

聚丙烯酸钠用量对聚丙烯酸钠/丁腈橡胶 硫化胶性能的影响

李 杨¹ 周 琴² 于华年¹ 蔡 胜¹ 段攀峰³ 伍玉娇^{1,3*}

(1.贵州理工学院材料与冶金工程学院,贵阳 550003;2.贵州理工学院工程训练中心,贵阳 550003;
3.贵州大学材料与冶金学院,贵阳 550025)

摘 要 以丁腈橡胶为基体材料,粒径 74 μm 的聚丙烯酸钠为吸水组分,通过物理共混法制备了聚丙烯酸钠/丁腈橡胶硫化胶,对其流变性能、吸水性能以及吸水膨胀过程进行了表征,利用拉曼光谱仪、傅里叶变换红外光谱仪分别对其吸水过程和吸水后析出物进行了研究。结果表明:吸水树脂聚丙烯酸钠用量超过 40 份时,其在橡胶基体中更容易团聚,难以分散,Payne 效应增强,储能模量和损耗因子增加。随着聚丙烯酸钠用量的增加,聚丙烯酸钠/丁腈橡胶硫化胶的吸水速率增大,且最大吸水膨胀率明显增大;当聚丙烯酸钠用量为 50 份时,聚丙烯酸钠/丁腈橡胶硫化胶最终吸水膨胀率达到 171.65%。但是拉曼光谱研究发现,试样表层的聚丙烯酸钠在 20s 左右完全析出,当聚丙烯酸钠用量为 50 份时,质量损失率达到 21.25%。傅里叶变换红外光谱及热重分析表明,聚丙烯酸钠/丁腈橡胶硫化胶析出物大部分为聚丙烯酸钠,同时还含有少量的橡胶加工助剂。

关键词 聚丙烯酸钠,丁腈橡胶,流变性能,吸水性能,析出过程

Influence of sodium polyacrylate dosage on the performance of sodium polyacrylate/nitrile rubber sulfide

Li Yang¹ Zhou Qin² Yu Huanian¹ Cai Sheng¹ Duan Panfeng³ Wu Yujiao^{1,3}

(1.School of Materials Science and Metallurgy Engineering,Guizhou Institute of Technology,
Guiyang 550003;2.Engineering Training Center,Guizhou Institute of Technology,
Guiyang 550003;3.College of Material and Metallurgy of Guizhou University,Guiyang 550025)

Abstract The water-absorbing sodium polyacrylate/nitrile rubber sulfide was prepared by physical blending method with nitrile rubber as matrix material and sodium polyacrylate with particle size of 74 μm as water-absorbing component. The rheological properties, water-absorbing properties and water-absorbing swelling process of the rubber were characterized. The precipitation after absorbing water was studied by FT-IR and Raman spectroscopy. The results showed that with the increase of sodium polyacrylate resin, more than 40 copies, it was easier to agglomerate in rubber matrix, difficult to disperse, Payne effect enhanced, energy storage modulus and loss factor increased. With the increase of sodium polyacrylate resin content, the slope of the curve increased, indicating that the water absorption rate increased, and the maximum expansion rate also increased significantly. When the dosage of sodium polyacrylate was 50 copies, the final water absorption expansion rate of sodium polyacrylate/nitrile rubber compound reached at 171.65%. However, the sodium polyacrylate on the surface layer of the sample was completely precipitated in about 20s, and the mass loss rate reached 21.25% when the water-absorbent resin content was 50 parts. FT-IR and TG studies showed that most of the precipitates of sodium polyacrylate/NBR were sodium polyacrylate, and a small amount of rubber additives were precipitated at the same time.

