羟甲基丙烯酸锌的反应特征及其对氢化丁腈橡胶的增强规律

蒋玉湘 王 婷 武守鹏 李再峰*

(青岛科技大学生态化工国家重点实验室培育基地,青岛 266042)

摘 要 通过差示量热(DSC)确定了羟甲基丙烯酸锌(HZMMA)在升温过程中的吸放热特征温度,用原位变温红外光谱法研究了 HZMMA 的结构变化。结果表明:HZMMA 在升温过程中依次发生了结晶熔融吸热、聚合反应放热、高温分解等情况;对应的结构发生了 Zn-OH 的脱水缩合反应,CH_2═C—的不饱和双键发生了加聚反应。详细探讨了 HZMMA 对 HZMMA/氢化丁腈橡胶(HZMMA/HNBR)复合材料力学性能和热性能的影响。系统力学测试表明 HZMMA 能明显提高 HZMMA/HNBR 复合材料的力学性能,当 HZMMA 用量为 30 份时,复合材料的拉伸强度达到最大值。DSC 数据显示 HZMMA 提高了 HZMMA/HNBR 复合材料的玻璃化转变温度。

关键词 羟甲基丙烯酸锌,变温红外,加聚反应,氢化丁腈橡胶,力学性能

Reaction characteristics of HZMMA and its reinforcing law on HNBR

Jiang Yuxiang Wang Ting Wu Shoupeng Li Zaifeng

(Key Laboratory of Eco-chemical Engineering of State Cultivation Base,
Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract The characteristics of the heat absorption and desorption of zinc hydroxide monomethylacrylate (HZMMA) was determined by DSC. The structural change of HZMMA was studied by variable temperature FT-IR. The results showed that HZMMA in turn occurred melting endothermic, exothermic polymerization, high temperature decomposition in the heating process. The corresponding structure underwent the dehydration condensation reaction of Zn-OH and the addition polymerization of CH_2═C— unsaturated double bond. The effect of HZMMA on mechanical and thermal properties of HZMMA/HNBR (hydrogenated nitrile rubber) composites was discussed in detail. The mechanical tests showed that the mechanical properties of HZMMA/HNBR composites were obviously improved by HZMMA. When the amount of HZMMA was 30 phr, the tensile strength of the composites reached the maximum. DSC data showed that HZMMA promoted the glass transition temperature of HZMMA/HNBR composites.

Key words zinc hydroxide monomethylacrylate, variable temperature FT-IR, addition polymerization, hydrogenated nitrile rubber, mechanical property

甲基丙烯酸盐类化合物是一种重要的活性助交联剂,它的结构中含有金属键和不饱和双键,被广泛应用在丁腈橡胶(NBR)、氢化丁腈橡胶(HNBR)、丙烯酸酯橡胶和丁苯橡胶等各类橡胶中,可显著提高硫化胶的综合性能[1-3]。研究甲基丙烯酸锌在橡胶中的补强机理成为中外学者关注的重点,柳召刚等[4]系统研究了甲基丙烯酸铈对硫黄/过氧化物复合硫化体系天然橡胶(NR)性能的影响,结果表明:与未添加甲基丙烯酸铈的 NR 硫化胶相比,添加甲基丙烯酸铈后 NR 硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均有提高,且耐热空气老化性能有较大改善。郭尚振等[5]研究了原位合成法合成甲基丙烯酸锌(ZDMA)增强三元乙丙橡胶(EPDM),结果发现在混炼过程中,ZNO 与甲基丙烯酸(MAA)发生反应生成了 ZDMA,在硫化过程中,ZDMA 发生聚合反应生成了聚甲基丙烯酸锌,且通过锌离子相互连接形成了离子交联网络,同时和橡胶分子也发生了交联反应形成共价键交联网络;当 ZnO/MAA 的

基金项目:国家自然科学基金(21676150)

