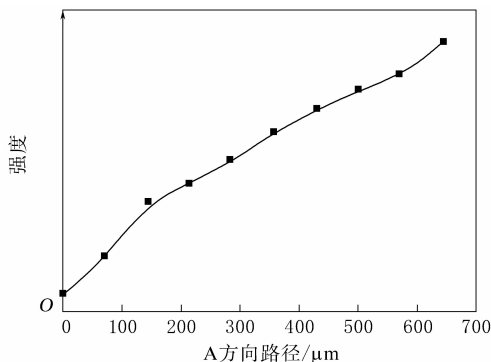
SBR 梯度材料断面的 ESEM 照片及硫黄在 A 和 B 方向分布的 EDS 曲线如图 2 所示。



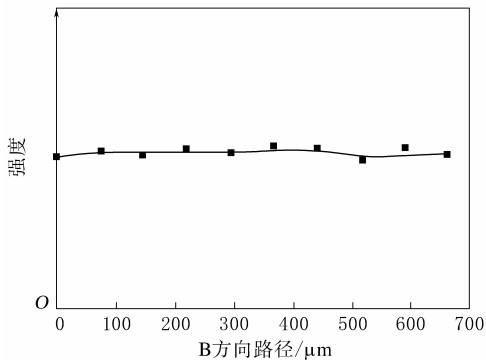
(a) SEM 断面观察



(b) 硫元素面分布



(c) 厚度方向硫元素线分布



(d) 平面方向硫元素线分布

图2 SBR 梯度材料断面的 ESEM 照片及硫黄在 A 和 B 方向分布的 EDS 曲线

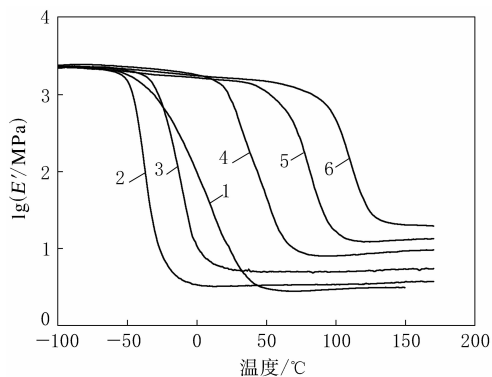
通过 ESEM 对试样的脆断面进行分析,如图 2(a)所示方向,断面左面裂纹较多,右面光滑。一般材料发生韧性断裂时有较大的形变,且形变在沿预应力方向的平面是不均匀的。试样断面粗糙,显示出很多裂纹,说明材料的左面发生了韧性断裂。而材料发生脆性断裂时,断裂前的形变是均匀的,只是断裂的裂缝迅速贯穿垂直于预应力方向的平面,试样不表现明显的推迟形变,断裂面光滑,说明材料的右面发生了脆性断裂。由此可以看出,该材料断面具有脆性和韧性的特点,说明材料沿厚度方向具有由韧到脆的转变。

图 2(b)所示为试样沿断裂面方向硫元素面扫描能谱,白亮点的强弱代表硫元素的多少,因此可以定性说明硫元素在特定区域内的分布。从图中可以看出,沿方向 A 颜色由暗到亮,表明硫含量沿厚度方向逐渐增大;而沿方向 B 颜色基本保持不变,说明硫含量沿平行于试样平面方向基本保持不变。

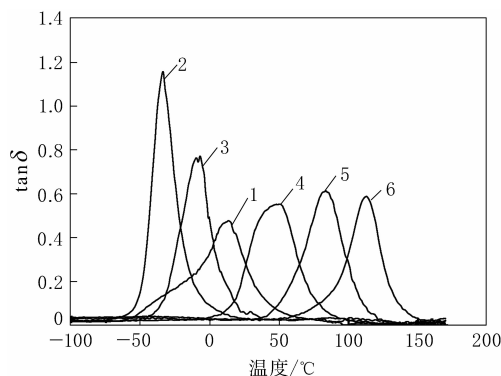
图 2(c)和(d)所示为试样沿断裂面方向硫元素线扫描能谱。分别沿箭头 A 和 B 方向对硫元素所发射的能谱进行线扫描,从图中可以定量看出硫元素含量沿厚度方向逐渐增大,而沿平行于试样平面方向硫元素含量的比例基本不变。由于硫化时间足够长,体系内没有游离的硫黄,大部分硫黄对橡胶分子链进行了改性。因此,在体系中不同硫黄的用量表明了不同硫黄对橡胶分子链的改性程度,从图 2(d)可以看出所制备的试样是一种具有不同硫黄改性程度的梯度聚合物材料。

