

高性能吸水膨胀橡胶的制备和性能

桂红星,李超,陈晰,黄茂芳

(中国热带农业科学院农产品加工研究所,广东 湛江 524001)

摘要:介绍一种高性能吸水膨胀橡胶的制备新方法:在丙烯酸钠接枝天然胶乳制备吸水膨胀橡胶过程中,加入纳米晶纤维素(NCC)和纳米硅溶胶(NSS)以同时提高吸水膨胀橡胶的吸水性能和物理性能。结果表明,当丙烯酸钠单体用量为60份、NCC用量为0.75份、NSS用量为3份时,吸水膨胀橡胶的综合性能最好,吸水率达10.013,吸水平衡时间为11 h,二次吸水比率为97.3%,拉伸强度为12.25 MPa。

关键词:吸水膨胀橡胶;丙烯酸钠接枝天然胶乳;吸水性能;物理性能

中图分类号:TQ331.2;TQ336.9 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)02-0094-04

吸水膨胀橡胶是一种新型功能高分子材料,自20世纪70年代问世以来,以其独特的弹性密封止水和吸水膨胀以水止水双重特性,受到普遍重视,被广泛用于隧道、地铁、海上采油、精密仪器及食品等的防水、防潮^[1-2]。吸水膨胀橡胶一般通过物理或化学方法在橡胶基体中引入亲水基团或亲水组分进行制备。物理共混法工艺简单,成本低,是制备吸水膨胀橡胶的常用方法,但由于亲水组分与橡胶基体的相容性较差,很难在橡胶基体中均匀分散,从而导致吸水膨胀橡胶的物理性能较差;同时亲水组分容易从橡胶网络中脱落,削弱了吸水膨胀橡胶的长期保水性和重复使用性。针对上述问题,人们在制备方法^[3-5]、增容剂改性^[6-7]、复合改性^[8]等方面做了大量研究工作,但都只是改善了吸水膨胀橡胶的部分性能,不能使吸水膨胀橡胶同时兼有强的吸水性能和良好的物理性能。

本研究在采用丙烯酸钠接枝天然胶乳制备吸水膨胀橡胶的过程中,在天然胶乳中充分混入少量纳米晶纤维素(NCC)和纳米硅溶胶(NSS),以期利用NCC和NSS的亲水性和补强作用,制备出具有高吸水率、高吸水速率、高强度和高保水性能的吸水膨胀橡胶。

作者简介:桂红星(1969—),男,湖北黄梅人,中国热带农业科学院农产品加工研究所研究员,博士,主要从事高分子新材料的研究工作。

1 实验

1.1 主要原材料

浓缩天然胶乳,干胶质量分数为0.602,中国热带农业科学院试验胶厂提供;NCC,自制^[9];NSS,二氧化硅质量分数为0.30~0.31,平均粒径为10~20 nm,广东省佛山市南海水玻璃厂提供;丙烯酸,化学纯,市售品;过硫酸钾、亚硫酸氢钠和N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,分析纯,市售品。

1.2 试样制备

1.2.1 纳米粒子的分散

将NCC和NSS分散在去离子水中,用超声波处理60 min。

1.2.2 丙烯酸(钠)溶液的配制

将一定量的丙烯酸置于有冰水浴冷却的容器中,边搅拌边用滴液漏斗滴加质量分数为0.25的氢氧化钠溶液至溶液呈弱酸性。

1.2.3 接枝共聚物的制备

取干胶含量为10 g的浓缩天然胶乳置于反应容器中,加入2.5 g质量分数为0.1的平平加“O”,再加入一定质量的NCC、NSS和亚硫酸氢钠(与过硫酸钾的物质的量相等),搅拌、通氧排氧20 min后滴加 $2.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的丙烯酸钠,然后加入质量为丙烯酸质量0.09%的N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和计量的去离子水,最后加入一定量的 $1.75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过硫酸钾开始反应。在50℃下反应至聚合物爬杆,结束反应,将聚合物转入托盘放入烘箱中,在70~80℃下烘干即得

