

乙烯-乙酸乙烯酯橡胶基吸油膨胀橡胶的制备与性能

陈 培¹, 田 明^{1,2}, 邹 华^{1,2*}, 张立群^{1,2}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要:采用低乙酸乙烯酯质量分数的乙烯-乙酸乙烯酯橡胶(EVM)制备吸油橡胶,考察硫化剂 DCP 用量、补强填料种类及用量对其吸油膨胀性能和物理性能的影响,并对其耐老化性能、饱和吸油后稳定性和保油率进行研究。结果表明:当硫化剂 DCP 用量为 1.5 份时,EVM 硫化胶的物理性能和吸油膨胀性能较好;与白炭黑填充的硫化胶相比,炭黑填充 EVM 硫化胶的吸油膨胀性能较优;EVM 吸油膨胀材料在酸、碱、盐环境中具有优异的耐老化性能和稳定性,且保油率高。

关键词:乙烯-乙酸乙烯酯橡胶;吸油膨胀橡胶;膨胀率;稳定性;保油率

中图分类号:TQ334 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)03-0149-05

吸油膨胀橡胶是一种新型的功能性吸油材料,是在传统橡胶基体上通过化学方法引入亲油性官能团或与亲油性组分共混制成的,为橡胶基体与非极性亲油组分的结合体,它既保持了橡胶的高弹性和耐压缩变形性,同时还具有吸油后体积迅速膨胀、在一定压力下稳定的保油性能的特点,是目前最理想的止漏密封材料^[1]。

乙烯-乙酸乙烯酯橡胶(EVM)是乙烯和乙酸乙烯酯(VA)的共聚物,其主要特点为:主链饱和,耐高温(175 ℃),具有优良的耐天候/臭氧/紫外线老化等性能;在矿物油中溶胀,VA 浓度愈低,在这些液体中的溶胀率愈高^[2-3]。

本工作采用低 VA 质量分数的 EVM 制备具有优异耐热性能和高吸油膨胀率的吸油膨胀材料,研究硫化剂 DCP 用量、补强填料种类及用量对吸油膨胀性能和物理性能的影响,并对耐老化性、饱和吸油后稳定性及保油率进行研究,以期适应高温等苛刻环境要求的止漏密封材料的制备和应用提供一些参考。

1 实验

1.1 主要原材料

EVM,牌号 500HV,VA 质量分数为 0.5,德国朗盛公司产品;炭黑 N330,美国卡博特公司产品;硫化剂 DCP、助交联剂 TAIC、防老剂 RD、硬脂酸锌和增塑剂己二酸烷基醚酯(TP-95)均为市售产品。

1.2 试验配方

EVM 100,硬脂酸锌 1,增塑剂 TP-95 5,防老剂 RD 1,助交联剂 TAIC 1.5,硫化剂 DCP 变量,补强剂 变品种、变量。

1.3 设备和仪器

X(S)K-160 型开炼机,广东湛江机械厂产品;XLB-D350×350 型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;RZH-1001 型热老化试验箱,天津市天宇实验仪器有限公司产品;HH-6 型数显恒温水浴锅,江苏金坛市荣华实验仪器制造有限公司产品;P3555B2 型盘式硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;XY21 型邵氏硬度计,上海化工机械四厂产品;LR30K PLUS 型万能材料试验机,英国 LLOYD 公司产品。

1.4 试样制备

先将开炼机辊距调为 2 mm 以下,将 EVM 在开炼机上薄通 3 次,辊距加大到 3 mm 左右包辊加料,将防老剂、补强剂(添加白炭黑同时加入偶联剂 KH-570)、增塑剂、助交联剂、硫化剂按比

基金项目:长江学者和创新团队发展计划项目(IRT0807)

作者简介:陈培(1986—),女,江苏扬州人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事吸油膨胀橡胶复合材料的研发。

* 通信联系人

例依次加入开炼机中混炼均匀,辊温控制在 $40\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。采用硫化仪测定胶料的硫化参数,然后在平板硫化机上进行硫化制片,硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}\times t_{90}$,试样厚度为 2 mm 。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试。拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,测试条件:温度 $(23\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$,拉伸速率 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.5.2 吸油膨胀性能

