

吸水膨胀弹性体在不同介质中的溶胀行为*

张书香

(山东建材学院应化系 济南 250022)

陈勇 焦书科

(北京化工大学材料科学与工程学院 100029)

摘 要 研究了由共硫化法制得的三种吸水膨胀弹性体(WSE)在不同介质中的溶胀行为, 得出了溶胀速率方程和动力学参数, 确定了不同介质对平衡溶胀度(Q_e)的影响规律。

关键词 吸水膨胀弹性体, 平衡溶胀, 溶胀动力学参数

吸水膨胀弹性体(WSE)是70年代后期开发的一种新型功能高分子材料^[1], 其特性是在保持橡胶高弹性的同时赋予硫化胶以快速吸水 and 保水性能, 它可克服橡胶类材料因永久形变、蠕变和嵌接材料由固化收缩带来的密封不严、止水失效, 因而广泛用作地下、水中和建筑等工程的防水止漏材料^[2~5]。这种材料通常以化学法(亲水单体或低聚物对橡胶接枝或嵌断共聚)或共混法(吸水聚合物与橡胶共混)来制备, 但迄今的研究和产品均未解决吸水组分被水溶出、导致WSE的力学性能急剧下降的问题。本研究采用共硫化法成功地制得了基本无吸水组分溶出、反复吸水膨胀后性能基本不变的丁苯橡胶(1502)基WSE。本文报道由三种亲水组分(聚丙烯酸钠 PAANa、部分水解聚丙烯酰胺 PHPAM 和聚醚型聚氨酯 PEU)制得的丁苯橡胶(SBR)基WSE在不同介质(水、含盐水溶液等)中的溶胀动力学、平衡溶胀度(Q_e)及吸水溶胀与介质、亲水组分性质、溶胀条件等之间的关系。

1 实验部分

1.1 原料及规格

PAANa/SBR(PAANa-WSE)硫化胶片(I)配方(phr): SBR-1502, 80; 白炭黑 50; ZnO₂ 2; 增容剂 20; 硬脂酸(SA) 2; S 2; 促进剂(CZ) 1.7; PAANa 30。胶片用共硫化法制备, 硫化条件: 150℃ × 15min。胶片性能参数: 拉伸强度(MPa) 9.8, 伸长率(%) 520, Shore A 硬度 66, 平衡吸水率 120%, 吸水3个月后的质量损失率 0.8%。

PHPAM/SBR(PHPAM-WSE)硫化胶片(II)配方(phr): SBR-1502, 80; 交联剂 3; PHPAM 30; 其它配合剂。制备方法及硫化条件同PAANa-WSE体系, 胶片性能参数: 拉伸强度(MPa) 10.3, 伸长率(%) 480, Shore A 硬度 64, 平衡吸水率 152%, 吸水3个月质量损失率 0.62%。

PEU/SBR(PEU-WSE)硫化胶片(III)配方(phr): SBR-1502, 100; PEU 30; 共硫化剂 15; 其它配合剂、制备方法和硫化条件同PAANa-WSE体系。胶片性能参数: 拉伸强度

* 1998-02-24 收稿, 1998-04-20 修稿; 国家自然科学基金资助项目

(MPa)7.5, 伸长率(%)550, Shore A 硬度 60, 平衡吸水率 145%, 吸水 3 个月后质量损失率 0.1%.

1.2 含盐水溶液的配制

将一定量分析纯 NaCl 、 KCl 、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 CaCl_2 、 AlCl_3 分别用去离子水配成 0.01~0.8mol/L 的水溶液;水泥水是将 500g 波特兰水泥(400#)加 5000mL 水, 搅拌 2h 后, 静置过夜, 取上层溶液.

