

双组分互穿网络/蒙脱土复合 吸水橡胶的制备及性能

马涛¹, 唐孝芬², 刘玉章², 魏发林², 汤达祯¹

(1. 中国地质大学(北京)能源学院, 2. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要 通过乳液聚合制备了双组分互穿网络/蒙脱土复合吸水橡胶, 采用透射电镜、扫描电镜对所制备样品进行了表征, 并考察了样品的吸水性能及吸水后的力学性能. 结果表明, 所制备的吸水橡胶中橡胶相与树脂相高度分散互穿, 吸水后材料表面未观察到相分离现象; 蒙脱土片层结构分散在材料中, 增加了材料的强度. 吸水过程缓慢, 前期吸水倍率与时间呈线性递增, 在 40 d 达到吸水平衡; 温度越高, 吸水倍率越大. 样品吸水倍率为 6.5 时, 弹性模量达到 40000 Pa 以上, 黏性模量为 1000 Pa; 样品吸水倍率为 25.8 时受压破裂应变为 80% 左右.

关键词 吸水橡胶; 互穿网络; 吸水倍率; 力学性能

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)02-0408-05

目前我国的大部分陆上油田已处于开发的中后期, 储层中的大孔道对水驱效果影响很大, 常规的调剖体系或者只能在近井地带起作用, 或者能够进入地层深部但不能形成有效封堵. 吸水橡胶^[1]能够在一定时间内吸水膨胀, 并有充足的时间进入地层深部, 且吸水后材料的强度满足封堵地层大孔道的要求. 其制备主要有物理共混和化学接枝改性两种方法^[2~7]. 用物理共混方法得到的吸水橡胶由于其均匀程度有限, 且吸水材料是以较大的颗粒分散在橡胶相中的, 吸水后易发生相分离现象; 用化学接枝改性方法得到的吸水橡胶质地均匀, 但吸水倍率太低^[8], 不能满足油田调剖的要求. 乳液聚合法制备吸水橡胶可以使橡胶分子与吸水树脂分子充分共混, 达到两相互穿插的程度, 既不会发生相分离又具有较高的吸水倍率. 在文献[9]的基础上, 本文将蒙脱土经过水化剥离均匀分散在反应体系中, 通过乳液聚合及硫化工艺制备了具有互穿结构的复合吸水橡胶, 并进行了表征和性能评价.

1 实验部分

1.1 试剂

丙烯酸, A. R. 级, 北京化学试剂公司; 丙烯酰胺, A. R. 级, 北京化学试剂公司; *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺, A. R. 级, 北京化学试剂公司; 过硫酸铵, A. R. 级, 北京化学试剂公司; 亚硫酸钠, A. R. 级, 北京化学试剂公司; 天然胶乳, 工业品, 海南天骄配送公司提供; 蒙脱土, 工业品, 购于河北任丘.

1.2 试样制备

将单体(15 g)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺、过硫酸铵和亚硫酸钠均匀溶解在蒸馏水中, 加入 6.5 g 蒙脱土使其完全水化剥离分散在反应体系中, 最后加入 30 g 天然胶乳, 在氮气保护下, 于 60 °C 反应 4~5 h, 得到中间体. 将中间体干燥、粉碎、硫化得到双组分互穿网络吸水橡胶. 硫化配方: 胶 100 g, ZnO 5 g, 硬脂酸 1 g, 防老化剂 RD 1.5 g, 促进剂 CZ 1.2 g, 硫磺 2.5 g; 硫化温度 143 °C, 时间 10 min.

1.3 表征

用荷兰 FEI 公司 XL-30 场发射环境扫描电镜观察样品吸水前后的外在形貌. 用英国 Leo 公司 LEO-435PV 扫描电镜观察吸水样品经液氮冷冻、抽真空干燥后的骨架形貌. 用日本日立公司生产的 H-800

收稿日期: 2008-05-12.

基金项目: 国家“八六三”计划(批准号: 2006AA062227)资助.

