

改性吸水树脂的合成及相应吸水膨胀橡胶的性能研究

武玺¹, 吕志平², 温卫东¹, 彭子强², 薄宪明¹

(1. 山西省化工研究所, 山西 太原 030012; 2. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030012)

摘要:以丙烯酸(AA)为主要单体、过氧化氢-抗坏血酸为引发体系、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为改性单体合成改性吸水树脂,考察 GMA/AA 摩尔比对改性吸水树脂及相应吸水膨胀橡胶性能的影响。结果表明:GMA 改性对吸水树脂及相应吸水膨胀橡胶的吸水性能有较大影响;当 GMA/AA 摩尔比为 0.02 时,吸水膨胀橡胶综合性能最佳,且吸水膨胀过程中吸水树脂析出情况得到明显改善。

关键词:吸水树脂;改性;天然橡胶;吸水膨胀橡胶;吸水膨胀率;物理性能

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ336.4⁺2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)07-0404-04

吸水膨胀橡胶主要由聚丙烯酸系(如聚丙烯酸钠交联聚合物)吸水树脂与基础胶充分混合制备而成,聚丙烯酸系吸水树脂与橡胶基本上没有化学交联,一般通过物理相容剂提高两者相容性。吸水膨胀橡胶使用过程中吸水树脂存在“分离脱落”现象,在橡胶表面析出^[1-4],导致吸水膨胀橡胶使用性能大幅降低。目前聚丙烯酸钠系吸水树脂制备时大多以过硫酸铵和过硫酸钾为引发体系^[5],对过氧化氢(H₂O₂)-抗坏血酸(Vc)引发体系研究不多。本研究以 H₂O₂-Vc 为引发体系,利用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)等对聚丙烯酸钠系吸水树脂进行接枝改性,研究改性吸水树脂及相应吸水膨胀橡胶的吸水性能。

1 实验

1.1 主要原材料

丙烯酸(AA)和氢氧化钠,分析纯,天津市科密欧化学试剂公司产品;N,N-亚甲基双丙酰胺(NNMB),分析纯,上海辅振生物科技有限公司产品;GMA,分析纯,天津市光复精细化工研究所产品;去离子水,试验室自制;天然橡胶(NR),海南农垦橡胶有限公司产品;氧化锌,河北国扬化工科技有限公司产品;硬脂酸,临清市兴泰助剂有限

公司产品;硫黄,河南省偃师市宝隆化工有限公司产品;促进剂 CZ,濮阳蔚林化工股份有限公司产品;防老剂 RD,上海成锦化工有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

GT-M2000FA 型硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;X(S)K-160A 型开炼机,上海轻工机械研究所产品;CMT-6503 型橡胶拉力试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;PE-100 型红外光谱仪,美国 PerkinElmer 公司产品。

1.3 试验配方

NR 100,吸水树脂(变品种) 70,氧化锌 3,硬脂酸 1,促进剂 CZ 1.5,硫黄 1.2,防老剂 RD 1.5,其他 35。

1.4 试样制备

1.4.1 改性吸水树脂

控制温度低于 20℃,向装有搅拌器、导气管的三口烧瓶中依次加入 8 mL 的单体 AA 和 8 mL 的蒸馏水,搅拌,通氮气 5 min,然后缓慢加入一定量的氢氧化钠溶液进行中和,控制中和度为 75%,控制体系温度低于 40℃,中和完毕后,向反应体系中加入一定量的交联剂 NNMB,继续搅拌 10 min。之后加入一定量的单体 GMA,搅拌 5 min。再向反应体系中加入一定量的 H₂O₂(质量分数为 0.003 5)-Vc(质量分数为 0.005)混合溶液(体积比为 1:1)引发聚合,55℃下密闭反应 4 h,取出反应产物,剪碎,于烘箱中烘干至恒质量,

基金项目:山西省自然科学基金资助项目(2012011008-1)

作者简介:武玺(1960—),男,山西山阴人,山西省化工研究所高级工程师,硕士,从事橡胶及助剂技术开发工作。

粉碎后得白色吸水树脂粉末。

1.4.2 吸水膨胀橡胶

用 X(S)K-160A 型开炼机制备吸水膨胀橡胶,加料顺序:NR 生胶→小料→补强剂→吸水树脂,混炼分散均匀后出片。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

