http://pmse.scu.edu.cn

液体丁腈橡胶增韧丁腈橡胶/硫酸铜复合材料的制备及再加工性能

李西飞，赵菊兰，邵卓妍，李秋影
（华东理工大学 材料科学与工程学院，上海 200237）

摘要：在笔者课题组之前的工作中，成功地制备和分析了无水硫酸铜（$CuSO_4$）填充丁腈橡胶（NBR）复合材料（NBR/$CuSO_4$），结果表明，$CuSO_4$的加入有效地提高了橡胶的强度，但同时也牺牲了断裂伸长率和可回收性，其实际应用受到了限制。文中使用低分子量的液体丁腈橡胶（LNBR）增韧NBR/$CuSO_4$，并制备了具有高力学性能和优异可回收性的NBR/$CuSO_4$/LNBR复合材料。X射线衍射、硫化曲线、差示扫描量热分析结果表明，LNBR对$CuSO_4$与NBR的配位反应具有抑制作用；扫描电镜结果表明，LNBR降低了NBR/$CuSO_4$的交联密度。当LNBR的含量为4 phr时，断裂伸长率为583.0%、拉伸强度高达34.2 MPa、断裂能为71.58 MJ/m^3。此外，LNBR的加入促进了Cu-腈基（—CN）配位键的断裂和重建，从而提高了NBR/$CuSO_4$/LNBR复合材料的回收能力，其中的一种复合材料经二次加工后的回收率保持在93.6%。

关键词：丁腈橡胶；液体丁腈橡胶；配位交联；拉伸强度；循环加工
中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)03-0048-08

与大部分橡胶不同，丁腈橡胶（NBR）具有强极性的—CN基团，使其具有很强的耐油性，但纯NBR由于力学性能较差不能满足工业使用需求[1]。线型NBR分子链可通过硫磺或过氧化物等固化剂交联成为三维网络结构，因此赋予了NBR的高弹性[2-4]；但是其中的共价键键能较高，具有不可逆性，不利于橡胶的回收利用。此外，为了获得更高的力学性能，通常需要向橡胶内加入大量的无机填料，这进一步导致了环境污染和资源浪费[5,6]。因此，制备具有优异力学性能和循环加工能力的橡胶材料具有重要意义[7-9]。

配位键作为具有可逆动态重组能力的最强非共价键，非常适合作为可回收橡胶的三维网络交联点。近些年，通过NBR和$CuSO_4$混合来制备配位交联NBR/$CuSO_4$复合材料的研究已经在笔者课题组内广泛开展[10-13]，但同时也发现了NBR/$CuSO_4$中存在的很多问题[14-16]。例如，增加$CuSO_4$含量或减小其尺寸大小可以有效地改善NBR与$CuSO_4$间的配位反应效率，进而提高NBR/$CuSO_4$复合材料的强度，但这会导致NBR/$CuSO_4$复合材料的韧性降低。此外，材料的硬度变大、弹性变差，表现出的力学性能与塑料相似，因此，NBR/$CuSO_4$复合材料并不适合于工程弹性体的应用。此外，高配位反应效率导致NBR/$CuSO_4$交联密度过大，交联网络结构紧密，使NBR/$CuSO_4$不可回收，从而违背了通过配位交联制备可回收橡胶复合材料的初衷。

由于结构相似，液体丁腈橡胶（LNBR）与NBR有很好的相容性。通常加入低分子量（低于1×10^4）的LNBR到NBR中可以增加NBR分子链间的距离、减少分子链的缠绕，因此，LNBR可以作为NBR的增塑剂使用。于是本文将LNBR加入到NBR/$CuSO_4$复合材料中，LNBR的加入可以改变复合材料内$CuSO_4$在NBR基体中的分布，减小配位交联网

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0046
收稿日期：2023-02-11
基金项目：国家自然科学基金面上项目资助（51973059）
通讯联系人：李秋影，主要从事聚合物加工方向的研究，E-mail: liqiuying75713@163.com

络的密度,成功地制备了具有平衡的强度和韧性的NBR/$CuSO_4$/LNBR复合材料,此外,与NBR/$CuSO_4$相比,NBR/$CuSO_4$/LNBR复合材料还兼具优异的回收能力。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

