

丙烯酸钠制备吸水膨胀丁腈橡胶的性能

江学良,耿同川,李凡,任军,曾溢宇

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘要:以丁腈橡胶(NBR)为基体,加入丙烯酸钠(NaAA)和过氧化二异丙苯(DCP),通过原位聚合制得吸水膨胀橡胶(WSR),采用正交试验的方法研究各因子对吸水膨胀橡胶的力学性能与吸水性能的影响.结果表明:傅立叶红外(FTIR)表明在 DCP 引发作用下,NaAA 在 NBR 橡胶中发生原位聚合.当 NaAA 用量增加,WSR 的吸水性能与拉伸强度也随之增加;增加 DCP 和三烯丙基异三聚氰酸酯(TAIC)的用量,WSR 的力学性能有所提高,但质量流失率有所降低.

关键词:原位聚合;吸水膨胀橡胶;正交试验

中图分类号:TQ336.8

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.10.012

0 前言

吸水膨胀橡胶,也称遇水膨胀橡胶(Water Swelling Rubber,简称 WSR),自问世以来,得到了很广泛的应用^[1-2],如油井的自膨胀封隔器、医用敏感材料以及改善土壤保水性等方面.大多数吸水膨胀橡胶的制备都是将橡胶与吸水树脂通过物理共混的方式获得^[3-4].而在实际应用中,这种方法存在很多问题,如树脂在橡胶中分布不均匀、吸水膨胀倍率低以及树脂损失率高等.许多学者对此进行了大量的研究工作,并取得了一些成果^[5-6].

本研究通过氢氧化钠(NaOH)与丙烯酸(AA)中和反应生成丙烯酸钠(NaAA),选用过氧化二异丙苯(DCP)作为引发剂,在丁腈橡胶(NBR)基体中原位生成聚丙酸钠(PNaAA)而制得吸水膨胀橡胶(WSR),利用正交试验的方法研究了 WSR 的力学性能和吸水性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丁腈橡胶(NBR),优级品,郑州市永钠化工有限公司生产;丙烯酸(AA),化学纯,武汉中化永业化工有限公司生产;氢氧化钠(NaOH),化学纯,上海兴萌化工科技有限公司生产;丙烯酸钠(NaAA),自制;过氧化二异丙苯(DCP),化学纯,

上海实验试剂有限公司生产;三烯丙基异三聚氰酸酯(TAIC),化学纯,自贡天龙化工有限公司生产.吸水树脂,自制.

哈克转矩流变仪,HAAKE PolyLab QS,赛默飞世科技(中国)有限公司生产;开炼机,ZG-160-C,东莞正工科技有限公司生产;平板硫化机,QLB25-D/Q350×350,无锡美钰橡塑机械制造有限公司生产;电子拉力试验机,TFL-1,上海拓丰仪器科技有限公司生产;无转子橡胶硫化仪,北京市友深电子仪器厂生产;橡胶邵氏硬度计,LX-A,莱州硬度计厂生产.

1.2 丙烯酸钠制备

取适量 AA 放入 100 mL 烧杯,再取适量 NaOH 浓溶液缓慢滴入烧杯中,滴入过程中不断搅拌,使 AA 与 NaOH 混合均匀,在冰水浴中进行搅拌反应半小时.将反应产物置于 80 ℃真空干燥箱,干燥 8 h 后备用.

1.3 WSR 制备

1.3.1 原位聚合丙烯酸钠制备 WSR 取定量 NBR 加入密炼机的混合器中,依次分批加入 NaAA、DCP 以及 TAIC.混炼时间控制在 15 min 左右.温度保持为 60 ℃以下,频率为 15 Hz.混炼胶在开炼机上出片,常温放置 8 h 后硫化.硫化温度设定为 170 ℃,时间为 10 min,压力为 10 MPa.

1.3.2 共混型 WSR 制备 将 NBR、吸水树脂、硬脂酸、氧化锌、硫化剂、促进剂在双辊开炼机

收稿日期:2012-09-14

基金项目:湖北省自然科学基金(2011CBD220);武汉工程大学研究生教育创新基金项目(20110034);2012 年度武汉工程大学校长基金

作者简介:江学良(1972-),男,安徽肥东人,副教授,博士.研究方向:有机-无机杂化材料与功能高分子.

