

吸水膨胀橡胶的制备及其耐环境性能

胡 凯,江学良^{*},周爱军,范一泓,万香港,吉钰纯
(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:以丁腈橡胶和自制的两性共聚吸水树脂为主要原料,以炭黑和白炭黑为补强剂,使用物理共混方法制备出吸水膨胀橡胶,并对其吸水性能,力学性能及耐环境性能进行研究.结果表明:当吸水树脂质量份为 40 phr,炭黑为 20 phr,白炭黑为 30 phr 时制备的吸水膨胀橡胶的吸水性能和力学性能可达到最佳值,并具有一定的耐高温,耐盐,及耐酸碱腐蚀性能.

关键词:吸水膨胀橡胶;吸水性能;力学性能;耐环境性能

中图分类号:O631

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.01.011

0 引 言

吸水膨胀橡胶(WSR)是 20 世纪 70 年代末期由日本开发出来的一种新型功能高分子材料,它是在传统的弹性基体上引入亲水性官能团或者亲水组分组成^[1-2].它具有高弹性、较高强度和遇水快速膨胀的特点^[3],广泛用作地铁、隧道、高速公路等建筑工程的工程变形缝、施工缝、各种管道接头等的密封防水止漏材料^[4].在 WSR 中亲水性组分是赋予其吸水膨胀性能的关键,因而所用亲水性组分的类型及用量必将对其吸水膨胀性能产生重要影响.此外,构成 WSR 的弹性基体种类,补强剂的种类及用量都会影响到 WSR 的吸水膨胀性能和机械性能^[5].实际应用中,WSR 吸水性能以及力学性能会受到环境因素的很大的影响,比如水的矿化度,环境温度,以及介质的 pH 值等^[6-9].WSR 的耐盐性主要受其中的高吸水树脂(Superabsorbent Polymer, SAP)的影响,耐温性以及耐酸碱性则是由橡胶基体本身和 SAP 温敏性的综合效应.

本文从 SAP 和橡胶基体本身出发,选用自制的耐盐耐高温吸水树脂以及耐环境性能优良的丁腈橡胶为主要原料,并选用炭黑和白炭黑混用作为补强剂,通过物理共混制备 WSR,研究了树脂含量、炭黑/白炭黑含量对其吸水性能和力学性能的影响,并研究了环境温度,溶液矿化度以及介质 pH 值对 WSR 吸水性能的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料和配方

原料:丙烯酸(AA),天津市福晨化学试剂厂;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),河南辉县化工厂;二甲基-二烯丙基氯化铵(DMDAAC),北京汇成万泰科技有限公司;丁腈橡胶(NBR)N41 兰州石化;炭黑 N330 武汉银河精细化工原料开发有限公司;沉淀法白炭黑 JF666 重庆建峰集团有限公司,其他试剂或助剂均为市售工业级.

配方(质量份 phr):NBR100,硬脂酸 1.5,氧化锌 5.0,高吸水树脂 10~50,补强剂 50,防老剂 4010 2.0,促进剂 CZ 1,硫黄 2.0.

1.2 实验设备

SK160B 双滚筒炼胶机,上海拓林橡胶机械厂;XLB-D 压力成型机,浙江湖州东方机械有限公司;C2000E 无转子橡胶硫化仪,北京市友深电子仪器厂;冲片机 CDR-5,成都真武机械厂;WDW-90 电子万能试验机,深圳凯强力股份有限公司.橡胶硬度计,上海精密仪器仪表有限公司;橡胶裁刀,江都市天惠试验机械有限公司.

1.3 吸水树脂的制备

在 250 mL 的三口烧瓶中加入一定量环己烷、分散剂 Span80、交联剂 N-N'-亚甲基双(丙烯酰胺)、引发剂($K_2S_2O_8$)和单体 AA(部分中和)、AMPS、DMDAAC.72 °C 下反应 3 h,冷却、抽滤、洗涤、干燥得到白色粉末即为高吸水树脂(SAP).

收稿日期:2010-09-15

基金项目:湖北省科技攻关项目(2002AA07B02)(2002 年)

作者简介:胡凯(1985-),男,湖北武汉人,硕士研究生,研究方向:材料加工

指导老师:江学良,男,副教授,博士.研究方向:功能高分子.*通信联系人

1.4 WSR 试样制备

在开炼机上将丁晴橡胶塑炼 2 min, 然后依次加入吸水树脂、硬脂酸、氧化锌、硫磺、防老剂 D、白炭黑、炭黑及促 CZ 等混炼均匀, 薄通数次后得到分散性较好的生胶混合物. 停放 8 h 后在平板硫化机上进行硫化成型. 硫化条件: 150 °C, 10 MPa, 12 min.