丁腈橡胶(DN 003,丙烯腈质量分数为50%,门尼粘度77.5)、LNBR(NBR 1312,丙烯腈质量分数为28%):购自日本瑞恩公司;硫酸铜($CuSO_4$):分析纯,纯度> 99.8%,购自上海麦克林有限公司。

1.2　NBR/$CuSO_4$/LNBR复合材料的制备

首先将一定比例的NBR和LNBR使用XK-160型开炼机在室温开炼混合10 min,然后缓慢多次加入定量的$CuSO_4$,继续开炼5 min,使硫酸铜均匀的分散在LNBR和NBR中,然后将混炼胶在190 ℃,10 MPa的条件下热压20 min得到12 cm×12 cm×2 mm的片状样品。

所得到的样品命名为NBR-Cux-LNBRy,其中x代表$CuSO_4$的添加量,y代表LNBR的添加量。例如,NBR-Cu10-LNBR4代表$CuSO_4$的添加量为10 phr(每100 g NBR添加10 g $CuSO_4$),LNBR添加量为4 phr。作为比较,还制备了具有不同$CuSO_4$含量的NBR/$CuSO_4$复合材料。

1.3　测试与表征

1.3.1　*结晶结构表征*:使用X射线衍射仪(XRD,D/MAX 2550,RIGAKU,日本)分析了粉末NBR/$CuSO_4$/LNBR样品中晶体衍射峰的变化。加速电压为40 kV,辐射源为Cu-Kα。

1.3.2　*流变性能分析*:使用无转子流变仪(KY-6002,开元机械有限公司)测试了样品的硫化曲线。硫化温度为190 ℃,测试时间是25 min。

1.3.3　*热性能分析*:使用差示扫描量热分析仪(Netzsch PC200型,德国Netzsch公司)测试了样品的玻璃化转变温度(T_g)。升温速率为10 ℃/min,测试温度范围为−50~100 ℃,氮气气氛保护。

1.3.4　*溶胀行为分析*:将硫化橡胶在室温浸泡在二氯甲烷(DCM)中,观察样品的溶胀行为,并通过平衡溶胀法获得样品的交联密度。首先,将样品切成20 mm×20 mm×2 mm的尺寸,并定期对样品进行称量,2次称量的质量差不超过0.01 g,则视为样品达到溶胀平衡。硫化样品的交联密度根据Flory-Rehner方程获得,如式(1)所示

$$v = \frac{\ln(1-v_r) + v_r + \chi v_r^2}{-v_s(v_r^{1/3} - v_r/2)} \tag{1}$$

式中:v——样品的交联密度;v_r——溶胀后橡胶相的体积分数;v_s——溶液的摩尔体积;χ——溶剂与聚合物间的相互作用。

1.3.5　*形貌表征*:使用扫描电子显微镜(SEM,Nova NanoSEM 450型,美国FEI公司)对样品断面进行观察,使用液氮脆断样品,并喷金处理,测试的加速电压为3 kV。

1.3.6　*力学性能测试*:使用万能拉力试验机(MTS CMT 2203,美特斯工业系统(中国)有限公司生产)测试样品的应力应变曲线。测试速率为500 mm/min,哑铃型样品的厚度为2 mm、长度为115 mm。样品的断裂能(韧性)(W,单位MJ/m^3)可通过式(2)计算

$$W = \int_0^{\varepsilon_{max}} \sigma(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon \tag{2}$$

式中:σ——应力;ε——应变。首先计算第1次成型样品的断裂能(W_1),将样品剪成1 mm × 1 mm × 1 mm的碎片在190 ℃热压20 min进行二次成型研究其再加工能力。二次成型样品的断裂能定义为W_2,其恢复能力可通过式(3)进行计算

$$\text{Recyclingability} = \frac{W_2}{W_1} \tag{3}$$

2　结果与讨论

2.1　LNBR对NBR/$CuSO_4$/LNBR配位反应的影响

Fig.1为NBR/$CuSO_4$和NBR/$CuSO_4$/LNBR的XRD谱图。无水$CuSO_4$是正交斜方晶系晶体,在XRD谱图中2θ=21.14°,25.06°,34.20°和37.28°处具有较强的晶体衍射峰。而NBR没有晶体衍射峰,其XRD谱图中2θ=20°附近的峰对应其无定形结构。当未加入LNBR时,NBR-Cu10的衍射谱图相对平滑,这是由于Cu^{2+}和—CN之间的强配位反应,使得$CuSO_4$颗粒被NBR分子链包覆,从而屏蔽了$CuSO_4$的晶体衍射峰。随着LNBR的加入,NBR/$CuSO_4$/