作者简介:蒋玉湘(1972-),女,博士研究生,实验师,主要研究方向为高分子材料的制备与性能。

联 系 人:李再峰(1967-),男,教授,主要从事高分子物理化学研究。

摩尔比为 0.75 时，聚甲基丙烯酸锌分散良好，EPDM 硫化胶的力学性能最佳。陈朝晖等[6]用差示量热(DSC)分析了 ZDMA 对硫磺和过氧化物两种硫化体系 NBR 的非等温硫化过程的影响，推断 ZDMA 不但参与了硫化交联反应，而且与 NBR 有良好的共硫化性。Lu 等[7-8]利用扫描电子显微镜和投射电子显微镜研究了甲基丙烯酸锌增强多种弹性体(氢化丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶、丁苯橡胶等)的微观相态结构，发现在各体系硫化胶中均存在两类基本分散结构：纳米分散结构(ZDMA 原位聚合生成)和微米分散结构(残余 ZDMA 的颗粒)。但是，迄今为止甲基丙烯酸盐在橡胶中的补强机理仍不明了。众所周知，橡胶的硫化过程是一个由室温到硫化温度的升温过程，因此研究羟甲基丙烯酸锌(HZMMA)在变温场中的结构变化是一项非常重要的工作。本研究利用变温红外光谱仪联合 DSC 研究羟甲基丙烯酸锌的结构变化，并初步提出了 HZMMA 特征官能团在橡胶变温硫化过程中发生了化学反应，探讨了 HZMMA 对氢化丁腈橡胶的增强规律。

1 实验部分

1.1 原材料

氢化丁腈橡胶(HNBR，Zetpol 1010)，日本瑞翁公司；过氧化二异丙苯(DCP)，上海方锐达化学品有限公司；羟甲基丙烯酸锌(HZMMA)，美国 Sartomer 公司；其他橡胶通用加工助剂均为市售工业品。

1.2 HNBR 复合材料的加工制备

将 HNBR 胶料在 60℃下烘 1h，然后将胶料放在双辊筒开炼机(XK-160 型，Φ160mm×320mm，上海轻工机械技术研究所)上包辊塑炼均匀，滚筒速比为 1∶1.22，并且两辊间保持适当的堆积胶，依次加入 HZMMA、硫化剂 DCP 及其他橡胶加工助剂混炼打三角包，搓卷，待填料分散均匀后薄通下片。混炼好的胶料停放 24h 后，采用平板硫化机(深圳佳鑫电子公司)和电热鼓风恒温箱(天津市泰斯特仪器有限公司)分别进行一段二段硫化，一段硫化条件为：170℃×20min，二段硫化条件为：150℃×4h。

材料的基本组成为：HNBR 为 100(质量份，以下同)；HZMMA 为变量；DCP 为 5；其他橡胶加工助剂为定量。

1.3 分析与测试

采用差示扫描量热仪(DSC，NETZSCH-DSC204F1 型，德国)测试试样的 DSC 曲线，测试范围－80～250℃，试样质量 9～11mg，液氮保护，升温速率 10℃/min；采用红外光谱仪(FT-IR，TENSOR 27 型，德国布鲁克公司)分析试样结构，溴化钾压片，测定范围 400～4000cm^{-1}，分辨率 2cm^{-1}，升温速率 2℃/min，测试次数 13 次，测试间隔 300s，测试温度 30～250℃；采用电子拉力实验机(江都明珠试验机械有限公司)，按照 GB/T 528—1998 标准测定硫化胶的拉伸性能，哑铃状试样，拉伸速率为 500mm/min；按照 GB/T 529—1999 标准测定撕裂强度，直角型试样，拉伸速率为 500mm/min。

2 结果与讨论

2.1 HZMMA 的 DSC 分析

HZMMA 的 DSC 曲线见图 1。由图可知，对于纯 HZMMA，由于其在常温下是一种结晶物质，随着温度升高，约 120℃时开始发生结晶熔融吸热现象，155℃达到最大熔融吸热，随后吸热速度减慢，在 160℃时，熔融的 HZMMA 开始发生聚合反应放热现象，166℃放热速度达到最大，约 200℃时，自聚反应结束，形成了 PHZMMA 的离子聚合物聚集体；220℃时，出现放热峰，这应该是 HZMMA 的热分解峰，这说明 HZMMA 晶体在 160℃开始自聚成 PHZMMA 的离子聚合物，220℃发生热分解。