接枝共聚物。

1.2.4 制品型吸水膨胀橡胶的制备

将制得的接枝共聚物加入配合剂后在开炼机上混炼,胶料配方为:NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 3,硫黄 2,促进剂 D 1.5,促进剂 DM 0.5,加料顺序为:硬脂酸→氧化锌、促进剂 D 和 DM→硫黄。胶料混炼均匀后停放 2 h 以上(不超过 24 h),在平板硫化机上硫化,硫化温度为 140℃,硫化压力为 18 MPa。

1.3 测试分析

1.3.1 吸水率

称量 20 mm×20 mm×2 mm 标准试样质量后,将其浸入蒸馏水中,吸水平衡后再称质量,按照下式计算吸水率。

吸水率=
$$\frac{\text{吸水后质量}-\text{吸水前质量}}{\text{吸水前质量}}$$

1.3.2 二次吸水比率

取已吸水饱和的吸水膨胀橡胶,称质量,在 70℃的鼓风干燥箱中干燥至水分全部丧失,再次进行吸水试验,第 2 次吸水饱和质量与第 1 次吸水饱和质量的百分比即为吸水膨胀橡胶的二次吸水比率。

1.3.3 物理性能

吸水膨胀橡胶的各项物理性能均按相应国家标准进行测试,定伸应力、拉伸强度和拉伸伸长率测试采用 I 型试样,拉伸速率为 500 mm·min⁻¹,撕裂强度测试采用直角形试样。

1.3.4 扫描电子显微镜(SEM)分析

将试样拉伸断面喷金处理后,采用 JSM-T300 型 SEM 观察断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸钠单体用量的影响

丙烯酸钠单体用量对吸水膨胀橡胶吸水性能的影响如表 1 所示。

表 1 丙烯酸钠单体用量对吸水膨胀橡胶吸水性能的影响

项 目	丙烯酸钠单体用量/份					
	30	40	50	60	70	80
吸水率	1.830	3.016	4.507	11.202	14.115	21.027
吸水平衡时间/h	13	10	10	9	9	8
二次吸水比率/%	99.7	98.8	97.5	94.6	88.6	86.5

注:NCC 用量为 1 份。

加入 1 份 NCC 后,吸水膨胀橡胶的吸水率、吸水平衡时间和二次吸水比率等吸水性能与文献[10]报道的结果相比明显改善。从表 1 可以看出:随着丙烯酸钠单体用量的增大,吸水膨胀橡胶的吸水率不断增大,最大时达 21.027;吸水平衡时间不断缩短,最短为 8 h,这表明在吸水膨胀橡胶制备过程中,加入少量均匀分散的亲水性材料,并使之形成良好的吸水通道,可充分发挥高吸水树脂的高吸水性能,使吸水膨胀橡胶的吸水率明显增大,吸水平衡时间缩短。综合考虑吸水膨胀橡胶吸水率和二次吸水比率,选用 60 份丙烯酸钠进行后续试验。

2.2 NCC 用量的影响

NCC 用量对吸水膨胀橡胶吸水性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,随着 NCC 用量的增大,吸水膨胀橡胶的吸水率略有增大,而吸水平衡时间则大幅缩短,这表明亲水性的 NCC 在橡胶基体中主要起形成吸水通道的作用,对吸水膨胀橡胶的吸水平衡时间产生较大影响,吸水膨胀橡胶的吸水率主要还是由高吸水树脂的用量决定。

NCC 用量对吸水膨胀橡胶物理性能的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出:随着 NCC 的加入,吸水膨胀橡胶的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力、500%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度等均明显提高,

表 2 NCC 用量对吸水膨胀橡胶吸水性能的影响

项 目	NCC 用量/份						
	0.5	0.75	1	1.25	1.5	1.75	2
吸水率	9.861	10.031	11.202	11.617	11.911	12.164	12.169
吸水平衡时间/h	13	10	9	8.5	8	7	7
二次吸水比率/%	96.4	96.1	94.6	91.3	88.8	86.2	83.5