LNBR复合材料出现了明显的$CuSO_4$衍射峰，表明在复合材料中存在许多不参与配位反应的$CuSO_4$颗粒。随着LNBR含量的增加，NBR/$CuSO_4$/LNBR的$CuSO_4$衍射峰越来越明显，这可能与LNBR抑制Cu^{2+}与—CN之间的配位反应有关。此外，LNBR的加入导致$CuSO_4$晶体含量增加，$CuSO_4$的衍射峰逐渐出现。

Fig.2是NBR/$CuSO_4$和NBR/$CuSO_4$/LNBR的硫化曲线和扭矩差值（ΔM）图。从Fig.2(a)中可以看出，所有样品的扭矩随时间延长而增加，这是由于热压过程中NBR分子链上Cu^{2+}和—CN基团之间的配位反应形成的交联。加入LNBR后，NBR/$CuSO_4$/LNBR的最大扭矩显著降低，并且随着LNBR含量的增加，最大扭矩逐渐降低，这意味着LNBR的加入降低了复合材料的交联密度。为了排除预混合过程中少量配位交联引起的干扰，Fig.2(b)列出了不同LNBR含量下复合材料的ΔM变化，ΔM的变化与固化曲线中最大扭矩的变化一致。

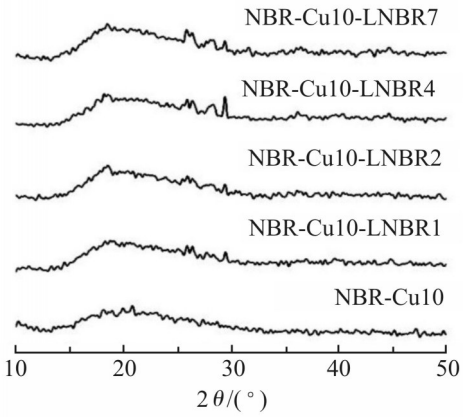


Fig. 1 XRD patterns of NBR/$CuSO_4$ and NBR/$CuSO_4$/LNBR

NBR/$CuSO_4$/LNBR的T_g可通过DSC测量，链段

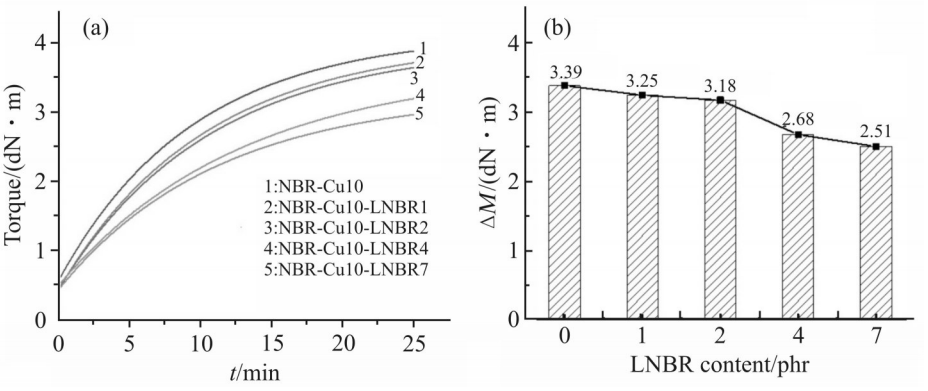


Fig. 2 (a) Vulcanization curves of NBR/$CuSO_4$ and NBR/$CuSO_4$/LNBR; (b) ΔM of NBR/$CuSO_4$ and NBR/$CuSO_4$/LNBR

在T_g以下处于“冻结”状态，在T_g以上可以自由移动。如Fig.3所示，纯丁腈橡胶的T_g为－4.5 ℃。与未加入LNBR的样品相比，加入LNBR后NBR复合材料的T_g降低。随着LNBR含量的增加，样品的T_g从12 ℃逐渐降低到7 ℃。硫化曲线和DSC测试结果均定性地反映了LNBR的加入降低了NBR/$CuSO_4$/LNBR的交联密度。

