

两亲性大分子单体的合成及其在吸水膨胀橡胶中的应用研究

曲文娟, 孟德勇, 于善普*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:对两亲性大分子单体香茅醇马来酸单酯羧酸铵(CMPA)的合成及其在吸水膨胀橡胶(WSR)中的应用进行研究。结果表明:利用 CMPA 通过反相乳液聚合法制备的改性吸水树脂平均粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$, 粒径分布比较均匀, 且具有较好的热稳定性;改性吸水树脂在 WSR 中的分散性较好, 相容性提高, 改性吸水树脂的加入对橡胶的硫化过程有促进作用, 对 WSR 的硬度基本无影响, 可提高拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度;当 CMPA 质量占吸水树脂质量的 5% 时, WSR 的吸水膨胀率为 367%, 且综合物理性能较好。

关键词:两亲性大分子单体;改性;吸水树脂;吸水膨胀橡胶

中图分类号:TQ333.99 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)06-0351-06

吸水膨胀橡胶(WSR)是在橡胶基体中引入亲水基团或吸水组分而制成的一种新型功能高分子材料^[1-4]。WSR 因其独特的弹性密封止水和吸水膨胀止水双重止水功能已成为当今科研热点, 应用范围及在各类工程上的用量逐渐增大^[5-8]。

WSR 中橡胶和吸水组分两个主体材料在结构和性质方面存在差异, 使得吸水组分在橡胶基体中分散性差, 容易从橡胶网络中脱落, 影响 WSR 的吸水膨胀性能和物理性能。为了改善吸水树脂在橡胶基体中的分散, 提高相容性, 本工作设计了一种新型的两端均含可参与反应的双键的两亲性大分子单体, 将其引入吸水树脂中对吸水树脂进行改性。该大分子单体亲水端含有马来酸酐类羧基, 引入聚合物网络中可以增大吸水聚合物的离子强度, 提高聚合物网络对水的亲和力;另外, 由于其疏水链比较长且含有双键, 可以在硫化过程中与橡胶发生化学交联, 既能提高吸水微粒在橡胶基体中的分散性, 减少析出, 又能起到一定的偶联作用, 提高 WSR 的物理性能, 从而制备出各方面性能均较优的 WSR。本文主要介绍新型两亲性大分子单体香茅醇马来酸单酯羧酸铵

(CMPA)的合成及其在 WSR 中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

马来酸酐, 分析纯, 天津市瑞金特化学品有限公司产品;香茅醇, 化学纯, 上海诺泰化工有限公司产品;丙烯酸, 工业级, 北京东方化工厂产品, 减压蒸馏精制后使用;丁苯橡胶(SBR), 牌号 1502, 中国石化齐鲁石油化工公司产品;N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA), 化学纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司产品;过硫酸钾和亚硫酸氢钠, 分析纯, 烟台三和化学试剂有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

SYP 型智能玻璃恒温水浴和 SHZ-III A 型循环水式真空泵, 巩义市予华仪器有限责任公司产品;GS12-2 型电子恒速搅拌器, 上海医械专机厂产品;TDL-4A 型离心机, 上海菲恰尔分析仪器有限公司产品;101A-1 型数显自控真空干燥箱, 上海实验仪器厂产品;SK-1608 型两辊开炼机, 上海橡胶机械厂产品;XLB 型平板硫化机, 青岛亚东橡机有限公司产品;AI-7000S 型拉力试验机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品;JSM 6700F NT 型扫描电子显微镜(SEM), 瑞典 Nanosurf 公司产品;TG209 型热重(TG)分析仪, 德国耐驰公司产品。

作者简介:曲文娟(1985—), 女, 山东青岛人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事功能高分子的合成及复合材料的研究。

* 通信联系人

1.3 试样制备

1.3.1 CMPA的合成

在装有搅拌桨和温度计的三口烧瓶中加入香茅醇,待温度升至 55 ℃ 时,按照一定的摩尔比加入马来酸酐,加热溶解后,升温至 80 ℃,开动搅拌,反应过程中以酸值变化控制反应进度。待酸值保持不变时,停止反应,得到黄色透明的粘稠溶液。将该溶液用一定量的氢氧化钠溶液中和形成钠盐,得到淡黄色透明溶液,然后用盐酸滴定至过量,溶液出现分层。除去水层,真空干燥得黄色粘稠溶液,即为香茅醇马来酸单酯。

