

中心复合实验设计法在吸水膨胀高分子材料研究中的应用

杜明欣¹ 任安峰¹ 杜华太¹ 王树伦² 孙国华¹

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 南京军区驻济南地区代表室, 济南 250031)

摘要 采用中心复合实验设计法研究了吸水树脂、补强剂对(丁二烯/丙烯腈)共聚物体积膨胀率、硬度、拉伸强度和扯断伸长率的影响规律, 并得出回归方程。结果表明, 随着吸水树脂用量的增加, 吸水膨胀高分子材料的体积膨胀率升高, 而硬度、拉伸强度和扯断伸长率降低; 高耐磨炭黑对吸水膨胀高分子材料具有补强作用。

关键词 吸水膨胀高分子材料 吸水树脂 中心复合实验设计法

吸水膨胀高分子材料是 20 世纪 70 年代后期开发的一种新型功能高分子材料, 可用于水利、交通、建筑、采油、采煤、防洪等诸多领域。一些工业发达国家在研究吸水膨胀材料方面起步较早, 1976 年日本旭电化工株式会社首次申请了关于吸水膨胀材料的发明专利。而我国于 1985 年首次出现有关吸水膨胀高分子材料研究的报道, 1996 年张书香等在国家自然科学基金的资助下开展了对吸水膨胀高分子材料的研究^[1,2]。笔者主要应用中心复合实验设计法研究了吸水树脂、补强剂对吸水膨胀高分子材料体积膨胀率、硬度、拉伸强度和扯断伸长率的影响及其规律。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚丙烯酸钠: 青岛双利化工有限公司;
(丁二烯/丙烯腈) 共聚物: N41, 日本瑞翁公司;
高耐磨炭黑(HAF): 工业级, 鞍山炭黑厂;
其它助剂: 市售。

1.2 设备及仪器

开炼机: S(X)K-160A 型, 青岛化工机械厂;
硫化仪: LH-II 型, 北京化工机械实验厂;
电加热硫化机: 25 t, 青岛第三橡胶机械厂;
万能材料试验机: XLL-100 型, 广州橡胶机械厂;
邵尔硬度计: 上海化工机修四厂。

1.3 试样制备

将吸水树脂聚丙烯酸钠、(丁二烯/丙烯腈)共聚物和补强剂 HAF 等在开炼机上进行混炼, 混炼后在室温下停放 24 h, 返炼, 下片, 在 165℃下硫化 20 min, 制得试样。

1.4 性能测试

拉伸强度、扯断伸长率按 GB/T 528-1998 测试;

硬度按 GB/T 531-1992 测试;

体积膨胀率测定: 将试样于常温 $[(23 \pm 2)^\circ\text{C}]$ 下在蒸馏水中浸泡 16 h, 取出后在 70℃下干燥 8 h, 再次放到水中浸泡 16 h, 再干燥 8 h, 如此反复浸水、干燥 4 个循环后, 测其体积膨胀率。

$$\text{体积膨胀率} = \frac{\text{吸水后体积}}{\text{吸水前体积}} \times 100\%$$

2 实验设计

2.1 中心复合实验设计法的特性^[3]

中心复合实验设计法是一种处理配方变量因子与因子之间关系的数学方法。通过材料某种性能的回归方程式建立起配方组分与材料性能间的关系。用数学方式表达的这种关系不但有质的相互联系, 而且有量的相互联系。

2.2 制定水平及基本配合量

采用简化的两变量配方实验设计法考察 HAF(X_1)与吸水树脂(X_2)不同用量对吸水膨胀高分子材料性能的影响。实验中使用 -1、0、1 三个水平。配合剂的实际用量与水平的关系是:

$$\text{实际用量} = 0 \text{ 水平用量} + \text{水平} \times \text{间距}$$

0 水平用量和间距的选择应从配方知识或探索实验数据出发, 考虑到最优的用量范围和变量范围。间距的选择要适当, 若间距太小, 达不到试验的目的; 而间距太大, 方程式的可靠性降低。本实验的水平及间距如表 1 所示。

表 1 水平及基本配合量 份

配合剂	水平			间距
	-1	0	1	
X_1	10	25	40	15
X_2	70	100	130	30

2.3 配方设计

实验配方如表 2 所示。

表 2 实验配方									
配合剂	水平								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
X ₁	-1	-1	-1	0	0	0	1	1	1
X ₂	-1	0	1	-1	0	1	-1	0	1

注:基本配方为(丁二烯/丙烯腈)共聚物 100 份、ZnO 5 份、硬脂酸 1 份、二硫化四甲基秋兰姆和 *N*-环己基-2-苯并 唑次磺酰胺各 1.5 份、防老化剂 D 1 份、CaCO₃ 30 份、硫磺 0.6 份、过氧化二异丙苯 1 份。

