

核磁共振法研究橡胶中的反增塑现象

沈双双¹, 吕晓茵², 张立群^{1,2,3}, 王益庆^{1,2,3*}

(1. 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; 2. 北京化工大学 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029; 3. 北京化工大学 碳纤维及功能高分子材料教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 通过向促进剂 TMTD 硫化的丁苯橡胶(SBR)中加入不同种类和用量的小分子溶剂来模拟有增塑剂的硫化胶, 采用核磁共振法测定溶胀后 SBR 硫化胶的交联密度和横向弛豫时间。结果表明: 核磁共振法测得的交联密度与橡胶实际交联密度结果不一致, 当试样中含有增塑剂等小分子时, 测试前应进行抽提处理; 随着小分子溶剂用量的增大, 分子运动能力先增大后减小, 出现了反增塑现象, 并存在固定的反增塑转变点。

关键词: 核磁共振法; 交联密度; 反增塑; 分子运动能力; 橡胶

中图分类号: TH834; TQ333.1

文献标志码: B

文章编号: 1000-890X(2012)03-0184-03

橡胶的交联网络是其各种宏观物理性能的基础^[1-6], 交联网络内部的分子链运动情况是解释各种宏观性能的根本。传统的交联网络测试方法测试周期长, 影响因素复杂, 误差大^[7-11]。

核磁共振谱技术是将核磁共振现象应用于分子结构测定的一项技术。研究人员经过长期研究, 通过设定物理模型, 找到了核磁共振参数同硫化胶交联密度之间的定量关系, 为采用核磁共振谱技术测量硫化胶交联密度提供了理论依据^[12]。W. Kuhn^[13]利用核磁共振谱研究了硫化胶的网络结构和交联密度, 得出核磁共振法测定的交联密度与传统方法测定的交联密度趋于一致, 并建立了核磁共振弛豫参数和硫化胶结构之间的关系, 为核磁共振交联密度仪的设计提供了理论基础。赵菲等^[14]采用核磁共振法研究了促进剂及硫黄用量对硫黄硫化天然橡胶交联网络结构的影响。黎明等^[15]用核磁共振法研究了聚丙烯酰胺-丙烯酸水凝胶交联网络和聚苯乙烯氯仿浓溶

液中高分子链的运动。由此可见, 核磁共振交联密度仪在简单体系研究方面表现出良好的应用前景。

鉴于橡胶制品一般都使用增塑剂, 本研究通过向促进剂 TMTD 硫化的丁苯橡胶(SBR)中加入不同种类和用量的小分子溶剂来模拟有增塑剂的硫化胶, 用核磁共振法测定溶胀后试样的交联密度和横向弛豫时间。

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。

1.2 试验配方

SBR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 促进剂 TMTD 2。

1.3 试样制备

将 SBR 置于 $\Phi 160 \times 32$ 型开炼机(广东湛江橡塑机械厂生产)上薄通, 加入氧化锌和硬脂酸, 然后加入促进剂 TMTD, 通过强烈的剪切作用使胶料及配合剂混合均匀, 并打三角包, 之后将压延薄片从旋转的辊筒上拉出, 裁片, 制样。

试样在 25 t 电热平板硫化机(上海橡胶机械制造厂生产)上硫化, 硫化条件为 150 °C/15 MPa $\times$ 1 h。

1.4 性能测试

采用美国 IIC 公司生产的核磁共振交联密度

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资助项目(BHJG2008003); 国家“863”计划资助项目(2009AA03Z338); 北京市自然科学基金资助项目(8092015)

作者简介: 沈双双(1984—), 女, 河北河间人, 现为连云港汉高华威电子有限公司研发工程师, 硕士, 主要从事环氧树脂塑料的研究。

* 通信联系人

仪测试用不同品种和用量的溶剂溶胀的 SBR 硫化胶交联密度和横向弛豫时间。首先称取 2~3 g 硫化胶,置于称量瓶中,按照预设定量加入溶剂,并用真空酯将瓶口密封。室温下静置约 36 h。测试前将待测试样迅速取出称质量,并剪成长度为 0.8~1 cm 的小颗粒放入单端封端的测试管中,尽量使其填充密实,用塑料塞塞好瓶口,预热 0.5 min 即可开始测试。测试前输入橡胶品种,试验温度定为 50 ℃,扫描时间定为 10 ms,设定测试过程中的 64 个点,每个点扫描 2 次,重复 2 遍。