为了更好地研究硫黄对橡胶分子链的改性和阐述梯度材料结构与性能的关系,需要考察梯度材料和不同用量硫黄改性橡胶的储能模量(E')和损耗因子($\tan\delta$)。

SBR 梯度材料和含不同用量硫黄的 SBR 硫化胶的 DTMA 曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出,材料在经历玻璃化温度(T_g)转变时 E' 会明显减小。对于以上所有试样,在 T_g 以下(即玻璃态)时的 E' 大体相同;而在 T_g 以上(即橡胶态)时, E' 随着硫黄用量的增大而增大。根据传统的弹性体理论, E' 的大小主要依赖于交联密度,而与硫黄对橡胶分子链的改性关联较小,可以得出结论:随着硫黄改性程度的增大,交联密度增大。有



(a) $\lg E'$ -温度曲线



(b) $\tan\delta$ -温度曲线

1—SBR 梯度材料。硫黄用量/份:2—5;3—10;
4—20;5—30;6—40。

图 3 SBR 梯度材料和含不同用量硫黄的 SBR 硫化胶的 DTMA 曲线

趣的是,本试验观察到梯度材料的 E' 最小。分析原因认为,未反应的硫黄从有硫层迁移到无硫层,而有硫层发生硫化返原时没有剩余的硫黄产生交联键进行补充,因此打破了未反应的硫黄形成交联和硫黄从交联键向硫环化合物转变的平衡。梯度材料的硫化返原程度比其他常规硫化橡胶严重,梯度材料总的交联密度较小,因此梯度材料的 E' 比其他试样小。

从图 3(a)可以看出,梯度材料的 T_g 转变范围为 $-50 \sim +50\text{ }^{\circ}\text{C}$,要比其他试样更宽。从图 3(b)可以看出,随着硫黄用量的增大,SBR 的硬度和 T_g 增大, $\tan\delta$ 峰值有所下降。硫黄用量小于 20 份时,随着硫黄用量的增大,SBR 的 $\tan\delta$ 峰逐渐变宽。当硫黄用量大于 20 份时,随着硫黄用量的增大,SBR 的 $\tan\delta$ 峰逐渐变窄。而梯度材料的半峰宽约为 $69\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。与均一材料相比,梯度材料具有较低的 $\tan\delta$ 和较宽的阻尼温域。

SBR 梯度材料和含不同用量硫黄的 SBR 硫化胶的 DTMA 数据如表 1 所示。

表 1 SBR 梯度材料和含不同用量硫黄的 SBR 硫化胶的 DTMA 数据

项 目	梯度材料	硫化胶中硫黄用量/份				
		5	10	20	30	40
峰位置/℃	22.7	-33.46	-7.22	50.54	84.15	113.43
半峰宽/℃	69.44	18.28	25.40	38.99	31.68	26.14
峰高	0.328	1.176	0.785	0.555	0.616	0.589
峰面积	25.69	27.65	26.35	26.74	27.11	25.57

