

改性吸水树脂的合成及其在吸水膨胀橡胶中的应用

孟德勇, 崔磊

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:以合成的大分子单体香茅醇衣康酸单酯羧酸铵(CIPA)和丙烯酸钠(NaAA)为原料,采用反相乳液共聚法制备改性吸水树脂[P(CIPA-NaAA)],并对其填充的丁苯橡胶(SBR)性能进行研究。结果表明:P(CIPA-NaAA)的平均粒径约为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$;与NaAA/SBR硫化胶相比,P(CIPA-NaAA)/SBR硫化胶中P(CIPA-NaAA)分散较好,相容性、吸水性能和物理性能提高。

关键词:香茅醇衣康酸单酯羧酸铵;丁苯橡胶;吸水性能;物理性能

中图分类号:TQ333.1;TQ330.38⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)08-0468-05

吸水膨胀橡胶(Water Swelling Rubber,简称WSR)是一种新型的功能性吸水材料,通过在橡胶基体上引入亲水性功能团而制成^[1-2]。WSR的制备方法可分为化学法和物理共混法,在实际应用中多采用物理共混法。物理共混法工艺简单、成本低,但高吸水聚合物在橡胶中的分散性及与橡胶基体的相容性较差^[3],吸水后高吸水性树脂易从橡胶基体中析出,反复使用的过程中,其体积膨胀率和物理性能均明显下降。为了解决上述问题,一般通过采用特殊的共混工艺^[4],对主体材料进行改性^[5]或加入某些物质^[6-8]以提高吸水树脂在橡胶中的分散程度及相容性,使WSR的吸水性能和物理性能都得到相应提高。

本工作以香茅醇和衣康酸酐为原料,合成大分子单体香茅醇衣康酸单酯羧酸铵(CIPA),然后将CIPA与丙烯酸钠(NaAA)采用反相乳液共聚法制备改性吸水树脂[P(CIPA-NaAA)],并采用物理共混法制备P(CIPA-NaAA)/丁苯橡胶(SBR)吸水膨胀橡胶,研究其物理性能和吸水性能。

1 实验

1.1 主要原材料

香茅醇,化学纯,上海诺泰化工有限公司产品;衣康酸酐,分析纯,淄博欧罗工贸有限公司提

供;NaAA,实验室自制;SBR,牌号为1502,中国石化齐鲁石油化工有限公司产品;N,N-亚甲基双丙烯酰胺(硫化剂MBA),化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司产品;过硫酸钾和亚硫酸氢钠,分析纯,烟台三和化学试剂有限公司产品。

1.2 试验配方

SBR 100,白炭黑 20,吸水树脂(变组分) 30,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4010 1,聚乙二醇(PEG-4000) 2,硫黄 1,促进剂DM 1,促进剂TMTD 0.5。

1.3 主要设备和仪器

SK-1608型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;XLB型平板硫化机,青岛亚东橡胶集团有限公司产品;AI-7000S型拉力试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;JSM 6700FNT型扫描电子显微镜(SEM),瑞典Nanosurf公司产品;NETZSCH-TG209型热重(TG)分析仪,德国耐驰公司产品;TENSOR 27傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,德国布鲁克公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 CIPA

将香茅醇加入配有搅拌桨和温度计的三口烧瓶中,升温至 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后按摩尔比加入一定量的衣康酸酐,加热升温至 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$,溶解后开始搅拌,反应过程中以酸值变化控制反应进度,待酸值保持不变时停止反应,得淡黄色透明粘稠溶液。然后加入一定量的氢氧化钠溶液进行中和反应生成钠盐,

作者简介:孟德勇(1985—),男,山东青岛人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子合成及材料性能的研究。

得淡黄色透明溶液,再加入盐酸滴定至过量,溶液出现分层,除去水层,真空干燥得到的黄色粘稠溶液为香茅醇衣康酸单酯。

配制一定浓度的氨水溶液加入到提纯后的香茅醇衣康酸单酯中,进行中和反应得含有羧酸盐的两亲性单体 CIPA,然后加水稀释得单体 CIPA 溶液。

1.4.2 P(CIPA-NaAA)

将一定量的煤油、乳化剂、CIPA 和 NaAA 水溶液加入配有搅拌装置的三口烧瓶中,在 35 ℃ 的恒温水浴中高速预乳化 1 h,然后加入硫化剂 MBA,同时向三口烧瓶中通入氮气,30 min 后加入引发剂,升温至 55 ℃ 后保温 3 h;然后将乳液进行减压蒸馏脱水,在离心机中离心分离煤油,再放入 70 ℃ 的恒温干燥箱中干燥得白色 P(CIPA-NaAA)粉末(100 份 NaAA 中分别加入 0, 2.52, 4.92, 7.20 和 9.38 份 CIPA)。