1.3 WSE 密度测定

用发丝将 3g 左右的 WSE 试样挂于天平一端, 称取质量 m_1 , 随后将发丝悬挂的试样全部浸入已知密度(ρ')的无水乙醇中, 再称其重量 m_2 , 按(1)式求得 WSE 试样的相对密度 ρ :

$$\rho = \rho' m_1 / m_1 - m_2 \quad (1)$$

1.4 溶胀实验和溶胀度(Q)测定

将 WSE 试样称重后, 浸入规定温度的水(或其它介质)中, 于恒温下浸泡溶胀一定时间(h)后取出称重(每次称重要用滤纸擦去 WSE 的表面液体), 立即放入已知重量的称量瓶中, 称重、按减重法由(2)式计算 WSE 的溶胀度 Q :

$$Q = (w_1/\rho_1 + w_2/\rho_2)/(w_2/\rho_2) \quad (2)$$

式中 w_1 和 w_2 分别为溶胀体内介质和试样的重量, ρ_1 和 ρ_2 分别为介质和溶胀前 WSE 的密度, Q_t 和 Q_e 分别为浸水后某一时刻和达到溶胀平衡时的溶胀度.

2 结果与讨论

2.1 溶胀动力学

将试样 II 浸入去离子水中, 于 25℃ 溶胀, 定时取样, 测 Q_t , 以 Q_t 对时间 t (h) 作图得图 1.

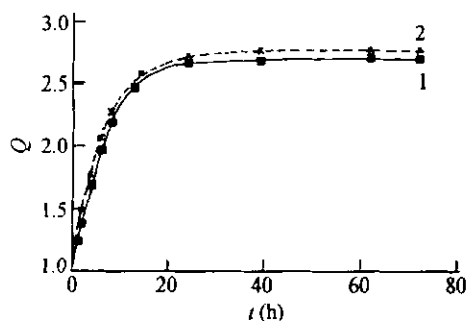


Fig. 1 Curve of Q_t as a function of time (h) (25℃)

Curve 1-experimental; Curve 2-simulation according to swelling rate constant (K)

由图 1 曲线 1 可看出, PHPAM 作亲水组分的 WSE, 在起始阶段, 溶胀度增长很快, 浸水 6h 后其体积约增大 1 倍, 12h 即可达到溶胀平衡($Q_e = 2.7$)显然它属于快速溶胀型 WSE. 假定其溶胀过程符合一级动力学方程, 即 $dQ/dt = K(Q_e - Q_0)$, 积分后可得:

$$\ln[(Q_e - Q_0)/(Q_e - Q_t)] = Kt \quad (3)$$

再以 $\ln[(Q_e - Q_0)/(Q_e - Q_t)]$ 对 t 作图, 通过线性回归, 可得直线 ($0 \sim 25\text{h}$), 从直线斜率求得溶胀速率常数 $K = 0.1915$, 将 K 值代入 (3) 式, 求得不同溶胀时间的 Q_t - t 曲线 (图 1 中的曲线 2), 将曲线 1 与曲线 2 对比, 可见二者拟合很好, 表明试样 II 的吸水膨胀过程为一级动力学化学吸附。

按上述相同的方法, 于不同温度 (25°C 、 50°C 、 75°C 、 100°C) 下在去离子水中对试样 II 进行溶胀实验, 求得相应温度的溶胀速率常数 K , 再依据 Arrhenius 方程 $K = A \exp(-E/RT)$, 求得试样 II 的水溶胀表观活化能 $E_a = 19.5 \text{ kJ/mol}$. 该 E_a 值较低, 表明水对 WSE 的溶胀为物理扩散过程。

试样 I 在去离子水中的溶胀行为, 除平衡溶胀 ($Q_e = 2.2$) 和溶胀速率常数 K 较低外, 其 Q_t - t 曲线与试样 II 基本相似。

2.2 WSE 交联密度对 Q_e 的影响

按试样 I 的配方仅改变交联剂 (S) 的用量, 采用文献方法 [6] 分别测定了它们在甲苯和去离子水中的 Q_e 值 (表 1)、和 Q_t - t 关系曲线 (图 2)。