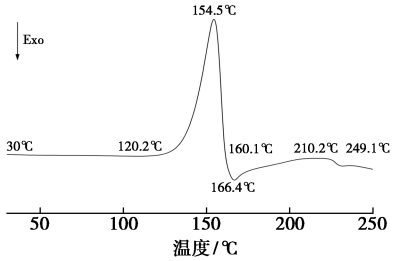

图 1 HZMMA 的 DSC 曲线图

2.2 HZMMA 的变温 FT-IR 分析

在 DSC 确定的扫描温度范围内，采用变温 FT-IR 对 HZMMA 进行结构跟踪表征，结果见图 2 和图 3。

2.2.1 OH 特征官能团分析

由图 2 可见，3610cm^{-1}处归属于 Zn-OH 振动吸收峰；随着温度升高，Zn-OH 振动吸收强度逐渐减弱，说明游离 Zn-OH 的数目逐渐减少，温度达到 120℃以上时，羟基的振动吸收强度锐降，这说明 Zn-OH 发生了失水作用，214℃时，Zn-OH 吸收峰几乎消失，说明 Zn-OH 几乎完全脱水。与此同时，Zn-OH 振动吸收波数还向低波数转移，这是因为

HZMMA 的分子结构发生变化,对 Zn-OH 束缚作用减弱。657cm^{-1}处归属于 Zn-OH 面外弯曲振动,随着温度升高,吸收强度逐渐减弱,并有向低波数移动的趋势,这与 3610cm^{-1}处伸缩振动吸收峰表现出的变化趋势一致。1205cm^{-1}处归属于 Zn-O-Zn 非对称伸缩振动,该峰于 120℃以上产生,这充分说明 Zn-OH 在 120℃才开始自聚脱水形成 Zn-O-Zn 结构。

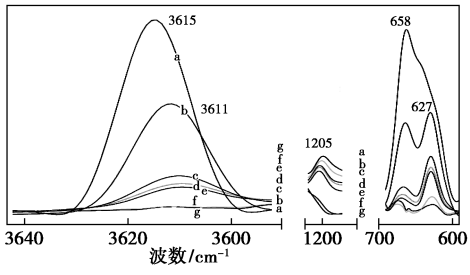

图 2　3640～600cm^{-1}区间内 HZMMA 的变温 FT-IR 谱图

(a:30℃;b:120℃;c:154℃;d:160℃;e:166℃;f:210℃;g:250℃)

2.2.2　不饱和 C═C 官能团分析

由图 3 可知,1643cm^{-1}处为 CH_2═C—不饱和 C═C 键的振动吸收峰,在 30～154℃之间,C═C 不饱和双键吸收峰的强度基本保持不变,说明 C═C 不饱和双键结构没有发生变化;在 154～210℃之间,C═C 双键吸收峰逐渐降低,说明在升温过程中 HZMMA 中不饱和双键打开即发生了热引发交联反应或自聚反应;210℃以后,C═C 双键吸收峰的强度始终保持微弱状态,说明聚合反应基本结束。934 和 811cm^{-1}处归属于烯烃末端 C—H 振动吸收峰,在 154～210℃区间,该峰强度逐渐降低,再一次证明了 CH_2═C 双键断开生成—CH_2—C—。2927cm^{-1}处归属于—CH_2—振动吸收峰,随着温度升高,—CH_2—的振动吸收强度逐渐增强,且吸收峰位置向高波数移动,这说明体系中的—CH_2—浓度

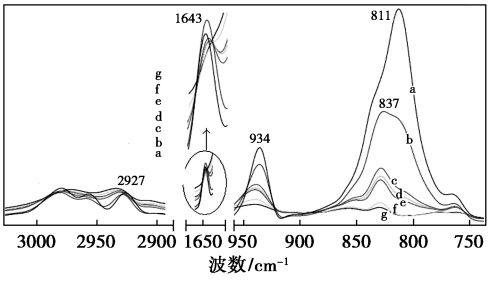

图 3　3000～750cm^{-1}区间内 HZMMA 的变温 FT-IR 谱图

(a:30℃;b:120℃;c:154℃;d:160℃;e:166℃;f:210℃;g:250℃)

逐渐增大,从另一个角度佐证了 CH_2═C 双键的断开。这充分验证了 DSC 曲线的意义。根据谱图峰强度的变化,将对应温度划为 3 个区间:在 30～154℃之间,HZMMA 的结构基本不变,为 HZMMA 晶体吸热熔融阶段;160～210℃之间,C═C 双键打开交联自聚,210℃以上自聚结束,但是 HZMMA 并没有全部聚合,仍然存在少量游离的 HZMMA。