1.4.3 SBR 硫化胶

将原料按配方在开炼机上混炼均匀,薄通数次后得混炼胶。胶料停放 24 h 后在平板硫化机上硫化,硫化条件为 160 ℃ × 2.5 min。硫化胶静置 24 h 后进行性能测试。

1.5 测试分析

1.5.1 FTIR 分析

用 FTIR 仪对香茅醇衣康酸单酯进行红外测试,并分析其官能团结构。

1.5.2 SEM 分析

改性吸水树脂粉末喷金处理后采用 SEM 观察微观结构并拍照。

1.5.3 吸水膨胀率

将一定尺寸和质量的试样放入去离子水中浸泡,每隔一段时间称其质量,直至质量恒定,即吸水膨胀达到平衡(每次称质量时需用试纸迅速擦干试样表面的水分)。吸水膨胀率(R_w)的计算公式为

$$R_w = (W_1 - W_0) / W_0 \cdot 100\%$$

式中, W_0 为试样吸水前的质量; W_1 为试样吸水后的质量。

1.5.4 物理性能

硫化胶的邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—2008

《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》进行测试;拉伸性能采用电子拉力机按 GB/T 528—2009 《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

香茅醇衣康酸单酯的 FTIR 谱如图 1 所示。

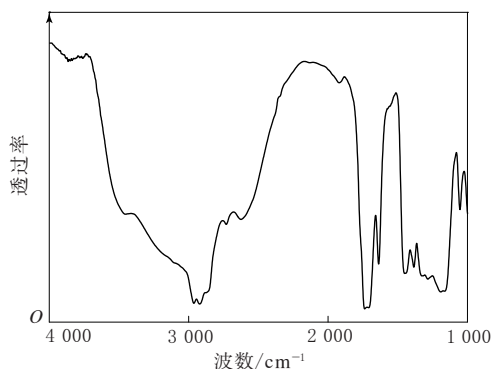


图1 香茅醇衣康酸单酯的 FTIR 谱

从图 1 可以看出,由于羧酸分子间的氢键作用,在 3 200~3 600 cm^{-1} 范围内出现较宽的氢-氧键伸缩振动吸收峰,1 737 cm^{-1} 处为酯羰基特征吸收峰,1 637 cm^{-1} 处为碳-碳双键伸缩振动吸收峰,1 192 cm^{-1} 附近为酯基 —C—O—C— 不对称伸缩振动吸收峰,2 922 cm^{-1} 附近为甲基和亚甲基伸缩振动吸收峰。由上述官能团特征峰可知试验成功合成了香茅醇衣康酸单酯。

