

辐射硫化法制备遇水膨胀橡胶及性能研究

宋伟强 胡为民 朱 军 赵惠东 杨明成 罗继泉

(河南省科学院同位素研究所 郑州 450052)

摘要 采用辐射硫化技术制备了氯丁/聚丙烯酸钠遇水膨胀橡胶,考察辐射剂量、组成等对遇水膨胀橡胶机械性能、膨胀性能的影响。遇水膨胀橡胶的吸水膨胀率及平衡膨胀率随辐射剂量增加而逐渐下降,随聚丙烯酸钠相对含量增加而上升;其机械性能在辐射剂量约 40kGy 时最佳,但随聚丙烯酸钠相对含量增加而下降。

关键词 遇水膨胀橡胶,辐射硫化,氯丁橡胶,聚丙烯酸钠

中图分类号 O631.2, O632.24, O632.51

遇水膨胀橡胶是基础工程变形缝、施工缝、水坝嵌缝及各种管道接头的理想防水止水密封材料,通过物理共混或化学接枝将亲水性物质引入橡胶,经热硫化或有机过氧化物硫化等制得^[1,2],而通过辐射硫化技术制备遇水膨胀橡胶还未见报道。辐射硫化不需要添加硫化剂及促进剂等,不用过氧化物,不会产生化学品残渣,安全卫生,可室温进行^[3,4]。

氯丁橡胶对辐射很敏感,受到高能辐射作用,同时发生交联与降解,但以交联反应为主^[3]。工作选用氯丁橡胶为研究对象,采用物理共混,经 γ 射线辐射硫化制备氯丁/聚丙烯酸钠遇水膨胀橡胶,探讨辐射剂量、组成对膨胀性能及机械性能的影响。

1 实验方法

1.1 原材料

氯丁橡胶 CR322,山西合成橡胶集团公司产品;交联型聚丙烯酸钠 PAAS,吸水倍率 >400 ,细度 >300 目,黄河水科院产品;聚环氧乙烷,化学纯,分子量 2000,郑州化学品供应站提供;辐射敏化剂 TAC,郑州电缆总厂提供;其它为通用橡胶配合剂。

1.2 试样制备

将氯丁橡胶与碳黑、氧化镁、辐射敏化剂等,在双辊机上混炼均匀,分多次交替加入聚丙烯酸钠和聚环氧乙烷进行混炼,然后用热压机压制,热压温度 90℃,先预热 3min 后合模,合模过程中边排气边逐渐加压到 15Mpa,保压 2min 后冷却。将试样裁成 40mm $\times$ 20mm $\times$ 1mm 样品,50℃烘干,用聚乙烯膜真空密封后, γ 射线辐射。剂量率 21kGy/h,源活度 6.7×10^{15} Bq。

1.3 性能测试

机械性能按相应国家标准测试;吸水膨胀性能以重量增加百分率表征,室温,蒸馏水中测试。计算公式为

$$\text{吸水膨胀率} = 100\% \times (\text{吸水后重量} - \text{吸水前重量}) / \text{吸水前重量}$$

2 结果和讨论

2.1 膨胀性能

橡胶分子链经 γ 射线辐射交联形成立体网络结构,吸水性树脂以分散相微区的形式分散

河南省科技攻关项目(991090232)资助

第一作者:宋伟强,男,1968年9月出生,1997年毕业于郑州大学,高分子材料专业,助理研究员,硕士

收稿日期:初稿 2001-04-16, 修回 2001-07-13

于橡胶相中。与水接触后,由于分子扩散、毛细管现象和表面吸附等物理作用,水分子向试样内部扩散。随着水被吸入导致体积膨胀,从而引起橡胶分子链交联网络变形。同时,交联网络本身固有的回弹力对膨胀过程有反作用。当水的内外渗透压差与网络的回弹力相当时,达到吸水平衡(即膨胀平衡)^[2]。因此,橡胶相交联程度的高低,不仅会影响吸水的动力学过程和自身浸润膨胀能力,同时也影响着橡胶对亲水性微区吸水膨胀的制约能力。

取 CR 与 PAAS 重量含量比为 4:3 的试样,辐射不同剂量,其吸水曲线见图 1。由图 1 可见,低辐射剂量、交联程度小时,样品吸水膨胀速率(过原点所作吸水曲线的斜率)和平衡膨胀率高;高辐射剂量、交联程度大时,交联网络抗形变能力增强,膨胀能力降低。这表明在制备遇水膨胀橡胶时,交联度(硫化度)不宜过大,以免遇水膨胀性能降低。

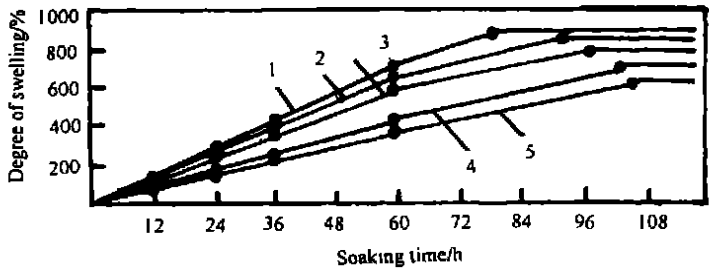


Fig. 1 Degree of swelling of sample with CR/PAAS 4:3 at different dose dose versus soaking time
1. 20kGy, 2. 40kGy, 3. 60kGy, 4. 80kGy, 5. 100kGy

