

原位生成 PNaMAA/NBR 纳米复合材料的研究

焦海全,赵素合,苑 伟

(北京化工大学 材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要:采用原位生成法制备聚甲基丙烯酸钠(PNaMAA)/NBR 纳米复合材料,研究混炼工艺、硫化剂 DCP 用量、丙烯酸(MAA)与氢氧化钠的摩尔比和甲基丙烯酸钠(NaMAA)的理论生成量对复合材料物理性能的影响。结果表明,采用先快速加酸后分次加碱的混炼工艺,DCP 用量为 1.5 份,MAA 与氢氧化钠的摩尔比为 1.5:1,NaMAA 的理论生成量为 30 份,混炼胶在 160℃ $\times$ t_{90} 条件下硫化,可获得物理性能优异的 PNaMAA/NBR 纳米复合材料。

关键词:NBR;甲基丙烯酸钠;原位生成;纳米复合材料

中图分类号:TQ330.1⁺4;TQ333.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-890X(2004)07-0389-05

不饱和金属羧酸盐补强是一种有效的橡胶补强方法。丙烯酸金属盐填充的橡胶以其优异的物理性能、独特的松弛特性和艳丽的色彩而受到广泛的关注。野春显正等^[1]研究表明,在过氧化物自由基的引发下,甲基丙烯酸锌可在氢化丁腈橡胶(HNBR)中生成聚甲基丙烯酸锌纳米网络结构,从而对 HNBR 产生明显的补强作用,这可能是关于丙烯酸盐/橡胶纳米复合材料的最早报道。目前,有关不饱和金属盐补强橡胶的报道和专利不断涌现^[2,3]。不饱和金属羧酸盐补强橡胶的方法主要有:(1)直接将不饱和羧酸金属盐加入橡胶中,在橡胶硫化过程中形成聚不饱和羧酸金属盐纳米微粒;(2)金属氧化物或氢氧化物与不饱和羧酸在橡胶混炼过程中原位反应生成不饱和羧酸金属盐,不饱和羧酸金属盐在橡胶硫化过程中形成聚不饱和羧酸金属盐纳米网络结构。根据文献^[4]报道,第 2 种方法的补强效果比第 1 种好。目前,有关原位生成法的研究大都集中在二价盐,如锌盐和镁盐体系上,而有关一价羧酸金属盐对橡胶补强的研究较少^[5]。

本工作研究原位生成聚甲基丙烯酸钠(PNaMAA)/NBR 纳米复合材料的性能,考察混炼工艺、硫化剂 DCP 用量、甲基丙烯酸(MAA)与氢氧化钠的摩尔比和甲基丙烯酸钠(NaMAA)的

生成量对 PNaMAA/NBR 纳米复合材料物理性能的影响,并比较了胶料硫化前后的微观形态结构。

1 实验

1.1 原材料

NBR,牌号 N240S,丙烯腈质量分数为 0.26,日本合成橡胶公司产品;氢氧化钠,分析纯,北京世纪红星化工有限责任公司产品;MAA,分析纯,北京益利精细化学品有限公司产品;防老剂 RD,分析纯,南京化工厂产品;过氧化二异丙苯(DCP),分析纯,北京金龙化学试剂有限公司产品;其它原材料均为橡胶工业常用材料。

1.2 基本配方

NBR 100,DCP 0.5~2.5,NaMAA 10~50,防老剂 RD 1.5。

1.3 试验设备与仪器

ϕ 160 $\times$ 320 型开炼机,广东湛江机械制造有限公司产品;25 t 平板硫化机,上海第一橡胶机械制造有限公司产品;LH-2 型硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;S-250 III 型扫描电子显微镜,英国剑桥公司产品;XLL-250 型拉力试验机,广州试验材料厂产品。

1.4 试样制备

生胶在开炼机上塑炼 10 次,待胶料包辊后先加入 MAA 后加入氢氧化钠(或 MAA 与氢氧化钠交替加入),然后依次加入防老剂 RD 和硫化剂

作者简介:焦海全(1976-),男,新疆昌吉人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事橡塑制品配方设计和工艺控制的研究工作。