2.2 SEM 分析

2.2.1 改性树脂粉末

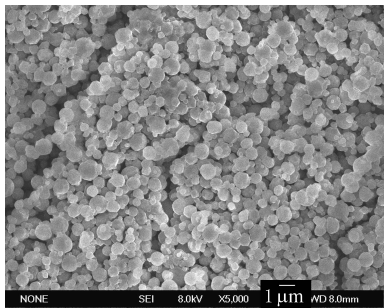
反相乳液聚合制备的 P(CIPA-NaAA) 的 SEM 照片如图 2 所示。

从图 2 可以看出,P(CIPA-NaAA) 是表面光滑且相对规则的小球,粒径约为 0.5 μm ,分布比较均匀,这样更有利于提高吸水组分在橡胶基体中的分散性。

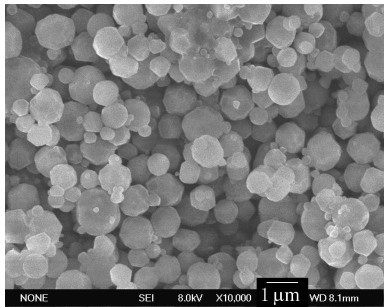
2.2.2 未改性树脂填充 SBR 硫化胶

未改性吸水树脂(PNaAA)填充 SBR 硫化胶的 SEM 照片如图 3 所示。

从图 3 可看出,PNaAA 在 SBR 硫化胶中分散性较差,部分 PNaAA 脱落,两相界面明显,这是由于 PNaAA 与橡胶基体粘合力较小的缘故。



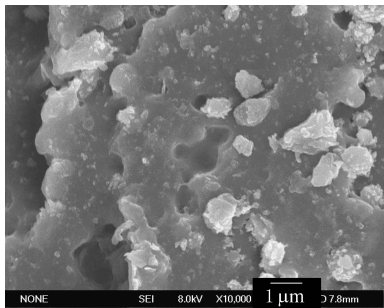
(a)放大 5 000 倍



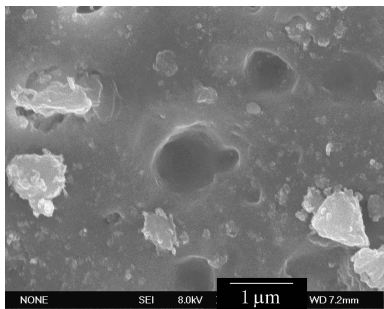
(b)放大 1 万倍

100 份 NaAA 中 CIPA 用量为 4.92 份。

图 2 P(CIPA-NaAA)的 SEM 照片



(a)放大 1 万倍

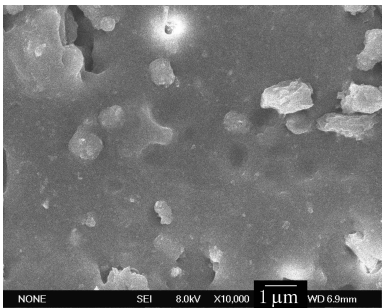


(b)放大 2 万倍

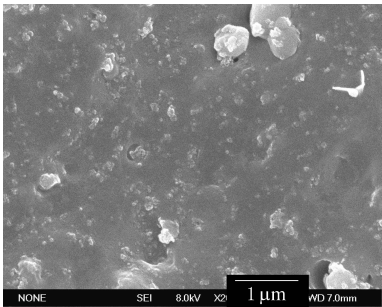
图 3 PNaAA 填充 SBR 硫化胶的 SEM 照片

2.2.3 P(CIPA-NaAA)/SBR 硫化胶

P(CIPA-NaAA)填充 SBR 硫化胶的 SEM 照片如图 4 所示。



(a)放大 1 万倍



(b)放大 2 万倍

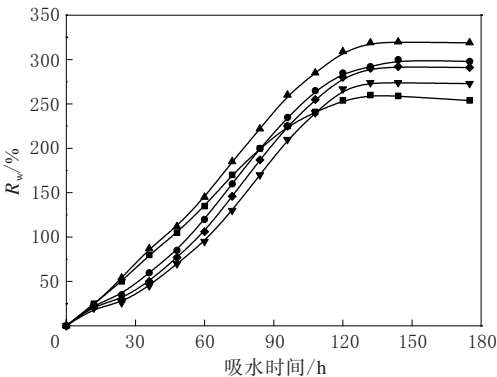
注同图 2。

图 4 P(CIPA-NaAA)填充 SBR 硫化胶的 SEM 照片

从图 4 可以看出,P(CIPA-NaAA)在 SBR 硫化胶中分布比较均匀,两相界面较模糊。分析认为,P(CIPA-NaAA)的疏水链端含有双键,能在橡胶硫化过程中与其发生化学交联,提高了其在基体中的分散性,增大了两相间的粘合力,降低了表面张力,提高了相容性。

2.3 吸水性能

100 份 NaAA 中 CIPA 用量对 P(CIPA-NaAA)/SBR 硫化胶在常温条件下吸水性能的影响如图 5 所示。



CIPA 用量/份: ■—0; ●—2.52; ▲—4.92; ◆—7.20; ▼—9.38。

图 5 P(CIPA-NaAA)/SBR 硫化胶的吸水性能

从图 5 可以看出:100 份 NaAA 中 CIPA 用量为 4.92 份时,SBR 硫化胶的吸水膨胀率较大,最大可达 320%;当吸水时间超过 108 h 后,不同 CIPA 用量的 P(CIPA-NaAA)/SBR 硫化胶的吸水膨胀率均大于 PNaAA/SBR 硫化胶。这说明 CIPA 改性吸水树脂提高了橡胶基体与吸水树脂的相容性,使硫化胶的吸水膨胀率增大。