为了进一步验证上述结果，通过平衡溶胀实验对NBR/$CuSO_4$/LNBR的交联密度进行了定量表征，溶胀和交联密度相关的数据汇总在Tab.1中。从Tab.1中可以看出，所有样品在热压前都可以溶解在DCM中，而热压后不能溶解，只能溶胀。由于$CuSO_4$和NBR之间的配位交联反应，NBR逐渐从线型分子(反应前)变为体型分子(反应后)，交联网络的存在使

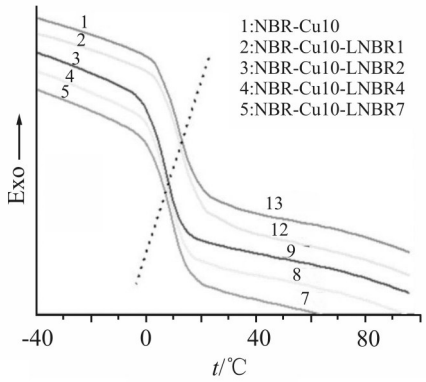


Fig. 3 DSC curves of NBR/$CuSO_4$ and NBR/$CuSO_4$/LNBR

得NBR/$CuSO_4$/LNBR不能被DCM溶解。然而，LNBR的加入使NBR/$CuSO_4$/LNBR的交联密度降

Tab. 1 Crosslinking density of NBR/$CuSO_4$ and NBR/$CuSO_4$/LNBR

LNBR content/phr	0	1	2	4	7
$\upsilon\times10^{-4}$/(mol·cm^3)	1.558	1.472	1.015	0.936	0.868

