

改性硫酸钙晶须对吸水膨胀橡胶性能的影响

周 琴¹, 李 杨², 段攀峰³, 伍玉娇^{2,3*}

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

摘要: 研究偶联剂(偶联剂KH570和聚硅氧烷11-100)改性硫酸钙晶须对以丁腈橡胶为主体材料的吸水膨胀橡胶(WSR)拉伸性能和吸水性能的影响。结果表明:偶联剂尤其是聚硅氧烷11-100改性硫酸钙晶须后, WSR的300%定伸应力、拉伸强度和拉伸伸长率均提高, 吸水速率加快, 吸水膨胀率增大, 质量损失率减小;吸水初期WSR的拉伸强度提高, 吸水平衡后WSR的拉伸强度下降到14.52 MPa。

关键词: 改性硫酸钙晶须; 偶联剂; 吸水膨胀橡胶; 丁腈橡胶; 拉伸性能; 吸水性能

中图分类号: TQ333.7; TQ330.38⁺7

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2019)01-0022-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.01.0022

吸水膨胀橡胶(WSR)是由橡胶和吸水树脂与其他配合剂共混制得的一种新型高分子功能材料,不仅具有一般橡胶材料的力学强度,同时还有一定的吸水能力^[1-4]。WSR吸水后,其体积和质量双重增大,起到止水防漏作用。相比传统受压封缝材料,WSR不仅具有密封止水效果,还有以水止水的特性,目前已广泛应用于地铁、隧道、海上采油、水下工程、防潮包装等领域^[5-8]。近年来,国内WSR的研究和应用取得了一定的成果,但产品与国外产品相比仍存在一定差距,需要进一步改进、完善^[9-10]。

短纤维对橡胶有一定的增强作用,在WSR中应用较为广泛^[11-14]。李秀辉等^[15]在WSR中引入短棉纤维,在保持高吸水率的同时,吸水速率明显提升,吸水平衡时间大大缩短。晶须作为一种以单晶形式生长的具有一定长径比的短纤维材料,不仅可以起到增强作用,还可以促进WSR吸水。

本工作从增强和吸水两方面考虑,将廉价的硫酸钙晶须加入WSR中,研究其对WSR拉伸性能和吸水性能的影响。

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]

作者简介: 周琴(1987—),女,湖北襄阳人,贵州理工大学讲师,学士,主要从事机械设计制造及自动化研究。

*通信联系人(wuyujiao007@163.com)

1 实验

1.1 主要原材料

丁腈橡胶(NBR),中国石油兰州石化分公司产品;聚丙烯酸钠吸水树脂,青岛首科新材料有限公司产品;炭黑N330,广州展飞化工科技有限公司产品;聚乙二醇(PEG-6000),天津市大茂化学试剂厂产品;硫酸钙晶须,郑州博凯利生态工程有限公司产品;偶联剂KH570,质量分数为0.98,东莞昱信塑化有限公司产品;聚硅氧烷11-100,广州融大化工有限公司产品。

1.2 配方

NBR 100, 聚丙烯酸钠 30, 炭黑N330 50, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, PEG-6000 5, 硫酸钙晶须 10, 防老剂D 1, 防老剂4010 1, 硫黄 1.5, 促进剂TMTD 0.5。

1.3 主要设备和仪器

Φ160×320型双辊开炼机, 东莞市昶丰橡塑机械有限公司产品;XSM-500型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品;STA 449 F3型DSC-DTA同步热分析仪和STA 449F3型热重(TG)分析仪, 德国耐驰仪器制造有限公司产品;MD-3000A型无转子硫化仪, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;XLB型25 t平板硫化机, 江都市明珠实验机械厂产品;INSPEKT-TABLE 10型电子万能试验机, 仪尊科技有限公司产品;KYKY-2800B型扫描

电子显微镜 (SEM), 北京中科科仪技术发展有限公司产品。

1.4 试样制备

(1) 硫酸钙晶须表面改性。在烧杯中加入适量无水乙醇, 加入占硫酸钙晶须质量 10% 的偶联剂 (偶联剂 KH570 或聚硅氧烷 11-100), 混合均匀后加入盛有硫酸钙晶须的三口瓶中, 水浴 (60 ℃) 加热, 反应 4 h, 取出后用乙醇多次清洗, 再在烘箱中于 80 ℃ 下干燥 24 h, 密封备用。