2.4 物理性能

100 份 NaAA 中 CIPA 用量对 SBR 硫化胶物理性能的影响如表 1 所示。

表 1 CIPA 用量对 SBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	CIPA 用量/份				
	0	2.52	4.92	7.20	9.38
邵尔 A 型硬度/度					
吸水前	67	68	67	67	69
吸水后	16	18	17	19	17
300%定伸应力/MPa					
吸水前	1.79	1.8 0	1.91	1.79	1.81
吸水后	0.83	0.85	0.89	0.88	0.88
拉伸强度/MPa					
吸水前	11.02	11.23	12.38	11.71	11.80
吸水后	1.02	1.21	1.52	1.26	1.22
拉断伸长率/%					
吸水前	774	797	815	784	783
吸水后	343	411	430	390	433

注:试样浸泡温度为常温,时间为达到吸水膨胀平衡的时间。

从表 1 可以看出:加入 CIPA 对 P(CIPA-NaAA)/SBR 硫化胶的硬度影响较小,吸水前后的拉伸强度和拉断伸长率均增大;随着 CIPA 用量的增大,SBR 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率呈现先增大后减小的趋势,但均大于 PNaAA/SBR 硫化胶。当 CIPA 用量为 4.92 份时,P(CIPA-NaAA)/SBR 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率均出现最大值。这说明 CIPA 起到了一定的偶联作用,从而提高了 SBR 硫化胶的物理性能。

3 结论

(1)试验成功合成了大分子单体 CIPA,并通过反相乳液聚合制备了平均粒径约为 0.5 μm 的 P(CIPA-NaAA)。

(2)P(CIPA-NaAA)/SBR 硫化胶中 P(CIPA-NaAA)的分散性较好,其与基体间的相容性较好。与 PNaAA/SBR 硫化胶相比,P(CIPA-NaAA)/SBR 硫化胶的吸水性能和物理性能提高。当 100 份 NaAA 中 CIPA 用量为 4.92 份时,P(CIPA-NaAA)/SBR 硫化胶的吸水膨胀率最大可达到 320%。

参考文献:

[1] 张玉红,邹其超,何培新. 吸水膨胀橡胶的研究概况[J]. 湖北化工,1998(6):7-10.

[2] 张书香,夏宇正,陈勇,等. EPDM 基吸水膨胀橡胶的力学性能[J]. 合成橡胶工业,1999,22(5):294-296.

[3] 佚名. 吸水性橡胶及橡胶组成物的开发动向[J]. 山路功,朱敏,罗衍明,译. 橡胶译丛,1985(6):82.

[4] 林莲贞,杨治中,林果,等. 天然橡胶/部分水解聚丙烯酰胺乳液共混水膨胀性橡胶的研究[J]. 橡胶工业,1991,38(3):132-137.

[5] Cameron G G, Duncan A W S. Chemical Modification of Polydiene. I. Grafting of Chlorohydrinated Polybutadiene and Nitrile Rubbers with Poly(tetrahydrofuran)[J]. Macromolecular Chemistry and Physics,1983,184(6):1153-1161.

[6] Wang G J,Li M,Chen X F. Preparation and Water-absorbent Properties of a Water-swellaable Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science,1998,68(8):1219-1224.

[7] Zhang Y H,He P X,Zou Q C. Preparation and Properties of Water-swellaable Elastomer[J]. Journal of Applied Polymer Science,2004,93(4):1719-1723.

[8] Zhang Z H,Zhang G,Zhang Y,et al. Mechanical Properties, Water Swelling Behavior and Morphology of Swellaable Rubber Compatibilized by PVA-g-PBA[J]. Polymer Engineering and Science,2004,44(1):72-78.

收稿日期:2013-02-09

Synthesis of Modified Water-absorbent Resin and Its Application in Water-swellaable Rubber

MENG De-yong ,CUI Lei

(Qingdao University of Science and Technology,Qingdao 266042,China)

Abstract: The modified water-absorbent resin P(CIPA-NaAA) was prepared by inverse emulsion polymerization and using synthesized macromonomer, the ammonium salt of the monoester of citronellol and itaconic acid (CIPA),and sodium acrylate (NaAA) as raw materials,and the properties of P(CIPA-NaAA)/SBR vulcanizates were investigated. The average particle diameter of P(CIPA-

NaAA) was about $0.5\ \mu\text{m}$. Compared with PNaAA/SBR vulcanizates, the compatibility and dispersion of P(CIPA-NaAA) in P(CIPA-NaAA)/SBR vulcanizates were better, and the water-absorption capability and physical properties were improved.