3 结果与讨论

3.1 实验结果及回归处理

实验结果如表 3 所示。

配方号	体积膨胀率/%	硬度(邵尔 A)	扯断伸长率/%	拉伸强度/MPa
1 [#]	120	47	450	5.07
2 [#]	274	43	380	2.72
3 [#]	395	25	280	2.08
4 [#]	111	38	390	7.71
5 [#]	149	49	360	4.91
6 [#]	335	35	250	2.74
7 [#]	115	67	330	10.40
8 [#]	159	56	320	7.42
9 [#]	271	37	230	3.89

材料性能与配合剂用量在一定范围内可以用一个二次多项式表示,本实验中某性能 *Y* 可表示为:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2$$

由表 3 所测得的性能值,计算各性能的回归系数,其性能方程式如表 4 所示。

项目	方程式
体积膨胀率/%	$Y_1 = 1.18 - 0.41x_1 + 1.10x_2 + 0.24x_1^2 + 0.31x_2^2 - 0.30x_1x_2$
硬度(邵尔 A)	$Y_2 = 50.3 + 7.5x_1 - 12.5x_2 - 1.5x_1^2 - 4.50x_2^2 - 2.00x_1x_2$
拉伸强度/MPa	$Y_3 = 4.92 + 1.97x_1 - 2.40x_2 + 0.14x_1^2 + 0.30x_2^2 - 0.88x_1x_2$
扯断伸长率/%	$Y_4 = 354 - 39.0x_1 - 68.0x_2 - 2.00x_1^2 - 32.0x_2^2 + 18.0x_1x_2$

3.2 性能等高线图与分析

(1) 体积膨胀率

图 1 为吸水膨胀高分子材料的体积膨胀率等高线图。由图 1 可知,在吸水树脂用量较低时,吸水膨胀高分子材料的体积膨胀率随 HAF 用量的增加先减小而后增大。这是由于 HAF 用量增加时材料的定伸应力增大,对吸水树脂的束缚力变大,因而其体积膨胀率减小;而当 HAF 用量超过一定值后,HAF 对高分子材料的稀释作用是影响体积膨胀率的主要因素,即单位体积中弹性大分子的体积分数降低,从而减小了对吸水树脂粒子的束缚,使材料的体积膨

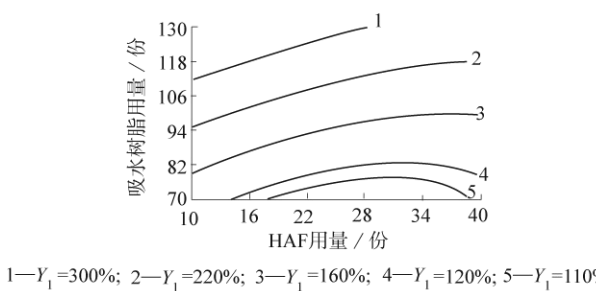


图 1 材料的体积膨胀率等高线图

胀率升高。而当吸水树脂用量较高时,吸水树脂对材料体积膨胀率的影响占主要地位,HAF 的稀释作用对材料体积膨胀率的影响则相对较小。此时材料的体积膨胀率随 HAF 用量的增加而降低。当 HAF 用量一定时,材料的体积膨胀率随吸水树脂用量增加而升高。

(2) 硬度

图 2 为吸水膨胀高分子材料的硬度等高线图。由图 2 可知,当 HAF 用量增加时,材料的硬度随之增大。这是由于加入 HAF 后共混体系形成吸留高分子和包容高分子使吸水膨胀高分子材料的定伸应力增加,降低了交联共混体系中弹性大分子的体积分数,从而降低了吸水膨胀高分子材料的体积膨胀率,所以吸水膨胀高分子材料的硬度随 HAF 用量的增加而变大。吸水树脂用量增加时材料的体积膨胀率变大,硬度变小。

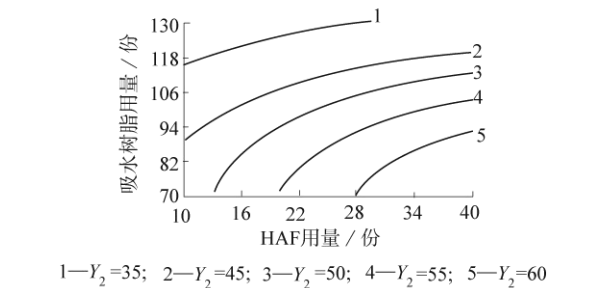


图 2 材料的硬度等高线图

(3) 拉伸强度

图 3 为吸水膨胀高分子材料的拉伸强度等高线图。由图 3 可知,HAF 用量一定时,材料的拉伸强度随吸水树脂用量增加而降低。这是因为,一方面由于吸水树脂呈惰性,与(丁二烯/丙烯腈)共聚物的亲和性较差,拉伸时极易在两相界面处产生缺陷而使拉伸强度降低;另一方面,增加吸水树脂用量时体积膨胀率变大,加剧了交联网络的不均匀性,同时由于吸水树脂吸水后产生的凝胶相在拉伸横截面上占的面积更大,造成(丁二烯/丙烯腈)共聚物相的

