

橡胶基多效协同自修复防水复合材料的研究

宗 泽¹, 赵 丹^{1*}, 董延茂², 傅星宇¹, 汤晓蕾², 杨雨杰¹, 李志立¹, 丁 聪¹, 邵正洋³,
李忠人⁴, 袁 妍², 祝妍华⁵

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 苏州科技大学化学生物与材料工程学院, 苏州 215009;
3. 苏州市月星建筑防水材料有限公司, 苏州 215232; 4. 江苏凯伦建材股份有限公司, 苏州 215232;
5. 苏州高新区(虎丘区)环境监察大队, 苏州 215151)

摘要:制备了环氧树脂改性高吸水纤维, 随后将改性纤维与天然橡胶通过混、流延、压延、硫化等工艺制备了环境友好型三层复合自修复防水材料, 通过 SEM、FT-IR、TY-8000 万能材料试验机、BTS-001 电动不透水仪等考察了自修复防水材料的微观结构、机械性能、抗氧化性能、自修复性能及防渗透性能等。结果表明, 高吸水纤维有助于提高其拉伸强度, 最大拉伸强度为 1.83MPa, 断裂伸长率达到 700% 以上。防水材料完全切断, 自修复 24h 后, 其切口部分无可见痕迹, 裂口完全愈合, 且 24h 内无水滴渗漏。自修复 48h 后拉伸强度可达原始材料的 2.36 倍, 断裂伸长率达到 80% 左右。

关键词:多效协同; 自修复; 防水; 橡胶

传统防水材料如沥青、聚氨酯、橡胶等为了追求高强度及弹性^[1], 通常是由不可逆的共价键构筑而成的, 生命周期短、渗透率高^[2~4]。自修复橡胶通常是基于可逆非共价键交联形成的超分子弹性体, 其中可逆非共价键包括氢键、金属配位键、离子键、 π - π 络合等, 这些键具有动态可逆断裂重组的特性, 可以赋予橡胶自修复的功能。然而这些键的键能低于共价键, 使得自修复橡胶的力学性能较差, 难以满足实际应用要求。为了解决这一问题, 研究者们将可逆网络和不可逆网络集成在同一聚合物中, 制备高韧性自修复双重网络橡胶, 其中可逆氢键网络同时具备能量耗散和自修复的功能, 而不可逆共价键网络确保材料具有良好的力学性能。

在橡胶中引入动态键可以构建可逆橡胶网络^[5]。可逆键包括动态共价键, 如 Diels-Alder 键^[6]、二硫键^[7]、席夫碱键^[8] 和非共价键^[9], 通过分子间相互作用、扩散, 形成交联点, 由点及面, 在一定条件下发生界面自修复, 可实现损伤自修复^[10]。Xu 等^[11] 在天然橡胶中实现了甲基丙烯酸和过量氧化锌的原位反应, 通过构建可逆离子超分子混合网络获得自修复天然橡胶。这类自修复材料可在空气和水的作用下通过交联、氢键、膨胀^[12~14] 等作用自修复, 渗透率低、生命周期长。

本文制备了环氧树脂改性高吸水纤维, 随后将改性纤维与天然橡胶通过混、流延、压延、硫化等工艺制备了环境友好型三层复合自修复防水材料, 构建氢键与可逆网络结构协同作用于自修复、防水。研究添加剂对自修复、抗老化、不透水等性能研究的影响, 拓宽自修复防水材料在桥梁、路面、建筑等领域的应用。

1 实验部分

1.1 实验药品

天然橡胶(宜兴市银诚化工有限公司)、过氧化二异丙苯(DCP, AR, 上海埃彼化学试剂有限公司)、环

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.01.005

收稿:2019-01-25;修回:2019-10-08;

基金项目:苏州市重点产业技术创新(前瞻性应用研究)项目(SYG201744), 江苏省建设系统科技项目(2017ZD238), 苏州区域水质提升与水生态安全保障技术及综合示范项目(2017ZX07205);

作者简介:宗泽(1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事高分子自修复材料的研究;

* 通讯联系人:赵丹, E-mail: danny1972820@163.com.

