

改性芳纶短纤维和聚丙烯酸钠对丁腈橡胶吸水膨胀橡胶性能的影响

徐恩松, 杨 隽*, 范志玮, 赵启天

(武汉工程大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205)

摘要:用磷酸刻蚀改性芳纶短纤维,以改性芳纶短纤维作为增强填料制备丁腈橡胶(NBR)吸水膨胀橡胶(炭黑和白炭黑用量均为20份),研究聚丙烯酸钠(吸水树脂)和改性芳纶短纤维用量对NBR吸水膨胀橡胶物理性能和吸水性能的影响。结果表明:聚丙烯酸钠用量对NBR吸水膨胀橡胶的拉伸强度、拉断伸长率、吸水膨胀率和质量损失率影响较大,聚丙烯酸钠的适宜用量为60份;改性芳纶短纤维用量增大,NBR吸水膨胀橡胶的硬度增大,拉伸强度提高,吸水膨胀率和质量损失率减小,改性芳纶短纤维的适宜用量为4份。

关键词:吸水膨胀橡胶;丁腈橡胶;芳纶短纤维;磷酸改性;聚丙烯酸钠;吸水膨胀率

中图分类号:TQ336.8;TQ333.7;TQ342+.72

文章编号:1000-890X(2019)02-0111-05

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.02.0111

吸水膨胀橡胶是一种功能性高分子材料,自1976年日本旭电化工业株式会社首次提出吸水膨胀止水材料的概念以来,吸水膨胀橡胶就以其高弹性和遇水膨胀止水特性在实际工程应用中日益受到重视,目前已广泛应用于各种防水密封领域^[1]。吸水膨胀橡胶通常是将亲水性物质分散在弹性橡胶基体中制成的。由于橡胶基体内部形成三维网络结构,吸水膨胀橡胶不溶于水,而在吸水后自身的质量和体积可双重膨胀至原来的数倍,甚至可达到数十倍,同时吸水膨胀橡胶因高弹性和良好的力学性能可以克服其形变和蠕变、嵌接材料固化收缩等带来的止水失效问题。吸水膨胀橡胶通过吸水膨胀产生结构变形,不仅能够填满工程接缝的不规则间隙,而且能够产生较大的膨胀接触压力,有效防止渗漏,因此吸水膨胀橡胶是基础工程变形接缝、水坝缝隙、施工接缝和各种管道连接头的理想密封材料^[2-4]。

发达国家对于吸水膨胀橡胶的研究起步较

早,其相关技术较为成熟,产品的应用也较广泛。我国虽然在20世纪90年代才出现吸水膨胀橡胶的相关报道,但吸水膨胀橡胶的研究和应用发展较迅速,而对于纤维增强吸水膨胀橡胶的研究较少。本工作以改性芳纶短纤维作为增强填料加入填充聚丙烯酸钠(吸水树脂)的丁腈橡胶(NBR)胶料中,研究聚丙烯酸钠和芳纶短纤维用量对NBR吸水膨胀橡胶性能的影响,为开发性能优异的吸水膨胀橡胶提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,牌号为N41,中国石油兰州石化公司产品;芳纶短纤维,东莞市索维特特殊线带有限公司产品;聚丙烯酸钠,广州博峰化工有限公司产品;磷酸,太仓沪试试剂有限公司产品;无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 基本配方

NBR 100,炭黑 20,白炭黑 20,氧化锌 5,硬脂酸 1.5,防老剂4010NA 1.5,硫黄 1.5,促进剂CZ 1.5,促进剂DM 1.5,聚丙烯酸钠 变量,改性芳纶短纤维 变量。

1.3 主要设备和仪器

SK160B型两辊开炼机,上海拓林橡胶机械厂

基金项目:武汉工程大学第9届研究生教育创新基金资助项目(CX2017014);国家重点研发计划公共安全风险防控与技术装备重点专项项目(17G041)

作者简介:徐恩松(1992—),男,辽宁鞍山人,武汉工程大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料加工和改性研究。

*通信联系人(yang6362@wit.edu.cn)

产品;XLB-D 350×350型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;TY-405型气压冲片机,江都市天源试验机械有限公司产品;LX-A型橡胶硬度计,江都市天惠试验机械有限公司产品;TCS-2000型万能拉力试验机,高铁检测仪器有限公司产品;超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产品;DJ-2002型电子分析天平,福州华志科学仪器有限公司产品;HitachiS-530型扫描电子显微镜(SEM),日本JEOL公司产品。

