



PAAS/SBR 共混型吸水膨胀橡胶的制备及性能研究

李贵贤¹, 李锦山², 王振华^{1,3}, 黄祥俊³

(1. 兰州理工大学, 甘肃 兰州 730050; 2. 中国石油石油化工研究院, 北京 100195;

3. 中国石油华北化工销售公司, 北京 100009)

摘要:以丁苯橡胶(SBR)为基体, 交联聚丙烯酸钠(PAAS)为吸水组分, 苯乙烯/马来酸酐共聚物(SMA)为反应型增容剂, 聚乙二醇(PEG)为吸水促进剂, 采用物理共混的方法制备了 PAAS/SBR 共混型吸水膨胀橡胶。通过正交试验法优化配方。当硫黄用量为 2 份、白炭黑/碳酸钙用量比为 28/12、吸水组分 PAAS 用量为 60 份、增容剂 SMA 用量为 5 份时, 制备的胶料具有较好的吸水膨胀性能和物理性能。

关键词:吸水膨胀橡胶; 丁苯橡胶; 交联聚丙烯酸钠; 苯乙烯/马来酸酐共聚物; 聚乙二醇; 吸水膨胀率

吸水膨胀橡胶(WSR)是一种新型功能性高分子材料, 近年来 WSR 材料的研究开发已成为普通高分子材料功能化的一个重要内容。WSR 在吸水膨胀到一定倍率仍具有一定的弹性和强度, 在受挤压情况下仍具有保水能力, 因此其不仅具有弹性止水的功能, 还具有遇水膨胀密封、以水止水的功能。国外对 WSR 的研究起步较早, 已生产出大量高质量产品, 并成功应用于大型土木工程领域; 国内虽也有类似产品问世, 但质量和性能都与国外产品存在较大差距, 尚需进一步研究与完善。

本工作以性能优良而成本较低的环保型丁苯橡胶(SBR)为基体, 粒径小于 50 μm 的交联聚丙烯酸钠(PAAS)为吸水组分, 苯乙烯/马来酸酐共

聚物(SMA)为增容剂, 聚乙二醇(PEG)为吸水促进剂, 通过物理共混的方法制备 WSR 材料, 并研究其吸水膨胀性能及物理性能。

1 实验

1.1 原材料

SBR, 牌号 1500E, 中石油兰州石油化工公司产品; PAAS, SDW-B 型(吸去离子水率 500 $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), 粒径小于 50 μm ; PEG, 牌号 PEG-1000, 化学纯, 中国医药集团上海化学试剂公司产品; SMA, 马来酸酐质量分数 12%, 自制; 沉淀法白炭黑, 800 目, 上海正江化工有限公司产品; 纳米碳酸钙(以下简称碳酸钙), 1000 目, 上海汇精亚纳米新材料有限公司产品; 其他原材料均为工

业级产品。

1.2 仪器与设备

开放式炼胶机,无锡市橡胶塑料机械厂产品;UR-2030型橡胶硫化仪,优肯科技股份有限公司产品;平板硫化机和AI-7000S型电子拉力机,高铁检测仪器有限公司产品。

1.3 配方

SBR,100;沉淀法白炭黑,变量;碳酸钙,变量;硫黄,变量;氧化锌,5;硬脂酸,2;促进剂TMTD,1.5;防老剂4010,1;PEG,10;SMA,变量;PAAS,变量。

1.4 试样制备

将SBR在开炼机上包辊薄通后,依次加入氧化剂、硬脂酸、促进剂TMTD、防老剂4010,混炼3 min后加入PEG和SMA,混炼3 min后加入PAAS、白炭黑和碳酸钙,最后加入硫黄,混炼均匀后薄通6次,下片。胶料放置2~3 h后在平板硫化机上于140℃下硫化,制得WSR材料。