联系人简介: 汤达祯, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事油田化学及功能材料的研究. E-mail: tang@cugb.edu.cn

型电子透射显微镜观察样品的微观形态结构, 样品经过四氧化钬染色, 加速电压 200 kV.

1.4 吸水倍率测定

将样品浸泡在模拟盐水(1000 mg/L NaCl, 100 mg/L CaCl₂)中, 在一定温度下放置一定时间, 测量吸水前后的质量, 吸水倍率(Q)按下式计算:

$$Q = (m_1 - m_0) / m_0$$

式中, m_1 为吸水后试样的质量(g); m_0 为吸水前试样的质量(g).

1.5 力学性能

应用 HAAKE 公司 RS600 流变仪, 选用带网格的平行板(动、静板面上有排列成正方网格的凸点, 可以消除面上滑移现象)测量头 PP20 在 CS 模式下进行测量. 频率扫描, 10 Pa, 0.1 ~ 1.0 Hz; 时间扫描, 10 Pa, 0.5 Hz. 样品准备: 将 1 mm 厚吸水橡胶样品薄片放在蒸馏水中, 在 80 °C 条件下使其吸水倍率达到 6.5.

采用万能材料试验机 Instron 1122 进行压缩应力应变试验, 样品吸水倍率 25.8, 样品规格为 10 mm × 10 mm × 6 mm.

2 结果与讨论

2.1 微观结构表征

图 1 为双组分互穿网络/蒙脱土复合吸水橡胶材料的透射电镜照片, 图中灰暗色部分为橡胶相(经过钬染色), 明亮部分为树脂相. 由图 1(A)可以明显看出, 橡胶相与树脂相互穿插, 二者互为分散相和连续相; 图 1(B)进一步表明二者间没有明显的相界面, 从此相到彼相是一个渐进过渡的过程, 相界面模糊, 说明相间结合性好, 灰白渐进区域为二者混合区, 表明存在界面网络互穿. 蒙脱土主要以剥离、插层结构并存的方式分散在橡胶相及两相结合处, 图 1(B)可以清楚看到两条灰黑色条带中的蒙脱土片层结构.

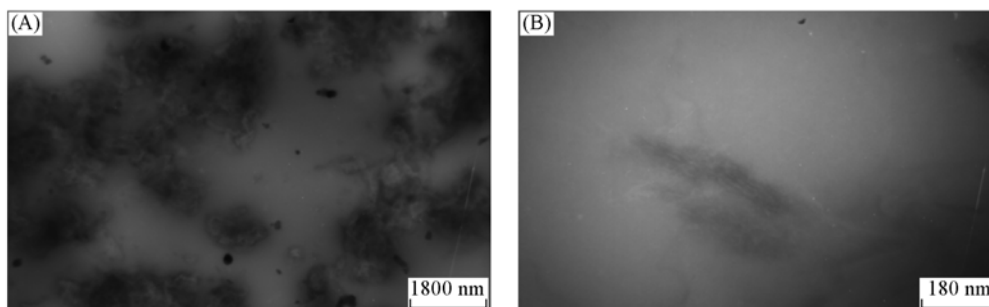


Fig. 1 TEM images of water absorption rubber with binary interpenetrating networks and montmorillonite

(A) 10000 ×; (B) 100000 ×.

利用环境扫描电镜(ESEM)对样品吸水前后结构进行了表征, 图 2 为双组分互穿网络/蒙脱土复合吸水橡胶样品吸水前后经冷冻后拗断处的环境扫描电镜照片. 从图 2(A)可以看出, 样品断面处比较光滑, 没有明显的相分离及蒙脱土剥落的痕迹, 这是因为, 橡胶分子网络与吸水树脂网络已经互相穿插渗透形成一体, 蒙脱土已经剥离成纳米尺寸分散在材料中; 吸水后的样品[图 2(B)]质地均匀, 样品中吸水材料网络与橡胶骨架网络完全融为一体, 吸水后没有观察到相分离现象, 这一点与物理共混法制备的吸水橡胶完全不同.