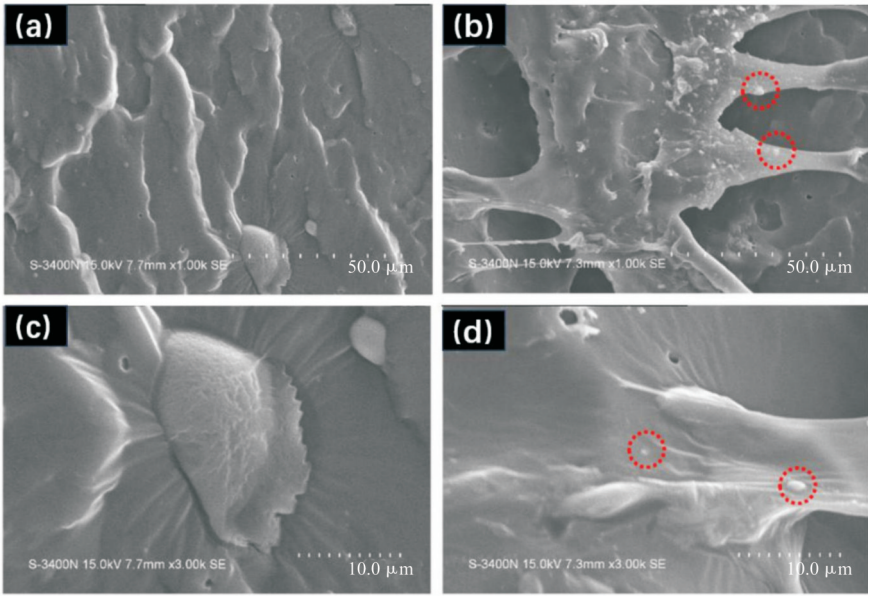


Fig. 4 SEM images of (a, c) NBR-10Cu and (b, d) NBR-10Cu-LNBR4

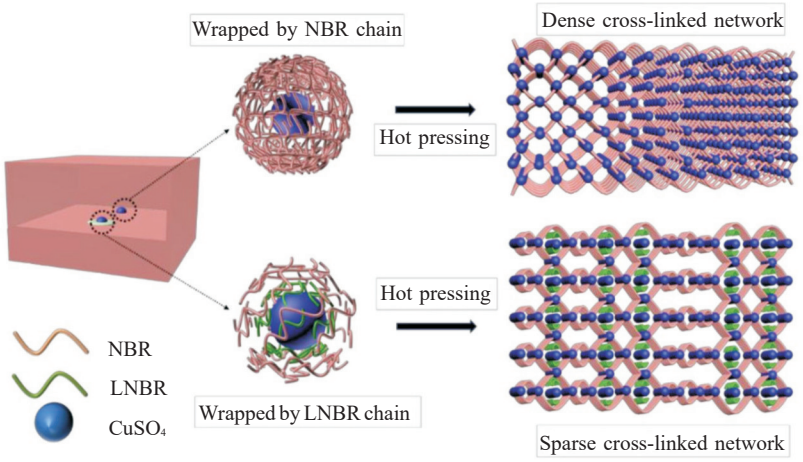


Fig. 5 Coordination crosslinking model of NBR/$CuSO_4$/LNBR

低,并随着LNBR含量的进一步增加而逐渐降低。

2.2 LNBR对NBR/$CuSO_4$/LNBR微观结构的影响

Fig.4 是 NBR/$CuSO_4$ 和 NBR/$CuSO_4$/LNBR 的SEM图像。从Fig.4(a)中可以看出,当未添加LNBR时,样品横截面上出现明显褶皱,添加LNBR后,在Fig.4(b)中观察到局部的连续状突起。Fig.4(c)和Fig.4(d)均观察到$CuSO_4$的核-壳结构,Fig.4(c)中,当未添加LNBR时,$CuSO_4$颗粒凹陷于NBR基体中,二者具有良好的界面相互作用。然而,如Fig.4(b)和Fig.4(d)所示,添加LNBR后,少量$CuSO_4$颗粒开始附着到这些突起上。

基于以上讨论,给出了NBR/$CuSO_4$/LNBR的配位交联模型。如Fig.5所示,当不添加LNBR时,在热压硫化过程中,$CuSO_4$颗粒周围的NBR分子由于配

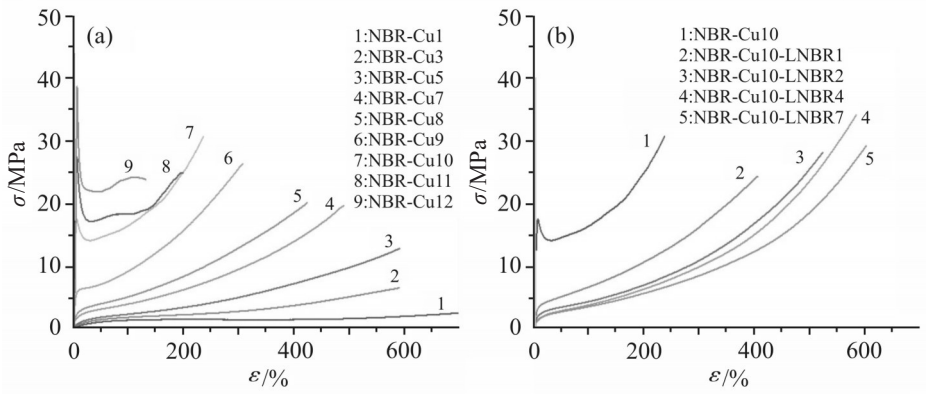


Fig. 6 Stress-strain curves of (a) NBR/$CuSO_4$ and (b) NBR/$CuSO_4$/LNBR

位效应聚集到颗粒表面，从而发生强烈的配位反应，形成致密的交联网络，最终表现为材料横截面中明显的褶皱部分。随着LNBR的加入，NBR的分子间距离增加，—CN和Cu^{2+}在NBR支链上的配位效率降低，导致交联点数量降低。同时，NBR橡胶中的$CuSO_4$颗粒既可以分布在NBR（丙烯腈质量分数为50%）基质中，也可以附着在LNBR（丙烯腈的质量分数为28%）上。由于LNBR的低腈含量，在热压过程中腈基与Cu^{2+}之间配位的可能性大大降低。这2个因素使NBR/$CuSO_4$/LNBR形成了相对稀疏的交联网络，并最终降低了复合材料的交联密度。