物理性能按相应国家标准进行测试。

1.5.2 吸水树脂的吸水倍率

称取一定质量的干燥树脂于烧杯中,加入大量蒸馏水,搅拌均匀后静置 1 h,待吸水树脂充分溶胀,滤去多余水分,称量出水凝胶质量。树脂的吸水倍率按下式计算:

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1}$$

式中 Q ——吸水倍率;

m_1 ——溶胀前吸水树脂的质量,g;

m_2 ——溶胀后吸水树脂的质量,g。

1.5.3 吸水膨胀橡胶的吸水膨胀率

裁取一定尺寸的吸水膨胀橡胶试样置于烧杯中,加入蒸馏水,在不同时间取出,揩去橡胶表面水渍,称量吸水膨胀橡胶质量。吸水膨胀橡胶的吸水膨胀率按下式计算:

$$R = \frac{m_4 - m_3}{m_3}$$

式中 R ——吸水膨胀率;

m_3 ——溶胀前吸水膨胀橡胶的质量,g;

m_4 ——溶胀后吸水膨胀橡胶的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 吸水树脂吸水倍率的影响因素

2.1.1 引发剂用量

固定交联剂 NNMBA 与单体 AA 摩尔比为 0.000 8,考察引发剂 H_2O_2 -Vc 用量(以 H_2O_2 物质的量为基准)对吸水树脂吸水倍率的影响。 H_2O_2 /AA 摩尔比分别为 0.000 35,0.000 70,0.001 40,0.001 80,0.002 10 和 0.002 80 的吸水树脂吸水倍率分别为 444.4%,532.9%,568.6%,587.3%,612.7%和 491.5%。可知,当 H_2O_2 /AA 摩尔比为 0.002 10 时,树脂的吸水倍率最大,低于该摩尔比时树脂的吸水倍率随着引

发剂用量的增大而增大,高于该摩尔比时树脂的吸水倍率随着引发剂用量的增大而减小,说明引发剂用量对树脂的相对分子质量有直接影响。

2.1.2 交联剂用量

固定 H_2O_2 /AA 摩尔比为 0.002 10,考察交联剂 NNMBA 用量对吸水树脂吸水倍率的影响。NNMBA/AA 摩尔比分别为 0.000 8,0.001 2,0.001 8,0.002 4 和 0.003 0 的吸水树脂吸水倍率分别为 612.7%,578.2%,554.3%,522.4%和 468.9%。可知,当引发剂与单体摩尔比为 0.002 10 时,在本试验 NNMBA 用量范围内,随着 NNMBA 用量的增大,树脂的吸水倍率降低。由于未交联聚合物是水溶性的,无吸水性,当交联剂用量增大时,吸水树脂的三维空间网络交联密度增大,导致吸水倍率下降,因此需将交联密度控制在一定范围内以保证吸水树脂有较大的吸水倍率。

综上所述,55℃下,以 H_2O_2 -Vc 为引发体系时,引发剂 H_2O_2 和交联剂 NNMBA 与单体 AA 的最佳摩尔比分别为 0.002 10 和 0.000 8,后续试验均采用该最佳摩尔比。

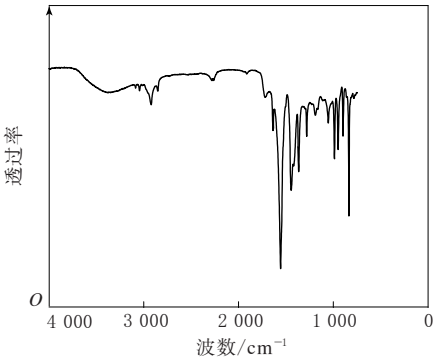
2.1.3 GMA 单体用量

GMA/AA 摩尔比分别为 0,0.01,0.02 和 0.04 的吸水树脂吸水倍率分别为 544.2%,372.2%,294.5%和 223.4%。单体原料中加入 GMA 后,吸水树脂的吸水倍率下降,说明 GMA 环氧基开环与 AA 接枝降低了吸水树脂中吸水基团的数量,从而造成吸水倍率下降。