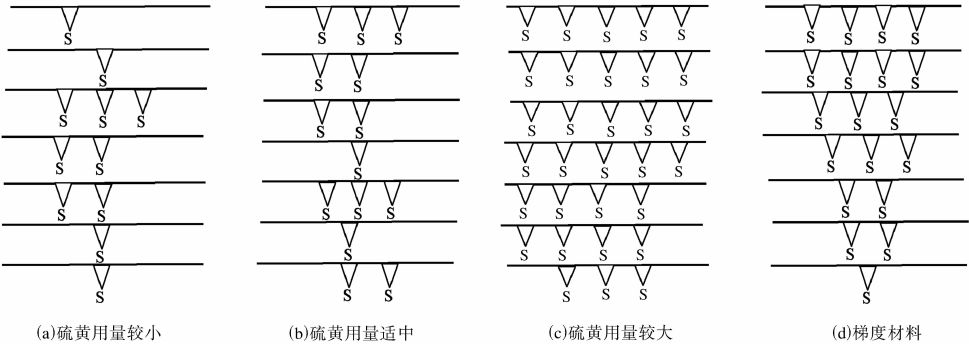


图 4 不同用量硫黄改性的橡胶分子链结构示意图

链的种类和刚性逐渐增大,导致阻尼值的 $\tan\delta$ 峰值减小,阻尼温域变宽。当硫黄用量较大(超过 20 份)时,由于分子链的反应活性点数量有限,大部分橡胶分子链已完全被改性,因此分子链的种类反而随着改性程度的增大而逐渐减少。从图 4(d)可以看出,梯度材料的硫元素沿厚度方向呈梯度分布,因此梯度材料含有较宽分布硫黄改性的橡胶分子链,进而具有较宽的阻尼温域。

2.2 梯度材料的形成机理

在硫化反应刚开始时,由于有硫层和无硫层存在硫黄浓度的差异,因此硫黄可以通过浓度扩散从有硫层迁移到无硫层^[8]。如果没有其他反应发生,在足够长的时间内,硫黄最终会在体系中扩散均匀。然而,在硫化反应过程中,硫黄对橡胶交联的同时还对橡胶分子链进行改性。硫黄用量越大,硫化反应的速度越快,体系中的硫黄量消耗越快,因此沿厚度方向交联和硫黄的改性程度有所不同。另外,交联和改性反应的硫黄消耗对梯度材料的形成影响复杂。比如,虽然化学反应迁移可以促进硫黄从有硫层迁移到无硫层,然而化学反应提高了橡胶基体对硫黄的溶解度,导致梯度

从表 1 可以看出,各试样的峰面积基本相同,C. L. Qin 等^[4]也得出了类似的结果。这是由于尽管不同硫黄改性的分子链种类分布很宽,但是总的阻尼单元数量是相同的。不同用量硫黄改性的橡胶分子链结构(主要是硫环化合物)示意如图 4 所示。

从图 4(a)可以看出,当硫黄用量较小时,改性程度较低,分子链的种类较少。从图 4(b)可以看出,随着硫黄用量的增大,改性程度增大,分子

材料中硫黄浓度分布的改变,限制了由于硫黄浓度差和化学反应引起的硫黄迁移,因此很多因素都可能影响聚合物梯度材料的制备。

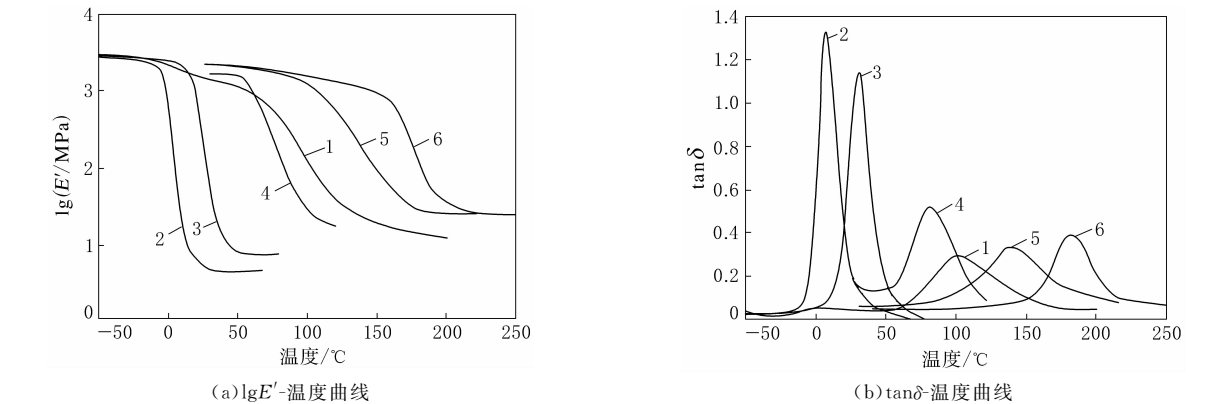
2.3 NBR 梯度材料

在通用橡胶中 NBR 的阻尼系数较大,是用于制备宽温域阻尼的理想材料。NBR 梯度材料和含不同用量硫黄的 NBR 硫化胶的 DTMA 曲线和数据分别如图 5 和表 2 所示。