2.3 LNBR对NBR/$CuSO_4$/LNBR力学性能的影响

Fig.6为NBR/$CuSO_4$和NBR/$CuSO_4$/LNBR的应力-应变曲线。从Fig.6(a)可以看出，随着$CuSO_4$含量从1%增加到9%，拉伸强度逐渐增加，断裂伸长率逐渐降低，在拉伸初始阶段表现出越来越明显的屈服现象。当$CuSO_4$含量大于10%时，NBR/$CuSO_4$发生“塑性-橡胶”转变行为，此时材料非常坚硬，失去了大部分弹性和韧性。Fig.6(b)表明，添加LNBR可以显著削弱复合材料在拉伸初始阶段的屈服行为，随着LNBR含量的增加，复合材料的拉伸强度和断裂伸长率增加。当LNBR含量为4 phr时，NBR/$CuSO_4$/LNBR的拉伸强度可达34.2 MPa，断裂能为71.58 MJ/m^3，断裂伸长率为583.0%。随着LNBR含量的进一步增加，复合材料软化，当LNBR含量为7 phr时，拉伸强度降至29.3 MPa。在工业应用中，力学性能不足通常导致橡胶材料的使用寿命较短，而韧性的损失限制了其作为弹性体的工程应用，通过添加适量的LNBR，可以使其在强度和断裂伸长率之间实现更好的平衡。

2.4 LNBR对NBR/$CuSO_4$/LNBR再加工能力的影响

基于配位键的可逆断裂和复合能力，配体交联橡胶理论上具有优异的再加工能力，然而研究室先前的研究表明，NBR/$CuSO_4$由于其高强度的Cu-CN配位键（键能为281.6 kJ/mol）和致密的交联网络结构，通常不可循环加工。LNBR的加入降低了复合材料的交联密度，从而使复合材料的强度和韧性达到适当的平衡，这意味着NBR/$CuSO_4$/LNBR可能具有优异的再加工能力。

Fig.7为二次加工前后NBR/$CuSO_4$和NBR/$CuSO_4$/LNBR的应力-应变曲线。从Fig.7(a)可以看出，NBR/$CuSO_4$材料的屈服现象在二次加工后显著增加，断裂伸长率则明显降低。此时，复合材料的回收能力仅为10.6%。从Fig.7(b~d)可以看出，加入LNBR后所有样品在二次加工后具有良好的力学性能保留率。此外，随着LNBR含量的增加，二次加工后NBR/$CuSO_4$/LNBR的屈服现象逐渐减弱。

这种回收能力的改善可能与二次成型后复合材料的交联密度和交联网络的变化有关。除了降低交联密度外，LNBR使交联结构更松散，这增加了分子链段的流动性，有助于二次成型过程中配位键的断裂和复合。因此，LNBR含量较高的样品具有更强的可回收性。

断裂能反映了复合材料抗断裂的能力，是衡量材料韧性的重要参数。Fig.8比较了二次加工前后NBR/$CuSO_4$/LNBR的韧性随LNBR含量的变化。从Fig.8中可以看出，NBR-Cu10样品在二次成型后的