氧树脂(南通星辰合成材料有限公司)、氧化镁(MgO,AR,成都市料龙化工试剂厂)、氧化锌(ZnO,AR,上海埃彼化学试剂有限公司)、防老剂 RD(AR,国药集团化学试剂有限公司)、硬脂酸(AR,天津博迪化工股份有限公司)、无水乙醇(AR,江苏强盛功能化学股份有限公司)、乙酸乙酯(AR,天津博迪化工股份有限公司)、高吸水纤维(聚丙烯酰胺,山东康舜日用品有限公司)。

1.2 改性高吸水纤维的制备

在 500mL 圆底烧瓶中加入 10g 乙酸乙酯和 30g 无水乙醇,搅拌均匀,制备混合溶剂(mixed solvent, MS)。将环氧树脂加热到(90℃左右)可流动的状态,用滴管取 40g 缓慢滴加到上述混合溶剂中,室温下强力搅拌,得到混合溶液。称取高吸水性纤维 0.2g,少量多次投加到混合溶液中,继续强力搅拌 3h,得到改性高吸水纤维悬浊液。用乙醇洗去多余的环氧树脂,离心,干燥,得到高吸水纤维包覆液。

1.3 自修复防水橡胶的制备

按照配方称取如下原料:适量的天然橡胶、过氧化二异丙苯、氧化镁、氧化锌、硬脂酸、防老剂 RD(具体配比请见表 1)。将上述材料在开炼机上包辊多次,打三角包 3 次,混合均匀。将混合好的橡胶在平板硫化机上压成 1mm 左右的橡胶片,将高吸水纤维包覆液均匀刮涂在橡胶片上,自然静置、固化 6h,再均匀刮一遍,覆盖上另一层橡胶片,形成橡胶+高吸水纤维层+橡胶的复合材料。在复合材料表面涂覆甲基硅油,置于平板硫化机模具上,设定硫化压力为 10~15MPa,硫化温度为 130~150℃,硫化时间为 30min,经硫化、冷却,得到橡胶基自修复防水材料(见图 1)。自修复防水橡胶整体厚度为 2mm,上下层橡胶层和中间高吸水纤维层质量比 93.5%:6.5%。

表 1 配方设计与试验条件
Table 1 Formula design and test conditions

样品号	稀释剂	高吸水纤维	天然橡胶 Phr	过氧化二异丙苯 Phr	氧化镁 Phr	氧化锌 Phr	硬脂酸 Phr	防老化剂 RD Phr	硫化时间 min	硫化温度 ℃	硫化压力 MPa
1	MS	0.25%	100	1.5	0	0	0	0	30	130	12
2	MS	0.25%	100	1.5	1	0.5	0	0	30	130	12
3	无	0	100	1	1	0	0	0	30	140	10.5
4	MS	0.25%	100	1.5	1	0	0	0	30	130	12
5	MS	0.25%	100	1.5	1	0.5	0.5	0.5	30	130	12
6	MS	0.25%	100	1.5	1	1	0.5	1	30	130	12
7	MS	0.25%	100	1	1	0.5	0.5	0.5	30	130	13
8	MS	0.25%	100	1	1	0.5	0.5	0	30	130	12
9	MS	0.25%	100	1.5	1.5	0.5	0.5	0.5	30	130	14

注:Phr,即表示对每 100 份(以质量计)天然橡胶添加的份数;高吸水纤维投加量为占混合溶剂的质量比。

1.4 分析表征

(1)材料形貌与元素分析:用日本日立公司 S-4700 型冷场发射型扫描电子显微镜(配备 EDAX 能谱仪)分析材料的表面形貌和元素组成;(2)化学结构分析:用德国 Bruker 公司的 Vetex 80 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析材料的化学结构,扫描范围为 4000~400nm;(3)力学性能测试:制备哑铃形试件,尺寸为 4×75mm。采用 TY-8000 万能材料试验机,设定拉伸速率 50mm/min,测试试样的断裂延伸率和拉伸强度;(4)抗老化性能测试:为模拟防水层工作中的实际情况,试验时先将烘箱温度调至 120℃,将防水材料放入烘箱,120min 后在紫外灯照射 60min,然后测试试样的抗拉性能,间接评估材料的老化情况;(5)材料自修复性能测试:将拉断的材料自然放置 48h 进行自修复,再对其进行抗拉性能测试。同时,将防水材料用刀切断,自修复 30min 后观察其自修复效果;(6)防水性能测试:将自修复防水材料制作成直径为 150mm 的圆形试样,采用中国建材检验认证集团苏州有限公司的 BTS-001 电动不透水仪对自

