

· 快报 ·

波聚合制备聚(天然橡胶-接枝-丙烯酰胺)吸水膨胀橡胶*

李青彬^{1,2} 韩永军^{1,2} 燕青芝^{1**} 葛昌纯¹

(¹ 北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083) (² 平顶山学院化学化工学院 平顶山 467000)

摘要 采用波聚合工艺快速制备了聚(天然橡胶-接枝-丙烯酰胺)吸水膨胀橡胶. 该波聚合过程能够在45 ℃左右被引发, 最高波温达到112 ℃, 波速0.3~1.0 cm·min⁻¹. 与传统间歇聚合工艺相比, 波聚合制备样品的接枝效率达到51.8%, 是传统间歇聚合制品的2.8倍; 最大吸水倍率为7.66 g·g⁻¹, 是传统聚合制品的1.6倍; 聚合时间为传统间歇聚合的1/8. 扫描电镜观测发现, 波聚合制备的吸水膨胀橡胶呈现均匀分布的蜂窝状微孔结构, 孔直径在4~10 μm之间, 该结构有利于橡胶在保持高强度和弹性的同时, 提高吸水性能; 而传统间歇聚合制品内则以小于2 μm的微孔为主, 同时有少数近毫米级的条形大孔存在.

关键词 波聚合, 天然橡胶, 吸水膨胀橡胶, 接枝

吸水膨胀橡胶(water-swellaable rubber, 简称WSR)是一种在弹性体上引入亲水基团而制成的新型功能高分子材料^[1, 2], 具有独特的弹性密封止水 and 吸水膨胀以水止水双重防水特性^[3], 被防水界称为“有魔力的密封材料”^[4]、“超级密封材料”^[5], 广泛应用于各种管道接头、工程施工缝、变形缝等处^[6, 7]. 近年中国天然橡胶产量已突破70×10⁴吨^[8]. 以可塑、耐磨、高弹的天然橡胶为基材开发新品种, 扩大天然橡胶应用范围已成为研究热点^[9~12].

吸水膨胀橡胶的生产方法可分为物理共混法和化学接枝法^[7]. 采用氯丁橡胶(CR)、丁苯橡胶(SBR)、氯化聚乙烯(CPE)等强极性、高结晶性橡胶为单体, 与高分子吸水树脂如聚丙烯酰胺(PAM)物理共混制备吸水膨胀橡胶的方法工艺简单, 产品成本低廉、吸水性能优越, 市场占有率极高. 但该法存在橡胶与高分子树脂相容性差, 多次吸水后高分子树脂易从橡胶中脱落等问题^[13]. 化学接枝法直接将一些亲水基团或链段通过化学键连接到橡胶大分子, 具有微观相容性好、强度高的特点. 传统化学接枝^[14~16]采用间歇聚合工艺, 存在反应浓度低、接枝效率低、吸水率低、反应时间长等问题.

波聚合(frontal polymerization, 简称FP)是一种新兴的低温燃烧合成方法^[17], 通过局部反应区域向未反应区域移动将单体转化为聚合物. 波聚合可以在较高的单体和引发剂浓度下进行反应, 依靠局部反应和反应波蔓延的特点, 形成特殊结构的聚合物, 如高接枝效率聚合物, 网络互穿结构、蜂窝状孔结构、亚稳态等, 已成功用于功能梯度材料^[18]、杂化材料^[19]、纳米材料^[20]、互穿网络聚合物^[21]等材料的制备.

本课题以天然胶乳为橡胶基体, 第一次用波聚合技术制备橡胶接枝丙烯酰胺复合材料, 以期提高接枝率和材料的吸水膨胀性能.

1 试剂与仪器

天然胶乳(natural rubber latex), 工业级, 市售, 检测干胶含量59%; 丙烯酰胺(acrylamide), 分析纯, 广东省化学试剂工程技术研究开发中心; *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(*N,N'*-methylenebisacrylamide), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 过硫酸铵(ammonium persulfate), 分析纯, 天津市盛奥化学试剂有限公司; 乙二醇(ethylene glycol), 分析纯, 天津市德恩化学试剂有限公司; 冰醋酸(acetic acid glacial), 分析纯, 广东省化学试剂工程技术研究开发中心; 石油醚

* 2013-12-18 收稿, 2014-02-24 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50772013)、河南省基础与前沿技术研究项目(项目号 122300410178)、河南省教育厅科学技术研究重点项目(项目号 12B150022)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: yanqingzhi@mater.ustb.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13455

(petroleum ether, 沸程 60 ~ 90 ℃), 分析纯, 生产厂家; 聚醚 127 (Pluromic F-127), cell culture tested, SIGMA-ALDRICH 公司; 氯化钠 (sodium chlorids), 分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司; BD50 型示温记录标签, 北京亚东星机电技术研究所.