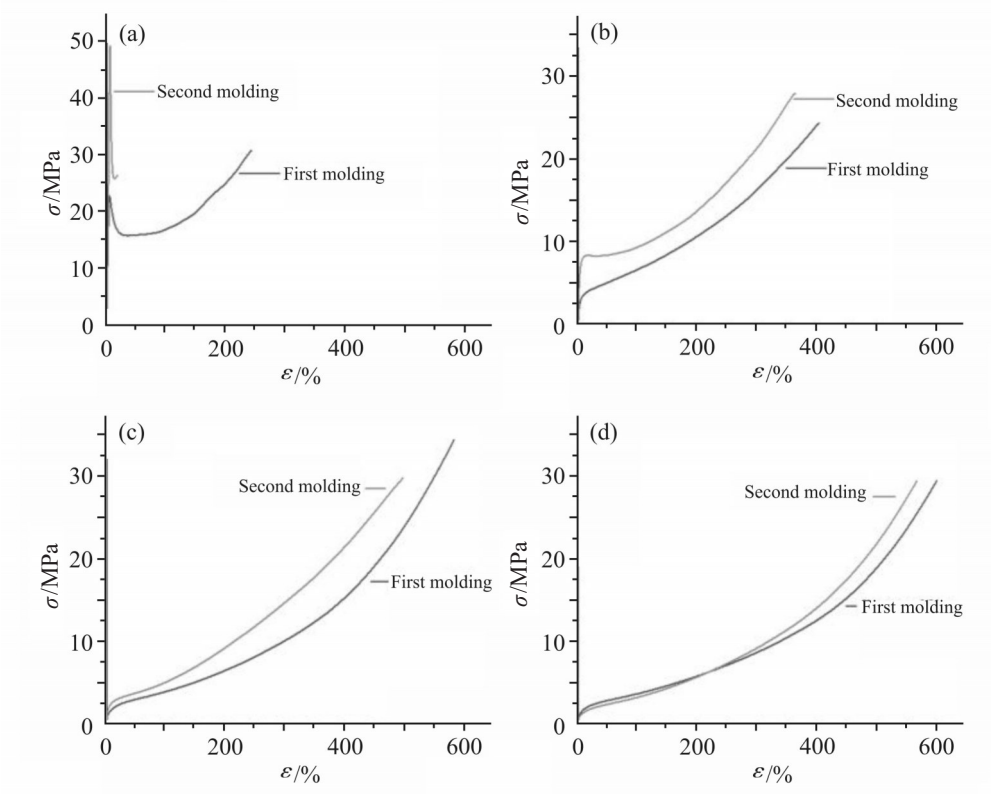


Fig. 7 Stress-strain curves of (a) NBR-Cu10, (b) NBR-Cu10-LNBR-1, (c) NBR-Cu10-LNBR-4 and (d) NBR-Cu10-LNBR-7 before and after secondary processing

韧性极低,仅为5.2 MJ/m^3。添加LNBR后,所有样品的韧性显著增加,二次成型之后仍保持较高。随着LNBR含量的进一步增加,二次成型后复合材料的断裂能高达59.82 MJ/m^3,在LNBR含量为7 phr时,回收率可达93.4%。

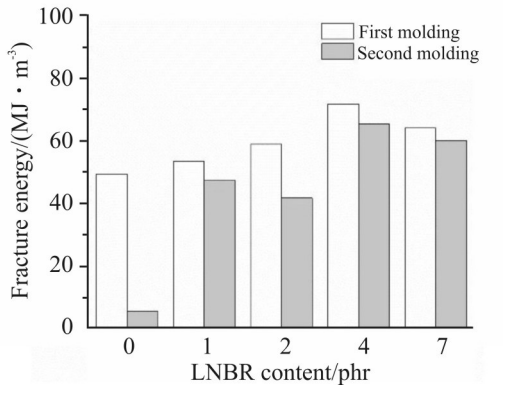


Fig. 8 Variation of fracture energy with LNBR content before and after reprocessing of NBR/CuSO$_4$/LNBR

3　结论

本文通过加入LNBR,解决了NBR/CuSO$_4$低韧性的问题。当硫酸铜和LNBR的含量分别为10 phr和4 phr时,复合材料的拉伸强度高达34.2 MPa,断裂能高达71.58 MJ/m^3,断裂伸长率为583.0%。与不加LNBR相比,该复合材料具有优异的再加工性能,当LNBR含量为7%时,再加工后的回收能力为93.6%。相比之前的配位交联,实现了真正的可逆配位交联,真正的回收,对资源回收再利用提供了新的思路。

参考文献:

[1] Chopra A, Singh S. Major application and impact after modified bituminous with nitrile rubber and thermoset: an analysis[J]. Materials Today-Proceedings. 2022, 51: 977-987.

[2] 刘莉, 张保岗, 杨槐. 丙烯腈含量对NBR混炼胶硫化反应的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28 (9): 48-52.
Liu L, Zhang B G, Yang H. Effect of AN content on vulcanization reaction of NBR compounds[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28 (9): 48-52.

[3] 刘莉, 王炳昕, 瞿永涛, 等. 丙烯腈含量对丁腈橡胶热降解性能

的影响[J]. 高分子材料科学与工程. 2013, 29(3): 103-106.

Liu L, Wang B X, Qu Y T, *et al*. Effects of acrylonitrile content on thermal degradation properties of nitrile- butadiene rubber vulcanizates [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(3): 103-106.

[4] 董添, 冷传东, 高琳, 等. 丁腈橡胶/顺丁橡胶-接枝马来酸酐共混物的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(12): 165-171.

Dong T, Leng C D, Gao L, *et al*. Preparation and properties of nitrile butadiene rubber/butadiene rubber - g- MAH blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(12): 165-171.

