

硫黄对杜仲橡胶形状记忆材料性能的影响

侯晋燕¹, 马庆驰¹, 张培文¹, 张蕊¹, 方庆红^{1,2*}

(1. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 辽宁省高分子应用技术高校重点实验室, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:研究硫黄用量对杜仲橡胶形状记忆材料性能的影响。结果表明:随着硫黄用量的增大,胶料的 M_L 变化不大, M_H 增大, t_{90} 先缩短后延长;硫化胶的交联密度总体呈增大趋势,定伸应力和拉伸强度先减小后增大,热刺激响应回复温度呈减小趋势,最终形变回复率先增大后减小;动态力学性能测试发现,存在多相转变峰;当硫黄用量为 1 份时,硫化胶的物理性能和热致形状记忆性能最佳。

关键词:硫黄;杜仲橡胶;形状记忆材料;交联密度;热致形状记忆性能

中图分类号: TQ332. 2; TQ330. 38+5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)07-0399-05

杜仲橡胶 (Eucommia Ulmoide Gum, 简称 EUG) 是提取的天然高分子物质,其主要成分为反式 1,4-聚异戊二烯。EUG 具有良好的滚动阻力、生热和耐疲劳性能,因其电绝缘性能优异而一直作为海底电缆用绝缘材料^[1]。

随着对 EUG 硫化规律认识的不断深入,人们发现 EUG 具有硫化过程临界转变规律和受交联度控制的三阶段材料特性,从而开发出三大类不同用途的材料,即热塑性材料、热弹性材料和橡胶型材料^[2]。虽然目前 EUG 在橡胶业发展困难,但其作为功能材料的开发研究却具有很大的潜力和拓展空间^[3]。

形状记忆高分子 (Shape Memory Polymers, 简称 SMP) 是指具有初始形状的制品在一定条件下改变其初始条件并固定后,通过外界条件 (如热、电、光、化学感应等) 的刺激又可恢复其初始形状的高分子材料。当外部条件再次规律性地完成变化时, SMP 即恢复到初始态。至此, SMP 完成了记忆初始态 → 变性固定态 → 恢复初始态^[4-6]过程。

近年来, SMP 材料作为功能材料的一个分支受到广泛关注。与其他功能材料相比, SMP 材料

的原料充足,品种多,回复温度范围宽;形变量大,质轻耐用;易加工,能耗低;价格便宜,耐腐蚀,电绝缘性好^[7-8]。目前,形状记忆效应表征和测试的指标主要有形变固定率、形状回复率、回复温度、回复应力和材料模量等。许多研究者也开发了 EUG 形状记忆接管^[9-11]。

EUG 的反式结构适度交联后,部分结晶被破坏,从而形成三维交联网络结构与结晶相共存,通过加热 → 冷却 → 加热即可实现无定形 → 结晶 → 无定形可逆变化^[12]。

本工作采用橡胶加工的方法,依据 EUG 橡塑二重性,以体系内硫黄调整硫化胶的结晶度,进而实现不同温度下形状记忆材料的制备,并进行相应的物理性能、动态力学性能和热性能表征。

1 实验

1.1 主要原材料

EUG, 相对分子质量为 19 万, 湘西老爹生物有限公司产品; 导电炭黑, 粒径为 5~9 μm , 中国石化茂名石化分公司化工一厂产品; 防老剂 4010NA 和促进剂 CZ, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品; 硫黄, 朝阳明宇化工有限公司产品。

1.2 试验配方

EUG 100, 导电炭黑 20, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 防老剂 4010NA 2, 促进剂 CZ 1, 硫黄变量。

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划立项项目 (201410149024)