上混炼均匀后,将混炼好的胶料压制成型后,室温密封放置 8 h 后,在 10 MPa 进行热硫化处理 (150 ℃×15 min)。

1.4 测试与表征

1.4.1 FT-IR 红外分析 NBR 硫化胶、NBR/NaAA 混炼胶试样是将胶料放在两片聚四氟乙烯薄膜之间经 80 ℃×10 min 压制而成,NBR/NaAA 硫化胶薄膜试样是将胶料放在两片聚四氟乙烯薄膜之间在 170 ℃×10 min 的条件下于平板硫化机上压成薄片。

1.4.2 力学性能测试 根据 GB/T528-1999 和 GB/T531-1999 测试标准分别测试材料的拉伸性能和硬度。

1.4.3 吸水性能测试 将试样切成小块 (10 mm×10 mm×2 mm),称量质量后放置于清水中,每隔一段时间取出称量质量,每次称量质量前用试纸迅速吸干试样表面残留液体,按下列公式计算试样的质量吸水倍率 S:

$$S = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

其中 m_1 , m_2 分别为 WSR 试样吸水前与吸水后的质量。

1.4.4 WSR 流失率的测定 将试样切成小块 (10 mm×10 mm×2 mm),称量质量后放置于清水中,吸水饱和后放置到烘箱中,于 70 ℃烘干至恒重。按以下公式计算试样的流失率 L:

$$L = (1 - \frac{m_2}{m_1}) \times 100\%$$

其中 m_1 为试样原质量, m_2 为试样吸水烘干至恒重后的质量。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 红外分析

图 1 是不同样品的 FT-IR 红外光谱图,从图 1a 可知,在 2 240 cm^{-1} 处特征吸收峰,对应的是 C=N 的伸缩振动,证实基体橡胶是 NBR 橡胶。图 1b NBR/NaAA 混炼胶红外光谱图中 1 640 cm^{-1} 处的谱带为 C=C 伸缩振动吸收峰,1 570 cm^{-1} 和 1 360 cm^{-1} 处的吸收峰则是 NaAA 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动。970 cm^{-1} 对应的是 C=CH₂ 基团上碳氢键的面外弯曲振动。与 NBR/NaAA 混炼胶红外谱图(图 1b)相比较,NBR/NaAA 硫化胶红外谱图中最明显的是双键特征峰的减弱。1 640 cm^{-1} 处对应的 C=C 的伸缩振动以及 970 cm^{-1} 处对应的 C=CH₂ 双键上 C—H 的面外弯曲振动峰也有明显的减弱。这说明

DCP 不仅可以用于硫化 NBR,而且可以引发聚合 NaAA,原位生成聚丙烯酸钠(PNaAA)。

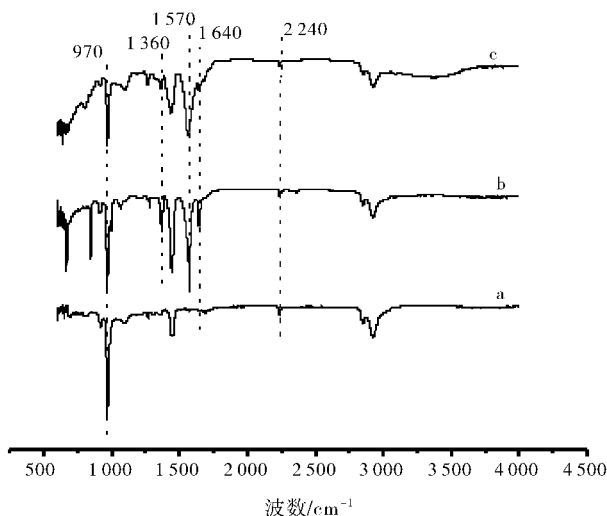


图 1 FTIR 红外光谱

Fig. 1 FTIR spectrum

注: a 为纯 NBR; b 为 NBR/LiAA 混炼胶; c 为 NBR/LiAA 硫化胶。

2.2 正交试验法研究 WSR 的性能

2.2.1 试验因子和水平的确定 本次试验主要研究的是各项因子对 WSR 力学性能以及吸水性能的影响。其主要因子为 NaAA、DCP 和 TAIC 的用量。

NaAA 在橡胶中原位聚合生成 PNaAA,具有一定的补强作用^[7],而且采用原位聚合改性丁腈橡胶可明显降低树脂吸水后的质量损失率。这是由于 PNaAA 在橡胶中原位生成,可与橡胶大分子紧密的缠结在一起,甚至部分 PNaAA 在生成过程中与橡胶中的双键发生反应,接枝在橡胶上。DCP 在试验中既可以作为硫化剂,又在硫化过程中起着引发 NaAA 聚合的作用,但其用量少时,效果不明显;用量过大时,又能抑制 WSR 的吸水性能。TAIC 作为硫化助剂一方面可以促进橡胶的硫化,另一方面也可促进 NaAA 聚合,并与橡胶中的双键发生接枝反应,但 TAIC 用量过多时自身又可以发生环化反应,从而降低了其自身的效率。因此本次试验设定的因子为三个,水平也为三个,如表 1 所示。

