

交联型吸水膨胀天然橡胶的吸水性能

刘 昭,王勃翔,李超群,廖双泉*

(海南大学 材料与化工学院,海南 海口 570228)

摘要:以天然胶乳为原料、丙烯酰胺为吸水单体,通过接枝共聚反应制得吸水膨胀天然橡胶(WSNR),并分别以甲醛为吸水单体交联剂、硫黄为天然橡胶(NR)交联剂,经过接枝共聚反应制备单体交联型 WSNR 和橡胶硫化交联型 WSNR。研究交联方式对 WSNR 吸水性能的影响。结果表明:WSNR 的吸水率和重复吸水恢复率随着吸水单体和 NR 交联程度的提高而降低,而储能模量则随之提高;交联处理使 WSNR 吸束缚水的能力减弱,失水稳定性降低,且体系网络结构致密,孔洞减少。

关键词:吸水膨胀天然橡胶;吸水性能;交联;硫化

中图分类号:TQ332.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)09-0537-06

吸水膨胀橡胶(WSR)是以橡胶作为弹性基体引入亲水性基团或亲水性物质而制成的。按照其制备方法,可分为物理共混法和化学接枝法^[1-4];按照橡胶是否硫化,可分为腻子型(非硫化)和制品型(硫化)两类^[5],腻子型 WSR 有吸水快、吸水率高的特点。在油田和一些水下作业中,如果采用丙烯酸系吸水单体制备的 WSR,由于吸水率高、吸水过快,虽然其物理性能明显优于吸水树脂,但整体抗压强度仍然较低,因此只能在地下井浅层起作用,而制品型 WSR 具有物理性能良好、吸水慢的特点,可以在一定时间内作用到较深的底层。传统的制品型 WSR 多采用物理机械共混法制备,需要炼胶机等大型设备,且往往因吸水率低而不能对其缝隙进行有效堵截,还有分散性差的问题,在矿化水中吸水能力减弱、吸水组分易产生分离。因此,采用新方式制备具有在盐溶液中吸水性能良好且吸水后一定抗压强度的新型制品型 WSR 变得尤为重要^[6-9]。

本试验以天然橡胶(NR)作为弹性基体,采用接枝共聚的方式,在天然胶乳中接枝上不受外部盐离子影响的非离子型吸水单体丙烯酰胺,制备

出具有一定耐盐性的腻子型吸水膨胀天然橡胶(WSNR-n),并采用两种交联方式,对其吸水单体和 NR 分别在胶乳中进行交联处理,操作简单易控,无需采用橡胶混炼、硫化大型设备,制备出具有不同吸水率的单体交联型吸水膨胀天然橡胶(WSNR-c)和胶乳硫化型吸水膨胀天然橡胶(WSNR-v)。试验研究和对比单体不同交联程度和橡胶不同硫化程度对吸水膨胀天然橡胶(WSNR)吸水率的影响,并对其重复吸水情况、水的状态、失水情况及微观形貌进行表征,系统地探讨交联型 WSNR 的吸水性能。

1 实验

1.1 主要原材料

离心浓缩天然胶乳(干胶质量分数 0.60),中国热带农业科学院试验场产品;平平加“O”,广州市医药公司产品;丙烯酰胺,化学纯,上海国药集团化学试剂有限公司产品;过硫酸钾、硫代硫酸钠、甲醛溶液、氢氧化钾,化学纯,广州化学试剂厂产品;硫黄分散体、氧化锌分散体、促进剂 ZDC 分散体,3 种物质的质量分数分别为 0.50、0.40 和 0.50,由上海朗丽化学有限公司提供。

1.2 试验方法

向 100 份(以干胶含量计)天然胶乳中依次加入稳定剂平平加“O”1 份,引发剂过硫酸钾 0.5 份、硫代硫酸钠 0.5 份,吸水单体丙烯酰胺溶液

基金项目:海南省重点科技计划项目(ZDXM20120090);海南省产学研一体化专项项目(CXY20130051);海南大学博士启动基金资助项目(kyqd1235)