表 3 NCC 用量对吸水膨胀橡胶物理性能的影响

项 目	NCC 用量/份							
	0	0.5	0.75	1	1.25	1.5	1.75	2
邵尔 A 型硬度/度	42	43	44	46	47	48	50	51
300%定伸应力/MPa	1.19	1.26	1.61	1.70	1.76	1.81	1.84	1.85
500%定伸应力/MPa	3.50	5.53	5.53	5.93	5.97	6.08	7.02	7.59
拉伸强度/MPa	4.92	7.71	8.21	9.05	9.32	9.40	9.44	8.86
拉断伸长率/%	602	620	626	611	592	583	572	560
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	24	25	28	30	31	32	32	29

拉断伸长率变化不大,表明 NCC 对吸水膨胀橡胶有明显的补强作用;当 NCC 用量为 1.75 份时,吸水膨胀橡胶的拉伸强度和撕裂强度达到最大值,分别比未添加 NCC 的胶料提高了 91.9%和33.3%。综合考虑吸水膨胀橡胶的吸

水性能和物理性能,选用 0.75 份 NCC 进行后续试验。

2.3 NSS 用量的影响

NSS 用量对吸水膨胀橡胶吸水性能的影响如表 4 所示。

表 4 NSS 用量对吸水膨胀橡胶吸水性能的影响

项 目	NSS 用量/份						
	0	1	2	3	4	5	6
吸水率	10.031	10.304	10.019	10.013	8.702	5.169	4.300
吸水平衡时间/h	10	10	10	11	11	13	15
二次吸水比率/%	96.1	96.5	97.0	97.3	93.6	86.2	75.4

从表 4 可以看出,NSS 在用量低于 3 份时对吸水膨胀橡胶的吸水性能影响不大;用量高于 3 份时,随着 NSS 用量的增大,吸水膨胀橡胶的吸

水率和二次吸水比率均降低,吸水平衡时间延长。

NSS 用量对吸水膨胀橡胶物理性能的影响如表 5 所示。

表 5 NSS 用量对吸水膨胀橡胶物理性能的影响

项 目	NSS 用量/份						
	0	1	2	3	4	5	6
邵尔 A 型硬度/度	44	46	47	49	49	53	54
300%定伸应力/MPa	1.61	1.82	3.38	3.51	4.01	4.39	4.80
500%定伸应力/MPa	5.53	5.58	9.32	9.89	12.66	—	—
拉伸强度/MPa	8.21	8.42	11.52	12.25	13.70	10.87	7.35
拉断伸长率/%	626	602	568	546	512	460	438
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	28	30	33	34	34	32	25

从表 5 可以看出,NSS 可进一步提高吸水膨胀橡胶的物理性能。综合表 4 和 5 的数据可以得出,NSS 的适宜用量为 3 份。

试验表明,当丙烯酸钠单体用量为 60 份、NCC 用量为 0.75 份、NSS 用量为 3 份时,吸水膨胀橡胶的综合性能最好,吸水率达10.013,吸水平衡时间为 11 h,二次吸水比率为 97.3%,拉伸强度为 12.25 MPa,明显优于国内外同类产品。

2.4 微观结构

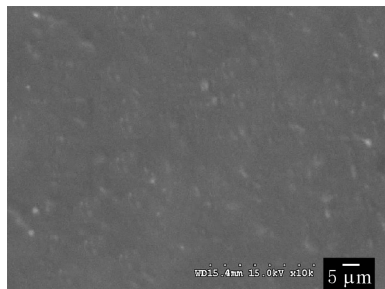
当丙烯酸钠单体用量为 60 份、NCC 用量为 0.75 份、NSS 用量为 3 份时,吸水膨胀橡胶干燥