Key words sodium polyacrylate, nitrile butadiene rubber, rheological property, water absorption property, precipitation process

基金项目: 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2016]225); 贵州省科技计划项目(黔科合基础[2019]1134); 贵州理工学院大学生创新创业项目(0417115)

作者简介: 李杨(1984-),男,讲师,从事聚合物结构与性能研究工作。

联系人: 伍玉娇(1959-),女,教授,从事聚合物改性研究工作。

丙烯酸系吸水树脂含有独特的极性基团,能与水形成氢键而表现出优异的吸水性能,同时聚丙烯酸系吸水树脂具有三维网状结构,吸水后即使在一定的外部作用下仍具有优异的保水率^[1]。聚丙烯酸系吸水树脂具有优异的性能,在建筑、医疗、沙漠化治理^[2-4]甚至污水重金属处理^[5-6]方面得到广泛应用。吸水膨胀橡胶由吸水树脂与橡胶、助剂、补强粉体、相容剂共混加工而成,在保持普通橡胶高弹性的同时,又能够快速吸水 and 保水,在止水防渗、密封等领域应用广泛^[7]。由于橡胶基体和吸水树脂结构上的差异,导致两者相容性差,吸水组分(聚丙烯酸钠)易从吸水膨胀橡胶中析出,因此吸水树脂的种类、粒径、含量对吸水膨胀橡胶的性能影响显著。吸水助剂有利于提高吸水膨胀橡胶的吸水性能,但对其机械性能却有负面影响。目前对吸水膨胀橡胶的研究主要集中在吸水树脂的改性^[8]、补强粉体的种类^[9-11]以及相容剂^[12-13]等方面,对吸水橡胶的流变行为、析出过程及析出物的研究较少。

本研究以丁腈橡胶(NBR)为基体,聚丙烯酸钠为吸水树脂,研究了聚丙烯酸钠用量对聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶性能的影响,同时首次用拉曼光谱研究聚丙烯酸钠的析出过程,对聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶的膨胀过程及析出物进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

NBR,牌号 N41,工业品,中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司;聚丙烯酸钠,工业品,青岛首科新材料有限公司;炭黑,工业级,广州展飞化工科技有限公司;氧化锌(ZnO)、硬脂酸(SA)、防老剂 D、促进剂 TT、硫磺等,均为工业品,由贵州轮胎厂提供。

双辊开炼机(CF-160DP, KLJ 型, $\Phi 160\text{mm} \times 320\text{mm}$, 转速比 1:1.22),东莞市昶丰橡塑机械有限公司;无转子硫化仪(MD-3000A 型),台湾高铁检测仪器(东莞)有限公司;密炼机(XSM-500 型),上海科创橡塑机械设备有限公司;平板硫化机(XLB 型,硫化板之间的最大加载压力 25t),江都市明珠实验机械厂;电子万能试验机(INSPEKT-TABLE10 型),仪尊科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM, KYKY-2800B 型),北京中科科仪技术发展有限责任公司;热重分析仪(TG, STA 449F3 型),德国耐驰仪器制造有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, NEXUS 670 型),美国 Thermo 公司;显微

共焦拉曼光谱仪(DXR 型),美国赛默飞世尔科技有限公司。

1.2 试样制备

聚丙烯酸钠/NBR 混炼胶的制备:将 50 份炭黑、100 份 NBR 在双辊开炼机上塑炼 3min,然后依次加入 5 份 ZnO、2 份 SA、1 份防老剂 D、0.5 份促进剂 TT、1 份抗氧剂 4010、1.5 份硫磺、30 份吸水树脂聚丙烯酸钠(粒径 $74\mu\text{m}$)混炼均匀,每次加料后在双辊开炼机上薄通 6 次,得到分散性较好的聚丙烯酸钠/NBR 混炼胶胶片,停放 24h,消除内应力。

聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶的制备:裁剪适量的混炼胶胶片,用无转子硫化仪测定胶片的正硫化时间,再根据测得的正硫化时间,在平板硫化机中硫化制样,硫化条件为温度 145°C ,压力 10MPa,得到聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶。

1.3 测试与表征

将聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶试样置于液氮中 3h 后脆断,将断口剪切粘附于导电胶上,表面喷金后用扫描电子显微镜观察试样表面形貌。

采用热压片法经 KBr 压片,采用傅里叶变换红外光谱仪分析试样的微观结构,测试条件:扫描范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$,分辨率为 2cm^{-1} ,扫描 32 次。

吸水过程电子照片分析:试样脆断后置于培养皿中,固定在拉曼光谱载物台上,滴 1 滴去离子水,用 10 倍目镜、10 倍物镜选取聚丙烯酸钠颗粒的视场,用 10 倍目镜、50 倍物镜对该点连续拍照。

聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶力学性能测试:依据 GB/T 528—1998 测试试样的拉伸强度、拉断伸长率和 300%定伸拉力。

聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶吸水膨胀性能测试:剪取 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶试样,浸入过量的去离子水中,每隔一段时间取出,用滤纸迅速吸干表面水分称重,直到质量几乎不变,即达到吸水平衡。将达到吸水平衡的聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶试样放入真空干燥箱,于 80°C 干燥,称取干燥后的聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶质量,记录。吸水倍率和质量损失率分别按照式(1)和式(2)计算。

$$\text{吸水倍率} = (\text{吸水后质量} - \text{吸水前质量}) / \text{吸水前质量} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{质量损失率} = (\text{吸水前质量} - \text{吸水干燥后质量}) / \text{吸水前质量} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶动态流变性能研究

图 1(a)为聚丙烯酸钠用量不同的聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶的储能模量(G')-应变曲线图。从图可以看出: G' 随着聚丙烯酸钠用量增加呈现先减小再增加的趋势;随着应变的增大,尤其是应变大于 10%以后, G' 迅速下降。这是因为聚丙烯酸钠硬度高于 NBR,相对于 NBR 基体,聚丙烯酸钠可作为“刚性粒子”,其用量小于 40 份时,在动态流变性能测试过程中,随着应变的增大,聚丙烯酸钠和橡胶界面处逐渐遭到破坏,应变越大,破坏越剧烈,导致橡胶分子链沿着“刚性粒子”滑移, G' 下降。随着应变的增加, G' 下降越明显,出现 Payne 效应^[14],表明吸水树脂在橡胶基体中难以分散。这是因为吸水树脂聚丙烯酸钠表现出极强的极性,而 NBR 虽然含有极性基团,但整体表现出亲油疏水的性质,两者相容性差,聚丙烯酸钠在橡胶基体中的分散性不好,使得聚丙烯酸钠填料间会形成连续相,填料与基体橡胶相互作用力增大,从而促使初始模量增大。因此,随着吸水树脂聚丙烯酸钠用量的增加,尤其是用量超过 40 份以后,其在橡胶基体中更容易团聚,难以分散,造成 Payne 效应增强, G' 增加。

损耗因子($\tan\delta$)反映材料的粘弹性能, $\tan\delta$ 越大,材料的黏性越大。图 1(b)为聚丙烯酸钠用量不同的聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶的 $\tan\delta$ -应变曲线图。从图可知,添加聚丙烯酸钠后,聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶的 $\tan\delta$ 减小。这是因为刚性填料的加入,使得

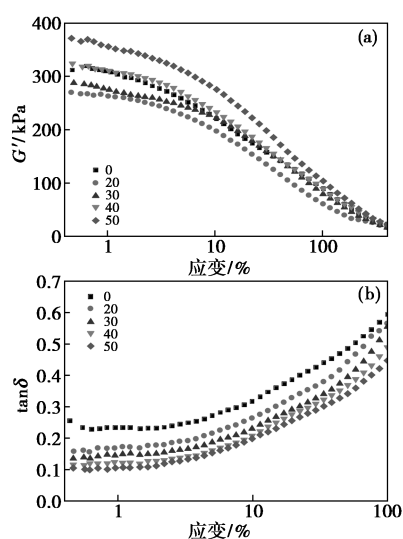


图 1 聚丙烯酸钠用量不同的聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶的 G' -应变(a)及 $\tan\delta$ -应变(b)曲线图

橡胶分子链受力运动形变受到一定限制,因此 $\tan\delta$ 减小。随着聚丙烯酸钠用量的增加,这种限制作用越明显,所以 $\tan\delta$ 越小。同时,在小应变条件下, $\tan\delta$ 变化不大,而当应变达到 10%左右, $\tan\delta$ 迅速变大。这是因为随着应变的增大,橡胶基体受到不同程度的破坏,导致基体损耗能量急剧增加,且从图 1(a)可知此时 G' 降低,因此 $\tan\delta$ 增大。