作者简介:刘昭(1988—),女,辽宁葫芦岛人,海南大学在读硕士研究生,主要从事天然橡胶改性与应用研究。

* 通信联系人

100份,在40℃下进行接枝共聚反应3h,取出后放置于70℃烘箱中烘5h,制得WSNR-n;反应过程中加入不同用量的甲醛溶液作为交联剂,在40℃下进行接枝共聚反应,3h后取出放置于70℃烘箱中烘5h,制得WSNR-c;接枝共聚反应结束后,按照胶乳硫化配方将不同用量的硫黄分散体、质量分数为0.20的氢氧化钾溶液、氧化锌分散体、促进剂ZDC分散体(用量比依次为1:0.25:0.5:0.5)加入到反应体系中,缓慢搅拌并缓慢升温至60℃,50min后取出,放入50℃烘箱烘7h制得WSNR-v。

1.3 测试分析

1.3.1 吸水性能

取一定量的WSNR-n、不同交联程度的WSNR-c和不同硫化程度的WSNR-v置于生理盐水(质量分数为0.009的氯化钠溶液,下同)中,在50℃下浸泡20d后取出,称取试样质量,得到吸水率(Q), $Q=(\text{吸水后质量}-\text{吸水前质量})/\text{吸水前质量}$ 。

1.3.2 反复吸水能力

取一定量的WSNR-n,WSNR-c和WSNR-v在高温下使其在生理盐水中快速达到饱和,放在恒温鼓风干燥箱中干燥到水分全部丧失,取出后在室温下再加入足量的生理盐水,称量再次达到吸水饱和状态的WSNR,与第1次数值之比,即为WSNR的二次吸水能力的比率,同理可依次测定其三次、四次吸水能力的比率。

1.3.3 物理性能

将所制备的WSNR-n,WSNR-c和WSNR-v放入50℃生理盐水中浸泡20d后取出,剪成均一的正方形样品,采用德国耐驰公司的DMA242C型动态热分析仪,调到压缩模式,测定吸水后WSNR的储能模量和损耗模量;50℃恒温扫描模式条件:升温速率 $5\text{℃}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描频率1.00Hz。为防止水分流失,测试时间短于1min。

1.3.4 差式扫描量热(DSC)分析

采用美国Perkin-Elmer公司PysisDSC-1型差示扫描量热仪对样品中水的状态进行分析测试。将WSNR-n,WSNR-c和WSNR-v浸在生理盐水中膨胀至所要求的含水量,吸去试样表面的

水后,称取5mg左右的样品封入铝坩埚中,密封后将坩埚置于DSC仪的样品台上,氮气氛围下以 $10\text{℃}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率降温至 -60℃ ,冷冻15min后再以相同的速率升温至 30℃ 。由下述公式计算得到自由水含量(X_{FW}):

$$X_{\text{FW}} = (Q_{\text{F}}/H_{\text{W}}) \cdot 100\%$$

式中, Q_{F} 为DSC图谱上 0℃ 左右自由水的熔融热; H_{W} 为冰在 0℃ 下的标准熔融焓($335\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)。

束缚水含量(X_{BW})由总含水量(X_{TW})减去自由水含量得到^[10-11]。

1.3.5 热重(TG)分析

采用德国耐驰公司STA449C型综合热分析仪对样品进行失水分析。取约5mg吸水率为1的WSNR-n,WSNR-c和WSNR-v样品于热分析仪中测得TG曲线,测试条件:氮气氛围,升温速率 $10\text{℃}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围 $25\sim 600\text{℃}$ 。

1.3.6 扫描电子显微镜(SEM)分析

将吸水后的WSNR-n,WSNR-c和WSNR-v放在恒温鼓风干燥箱中,干燥到水分全部丧失,取适量样品对其断面进行镀金处理后,采用S-4800型扫描电子显微镜对样品形貌进行表征。

