

基于 SAP 吸水膨胀橡胶的耐温耐盐性能

Study on Thermal/Salty Tolerance of
SAP-based Water Swelling Rubber

李秀辉, 吴江渝, 杨 鹏, 郭三维

(武汉工程大学 材料科学与工程学院, 武汉 430073)

LI Xiu-hui, WU Jiang-yu, YANG Peng, GUO San-wei

(School of Materials Science and Engineering,

Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

摘要: 以反相悬浮聚合法合成 P(AANa/AMPS/DMDAAC) 两性共聚高吸水树脂(SAP), 并引发溶胀在 SAP 中的丙烯酸丁酯和丙烯酸进行原位共聚合, 制备疏水改性高吸水树脂。将丁腈橡胶、改性高吸水树脂、补强剂和其他助剂借助混炼机混炼均匀, 在硫化成型机上高温硫化制备吸水膨胀橡胶(WSR)。研究盐溶液种类、盐溶液浓度以及环境温度对 WSR 的质量吸水膨胀倍率的影响, 并对吸水后的 WSR 进行热重分析。结果表明: 盐溶液中阳离子浓度越大, 化合价越高, 对 WSR 吸水性能影响越明显, 吸液膨胀倍率越小; 在对 WSR 进行一系列不同温度下的吸液性能研究时发现, WSR 在 120 °C 具有较好的吸水膨胀性能。在环境温度达到 175 °C 时, WSR 达到失水平衡。

关键词: 吸水膨胀橡胶; 高吸水树脂; 耐温性; 耐盐性; 疏水改性

中图分类号: T Q336 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)04-0033-03

Abstract: Superabsorbent polymer (SAP) of P(AANa/AMPS/DMDAAC) was synthesized by inverse suspension polymerization. Hydrophobic modification of this SAP was performed *via in-situ* polymerization with introduced monomer *n*-butyl acrylate and acrylic acid. Water swellable rubber (WSR) was prepared using modified SAP, NBR, reinforcing agent and other additives. The swelling ratio in mass of WSR in water or in aqueous solutions of diverse inorganic salt was measured. The effects of ionic concentration and temperature on the swelling ratio were investigated and thermogravimetric analysis (TGA) of swollen rubber was performed. The results showed that the swelling ratio of WSR remarkably decreased with higher ions valence and with increasing concentration of salt solution. The highest swelling rate was obtained at 120 °C, both in water and in 0.9% NaCl solution. A water loss plateau of swollen WSR was observed with 0.9% NaCl solution as the absorbent solution.

Key words: water swellable rubber; superabsorbent polymer; thermal stability; salt resistance; hydrophobic modification

吸水膨胀橡胶(Water Swelling Rubber, WSR)是 20 世纪 70 年代末期由日本开发出的新型功能高分子材料^[1-3], 它具有高弹性、较高强度和遇水快速膨胀的特点^[4]。WSR 是一种新型的功能材料, 以其独特的弹性密封止水和吸水膨胀止水的双重止水特性^[5], 越来越受到人们的重视。传统的密封材料需压缩 35% 才能达到功效, 而 WSR 稍加压力即可实现其密封防水功能, 能够消除压缩应力而避免出现松弛失效, 而且施工方便、效率高、节省材料、降低工程造价。广泛用于水库、大坝、隧道、地铁、海上采油、精密仪器及食品等的防水、防潮等^[6-8]。

实际应用中, 在有阳离子存在的环境中, WSR 吸

水性能会受到较大影响^[7,9]; 在高温环境下, WSR 的吸水性能和力学性能都会降低。WSR 的耐盐性主要受其中的高吸水树脂(Superabsorbent Polymer, SAP)的影响, 耐温性则是橡胶基体本身和 SAP 温敏性的综合效应。本工作从 SAP 和橡胶基体本身出发通过物理共混制备 WSR, 并研究其耐盐性能和耐温性能。

1 实验

1.1 主要原材料

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;Span80,天津市兴泰试剂厂;N-N-亚甲基双(丙烯酰胺),中国医药集团上海化学试剂公司;丁腈橡胶(NBR),JSR 株式会社。

1.2 SAP 的制备及改性

在 250mL 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。70℃ 下反应 3h,冷却、抽滤、洗涤、干燥得到白色粉末即为高吸水树脂(SAP)。

按一定比例向一定量干燥的 SAP 粉末中加入改性单体丙烯酸(AA)和丙烯酸丁酯(BA),搅拌均匀,充分溶胀后,再加入引发剂和交联剂,搅拌均匀后置于 40~60℃ 下反应,最后在 60℃ 下烘干至恒重得改性高吸水树脂。