样品吸水过程主要是树脂分子吸水膨胀, 由于其与橡胶分子互穿缠绕, 因此橡胶分子构象受到影响, 将从弯曲缠绕状态趋向于伸展状态, 分子间距离扩大, 在外观上表现为样品体积吸水膨胀. 图 3 为样品吸水后经冷冻、干燥后的形貌. 从图 3 可以看出, 干燥后的样品骨架呈立体网状结构, 孔洞均匀, 整体外观体积与失水前相同. 这是因为: 由于橡胶相与树脂相是互相穿插的, 在吸水膨胀过程中, 橡胶分子链的相互缠绕现象已经减弱, 分子链已经从卷曲状态趋向于更加伸直状态, 当吸水后的样品被冷冻后, 相互穿插的分子结构被冻结. 在低温真空干燥过程中, 样品中的水分逐渐气化流失, 由于

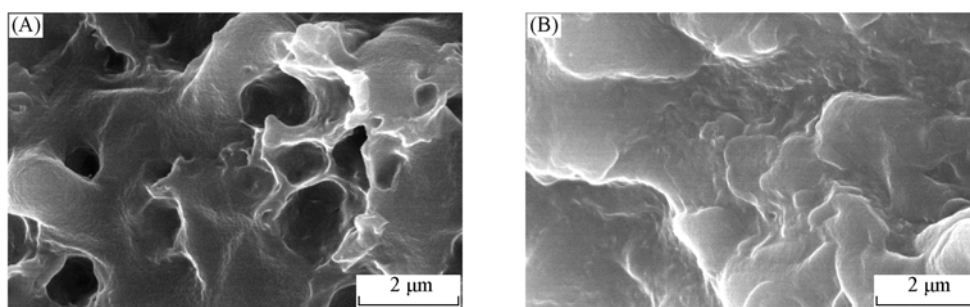


Fig. 2 ESEM images of the sample before (A) and after (B) absorbed water

样品在低温下结构已被冻结, 因此整个样品并未因水分子的流失而发生体积缩小现象。

孔洞的形成可能主要是由于水分子气化流失, 产生空间, 但骨架已经被固定, 因此在样品内部受力不均的地方出现裂痕并逐渐收缩靠拢于受力更大的一方, 形成骨架的“线条”; 由于样品是在乳液中聚合的, 各组分高度分散, 分子互穿均匀, 因此所形成的孔洞相对均匀, 这也可以间接证实样品的结构是均匀的、互穿的, 否则会出现严重的相分离现象, 实际上在图 3 中观察不到相分离现象。