(2) 胶料混炼采用两段混炼工艺。一段混炼在密炼机中进行, 密炼室温度为 130 ℃, 转子转速为 80 r · min⁻¹, 混炼工艺为: 加入 NBR/炭黑 N330 共混胶, 塑炼 1 min, 加入聚丙烯酸钠和硫酸钙晶须, 混炼 6 min, 排胶。二段混炼在开炼机上进行, 混炼工艺为: 将一段混炼胶返炼 3 min, 然后依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂 D、促进剂 TMTD、防老剂 4010、PEG-6000、硫黄, 混炼均匀, 下片。混炼胶停放 24 h, 以消除内应力。

(3) 胶料硫化: 用无转子硫化仪测定硫化特性, 在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 145 ℃/10 MPa × 10 min。

1.5 分析测试

(1) TG 分析: 对改性和未改性硫酸钙晶须进行 TG 分析, 氮气气氛, 升温速率为 20 ℃ · min⁻¹, 温度范围为 20~800 ℃。

(2) 拉伸性能: WSR 的拉伸性能按照 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》测定。

(3) 吸水膨胀性能: 裁剪 20 mm × 20 mm × 2 mm 的 WSR 试样 (质量为 m_1), 浸入去离子水中, 每隔一段时间取出, 用滤纸迅速吸干表面的水分后称取质量, 直至其质量不变 (质量为 m_2), 即达到吸水平衡。将吸水平衡的试样放入烘箱中于 80 ℃ 下干燥至恒质量 (m_3)。试样的吸水膨胀率 (K) 和质量损失率 (R) 分别按照式 (1) 和式 (2) 计算。

$$K = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\% \tag{1}$$

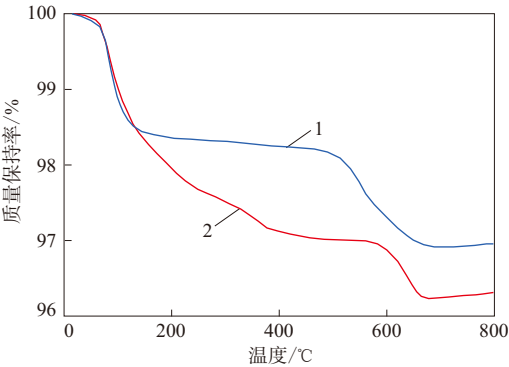
$$R = (m_1 - m_3) / m_1 \times 100\% \tag{2}$$

(4) SEM 分析: 试样置于液氮中 3 h 后脆断, 将断口剪切粘附于导电胶上, 将断口表面喷金后用 SEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 硫酸钙晶须的 TG 分析

未改性及改性硫酸钙晶须的 TG 曲线见图 1。



1—未改性硫酸钙晶须; 2—聚硅氧烷改性硫酸钙晶须。

图1 未改性及改性硫酸钙晶须的 TG 曲线

从图 1 可以看出: 在 150 ℃ 以下, 改性与未改性硫酸钙晶须质量损失率几乎一致, 质量损失率均约为 1.5%, 这是硫酸钙晶须在 150 ℃ 范围失去结晶水造成的; 在 150~500 ℃ 之间, 改性与未改性硫酸钙晶须质量损失差异非常明显, 这是由于聚硅氧烷 11-100 接枝在硫酸钙晶须表面的化学键断裂所致; 在 500~600 ℃ 之间, 改性与未改性硫酸钙晶须均有较明显热质量损失, 这可能是因为层间水分逸出所致。另外, 由 150~500 ℃ 之间的质量损失率计算可知, 改性硫酸钙晶须表面聚硅氧烷 11-100 的接枝率约为 1.5%。

2.2 WSR 的拉伸性能

改性硫酸钙晶须对 WSR 拉伸性能的影响如表 1 所示。

表1 改性硫酸钙晶须对 WSR 拉伸性能的影响

项 目	未改性 硫酸钙晶须	改性硫酸钙晶须	
		偶联剂 KH570	聚硅氧烷 11-100
300%定伸应力/MPa	4.83	5.78	6.14
拉伸强度/MPa	15.86	16.39	17.42
拉断伸长率/%	931	951	1 078

从表 1 可以看出, 添加改性硫酸钙晶须后, WSR 的 300% 定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均得到一定程度的提升。这是由于偶联剂与硫酸钙晶须表面发生了接枝反应, 降低了硫酸钙晶须的表面能和极性, 使其能与橡胶更好相容。此外, 硫