2.2 吸水树脂的红外光谱表征

改性吸水树脂在 150℃下烘干 0.5 h,与溴化钾混合研磨后进行红外光谱测定,结果如图 1 所示。

改性吸水树脂在 2928 cm^{-1} 处的峰为—OH 伸缩振动峰;在 1560 cm^{-1} 处的峰为羧酸根中 C—O 不对称伸缩振动峰;在 1450 cm^{-1} 处的峰为羧酸根中 C—O 对称伸缩振动峰;在 1190 cm^{-1} 处的峰为羧酸酯 $\begin{array}{c} | \quad | \\ -C-O-C- \\ | \quad | \end{array}$ 键伸缩振动峰;在 1734 cm^{-1} 处的峰为羰基伸缩振动峰,说明改性吸水树脂接枝 GMA 形成羧酸酯结构。改



GMA/AA 摩尔比为 0.02。

图 1 改性吸水树脂的红外光谱

性吸水树脂在 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处出现小的吸收峰,同时在 990 和 900 cm^{-1} 附近出现吸收峰,可能是改性吸水树脂接枝 GMA 中 $\text{C}=\text{C}$ 结构及其相应基团的吸收峰^[6]。

2.3 硫化特性

GMA/AA 摩尔比对吸水膨胀橡胶硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 GMA/AA 摩尔比对吸水膨胀橡胶硫化特性(150 °C)的影响

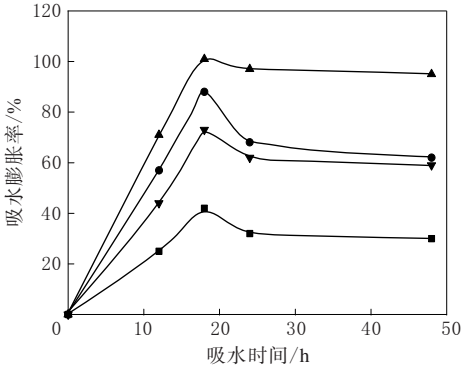
项 目	GMA/AA 摩尔比			
	0	0.001	0.01	0.02
t_{s2}/min	2.35	2.82	2.91	3.13
t_{90}/min	4.31	5.21	5.42	5.65
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	0.22	0.18	0.17	0.18
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	8.03	10.45	11.05	11.74

从表 1 可以看出,随着 GMA/AA 摩尔比的增大,吸水膨胀橡胶的 t_{s2} , t_{90} 和 M_H 逐渐增大, M_L 基本不变。 M_H 的提高说明随着 GMA/AA 摩尔比的增大,吸水树脂参与了橡胶的硫化反应,使得橡胶的硫化交联密度提高; t_{s2} 和 t_{90} 增大,说明混炼体系中可以参与硫化的活性基团增多,降低了硫黄和促进剂在混炼体系中的浓度,使得 t_{s2} 和 t_{90} 延长^[7]。综上所述,GMA 接枝吸水树脂后,改性吸水树脂参与了橡胶硫化反应。

2.4 吸水膨胀性能

GMA/AA 摩尔比对吸水膨胀橡胶吸水膨胀率的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,吸水膨胀橡胶的吸水膨胀率随时间的延长先增大后有一定程度的下降,之后基本保持不变。这主要是由于吸水膨胀橡胶在



GMA/AA 摩尔比: ■—0; ●—0.01; ▲—0.02; ▼—0.04。

图 2 GMA/AA 摩尔比对吸水膨胀橡胶吸水膨胀率的影响

吸水过程中,随着吸水量的增大,橡胶体积膨胀,橡胶分子链间隙增大,造成吸水树脂被水抽提,表现为吸水树脂在橡胶表面析出。从图 2 还可以看出, GMA/AA 摩尔比为 0.02 时,吸水膨胀橡胶的吸水膨胀效果最好,且达到最大吸水膨胀后,吸水率和膨胀率基本上稳定,变化不大。这可能是由于 GMA 结构中具有 $\alpha\text{-H}$ 的乙烯基参与橡胶的硫化反应,抑制了吸水树脂的析出。

2.5 物理性能

GMA/AA 摩尔比对吸水膨胀橡胶物理性能的影响如表 2 所示。

表 2 GMA/AA 摩尔比对吸水膨胀橡胶物理性能的影响

项 目	GMA/AA 摩尔比			
	0	0.001	0.02	0.04
邵尔 A 型硬度/度	57	58	62	60
拉伸强度/MPa	6.63	6.35	7.20	6.22
拉断伸长率/%	540	496	509	472
拉断永久变形/%	15	20	20	20
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	19	19	21	20