表 1 试验的因子和水平

Table 1 The factors and their dosage in the experiments

因子	水平		
	1	2	3
A (NaAA)	20	30	40
B (DCP)	1	2	3
C (TAIC)	1	2	3

2.2.2 试验安排与结果 忽略因子之间的相

互作用,选择的正交表为 4 因子 3 水平,故此设计 了 9 个配方,得出试验结果,具体如表 2 所示。

表 2 试验的安排与结果

Table 2 The arrangement and results of experiments

试验号	A	B	C	试验结果				
				硬度/邵氏 A	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	最大吸水倍率/%	流失率/%
1	1	1	1	46	5.09	232.23	156.78	6.33
2	1	2	2	57	5.26	156.48	143.41	4.54
3	1	3	3	60	5.89	122.14	125.56	2.74
4	2	1	2	61	5.53	179.55	196.04	7.02
5	2	2	3	65	5.96	146.42	175.01	5.54
6	2	3	1	67	6.58	106.23	176.46	5.13
7	3	1	3	68	7.66	149.39	312.41	9.64
8	3	2	1	72	8.04	137.86	277.42	8.51
9	3	3	2	76	8.46	115.03	237.63	7.23

2.2.3 最佳水平的选择 根据直观分析法,在试验结果的基础上可研究各项因子对 WSR 吸水性能的影响。如图 2 中可以看到,因子 A(NaAA)三个实验点的高低相差最大,所以因子 A(NaAA)对 WSR 的吸水性能的影响最大,并且是随着其用量的增加而增大,因此因子 A 取 3 水平最好;而因子 B(DCP)和因子 C(TAIC)的三个试验点的高低相差比较小,这说明了两者对 WSR 吸水性能的影响相对较小,其中随着 DCP 用量的增加,WSR 吸水性能的随之降低,因此因子 B 选择 1 水平,因子 C 选择 2 水平最为合适。

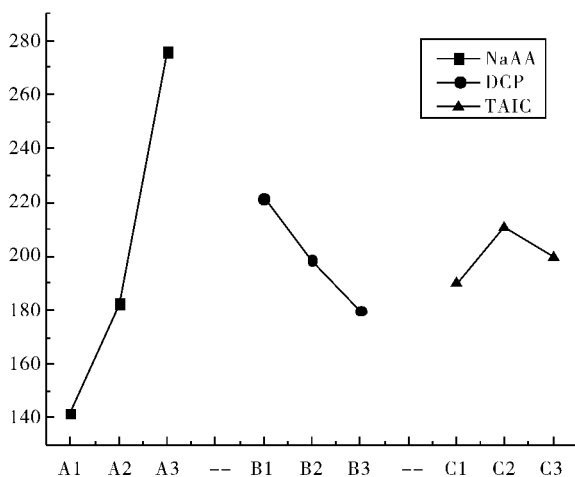


图 2 三个因子与 WSR 吸水性能的关系

Fig. 2 Three factors's relationships with the adsorptive properties of WSR

各项因子对于 WSR 力学性能的影响可以从表 3 中得到:就硬度而言,随着 NaAA 单体用量的增加,WSR 的硬度也随之增加,故选择 A3B3C2 最佳;就拉伸强度而言,NaAA 的影响最为明显,因此选择 A3B3C3 为最为合适;就断裂伸长率而言,选择 A1B1C1 可得到最佳效果。随 DCP 和

TAIC 用量增加,WSR 的质量损失率也越小,提高 NaAA 单体用量会使 WSR 的质量损失率增大,因此选择 A1B3C3 的效果最为理想。

表 3 各因子各水平对应的各项性能的平均值

Table 3 The average of each factor's dosage in the properties of WSR

项目	各因子各水平对应的各项性能的平均值					
硬度/ 邵氏 A	K _{A1}	54	K _{B1}	58	K _{C1}	62
	K _{A2}	64	K _{B2}	64	K _{C2}	65
	K _{A3}	72	K _{B3}	67	K _{C3}	64
拉伸强度/ MPa	K _{A1}	5.41	K _{B1}	6.09	K _{C1}	6.57
	K _{A2}	6.02	K _{B2}	6.42	K _{C2}	6.42
	K _{A3}	8.05	K _{B3}	6.98	K _{C3}	6.50
断裂伸 长率/%	K _{A1}	170.28	K _{B1}	187.06	K _{C1}	158.77
	K _{A2}	144.07	K _{B2}	146.92	K _{C2}	150.35
	K _{A3}	134.09	K _{B3}	114.47	K _{C3}	139.32
最大吸水 倍率/%	K _{A1}	142.92	K _{B1}	221.74	K _{C1}	203.55
	K _{A2}	182.50	K _{B2}	198.61	K _{C2}	192.36
	K _{A3}	275.82	K _{B3}	179.88	K _{C3}	204.32
质量损 失率/%	K _{A1}	4.54	K _{B1}	7.66	K _{C1}	6.66
	K _{A2}	5.90	K _{B2}	6.20	K _{C2}	6.26
	K _{A3}	8.46	K _{B3}	5.03	K _{C3}	5.97