1.3 WSR 制备

将 NBR 在开炼机上进行塑炼,并依次加入改性高吸水树脂、硬脂酸、氧化锌、硫磺、炭黑和促进剂,混炼均匀后薄通数次后下片。停放 8h 后在平板硫化机上进行硫化成型。硫化温度:150℃,成型压力:10MPa,硫化时间:10min。

1.4 性能测试

1.4.1 WSR 吸水性能测试

将 WSR 试样(20mm×10mm×2mm)浸入含有蒸馏水中或者其他不同浓度盐溶液的高压釜中,在不同

的温度下每隔一定时间取出,迅速吸去试样表面的水分并称重。直到吸水达到饱和。质量吸水倍率 S_w 按式(1)计算:

$$S_w = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_1 , W_2 分别为试样吸水前后的质量。

1.4.2 热失重分析

采用 STA409PC 型分析仪, N_2 气氛条件下,升温速度 20℃/min。

2 结果与讨论

2.1 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(见图 1)。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, SAP 的束缚力有所降低,导致吸水膨胀率增加。当温度超过 120℃ 时,其平衡吸水膨胀率随温度的升高有所降低。这是由于环境温度的进一步提高,分子运动加剧, 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。

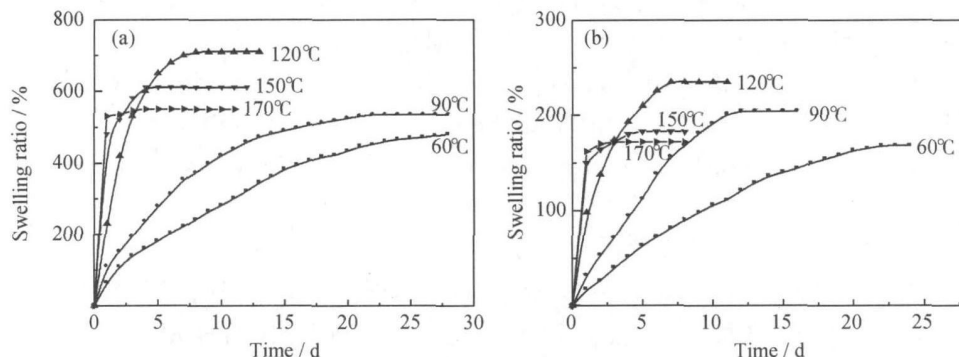


图 1 温度对 WSR 吸水倍率的影响 (a) 蒸馏水中; (b) 0.9% NaCl 溶液中

Fig. 1 Effect of temperature on swelling ratio of WSR (a) in distilled water; (b) in 0.9% NaCl solution

2.2 盐溶液浓度对 WSR 吸水性能的影响

NaCl 溶液浓度对 WSR 吸水膨胀性能的影响如图 2 所示。随着 NaCl 溶液浓度增加, WSR 吸液膨胀速率和平衡膨胀率下降。主要是由于 WSR 吸液膨胀性能取决于其中的 SAP 粒子,而合成的聚丙烯酸类 SAP 对盐溶液较敏感。浓度越高,吸液性能越差,膨

胀性能的降低也导致 SAP 粒子之间不能很好地在 WSR 内膨胀连通传递水分子,从而不能充分起到吸水作用,进一步降低 WSR 的膨胀性能。同时, SAP 粒子不能充分的吸水膨胀,脱落量减小,流失率降低。不同盐溶液的浓度变化对 WSR 吸水性能的影响表现出类似规律。

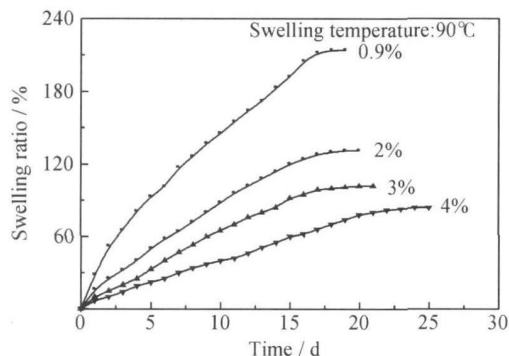


图2 NaCl 溶液的浓度对 WSR 吸水倍率的影响

Fig. 2 Effect of NaCl solution concentration on swelling ratio of WSR

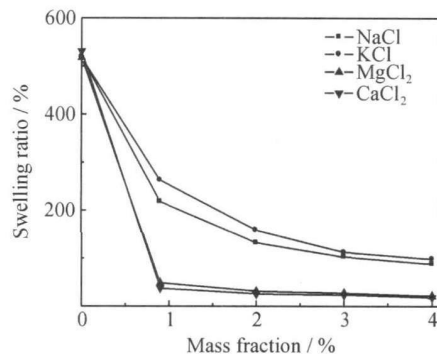


图4 WSR 在不同浓度盐溶液中的吸水倍率

Fig. 4 Swelling ratio of WSR in different salt solutions with various concentrations