配制一定浓度的氨水溶液,将提纯干燥后的香茅醇马来酸单酯进行中和得到含有羧酸盐的两亲性单体 CMPA,然后用水稀释得 CMPA 单体溶液。

1.3.2 改性吸水树脂的制备

按照一定比例,向装有搅拌装置的三口烧瓶中加入煤油、乳化剂、CMPA(用量为零时制得的吸水树脂即为未改性吸水树脂)及丙烯酸钠水溶液,置于 30 ℃ 的恒温水浴中,高速预乳化 1 h,然后加入交联剂 MBA,同时向三口烧瓶中通氮气,30 min 后加入引发剂,升温至 60 ℃ 保温 3 h。将所得乳液过滤后先减压蒸馏脱水,在离心机中离心分离煤油,再放入 90 ℃ 的恒温干燥箱中干燥得到白色吸水树脂粉末。

1.3.3 WSR 的制备

将 SBR 置于开炼机上塑炼 2~3 min,依次加入称量好的硬脂酸、氧化锌、吸水树脂粉末、防老剂、促进剂及硫黄等混炼均匀得到分散性好的混炼胶。放置 24 h 后,取一部分混炼胶在硫化仪上测定硫化曲线,剩余混炼胶在 145 ℃ 下硫化成片状试样,放置 24 h 后裁样进行性能测试。

1.4 测试分析

1.4.1 吸水树脂的 SEM 分析

将吸水树脂粉末喷金处理后,用 SEM 观察微观结构。

1.4.2 吸水树脂的 TG 分析

氮气气氛下,以 20 ℃ · min⁻¹ 的升温速率在 25~600 ℃ 的温度范围内进行吸水树脂的 TG 分析。

1.4.3 WSR 的硫化特性

称取 5.0 g 无气泡、杂质的混炼胶试样,其上、下两面各放置一层厚度为 0.2 mm 以下的聚酯薄膜,于 145 ℃ 下采用无转子硫化仪测定硫化曲线。

1.4.4 WSR 的吸水膨胀率(R_w)

将 WSR 试样放入盛有 300 mL 室温去离子水的烧杯中浸泡,每隔一段时间取出,用滤纸擦干试样表面水分后称质量并记录,直至质量恒定。

$$R_w = (W - W_0) / W_0 \cdot 100\%$$

式中 W_0 ——吸水前试样质量;

W ——吸水后试样质量。

1.4.5 WSR 的 SEM 分析

将 WSR 试样在液氮中进行脆性断裂及断面喷金处理后,用 SEM 观察断面微观结构。

1.4.6 WSR 的物理性能

各项物理性能均按照相应国家标准进行测试,其中拉伸性能测试采用哑铃形试样。

2 结果与讨论

2.1 香茅醇马来酸单酯的谱图表征

香茅醇马来酸单酯的结构式、红外光谱和核磁共振谱分别如图 1、2 和 3 所示。

从图 2 可以看出,羧酸分子间的氢键作用导致 3 000~3 500 cm⁻¹ 范围内出现较宽的氢-氧键的伸缩振动吸收峰,1 677 cm⁻¹ 附近两个吸收峰是酯中 —C—O—C— 的不对称伸缩振动吸收峰,1 637 cm⁻¹ 处是碳-碳双键的伸缩振动吸收峰,1 727 cm⁻¹ 处是酯羰基的特征吸收峰,2 963 cm⁻¹ 附近是甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰,1 780 和 1 850 cm⁻¹ 处马来酸酐的特征吸收峰消失,表明成功合成了目标产物。