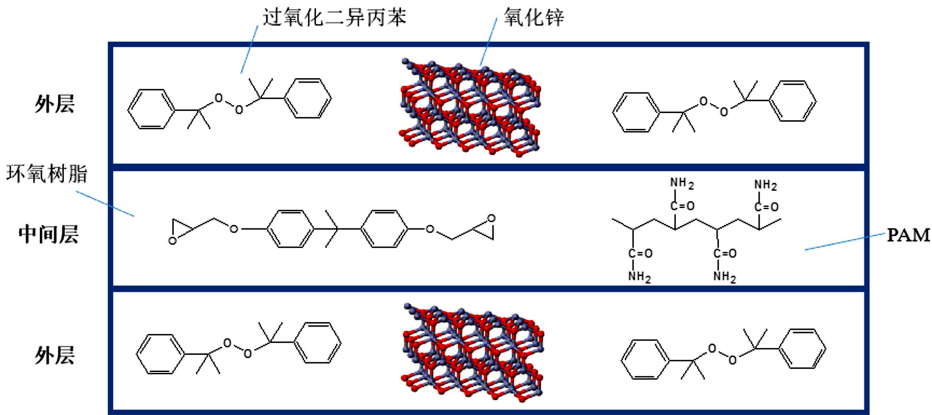


图 1 自修复防水材料结构示意图

Figure 1 Schematic diagram of self-healing waterproof material

修复防水材料样品进行加压测试 2h, 观察材料是否有透水现象, 压力表上下限分别设定为 0.3MPa 和 0.4MPa。同时, 将自修复防水材料切断, 自修复 24h 后进行测试; (7) 交联度测试: 采用索式提取器, 石油醚为溶剂, 80℃ 下提取, 冷凝、回流自修复橡胶材料 24h, 通过溶胀后干重质量 m_2 与溶胀质量前干重质量 m_1 比值 m_2/m_1 来表示交联度。

2 结果与讨论

2.1 材料结构表征

图 2 是防水材料中添加的高吸水纤维的 SEM 图显示, 纤维呈丝带状, 直径约为 20~40μm。元素分析结果显示(见图 2), 高吸水纤维的 C、N、O 相对含量分别为 50.96%、3.20% 和 45.84%。

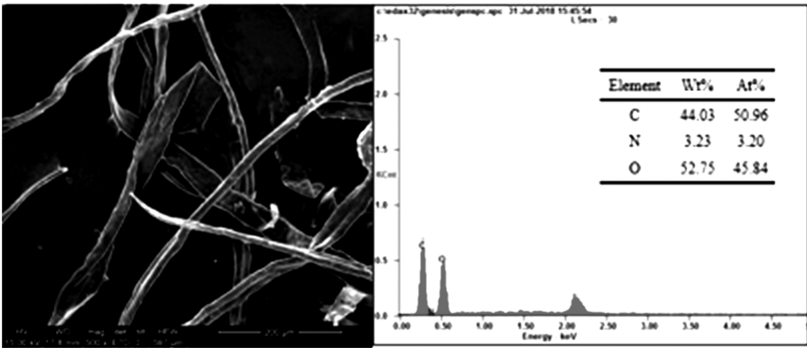


图 2 高吸水纤维的 SEM 图和 EDS 谱图(插图为元素分析结果)

Figure 2 SEM and EDS spectra of superabsorbent fibers (illustrated as elemental analysis results)

高吸水纤维的 FTIR 谱图如图 3 所示。高吸水纤维的特征峰出现在 1665cm⁻¹ 处, 为羰基的特征吸收峰, 对应于酰胺(C=O 伸缩振动), 1637cm⁻¹ 处为碳碳(C—C)的特征峰, 1618cm⁻¹ 处为酰胺(N—H 弯曲振动)的特征峰, 1460cm⁻¹ 处为亚甲基变形的特征吸收峰, 1561cm⁻¹ 为仲酰胺 N—H 弯曲振动, 896cm⁻¹ 为碳碳双键(C=CH₂)的特征峰, 1165cm⁻¹ 和 1112cm⁻¹ 处吸收峰与 C—N 伸缩振动有关, 结合元素分析, 表明高吸水纤维中含有聚丙烯酰胺。

2.2 防水材料自修复性能表征

将防水材料用刀切断, 自修复 30min 后观察其表面形貌(见图 4)。经肉眼观察, 自修复后材料切口

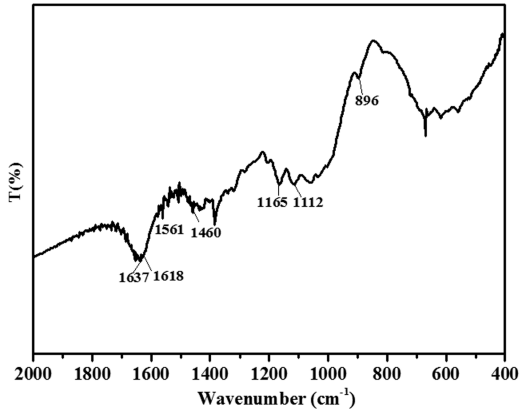


图 3 高吸水纤维的 FTIR 谱图

Figure 3 FTIR spectrum of superabsorbent fibers

部分平滑,几乎无痕迹,裂口完全愈合(见图 4(a)、(b))。SEM 分析表明,完全切断的防水材料自修复后,其切口完全愈合,接头厚度约 $6.7\mu\text{m}$ (见图 4(c)、(d))。