[5] Imbernon L, Norvez S. From landfilling to vitrimer chemistry in rubber life cycle[J]. European Polymer Journal, 2016, 82: 347-376.

[6] Das M, Naskar K. Development, characterization and applications of a unique self- healable elastomer: exploring a facile metal-ligand interaction[J]. Polymer, 2021, 237: 124373.

[7] Lugauskas A, Prosychevas I, Levinskaite L, *et al*. Physical and chemical aspects of long-term biodeterioration of some polymers and composites[J]. Environmental Toxicology, 2004, 19: 318-328.

[8] Panampilly B, Thomas S. Nano ZnO as cure activator and reinforcing filler in natural rubber [J]. Polymer Engineering and Science, 2013, 53: 1337-1346.

[9] Yang S Y, Wu W J, Jiao Y Q, *et al.* Preparation of NBR/Tannic acid composites by assembling a weak IPN structure[J]. Composites Science and Technology, 2017, 153: 40-47.

[10] Ikura R, Park J, Osaki M, *et al.* Design of self-healing and self-restoring materials utilizing reversible and movable crosslinks [J]. NPG Asia Materials, 2022, 14: 10.

[11] Golzadeh B, Kazeri-Shandiz S, Akbari A. On the nature of M-L bond and the puckering of some B- heterocyclic carbenes and silylenes in their relevant complexes with coinage metals: a theoretical quest [J]. Journal of Molecular Structure, 2022, 1252: 132192.

[12] Dissem N, Ferhi N, Maris T, *et al.* Design, structural characterization and Hirshfeld surface analysis of Ni(II) and Zn (II) coordination polymers using mixed linker synthetic strategy based on tetratopic and macrocyclic N-donor ligands[J]. Journal of Molecular Structure, 2022, 1254: 132317.

[13] Cai Y Y, Wang J, Liu A H. Bimetallic copper- cerium nanoclusters: assembly- induced aggregation into nanowire network and cysteine-triggered strong red fluorescence turn-on for highly sensitive and selective cysteine sensing[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2022, 356: 131356.

[14] Shao C L, Shang P, Mao Y P, *et al.* Acrylonitrile- butadiene-styrene/nitrile butadiene rubber blends enhanced by anhydrous cobalt chloride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135: 46747.

[15] Shang P, Shao C L, Li Q Q, *et al.* Preparation and characterization of high performance NBR/cobalt (II) chloride coordination composites[J]. Materials Research Express, 2018, 5: 025308.

[16] Yuan X F, Shen F, Wu G Z, *et al.* Effects of small molecule plasticizer on the coordination crosslinking reaction between acrylonitrile- butadiene rubber and copper sulfate[J]. Polymer Composites, 2008, 29: 302-306.

Liquid Nitrile Rubber Modified NBR/$CuSO_4$ Composites with Excellent Mechanical Properties and Cyclic Processing Ability

Xifei Li, Julan Zhao, Zhuoyan Shao, Qiuying Li

(*School of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*)

ABSTRACT: Incorporation of $CuSO_4$ effectively enhanced the strength of rubber, but simultaneously accompanied by sacrifices of fracture elongation and recyclability, which is a challenge for their further applications. In our previous study, the preparation and analysis of nitrile butadiene rubber (NBR) composites filled with $CuSO_4$ have been done. Here, low molecular weight liquid nitrile butadiene rubber (LNBR) was used to toughen NBR/$CuSO_4$ and to prepare NBR/$CuSO_4$/LNBR composites with high mechanical properties and excellent recyclability. XRD, vulcanization curves, and DSC results indicate that LNBR has an inhibitory effect on the coordination reaction between $CuSO_4$ and NBR. SEM results show that LNBR reduces the crosslinking density of NBR/CuSO4. The tensile strength up to 34.2 MPa and breaking energy of 71.58 MJ/m^3 at a fracture elongation of 583.0% are obtained when the content of LNBR is 4 phr. Moreover, the addition of LNBR promotes the fracture and recombination process of Cu-CN coordination bonds, resulting in the increasing of the recovery capacity of NBR/$CuSO_4$/LNBR composites. Specially, the recovery capacity of one composite after secondary processing is kept at 93.6%.

Keywords: nitrile butadiene rubber; liquid nitrile butadiene rubber; coordination crosslink; tensile strength; recycling