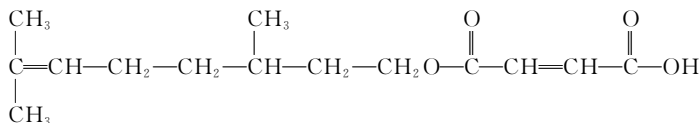


图 1 香茅醇马来酸单酯的结构式

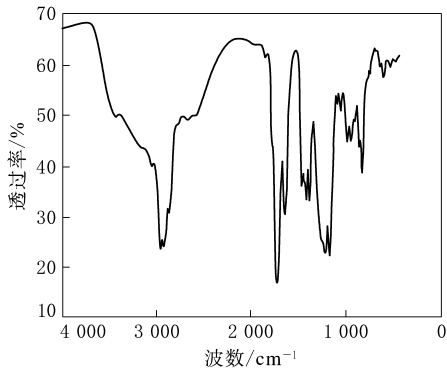


图 2 香茅醇马来酸单酯的红外光谱

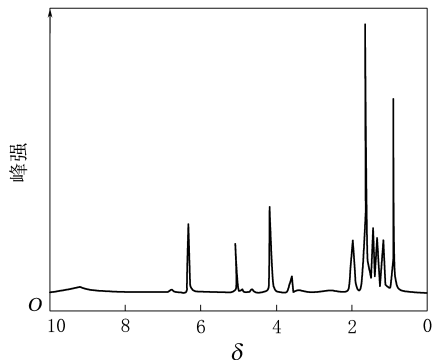


图 3 香茅醇马来酸单酯的核磁共振谱

从图 3 可以看出,化学位移(δ)=0.9 处为香茅醇末端甲基的质子峰,香茅醇中间亚甲基及—CH—结构的质子峰出现在 δ =1.0~1.9 之间, δ =2.03 处为溶剂峰, δ =4.2 处为马来酸酐邻位香茅醇的亚甲基质子峰, δ =5.1 左右出现—CH=CH—上的质子峰, δ =6.3~6.5 处为马来酸双键质子峰, δ =9.3 处为羧酸质子峰。核磁共振解析进一步表征了产物为香茅醇马来酸单酯。

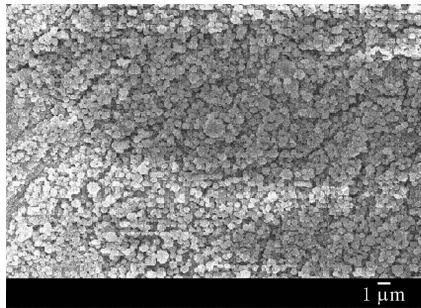
2.2 改性吸水树脂的 SEM 分析

对改性吸水树脂进行 SEM 分析,结果如图 4 所示。

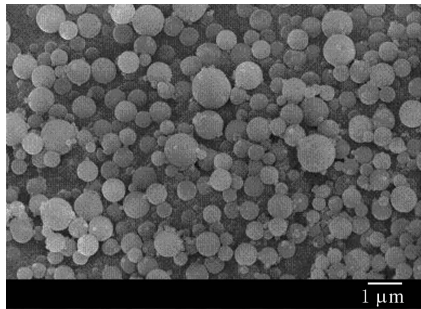
从图 4 可以看出,由单体 CMPA 改性后的吸水树脂是表面光滑且相对规则的小球,粒径小于 1 μm ,主要集中在 0.5 μm 附近且分布比较均匀,这有利于提高吸水组分在橡胶基体中的分散性。

2.3 吸水树脂的热稳定性分析

未改性和改性吸水树脂的 TG 分析曲线分别如图 5 和 6 所示,相关 TG 分析参数如表 1 所示。



(a)放大 3 000 倍



(b)放大 10 000 倍

CMPA 质量占吸水树脂质量的 5%。

图 4 改性吸水树脂的 SEM 照片

从图 5 和 6 可以看出,未改性和改性吸水树脂的质量损失均主要分为 2 个阶段:第 1 阶段质量损失发生在 200 $^{\circ}\text{C}$ 以下,主要是由于吸水树脂吸附的水和脱油过程残留的其他组分挥发所致,质量损失率分别为 17.44% 和 14.92%;第 2 阶段的质量损失主要发生在 460 $^{\circ}\text{C}$ 左右,对应的 TG 曲线较陡,主要是由于吸水树脂本体分解所致,质量损失率分别为 36.61% 和 30.67%。对比图 5 和 6 以及表 1 数据可知,改性后的吸水树脂具有更好的热稳定性。

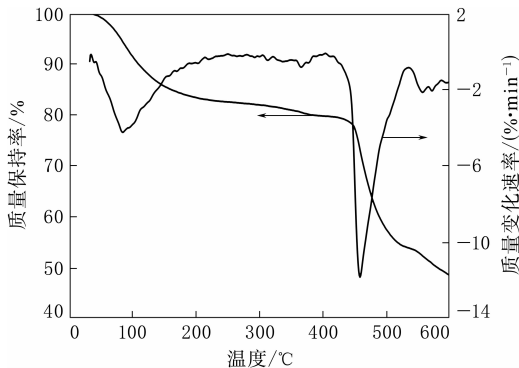
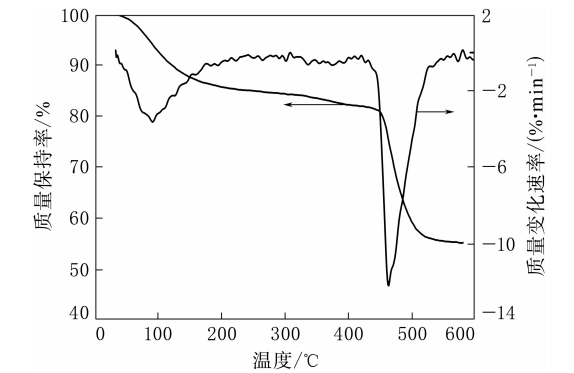