2.2 聚丙烯酸钠用量对聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶膨胀性能的影响

图 2 为聚丙烯酸钠用量对聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶膨胀性能的影响。从图可以看出,随着吸水时间的延长,聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶的吸水膨胀率逐渐增大,吸水速率逐渐减小,直至达到吸水平衡,然后出现下降趋势。这可能是因为随着吸水膨胀率的增大,橡胶基体与吸水树脂界面的间隙越大,导致吸水树脂大量析出,使得吸水膨胀率下降。另外,随着吸水树脂聚丙烯酸钠用量的增加,吸水膨胀率上升,表明吸水速率增大,而且最大吸水膨胀率也明显提高,当吸水树脂聚丙烯酸钠用量为 50 份时,聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶最大吸水膨胀率达到 171.65%。在浸泡过程中,发现有大量凝胶状物质析出,认为是吸水树脂析出所致,这严重影响了聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶的吸水膨胀性能,使其应用受到限制。随着吸水树脂聚丙烯酸钠用量的增加,吸水膨胀率达到一定程度时,聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶出现了不同程度的“翘曲”现象。这是由于聚丙烯酸钠在橡胶基体内分布不均匀,导致硫化胶无法均匀膨胀,出现受力不均,导致橡胶“翘曲”,发生形变。

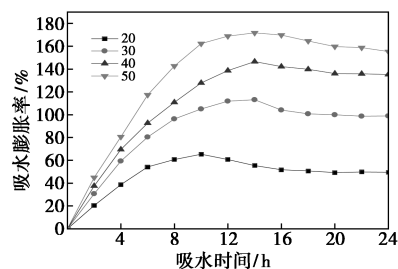


图 2 聚丙烯酸钠用量对聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶膨胀性能的影响

2.3 聚丙烯酸钠用量对聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶质量损失率的影响

图 3 为聚丙烯酸钠用量对聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶质量损失率的影响。由图可知,随着聚丙烯酸钠用量的增加,聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶吸水后质量损失率明显提高,特别是当聚丙烯酸钠用量为 50 份时,聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶质量损失率达到

21.25%。这是因为 NBR 为疏水性物质,与吸水树脂聚丙烯酸钠差异较大,两者的相容性差^[15-16],使得聚丙烯酸钠极易从聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶中析出。另外,随着聚丙烯酸钠用量的增加,质量相同的聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶的含胶量相对减小,过多的吸水树脂会导致聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶过度膨胀,一方面使得 NBR 基体橡胶不能将吸水树脂包裹,出现界面分离;另一方面,也导致聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶表面出现裂纹,促进吸水树脂的析出。析出物以水凝胶的形式存在,表面极为光滑,减小了界面处的摩擦,又进一步促进了吸水树脂的析出,因此聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶的质量损失率随着聚丙烯酸钠用量的增加而提高。

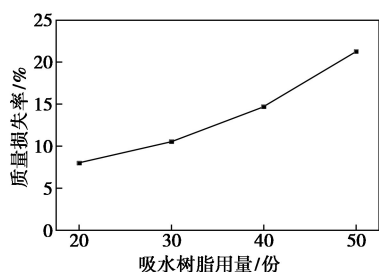


图 3 聚丙烯酸钠用量对聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶质量损失率的影响

2.4 SEM 分析

图 4 为聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶吸水前后的 SEM 图。由图 4(a)可以看出:吸水前,聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶断面凹凸不平,且表面附着大量聚丙烯酸钠树脂颗粒,吸水树脂与橡胶基体界面清晰。图 4(b)为吸水 5h 后聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶的断面形貌。从图可以看出,聚丙烯酸钠吸水后膨胀,橡

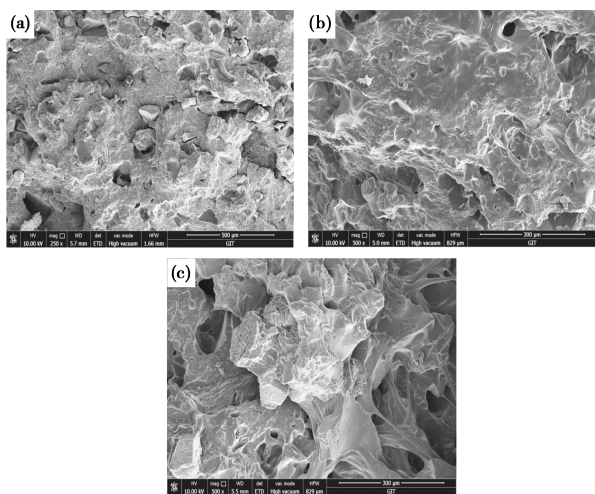


图 4 聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶吸水前后的 SEM 图
[(a)吸水前;(b)吸水 5h;(c)达到吸附平衡]