2.3 盐溶液种类对 WSR 吸水性能的影响

在不同种类盐溶液中, WSR 吸水膨胀性能亦有所不同, 结果如图 3, 4 所示。在不同种类的盐溶液中, 阳离子价态较高的溶液, WSR 的吸水膨胀率较低, 吸液速率越慢; 同一种盐溶液中, 溶液浓度越高, 吸水膨胀率越低。由于外部阳离子的同离子效应, WSR 中 SAP 吸液渗透压降低导致吸液膨胀率降低, 浓度越高, 离子浓度越大, 水分子在 WSR 中传递越难, 膨胀率更低。同时, 由于二价离子的交联作用, 提高了交联密度, 所以 WSR 在二价离子溶液中的膨胀率更小。此外, 由于 SAP 没有达到充分吸水膨胀, SAP 和橡胶基体间相对位移较小, 二者间作用力削弱较小, SAP 脱落少, 流失率降低。

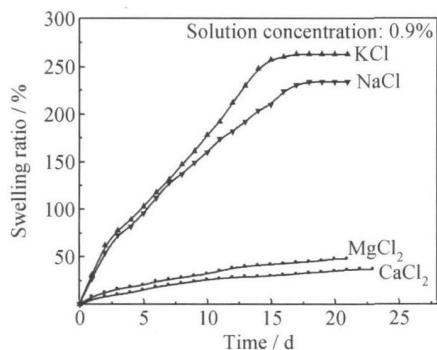


图3 WSR 在浓度为 0.9% 的不同种类盐溶液中的吸水倍率

Fig. 3 Swelling ratio of WSR in different salt solutions with concentration of 0.9%

2.4 吸水膨胀橡胶失水特性

图 5 是 0.9% NaCl 溶液中达到吸水平衡 WSR 的 TG 曲线, 试样质量从一开始就下降, 表明 WSR 开始失去吸收的水分, 到 151 出现急剧下降, 直到 175 附近时, 热失重约为 62.9%, 之后曲线变得平缓, 表明 WSR 吸收的水分几乎全部失去, 继续升高温度, 试样

的质量维持不变。接近 400 的时候, 质量又开始急剧损失, 即 WSR 开始分解, 最后得到灰分(分解后剩下的残渣)为 26.9%。

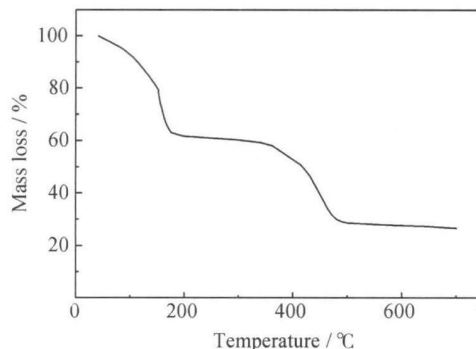


图5 WSR 吸水膨胀后的热重曲线

Fig. 5 TG curve of WSR after water-absorption

3 结论

(1) 以反相悬浮聚合法合成共聚 SAP, 并进行疏水改性。将丁腈橡胶、改性 SAP、补强剂和其他助剂通过物理共混制备得到 WSR。

(2) WSR 的吸水性能受环境温度的影响较大, 在 120 时, WSR 的平衡吸液膨胀率达到最大。WSR 在 175 达到失水平衡。

(3) WSR 吸水膨胀性能受盐溶液浓度和阳离子化合价数的影响较大, 电解质溶液中阳离子浓度越高, 化合价数越高, WSR 吸水性能越差。

参考文献

- [1] HOGARI K, ASHIYA F. In Advances in superabsorbent polymers[C]. Washington, DC: American Chemical Society, 1994. 2635-2639.

(下转第 41 页)

弧电弧介质不同,其焊接接头热影响区中硬化、软化区域的程度和宽度各不相同。

综上所述,由于不同介质水蒸气等离子弧的氧化性不同、轴向电弧吹力不同以及铝合金独特的焊接特点,目前还只能定性地分析不同介质水蒸气等离子电弧与 7A52 铝合金焊接接头组织和性能之间的关系。对于接头热影响区显微硬度的复杂变化,焊接热循环作用导致该处强化相 ($MgZn_2$) 的脱溶及晶粒长大是其内因,而轴向电弧吹力导致熔池的搅拌及焊接热的传递则是其外因。