作者简介: 侯晋燕 (1995—), 女, 山西孝义人, 沈阳化工大学在读本科生, 从事橡胶复合材料的研究。

* 通信联系人

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型两辊开炼机,青岛环球机械股份有限公司产品;XL-QD 型平板硫化机,青岛环球集团股份有限公司产品;Instron 3365 型电子拉力试验机,美国英斯特朗公司产品;动态热力学分析仪,美国 TA 公司产品。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上塑炼,辊温为 60 ℃,辊距调至 1 mm,分别加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、导电炭黑,炭黑充分分散后再加入硫黄和促进剂。胶料在开炼机上进行混炼,混合均匀后,打三角包 5 次左右,调整辊距至 2~3 mm,出片。混炼胶停放 24 h 后在平板硫化机上硫化,硫化条件为 150 ℃/30 MPa $\times$ t_{90} 。

1.5 测试分析

1.5.1 硫化特性

采用橡胶加工分析仪按相应的国家标准进行测试,压缩变形模式,圆柱状试样,测试温度为 150 ℃,升温速率为 3 ℃ $\cdot$ min⁻¹。

1.5.2 交联密度

采用平衡溶胀法进行测试。先将试样预处理,称其质量(m_0),测其密度;然后用丙酮在索氏抽提器中抽提 48 h,经干燥(50 ℃下约 4 h)后将试样放在装有 100 mL 正庚烷的锥形瓶中,25 ℃下恒温溶胀 48 h,达到平衡后取出,用滤纸擦去表面溶剂,立即称其质量(m_1),在 50 ℃下真空干燥至恒质量(m_2)。交联密度按下式计算:

$$-\ln(1-\varphi_r)+\varphi_r+\chi\varphi_r^2=\rho V_m M_c(\varphi_r^{1/3}-0.5\varphi_r)$$
式中, χ 为 EUG 与正庚烷间的相互作用参数,取 0.45; ρ 为硫化胶的密度; V_m 为溶剂的摩尔体积,取 194.92 cm³ $\cdot$ mol⁻¹; M_c 为交联密度; φ_r 为平衡溶胀的硫化胶中橡胶相的体积分数,按下式计算:

$$\varphi_r=(m_2/\rho)/[m_2/\rho+(m_1-m_2)/\rho_s]$$

式中, ρ_s 为溶剂的密度,取 0.685。

1.5.3 物理性能

采用电子拉力试验机按相应的国家标准进行拉伸试验,拉伸速率为 500 mm $\cdot$ min⁻¹,测试温度为室温。

1.5.4 动态力学性能

将试样在 150 ℃下热压制成厚度约为 2 mm

的样条,利用动态热力学分析仪测试硫化胶的动态力学性能。测试条件为:频率 1 Hz,升温速率 3 ℃ $\cdot$ min⁻¹,温度范围 -80~+100 ℃。

1.5.5 热致形状记忆性能

参照文献[7]方法进行测试。将哑铃形试样置于水浴中加热至 70 ℃,拉伸试样至长度 A_1 (伸长率为 100%时),在 0 ℃下定型,记录试样长度 A_2 ,将试样放入持续升温的水浴中,记录不同温度下试样的长度变化。以最终形变回复率(R_f)表征回复的能力。形状回复过程用升温过程形变回复率(R_T)与温度的关系曲线表示,其中 R_T 按下式计算:

$$R_T=\frac{A_2-A_1}{A_2}\times 100\%$$

热刺激响应回复温度(T_r)为形变回复率达到 50% R_f 时对应的温度,形变回复速率(v_r)表示试样形状回复的快慢, v_r 按下式计算:

$$v_r=\frac{0.8R_fA_2}{T_{90}-T_{10}}\cdot\frac{dT}{dt}$$

式中, T_{10} 为形变回复率达到 10% R_f 时对应的温度; T_{90} 为形变回复率达到 90% R_f 时对应的温度; dT/dt 为试验过程中水浴的加热速率。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

硫黄用量对 EUG 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 硫黄用量对 EUG 胶料硫化特性的影响(150 ℃)