Key words: ammonium salt of the monoester of citronellol and itaconic acid; SBR; water-absorption; physical property

中国化工科学研究院第1届科技论坛 在株洲召开

中图分类号: TQ014 文献标志码: D

由中国化工科学研究院主办、中国化工橡胶株洲研究设计院承办的第1届科技论坛于2013年6月20—21日在湖南省株洲市召开。来自中国化工科学研究院及其下属8家研究院的相关负责人和论文作者等50多名代表出席了论坛。

论坛开幕式由中国化工科学研究院副院长蔡朋发主持,中国化工科学研究院院长肖世猛致开幕词,中国化工集团副总工程师、科技部主任晋工讲话,中国化工橡胶株洲研究设计院院长孙建华致贺词,中国化工科学研究院梁永明博士汇报了本次论坛的筹备情况以及论文的评选过程。

本次论坛的主题为创新推动发展,交流合作,共筑梦想。代表们围绕这一主题进行了广泛而深入的交流。

北京橡胶工业研究设计院总工程师何晓玫做了题为“轮胎研究与开发的科学问题探讨”的报告,提出可通过哲学思想进行科学问题的方法提炼。针对轮胎产品设计理念的变革与方向等问题,指出在轮胎工业基础理论研究道路上,新技术、新装备、新工艺问题亟待解决,缩短与国际轮胎工业研究差距的任务繁重。环境挑战要求轮胎变革,必须从科学的思维角度审视问题并解决问题。

中化化工科学技术研究总院伍振毅介绍了离子液体和季磷盐离子液体概况以及季磷盐离子液体催化合成苄基甲苯的研究进展等,阐明了绿色化学的概念与未来的发展方向。

中国化工橡胶株洲研究设计院总工程师符剑喜就科技企业的管理做了“关于依靠科技创新,推进企业发展”的特别报告。天华化工机械及自动化研究设计院有限公司李金科介绍了新型薄管板急冷换热器的开发与应用。实验研究、软件模拟和工业应用表明,该技术路线正确,可应用于其他

领域并作为一种工作固定模式。

此外,中橡集团炭黑工业研究设计院、中国化工橡胶株洲研究设计院、天华化工机械及自动化研究设计院有限公司、西北橡胶塑料研究设计院、中橡集团沈阳橡胶研究设计院、中橡集团曙光橡胶工业研究设计院等单位的代表分别就炭黑、热敏胶乳、脱挥装置、阻垢缓蚀剂、轮胎等应用技术做了专项技术报告。

组委会经过论文摘要评选、全论文盲评打分,最终评出一等奖2篇,二等奖3篇,三等奖5篇,鼓励奖11篇。中橡集团炭黑工业研究设计院李兵红等的《炉法导电炭黑微观结构及其调控技术研究》和中国化工橡胶株洲研究设计院郭平等的《二次通用旋转组合设计在优化热敏胶乳配方中的应用研究》获一等奖,天华化工机械及自动化研究设计院有限公司潘宝霞的《运用 Aspen Plus 模拟设计 $2\ \text{万 t} \cdot \text{a}^{-1}$ K 树脂脱挥装置》、中化化工科学技术研究总院杨建丽的《可标识环境友好型阻垢缓蚀剂的研究》和中橡集团炭黑工业研究设计院孙圣林等的《万吨级新工艺炭黑生产技术》获二等奖,北京橡胶工业研究设计院阙元元等的《12.00R20—18PR 中短途轮胎技术改进》、西北橡塑研究设计院郑健敏的《聚氨酯遇水膨胀弹性体性能及应用研究》、中橡集团沈阳橡胶研究设计院王崇的《核电站用高耐辐射丁腈橡胶研究》、天华化工机械及自动化研究设计院有限公司谢彦龙的《酚醛泡沫的制备及其改性研究》和中橡集团曙光橡胶工业研究设计院陶刚等的《防护服表面涂层丁基橡胶环保阻燃材料的研制》获三等奖。

本次论坛是中国化工科学研究院自2012年成立以来举办的第1届科技论坛。这种多学科的技术论坛与交流,有利于技术和管理人员从多角度、多方位思考和进行创新性的技术开发与探讨,从而推动创新发展,对未来科学研究院的发展将起到积极的推动作用。

(北京橡胶工业研究设计院 伍江涛)