2.3　HZMMA 用量对 HNBR 复合材料力学性能的影响

HZMMA 用量对 HZMMA/HNBR 复合材料力学性能的影响见图 4。由图可知,随着 HZMMA 用量的增加,HZMMA/HNBR 复合材料的拉伸强度表现出先增大后减小的趋势,当 HZMMA 用量为 30 份时,HZMMA/HNBR 复合材料的拉伸强度达到最大值。100%定伸强度和撕裂强度都随着 HZMMA 用量的增加而增大,扯断伸长率随着 HZMMA 用量的增加反而降低。这是因为当 HZMMA 用量较小时,HZMMA 与 HNBR 发生交联反应,形成了高能的离子键,相当于增加了材料的交联程度,HZMMA 同时还发生自聚,形成均匀分散的 PHZMMA 刚性超细粒子,发挥超细粒子的物理补强作用。这说明 HZMMA 对 HZMMA/HNBR 复合材料起到了助硫化和补强的双重作用。但是随着 HZMMA 用量的进一步增加,HZMMA 在 HNBR 基体中的分散程度下降,PHZMMA 生成大颗粒的机率大大增加,大颗粒形成的应力集中点导致该复合材料的拉伸强度锐减[9-10]。

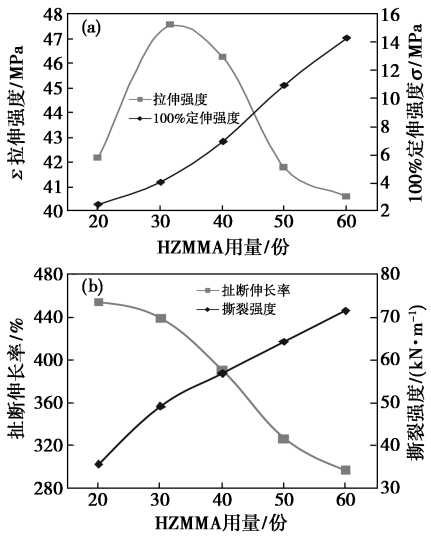

图 4　HZMMA 用量对 HZMMA/HNBR 复合材料力学性能的影响

[(a)拉伸强度和 100%定伸强度;(b)扯断伸长率和撕裂强度]

2.4 HZMMA/HNBR 复合材料的 DSC 分析

HZMMA/HNBR 复合材料的 DSC 数据见表 1。由表 1 可见，随着 HZMMA 用量的增加，HZMMA/HNBR 复合材料的玻璃化转变温度(T_g)也随之增大，当 HZMMA 用量从 20 份增加到 60 份时，复合材料的 T_g 由 −16.2℃ 提高到 −15.5℃。说明在 DCP 作用下 HZMMA 生成的超细粒子与 HNBR 生成化学交联键，在一定程度制约了 HNBR 分子链段的热运动，同时 PHZMMA 形成的网络与橡胶网络相互贯穿纠结，使得 HNBR 分子链段的热运动更加困难。综上，随着 HZMMA 用量的增加，HZMMA/HNBR 复合材料的 T_g 向高温移动[11]。

表 1 HZMMA/HNBR 复合材料的 DSC 数据

HZMMA 用量/份	20	30	40	50	60
T_g/℃	−16.2	−15.9	−16.1	−15.7	−15.5

3 结语

(1) HZMMA 晶体在 160℃ 开始自聚形成了 PHZMMA 的离子聚合物，220℃ 发生热分解。

(2) HZMMA 对 HZMMA/HNBR 复合材料具有显著的补强作用，随着 HZMMA 用量的增加，该复合材料的 100% 定伸强度和撕裂强度逐渐增加，而扯断伸长率逐渐降低，当 HZMMA 用量为 30 份时，复合材料的力学强度达到最优。

(3) HZMMA 能够提高 HZMMA/HNBR 复合材料的耐热性，随着 HZMMA 用量的增加，该复合材料的玻璃化转变温度向高温移动。

参考文献

[1] 杨霄云，陈玉坤，徐传辉.加工方法对动态硫化的聚丙烯/三元乙丙橡胶/甲基丙烯酸锌复合材料的力学性能影响[J].合成材料老化与应用，2012，41(4)：16-20.

[2] Nie Yijing. Strain-induced crystallization of natural rubber/zinc dimethacrylate composites studied using synchrotron X-ray diffraction and molecular simulation[J]. Journal of Polymer Research，2015，22(2)：1-10.