K 型热电偶, 温度由余姚仪表厂 XMT-J1611K 温度巡检仪记录, 微观形貌采用日本 Hitachi 公司 Hitachi JSM-6480LV 型扫描电镜观测.

2 吸水膨胀橡胶的波聚合制备及性能测定

称量 10.00 g 天然胶乳 (干胶含量 59%) 加入 50 mL 烧杯, 搅拌依次加入称量好的 PF-127、*N,N'*-亚甲基双丙稀酰胺、丙烯酰胺、过硫酸铵, 搅拌均匀后进行传统均聚反应或将混合液移入 Φ 8 mm $\times$ 200 mm 带刻度试管并垂直固定于铁架台上, 在试管壁上粘贴示温记录标签, 将加热带环绕试管固定, 其下边沿在液面下约 1.0 cm, 热电偶沿试管中心插入液面下约 4.0 cm.

接通加热带电源, 待反应开始后停止加热, 靠系统自身反应放热引发反应向下进行, 形成聚合波. 聚合波的移动通过试管壁上示温记录标签的颜色变化指示, 温度由温度记录仪读取, 记录波-时间和温度-时间关系.

待反应完全结束后 (聚合波移动到试管下端后 5.0 min), 将产物从试管中取出, 剪碎, 称重得 W_0 ; 用乙二醇与冰醋酸混合液抽提均聚物后, 40 ℃ 真空干燥, 称重得 W_1 ; 用石油醚抽提游离橡胶烃后, 干燥, 称重得 W_2 .

制品经液氮蘸冷后低温 (≤ -20 ℃) 真空干燥 3 天, 扫描电镜观测微观结构; 用茶袋法测制品的吸水速率和最大吸水倍率.

接枝率 = 接枝的单体质量 / 接枝共聚物质量, 按照下式计算:

$$GR = \frac{mW_0 - (W_0 - W_1)}{W_2} = \frac{W_1 - (1 - m)W_0}{W_2} \times 100\%$$

接枝效率 = 接枝的单体质量 / 总单体质量, 并按下式计算:

$$GE = \frac{mW_0 - (W_0 - W_1)}{mW_0} = \frac{W_1 - (1 - m)W_0}{mW_0} \times 100\%$$

其中 m 为反应液中单体质量百分含量 (干重).

3 波聚合过程的温度分布

波聚合反应的最高温度称为波温, 是描述波聚合过程的重要参数. 其值受单体和引发剂类型和用量, 试管直径影响较大. 图 1 为实测反应的温度变化曲线, 可以看出, 温度大于 45 ℃ 后, 升温速率加快, 故认定该波聚合引发温度约 45 ℃; 在 0.7 min 内, 测量点温度由 55 ℃ 升高至 112 ℃, 因此波聚合是在一个相对狭窄的局部反应区域进行的快速聚合, 这种快速升温、高温反应将对波聚合产物结构、性能产生影响.

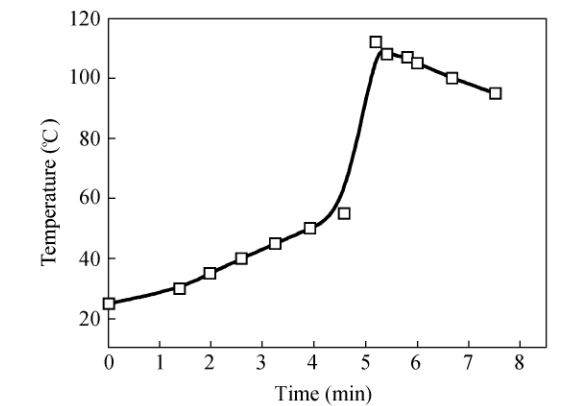


Fig. 1 Temperature in the frontal polymerization

4 聚合波的蔓延速率

单位时间聚合波的迁移距离称波速, 是反应速度和描述反应过程的主要参数. 本实验通过示温记录标签的颜色变化记录波速, 图 2 为典型的聚合波位置随时间的线性变化关系, 由图测算其波速为 $0.899 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. 天然胶乳与丙烯酰胺接枝共聚的波聚合是自由基热波聚合, 因而影响体系热平衡的因素均对波速有较大影响. 本课题前期研究发现, 波聚合制备聚 (天然橡胶-接枝-丙烯酰胺) 的波速在 $0.3 \sim 1.0 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 之间.