1.4 试样制备

将芳纶短纤维浸泡在无水乙醇中,用超声波清洗2 h后放入烘箱中恒温(60 ℃)烘干。将烘干的芳纶短纤维浸泡在质量分数为0.3的磷酸溶液中于55 ℃下反应2 h,改性芳纶短纤维取出后用蒸馏水反复清洗3次,烘干后密封保存^[5]。

胶料在开炼机上混炼,混炼工艺为:NBR塑炼至包辊后,依次加入硬脂酸、氧化锌、促进剂CZ、促进剂DM、防老剂4010NA、改性芳纶短纤维、聚丙烯酸钠、炭黑、白炭黑、硫黄,混炼均匀后下片。胶料在室温下放置1 d后在平板硫化机上硫化,硫化条件为160 ℃/15 MPa×10 min。采用气压冲片机裁取试样。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

(1)邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008测试,每组试验测试3个试样,取平均值。

(2)拉伸性能按照GB/T 528—2009测试,拉伸速率为500 mm·min⁻¹,每组试验测试3个试样,取平均值。

1.5.2 吸水性能

将测试拉伸性能后的试样裁剪成测试吸水性能的试样。将试样浸泡在蒸馏水中,每隔一段时间取出,用滤纸迅速吸去试样表面水分后称其质量,直至试样吸水饱和(质量恒定)。将吸水饱和后的试样置于干燥箱中恒温(60 ℃)干燥至恒质量。试样的吸水膨胀率与质量损失率按下式计算。

$$S_m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

$$L_m = \frac{m_1 - m_3}{m_1} \times 100\%$$

式中 S_m ——试样的吸水膨胀率,%;

L_m ——试样的质量损失率,%;

m_1 ——试样吸水前的质量,g;

m_2 ——试样吸水饱和后的质量,g;

m_3 ——试样吸水饱和后烘干至恒质量的质量,g。

1.5.3 SEM分析

使用SEM观察芳纶短纤维改性前后的形貌。

2 结果与讨论

2.1 聚丙烯酸钠对NBR吸水膨胀橡胶性能的影响

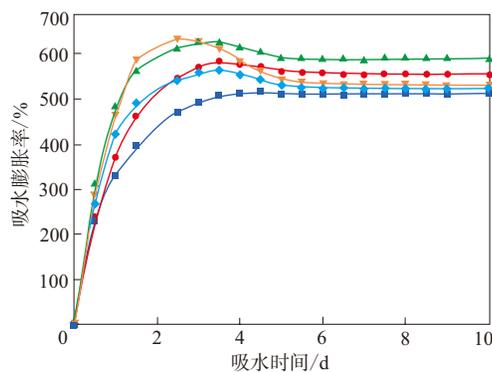
聚丙烯酸钠用量对NBR吸水膨胀橡胶物理性能、吸水膨胀率和质量损失率的影响分别如表1、图1和2所示。试验配方除未加芳纶短纤维外,其余同基本配方。

从表1可以看出,随着聚丙烯酸钠用量的增大,NBR吸水膨胀橡胶的硬度略有增大,拉伸强度和拉断伸长率呈下降趋势。这是因为聚丙烯酸钠为刚性组分,与橡胶之间的亲和性较差,在外力的作用下,聚丙烯酸钠不随橡胶分子链的运动而发生形变,即聚丙烯酸钠对橡胶无补强作用^[6]。

从图1可以看出:在吸水初期,各用量聚丙烯酸钠的NBR吸水膨胀橡胶的吸水膨胀率增大幅度

表1 聚丙烯酸钠用量对NBR吸水膨胀橡胶物理性能的影响

项 目	聚丙烯酸钠用量/份				
	40	50	60	70	80
邵尔A型硬度/度	65	66	67	67	68
拉伸强度/MPa	3.62	3.41	3.12	2.86	2.75
拉断伸长率/%	585	542	522	483	467