图 5 未改性吸水树脂的 TG 分析曲线



注同图 4。
图 6 改性吸水树脂的 TG 分析曲线

表 1 未改性和改性吸水树脂的 TG 分析参数		
项 目	未改性吸水树脂	改性吸水树脂 ¹⁾
$T_{5\%}^{2)}/^{\circ}\text{C}$	81.89	85.00
$T_{P1}^{3)}/^{\circ}\text{C}$	84.89	91.00
$T_{P2}^{4)}/^{\circ}\text{C}$	457.89	463.00
$D_{P1}^{5)}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	-4.24	-3.63
$D_{P2}^{6)}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	-11.82	-12.19
$W_1^{7)}/\%$	17.44	14.92
$W_2^{8)}/\%$	36.61	30.67

注:1)CMPA 质量占吸水树脂质量的 5%;2)质量损失 5%时的温度,因升温速率对基线漂移产生一定影响,故需将 $T_{5\%}$ 作为起始质量损失温度;3),5),7)第 1 质量损失区间最大降解速率温度、最大降解速率、质量损失率;4),6),8)第 2 质量损失区间最大降解速率温度、最大降解速率、质量损失率。

2.4 改性吸水树脂用量对 WSR 性能的影响

改性吸水树脂用量对 WSR 性能的影响如表 2 所示。

表 2 改性吸水树脂用量对 WSR 性能的影响					
项 目	改性吸水树脂用量/份				
	20	30	40	50	60
$R_w/\%$	124	281	367	379	385
邵尔 A 型硬度/度	60	62	64	66	67
拉伸强度/MPa	10.75	9.80	9.48	9.37	9.29
拉断伸长率/%	919	900	897	888	879

注:同图 4。
从表 2 可以看出:随着改性吸水树脂用量的增大,WSR 的 R_w 增大,且当改性吸水树脂用量超过 40 份时, R_w 增幅减小;邵尔 A 型硬度增大;拉伸强度和拉断伸长率减小。分析原因认为,随着改性吸水树脂用量的增大,胶料含胶率相对降低,从而导致 WSR 的拉伸强度和拉断伸长率减

小,但改性吸水树脂用量过小时,WSR 的 R_w 太小,会影响材料的密封止水效果。综合考虑,后续试验改性吸水树脂用量取 40 份。

2.5 CMPA 用量对 WSR 硫化特性的影响

采用不同用量的 CMPA 对吸水树脂进行改性,研究 CMPA 用量对 WSR 硫化特性的影响,结果如表 3 所示。

项 目	CMPA 占吸水树脂的质量比例/%				
	0	2	5	7	9
$M_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.677	1.579	1.477	1.304	1.304
$M_H/(\text{N} \cdot \text{m})$	10.954	10.611	9.944	9.267	9.483
t_{s1}/s	139	118	127	106	78
t_{10}/s	135	115	109	102	75
t_{50}/s	176	148	141	133	98
t_{90}/s	289	267	239	206	151