2 结果与讨论

2.1 交联密度

采用核磁共振交联密度仪测得的甲苯和正庚烷溶胀 SBR 硫化胶交联密度随体积溶胀度的变化曲线如图 1 所示。

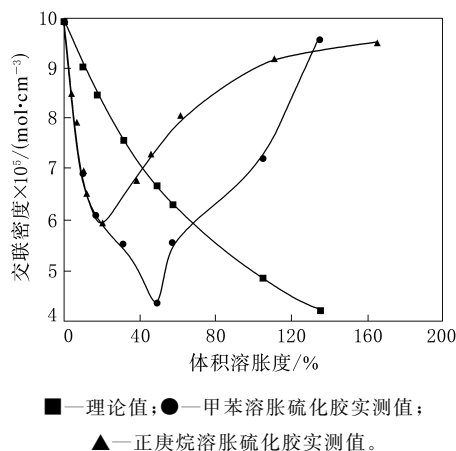


图 1 SBR 硫化胶交联密度随体积溶胀度的变化曲线

从图 1 可以看出,甲苯溶胀 SBR 硫化胶的交联密度随着体积溶胀度的增大先减小后增大,且与只考虑溶剂对交联网络的简单稀释作用得到的理论交联密度存在较大差异。实测交联密度在硫化胶溶胀前期比理论交联密度小,说明溶剂进入大分子网链之间不仅具有稀释作用,还有一定的增塑作用。在体积溶胀度超过 50% 后,实测交联密度开始增大,出现了反常现象。

图 1 中正庚烷溶胀 SBR 硫化胶交联密度随体积溶胀度的变化曲线也出现了类似现象,再次证明了溶剂进入橡胶网络分子之间,增大了橡胶

分子间的距离,起到了增塑作用。此外,在体积溶胀度小于 20% 时,甲苯和正庚烷溶胀 SBR 硫化胶实测交联密度随体积溶胀度的变化曲线重合,甲苯和正庚烷的增塑效果相同,但后期出现了较大差异,且均出现反常现象。

2.2 分子运动能力

核磁共振谱测试交联密度的总体设计思路是通过橡胶分子运动能力来反映交联密度,其基本依据为限制分子链运动的主要因素是交联点,交联密度越大,分子运动能力越小。由于有机溶剂、增塑剂和橡胶分子片段等小分子与大分子交联网络的运动能力不在一个数量级上,因此可以分离大分子和小分子的运动,从而获得有小分子存在情况下的橡胶交联密度。

通过对甲苯和正庚烷溶胀 SBR 硫化胶交联密度的测试发现,忽略溶剂等小分子对大分子链运动能力的影响是不合适的。本试验中,分子运动能力的降低不再只是交联点的限制作用,还有小分子的增塑作用,此外在溶胀程度较大的情况下,还存在橡胶网络伸张作用的影响,分子链伸直,运动能力降低。甲苯和正庚烷溶胀 SBR 硫化胶横向弛豫时间随体积溶胀度的变化曲线如图 2 所示。

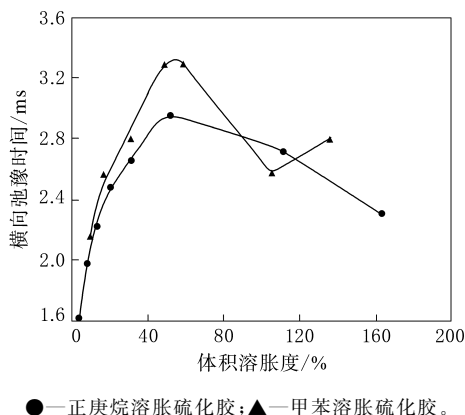


图 2 甲苯和正庚烷溶胀 SBR 硫化胶横向弛豫时间随体积溶胀度的变化曲线

从图 2 可以看出,随着甲苯和正庚烷溶剂用量(体积溶胀度)的增大,SBR 硫化胶的横向弛豫时间先呈现增大趋势,当体积溶胀度达到 60% 时,横向弛豫时间达到最高点,此后逐渐减小。说明前期溶剂的进入促进了网链运动,但随着溶剂

的持续进入,网链开始受力,运动能力下降,出现反增塑现象。由于橡胶网络张紧所需的溶胀度是一定的,因此存在固定的反增塑点。

综上所述,采用核磁共振法测试有小分子存在的橡胶体系的交联密度时,要注意小分子对橡胶交联网络的多重作用,用核磁共振交联密度仪测试含有油等增塑剂的橡胶试样时应进行抽提处理。