1.5 性能测试与表征

1.5.1 吸水树脂的红外表征 采用 Nicolet Magna-IR750 傅立叶红外分析测试仪测试样品的 FTIR, 待测样品树脂直接和 KBr 压片后测试其红外光谱.

1.5.2 力学性能的测试 按照 GB/T528-1998、GB/T529-1999、GB/T5531-1999 标准, 测定试样拉伸强度、拉断伸长率和硬度. 压缩永久变形按 GB 7759-1996 测试(测试条件为 70 °C × 24 h, 25% 压缩).

1.5.3 吸水性能的测定 分别用 H₂SO₄ 和 NaOH 配制不同 pH 值(pH 值 0~14)的溶液, 用 NaCl, Na₂CO₃, NaHCO₃, MgCl₂, BaCl₂, K₂SO₄, CaCl₂ 模拟井下水各种离子含量^[9], 按一定比例, 配置为不同矿化度(1%~6%)的溶液, 然后将 WSR 试样(20 mm × 10 mm × 2 mm)浸入装有待测液的高压釜中, 在不同温度下每隔一段时间取出称重, 每次称重前用试纸迅速吸干试样表面的残留液体, 按公式(1)计算试样的质量吸水倍率:

$$\text{质量吸水倍率} = Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中 m_1 、 m_2 分别为试样吸水前后的质量.

2 结果与讨论

2.1 吸水树脂的 IR 分析

图 1 为吸水树脂的红外光谱图.

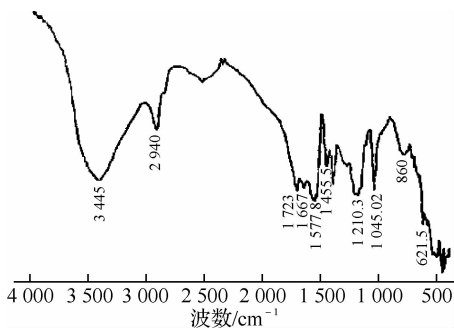


图 1 吸水树脂的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of SAP

由图 1 可知, 在 3 440 cm⁻¹ 左右有一 OH 和 —NH 的伸缩震动, 在 2 940 cm⁻¹ 为 —CH₂ 的脂肪族的伸缩振动吸收峰; 1 723 cm⁻¹ 为羧酸的

—C=O 伸缩振动吸收峰; 1 667 cm⁻¹, 1 577.8 cm⁻¹ 分别为酰胺的 —C=O 伸缩振动和 —CONH 变形振动吸收峰; 1 455.5 cm⁻¹, 1 045.5 cm⁻¹ 则是 N⁺ 的亚甲基弯曲振动和季胺盐中 C—C 伸缩振动; 1 210.3 cm⁻¹, 621.5 cm⁻¹ 是 —SO₃ 对称和不对称吸收峰. SAP 分子链片段可能结构如图 2, DMDAAC 在聚合反应中以五元环共聚.