从表 3 可以看出,在吸水树脂中加入 CMPA 对 WSR 硫化过程起促进作用。随着吸水树脂中 CMPA 单体用量的增大,WSR 的硫化速率提高。

2.6 CMPA 用量对 WSR 的 R_w 的影响

CMPA 用量对 WSR 的 R_w 的影响如图 7 所示。

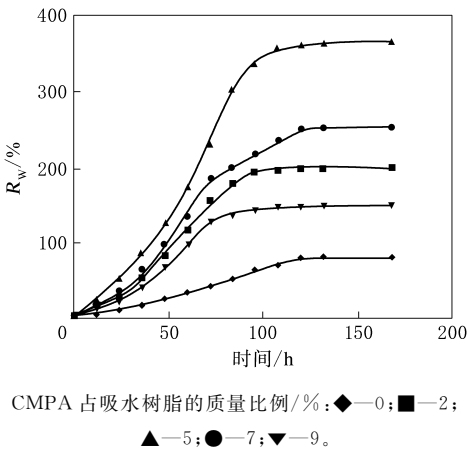


图 7 CMPA 用量对 WSR 的 R_w 的影响

从图 7 可以看出:当 CMPA 质量占吸水树脂质量的 5%时,WSR 具有较高的吸水膨胀速度和 R_w (最高达到 367%);当 CMPA 质量占吸水树脂质量的比例超过 5%时,WSR 的 R_w 降低,但仍高于采用未改性吸水树脂的 WSR。总之,在吸水树脂中加入 CMPA 提高了橡胶基体与吸水树脂的相容性,WSR 的 R_w 提高,这是由于吸水树脂中

两亲性单体的长疏水链能使吸水组分不易析出，而其亲水端为马来酸酐接枝物能够起到很好的相容作用。

2.7 WSR 的 SEM 分析

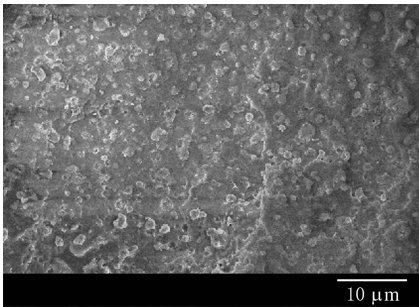
采用未改性和改性吸水树脂的 WSR 的 SEM 照片分别如图 8 和 9 所示。

从图 8 可以看出，未改性吸水树脂在 WSR 中分散性不好，有部分吸水树脂脱落，在放大后的 SEM 照片中可以明显看到两相界面。从图 9 可以看出，改性吸水树脂在 WSR 中分布比较均匀，两相界面越来越模糊。这表明未改性吸水树脂与橡胶基体的表面粘合力小，造成吸水树脂脱落，分散性不好；改性后的吸水树脂疏水链端含有双键，能在硫化过程中与橡胶发生化学交联，改善了吸水树脂在橡胶基体中的分散性，而且增进了两相间的粘合力，降低了表面张力，提高了相容性。

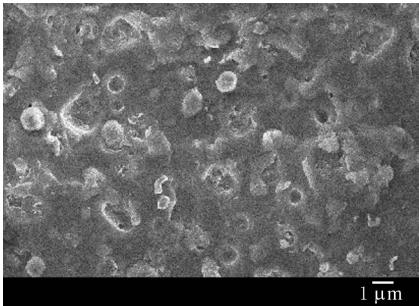
2.8 CMPA 用量对 WSR 物理性能的影响

CMPA 用量对 WSR 物理性能的影响如表 4 所示。

从表 4 可以看出：改性吸水树脂的加入对 WSR 的邵尔 A 型硬度基本无影响，但明显提高了拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度；随着CM-

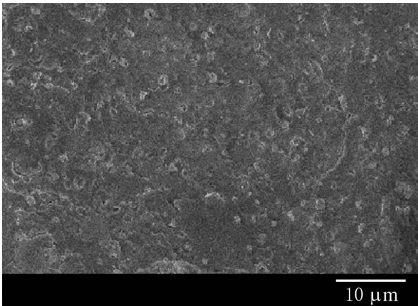


(a)放大 2 000 倍

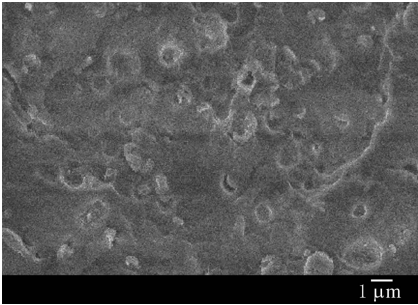


(b)放大 6 000 倍

图 8 采用未改性吸水树脂的 WSR 的 SEM 照片



(a)放大 2 000 倍



(b)放大 6 000 倍

注同图 4。

图 9 采用改性吸水树脂的 WSR 的 SEM 照片

表 4 CMPA 用量对 WSR 物理性能的影响

项 目	CMPA 占吸水树脂的质量比例/%				
	0	2	5	7	9
邵尔 A 型硬度/度	65	64	64	65	65
拉伸强度/MPa	5.70	7.24	9.48	8.61	7.38
拉断伸长率/%	599	680	897	711	662
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	22	22	23	24	24