项 目	硫黄用量/份				
	0.5	0.75	1	1.25	1.5
M_L /(dN $\cdot$ m)	1.12	0.75	1.05	0.91	0.68
M_H /(dN $\cdot$ m)	7.34	8.65	9.40	10.20	10.49
M_H-M_L /(dN $\cdot$ m)	6.22	7.90	8.35	9.29	9.81
t_{10} /min	2.66	2.58	3.59	3.06	2.87
t_{90} /min	8.72	7.93	7.12	6.33	6.77

从表 1 可以看出:随着硫黄用量的增大,胶料的 M_L 变化不大, M_H 和 M_H-M_L 逐渐增大,这表明体系交联程度增大;当硫黄用量为 1 份时, t_{10} 最长,说明此时混炼胶的加工安全性最好; t_{90} 先缩短后延长;当硫黄用量达到 1.5 份时, M_H-M_L 最大,体系中整体交联速度增大, t_{10} 缩短。

2.2 交联密度

硫黄用量对 EUG 硫化胶交联密度的影响如图 1 所示。

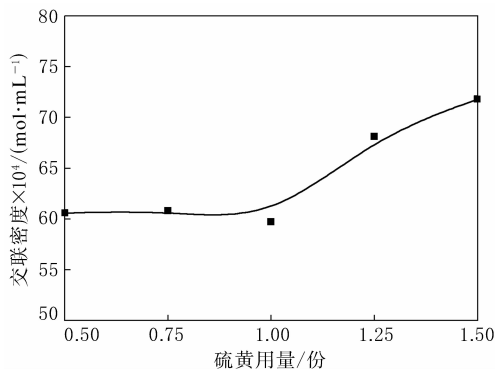


图 1 硫黄用量对 EUG 硫化胶交联密度的影响

从图 1 可以看出:当硫黄用量小于 1 份时,硫化胶的交联密度没有明显变化,这是由于低硫黄用量时,EUG 的结晶占优势,交联键较少,交联密度小;当硫黄用量大于 1 份时,硫化胶的交联密度随硫黄用量的增大而呈增大趋势。1 份为临界点,当硫黄用量超过 1 份时,随着硫黄用量的增大,形成的交联键增多,交联密度增大。

2.3 物理性能

硫黄用量对 EUG 硫化胶物理性能的影响如图 2 和 3 所示。

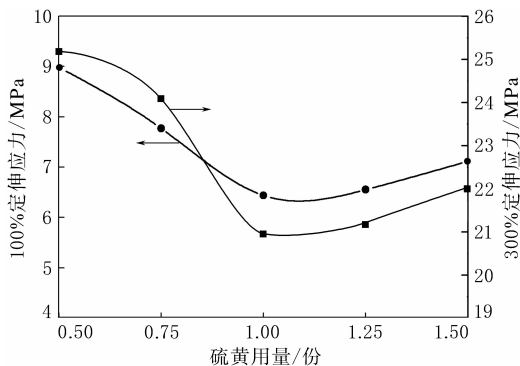


图 2 硫黄用量对 EUG 硫化胶定伸应力的影响

从图 2 可以看出,随着硫黄用量的增大,硫化胶的 100%和 300%定伸应力先减小后增大,当硫黄用量为 1 份时定伸应力最小,这与交联密度的变化趋势相一致,因此可用定伸应力来表征交联密度。