1.5 性能测定

(1)吸水膨胀率(S)。取2 cm×1 cm×0.2 cm大小的试样,称质量后浸入200 mL蒸馏水中,于不同时间取出试样称质量,每次称质量前用滤纸迅速吸去试样表面的水分,吸水膨胀率按照下式进行计算。

$$S = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \times 100\%$$

式中: m_1 ,吸水前试样的质量; m_2 ,吸水后试样的质量。

(2)吸水速率(v)。有关WSR材料吸水速率的定义及其测定方法目前没有统一的定义,以下给出一个简单易测的方法。吸水速率为2 cm×1 cm×0.2 cm大小的试样吸水24 h时的膨胀率与其吸水平衡时的吸水膨胀率的比值,按照下式进行计算。

$$v = \frac{S_{24}}{S_e}$$

式中: S_{24} ,吸水24 h时的吸水膨胀率; S_e ,吸水平衡时的吸水膨胀率。

(3)质量损失率(L_m)。取2 cm×1 cm×0.2 cm大小的试样在蒸馏水中浸泡至吸水膨胀

平衡后(200 h),取出晾干,置于烘箱中于90℃下干燥至恒质量,质量损失率按照下式进行计算。

$$L_m = \left(1 - \frac{m_3}{m_1}\right) \times 100\%$$

式中: m_3 为吸水后干燥至恒质量的试样质量。

胶料硫化特性和物理性能的测试均按相关国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 硫黄用量对胶料性能的影响

取白炭黑/碳酸钙40份(用量比为20/20)、PAAS为60份、SMA为5份,分析不同硫黄用量对胶料吸水膨胀性能和物理性能的影响。

硫黄用量对胶料吸水膨胀率的影响如图1所示。当硫黄用量为2份时,胶料的吸水膨胀率最大。这是因为硫黄用量过小时,胶料交联密度低,吸水膨胀率较大,但交联密度过低可能会使吸水组分损失加大,两者作用的结果表现为硫黄用量为1份时胶料的吸水膨胀率反而比较小,而硫黄用量为3份时,胶料交联密度过大,胶料的吸水膨胀率也较小。

硫黄用量对胶料吸水速率的影响如图2所示。随着硫黄用量的增大,胶料吸水速率明显下降,这显然是因为胶料交联密度越大,水分子越不容易进入网络内部引起的。

硫黄用量对胶料的拉伸强度、300%定伸应力、拉断伸长率的影响分别见图3~5。硫黄用量

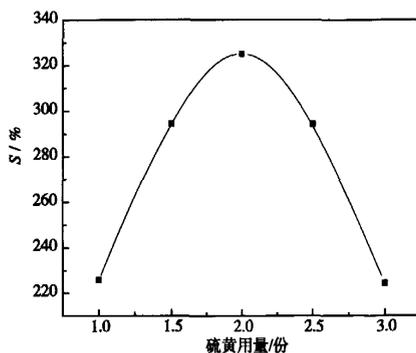


图1 硫黄用量对胶料吸水膨胀率的影响

增大,拉伸强度呈先略增大后下降趋势,硫黄用量大于2份时下降趋势明显;胶料300%定伸应力增大;胶料拉断伸长率减小。

2.1.2 PAAS用量对胶料性能的影响

当硫黄用量为2份、白炭黑/碳酸钙用量比为20/20、SMA用量为5份时,吸水组分PAAS用量对胶料吸水膨胀性能的影响如图6和图7所

示。可以看出,胶料的吸水膨胀率和吸水速率都随着吸水组分PAAS用量的增大而增大。

吸水组分PAAS用量对胶料物理性能的影响见图8~10。PAAS用量为40~60份时,对胶料拉伸强度和300%定伸应力影响不大;当用量为80份时,这2项性能明显下降,因为吸水组分用量过大会使其与橡胶相的相容更为困难,胶