3 结论

(1)采用现有核磁共振交联密度仪拟合得到的橡胶交联密度并不一定是实际的交联密度,尤其是试样中含有增塑剂等小分子时,建议测试前做抽提处理。

(2)采用核磁共振法可表征有机溶剂等小分子对硫化胶分子运动能力的影响,试验结果表明,少量溶剂可促进大分子链运动,当溶剂用量超过反增塑点后橡胶交联网络张紧,分子链被伸张,运动能力逐渐丧失。

参考文献:

- [1] Flory P J, Shaffer M C. Dependence of Elastic Properties of Vulcanized Rubber[J]. Journal of Polymer Science, 1949(4): 225-240.
- [2] Ninan K N. Function Distribution and Crosslink Density of Hydroxyl-terminated Polybutadiene[J]. Polymer International, 1993, 42(3): 255.
- [3] Wang Q G, Wang T L. Effect of Crosslink Density on some Properties of Electron Beam-irradiated Styrene-Butadiene Rubber[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2009, 78(11): 1001-1005.

- [4] Kumo A J Dijkhuis. The Relationship between Crosslink System, Network Structure and Material Properties of Carbon Black Reinforced EPDM[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(11): 3302-3312.
- [5] Soh M S, Adrian U J Yap. Influence of Curing Modes on Crosslink Density in Polymer Structure[J]. Journal of Dentistry, 2004, 32(4): 321-326.
- [6] Harismendy R Miner. Strain Rate and Temperature Effects on the Mechanical Behaviour of Epoxy Mixtures with Different Crosslink Densities[J]. Polymer, 1997, 38(22): 5573-5577.
- [7] 贾颖华. 橡胶硫黄硫化交联密度表征方法研究及应用[D]. 北京:北京化工大学, 2010.
- [8] 王作龄. 橡胶的交联密度与测定方法[J]. 世界橡胶工业, 1998, 25(4): 41-46.
- [9] 程伟, 孙社营. 橡胶交联结构表征的研究进展[J]. 材料开发与应用, 2007(1): 48-51.
- [10] 唐颂超. 标准曲线法测定 SBR 硫化胶的交联密度及交联键特性[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(1): 21-24.
- [11] 李学岱, 唐颂超, 周达飞. 用动态剪切模量估算 NR 和 SBR 硫化胶的化学交联密度[J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(2): 102-106.
- [12] Litvinov V M, Dias A A. Analysis of Network Structure of UV-cured Acrylates by ^1H -NMR Relaxation, ^{13}C -NMR Spectroscopy and Dynamic Mechanical Experiments[J]. Macromolecules, 2001, 34(12): 4051-4059.
- [13] Kuhn W. NMR Microscopy—Principles, Limits and Applications[J]. Angew. Chem. Int. Edn., 1990, 29(1): 1-5.
- [14] 赵菲, 毕薇娜, 张萍. 用核磁共振法研究促进剂对硫黄硫化天然橡胶结构的影响[J]. 合成橡胶工业, 2008, 31(1): 50-53.
- [15] 黎明, 孙平川, 王亦农, 等. 交联网络和浓溶液中高分子链运动的 NMR 研究. I. 核磁质子线性分析[J]. 功能高分子学报, 1998, 11(2): 157-161.

收稿日期: 2011-09-20

舰船水下声纳换能器电缆绝缘橡胶及其制造方法

中图分类号: TQ336.4⁺2; TQ333.4 文献标志码: D

由江苏远洋东泽电缆股份有限公司申请的专利(公开号 CN 102093642A, 公开日期 2011-06-15)“舰船水下声纳换能器电缆绝缘橡胶及其制造方法”, 涉及的舰船水下声纳换能器电缆绝缘橡胶配方为: 乙丙橡胶(EPR, 牌号 2470) 11, EPR(牌号 578K) 7~9, 白炭黑 2~3, 超细滑

石粉 14~18, 钛白粉 1~1.5, 氧化锌 1.5~2.5, 硬脂酸 0.2~0.5, 二硫化二苯并噻唑 0.1~0.3, 2-硫醇基苯并咪唑 0.5~0.8, 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体 0.4~0.7, 微晶石蜡 0.2~0.5, 过氧化二异丙苯 1~1.5, 对酞二肟 0.15~0.25。该绝缘橡胶物理性能、防水性能和绝缘性能好, 可以长期在水下工作, 使用寿命长。

(本刊编辑部 赵敏)