PA 用量的增大,WSR 的拉伸强度和拉断伸长率呈现出先增大后减小的趋势,说明单体 CMPA 的加入起到了一定的偶联作用,提高了 WSR 的物理性能。此外,当 CMPA 质量占吸水树脂质量的 5%时,WSR 的拉伸强度和拉断伸长率出现最大值;撕裂强度则随着单体 CMPA 用量的增大持续增大,当 CMPA 质量占吸水树脂质量的 7%~9%时,撕裂强度达到 24 kN·m⁻¹。

3 结论

(1)利用 CMPA 通过反相乳液聚合法制备的改性吸水树脂平均粒径为 0.5 μm,粒径分布比较均匀,且具有较好的热稳定性。

(2)改性吸水树脂在 WSR 中的分散性较好,相容性提高。改性吸水树脂的加入对橡胶的硫化

过程有促进作用,对 WSR 的硬度基本无影响,可提高拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度。当 CM-PA 质量占吸水树脂质量的 5% 时,WSR 的 R_w 为 367%,且综合物理性能较好。

参考文献:

- [1] 李叶柳,丁国荣,林承跃,等.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.
- [2] Namba T. In Advances in Superabsorbent Polymer[R]. Washington D C: American Chemical Society,1994.
- [3] 刘岚,向洁,罗远芳,等.吸水膨胀橡胶的研究进展[J].高分子

子通报,2006(9):23-29.

- [4] 叶佳佳,杨青芳,张爱军,等.吸水膨胀橡胶的研究进展[J].特种橡胶制品,2008,29(1):52-56.
- [5] 潘美,郝明芝,张玉玲,等.特种防水材料——遇水膨胀橡胶[J].橡胶工业,1994,4(6):369-372.
- [6] 张群,王振华,方伟,等.吸水膨胀橡胶的研究进展[J].世界橡胶工业,2010,37(3):19-24.
- [7] 朱祖熹,陆明.遇水膨胀类止水材料的性能及其应用技术[J].中国建筑防水,1999,66(5):5-9.
- [8] 耿同谋.遇水膨胀聚氨酯防水材料及其应用[J].化工新型材料,1995,23(10):28-30.

收稿日期:2012-12-14

Preparation of Amphoteric Macromonomer and Its Application in Water-swellaable Rubber

QU Wen-juan, MENG De-yong, YU Shan-pu

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The synthesis of amphoteric macromonomer CMPA and its application in water-swellaable rubber(WSR) were studied. The results showed that the water-absorbable resin, which was prepared by inverse emulsion polymerization and modified by CMPA, had uniform particle size, average particle diameter of 0.5 μm and good thermal stability. The dispersion and compatibility of CMPA modified water-absorbable resin in WSR were improved. When the modified water-absorbable resin was added, the vulcanization process of WSR was accelerated, the hardness of the vulcanizates was unchanged, and the tensile strength, elongation at break and tear strength were improved. When the mass percentage of CMPA in water-absorbable resin was 5%, the rate of water absorption of WSR reached 367%, and the comprehensive physical properties were good.

Key words: amphoteric macromonomer; modification; water-absorbable resin; water-swellaable rubber

西橡胶管服役“辽宁号”

中图分类号: TQ336.3 文献标志码: D

2013年4月18日,中国首艘航母“辽宁号”亮相青岛港。航母上色泽鲜艳的红色高压蒸汽橡胶软管和绿色排污橡胶软管等10余种不同用途的输送管线全部由延长石油西北橡胶公司(以下简称西橡公司)生产。

据了解,此次为航母保障系统配套研制的高压蒸汽管、冷媒管及清洗用蒸汽管10余种输送管线主要应用于航母靠泊码头上的保障设备与辽宁舰之间的高压蒸汽管路、油料补给管路以及生活用水输送管路等的联接与贯通,是“辽宁号”综合

保障系统的重要组成部分。由于使用场所特殊,对产品的强度、韧性、耐撕裂性、耐候性、耐机械划伤与酸碱腐蚀性等都提出了更加严格甚至苛刻的要求。此前,这些产品多从国外进口。

西橡公司承接输送管线研制任务后,经过反复试验,成功破解了国内同类胶管产品承压能力低、使用寿命短、耐高温性能差及对蒸汽有污染等难题,研制出10余种输送管线。样品一次性通过近乎苛刻的各项性能检测,并在随后上百项训练和试验中取得了100%合格率的优异表现,西橡公司也成为航母保障系统胶管唯一供应商。

(摘自《中国化工报》,2013-04-30)