Table 1 Q_e (in toluene) of sample vulcanized by different amount of S (crosslinking agent)

No. of sample	1 ^a	2 ^a [a]	3 ^a	4 ^a	5 ^a
Amount of S (Phr)	1.5	2.0	3.0	5.0	7.0
Q_e	2.904	2.768	2.478	2.248	2.083

a. $\bar{M}_c = 3.28 \times 10^{-3}$ and (degree of crosslinking) = 3.05 calculated from Flory equation

表 1 和图 2 的数据表明, 交联密度随 S 用量的增多而增大, 其 Q_e 值随之下降; 而 WSE (试样 I) 在水中的溶胀度 2 和溶胀速率在浸水初期 (例如在 4.5h) 却与交联密度无关; 随着浸水时间的延长其溶胀速率和 Q_t (直至 Q_e) 却随 WSE 交联密度的增大而显著降低, 在实验范围内它们溶胀度的差别最终达 0.6, 表现出网络结构对亲水组分的溶胀有限制作用。这种现象和表征 WSE 形态结构的亲水组分细分散于橡胶基体中的 TEM 照片是一致的 [7]。

2.3 亲水组分类别对 WSE 溶胀速率的影响

将试样 I、II、III 在相同条件下 (25°C) 浸入去离子水中, 分别测定它们的 Q_t - t 曲线, 得图 3。

亲水组分是赋予 WSE 吸水膨胀性能的关键组分, 因而亲水组分的类型必对 WSE 的吸水速率和 Q_e 产生重要影响, 图 3 的数据表明, 在到达 Q_e 前, 它们的溶胀速率差别很大, 其溶胀速率顺序为 $\text{PEU} > \text{PHPAM} > \text{PAANa}$; 但到达溶胀平衡时的 Q_e 值顺序却依次为 $\text{PHPAM} > \text{PEU} > \text{PAANa}$. 产生这一现象的内因显然是由于亲水组分性质和吸水机理不同所导致的, PAANa 在水中是离子性聚电解质, 其吸水驱动力来自渗透压差和离子的亲水性, 随着浸水时间的延长、压差和亲水性迅速降低; 而 PEU 是亲水段为聚醚 (聚氧乙烯) 段占 40% 的 PU , 其吸水驱动力是靠中性氧乙烯和 $-\text{NHCOO}-$ 单元上 N 和 O 与 H_2O 形成氢键的水合作用, 具有快速、饱和特性, 因此当氧乙烯单元的量足够大时 (这里聚醚的分子量为 1500), 遇水后可迅速达到溶胀平衡; 至于亲水组分为 PHPAM 的 WSE, 其吸水

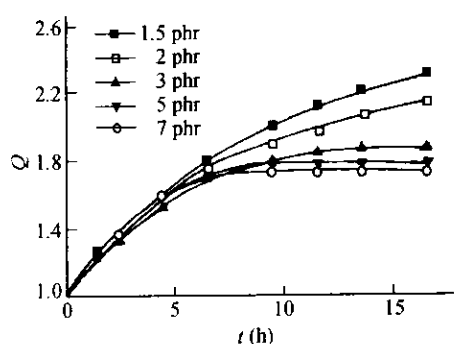


Fig. 2 Q_e - t relationship of WSE with different crosslinking degree

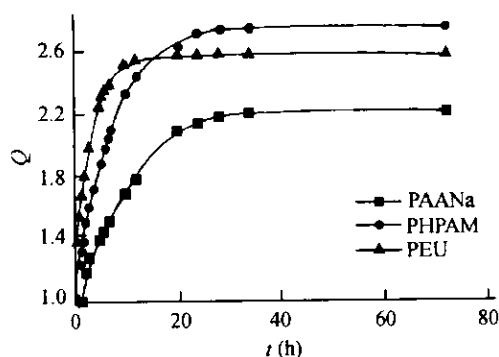


Fig. 3 Water swelling curve of WSE with different hydrophilic components

速率在前期介于二者之间,而达平衡时的 Q_e 值为最大,其原因是由于 PHPAM 是含离子性亲水基 ($-\text{COONa}$) 和中性水合基 ($-\text{CONH}_2$) 的结合体 (PHPAM 的水解度为 39mol%), 且两种吸水基具有加和性,从而使其兼具吸水速率快且 Q_e 高的特征。