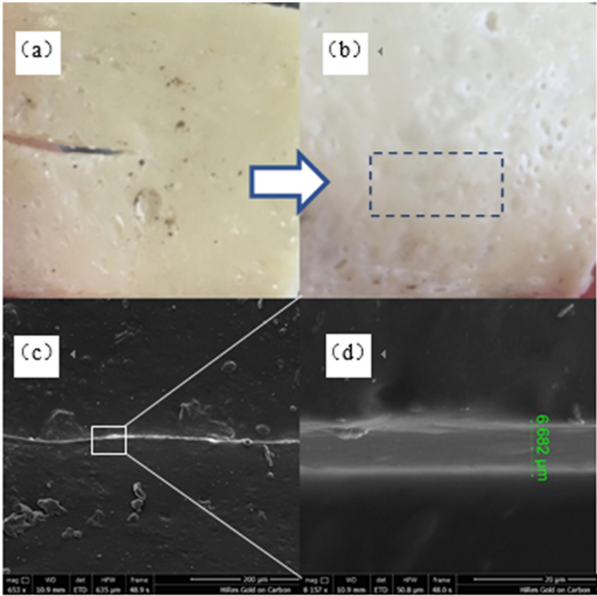


图 4 防水材料切断及自修复 30min 后形貌图

(a)防水材料切断后表面形貌图;(b)防水材料自修复 30min 后表面形貌图;(c)(d)防水材料自修复 30min 后 SEM 照片
Figure 4 Topography of waterproof material cutting and self-healing after 30 minutes
(a) Surface topography of the waterproof material after cutting; (b) Surface topography of the waterproof material after 30 minutes of self-heal; (c) (d) SEM photograph of the waterproof material after self-healing for 30 minutes

将防水材料拉断,自修复 24h 后观察其表面形貌(见图 5)。自修复后材料断口部分几乎无痕迹,裂口完全愈合。

2.3 自修复机理探讨

自修复防水材料的的 FTIR 谱图如图 6 所示,在 1617cm^{-1} 处,为苯环($\text{C}=\text{C}$)骨架震动特征峰, 1043cm^{-1} 、 670cm^{-1} 处特征峰分别对应为 CH 弯面内、面外振动, 690cm^{-1} 、 882cm^{-1} 处分别是单氢取代、对苯环氢取代的特征吸收峰, 1387cm^{-1} 、 1400cm^{-1} 对应醇、酚($-\text{OH}$ 弯面内伸缩振动), 1465cm^{-1} 处为烷烃($-\text{CH}$)的特征吸收峰, 1670cm^{-1} 为($\text{C}-\text{C}$)特征峰的吸收波长, 3620cm^{-1} 处对应酚的叔醇特征峰;

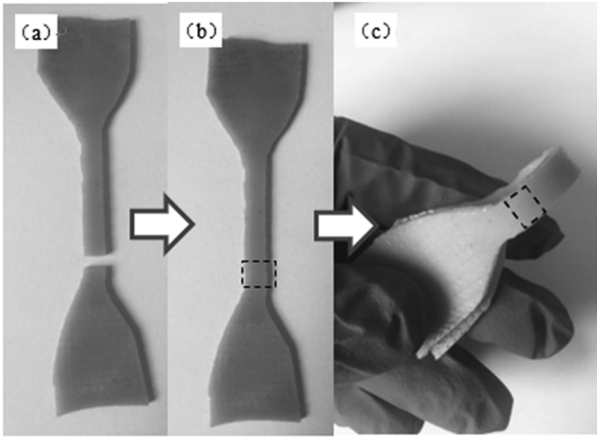


图 5 防水材料拉断及自修复 30min 后形貌图

(a)防水材料拉断后照片;(b)防水材料自修复 30min 后照片;(c)防水材料耐弯折拉伸情况

Figure 5 Topography of the waterproof material after breaking and self-healing for 30 minutes

(a) Photograph of the waterproof material after breaking; (b) Photograph of the waterproof material after self-healing for 30 minutes; (c) Resistance to bending and stretching of the waterproof material

1055cm^{-1} 、 1262cm^{-1} 分别对应醚($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$)、($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)官能团, 915cm^{-1} 处为不饱和烃($-\text{CH}-\text{CH}_2-$)特征峰,特征峰出现在 1667cm^{-1} 处,为羰基的特征吸收峰,对应于酰胺($\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动), 1340cm^{-1} 处吸收峰与 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动有关, 1633cm^{-1} 处为酰胺($\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动)的特征峰,表明含有($\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$); 1753 、 1870cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰的波长, 1055cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}$ 振动特征峰,表明具有酸酐官能团($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$)。