胶基体也出现溶胀,吸水树脂与橡胶基体的界面模糊。聚丙烯酸钠吸水后呈凝胶状分布于端口表面,与橡胶基体融为一体。图 4(c)为达到吸水平衡的聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶的断面形貌。由图看出,表层的聚丙烯酸钠已经脱离断面,断口处的聚丙烯酸钠已不存在,硫化胶试样断口表面凹凸不平,断口处留下大量空洞,内部结构遭到破坏,这也是吸水达到平衡后聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶质量损失率较大的原因。

2.5 聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶吸水过程分析

在 50 倍物镜下,用显微共焦拉曼光谱仪拍摄的聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶断面浸水后聚丙烯酸钠的析出图见图 5。从前面的分析可知,未添加增溶剂的聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶中聚丙烯酸钠极易析出^[17-18],聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶遇水后,其内部几乎充满了凝胶状物质。这是因为聚丙烯酸钠吸水后呈凝胶状,有一定的流动性,在内外渗透压的作用下,水分子不断进入,使凝胶充满整个网络。此外,表层吸水树脂受到的束缚力最小,在 20s 左右即析出,而内部的吸水树脂受到的束缚较大,在水分子的作用下逐渐向外迁移至硫化胶表面,直至析出。周而复始,吸水树脂聚丙烯酸钠的不断析出导致聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶的最终膨胀率在达到极大值后下降,而聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶吸水后的质量损失率也相对较高。

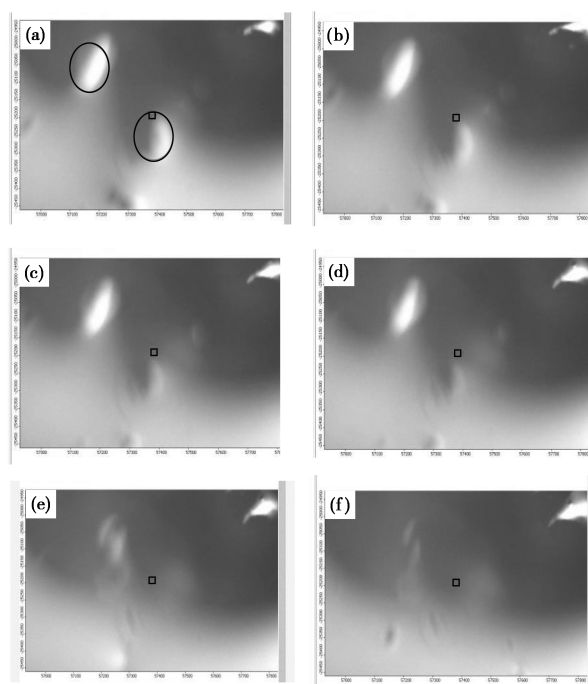


图 5 聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶断面浸水后聚丙烯酸钠的析出图(圈内为聚丙烯酸钠)
[(a)5s;(b)10s;(c)15s;(d)20s;(e)25s;(f)30s]

2.6 FT-IR 分析

纯聚丙烯酸钠及聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶析出物的 FT-IR 谱图见图 6。从图可以看出:纯聚丙烯酸钠在 1620cm^{-1} 、 1550cm^{-1} 附近出现明显的特征峰,这是聚合物中 $-\text{COONa}$ 中羧基的伸缩振动引起的;而 1400cm^{-1} 附近的吸收峰是聚丙烯酸钠的弯曲振动吸收峰; 3300cm^{-1} 附近出现了一个较宽的 $-\text{OH}$ 振动吸收峰; 2900cm^{-1} 附近为 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰; 1450cm^{-1} 处为烷烃中 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动吸收峰。通过对比可知,聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶析出物的 FT-IR 谱图中存在与聚丙烯酸钠相同的官能团,谱图中没有出现其他明显的特征吸收峰,说明聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶析出物的主要成分是聚丙烯酸钠,这也是聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶在达到吸水平衡后质量下降的原因。