从遇水膨胀橡胶吸水膨胀机理可知,除交联度外,吸水性树脂也是影响吸水膨胀性能的重要因素。取 CR 与 PAAS 重量含量比不同的样品,辐射相同剂量(40kGy)后各样品的吸水曲线见图 2。图 2 结果表明,PAAS 相对含量对吸水膨胀性能影响很大。PAAS 含量低时,膨胀速率和膨胀率低,达到膨胀平衡需要较长时间;PAAS 含量高时,膨胀速率及膨胀率也高,能够在较短时间内达到膨胀平衡。

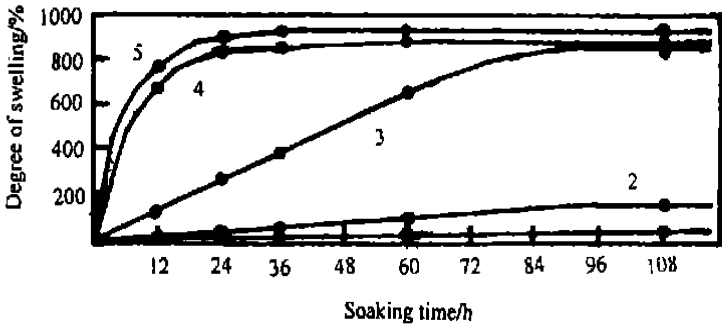


Fig. 2 Degree of swelling of samples with different composition at 40kGy versus soaking time
1. CR/PAAS4:1, 2. CR/PAAS4:2, 3. CR/PAAS4:3, 4. CR/PAAS4:4, 5. CR/PAAS4:5

对比图 1、图 2 可以看出,PAAS 含量改变对膨胀性能的影响比辐射剂量改变对其的影响明显。除平衡膨胀率和膨胀速率外,膨胀重现性也是一项重要性能。取 CR 与 PAAS 重量含

量比为 4:4 的样品,辐射剂量 40 kGy,做多次浸水试验,吸水曲线见图 3。由图 3 可见,第 1 次浸水与第 2 次浸水相比,膨胀率、速率及平衡膨胀率较高,第 2 次浸水与之相比膨胀率下降 5%左右。对比第 1 次浸水前后试样干重,发现浸水后试样干重下降约 5%,说明有部分吸水性树脂和水溶性环氧乙烷随水流失了。处于试样表面的这部分树脂由于没有被橡胶分子交联网络所包括,遇水后体积变化很大,部分会脱离试样表面而进入水中。第 3 次浸水曲线与第 2 次浸水曲线十分接近,膨胀性能虽有下降但不明显。经过多次浸水后,吸水曲线都与第 3 次浸水曲线基本重合,说明吸水性树脂不再析出,膨胀性能趋于稳定。在对膨胀性能要求不高时,PAAS 含量应尽量减小。

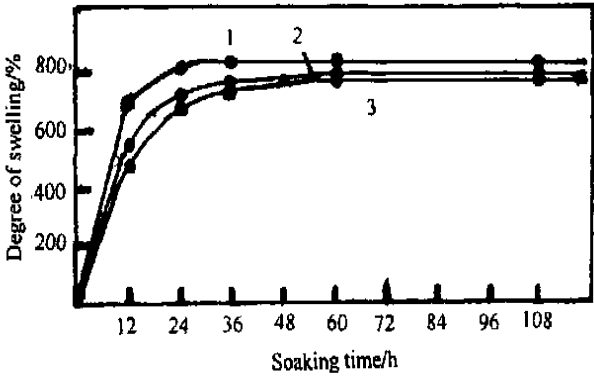


Fig.3 Degree of swelling of CR/PAAS4:4 at 40kGy versus soaking time
Cure 1 shows the first turn test and curve 2, 3 in ones' turn

2.2 机械性能

对遇水膨胀橡胶来说,机械性能与遇水膨胀性能同样重要。图 4—6 分别表示辐射剂量与拉伸强度、扯断伸长率、扯断永久变形之间的关系。由图 4、图 5 可见,拉伸强度、扯断伸长率随辐射剂量增大先上升后下降,在 40kGy 时达到最大值;在同一辐射剂量下,PAAS 相对含量较低的样品,其拉伸强度、扯断伸长率较高,而样品的扯断永久变形随辐射剂量增加而逐渐下降(见图 6)。CR 与 PAAS 重量含量比为 4:4、4:5 时,样品硬而脆,室温下无法做拉伸实验。

氯丁橡胶受 γ 射线辐射,同时发生交联与降解。在低剂量下,以交联反应为主,试样机械性能随辐射剂量增加而增强;在高剂量下,可能由于降解反应占优势机械性能下降。对氯丁橡胶/聚丙烯酸钠共混体系来说,适宜的辐射剂量是 40kGy,辐射剂量过高或过低,其机械性能都达不到最佳值。