有效面积减小,导致吸水膨胀高分子材料的拉伸强度降低。而当吸水树脂用量一定、HAF 用量增加时,由于 HAF 有补强作用,加之 HAF 的加入减少了吸水树脂的体积分数,从而使吸水膨胀高分子材料的膨胀率降低、拉伸强度升高。

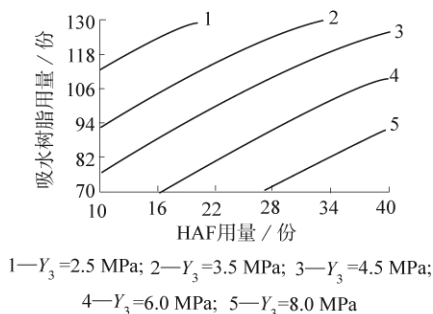


图3 材料的拉伸强度等高线图

(4) 扯断伸长率

图4为吸水膨胀高分子材料的扯断伸长率等高线图。由图4可知, HAF 用量一定时, 材料的扯断伸长率随着吸水树脂用量的增加而降低。这是由于一方面吸水树脂与(丁二烯/丙烯腈)共聚物的亲和性较差, 在发生形变时容易在两相界面处出现缺陷; 而另一方面, 增加吸水树脂用量后材料的体积膨胀率随之增大, 加剧了(丁二烯/丙烯腈)共聚物硫化网络的不均匀性, 变形时易产生应力集中, 故而材料的扯断伸长率随吸水树脂用量的增加而降低。当吸水树脂用量一定、HAF 用量增加时, 由于交联共混

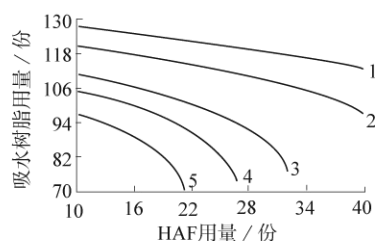


图4 材料的扯断伸长率等高线图

体系中大分子链的体积分数降低、弹性变小, 导致材料的扯断伸长率降低。

4 结论

(1) 通过采用中心复合实验设计法能够研究吸水膨胀高分子材料中吸水树脂、炭黑用量与材料性能间的相互关系。

(2) 吸水膨胀高分子材料的体积膨胀率随吸水树脂用量增加而升高, 而其硬度、拉伸强度和扯断伸长率随吸水树脂用量的增加而降低。

(3) 高耐磨炭黑对吸水膨胀高分子材料具有补强作用。

参考文献

- 1 张书香, 夏宇正, 陈勇, 等. EPDM 基吸水膨胀橡胶的力学性能. 合成橡胶工业, 1999, 22(5): 294
- 2 杨晓红, 廖双泉, 廖建和. 吸水膨胀橡胶研究进展. 热带农业科学, 2003, 23(4): 73
- 3 张殿荣, 马占兴, 杨清芝. 现代橡胶配方设计. 北京: 化学工业出版社, 1994. 203

APPLICATION OF CENTRAL COMPOSITE DESIGN METHOD IN STUDY ON WATER-SWELLING POLYMER MATERIAL

Du Mingxin¹, Ren Anfeng¹, Du Huatai¹, Wang Shulun², Sun Guohua¹

(1. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China;

2. Jinan Representative Bureau of Nanjing Military Representative Department, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The regulations that water-absorbed resin and reinforced filler affected volume expansibility, rigidity, tensile strength and tensile elongation of water-swelling polymer material were studied by using central composite design method. The results showed that the volume expansibility increased, while the rigidity, tensile strength and tensile elongation decreased when the content of water-absorbed resin increased. The result also showed that the effect of high abrasion furnace black reinforcing water-swelling polymer material was very notable.

KEYWORDS water-swelling polymer material, water-absorbed resin, central composite design

多相多组分高分子体系项目通过评估

由中科院化学研究所与长春应用化学研究所共同承担的“多相多组分高分子体系的研究”, 最近通过了中期评估。专家认为, 该项目在多相和多组分高聚物、嵌段共聚物及生物相容高分子等方面开展了前沿性研究, 合成了多种支化/高支化、嵌段、共轭高聚物及复合功能微球, 在多相和多组分

高聚物体系的组装、相结构、表面图案化、结晶及相分离的动态过程, 以及仿生表面和药控释放材料研究中取得了创新性进展。

在聚烯烃釜内合金化研究方面, 该项目已达到小试阶段, 并与中石油公司进行了密切合作, 在产业化方面展现出良好的前景。

(化讯)