2 结果与分析

2.1 交联处理对WSNR吸水性能的影响

(1)甲醛用量对WSNR吸水性能的影响如图1所示。从图1可以看出:随着单体交联剂甲醛用量的增加,WSNR-c的吸水率呈下降趋势,与没有添加交联剂甲醛的WSNR-n相比,吸水速率也有所减慢,吸水率有缓慢增大的趋势;在50℃的生理盐水中持续吸水时间也较长,没有发生脱落和破裂现象。

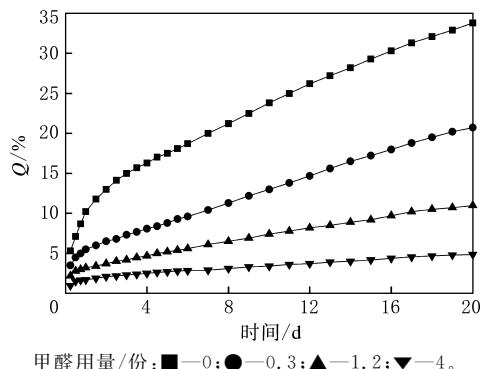
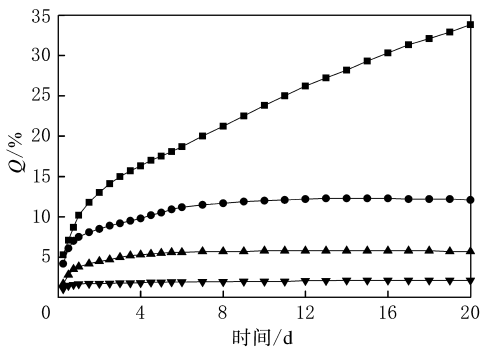


图1 甲醛用量对WSNR吸水性能的影响

作为吸水单体交联剂, 甲醛的加入会产生交联反应, 使聚丙烯酰胺分子链发生缠结, 并完成体型转化, 密实度增大。吸水膨胀橡胶由于引入亲水基团或亲水性物质, 与水接触时在吸水基团和渗透压的作用下, 水分子会通过表面吸附、毛细管作用及扩散等进入其网络内部, 能与橡胶中的亲水性基团或物质形成较强的化学结合力, 随着吸水时间的延长, 橡胶发生弹性形变逐渐膨胀, 而在吸水单体聚丙烯酰胺与甲醛产生交联反应的过程中, 酰胺中的有效吸水基团减少, 网络也变得致密, 水分子进入内部变得困难, 与吸水基团的键合能力减弱, 进而会导致吸水率下降。

(2) 硫黄用量对 WSNR 吸水性能的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出, WSNR-v 在生理盐水中的吸水率随着硫黄用量的增加而呈逐渐降低趋势, 7 d 后吸水基本达到饱和状态。硫黄用量的增加进而影响 WSNR 中的橡胶交联密度, 用量过多时, WSNR 内部的三维网络交联点会过于密集, 使水分进入体系内部变得困难, 导致吸水率下降。15 d 后吸水率稍有下降, 这是由于少量硫黄析出所致。

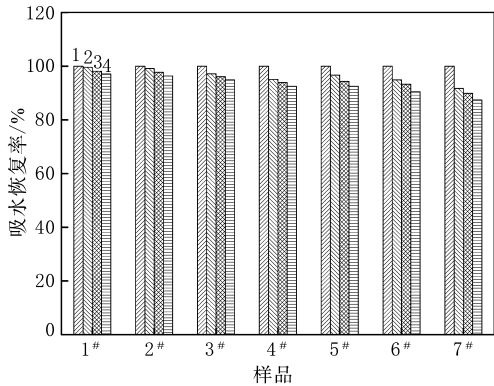


硫黄用量/份: ■—0; ●—0.15; ▲—0.25; ▼—1。

图 2 硫黄用量对 WSNR 吸水性能的影响

2.2 交联处理对 WSNR 重复吸水能力的影响

WSNR-n, WSNR-c 和 WSNR-v 的吸水恢复率如图 3 所示。从图 3 可以看出: WSNR-n 在生理盐水中的反复吸水能力较好, 吸水恢复率随着吸水次数的增加略有降低, 经历 4 次吸水后吸水情况变化很小, 其吸水恢复率都保持在 97% 以上; 经过交联处理的 WSNR-c 在 4 次脱水复原过程中, 吸水恢复率随着单体交联程度的提高而有所下降, 整体吸水恢复率在 92% 以上。而经过硫