酸钙晶须作为一种以单晶形式生长的具有一定长径比的短纤维材料,会使WSR沿其取向方向的拉伸性能得到一定程度的提升。

2.3 WSR的吸水膨胀率

改性硫酸钙晶须对WSR吸水膨胀率的影响如图2所示。

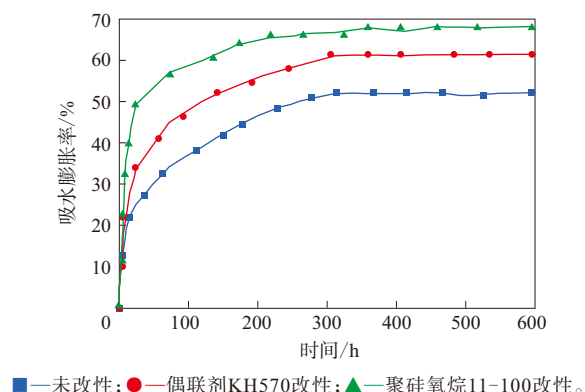


图2 改性硫酸钙晶须对WSR吸水膨胀性能的影响

从图2可以看出,随着吸水时间的延长,WSR的吸水膨胀率增大,这是因为聚丙烯酸钠赋予WSR吸水膨胀能力,且吸水时间延长,聚丙烯酸钠吸收的水分增加,WSR也随之膨胀。添加改性硫酸钙晶须后,WSR吸水初期吸水速率明显加快,吸水膨胀率从52%分别增大到61%和67%。这是由于改性硫酸钙晶须加入WSR中后,由于其具有一定的长径比,并且具有一定的亲水性,在WSR中起到导流作用,促进水分子进入WSR内部,提高了WSR的吸水速率。

2.4 WSR吸水膨胀后的拉伸强度

通过以上分析可知,添加聚硅氧烷11-100改性的硫酸钙晶须的WSR性能较好。图3为添加聚硅氧烷11-100改性的硫酸钙晶须的WSR拉伸强度与吸水时间的关系。

从图3可以看出,吸水初期WSR的拉伸强度不降反升,由吸水前的17.42 MPa提高到18.91 MPa,这可能是由于WSR吸水后,造成聚丙烯酸钠相凝胶化,随着凝胶区体积膨胀,其周围的橡胶也由于受力变形而在小范围内抗形变能力增强^[16]。随着吸水时间延长,吸水膨胀率增大,加剧了橡胶内部的不均匀性,使橡胶内部结构受到一定程度的破坏,从而导致WSR在较大膨胀率下拉伸强度下降,在WSR吸水平衡时,拉伸强度下降到14.52 MPa。

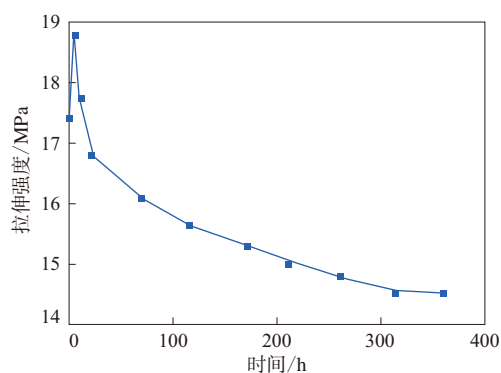


图3 添加改性硫酸钙晶须的WSR拉伸强度与吸水时间的关系

2.5 WSR的质量损失率

添加未改性晶须的WSR质量损失率较大(13.25%),原因是聚丙烯酸钠与橡胶相容性差,在WSR内部团聚,且在吸水过程中析出,进而形成较大孔洞。添加改性硫酸钙晶须的WSR的质量损失率较小(7.3%左右),这是因为改性硫酸钙晶须与橡胶相容性好,而硫酸钙晶须又具有一定长径比和亲水性,在WSR吸水时不仅起到促进吸水的作用,还引导水的流动,促使聚丙烯酸钠在WSR内部分散均匀,不会出现较大的孔洞,从而减小了WSR的质量损失率。

2.6 WSR的SEM分析

WSR的SEM照片如图4所示。

从图4可以看出:添加未改性硫酸钙晶须的WSR断面凹凸不平,有大量孔洞和较大的聚丙烯酸钠颗粒,且聚丙烯酸钠颗粒与橡胶基体的界面清晰;添加改性硫酸钙晶须的WSR断面相对平整,尤其是添加聚硅氧烷11-100改性的硫酸钙晶须的WSR断面呈现出大面积平整区域,并且出现断裂(破坏)的聚丙烯酸钠颗粒,这说明聚丙烯酸钠与橡胶之间相容性有所提高,这与拉伸性能表现对应;吸水5 h的WSR断面表现出聚丙烯酸钠膨胀和橡胶基体溶胀,聚丙烯酸钠颗粒与橡胶基体的界面模糊;吸水饱和后WSR断面凹凸不平,疏松多孔,内部结构遭到破坏,这也是吸水饱和后WSR拉伸性能下降的原因。