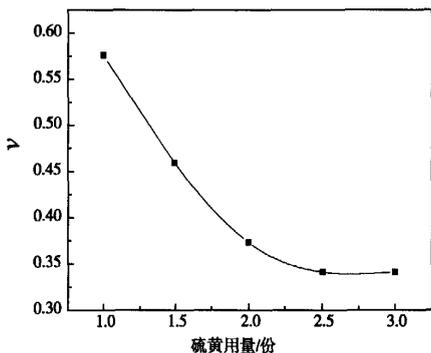


图2 硫黄用量对胶料吸水速率的影响

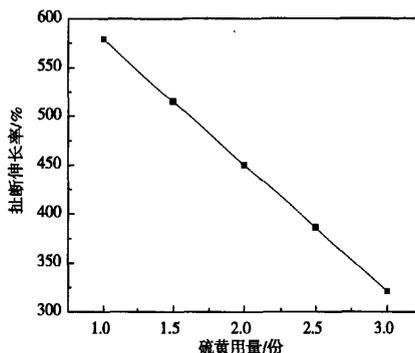


图5 硫黄用量对胶料拉断伸长率的影响

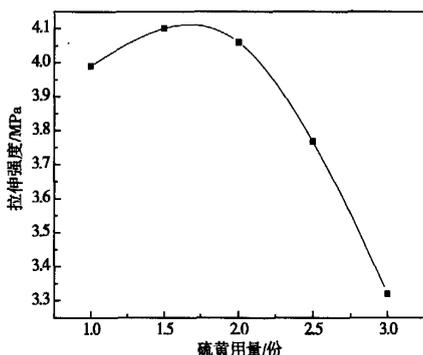


图3 硫黄用量对胶料拉伸强度的影响

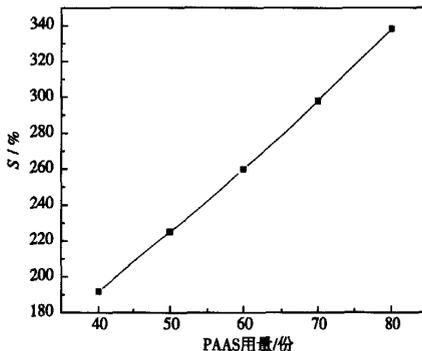


图6 PAAS用量对胶料吸水膨胀率的影响

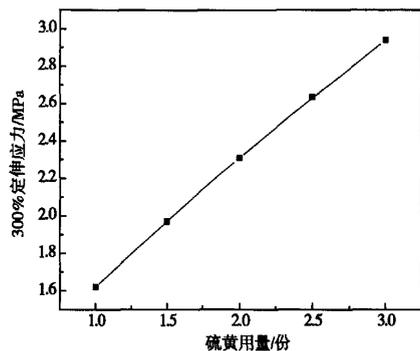


图4 硫黄用量对胶料300%定伸应力的影响

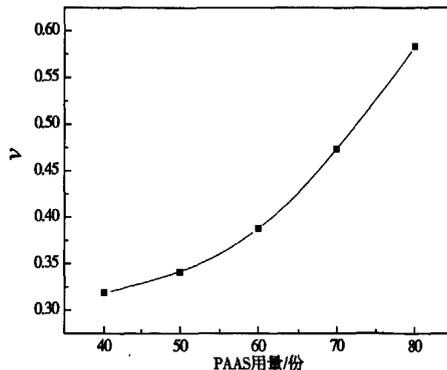


图7 PAAS用量对胶料吸水速率的影响

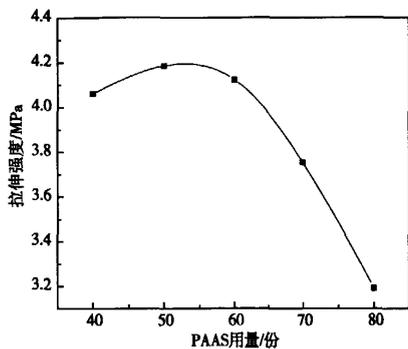


图8 PAAS用量对胶料拉伸强度的影响

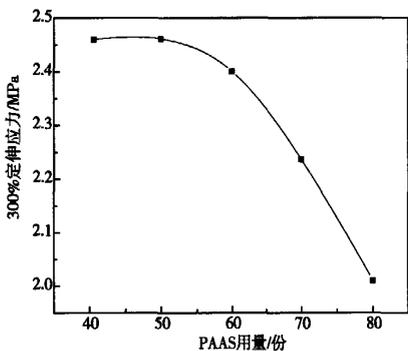


图9 PAAS用量对胶料300%定伸应力的影响

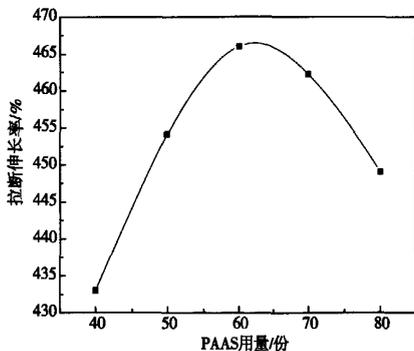


图10 PAAS用量对胶料拉伸伸长率的影响

料物理性能变差。PAAS用量对胶料的拉伸伸长率影响较大,PAAS用量为60份时,拉伸伸长率最大。

2.1.3 填料对胶料性能的影响

在制备吸水膨胀橡胶时,如果单独以沉淀法白炭黑为填料,会出现混炼时严重黏辊和硫化时严重黏模现象,如果采用沉淀法白炭黑和纳米碳

钙混合填料则可以解决这2个问题。硫黄用量为2份、SMA用量为5份、PAAS用量为60份,白炭黑/碳酸钙用量比对胶料吸水膨胀性能的影响见图11和12。填料中沉淀法白炭黑含量越大,材料的吸水膨胀率和吸水速率都增大。这是因为沉淀法白炭黑的亲水性比碳酸钙更强。