聚丙烯酸钠用量/份: ■—40; ●—50; ▲—60; ▼—70; ◆—80。

图1 聚丙烯酸钠用量对NBR吸水膨胀橡胶吸水膨胀率的影响

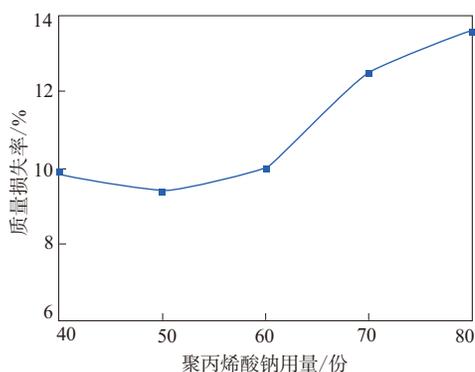


图2 聚丙烯酸钠用量对NBR吸水膨胀橡胶质量损失率的影响

较大;当聚丙烯酸钠用量较大(80份)时,NBR吸水膨胀橡胶在吸水3~3.5 d时达到最大吸水膨胀率,其后吸水膨胀率明显减小,这可能是聚丙烯酸钠的用量过大,在吸水膨胀的同时大量析出,导致橡胶中孔洞过多,影响吸水膨胀橡胶进一步吸水的能力以及重复使用性,甚至致使其膨胀失效;当聚丙烯酸钠的用量较小(40份)时,NBR吸水膨胀橡胶在吸水4 d时达到最大吸水膨胀率,其后吸水膨胀率并没有明显下降趋势,但由于聚丙烯酸钠的用量过小,吸水膨胀橡胶存在吸水膨胀率不足的问题;当聚丙烯酸钠用量为50和60份时,NBR吸水膨胀橡胶在吸水3.5 d时达到最大吸水膨胀率,其后虽然由于聚丙烯酸钠析出而导致吸水膨胀率下降,但总的来看,聚丙烯酸钠用量为60份时吸水膨胀橡胶的吸水膨胀率最大。

从图2可以看出:在聚丙烯酸钠用量为40~60份时,NBR吸水膨胀橡胶的质量损失率较小;当聚丙烯酸钠用量大于60份后,NBR吸水膨胀橡胶的质量损失率明显增大,而质量损失率显著影响吸水膨胀橡胶的使用性能。

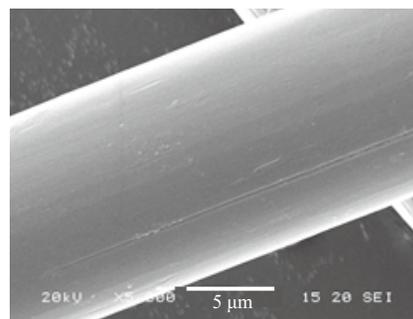
综合确定,NBR吸水膨胀橡胶的聚丙烯酸钠用量为60份。

2.2 芳纶短纤维对NBR吸水膨胀橡胶性能的影响

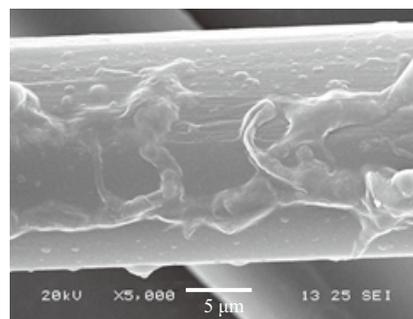
2.2.1 芳纶短纤维的表面改性

改性前后芳纶短纤维的SEM照片如图3所示。

从图3可以看出:未经改性的芳纶短纤维表面光滑,表明其与橡胶的结合力较小;经过磷酸刻蚀改性后,芳纶短纤维的表面出现明显的凸起,粗糙度增大,这是因为芳纶纤维是皮芯结构,刚性的分子链呈轴向排列(液晶结构),磷酸刻蚀后致使芳纶



(a) 改性前



(b) 改性后

图3 改性前后芳纶短纤维的SEM照片(放大5 000倍) 纤维表层破坏,表面积增大,表明其与橡胶的结合力增大。

2.2.2 改性芳纶短纤维用量

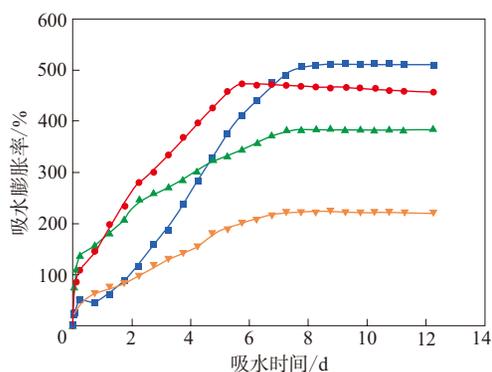
改性芳纶短纤维用量对NBR吸水膨胀橡胶物理性能、吸水膨胀率和质量损失率的影响分别如表2、图4和5所示。试验配方除聚丙烯酸钠用量为60份外,其余同基本配方。