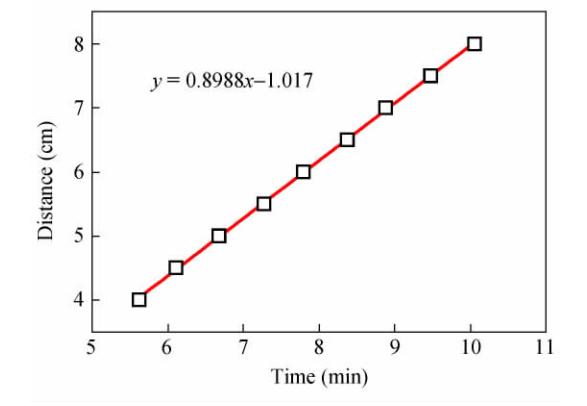


Fig. 2 Front velocity of the frontal polymerization

5 波聚合吸水膨胀橡胶性能

对波聚合样品分别测试其微观结构、接枝效率、吸水率、吸水速率. 为了对比,采用相同配比的原料搅拌均匀置于磁力加热搅拌器,进行传统间歇聚合(batch polymerization, 简称 BP),并对传统间歇聚合制品进行如上测试.

图 3、图 4 分别是波聚合制品和传统聚合制品的微观结构图. 可以看出,波聚合制品具有均匀的多孔结构,微孔尺寸多介于 4 ~ 10 μm;而传统间歇聚合制品相对致密,孔尺寸呈两极分化现象:多数小于 2 μm 微孔与少量近毫米级的长条状孔洞并存. 这是因为波聚合的快速升温及局部反应使得反应界面水汽化及反应可能产生的气泡来不及长大、排出,而固化于聚合物网络,形成均匀微孔;而传统聚合中,搅拌加速了气泡汇集,有利于大孔和相对致密结构的形成.

2 种制品的其它性能对比见表 1. 可以看出,在相同的配比条件下,波聚合提高了反应温度、缩短了反应时间,提高了聚合的接枝率和接枝效率,

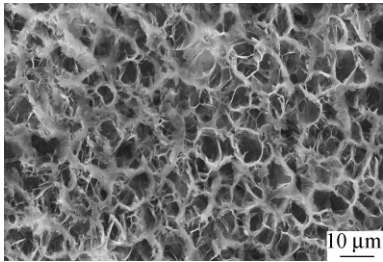


Fig. 3 SEM of WSNR prepared by FP

通过典型微孔结构的形成,有效提高了制品的吸水性能.

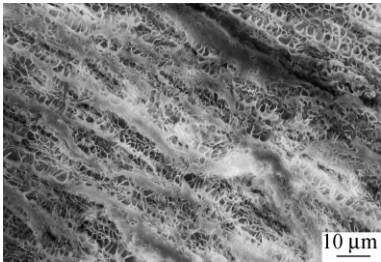


Fig. 4 SEM of WSNR prepared by BP

Table 1 Characters of polymer prepared by Frontal polymerization (FP) and Batch Polymerization(BP)

	FP	BP
Reaction time(min)	17	120
Reaction temperature(℃)	112	45
Water absorption(g·g ⁻¹)	7.66	4.93
Grafting ratio(%)	26.3	11.0
Graftingefficiency(%)	51.8	18.6

6 结论

本文采用波聚合法成功制备了聚(天然橡胶-接枝-丙烯酸酰胺)吸水膨胀橡胶. 该聚合反应的引发温度约 45 ℃,最高反应温度即波温约 112 ℃,波速在 0.3 ~ 1.0 cm·min⁻¹ 之间,接枝效率约 51.8%,反应时间是传统间歇聚合的 1/8. 波聚合工艺的快速升温、局部高温反应使得制备的吸水膨胀橡胶具有典型微孔结构,有利于聚合物在保持良好的强度、弹性的同时提高吸水性能.

REFERENCES

1 Zhang Y, Gong F, Zhang X, He P. Adv Polym Tech, 2013, 32(S1):E83 ~ E89

2 Riyajan S, Sasithornsonti Y, Phinyocheep P. Carbohydr Polym, 2012, 89(1):251 ~ 258

3 Wang X, Shi C, Zhang L, Zhang Y. J Appl Polym Sci, 2013, 130(3):1845 ~ 1854

4 Pan Mei(潘美), Hao Mingzhi(郝明芝), Zhang Yuling(张玉玲), Lu Zhongfei(卢忠飞). China Rubber Industry(橡胶工业), 1997, 44(6):369 ~ 372

5 Xu Lin(许临), Li Fang(李芳), Yang Shuchang(杨树昌), Lu Yihui(鲁一晖). Technique of Seepage Control(防渗技术), 1999, 5(2):4 ~ 8, 35

6 Toyoda T. Water-swelling rubbers. Gels Handbook, Burlington: Academic Press, 2001. 295 ~ 303

7 Zhang Fei(张飞), Zhang Yuhong(张玉红), Pan Shanshan(潘珊珊), Dai Mingming(戴明明), He Peixin(何培新). China Rubber Industry(橡胶工业), 2013, 60(3):184 ~ 189