2.4 含盐水溶液中离子性质对 WSE 溶胀的影响

2.4.1 水溶液 pH 的影响 将试样 I、II、III 分别浸入不同 pH 值 (pH 用 HCl 和 NaOH 来调节) 的水溶液中,逐个测定它们的 Q_e 和 pH 值,得到图 4 所示的 Q_e -pH 相关数据曲线。

由图 4 的数据可知,在实验的 pH 范围内,PEU-WSE 的 Q_e 值随 pH 的变化甚小,显然这与其亲水基团为电中性有关;而 PAANa-WSE 的 Q_e 值随 pH 值的变化很大,当 pH=1 和 13 时 Q_e 均远低于 PEU 和 PHPAM-WSE,只有当 pH=7 时,其 Q_e 值才接近 PEU-WSE,这一数据再次说明 WSE 的溶胀行为不仅与亲水组分的基团性质有关,而且还取决于离子基团的解离度(分子的伸展状态)。

2.4.2 含盐水溶液中的离子对 WSE 溶胀行为的影响 为了使 WSE 适用于不同的止水堵漏环境,有必要测定它们在不同水环境中的吸水溶胀行为。图 5 是试样 II 在不同电解质溶液(含盐水溶液)中的溶胀动力学曲线(Q_e - t)。

图 5 的数据表明,试样 II 在含水溶液中的溶胀速率和 Q_e 随无机盐离子的含量和价态的增大而急剧降低,其 Q_e 值由在蒸馏水中的 2.8 降至含盐水(3.5% NaCl)、水泥水(含 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 中的 1.73 和 1.55。这显然是由于 PHPAM 中存在的一 COONa 基的同离子效应所致。表明如果在盐水或海水中应用,PHPAM-WSE 只能作低膨胀率(体积膨胀率为 75%)弹性密封材料。

2.4.3 溶液中高价离子对 WSE 溶胀的影响(表 2) 表 2 的数据表明,(1) PEU-WSE 在低价和高价离子水溶液中的 Q_e 值均高于 PHPAM-WSE 在相应水溶液中的 Q_e 值;且其平衡溶胀度几乎不受离子(正、负)种类和离子电荷数的影响,显然这是由于其水合基团为电中性、水合作用为氢键性质所决定的,因而它可在任何水介质中作快速高膨胀度止水密封材料。

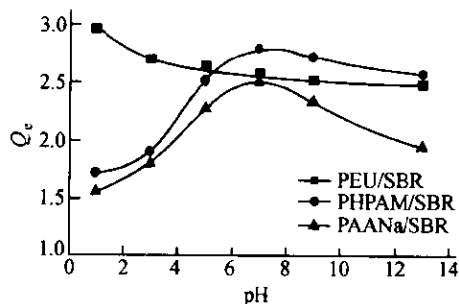


Fig. 4 Relationships between the Q_e and pH value of aqueous solution

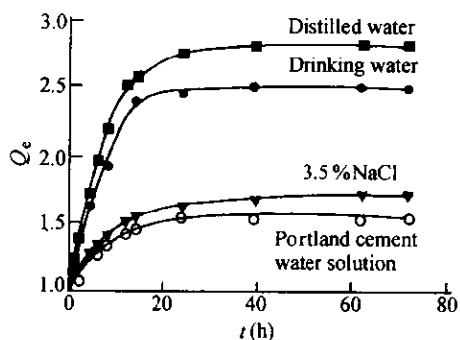


Fig. 5 Q_e - t curves of sample II in salt-containing aqueous solution

Table 2 Q_e value of sample II in aqueous solution with different charge number^a