从表2可以看出,随着改性芳纶短纤维用量增大,NBR吸水膨胀橡胶的硬度增大,拉伸强度呈提高趋势,拉断伸长率降低。

从图4可以看出:改性芳纶短纤维用量为2份时,NBR吸水膨胀橡胶在吸水后期吸水膨胀率最大,但在吸水初期吸水膨胀率小于改性芳纶短纤维用量为4和6份的NBR吸水膨胀橡胶;当改性芳纶短纤维用量为8份时,NBR吸水膨胀橡胶的吸水

表2 改性芳纶短纤维用量对NBR吸水膨胀橡胶物理性能的影响

项 目	改性芳纶短纤维用量/份				
	0	2	4	6	8
邵尔A型硬度/度	67	70	75	79	81
拉伸强度/MPa	3.12	2.86	4.38	6.34	6.78
拉断伸长率/%	522	375	312	265	125



改性芳纶短纤维用量/份: ■—2; ●—4; ▲—6; ▼—8。
图4 改性芳纶短纤维用量对NBR吸水膨胀橡胶吸水膨胀率的影响

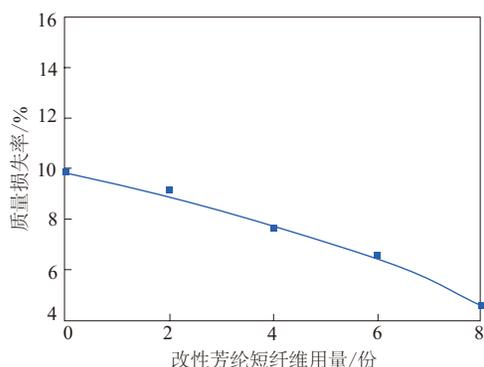


图5 改性芳纶短纤维用量对NBR吸水膨胀橡胶质量损失率的影响

膨胀率最小。

从图5可以看出,随着改性芳纶短纤维用量增大,NBR吸水膨胀橡胶的质量损失率明显减小。分析原因,加入改性芳纶短纤维,NBR吸水膨胀橡胶的交联网络增强,交联密度提高,从而致使吸水膨胀橡胶在硬度增大和拉伸强度提高的同时,吸水膨

胀率和质量损失率减小。

综合确定,改性芳纶短纤维适宜用量为4份。

3 结论

(1) 聚丙烯酸钠用量对NBR吸水膨胀橡胶的拉伸强度、拉断伸长率、吸水膨胀率和质量损失率影响较大。聚丙烯酸钠的适宜用量为60份。

(2) 经磷酸刻蚀改性的芳纶短纤维表面粗糙度增大,有利于增大与橡胶基体的结合力。

(3) 改性芳纶短纤维用量增大,NBR吸水膨胀橡胶的硬度增大,拉伸强度提高,吸水膨胀率和质量损失率减小。改性芳纶短纤维的适宜用量为4份。

(4) 加入4份改性芳纶短纤维后,NBR吸水膨胀橡胶吸水膨胀率有所减小、达到最大吸水膨胀率的时间有所延长,但拉伸强度有较大提高,有利于扩大NBR吸水膨胀橡胶的应用范围。

参考文献:

- [1] 刘岚,向洁,罗远芳,等. 吸水膨胀橡胶的研究进展[J]. 高分子通报,2006(9):23-29.
- [2] 周晓燕,陈竞哲,王建海,等. 耐超高矿化度遇水膨胀橡胶的制备及性能[J]. 弹性体,2018,28(2):1-5.
- [3] 陶帅,刘锦春. EPDM基遇水膨胀橡胶的制备及性能研究[J]. 特种橡胶制品,2018,39(3):36-39.
- [4] 常宪增,逢见光,贺晓真,等. 补强和硫化体系对封隔器用氢化丁腈橡胶胶料性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(6):642-649.
- [5] 张曼,黄献聪,周宏,等. 磷酸处理法和氧等离子体法改性芳纶纤维的机理探讨[J]. 化工新型材料,2015,43(5):76-79.
- [6] 胡凯,江学良,周爱军,等. 吸水膨胀橡胶的制备及其耐环境性能[J]. 武汉工程大学学报,2011,33(1):39-42.