填料对胶料物理性能的影响见图13~15。

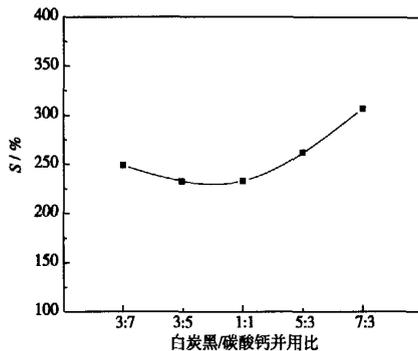


图11 白炭黑/碳酸钙用量比对胶料吸水膨胀率的影响

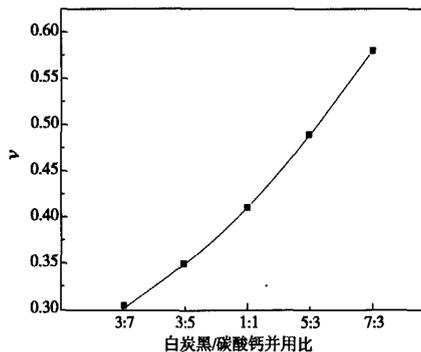


图12 白炭黑/碳酸钙用量比对胶料吸水速率的影响

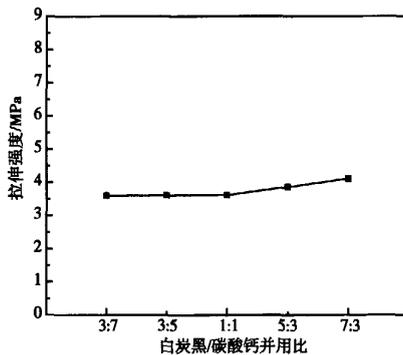


图13 白炭黑/碳酸钙用量比对胶料拉伸强度的影响

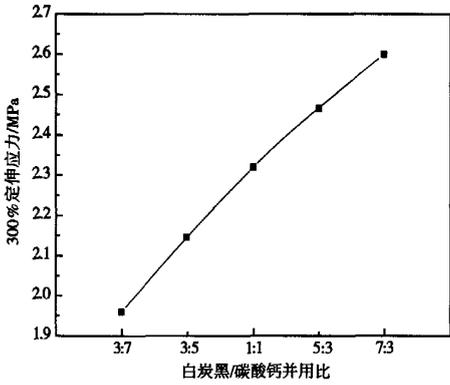


图 14 白炭黑/碳酸钙用量比对胶料 300%定伸应力的影响

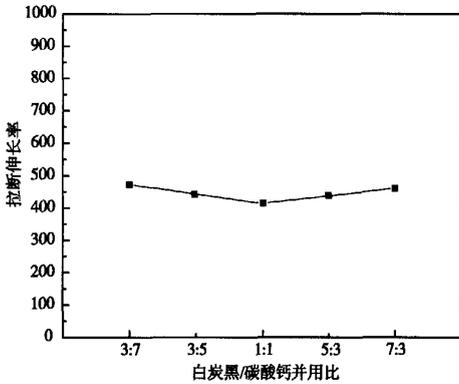


图 15 白炭黑/碳酸钙用量比对胶料拉断伸长率的影响
白炭黑/碳酸钙用量比对胶料拉伸强度和拉断伸长率的影响很小,而胶料 300%定伸应力随填料中沉淀法白炭黑用量的增大而增大。

2.1.4 SMA 用量对胶料质量损失率的影响

增容剂 SMA 的作用是增强橡胶相和吸水组分之间的相容性,减小胶料吸水膨胀后的质量损失,提高胶料的稳定性。硫黄用量为 2 份、PAAS 用量为 60 份、白炭黑/碳酸钙用量比为 20/20 时,增容剂 SMA 用量对胶料质量损失率的影响见图 16。随着 SMA 用量的增大,胶料质量损失率下降,这说明 SMA 可起到增容作用,因为 SMA 分子链中的酸酐基团可与 PAAS 分子链中的羧基反应,从而增强橡胶相和吸水组分之间的相容性。