DCP,薄通打三角包8次,下片,停放待用。混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

混炼胶与硫化胶的SEM分析是将试样冷冻至脆化,掰断后喷金,用扫描电子显微镜观察其断面形貌;复合材料其它性能均按相应国家标准测定。

2 结果与讨论

2.1 混炼工艺对复合材料物理性能的影响

当DCP用量为1份、MAA与氢氧化钠的摩尔比为1:1、NaMAA的理论生成量为20份时,对比先快速加MAA后分次加氢氧化钠与MAA和氢氧化钠交替加入对PNaMAA/NBR纳米复合材料物理性能的影响,结果见表1。

表1 混炼工艺对复合材料物理性能的影响

项 目	A	B
邵尔A型硬度/度	73	69
100%定伸应力/MPa	3.7	2.2
300%定伸应力/MPa	7.9	5.8
拉伸强度/MPa	8.9	9.5
拉断伸长率/%	352	420
拉断永久变形/%	18	12
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33.5	33.0

注:A—MAA和氢氧化钠交替加入;B—先加MAA后加氢氧化钠。

从表1可以看出,采用MAA和氢氧化钠交替加料的方法,由于酸碱转化率较高,得到的复合材料硬度、模量较高,但是由于反应过程生成的水较为集中,在加料过程中出现胶料不包辊的现象,工艺条件难以控制。因此,考虑混炼工艺的可操作性,选择先将MAA分散于NBR中然后分次加氢氧化钠的工艺。

2.2 DCP用量对复合材料物理性能的影响

DCP既是NaMMA聚合的引发剂,又是NBR的硫化剂。当MAA与氢氧化钠摩尔比为1:1、NaMAA理论生成量为20份时,DCP用量对PNaMAA/NBR纳米复合材料物理性能的影响见图1和2。

从图1和2可以看出,随着DCP用量的增大,300%定伸应力增大,撕裂强度先减小后增大,拉断伸长率逐渐减小,拉伸强度先增大后减小。

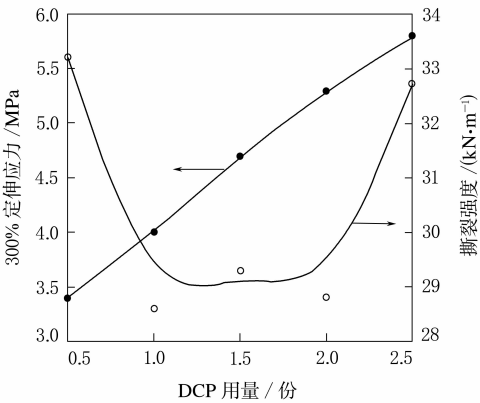


图1 DCP用量对复合材料300%定伸应力和撕裂强度的影响

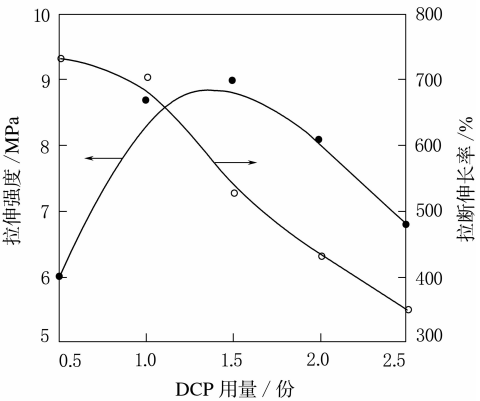


图2 DCP用量对复合材料拉伸强度和拉断伸长率的影响

总体来看,DCP用量为1.5份时,PNaMAA/NBR纳米复合材料的物理性能较好。

2.3 MAA与氢氧化钠摩尔比对复合材料物理性能的影响

酸碱的转化率直接影响到NaMAA的生成量,进而影响PNaMAA对NBR的补强效果。采用先加MAA后加氢氧化钠的工艺,由于MAA是有机液体,分散较为容易,氢氧化钠是无机固体颗粒,分散比较困难,而且MAA是一种挥发性酸,在混炼过程中易损失,因此,采用MAA过量的方法来提高酸碱转化率。当DCP用量为1.5份、NaMAA的理论生成量为20份时,MAA与氢氧化钠摩尔比对PNaMAA/NBR纳米复合材料物理性能的影响见表2。