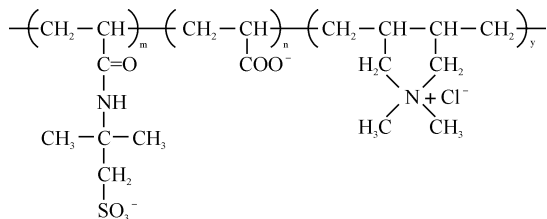


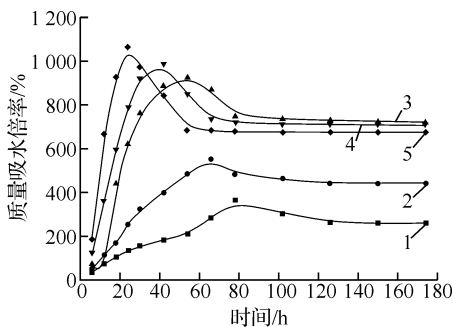
图 2 吸水树脂的分子结构图

Fig. 2 The structure of SAP

2.2 吸水树脂含量对 WSR 性能的影响

2.2.1 吸水树脂含量对 WSR 吸水性能的影响

图 3 是在 80 °C 下不同吸水树脂(SAP)含量的 WSR 膨胀率随时间变化而变化的曲线. 从图 3 可以看出: 随着 SAP 含量的增加, WSR 的吸水速率越快; WSR 的吸水平衡膨胀倍率随树脂含量的增加而增加, 当 SAP 含量超过 40 phr 时, WSR 的平衡膨胀倍率反而随树脂含量的增加而降低, 这是因为 SAP 是亲水而橡胶疏水, 两者的相容性不好, SAP 在橡胶基体中分散不均匀, 吸水时容易从 WSR 中脱落而流失, 当树脂含量超过 40 phr 时, 树脂在橡胶中的相容性达到饱和, 树脂含量越高流失率越大, 导致 WSR 的内部结构松散, 会使更多的树脂从 WSR 的表面析出, 从而平衡膨胀倍率随之减小.



NBR: 100 phr; 炭黑: 50 phr; SAR(1: 20 phr; 2: 30 phr; 3: 40 phr; 4: 50 phr; 5: 60 phr), 实验温度: 80 °C

图 3 吸水树脂的含量对 WSR 的吸水性能影响

Fig. 3 The influence of adsorptive properties of WSR on the content of SAR

2.2.2 吸水树脂含量对 WSR 力学性能的影响

吸水树脂含量对 WSR 力学性能的影响见表 1. 从表 1 可以看出: 当 SAP 的含量增加时, WSR 的邵氏硬度和压缩永久变形增大, 而拉伸强度和断

裂伸长率则降低,在 SAP 含量超过 30 phr 时,这种趋势变得更为明显. 增加 SAP 的用量,WSR 的含胶率降低,橡胶交联密度减小,引起弹性下降,而 SAP 对橡胶几乎不具有补强作用,并且容易形成缺陷,所以拉伸强度、断裂伸长率降低,而 SAP 超过 30 phr 时将会由于含量过高不利于在橡胶基体中分散,容易聚集,这会导致 WSR 应力缺陷从而力学性能更易下降.

表 1 SAP 含量对 WSR 力学性能的影响
Table 1 The influence of Mechanical properties of WSR on the content of SAR

树脂含量	邵氏硬度 A	永久变形/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
20	70	27	10.1	1 249
30	71	29	9.9	1 124
40	75	35	8.3	937
50	77	38	7.5	874
60	79	41	7.1	687

注:NBR:100 phr;炭黑:50 phr.

2.3 白炭黑/炭黑比例对 WSR 性能的影响

2.3.1 白炭黑/炭黑比例对 WSR 吸水性能的影响
图 4 是 WSR 随白炭黑/炭黑含量增加吸水膨胀性能而变化的曲线. 从图中可看出:随着白炭黑含量的增加,WSR 的吸水速率一直增加,而吸水倍率先增加后减小. 这与 WSR 的吸水膨胀机理有关,当 WSR 与水接触时,水分子会通过扩散,毛细及表面吸附等物理作用进入 WSR 内,进而与橡胶中的 SAP 形成极强的亲和力,由于亲水性 SAP

30 phr 时,WSR 的平衡膨胀倍率反而有所下降,这是因为与炭黑相比,白炭黑与 NBR 的相容性相对较差,当白炭黑含量超过饱和临界值时,容易从 WSR 中析出,并且白炭黑和 SAP 都含有羟基,两者通过氢键结合相对较牢,当白炭黑析出时,部分 SAP 也会随之析出,致使其平衡膨胀倍率减小.

2.3.2 白炭黑/炭黑比例对 WSR 力学性能的影响
白炭黑/炭黑用量变化对遇水膨胀橡胶的力学性能的影响见表 2. 从表 2 中可以看出:在补强剂总量一定的情况下,随着白炭黑含量的增大,WSR 的邵氏硬度和拉伸强度逐渐降低,永久变形逐渐增大,而断裂伸率先增大后减小,这是因为与炭黑相比,白炭黑的补强作用相对较弱,与橡胶分子的相容性较差,所以在补强剂总份数一定的情况下,随着白炭黑含量的增加,WSR 的拉伸强度和邵氏硬度逐渐降低,永久变形逐渐增大,而断裂伸率先增大后减小. 当白炭黑含量高于30 phr 时,WSR 的力学性能下降的尤为明显,这是因为此时白炭黑在 WSR 中的相容性达到饱和临界值,继续增加其含量,白炭黑在橡胶基体中分散不均,极易团聚而造成应力缺陷所致.