2.2 正交试验设计与处理

2.2.1 试验设计

根据前面单因素试验的结果,设计 4 因素 3

水平正交试验以寻求最优化试验条件。正交试验因素和水平见表 1。其中 A 为硫黄用量(份),B 为白炭黑/碳酸钙用量比,C 为 PAAS 用量(份),D 为 SMA 用量(份)。

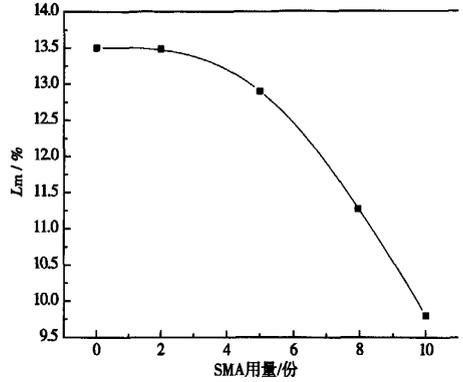


图 16 SMA 用量对胶料质量损失率的影响

表 1 正交试验因素和水平表

水平	因素			
	A	B	C	D
1	1	12/28	40	0
2	2	20/20	60	5
3	3	28/12	80	10

2.2.2 显著性检验及极差分析

选择正交试验表 $L_9(3^4)$ 对胶料吸水性能和物理性能进行。结果与分析见表 2。由极差分析可以得出几个因素对胶料吸水膨胀性能和物理性能的影响:对胶料吸水平衡时吸水膨胀率由大到小的影响为 C,A,B,D;对胶料吸水速率由大到小的影响为 B,C,A,D;对胶料质量损失率由大到小的影响为 C,B,D,A;对胶料拉伸强度由大到小的影响为 C,A,B,D;对胶料的 300%定伸应力由大到小的影响为 A,B,C,D;对胶料拉断伸长率由大到小的影响为 A,B,C,D。可见 4 个因素中,C 因素即吸水组分 PAAS 的用量对胶料综合性能的影响最大,而 D 因素即增容剂 SMA 用量对胶料的吸水膨胀性能和物理性能影响最小,仅对胶料的质量损失率有一定的影响。

2.2.3 最佳水平的选择

正交试验显著性和极差分析结果见表 2。

表2 正交试验结果

试验号	因 素				试验结果					
	A	B	C	D	S_e / %	ν	L_m / %	拉伸强度/ MPa	300%定伸应力/ MPa	拉断伸长率/ %
1	1	1	1	1	122.4	0.317	6.38	1.48	3.87	569.6
2	1	2	2	2	227.2	0.464	9.38	1.77	4.37	567.0
3	1	3	3	3	327.7	0.947	20.7	1.62	3.73	600.0
4	2	1	2	3	291.4	0.266	7.62	2.05	4.23	500.0
5	2	2	3	1	351.4	0.486	20.2	2.08	3.07	398.4
6	2	3	1	2	332.5	0.367	13.7	2.81	4.87	451.2
7	3	1	3	2	335.5	0.317	15.7	2.34	2.78	350.4
8	3	2	1	3	120.6	0.273	1.33	3.10	3.43	280.0
9	3	3	2	1	261.4	0.433	14.0	3.38	3.76	332.0
S_e										
k_1	225.8	249.8	191.8	245.0						
k_2	325.1	233.1	260.0	298.4						
k_3	224.2	307.2	338.2	246.6						
极差 R	100.9	74.1	146.4	53.4						
ν										
k_1	0.576	0.300	0.319	0.412						
k_2	0.373	0.408	0.388	0.383						
k_3	0.341	0.582	0.583	0.495						
极差 R	0.235	0.282	0.264	0.112						
L_m										
k_1	12.12	9.87	7.10	13.50						
k_2	13.83	10.29	10.35	12.93						
k_3	10.36	16.16	18.86	9.88						
极差 R	3.47	6.29	11.76	3.62						
拉伸强度										
k_1	3.99	3.63	4.06	3.57						
k_2	4.06	3.62	4.12	4.01						
k_3	3.32	4.12	3.19	3.79						
极差 R	0.74	0.50	0.93	0.44						
300%定伸应力										
k_1	1.62	1.96	2.46	2.31						
k_2	2.31	2.32	2.40	2.30						
k_3	2.94	2.60	2.01	2.56						
极差 R	1.32	0.64	0.45	0.26						
拉断伸长率										
k_1	579	473	433	433						
k_2	450	415	466	456						
k_3	321	461	449	460						
极差 R	258	58	33	27						