从表2可以看出,随着MAA与氢氧化钠摩尔比的增大,复合材料的拉伸强度和撕裂强度总

表 2 MAA 与氢氧化钠用量比对复合材料物理性能的影响

项 目	MAA 与氢氧化钠摩尔比						
	1 : 1	1.1 : 1	1.2 : 1	1.3 : 1	1.4 : 1	1.5 : 1	1.7 : 1
邵尔 A 型硬度/度	69	68	70	74	72	69	75
100%定伸应力/MPa	2.2	3.3	2.3	3.6	3.3	4.6	3.8
300%定伸应力/MPa	5.8	6.9	6.8	10.7	13.1	18.3	16.5
拉伸强度/MPa	9.5	9.6	11.4	16.8	15.4	20.1	20.2
拉断伸长率/%	420	368	375	352	304	308	328
拉断永久变形/%	12	12	12	14	12	12	10
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33.5	30.0	36.7	42.1	36.8	43.6	42.4

体呈增大趋势;综合来看,MAA 与氢氧化钠摩尔比为 1.5 : 1 时,PNaMAA/NBR 纳米复合材料的物理性能较好。分析原因认为,一方面加入过量的 MAA 使 MAA 分子与氢氧化钠分子碰撞的机会增多,提高了 NaMAA 的产率;另一方面,适当过量的 MAA 可提高钠盐在 NBR 基体中的分散性(随 MAA 用量的增大,硫化胶样片透明度提高);还认为有可能是分散在 NBR 中过量的 MAA 在 DCP 的引发下发生自聚,起到了一定的补强作用,但这一点还有待于进一步证实。

2.4 NaMAA 的生成量对复合材料物理性能的影响

当 DCP 用量为 1.5 份、MAA 与氢氧化钠摩尔比为 1.5 : 1 时,NaMAA 的理论生成量对 PNaMAA/NBR 纳米复合材料物理性能的影响见图 3~5。

从图 3~5 可以看出,NaMAA 的理论生成量为 30 份时,复合材料的综合物理性能较好。随着 NaMAA 理论生成量的增大,特别是达到 50 份时,硫化胶片内会出现气泡和白点,复合材料的透