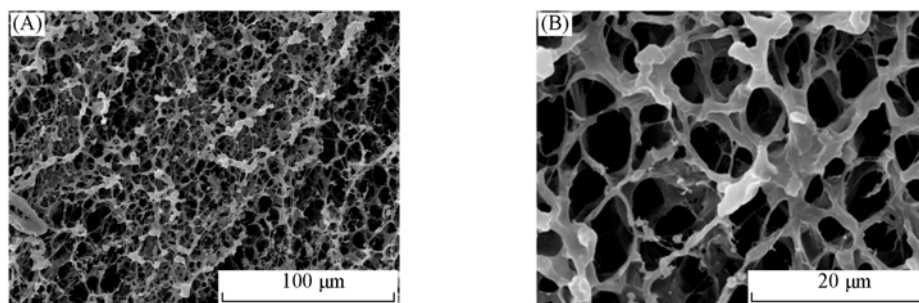


Fig. 3 SEM images of after cooling (A) and dring (B) of sample

2.2 吸水性能

吸水性能是双组分互穿网络/蒙脱土复合吸水橡胶的最重要性能指标, 图 4 和图 5 分别为测得的吸水倍率-时间曲线和吸水倍率-温度曲线。

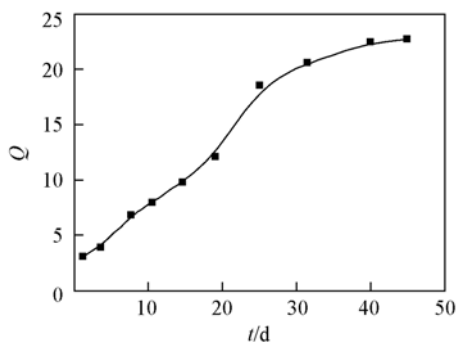


Fig. 4 Curve of Q with time

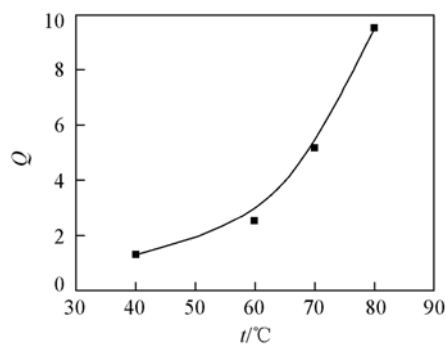


Fig. 5 Curve of Q with temperature

从图 4 可以看出, 随着时间的增长吸水倍率逐渐增加, 在 25 d 内基本呈线性增长, 25 d 后增长趋于缓慢, 40 d 后基本保持稳定. 由 Flory-Huggins 公式可知, 样品吸水的主要动力是分子链上亲水基团 (如羧基、羟基、酰胺基) 的亲水作用以及样品与水界面之间的渗透压作用提供的. 吸水过程受样品交联分子链的约束和制约, 因此渗透压平衡过程是一个缓慢的过程; 同时吸水能力受样品中分子链上亲水基团种类的影响. 通常亲水基团的吸水能力大小为 $-\text{SO}_3\text{H} > -\text{COOH} > -\text{CONH}_2 > -\text{OH}$. 在样品所处的水环境中, 分子链上的酰氨基会发生水解, 生成亲水能力更强的羧基, 因此吸水倍率不断升高。

由图 5 可见, 在相同时间内, 随着考察温度的增加, 吸水倍率增加, 且温度越高吸水倍率增加幅度越大. 这可能是由于温度越高酰氨基的水解速率越大, 导致样品吸水倍率增加; 同时, 高温为样品

中分子链的构象转变提供了更多的能量, 在渗透压作用下, 使分子链间的物理纠缠在一定程度上得到缓解, 减少了对样品吸水膨胀的束缚.

2.3 力学性能

吸水橡胶吸水后的强度对使用效果有很大影响, 因此有必要对吸水后样品的力学性能进行研究. 频率扫描是在固定的应力(通常小于临界应力)作用下, 测量材料的储能模量 G' 和耗能模量 G'' 随振荡频率的变化. 该方法能够在不破坏样品结构的情况下对黏弹性材料提供一种指纹信息, 获得与样品的弹性和黏性行为有关的直接信息. 图 6 和图 7 为 RS600 流变仪测得样品的弹性模量和黏性模量的结果. 由图 6 和图 7 可以看出, 吸水后的样品以弹性为主, 黏性为辅, 二者相差一个数量级以上, 随测量时间的延长, G' 和 G'' 基本无变化.

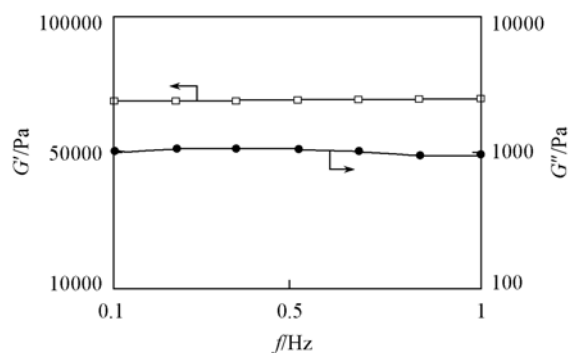


Fig. 6 Curves of G' & G'' with frequency

图 8 是样品 1#, 2#, 3# 的压缩实验结果, 3 个平行样的实验结果基本一致. 其受压破裂时的应变分别为 79.6%, 80.0% 和 78.3%, 破裂应力分别为 0.631, 0.812 和 0.703 MPa. 从测量结果可以看出样品具有较好的压缩性, 可以承受一定的压力.