可以看出:对胶料吸水膨胀率而言 $A_2B_3C_3D_2$ 为最佳方案,对胶料吸水速率而言 $A_1B_3C_3D_3$ 为最佳方案,对胶料质量损失率而言 $A_3B_1C_1D_3$ 为最佳方案,对胶料拉伸强度而言 $A_2B_3C_2D_2$ 为最佳方案,对胶料 300%定伸应力而言 $A_3B_3C_1D_3$ 为最佳方案,对胶料拉断伸长率而言 $A_1B_1C_2D_3$ 为最佳方案。胶料具有较好吸水性能的同时,还需具有较好的物理性能,综合考虑,选择方案 $A_2B_3C_2D_2$ 进行重复试验最为合理,即硫黄用量为 2 份、白炭黑/碳酸钙用量比为 28/12、吸水组分 PAA 用量为 60 份、增容剂 SMA 用量为 5 份。如果需要较好的吸水性能,也可选择方案 $A_2B_3C_3D_2$ 进行重复试验。

2.2.4 重复试验

选择方案 $A_2B_3C_2D_2$ 进行重复试验,结果见表 3。

表 3 $A_2B_3C_2D_2$ 方案胶料的重复试验结果

项 目	试验号		
	1	2	3
吸水膨胀性能			
$S_c/\%$	315.0	299.5	309.0
v	0.35	0.30	0.31
$L_m/\%$	9.20	9.05	9.74
物理性能			
邵尔 A 型硬度/度	70	80	80
拉伸强度/MPa	5.95 (1.66)	3.92 (1.15)	4.83 (1.29)
300%定伸应力/MPa	3.33	3.50	3.60
拉断伸长率/%	468 (218)	349 (165)	367 (166)

注:括号内为吸水膨胀至平衡的数据。

由表 3 可知,此方案的胶料吸水膨胀性能和物理性能都较好,且 3 次重复试验结果稳定性较好。

2.2.5 硫化特性

所选方案 $A_2B_3C_2D_2$ 的胶料硫化曲线如图 17 所示。可以看出,胶料在硫化时的焦烧时间和正硫化时间适中,在硫化过程中不会发生过硫化现象,且在 20 min 时已完全硫化,说明胶料的硫黄/促进剂硫化体系选择合理,吸水组分、增容剂和吸水促进剂等对该硫化体系基本不产生影响。

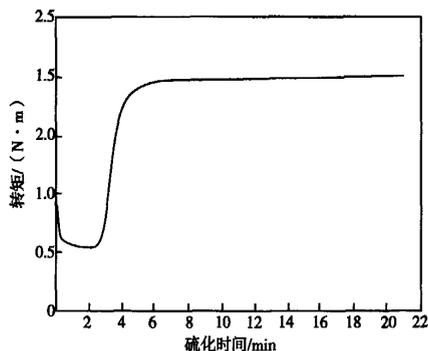


图 17 $A_2B_3C_2D_2$ 方案胶料的硫化曲线

3 结论

(1)采用物理共混的方法,以 SMA 为反应型增容剂,以 PEG 为吸水促进剂,制备了 PAAS/SBR 共混型 WSR 材料。

(2)通过单因素试验对胶料的吸水膨胀性能和物理性能进行研究。结果表明:随着吸水组分 PAAS 用量增大,吸水膨胀率增大;随着硫黄用量的增大,吸水速率明显下降;填料白炭黑/碳酸钙中沉淀法白炭黑的含量增大,胶料吸水膨胀率和吸水速率都增大。

(3)综合正交试验和单因素试验得出,在硫黄用量为 2 份、白炭黑/碳酸钙用量比 28/12、吸水组分 PAAS 用量为 60 份、增容剂 SMA 用量为 5 份时,制备的胶料具有较高的吸水膨胀率和较好的物理性能。

▲据福州海关统计:2010 年福建省进口天然橡胶 10.7 万 t,同比下降 13.3%;价值 2.9 亿美元,同比增长 57.4%;进口平均价格每吨 2744 美元,同比上涨 81.6%;主要为加工贸易方式;从东盟进口量增长速猛,近 6 成来源于泰国。值得注意的是,我国作为最大的天然橡胶消费国和进口国,却没有定价权,进口渠道也较为杂乱、分散。

清 风

▲越南统计局日前公布:2011 年 1 月越南出口橡胶 8 万 t,同比增长 46.5%;出口额预计达 3.37 亿美元,而上年同期为 1.18 亿美元。艾 迪