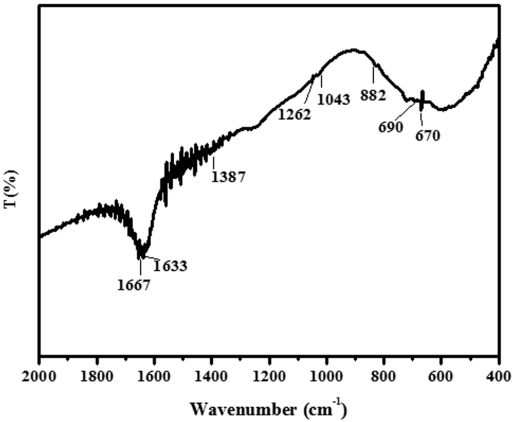


图 6 防水材料 FTIR 图

Figure 6 FTIR diagram of waterproof material

橡胶在加热硫化过程中过氧化二异丙苯通过均裂产生自由基,通过自由基的加成反应产生交联。层状氧化锌具有高表面能和反应活性,在橡胶中起催化、交联作用,有助于形成网状交联的超分子结构^[15](见图 7 反应 1,2,3)。

防水材料中的环氧基团可通过开环反应形成自由基、羟基,形成氢键、共价键;聚丙烯酰胺中的氨基与环氧基反应生成含羟基聚合物,与其它羟基自由基形成可逆氢键、共价醚键,其相互作用有助于增强交联网络结构^[16](见图 7 反应 A,B,C)。

当材料被切开或者拉伸断裂时,防水材料通过聚丙烯酰胺吸水促使材料膨胀,封堵裂口;同时,断面

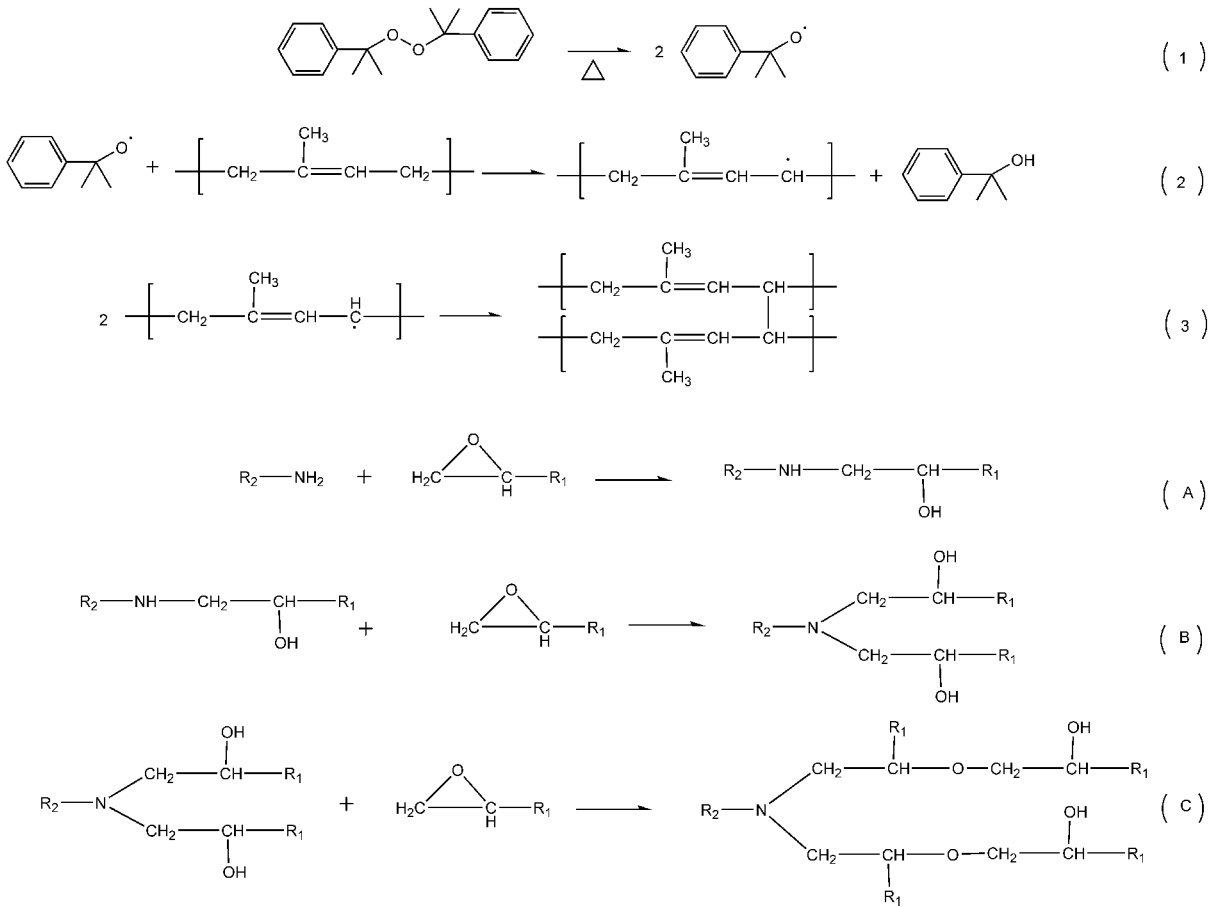
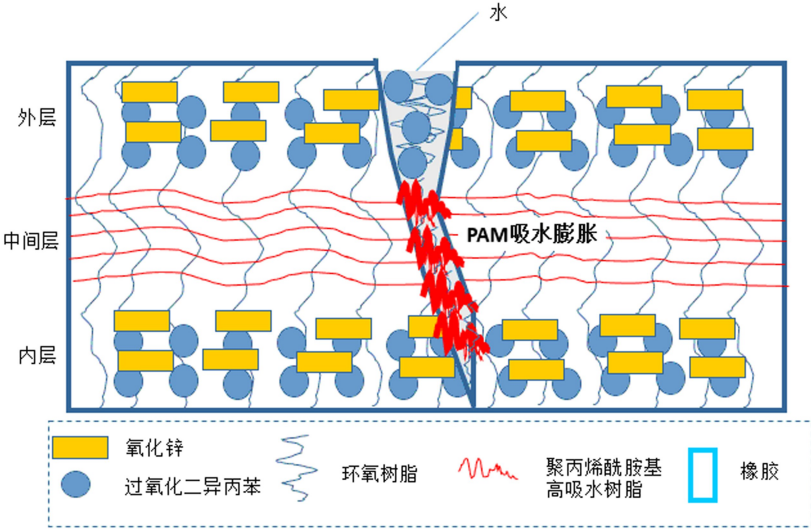