表 4 为吸水树脂含量对共混型 WSR 吸水性能与力学性能的影响,对比表 2 可以看出,共混工艺制备的 WSR 吸水性能与原位聚合丙烯酸钠制备 WSR 吸水性能相当,但共混型 WSR 的拉伸强度有所降低,质量流失率有所增加^[8-9],而原位聚合丙烯酸钠制备 WSR 的拉伸强度相对较大,且质量流失率大幅度的降低,原因是聚丙烯酸钠对 NBR 有很好的补强作用,同时原位聚合会增加聚丙烯酸钠与 NBR 的界面作用,使得其强度高、流失率低。

表 4 吸水树脂含量对共混型 WSR 吸水性能与力学性能的影响

Table 4 Effect of the content of water-absorbent resin on water-absorbent and mechanical properties of blending WSR

吸水树脂含量/phr	硬度/邵氏 A	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	最大吸水倍率/%	流失率/%
10	60	3.3	293	85.2	6.6
20	62	4.0	242	197.7	9.4
30	64	3.4	206	213.4	12.2
40	68	3.5	251	313.4	15.3

注:组分配比为丁腈橡胶(NBR)是 100phr,树脂为变量。

3 结 语

a. 以丁腈橡胶为基体,加入 NaAA 和 DCP,通过原位聚合方法制得吸水膨胀橡胶.随着 NaAA 用量的增加,其对丁腈橡胶具有补强作用也就越明显.

b. NaAA 的用量对原位聚合丙烯酸钠制备 WSR 的吸水性能影响最大,随 NaAA 用量增加,WSR 的膨胀倍率明显增大.

c. 与共混型 WSR 相比,原位聚合丙烯酸钠制备的 WSR 强度高、质量流失率低.增加 DCP 和 TAIC 的用量,有利于提高其力学性能和降低质量流失率.

参考文献:

- [1] 李叶柳,丁国荣,林承跃,等. 吸水膨胀橡胶制备技术及应用研究进展[J]. 弹性体,2009,19(3):65-69.
- [2] Zohuriaan-Mehr M J, Omidian H, Doroudiani S, et al. Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials[J]. J Mater Sci, 2010, 45(1):

5711-5735.

- [3] 胡凯,江学良,周爱军,等. 吸水膨胀橡胶的制备及其耐环境研究[J]. 武汉工程大学学报,2011,33(1):39-42.
- [4] 谢静思,张熙,代华,等. P(AM-G-NBR)改性共混型吸水膨胀丁腈橡胶制备与性能研究[J]. 广州化工,2010,38(4):90-92.
- [5] 杜爱华,彭宗林,张勇,等. 原位合成丙烯酸钠制备 EVM 吸水膨胀橡胶[J]. 高分子材料科学与工程,2005,25(5):270-274.
- [6] 张书香,李效玉,夏宇正,等. 烯类单体与丁腈橡胶直接共混制备吸水膨胀橡胶[J]. 山东建材学院学报,1998,12(3):208-210.
- [7] 彭宗林. 原位合成不饱和羧酸盐补强乙丙橡胶[D]. 上海:上海交通大学材料科学与工程学院,2001:30-34.
- [8] 胡海华,李锦山,王振华,等. 高吸水膨胀橡胶的研制[J]. 世界橡胶工业,2008,35(10):24-27.
- [9] 邵水源,邓光荣,彭龙贵,等. 共混型吸水膨胀橡胶的制备与表征[J]. 化工新型材料,2010,38(7):120-122.

Properties of water swellable nitrile butadiene rubber with sodium acrylate by in-situ polymerization

JIANG Xue-liang, GENG Tong-chuan, LI Fan, REN Jun, ZENG Yi-yu

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The water swellable rubber (WSR) was prepared by adding sodium acrylate (NaAA) and dicumyl peroxide (DCP) into the nitrile butadiene rubber (NBR) matrix in situ polymerization. Effects of different factors on mechanical properties and water absorption properties of WSR were studied by orthogonal test method. The results show that NaAA is in situ polymerization by the initiation of adding DCP in the NBR rubber using Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) analysis; the water absorption and the tensile strength of WSR increase with increasing of the amount of NaAA; mechanical properties of WSR increase slightly, but the quality losing rate decreases with increasing the amount of DCP and triallyl isocyanurate (TAIC).

Key words: in-situ polymerization; water swellable rubber; orthogonal test

本文编辑:张 瑞