从图 5 和表 2 可以看出,NBR 梯度材料的 T_g 转变范围在 120 ℃ 以上,半峰宽为 59.4 ℃。由此说明通过原位硫黄改性橡胶技术形成硫黄梯度扩散可以制备出不同胶种的聚合物梯度材料。

3 结论

- (1)通过原位硫黄改性橡胶技术形成硫黄梯度扩散制备了宽温域阻尼聚合物梯度材料。所制备的 SBR 梯度材料 T_g 转变范围在 100 ℃ 以上,半峰宽为 69.44 ℃。
- (2)机理研究表明,硫黄的浓度扩散和化学反应扩散促进形成了梯度分布,工艺参数,如有硫层和无硫层厚度的设计等对梯度材料制备有影响。
- (3)采用相同制备工艺和方法,推广到 NBR



注同图 3。
图 5 NBR 梯度材料和含不同用量硫黄的 NBR 硫化胶的 DTMA 曲线

表 2 NBR 梯度材料和含不同用量硫黄的 NBR 硫化胶的 DTMA 数据						
项 目	梯度材料	硫化胶中硫黄用量/份				
		5	10	20	30	40
峰位置/ $^{\circ}\text{C}$	100.8	9.1	31.3	80.1	140.2	182.1
半峰宽/ $^{\circ}\text{C}$	59.4	15.2	17.6	36.4	48.0	33.3
峰高	0.29	1.32	1.13	0.52	0.32	0.38
峰面积	23.1	24.4	24.0	23.6	23.7	22.9

体系,所制备的 NBR 梯度材料的 T_g 转变范围在 120 $^{\circ}\text{C}$ 以上,半峰宽为 59.4 $^{\circ}\text{C}$

参考文献:

[1] Finegan I C, Gibson R F. Recent Research on Enhancement of Damping in Polymer Composites[J]. Composite Structures, 1999, 44(2-3): 89-98.

[2] Sperling L H, Fay J J. Factors which Affect the Glass Transition and Damping Capability of Polymers[J]. Polymers for Advanced Technologies, 1991, 2(1): 49-56.

[3] Hu R, Dimonie V L, Elasser M S, et al. Multicomponent Latex IPN Materials; 2. Damping and Mechanical Behavior[J]. Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, 1997, 35(10): 1501-1514.

[4] Qin C L, Cai W M, Cai J, et al. Damping Properties and Morphology of Polyurethane/Vinyl Ester Resin Interpenetrating Polymer Network [J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 85(2-3): 402-409.

[5] Lipatov Y S, Karabanova L V. Gradient Interpenetrating Polymer Networks[J]. Journal of Materials Science, 1995, 30(4): 2475.

[6] Numaziri S. Studies of Hard Rubber Reactions. VI. Liberation of So-called Free Sulfur and Changes in the Acetone Extract of Vulcanized Rubber by Repeated Extraction and Heating [J]. Rubber Chemistry & Technology, 1940, 13(3): 598.

[7] Kuaminskii A S, Borkova L V. Vulcanization of Hard Rubber [J]. Rubber Chemistry & Technology, 1959, 32(1): 195.

[8] Paul D R, Bucknall C B. Polymer Blend[M]. New York: John Wiley & Sons, 1999.

收稿日期: 2011-06-03

Preparation of Gradient Polymer with Wide Damping Temperature Range by In-situ Sulfur Modification

WANG SONG¹, LIU Qing-sheng², WANG Yi-qing², WANG Ya², ZHANG Li-qun²

(1. Jilin Design Institute, Northeast Refining & Chemical Engineering Co. Ltd, Petro China, Jilin 132002, China; 2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: By controlling the migration of chemical reaction and diffusion of sulfur concentration in the rubber matrix to form sulfur distribution gradient, gradient polymer with wide damping temperature range was prepared. The results showed that, the glass transition range of SBR gradient polymer was over 100 $^{\circ}\text{C}$, and the peak width at half height was 69.44 $^{\circ}\text{C}$; the glass transition range of NBR gradient polymer was over 120 $^{\circ}\text{C}$, and the half width was 59.4 $^{\circ}\text{C}$.

Key words: gradient polymer; SBR; NBR; in-situ sulfur modification; vulcanization; wide temperature range; damping