收稿日期:2018-08-29

Effect of Modified Aramid Short Fiber and Sodium Polyacrylate on Properties of NBR Water Swelling Rubber

XU Ensong, YANG Jun, FAN Zhiwei, ZHAO Qitian

(Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: Aramid short fiber was modified by phosphoric acid etching, nitrile-butadiene rubber (NBR) water swelling rubber was prepared by adding modified aramid short fiber as reinforcing filler into the NBR compound with 20 phr carbon black and 20 phr silica. The effects of the addition levels of sodium polyacrylate (water absorbent resin) and modified aramid short fiber on the physical properties and water

absorption of NBR water swelling rubber were studied. The results showed that, the addition level of sodium polyacrylate had great influence on the tensile strength, elongation at break, water swelling rate and mass loss rate of NBR water swelling rubber. The suitable addition level of sodium polyacrylate was 60 phr. The hardness and tensile strength of NBR water swelling rubber increased as the addition level of modified aramid short fiber increasing, and meanwhile the water swelling rate and mass loss rate of NBR water swelling rubber decreased. The suitable addition level of modified aramid short fiber was 4 phr.

Key words: water swelling rubber; NBR; aramid short fiber; phosphoric acid modification; sodium polyacrylate; water swelling rate

• 国内外动态 •

普利司通推出新公路/越野Bandag翻新胎面 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2018年12月6日报道:

普利司通美洲公司推出Bandag BRSS全轮位翻新胎面(见图1),该产品为公路/越野环境行驶的车队设计,从铺装到泥砂路面均适用。



图1 Bandag BRSS翻新胎面

Bandag BRSS翻新胎面由多层组成,具有长磨损寿命,是延长轮胎使用寿命和充分发挥胎体性能潜力的可靠解决方案。

Bandag BRSS翻新胎面具有如下主要特点:

- 15.9 mm (20/32英寸)深胎面,以延长磨损寿命;
- 专门设计的配方胶料,以抗崩花掉块;
- 优化设计胎面,以防夹石子。

(吴秀兰摘译 赵敏校)

Marangoni扩大2019年翻新胎面产量 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2018年12月20日报道:

鉴于2018年产品销量的提高以及对XP Extreme

Performance系列产品需求的增长,Marangoni胎面北美有限公司正扩建其田纳西州生产工厂。

总裁兼首席执行官Bill Sweatman称,扩建工厂的工作正在进行中,公司正在增加一条XP Extreme Performance宽基翻新胎面生产线。新的生产线预计将于2019年第2季度投产,生产宽度最大为500 mm的翻新胎面。

“随着2018年销量的提高,产量必须立即增加,”Sweatman说,“专业翻新胎面生产商生意依然火爆,我们预计2019年需求将继续增长。”

“我们的首要目标是每天在客户需要的时候给他们提供最好的产品,”Marangoni运营副总裁Chanthavy Vongsamphanh说,“这次扩产将允许我们优化库存系统,我们将新增10%的劳动力,这将为美国创造更多的就业机会!”

Marangoni称其在美国的生产和分销中心使公司产品“与美国进口产品相比具有竞争优势”。

(马晓摘译 吴秀兰校)

一种增强TFT-LCD显示屏导电性的橡胶 由合肥市惠科精密模具有限公司申请的专利(公开号CN 107227024A,公开日期 2017-10-03)“一种增强TFT-LCD显示屏导电性的橡胶”,涉及的橡胶配方为:导电橡胶 180~250,补强剂 20~40,导电填料 10~30,偶联剂 10~32,增塑剂 20~80,防老剂 20~50,阻燃剂 10~30,硫化剂 30~50。与现有技术相比,该发明通过导电橡胶热硫化成型,将若干外接直径为0.08~2 mm的表面光滑的金属丝拉直并埋于热硫化模腔中,金属丝之间是平行的或交错的,能提高TFT-LCD显示屏的导电性能,适用于通讯和电力等领域。

(本刊编辑部 赵敏)