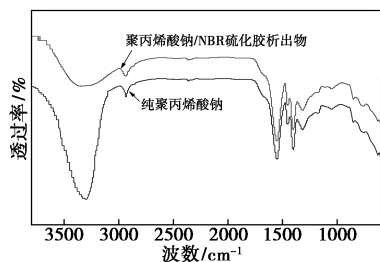


图 6 纯聚丙烯酸钠及聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶析出物的 FT-IR 谱图

2.7 TG 分析

图 7 为纯聚丙烯酸钠及聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶析出物的 TG 曲线图。从图可知,纯聚丙烯酸钠在低温条件下质量就开始下降。这可能是吸水树脂中少量水分的析出导致的,而这与聚丙烯酸钠极强的吸水性有关,其很容易吸收空气中的水分^[19]。而当温度达到 450°C ,聚丙烯酸钠的质量损失率直线下降,说明聚合物出现了分解,而且最终残留物含量较高,达到 55% (质量分数),说明聚丙烯酸钠吸水树脂具有较强的热稳定性。而聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶析出物的 TG 曲线与纯聚丙烯酸钠的极为相似,

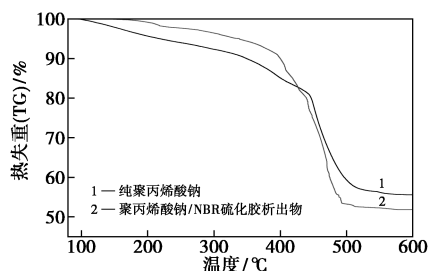


图 7 纯聚丙烯酸钠及聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶析出物的 TG 曲线图

不同之处在于低温条件下,聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶析出物的质量相对稳定,在 180°C 左右聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶析出物的质量才开始出现略微下降,而达到 400°C 左右聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶析出物开始快速分解,质量损失率提高,且最终残留率略有下降。这可能是由于聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶析出物除主要成分为聚丙烯酸钠吸水树脂外,还含有其他少量的助剂。

3 结论

(1)随着聚丙烯酸钠用量的增加,聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶的 G' 和 $\tan\delta$ 均先增加再减小。聚丙烯酸钠用量超过 40 份时,聚丙烯酸钠本身更易团聚,导致聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶的 G' 和 $\tan\delta$ 增加。

(2)随着聚丙烯酸钠用量的增加,吸水速率增大,而且最大吸水膨胀率也显著增大;当聚丙烯酸钠用量为 50 份时,聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶最终吸水膨胀率达到 171.65%。

(3)拉曼光谱研究显示,试样表层的聚丙烯酸钠在 20s 左右完全析出。随着吸水树脂聚丙烯酸钠用量的增加,聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶吸水后质量损失率显著增加,当聚丙烯酸钠用量为 50 份时,质量损失率达到 21.25%。

(4)未添加增容剂时,聚丙烯酸钠/NBR 硫化胶析出物大部分为聚丙烯酸钠,同时还含有少量的橡胶加工助剂。

参考文献

- [1] 刘琴,程存喜,张铎严.聚丙烯酸钠吸水树脂的合成及性能研究[J].广州化工,2017,45(11):62-64.
- [2] 陈泉良.聚丙烯酸/有机蒙脱土高吸水树脂性能研究[D].青岛:山东科技大学,2014.
- [3] 李绵瑛,李传俊,蒋玉仁.超吸水树脂的发展难点及解决与发展趋势[J].广州化工,2013,41(13):45-46.
- [4] 张春涛.改性聚丙烯酸/丙烯酰胺吸水树脂的制备和性能研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2014.
- [5] 毛淑华,贺盛福,张帆,等.粒状交联聚丙烯酸钠的制备及其对 Pb^{2+} 的吸附性能[J].高校化学工程学报,2017,31(1):243-251.
- [6] Zhu Y F, Zheng Y A, Wang W B, et al. Highly efficient adsorption of $\text{Hg}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ onto chitosan-based granular adsorbent containing thiourea groups[J]. Journal of Water Process Engineering, 2015, 7: 218-226.
- [7] 温柳娟,严志云.吸水膨胀橡胶的制备研究进展[J].弹性体,2010,20(3):72-76.
- [8] 罗情丹.丙烯酸系高吸水树脂的合成及性能研究[D].青岛:中国海洋大学,2012.

(下转第 202 页)