1~4 为吸水次数。1#~7# 样品分别为 WSNR-n、WSNR-c(0.3 份甲醛)、WSNR-c(1.2 份甲醛)、WSNR-c(4 份甲醛)、WSNR-v(0.15 份硫黄)、WSNR-v(0.25 份硫黄)和 WSNR-v(1 份硫黄)。

图 3 WSNR-n, WSNR-c 和 WSNR-v 的吸水恢复率

化处理的 WSNR-v 在 4 次脱水再复原过程中的吸水恢复率随着硫化程度的加深而呈下降趋势, 总体吸水恢复率达到 87% 以上, 这是由于在相同时间内橡胶硫化交联程度不同造成水分子再次进入体系变得困难, 易在烘干过程中使橡胶交联密度提高所致。所制备的 WSNR-n, WSNR-c 和 WSNR-v 在生理盐水中的吸水、脱水干燥后再次复原过程中的吸水膨胀性能基本稳定, 且 WSNR-c 的吸水恢复情况优于 WSNR-v。

2.3 交联剂用量对 WSNR 物理性能的影响

交联剂用量对 WSNR 储能模量和损耗模量的影响如表 1 所示。

表 1 交联剂用量对 WSNR 储能模量和损耗模量的影响

交联剂用量/份	储能模量/kPa	损耗模量/kPa
甲醛		
0	29.43	2.06
0.3	63.08	5.71
1.2	93.69	7.42
4	228.90	11.76
硫黄		
0	29.43	2.06
0.15	45.29	3.91
0.25	70.23	6.25
1	265.05	10.62

从表 1 可以看出: 没有加入任何交联剂的 WSNR-n 的储能模量为 29.43 kPa; 随着甲醛用量的增大, WSNR 的储能模量逐渐增大, 在甲醛用量为 4 份时, 储能模量增大到 228.9 kPa; 随着

硫黄用量的提高,WSNR-v 的储能模量的变化也具有相同的趋势。这是由于当甲醛和硫黄用量增加时,交联密度逐渐提高,聚合物网络产生了不同程度的化学交联反应,影响聚合物链的弹性阻力,而橡胶的交联密度远高于聚丙烯酰胺,因此 WSNR-c 的储能模量没有 WSNR-v 高。