3 结论

(1) 添加偶联剂尤其是聚硅氧烷11-100改性的硫酸钙晶须,WSR的定伸应力、拉伸强度和拉伸

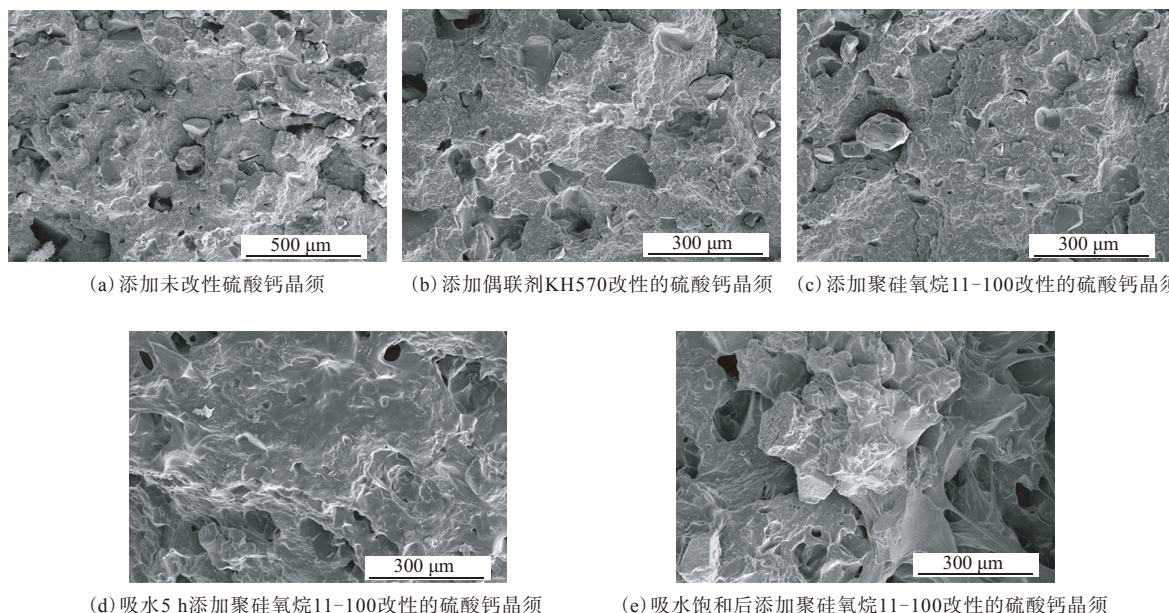


图4 WSR的SEM照片

伸长率提高,即改性硫酸钙晶须对WSR有的增强作用。

(2) 改性硫酸钙晶须的加入加快了WSR的吸水速率,增大了吸水膨胀率,减小了质量损失率。

(3) WSR吸水初期,由于吸水树脂相凝胶化,在橡胶中分散性、相容性更好,拉伸强度提高;在WSR吸水平衡后,由于橡胶内部结构遭到破坏,拉伸强度下降到14.52 MPa。

参考文献:

- [1] 张群,王振华,方伟,等. 吸水膨胀橡胶的研究进展[J]. 世界橡胶工业,2010,37(3):19-24.
- [2] 李叶柳,丁国荣,林承跃,等. 吸水膨胀橡胶制备技术及应用研究进展[J]. 弹性体,2009,19(3):65-69.
- [3] 温刘娟,闫志云. 吸水膨胀橡胶的制备及研究进展[J]. 弹性体,2010,20(3):72-76.
- [4] 张飞,张玉红,潘珊珊,等. 吸水膨胀橡胶研究进展[J]. 橡胶工业,2013,60(3):184-189.
- [5] Zhang Y, He P, Zou Q, et al. Preparation and Properties of Water-swallowable Elastomer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(4):1719-1723.
- [6] 宫慧. 遇水自膨胀橡胶封隔器的特点及在水平井中的应用进展[J]. 化学工程与装备,2016(9):154-156.
- [7] 史野,夏景刚,周志强,等. 吸水膨胀类堵漏材料研究进展[J]. 化工管理,2017(8):16-19.
- [8] 赵敏. 一种防水用吸水膨胀橡胶配方[J]. 橡胶工业,2016,63(5):300.
- [9] 王永刚,丁乃秀. 井下密封用吸水膨胀丁腈橡胶[J]. 世界橡胶工业,2011,38(3):18-21.
- [10] Korte J R, Thurston J J, Goodson J E. Water Swelling Rubber Compound for Use in Reactive Packers and Other Downhole Tools[P]. USA:USP 0 208 934 A1, 2012.
- [11] Fu S Y, Lauke B, Mader E, et al. Tensile Properties of Short-glass-fiber and Short-carbon-fiber-reinforced Composites[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2000, 31(10):1117-1125.
- [12] Chandran A S, Narayanankutty S K. An Elastomeric Conducting Composite Based on Polyaniline Coated Nylon Fiber and Chloroprene Rubber[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(7):2418-2429.
- [13] 朱常才,杨琨,张亭亭,等. 碳纳米管对天然橡胶的补强机理研究[J]. 弹性体,2016,26(6):1-6.
- [14] Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem M N, et al. Short Natural-fiber Reinforced Polyethylene and Natural Rubber Composites: Effect of Silane Coupling Agents and Fibres Loading[J]. Composites Science & Technology, 2007, 67(7-8):1627-1639.
- [15] 李秀辉,吴江渝,杨鹏,等. 短纤维改性吸水膨胀橡胶的力学性能与吸水性能[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27(4):48-51.
- [16] 冯东东,李玉林,何培新. CPE/PHPAM共混吸水膨胀弹性体力学性能[J]. 胶体与聚合物,2001,19(8):15-18.