试样和在空气中自然吸潮后试样拉伸断面的 SEM 照片如图 1 所示。

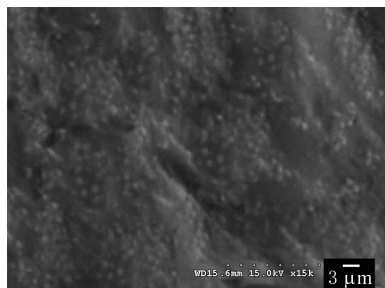
从图 1 可以看出:在吸水膨胀橡胶干燥试样中,纳米粒子被包埋在橡胶基体中,不容易观察到;而吸潮后,纳米粒子涨大,在 SEM 下可以清楚看到纳米粒子均匀、连续分布在橡胶基体中,可以很好地解释纳米粒子对吸水膨胀橡胶吸水性能和物理性能的影响。

3 结论

在丙烯酸钠接枝天然胶乳制备吸水膨胀橡胶



(a) 干燥(放大 1 万倍)



(b) 吸潮后(放大 1.5 万倍)

图1 吸水膨胀橡胶的 SEM 照片

的过程中,加入少量 NCC 和 NSS,利用 NCC 和 NSS 的亲水性和补强作用同时提高橡胶的吸水性能和物理性能,可制备出兼具高吸水性能和高物理性能的吸水膨胀橡胶。

当丙烯酸钠单体用量为 60 份、NCC 用量为 0.75 份、NSS 用量为 3 份时,吸水膨胀橡胶的综合性能最好,吸水率达 10.013,吸水平衡时间为 11 h,二次吸水比率为 97.3%,拉伸强度为 12.25

MPa。

参考文献:

- [1] Yamaji I. The Development of Water Swelling Rubbers and Their Component[J]. Polymer Digest, 1984, 36(10): 17-25.
- [2] 张书香. 吸水膨胀材料的研究进展和应用进展[J]. 工程塑料应用, 2000, 2(5): 36-39.
- [3] Haddadial V, Burford R P. Radiation Graft Modification of Ethylene-Propylene Rubber. III. Effect on Water Uptake, Wettability and Biocompatibility[J]. Radiat Phys. Chem., 1996, 47(6): 907-912.
- [4] Ren W T, Zhang Y, Peng Z L, et al. Investigation on the Water-swelling Properties of Chlorinated Polyethylene Modified by in Situ Formed Sodium Acrylate[J]. Polymer Testing, 2004, 23(7): 809-816.
- [5] 宋伟强, 胡为民. 辐射硫化法制备遇水膨胀橡胶及性能研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2002, 20(2): 100-102.
- [6] Sun X H, Zhang G, Shi Q, et al. Study on Foaming Water-swelling EPDM Rubber[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2002, 86(14): 3712-3717.
- [7] 王彩旗, 董宇平, 张国, 等. 含两性亲 PEO-*b*-PBA 增容剂的吸水膨胀橡胶的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 200-203.
- [8] 周爱军, 刘长生. 多嵌段共聚物增容的遇水膨胀橡胶研究[J]. 化肥设计, 2002, 40(5): 15-17.
- [9] 许家瑞, 桂红星. 用氯气氧化降解制备纳米微晶纤维素的方法[P]. 中国专利: CN 1749278, 2006-03-22.
- [10] 林鸿基, 廖双泉, 余晓东, 等. 聚丙烯酸钠制备吸水膨胀天然橡胶的研究[J]. 弹性体, 2010, 20(1): 53-56.

收稿日期: 2012-08-09

Preparation and Properties of High Performance Water-swelling Rubber

GUI Hong-xing, LI Chao, CHEN Xi, HUANG Mao-fang

(Agricultural Products Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: A new approach to prepare high performance water-swelling rubber was introduced. The water absorption property and physical properties of water-swelling rubber were improved by adding nano-crystalline cellulose(NCC) and nano-silica sol(NSS) in the preparation of water-swelling rubber with sodium acrylate grafted natural rubber latex. The results showed that the comprehensive properties of water-swelling rubber were better when 60 phr sodium acrylate, 0.75 phr NCC and 3 phr NSS were used, and the degree of swelling was 10.013, equilibrium swelling time was 11 h, water absorption ratio for the second time reached 97.3%, and tensile strength was 12.25 MPa.

Key words: water-swelling rubber; sodium acrylate grafted natural rubber latex; water absorption property; physical property