2.4 WSNR 的水状态分析

WSNR-n, WSNR-c 和 WSNR-v 在不同含水量下的 DSC 曲线如图 4 所示,水量分布情况如表 2 所示。

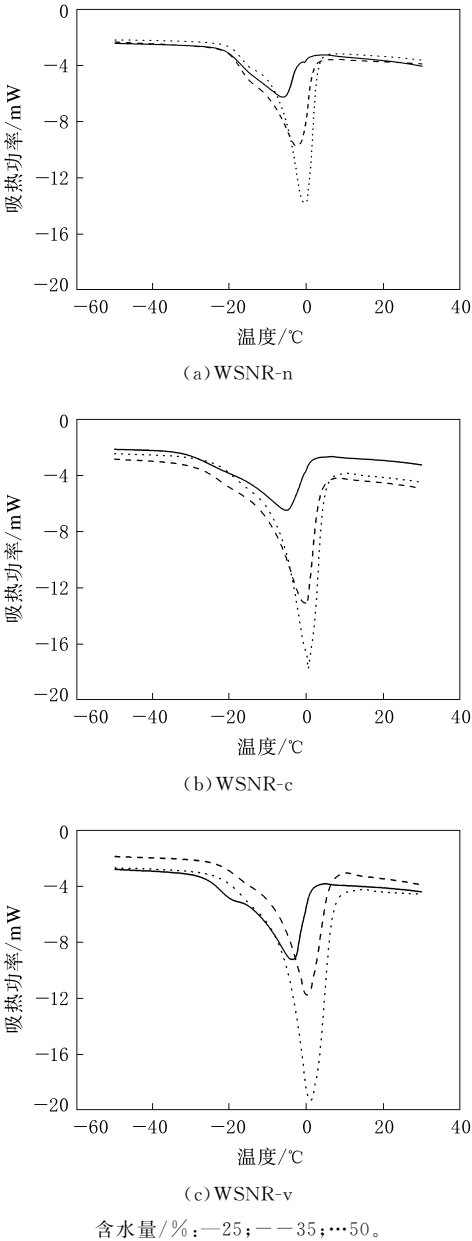


图4 WSNR-n, WSNR-c 和 WSNR-c 的 DSC 曲线

样 品	X _{TW}		
	25	35	50
WSNR-n			
X _{BW}	25	35	34.1
X _{FW}	0	0	15.9
WSNR-c			
X _{BW}	25	19.7	26.6
X _{FW}	0	15.3	23.4
WSNR-v			
X _{BW}	25	18.6	12.6
X _{FW}	0	16.4	37.4

研究表明,在吸水过程中,高分子体系网络中的水分子一般以自由水(FW)和束缚水(BW)的状态存在,其中束缚水分为束缚不冻结水(BNW)和束缚可冻结水(BFW)^[12-13],如图 5 所示。自由水由于其物理渗透作用进入高分子体系网络内部,在温度低于 0 °C 时结成冰,发生相转变;束缚可冻结水由于处于中间状态需要更低的温度才会发生冷冻结晶转变,而与吸水基团有强结合作用的束缚不冻结水不会发生明显的相转变过程。

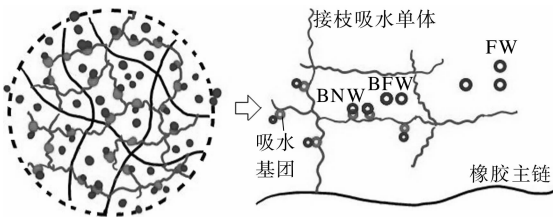


图5 吸水膨胀橡胶中水的状态示意

含水量为 25% 时, WSNR-n, WSNR-c 和 WSNR-v 在 0 °C 时均未出现吸热峰,而却在低于正常冰点的区间出现吸热峰,说明其水是以束缚水的形式存在。

含水量为 35% 时, WSNR-c 和 WSNR-v 在 -30~-1 和 0 °C 附近都出现吸热峰,说明水发生了相转变,试样中束缚水和自由水均存在。

含水量为 50% 时, 3 种试样在此温度区间附近也表现出同样的特性。

从表 2 可以看出,含水量为 25% 时只含有束缚水,而后随着含水量的增加体系中自由水的含量也增加。在含水量 35% 时, WSNR-n 中全部为束缚水,而 WSNR-c 和 WSNR-v 中开始出现自由水, 3 种样品束缚水含量顺序为 WSNR-n>WSNR-c>WSNR-v。所制备的 WSNR-n 中的有效

吸水基团为 $-\text{CONH}_2$ ，经过交联处理过的 WSNR-c 的有效吸水基团减少和结构发生改变，进而导致束缚水的含量降低，而 WSNR-v 由于橡胶发生交联，水分子进入体系内部变得困难，在水含量相同试样中束缚水减少，自由水增加^[14]。含水量为 50% 时，3 种样品束缚水含量顺序与含水量为 35% 时相同，WSNR-v 吸收束缚水的能力减弱，吸自由水的能力增大，表明橡胶交联对 WSR 吸水性能影响最大，其保水性能较差。