图 7 防水材料自修复反应机理图

Figure 7 Self-healing reaction mechanism diagram of waterproof material

接触后环氧基团、活性自由基重新构建共价键和过渡的化学键、氢键,形成超分子结构,组成复杂的聚集体,对裂缝进行超分子修复(见图 8)。



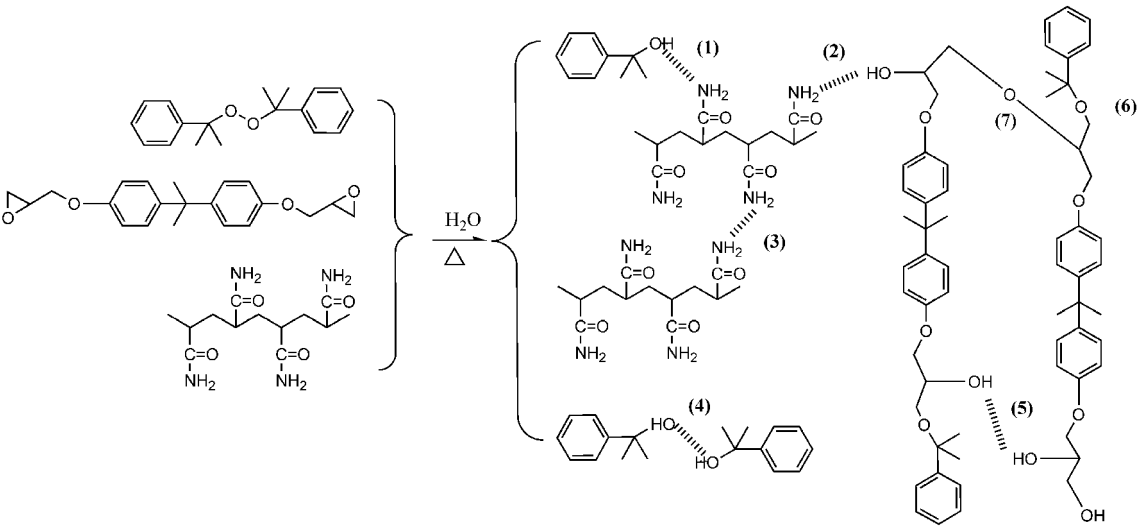


图 8 防水材料自修复机理示意图

Figure 8 Schematic diagram of self-healing mechanism of waterproof material

2.4 力学性能分析

如图 9 所示,高吸水纤维的加入提高了材料的拉伸强度和断裂延伸率,拉伸强度最大值为 1.83MPa,断裂伸长达 702.70%以上。硬脂酸作为增塑剂,也是软化剂,随着硬脂酸含量的增加,拉伸强度和断裂伸长率下降。