影响遇水膨胀橡胶机械性能的因素比较多,除辐射剂量外,吸水性树脂含量、分散均匀程度及其粒径大小等也是影响机械性能的重要因素^[1,2]。PAAS 作为强极性高分子与氯丁橡胶相容性很差,将其混入橡胶中会明显降低机械性能。在相同制备工艺条件下,拉伸强度、扯断伸长率与 CR 与 PAAS 重量含量比的关系见图 7。图 7 表明,拉伸强度、扯断伸长率随 PAAS 相对含量增加而逐渐下降。

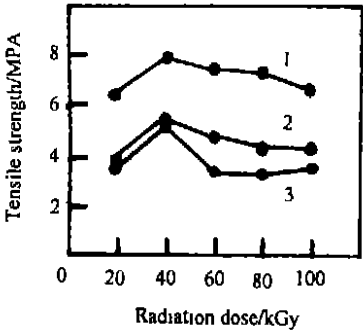


Fig. 4 The effect of dose on tensile strength of different sample
1. CR/PAAS4:1, 2. CR/PAAS4:2, 3. CR/PAAS4:3

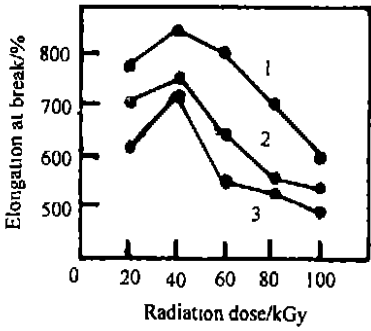


Fig. 5 Elongation at break of samples versus radiation dose
1. CR/PAAS4:1, 2. CR/PAAS4:2, 3. CR/PAAS4:3

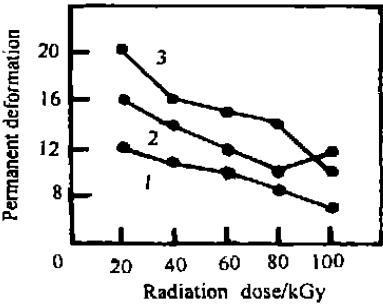


Fig. 6 Permanent deformation after break of samples versus radiation dose
1. CR/PAAS4:1, 2. CR/PAAS4:2, 3. CR/PAAS4:3

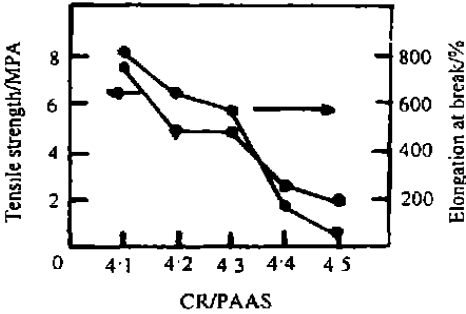


Fig. 7 The effect pf CR/PAAS on tensile strength and elongation at break at 40kGy

3 结论

通过对氯丁/聚丙烯酸钠遇水膨胀性能、机械性能及其影响因素的研究表明,适宜的辐射剂量约 40kGy ;遇水膨胀性能可以通过改变 PAAS 相对含量来调整,考虑到遇水膨胀橡胶的机械性能不能过低,CR322 与 PAAS 重量含量比不宜低于 4:3。

参 考 文 献

- 1 潘美,郝明芝,张玉玲等. 橡胶工业, 1997, **44**(6):369—373
PAN M, HAO M Z, ZHANG Y L *et al.* Rub Ind, 1997, **44**(6):369—373
- 2 林莲贞,杨治中,林果等. 橡胶工业, 1991, **38**:132—137
LIN L Z, YANG Z Z, LIN G *et al.* Rub Ind, 1991, **38**:132—137
- 3 许云书,孙颖,傅依备. 合成橡胶工业, 1996, **19**(4):210—215
XU Y S, SUN Y, FU Y B. Syn Rub Ind, 1996, **19**(4):210—215

4 许云书. 合成橡胶工业, 1997, **20**(5): 318—320
XU Y S. Syn Rub Ind, 1997, **20**(5): 318—320

STUDY ON PREPARATION OF CR/PAAS WATER—SWELLABLE
RUBBER BY RADIATION VULCANIZATION

SONG Weiqiang HU Weimin ZHU Jun ZHAO Huidong YANG Mingcheng LUO Jiquan
(*Isotope Institute of Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450052*)

ABSTRACT A new radiation vulcanization process of water - swellable rubber comprised of a chloroprene rubber and crosslinked polyacrylate, has been performed by radiation vulcanization. The results indicate that the water—swellable rubber vulcanized at 40kGy with the weight proportion of the chloroprene rubber to the polyacrylate sodium 4:3 has the best comprehensive properties.

KEYWORDS Water—swellable rubber, γ Ray radiation vulcanization, Chloroprene rubber, Cross—linked polyacrylate sodium

CLC O631.2, O632.24, O632.51