收稿日期:2018-11-10

Effect of Modified Calcium Sulfate Whisker on Properties of Water-swelling Rubber

ZHOU Qin¹, LI Yang¹, DUAN Panfeng², WU Yujiao^{1,2}

(1. Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China; 2. Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The effect of calcium sulfate whisker modified by coupling agent (coupling agent KH570 and polysiloxane 11-100) on the tensile and water absorption properties of the water-swelling rubber (WSR) with nitrile rubber (NBR) as the main material was investigated. The results showed that, after the calcium sulfate whiskers were modified by coupling agents, especially polysiloxane 11-100, the modulus at 300% elongation, tensile strength and elongation at break of WSR were improved, the water absorption rate was accelerated, the water swelling rate increased, and the mass loss rate decreased. At the beginning stage of water absorption, the tensile strength of WSR was improved, and the tensile strength of WSR was reduced to 14.52 MPa when the water swelling reached equilibrium.

Key words: modified calcium sulfate whisker; coupling agent; water-swelling rubber; NBR; tensile property; water absorption property

• 国内外动态 •

益阳橡机设备维保转向解决方案 继在行业首推的整体解决方案一步式智能炼胶生产线在贵航股份红阳密封件公司取得成功后,益阳橡胶塑料机械集团有限公司2018年10月又与贵州红阳签订一条炼胶生产线的整体技改项目,开启了益阳橡机由密炼机单机修复到炼胶生产线的整线技改的维保业务转型的新方向。

“备件、密炼整机替换不是维保的主流,密炼线的节能、增效、提质改造,为用户提供整体解决方案才是今后维保发展的重点方向。”益阳橡机营销中心相关负责人表示,益阳橡机维保业务经历了由只卖备件到整机替换的业务形式变革,但业务量始终得不到大的提升,只有发展多元化维保业务的创新思路,找到新的切入点,才能在橡胶机械主业不景气的市场环境下,给企业带来新的增长点。

当前,橡塑行业人工成本持续增高,环保要求持续提升,密炼线作为橡塑企业耗能大户,面临的节能降耗难题迟迟难解,国内橡塑企业淘汰落后产能、升级生产工艺、提升炼胶品质的需求十分迫切。益阳橡机紧紧把握这一发展机遇,及时推

出密炼线的整体解决方案。他们开发了一步式智能炼胶技术方案并在橡胶制品行业实现应用,同时根据橡胶制品行业对胶料的需求特点及技术要求,采用小型串联式密炼机作为解决方案,彻底颠覆了原有的传统炼胶工艺模式,实现橡胶的母炼、终炼一次性完成。

(摘自《中国化工报》,2018-11-14)

我国对日韩丁腈橡胶反倾销 我国商务部日前发布对原产于韩国和日本的进口丁腈橡胶反倾销调查最终裁定,认定其存在倾销,并据此决定自2018年11月9日起,对原产于韩国和日本的进口丁腈橡胶征收反倾销税。

根据国务院关税税则委员会决定,对韩国公司征收的反倾销税税率为12%~37.3%,对日本公司征收的反倾销税税率为16%~56.4%。

2017年11月9日,商务部发布公告,决定对原产于韩国和日本的进口丁腈橡胶进行反倾销立案调查。2018年7月16日,调查机关发布初裁公告,初步认定原产于韩国和日本的进口丁腈橡胶存在倾销,国内丁腈橡胶产业受到了实质损害,而且倾销与实质损害之间存在因果关系。

(摘自《中国化工报》,2018-11-15)