Kinds of WSE	NH_4Cl	NaCl	KCl	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	CaCl_2	AlCl_3	Deionated H_2O
Q_e of PEU-WSE	2.702	2.655	2.63	2.62	2.68	2.68	2.69
Q_e of PHPAM-WSE	1.874	1.888	1.950	1.876	1.303	1.218	2.80

a. Concentration of electrolyte solution: 0.09mol/L

(2) PHPAM-WSE 在各种电解质溶液中的 Q_e 值只随正离子价态的升高而降低, 而与负离子的半径、价态无关. 由于亲水组分 PHPAM 中含有一 COONa 基 (或 PAANa 链段), 因而在含盐水溶液中自然会产生同离子效应使其 Q_e 值下降; 此外 COONa 或 PAANa 链段遇某些高价金属离子还会形成不溶性盐或络合物^[8], 使之变成高度交联的凝胶也是使其 Q_e 值大幅度下降的原因.

REFERENCES

- 1 Yamaji Isao. Polymer Digest, 1984, 36(10): 17~25
- 2 Bridgestone Corp. Japan patent, E02B, 174118, 1992-06-22
- 3 Shioken Hakushi. Japan patent, E02B, 292320, 1994-12-03
- 4 Yuji Yamamoto. US patent, C08j, 5011875, 1991-04-30
- 5 Applied Geology Corp. Polymer Digest, 1986, 38(2): 94~98
- 6 Gerard, Kraus. Rubber World, 1956, 135(67): 254~260
- 7 Zhang Shuxiang (张书香), Chen Yong (陈勇), Li Xiaoyu (李效玉), et al. Beijinghuagongdaxue Xuebao (北京化工大学学报), 1997, 24(4): 32~37
- 8 Shiro Nishi, Tadao Kotaka. Polymer J, 1989, 21(5): 393~402

SWELLING BEHAVIOR ON WATER SWELLING ELASTOMER IN DIFFERENT MEDIUM

ZHANG Shuxiang

(*Department of Applied Chemistry, Institute of Shandong Building Materials, Jinan 250022*)

CHEN Yong, JIAO Shuke

(*Institute of Materials Science & Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

Abstract The water swelling elastomer (WSE) is a new type of sealing materials for water's stopping, which was developed in the later of seventy's and used comprehensively in dams, undergrounds of building, tunnels, subways and so on. It was very important how to solve the problem that the hydrophilic component can be solved out from WSE in water. The results obtained in our former experiment showed that the problem could be solved successfully by covulcanizing method. The swelling behavior of three kinds of WSE in still water, toluene, and different salt solutions were studied. The results obtained in water showed that the swelling behavior of PHPAM-WSE, PAANa-WSE and PEU-WSE were all agreed with first order kinetic equation as $\ln[(Q_e - Q_0)/(Q_e - Q_1)] = K_1$ and the E_a value of PHPAM-WSE was 19.5kJ/mol. The Q_e decreased with increasing amount of crosslinking agent S during the swelling in toluene. The results from the effect of different kind of hydrophilic component on swelling behavior showed that the order of swelling speed was $PEU > PHPAM > PAANa$, while the swelling degree to reach Q_e was $PHPAM > PEU > PAANa$. The results gained from the effect of pH of solutions on the swelling behavior showed that the Q_e of PEU-WSE was affected lightly by pH, while the Q_e of PHPAM-WSE and PAANa-WSE were heavily influenced by pH. The effect of different metal ions on the swelling behavior were also studied and the results were that Q_e value was maximum in distilled water and minimum in Portland cement water solution, the PEU-WSE almost wasn't affected by cation's charge number while the Q_e of PHPAM-WSE was decreased dramatically with the increasing of cation's charge number.

Key words Water swelling elastomer, Equilibrium-swelling, Kinetic parameter of swelling