4 结论

(1) 纯水介质水蒸气等离子弧轴向电弧吹力最小,随着丙酮浓度的增加,轴向电弧吹力逐渐增大,其对熔池的冲击和搅拌作用逐渐增强,焊缝熔池的熔深逐渐加深。

(2) 在其他工艺参数相同条件下,丙酮的添加有利于降低水蒸气等离子弧的氧化性,能有效提高 7A52 铝合金焊接质量和接头性能;纯水介质水蒸气等离子弧焊缝存在气孔、夹渣等焊接缺陷,而添加丙酮后,7A52 铝合金焊接接头质量明显提高,焊缝中焊接缺陷明显减少。

(3) 7A52 铝合金不同介质水蒸气等离子弧焊接接头热影响区中均存在硬化和软化区域,其硬化区域宽度随着丙酮浓度的增加而逐渐变宽。这与轴向电弧吹力大小、电弧热量传导速度、热影响区组织中强化相转化以及时效状态密切相关。

参考文献

[1] 胡春红, 胡绳荪, 鲍加铭. 不同介质微束水蒸气等离子弧的切割性能[J]. 焊接, 2003, (1): 15- 17.

[2] THOMAS W M, NICHOLAS E D. Friction stir welding for the transportation industries[J]. Materials and Design, 1997, 18(6): 269- 273.

[3] DAWES C J, THOMAS W M. Friction stir process welds aluminum alloys[J]. Welding Journal, 1996, 75(3): 41- 45.

[4] JOEL J D. The friction stir welding advantage[J]. Welding Journal, 2001, 80(5): 30- 34.

[5] 黄兰萍, 陈康华, 李松, 等. 高温预析出对 Al-Zn-Mg 铝合金组织、力学性能和应力腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(5): 727- 733.

[6] CHEN Kang-hua, HUANG Lan-ping. Strengthening toughening of 7 series high strength aluminum alloys by heat treatment[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(3): 484- 494.

[7] 余进, 王克鸿, 徐越兰, 等. 7A52 铝合金双丝焊接头的组织及性能[J]. 焊接学报, 2005, 26(10): 87- 89.

[8] 周万盛, 姚君山. 铝及铝合金的焊接[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.

[9] RICHARDSON I M. The influence of ambient pressure on arc welding processes a review[A]. Physical Aspects of Arc Welding[C]. Glasgow: IIW SG 212: Physics of welding, 1993. 43- 68.

[10] 胡绳荪, 鲍家铭, 孟英谦, 等. 不同介质微束水蒸气等离子弧的气流形态与电弧力[J]. 焊接学报, 2004, 25(3): 1- 3.

基金项目: 装备再制造技术国防科技重点实验室基金资助项目 (9140C8504020808)

收稿日期: 2009-07-20; 修订日期: 2010-01-05

作者简介: 马世宁(1941-), 男, 教授, 博士生导师, 从事装备表面工程及装备维修等方面的研究, 联系地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号装甲兵工程学院表面工程研究所 (100072), E-mail: mashining@263.net
通讯作者: 罗林, 电话: 010-66718873, E-mail: llblm@sohu.com

(上接第 35 页)

[2] YASUHIRO H, TATSUO T. 一种用于铝-铝体接合部的方法[P]. 日本专利: 09-96019, 1997-04-08.

[3] TAKESHI K, KENICHI M. 水膨脹組成物水膨脹止水材[P]. 日本专利: 07-138413, 1995-05-30.

[4] 胡海华, 李锦山, 王振华, 等. 高吸水膨胀橡胶的研制[J]. 世界橡胶工业, 2008, 35(10): 24- 27.

[5] 韩燕蓝, 王群, 何培新. 吸水膨胀橡胶的改性研究进展[J]. 橡胶工业, 2005, 52(4): 251- 255.

[6] 张书香. 吸水膨胀材料的研究进展和应用进展[J]. 工程塑料应用, 2000, 2(5): 36- 39.

[7] 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.

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

[9] 周文英, 齐暑华, 安群力, 等. 吸水膨胀橡胶研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2007, 30(1): 68- 72.

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目(2008CDB285); 湖北省教育厅科学研究计划重点资助项目(D20081501)

收稿日期: 2009-05-14; 修订日期: 2010-01-22

作者简介: 李秀辉(1984-), 男, 硕士研究生, 从事高吸水功能高分子材料研究, 联系地址: 武汉工程大学材料科学与工程学院(430073), E-mail: lxhxx2003022313@163.com
通讯作者: 吴江渝(1977-), 男, 博士, 教授, 从事生物医用高分子材料和高吸水功能高分子材料研究, 联系地址: 武汉工程大学材料科学与工程学院(430073), E-mail: wujy@mail.wit.edu.cn