从图 3 可以看出:随着硫黄用量的增大,硫化胶的拉伸强度先减小后增大,当硫黄用量为 1.25

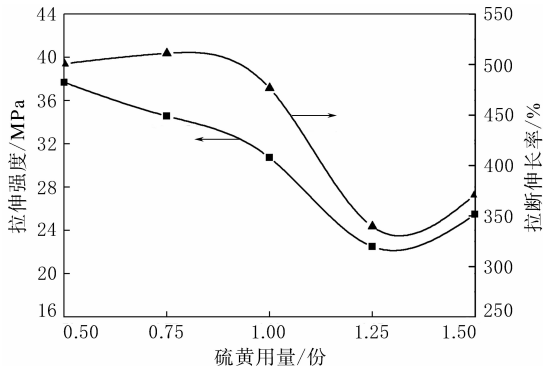


图 3 硫黄用量对 EUG 硫化胶拉伸强度和拉伸伸长率的影响

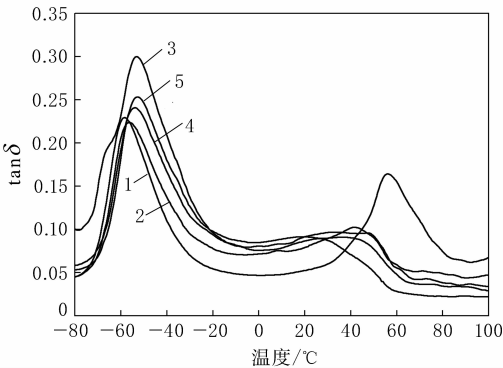
份时,拉伸强度最小;拉伸伸长率先小幅增大后减小再增大,当硫黄用量为 1.25 份时,拉伸伸长率最小。分析认为:EUG 为结晶型聚合物,未硫化的 EUG 结晶接近 30%,聚合物呈刚性树脂状态;当添加少量硫黄时,体系具有较好的物理性能;随着硫黄用量的增大,打破了 EUG 的结晶,聚合物内部结晶区逐渐减小,且体系的交联程度增大,以致阻碍了 EUG 分子的结晶能力,导致物理交联点破坏,物理性能下降;当硫黄用量为 1.25 份时,出现结晶与交联双网络的平衡,体系处于紊乱,物理性能降至最低;当硫黄用量超过 1.25 份时,交联网络作用增强,拉伸性能提高。

2.4 动态力学性能

EUG 的结晶并不仅仅受分子链的有序性支配,通过对双键硫化可进行交联,有效地抑制结晶,一旦结晶被完全抑制,微观链柔性对弹性的贡献就会显现,使 EUG 获得高弹态。基于 EUG 硫化过程三阶段的特殊性,通过改变硫化体系中硫黄的用量可以控制 EUG 的结晶性能。硫黄用量对 EUG 硫化胶损耗因子($\tan\delta$)-温度关系曲线的影响如图 4 所示。

从图 4 可以看出:在低温区域($-80 \sim -20^\circ\text{C}$),随着硫黄用量的增大,硫化胶的 T_g 向高温区移动,而且 $\tan\delta$ 在 T_g 区域整体呈增大趋势;当硫黄用量为 1 份时, $\tan\delta$ 最大,这也与交联密度的变化趋势相一致。

分析认为,在 T_g 区域,EUG 结晶区的分子片段运动受到很大的限制,只有非晶区的分子片段中一小部分能够自由移动,因此具有高结晶性能时 $\tan\delta$ 较小。在高温区域($40 \sim 80^\circ\text{C}$),当硫



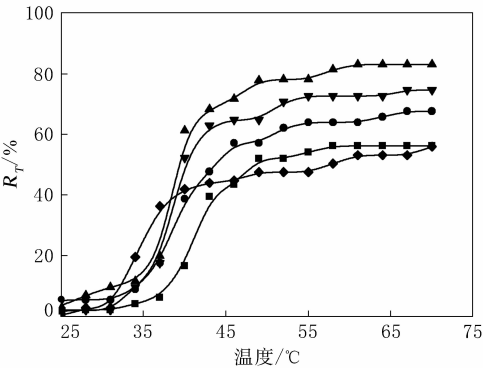
硫黄用量/份:1—0.5;2—0.75;3—1;4—1.25;5—1.5。

图4 硫黄用量对EUG硫化胶tanδ-温度曲线的影响

黄用量为0.5份时,tanδ出现明显特殊峰,而其他硫化胶的tanδ则呈减小趋势。在高温区域,硫化程度低的EUG交联密度较小,超过50℃时未交联的EUG有所融化,出现较大的tanδ;而EUG在高硫化状态下,弹性改善,粘性下降。通过改变体系硫化程度可以控制EUG的结晶行为,从而合理调控体系的动态力学性能。