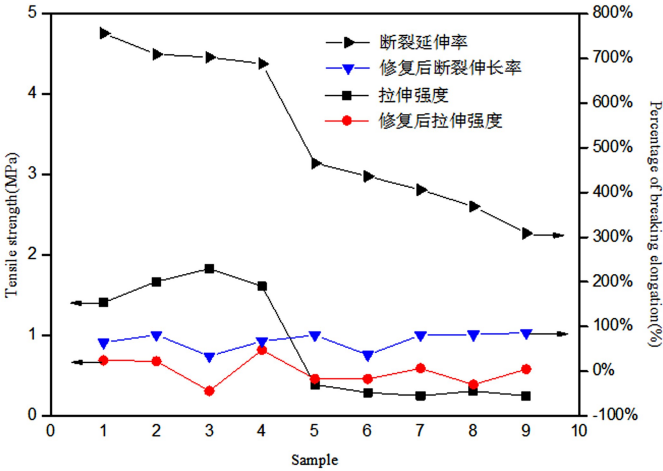


图 9 拉伸强度和断裂延伸率与材料组成的关系

Figure 9 Relationship between tensile strength and elongation at break and material composition

断裂材料经自修复 48h 后,影响拉伸强度和断裂延伸率的关键因素是氧化锌和高吸水纤维,高吸水纤维有助于构建可逆共价网络,且氧化锌具有活化能,可增强其机械性能与自修复性能。修复后的拉伸强度最大是原来的 2.36 倍,修复后断裂伸长率能达到 80%以上(见表 2)。

2.5 抗老化性能

在老化试验中,配方中具有硬脂酸和抗老化剂 RD 的防水材料抗老化效果得到明显提升。硬脂酸属于物理防老剂,会在橡胶表面形成薄膜,隔绝氧气,而防老剂 RD 是化学防老剂,使进入橡胶中的氧气先跟防老剂发生发应,减少氧气与橡胶接触,能有效延缓地延缓老化。通过对比可以发现,有防老剂材料性能得到优化。老化拉伸强度最大达到 2.04 MPa,老化断裂伸长率最大达到了 710,是未老化拉伸强度的

5.23 倍,未老化断裂延伸率的 1.52 倍(见图 10 和表 3)。

表 2 防水材料机械性能及其自修复机械性能

Table 2 Mechanical properties of waterproof materials and self-healing mechanical properties		
序号	拉伸强度恢复率/%	断裂伸长恢复率/%
1	48.94	8.49
2	40.72	11.50
3	16.94	4.82
4	50.93	9.77
5	117.95	17.35
6	158.62	8.37
7	236.00	19.93
8	125.81	22.26
9	232.00	27.89

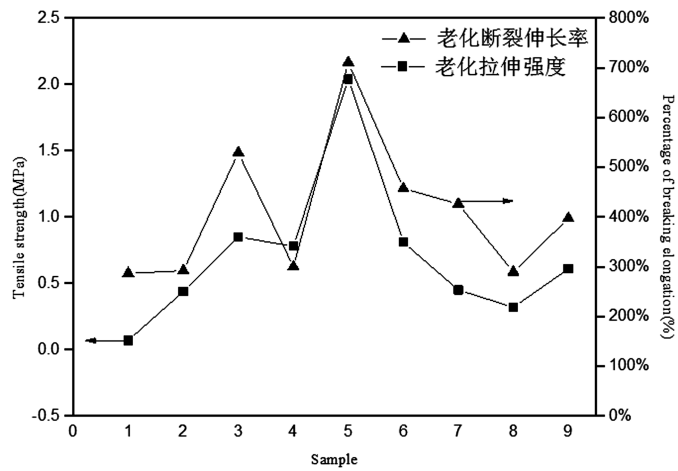


图 10 材料抗老化性能与材料组成的关系

Figure 10 Relationship between anti-aging properties and material composition of materials

表 3 防水材料抗老化性能

Table 3 Anti-aging properties of waterproof materials		
序号	老化强度恢复率/%	老化断裂伸长恢复率/%
1	4.96	37.93
2	26.35	41.21
3	46.45	75.32
4	48.45	29.06
5	523.08	152.60
6	279.31	104.76
7	180.00	104.99
8	103.23	78.50
9	244.00	128.70

2.6 不透水性能

将自修复防水材料制作成直径为 150mm 的圆形试样,用 BTS-001 电动不透水仪对自修复防水材料样品进行加压测试 2h,观察材料是否有透水现象。结果显示,在 0.3MPa 水压下 2h 内试样无水渗漏,具有良好的防水性能。

表 4 不透水性能
Table 4 Impermeability

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.3MPa 2h	不透水	不透水	不透水	不透水	不透水	不透水	不透水	不透水	不透水