表 2 白炭黑含量对 WSR 的力学性能影响分析表
Table 2 The influence of Mechanical properties of WSR on the content of white carbon black/ carbon black

白炭黑/炭黑含量/phr	邵氏硬度 A	永久变形/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
10/40	75	35	8.1	997
20/30	73	36	7.9	1 065
30/20	71	37	7.6	1 134
40/10	66	40	6.6	960
50/0	61	43	5.3	805

注:NBR:100 phr;SAP:40 phr

2.4 WSR 的耐环境性能研究

以 100 phr 的 NBR,40 phr 的 SAP,30 phr 的白炭黑,20 phr 的炭黑的配方制备橡胶样条,并研究环境温度,盐溶液矿化度以及介质 PH 值的对 WSR 吸水性能的影响.

2.4.1 环境温度对 WSR 吸水性能的影响
环境温度对 WSR 吸水膨胀率有明显影响,如图 5 所示. 随着温度升高,WSR 达到膨胀平衡所需时间缩短,吸水速率提高. 温度低于 120 ℃时,WSR 的平衡吸水膨胀倍率随温度的升高而增加,这是由于升高温度有利于高分子链段运动,橡胶链段单元运动加快,对 SAP 的束缚力有所降低,同时水分子的扩散速率也提高,故 WSR 的吸水速率和平衡膨胀倍率均增加. 当温度超过 120 ℃时,其平衡吸水膨胀倍率随温度的升高有所降低. 这是由于

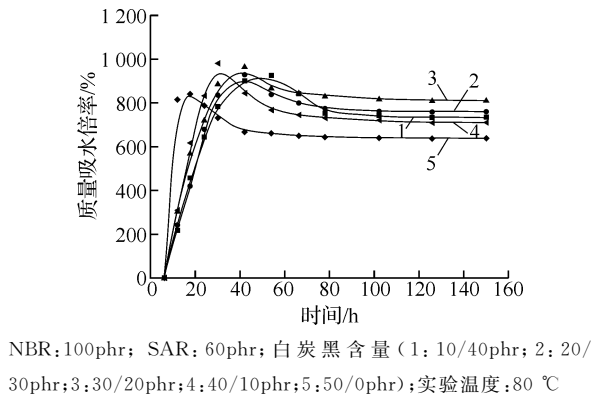


图 4 白炭黑/炭黑含量对 WSR 的吸水性能影响
Fig. 4 The influence of adsorptive properties of WSR on the content of white carbon black/ carbon black

不断吸收水分,致使橡胶发生形变,当抗形变力和渗透压差达到平衡时,WSR 保持相对稳定. 而与炭黑相比,由于白炭黑表面存在大量硅羟基,所以其具有较强的物理吸附作用、极性、亲水性以及导水连贯性,可以很好起到快速传递水分子,提高 WSR 吸水速度的作用,所以 WSR 的吸水速度随着白炭黑含量的增加而增加;而白炭黑含量超过

环境温度的进一步提高, SAP 与水分子形成的氢键束缚作用被削弱, 链间疏水作用增强, 水分被释放出来. 同时, 随温度的上升, SAP 和橡胶间的作用力被削弱, 易于从橡胶中脱落, 流失率增大, WSR 的平衡率膨胀降低.

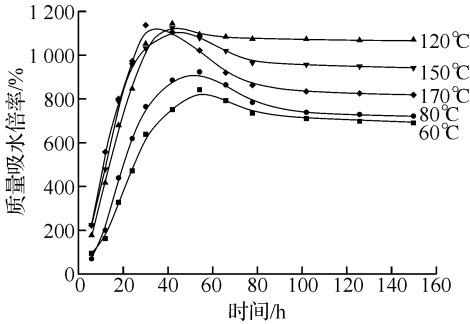


图 5 环境温度对 WSR 吸水性能的影响

Fig. 5 The influence of adsorptive properties of WSR on the environmental temperature

2.4.2 盐溶液矿化度对 WSR 吸水性能的影响

WSR 在不同矿化度的盐溶液中的吸水性能见图 6. 从图中可以看出: 随着盐溶液矿化度的增加, WSR 吸水膨胀速率减慢, 吸水质量倍率减小. 这主要是因为 WSR 吸水膨胀的关键在于环境中离子对 SAP 的吸水性能有很大影响. 本研究使用的是自制的吸水树脂内含丙烯酸钠, 盐溶液矿化度越高, 树脂内外的渗透压差就越小, 其吸水能力下降, 导致 WSR 不能充分地吸水膨胀.