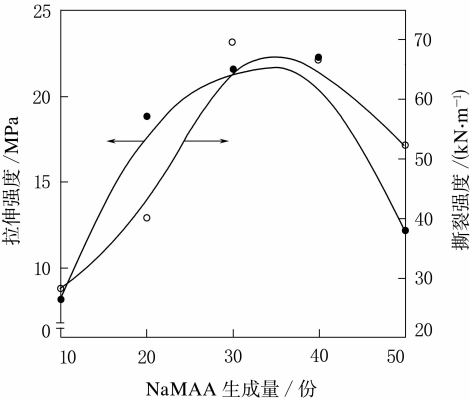


图 3 NaMAA 生成量对复合材料拉伸强度和撕裂强度的影响

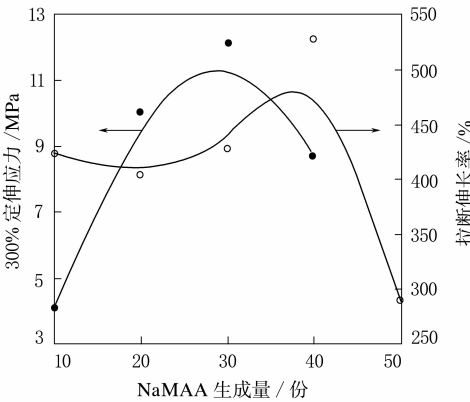


图 4 NaMAA 生成量对复合材料 300%定伸应力和拉断伸长率的影响

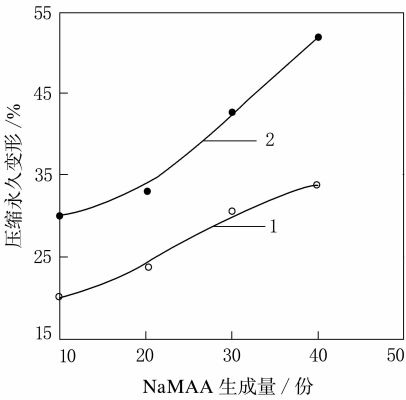


图 5 NaMAA 生成量对复合材料压缩永久变形的影响

压缩条件:温度 1—70 ℃,2—100 ℃;时间 24 h;
压缩率 30%。

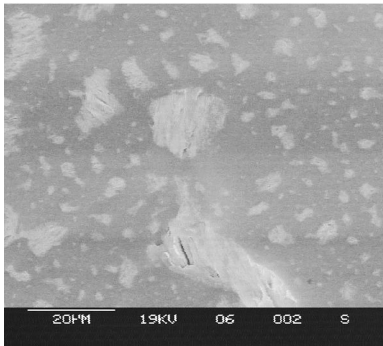
明性下降,进行 300%定伸应力测试时,未拉伸到 300%试样已经断裂;进行疲劳试验时,压缩后试样表面不光滑,无法测定压缩永久变形。分析原因认为,随着 NaMAA 生成量的增大,反应过程生成的水难以排出,导致复合材料物理性能下降。因此,要充分发挥 PNaMAA/NBR 纳米复合材料

的性能优势,必须尽量排出反应过程中生成的水,这还有待于进一步探索。

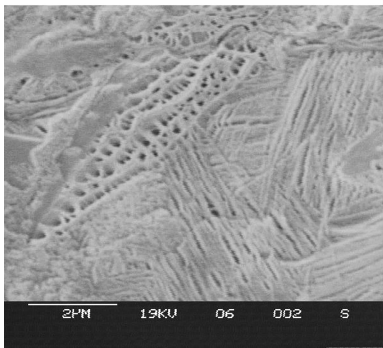
2.5 复合材料的 SEM 分析

(1)硫化前

复合材料硫化前破坏断面的 SEM 照片如图 6 所示。



(a)



(b)(a)颗粒区域放大

图 6 复合材料硫化前的 SEM 照片

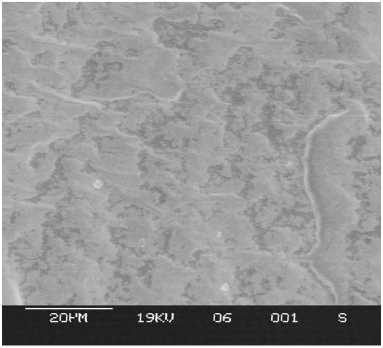
基本配方:NBR 100,DCP 1.5,NaMAA 20,
防老剂 RD 1.5。

从图 6(a)可以看出,复合材料硫化前,在混炼过程生成的 NaMAA 颗粒在 NBR 基体中呈微米级分布,颗粒尺寸为 3~10 μm。将颗粒区域放大以后[如图 6(b)所示]可以看出,NaMAA 呈交错片层结构,这是由于原位生成 NaMAA 的过程处在剪切场中,含有吸附水的 NaMAA 被剪切成条状片层。

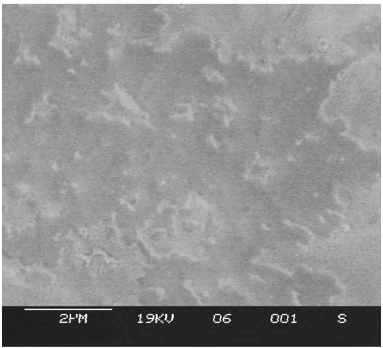
(2)硫化后

复合材料硫化后破坏断面的 SEM 照片如图 7 所示。

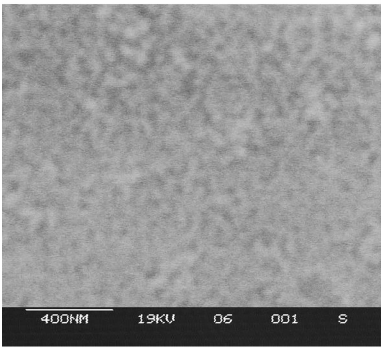
从图 7(a)可以看出,复合材料硫化后,NaMAA



(a)