2.5 WSNR 的 TG 分析

WSNR-n, WSNR-c 和 WSNR-v 在生理盐水中吸水率约为 1 时的 TG 曲线如图 6 所示。

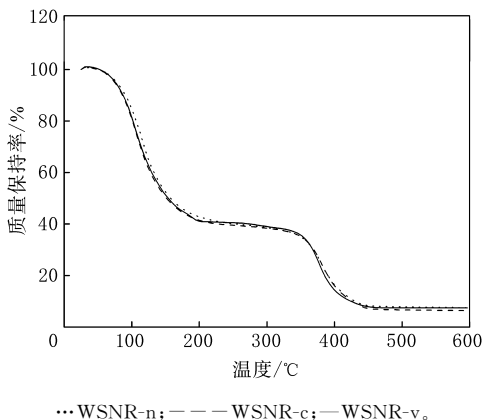


图 6 WSNR-n, WSNR-c 和 WSNR-v 的 TG 曲线

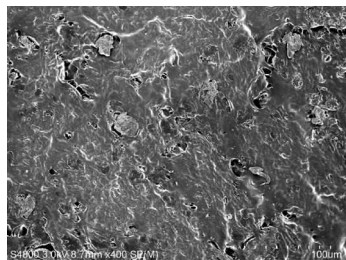
从图 6 可以看出，WSNR 的 TG 曲线较为平滑，质量损失主要有 2 个阶段。第 1 阶段发生在 80~140 °C 之间，主要为 WSNR 失水和小分子的过程，在 100 °C 左右质量损失最快，当水分完全失去后曲线保持平滑，达到失水平衡。在温度约 360~415 °C 之间为质量损失的第 2 阶段，主要为 NR 的热分解过程，最后得到不能分解的灰分残渣。

由图 6 还可以看出，在第 1 阶段中，WSNR-n, WSNR-c 和 WSNR-v 的失水起始温度分别为 83.2, 78.8 和 78.0 °C，而失水终止温度分别为 140.4, 134.7 和 132.1 °C，WSNR-n 的失水起始温度和失水终止温度均较高。这是由于处于相同吸水率时 WSNR-n 中束缚水的含量较高，随着温度的提高，体系先失去自由水、而后失去束缚水，因此其保水性能较优异。而在第 2 阶段中，WSNR-c 和 WSNR-v 的起始分解温度比 WSNR-n

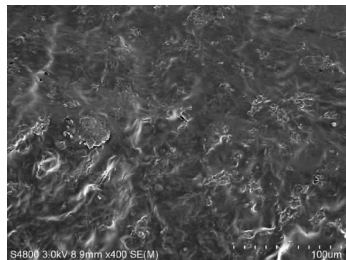
高，这是由于交联处理有效抑制了 NR 分子主链在高温下的运动能力，延缓了解析速率，热稳定性得到提高。

2.6 WSNR 的微观结构表征

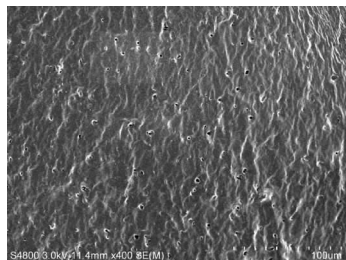
WSNR-n, WSNR-c 和 WSNR-v 断面的微观结构如图 7 所示。



(a) WSNR-n



(b) WSNR-c



(c) WSNR-v

图 7 WSNR-n, WSNR-c 和 WSNR-v 的微观结构

从图 7 可以看出，吸水膨胀后经过烘干复原的 3 种试样中，其表面都有孔洞形成，且 WSNR-c 和 WSNR-v 的致密程度增加，其孔洞也有所减小。由于在吸水 and 失水过程中水分汽化而流失，导致孔洞的形成^[15-16]，而经过交联处理后的 WSNR 产生不同程度的交联反应，导致体系网络致密，水分子不易进入体系内部，孔洞也相对减少。

3 结论

(1) WSNR 的吸水率随着吸水单体和 NR 交

联程度的提高而降低,吸水速率减慢,脱水复原过程中吸水恢复率有所下降。与 WSNR-v 相比, WSNR-c 有较好的长期吸水和重复吸水能力。

(2) WSNR 吸水过程中水是以束缚水的形式存在,随着 WSNR 交联程度的加深,其吸束缚水的能力减弱。

(3) WSNR 经过交联处理后储能模量增大、失水稳定性降低。

(4) 交联处理后使 WSNR 体系网络结构致密,孔洞减少。

参考文献:

- [1] Qi X, Liu M, Zhang F, et al. Synthesis and Properties of Poly (sodium acrylate-co-2-acryloylamino-2-methyl-1-propanesulfonic acid)/Attapulgit as a Salt-resistant Super Absorbent Composite[J]. Polymer Engineering & Science, 2009, 49(1): 182-188.
- [2] 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.
- [3] 刘岚, 向洁, 罗远芳, 等. 吸水膨胀橡胶的研究进展[J]. 分子通报, 2006(9): 23-29.
- [4] Choi S S, Ha S H. Influence of the Swelling Temperature and Acrylonitrile Content of NBR on the Water Swelling Behaviors of Silica-filled NBR Vulcanizates[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 15(2): 167-170.
- [5] 杨晓红, 廖双泉, 廖建和. 吸水膨胀橡胶研究进展[J]. 热带农业科学, 2003, 23(4): 73-77.
- [6] 魏娟明, 马涛, 汤达桢. 水中矿化度对复合吸水材料吸水膨胀的影响[J]. 应用化工, 2010, 39(1): 96-98.

- [7] Nakason C, Nakaramontri Y, Kaesaman A, et al. Synthesis and Characterization of Water Swellable Natural Rubber Vulcanizates[J]. European Polymer Journal, 2013, 49: 1098-1110.
- [8] 张建新, 刘艳娟, 边素洁. 缓膨高强度聚丙烯酰胺堵水颗粒的制备[J]. 精细石油化工, 2013, 30(2): 25-29.
- [9] 张文政, 黄毓礼, 孙芳, 等. 油田用吸水性树脂的合成与性能研究[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(1): 47-50.
- [10] Wang T, Gunasekaran S. State of Water in Chitosan-PVA Hydrogel[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(5): 3227-3232.
- [11] Ju H K, Kim S Y, Kim S J, et al. pH/Temperature-responsive Semi-IPN Hydrogels Composed of Alginate and Poly (N-isopropylacrylamide) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(5): 1128-1139.
- [12] 张书香, 李效玉, 夏宇正, 等. 聚氨酯类吸水膨胀橡胶中结合水的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(3): 1-3.
- [13] 吕佳, 胡巧玲, 沈家骢. 三维壳聚糖材料中水的状态与其性能的关系[J]. 高分子学报, 2006(8): 1019-1023.
- [14] 何佳, 苏智青, 黄光速, 等. DSC 研究高吸水树脂吸水性能与分子结构的关系[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(6): 867-872.
- [15] 马涛, 唐孝芬, 刘玉章, 等. 双组分互穿网络/蒙脱土复合吸水膨胀橡胶的制备及性能[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(2): 408-412.
- [16] Liu C, Ding J, Zhou L, et al. Mechanical Properties, Water-swelling Behavior, and Morphology of Water-swellable Rubber Prepared Using Crosslinked Sodium Polyacrylate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(2): 1489-1496.

收稿日期: 2015-03-01

Water Absorption of Crosslinked Water Swellable Natural Rubber

LIU Zhao, WANG Bo-xiang, LI Chao-qun, LIAO Shuang-quan

(Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: Water swellable natural rubber (WSNR) was prepared from natural rubber latex grafted with water absorbing monomer acrylic-amide. In this study, two types of WSNR were prepared. One was crosslinked by sulfur and the other one was crosslinked by using water absorbing monomer, formaldehyde. The effect of crosslinking method on the water absorption of WSNR was then investigated. The results showed that the swelling ratio and repeated water adsorption of WSNR decreased with increase of crosslinking degree, while the storage moduli were enhanced. It was found that, with the increase of crosslinking degree, the capacity of bound water absorption and water retention decreased, the network structure was more compact, and the number of pores was reduced.

Key words: water swellable natural rubber; water absorption; cross-linking; vulcanization