2.7 交联度

将自修复防水材料制作成 1cm 正方形试样,干燥,计质量 m_1 ;装入索式提取器内,采用石油醚溶剂 80℃下提取,冷凝、回流 24h 后,干燥,计质量 m_2 ;通过溶胀后干重质量 m_2 与溶胀前干重质量 m_1 比值 m_2/m_1 来表示交联度(见表 5)。

表 5 自修复防水橡胶交联度
Table 5 Cross-linking degree of self-healing waterproof rubber

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
交联度(%)	97.86	95.81	98.28	97.02	91.81	91.02	89.75	89.10	92.53

3 结论

本文制备了环氧树脂改性高吸水纤维,随后将改性纤维与天然橡胶通过混、流延、压延、硫化等工艺制备了环境友好型三层复合自修复防水材料,考察了自修复防水材料的形态结构、机械性能、抗氧化性能、自修复性能及防渗透性能,认为高吸水纤维提高了材料的拉伸强度,而硬脂酸降低了拉伸强度和断裂伸长率,高吸水纤维和氧化锌对自修复性能影响较大。三层复合结构每层具有自修复功能且可联合作用于自修复,且三层夹层结构更有助于降低防渗率,切断的防水材料自修复 24h 后,其裂口完全愈合,可通过防渗漏测试。

参考文献:

[1] Zhong B, Jia Z, Hu D, et al. Composites Part A-App S, 2017, 96:129~136.
[2] Das A, Sallat A, Böhme F, et al. Polymers, 2018, 10(1):94.
[3] Xuan H, Ren J, Wang X, et al. Compos Sci Technol, 2017, 145:15~23.
[4] Li Y, Ge B, Men X, et al. Compos Sci Technol, 2016, 125:55~61.
[5] Yang L, Lu X, Wang Z, et al. Polym Chem, 2018, 9(16):2166~2172.
[6] Diaz M M, Brancart J, Van A G, et al. Polymer, 2018,153:453~463.
[7] Bagheri E, Saremi K, Hajiaghaalipour F, et al. Curr Pharm Des,2018, 24(13):1395~1404.
[8] Wan T, Chen D. J Mater Sci, 2017, 52(1):197~207.
[9] Zhang M Q, Rong M Z. Polym Chem, 2013, 4(18):4878~4884.
[10] Yuan C, Rong M Z, Zhang M Q, et al. Chem Mater, 2016, 23(22):5076~5081.
[11] Xu C, Cao L,Huang X, et al. ACS Appl Mater Inter, 2017, 9(34):29363~29373.
[12] Iacono S D, Martone A, Pastore A, et al. Polym Eng Sci, 2017, 57(7):674~679.
[13] Liu L, Zhu L, Zhang L. Macromol Chem Phys, 2017, 219(4):1700409.
[14] Van Tittelboom K, Gruyaert E, De Backer P, et al. Struct Concr, 2015, 16(2):273~288.
[15] Samantha Howse, Christopher Porter, Tesfaldet Mengistu, Richard J. Pazur *. Polym Test, 2018, 70:263~274.

[16] Astruc A, Joliff E, Chailan J F, et al. Prog Org Coat, 2009, 65(1):158~168.

Rubber Based Waterproof Composite Study on Multi-effect Synergy of Self-Healing

ZONG Ze¹, ZHAO Dan^{1*}, DONG Yan-mao², FU Xing-yu¹, TANG Xiao-lei², YANG Yu-jie¹,
LI Zhi-li¹, DING Cong¹, SHAO Zheng-yang³, LI Zhong-ren⁴,
YUAN Yan², ZHU Yan-hua⁵

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. School of Chemistry, Biology and Materials Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 3. Suzhou Yuexing Building Waterproof Material Co. Ltd, Suzhou 215232, China; 4. Jiangsu Canlon Building Materials Co. Ltd, Suzhou 215232, China; 5. Suzhou High-tech Zone (Huqiu District) Environmental Monitoring Brigade, Suzhou 215151, China)

Abstract: In this article, an eco-friendly three-layer waterproof composite with self-healing property is prepared by modification of superabsorbent fibers with epoxy resin, blending with rubber, casting, calendaring and vulcanization processes. The microstructure, mechanical properties, oxidation resistance, self-healing property and impermeability were investigated by SEM, FT-IR, TY-8000 universal material testing machine and BTS-001 electric impervious instrument. The results show that the superabsorbent fibers added in composite not only increased tensile strength, up to 1.83MPa, but also enhanced elongation at break, over 700%. The waterproof material was completely cut off. After 24 hours of self-healing, the incision part showed no visible marks; and the crack completely healed. There was no water leakage within 24 hours. After 48h self-healing, the maximum tensile strength was 2.36 times as previous material and elongation at break reached to 80%.

Key words: Multi-effect synergy; Self-healing; Waterproof; Rubber