综上所述, 通过乳液聚合制备的双组分互穿网络/蒙脱土复合吸水橡胶, 橡胶相与树脂相高度分散互穿, 蒙脱土以片层结构分散在材料中, 增加了材料的强度; 所制备的吸水橡胶中吸水过程缓慢, 前期吸水倍率与时间呈线性递增, 吸水后材料表面未观察到相分离现象, 温度越高, 吸水倍率越大. 样品吸水倍率为 6.5 时, 弹性模量达到 40000 Pa 以上; 样品吸水倍率为 25.8 时, 受压破裂应变为 80% 左右, 破裂应力 0.6 ~ 0.8 MPa.

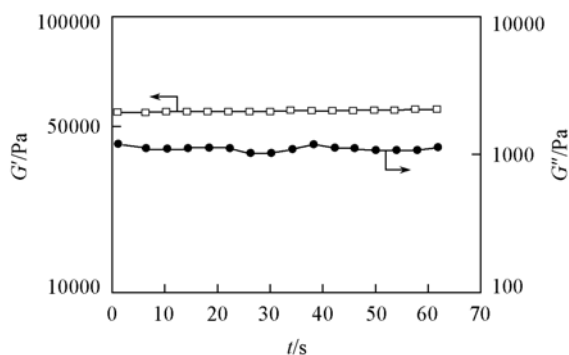


Fig. 7 Curves of G' & G'' with time

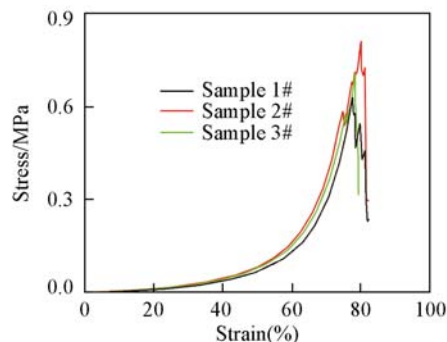


Fig. 8 Curves of stress with strain of the samples

参 考 文 献

- [1] XIAO Jian-Bin(肖建斌), WANG Yong-Xiang(王永祥). Journal of Qingdao University of Science and Technology(青岛科技大学学报)[J], 2004, 25(6): 507—509
- [2] LIU Lan(刘岚), XIANG Jie(向洁), LUO Yuan-Fang(罗远方), et al. Chinese Polymer Bulletin(高分子通报)[J], 2006, 9: 23—29
- [3] Vondracek P., Lopour P., Sulc J. Rubbers Swellable with Water and Aqueous and the Method for Producing the Same, US 5384370 [P], 1995
- [4] Cameron G. G., Qureshi M. Y. Makromol. Chem. [J], 1986, 187(12): 2763—2774
- [5] Cameron G. G., Sarmouk K. Makromol. Chem. [J], 1990, 191(1): 17—23
- [6] Haddadiall V., Burford R. P., Garnett J. L. Radiat. Phys. Chem. [J], 1995, 45: 191—198
- [7] Haddadiall V., Burford R. P., Garnett J. L. Radiat. Phys. Chem. [J], 1996, 47: 907—912
- [8] HU Wei-Min(胡为民), SONG Wei-Qiang(宋伟强), LIU Ke-Bo(刘克波), et al. Special Purpose Rubber Products(特种橡胶制品)[J], 2002, 23(1): 42—44
- [9] Abbasi F., Mirzadeh H., Katbab A. A. J. Appl. Polym. Sci. [J], 2002, 85(9): 1825—1831

Preparation and Performance of Water Absorption Rubber with Binary Interpenetrating Networks and Montmorillonite

MA Tao¹, TANG Xiao-Fen², LIU Yu-Zhang², WEI Fa-Lin², TANG Da-Zhen^{1*}

(1. Energy College, China University of Geosciences,

2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China)