2.5 热致形状记忆性能

硫黄用量对EUG硫化胶热致形变回复曲线的影响如图5所示。



硫黄用量/份:■—0.5;●—0.75;▲—1;▼—1.25;◆—1.5。

图5 硫黄用量对EUG硫化胶热致形变回复曲线的影响

从图5可以看出:随着硫黄用量的增大,硫化胶的形变回复曲线总体向左移动;当硫黄用量为0.5~1份时, R_T 随硫黄用量增大而逐渐增大;当硫黄用量为1~1.25份时, R_T 随硫黄用量增大而呈减小趋势;当硫黄用量为1份时, R_T 最大。EUG的形变回复温度范围在30~50℃,当硫黄用量为1份时,形变回复温度范围可以缩小到35~45℃。分析认为,加入少量硫黄后,EUG产

生适当的化学交联,硫化胶具有较显著的形状记忆性能,当体系硫化程度达到一定范围时,EUG交联适度,部分结晶被破坏,从而形成三维交联网络结构与结晶相共存,形状记忆性能最佳,表现为最终形变回复率最大。但当硫黄用量继续增大时,过度的交联则会形成整体无序的交联网络,使EUG形状记忆性能下降。从实用角度讲,硫化程度低或过高的EUG记忆性能一般,不适合用作记忆材料。当硫黄用量为1份时,EUG硫化胶的记忆性能最佳。

硫黄用量对EUG硫化胶热致形状记忆性能参数的影响如表2所示。

表2 硫黄用量对EUG硫化胶热致形状记忆性能参数的影响

项 目	硫黄用量/份				
	0.5	0.75	1	1.25	1.5
$T_r/^\circ\text{C}$	42.9	39.8	39.6	39.7	36.6
$R_f/\%$	57.38	67.68	83.16	74.69	58.81
v_r/min^{-1}	0.14	0.11	0.17	0.13	0.06

从表2可以看出,随着硫黄用量的增大,硫化胶的 T_r 呈减小趋势, R_f 先增大后减小, v_r 先减小再增大后减小。这是由于硫黄用量增大,硫化胶的交联程度提高,分子链热运动受到限制,使胶料的熔点和结晶度下降。EUG硫化胶的 T_r 变化规律与熔点变化规律一致, R_f 变化规律与化学交联密度变化规律一致,这与SMP的形状记忆性能取决于其交联程度的规律相符。

3 结论

- (1)随着硫黄用量的增大,EUG胶料的 M_L 变化不大, M_H 和 M_H-M_L 增大, t_{90} 先缩短后延长;当硫黄用量为1份时,EUG胶料的 t_{10} 最长。
- (2)当硫黄用量小于1份时,EUG硫化胶的交联密度变化不大;当硫黄用量大于1份时,EUG硫化胶的交联密度呈增大趋势。
- (3)随着硫黄用量的增大,EUG硫化胶的100%和300%定伸应力及拉伸强度均先减小后增大,拉断伸率先小幅增大后减小再增大。
- (4)在低温区域(-80~-20℃),随着硫黄用量的增大,EUG硫化胶的 T_g 向高温区移动,当硫黄用量为1份时,tanδ最大;在高温区域

(40~80 ℃),当硫黄用量为 0.5 份时出现了 $\tan\delta$ 峰,随着硫黄用量的增大,EUG 硫化胶的 $\tan\delta$ 整体下降。

(5)随着硫黄用量的增大,EUG 硫化胶的 T_r 呈减小趋势, R_f 先增大后减小, v_r 先减小再增大后减小;当硫黄用量为 1 份时,EUG 硫化胶的 R_f 和 v_r 最大。

参考文献:

- [1] 姚薇,贺爱华,宋景社,等. 反式 1,4-聚异戊二烯的结晶行为[J]. 合成橡胶工业,1996,19(5):287-289.
- [2] Yan R F. Verfahren Zum Herstel Lenvon Gummi aus Transpolyisoprene[P]. German:DE 3227757,1984-10-04.
- [3] 夏绘秦. 杜仲胶作为工程性材料开发的可行性探究[J]. 中国西部科技,2003(4):9-10.
- [4] Wei Z G, Miyazaki S, Sandstrom R. Shape-memory Materials and Hybrid Composites for Smart Systems. Part I. Shape-memory Materials[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(15):3743-3762.
- [5] Li C, Qin H, Mather P T. Review of Progress in Shape-

- memory Polymers[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(16):1543-1558.
- [6] Lendlein A, Kelch S. Shape-memory Polymers[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2002, 41(12):2034-2057.
- [7] Li F K, Yang J P, Xu M, et al. Polyurethane/Conducting Carbon Black Composites: Structure, Electric Conductivity, Strain Recovery Behavior, and Their Relationships[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 75(1):69-70.
- [8] 徐福勇,柏林,张和伟,等. TPI 形状记忆性能研究[J]. 橡胶工业,2010,57(7):406-409.
- [9] 马祖伟,黄宝琛,宋景社,等. 反式 1,4-聚异戊二烯的硫化特性及硫化胶的性能[J]. 合成橡胶工业,2001,24(2):83-84.
- [10] Marc B, Andreas L. Shape-memory Polymers[J]. Materials Today, 2007, 10(4):21.
- [11] 杨青,郑百林,武秀根,等. 形状记忆高分子材料记忆行为机理的理论分析[J]. 材料工程,2006(S1):492-494.
- [12] 刘天琦,杨凤,方庆红,等. 天然胶/杜仲胶共混硫化物结晶性对热致形变回复性能的影响[J]. 沈阳化工大学学报, 2014, 28(1):47-51.

收稿日期:2015-02-01

Effect of Sulfur on Shape-memory Property of Eucommia Ulmoides Gum

HOU Jin-yan¹, MA Qing-chi¹, ZHANG Pei-wen¹, ZHANG Rui¹, FANG Qing-hong^{1,2}

(1. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Education Department of Liaoning Province, Key Laboratory of Applied Technology of Polymer Materials, Shenyang 110142, China)

Abstract: The effect of addition level of sulfur on the shape-memory property of eucommia ulmoides gum was investigated. When the addition level of sulfur increased, the M_L of the compound changed little, the M_H increased, and the t_{90} was shortened at first and then extended. Meanwhile, the crosslink density of the vulcanizates tended to increase, the modulus and tensile strength decreased at first and then increased, the thermal stimulation response temperature tended to decrease, and the final deformation recovery rate increased at first and then decreased. When the addition level of sulfur was 1 phr, the physical properties and thermal induced shape-memory property of the vulcanizates were the best.

Key words: sulfur; eucommia ulmoides gum; shape-memory material; crosslink density; thermal induced shape-memory property

一种汽车盘式刹车片

中图分类号: TQ333.7; TQ336.4 文献标志码: D

由青岛华瑞胶业设备有限公司申请的专利(公开号 CN 103573888A, 公开日期 2014-02-12)“一种汽车盘式刹车片”, 涉及的刹车片配方为: 丁腈橡胶 10~16, 腰果壳油改性酚醛树脂 10~25, 石墨 5~15, 粉煤灰 10~20, 碳酸钙

6~10, 增磨剂 3~8, 焦炭粉 3~20, 钾长石粉 5~10, 二硫化钼 1~2, 云母 5~20, 余量为环氧树脂。该配方采用腰果壳油改性酚醛树脂, 不仅能降低污染、净化环境, 而且能充分利用废物、回收资源和能源, 符合国家节能减排、废弃物资源化利用、可持续发展的基本国策。

(本刊编辑部 赵敏)