[3] Ikeda T，Yamada B，Tsuji M，et al. In situ copolymerization behavior of zinc dimethacrylate and 2-(nethylperfluoro-octanesulphonamido) ethyl acrylate in hydrogenated nitrile-butadiene rubber during peroxide crosslinking[J]. Polym Int，2015，48(6)：446-454.

[4] 柳召刚，李梅，李志强，等.甲基丙烯酸铈补强天然橡胶的性能研究[J].橡胶工业，2016，63(9)：535-539.

[5] 郭尚振，庄涛，时金凤，等.氧化锌/甲基丙烯酸对原位合成甲基丙烯酸锌增强三元乙丙橡胶性能的影响[J].合成橡胶工业，2016，39(6)：499-503.

[6] 陈朝晖，吴驰，王迪珍.甲基丙烯酸锌在聚丙烯酸酯橡胶中的应用研究[J].高分子材料科学与工程，2003，19(1)：220-223.

[7] Lu Yonglai，Liu Li，Zhao Yang，et al. Morphology study on elastomers reinforced by zinc dimethacrylate Ⅱ in vulcanizates[J]. China Synthetic Rubber Industry，2003，26(1)：12-16.

[8] Lu Yonglai，Liu Li，Shen Deyan. Infrared study on *in situ* polymerization of zinc dimethacrylate in poly(*α*-octylene-*co*-ethylene) elastomer[J]. Polym Int，2004，53(6)：802-808.

[9] 赵兴波，张秋禹，尹德忠，等.原位聚合制备 HNBR/PZDMA 纳米复合材料的结构与性能[J].现代化工，2011，31(12)：32-35.

[10] 周瑶，温世鹏，刘力.原位法制备聚甲基丙烯酸钐/丁腈橡胶纳米复合材料及其反应过程[J].合成橡胶工业，2011，34(5)：380-384.

[11] 陈晓松，熊煦，周慧，等.废弃硬质聚氨酯泡沫塑料填充增强丁腈橡胶的研究[J].化工新型材料，2018，46(7)：262-265.

收稿日期：2018-10-19

(上接第 176 页)

[13] Yu H，Liu L，Wang X，et al. The dependence of photocatalytic activity and photoinduced self-stability of photosensitive AgI nanoparticles[J]. Dalton Transactions，2012，41(34)：10405-10411.

[14] Wang P，Huang B，Qin X，et al. Ag@AgCl：a highly efficient and stable photocatalyst active under visible light[J]. Angewandte Chemie，2008，47(41)：7931-7933.

[15] Wang P，Baibiao Huang Prof，Zhang Q，et al. Highly efficient visible light plasmonic photocatalyst Ag@Ag(Br，I)[J]. Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse，Germany)，2010，16(33)：10042-10047.

[16] Yang Y，Guo W，Guo Y，et al. Fabrication of Z-scheme plasmonic photocatalyst Ag@AgBr/g-C_3N_4 with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Journal of Hazardous Materials，2014，271(5)：150-159.

[17] Ye L，Liu J，Gong C，et al. Two different roles of metallic Ag on Ag/AgX/BiOX (X=Cl，Br) visible light photocatalysts：surface plasmon resonance and Z-scheme bridge[J]. ACS Catalysis，2012，2(8)：1677-1683.

[18] Wang K，Liang L，Liu H，et al. Facile synthesis of hollow and porous Ag^+/Ag/$BiVO_4$，composite fibers with enhanced visible-light photocatalytic performance[J]. Materials Letters，2015，161：336-339.

[19] 崔文权，安伟佳，刘利，等.花状微球 BiOBr 光催化剂的制备及光催化活性研究[J].功能材料，2013，44(22)：3266-3270.

[20] Chen D，Wang Z，Du Y，et al. In situ ionic-liquid-assisted synthesis of plasmonic photocatalyst Ag/AgBr/g-C_3N_4，with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Catalysis Today，2015，258：41-48.

[21] Xie M，Fu X，Jing L，et al. Long-lived，visible-light-excited charge carriers of TiO_2/$BiVO_4$ nanocomposites and their unexpected photoactivity for water splitting[J]. Advanced Energy Materials，2014，4(5)：39-46.

收稿日期：2018-03-26
修稿日期：2019-05-22