从表 2 可以看出,吸水膨胀橡胶邵尔 A 型硬度随着 GMA/AA 摩尔比的增大而提高,说明橡胶交联密度提高。此外,吸水膨胀橡胶的拉伸强度和撕裂强度可以满足吸水膨胀橡胶强度要求。

3 结论

(1)以 AA 为主要单体、GMA 为改性单体制备吸水树脂,在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,以 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Vc}$ 为引发体系,引发剂 H_2O_2 和交联剂 NNMBA 与单体 AA 的最佳摩尔比为 0.002 10 和 0.000 8。GMA 用量对吸水树脂的吸水性能影响较大。

(2) 当 GMA/AA 摩尔比为 0.02 时, 吸水膨胀橡胶综合性能最佳。

参考文献:

- [1] 张书香, 陈勇, 焦书科. 吸水膨胀弹性体在不同介质中的溶胀行为[J]. 高分子学报, 1998(4): 369-372.
- [2] 张志豪, 张国, 刘志成, 等. PVA-g-PBA 在氯醇型遇水膨胀橡胶中的增容作用[J]. 弹性体, 1998, 8(4): 1-6.
- [3] Zhang Y H, He P X, Zou Q C. Preparation and Properties of Water-swollable Elastomer[J]. Journal of Applied Polymer

Science, 2004, 93(4): 1719-1723.

- [4] 胡海华, 李锦山, 王振华, 等. 高吸水膨胀橡胶的研制[J]. 世界橡胶工业, 2008, 35(10): 24-27.
- [5] 许晓秋, 刘挺栋. 高吸水性树脂的工艺与配方[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [6] 杰尔·沃克曼, 洛伊斯·文依. 近红外光谱解析实用指南[M]. 褚小立, 许育鹏, 田高友, 译. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [7] 朱玉俊. 弹性体的力学改性[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1991.

收稿日期: 2015-03-16

Synthesis of Modified Water-absorbent Resin and Properties of Its Water-swollable Rubber

WU Xi¹, LÜ Zhi-ping², WEN Wei-dong¹, PENG Zi-qiang², BO Xian-ming¹

(1. Shanxi Provincial Institute of Chemical Industry, Taiyuan 030012, China; 2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030012, China)

Abstract: Using acrylic acid (AA) as main monomer, H_2O_2 -vitamin C (Vc) as initiation system, and glycidyl methacrylate (GMA) as modification monomer, the water-absorbent resin was synthesized, and the effect of mole ratio of GMA/AA on the properties of modified water-swollable rubber was studied. The results showed that, the effects of GMA modification on the water-absorbent resin and its water-swollable rubber were significant. When the mole ratio of GMA/AA was 0.02, the comprehensive properties of the water-swollable rubber were the best, and the separation of water-absorbent resin from rubber in water swelling process was reduced.

Key words: water-absorbent resin; modification; NR; water-swollable rubber; water swelling ratio; physical property

一种用作橡胶补强剂的改性高岭土的制备方法

中图分类号: TQ330.38⁺3 文献标志码: D

由河曲县正阳高岭土有限公司申请的专利(公开号 CN 103555005A, 公开日期 2014-02-05)“一种用作橡胶补强剂的改性高岭土的制备方法”, 提供了一种用作橡胶补强剂的改性高岭土的制备方法: 将高岭土捣浆除砂研磨至粒径为 20~60 μm 的颗粒, 添加质量分数为 0.03 的氯化钠和碳酸钙溶液, 高速搅拌加热至 700~850 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 10~15 min; 在高速搅拌下, 控制温度为 80~90

$^{\circ}\text{C}$, 加入硅烷偶联剂(硅烷偶联剂 D-81/A-172/KH-560 的质量比为 2:1:0.5)、硬脂酸和硬脂酸钙(硅烷偶联剂、硬脂酸和硬脂酸钙的质量分别为高岭土质量的 1.5%, 1% 和 1%), 保持 5~15 min; 继续高速搅拌升温至 110~125 $^{\circ}\text{C}$, 加入钛白粉(质量为高岭土质量的 1.5%)和钛酸酯偶联剂(质量为钛白粉质量的 5%), 保持 5~15 min, 制得产品。该改性高岭土加工容易, 生产成本低, 产品的补强性能优于一般填料, 且不对硫化产生影响。

(本刊编辑部 赵 敏)