Abstract The water absorption rubber with interpenetrating networks and montmorillonite was prepared with emulsion polymerization. The sample was characterized *via* TEM, ESEM and SEM. Its water absorption performance and mechanical performance after water absorption were examined. The results indicate that the rubber phase and resin phase are excellent decentralized and interpenetrated in prepared water absorption rubber. There is no phase separation phenomenon in the surface of sample after water absorption. The peeled montmorillonite sheet layers are dispersed in materials and increase material strength. The water absorption process is slow, the absorption rate and time assume linear increase by degrees during water absorption prophase. Under the investigation condition, it cost 40 d to reach the water absorption balance. As the temperature increased, the absorption rate increased gently. The modulus of elasticity (G') is more than 40000 Pa, and the modulus of viscosity (G'') is about 1000 Pa when the absorption rate is 6.4. The strain of sample with 25.8 absorption rate is around 80% when the sample is crushed.

Keywords Water absorption rubber; Interpenetrating network; Absorption rate; Mechanical performance
(Ed.: D, Z)

欢迎订阅《Chemical Research in Chinese Universities》

《Chemical Research in Chinese Universities》(《高等学校化学研究》, 英文版, 双月刊)是中华人民共和国教育部委托吉林大学主办的化学学科综合性学术刊物, 1984年创刊。本刊以研究论文、研究快报、研究简报和综合评述等栏目集中报道我国高等院校和中国科学院各研究所在化学学科及其交叉学科、新兴学科、边缘学科等领域所开展的基础研究、应用研究和重大开发研究所取得的最新成果。

本刊由中华人民共和国教育部从全国重点高等院校和中国科学院聘请81位学术造诣精湛的化学家组成学术阵容强大的编委会, 由著名理论化学家唐敖庆院士任名誉主编, 著名高分子化学家周其凤院士任主编。

本刊以“新、快、高”(即选题内容新, 文章发表速度快和学术水平及编辑出版质量高)为办刊特色, 刊载国家自然科学基金、攀登计划、“八六三”和“九七三”计划资助项目及其它科学基金资助项目成果文章达90%以上。从1992年起先后被美国科技信息研究所(ISI)的数据库和《SCI Expanded》、《SCI Search》、《Research Alert》、《Chemistry Citation Index》等检索刊物所收录, 从1999年起被《Current Contents/Physical, Chemical & Earth Science》收录, 据美国科技信息研究所期刊引证报告(JCR)公布的文献计量学数据, 本刊影响因子2001年为0.223, 2002年为0.229, 2003年为0.370, 2004年为0.538, 2005年为0.411, 2006年为0.363, 2007年为0.392。刊文长期被《中国化学化工文摘》、美国《化学文摘》(C.A.)、美国《EI, Compendex》、俄罗斯《文摘杂志》(P. Ж.)和日本《科技文献速报》等中外著名检索刊物和文献数据库摘引和收录。

本刊1992年荣获国家教委直属高校优秀科技期刊奖, 1997年荣获国家教委系统优秀科技期刊二等奖, 1999年荣获国家教育部全国高等学校自然科学学报及教育部优秀科技期刊一等奖(等同于教育部科技进步一等奖), 2004年荣获全国高校优秀科技期刊二等奖, 2006年荣获首届中国高校精品科技期刊称号。

《Chemical Research in Chinese Universities》于2004年由季刊扩为双月刊, 16开本(A4), 每期128页, 采用微机排版, 激光照排, 铜版纸印刷, 装帧质量高。国内定价30元/期(180元/年), 国内外公开发行, 国际刊号ISSN 1005-9040, 国内刊号CN 22-1183/O6, 邮发代号12-170。国内读者可在当地邮局订阅, 国外读者可通过中国国际图书贸易总公司(国外发行代号: 1533BM)订阅。补订者可与本刊编辑部联系。

通讯地址: 长春市吉林大学前卫校区北区《高等学校化学学报》编辑部(邮政编码: 130021); 电话: 0431-88499216, 88499867, 88499870; 传真: 0431-88925344; E-mail: cjcu@jlu.edu.cn; http://www.cjcu.jlu.edu.cn