8 Qi Dongling(祁栋灵), Wang Xiuquan(王秀全), Zhang Zhiyang(张志扬), Huang Yueqiu(黄月球). Chinese J Tropical Agriculture(热带农业科学), 2013, 33(2):79 ~ 87

9 Derouet D, Intharapat P, Tran Q N, Gohier F, Nakason C. Eur Polym J, 2009, 45(3):820 ~ 836

10 Sookyung U, Nakason C, Thajjaroen W, Vennemann N. Polym Test, 2014, 33:48 ~ 56

11 Wongthong P, Nakason C, Pan Q, Rempel G L, Kiatkamjornwong S. Eur Polym J, 2013, 49(12):4035 ~ 4046

12 Soheilmoghaddam M, Uzir Wahit M, Ibrahim Akos N. Mater Lett, 2013, 111:221 ~ 224

13 Huang Maofang(黄茂芳), Gui Hongxing(桂红星), Li Chao(李超). China Rubber Industry(橡胶工业), 2013, 60(02):94 ~ 97

14 Ji C, Song S, Zhang L, Wu Y. Carbohydr Polym, 2011, 86(2): 581 ~ 586

15 Song Xiaofeng(宋晓峰), Ling Fengguang(凌风光), Chen Xuesi(陈学思). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2013, (1): 95 ~ 101

16 Zhang Hongwen(张洪文), Zhang Lin(张琳), Jiang Yan(姜彦), Zhang Minyan(张敏艳), Yu Qiang(俞强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2013, (4): 491 ~ 495

17 Yan Q Z, Zhang W F, Lu G D, Su X T, Ge C C. Chem Eur J, 2006, 12(12): 3303 ~ 3309

18 Turturro M V, Rendón D M V, Teymour F, Papavasiliou G. Macromol React Eng, 2013, 7(2): 107 ~ 115

19 Scognamillo S, Alzari V, Nuoli D, Mariani A. J Polym Sci Polym Chem, 2010, 48(21): 4721 ~ 4725

20 Singh S, Yadav B C, Tandon P, Singh M, Shukla A, Dzhardimalieva G I, Pomogailo S I, Golubeva N D, Pomogailo A D. Sensor Actuat B-Chem, 2012, 166-167: 281 ~ 291

21 Li S, Liu X, Zou T, Xiao W. Clean-Soil Air Water, 2010, 38(4): 378 ~ 386

Frontal Polymerization Preparation of Poly(natural rubber-g-acrylamide)
for Water-swellaable Rubber

Qing-bin Li^{1,2}, Yong-jun Han^{1,2}, Qing-zhi Yan^{1*}, Chang-chun Ge¹
(¹ School of Materials Science and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)
(² School of Chemistry and Chemical Engineering, Pingdingshan University, Pingdingshan 467000)

Abstract For the first time, a water-swellaable rubber, poly(natural rubber-g -acrylamide), was prepared quickly by frontal polymerization. Compared with batch polymerization, the front polymerization process was studied and the polymers were characterized. The frontal polymerization reaction is ignited after the system temperature is higher than 45 ℃ approximately. As important process parameters, the frontal temperature is about 112 ℃ while the front velocity is between 0.3 cm · min⁻¹ and 1.0 cm · min⁻¹. The grafting efficiency of frontal polymerization is 51.8% which is 2.8 times as much as that of batch polymerization. The maximum water absorption of products prepared *via* FP was calculated as 7.66 g · g⁻¹ which is 60% higher than that of the batch polymerization. While the reaction time of frontal polymerization is an eighth of the reaction time of batch polymerization. The microstructure of water-swellaable rubber synthesized by frontal polymerization was studied. The relatively uniform hollows, at a size range from 4 μm to 10 μm, can improve the swelling ability while keep the good strength and elasticity. While the batch polymerization polymers have a lots of holes less than 2 μm and sporadic linear holes near 1 mm.

Keywords Frontal polymerization, Natural rubber, Water-swellaable rubber, Grafting

* Corresponding author: Qing-zhi Yan, E-mail: yanqingzhi@mater.ustb.edu.cn