(b)(a)局部放大



(c)(a)浅色区域放大

图 7 复合材料硫化后的 SEM 照片

注同图 6。

颗粒消失,生成的 PNaMAA 呈片状网络形态,破坏断面表现出韧性断裂的形貌。将局部放大[如图 7(b)所示]可以看出,片状网络尺寸为 0.1~2 μm。将片状网络中的浅色区域放大[如图 7(c)所示]可以看出,PNaMAA(浅色区)呈纳米网状分散在 NBR 基体中。

复合材料硫化前后的 SEM 分析说明,硫化

过程中,在 DCP 引发下,NaMAA 聚合形成 PNaMAA 纳米颗粒,且 PNaMAA 颗粒表面的极性基团极有可能与 NBR 分子中的—CN 发生物理吸附或化学接枝作用,进一步促进 PNaMAA 的分散,原位聚合生成的 PNaMAA 在 NBR 基体中呈现纳米补强的形态结构。

3 结论

采用先快速加 MAA 后分次加氢氧化钠的共混工艺,DCP 用量为 1.5 份,MAA 与氢氧化钠摩尔比为 1.5 : 1,NaMAA 的理论生成量为 30 份,混炼胶在 $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 条件下硫化,可获得物理性能优异的 PNaMAA/NBR 纳米复合材料。

参考文献:

- [1] 野村显正,高野仁,丰田明宣,等.ポリジメタクリル酸亜鉛補強 HNBR の構造解析[J]. 日本ゴム協会誌,1993,66(11): 830-838.
- [2] Martin F S, Melvin T, Pieroni J K. Solid golfball[P]. USA: USP 4 266 722. 1981-04-12.
- [3] Klingender R C, Oyama M, Saito Y. High-strength compound of highly saturated nitrile and its applications [J]. Rubber World, 1990, 202(30): 26-31.
- [4] Saito Y, Fujino A. High strength elastomers of hydrogenated NBR containing zinc oxide and methacrylate [Z]. SAE 890359. 1989. 13.
- [5] 杜爱华,彭宗林,张勇,等.原位生成甲基丙烯酸钠增强 EVM 硫化胶的性能[J]. 弹性体, 2002, 12(4): 7-10.

收稿日期:2004-01-08

Reinforcement of vulcanized NBR by in-situ polymerized sodium methylacrylate

JIAO Hai-quan, ZHAO Su-he, YUAN Wei

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The nano-composites of in-situ polymerized sodium methylacrylate (PNaMAA)/NBR were prepared and the effects of the mixing procedure, the level of DCP, the molecular ratio of MAA/sodium hydroxide and the theoretical yield of NaMAA on the physical properties of composites were investigated. The results showed that the PNaMAA/NBR nano-composite with the optimum physical properties was obtained by using 1.5 phr of DCP, MAA/sodium hydroxide with molecular ratio of 1.5 : 1, 30 phr of NaMAA for theoretical yield, $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ cure and mixing procedure, in which the acid was rapidly added at first, and the alkali was added in batches later.

Keywords: sodium methylacrylate; in-situ polymerization; nano-composite

凤凰公司建新输送带生产线

中图分类号: TQ336.2 文献标识码: D

山西凤凰胶带有限公司正在兴建的西区钢丝绳芯输送带生产线进入设备安装阶段。这是目前国内最先进的钢丝绳芯输送带生产线。

2003 年,该公司的普通用途织物芯输送带和耐热、耐寒、阻燃、耐化学腐蚀的特殊用途织物芯输送带产值突破 1 亿元,利润达到 1 190 万元,产品有 1/3 出口欧洲、南北美洲、非洲和东南亚,成为出口欧洲免检产品。该公司 2003 年并购了一家国内输送带知名企业,今年又在与几家国内企业商谈合作。在加大技术和设备投入、扩大生产

规模的同时,近期开发的新产品有管式输送带、特种 V 带、特种胶管和其它高技术含量的橡胶制品,实现了快速发展。

该公司依托的德国凤凰股份有限公司是世界五大输送带生产企业之一。新建的钢丝绳芯输送带生产线采用德国的技术和管理模式,产品可根据用户需要执行德国工业标准,美、欧、日等国家标准,中国国家标准和行业标准,用户可用国内的价格购买到进口质量的输送带,预计 2004 年 10 月份建成投产后,公司将实现产值 2.5 亿元,利税 4 000 万元。

(摘自《中国化工报》,2004-04-23)