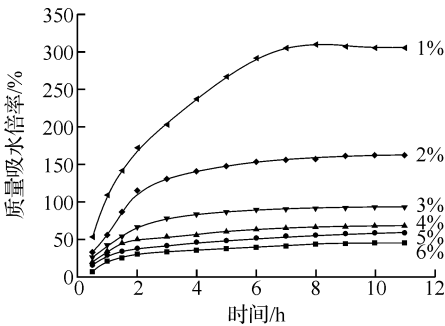


图 6 盐溶液矿化度对 WSR 吸水性能的影响, 实验温度: 80 °C

Fig. 6 The influence of adsorptive properties of WSR on the salt solution salinity

2.4.3 介质 PH 值对 WSR 吸水性能的影响

在不同 pH 值的溶液中, WSR 有着不同的吸水能力. 如图 7 所示. 当 pH 值逐渐增加时, WSR 的质量吸水倍率逐渐增加, 当 pH 值为 7 时, 其吸水能力最高, pH 高于 7 时, 其吸水能力又呈下降趋势. 这是由于在酸性或者碱性条件下, 橡胶受到酸碱的腐蚀, H^+ 离子或者 OH^- 离子破坏了橡胶分子链段结构, 致使其结构遭到破坏, 溶液酸性或碱性越强, 橡胶链段结构破坏的越为严重, 其吸水能力

越低, 另一方面, pH 越高或越低, 溶液中的离子浓度越高, SAP 的吸水能力也越低, 故而 WSR 的平衡膨胀倍率也越低.

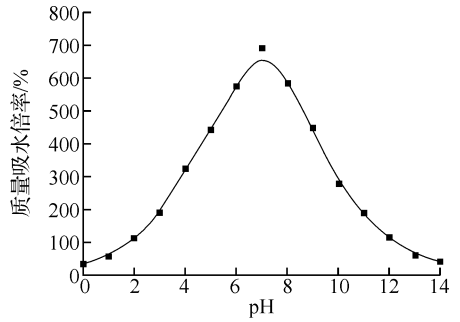


图 7 pH 值对 WSR 吸水倍率的影响, 实验温度: 80 °C

Fig. 7 The influence of adsorptive properties of WSR on PH

3 结 语

a. 以 AA、AMPS、DMAAC 三元共聚制备高吸水树脂. b. 以 NBR, SAP, 白炭黑和炭黑为主要原料, 通过物理共混制备遇水膨胀橡胶, 结果表明: 随着 SAP 含量的增加, WSR 的遇水膨胀性能先增加后降低, 其力学性能也逐渐降低; 在补强剂总分数不变的情况下, 随着白炭黑含量的增加, WSR 的吸水性能逐渐增加, 力学性能总体呈下降趋势; 当树脂为 40 phr, 白炭黑为 30 phr, 炭黑为 20 phr 时, WSR 的综合性能达到最佳, 此时平衡吸水倍率为 8.1 倍, 拉伸强度为 7.6 MPa, 断裂伸长率为 1 134%. c. 环境温度、溶液矿化度以及溶液 pH 对 WSR 的吸水性能有较大影响.

参考文献:

[1] 许临, 李芳, 付红旗. 遇水膨胀橡胶的研制及应用进展[J]. 中国建筑防水, 2000, (2): 27-29.

[2] 李叶柳, 丁国荣. 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] JOELJ D. The friction stir welding advantage [J]. Welding Journal, 2001, 80(5): 30-34.

[5] 王久模, 张桂梅. 共混增容型吸水膨胀橡胶的性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2008, 29(5): 24-27.

[6] 钟亚兰. 吸水膨胀性橡胶的研究开发进展[J]. 广州化工, 2010, 38(1): 14-16.

[7] 刘岚, 向洁, 罗远芳, 等. WSR 的研究进展[J]. 高分子通报, 2006(9): 23-29.

[8] 李秀辉, 吴江渝, 杨鹏, 等. 基于 SAP 吸水膨胀橡胶的耐温耐盐性能[J]. 材料工程, 2010, (4): 33-35.

[9] 谢珍, 曹建坤, 向忠远. 长庆油田高矿化度采出水生化处理可行性研究[J]. 油田化学, 2010, 27(1): 38-42.