试验温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,将试样在柴油中浸泡 24 h 。体积膨胀率按照 GB/T 18173.3—2002《高分子防水材料 第3部分:遇水膨胀橡胶》进行测试。

1.5.3 稳定性能

稳定性能指吸油后的膨胀复合材料暴露在非膨胀流体时的承受能力,以体积膨胀率的变化表征。

酸、碱、盐溶液制备:将 250 g 质量分数为 0.37 的盐酸(分析纯)溶于约 58 g 水中,中配制质量分数为 0.30 的盐酸;称取 90 g 固体氢氧化钠溶于 210 g 水中,配制质量分数为 0.30 的氢氧化钠溶液;将 90 g 固体氯化钠溶于 250 g 水中配制质量分数为 0.26 的氯化钠溶液。

1.5.4 保油率

准确称取一定质量的饱和吸油橡胶,在转速为 $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的离心机中离心旋转一定时间后称量质量,保油率计算公式如下:

$$\text{保油率} = \frac{\text{离心后质量}}{\text{离心前质量}} \times 100\%$$

1.5.5 耐老化性能

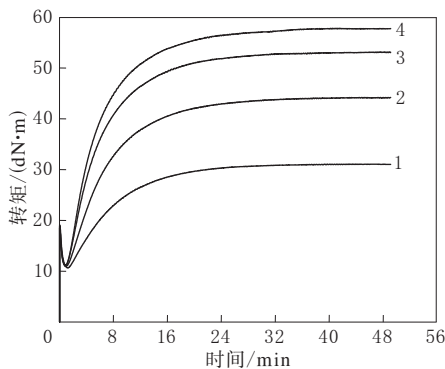
耐老化性能按照 GB/T 9871—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶老化性能的测定 拉伸应力松弛试验》进行测试,试验温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$,将哑铃形试样放入老化箱中,分别在 $1, 2, 3, 5$ 和 7 d 后取样进行物理性能测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化剂 DCP 用量

EVM 为饱和橡胶,主要采用过氧化物硫化

体系硫化,故选择常用的过氧化物 DCP 作为硫化剂。硫化剂 DCP 用量对 EVM 硫化特性的影响如图 1 所示,其中炭黑 N330 用量为 40 份。



硫化剂 DCP 用量/份:1—1;2—2;3—3;4—4。

图 1 硫化剂 DCP 用量对 EVM 硫化特性的影响($170\text{ }^{\circ}\text{C}$)

从图 1 可以看出:随着硫化剂 DCP 用量的增大,最小转矩值基本不变,表明硫化剂 DCP 的加入对胶料初始粘度没有影响;最大转矩值逐渐增大,表明随着硫化剂 DCP 用量的增大,胶料的交联程度增大。

硫化剂 DCP 用量对 EVM 硫化胶物理性能和吸油膨胀性能的影响分别如表 1 和图 2 所示。

表 1 硫化剂 DCP 用量对 EVM 硫化胶物理性能的影响

项 目	硫化剂 DCP 用量/份			
	1	2	3	4
邵尔 A 型硬度/度	57	62	63	66
100%定伸应力/MPa	1.2	1.9	2.5	3.5
拉伸强度/MPa	5.5	15.4	17.7	19.4
拉断伸长率/%	410	452	334	274

注:炭黑 N330 用量为 40 份。

从表 1 和图 2 可以看出,随着硫化剂 DCP 用量的增大,EVM 硫化胶的邵尔 A 型硬度和拉伸强度逐渐增大,拉断伸长率和体积膨胀率减小,这表明硫化胶的交联程度对物理性能和体积膨胀性能有显著影响。因此在保证物理性能的前提下,为了提高材料的体积膨胀率,可适当减小硫化剂的用量。故选择硫化剂 DCP 用量为 1.5 份进行后续试验。

硫化胶的吸油膨胀性能与橡胶的交联程度有直接的关系。这是因为吸油过程实际上是高分子

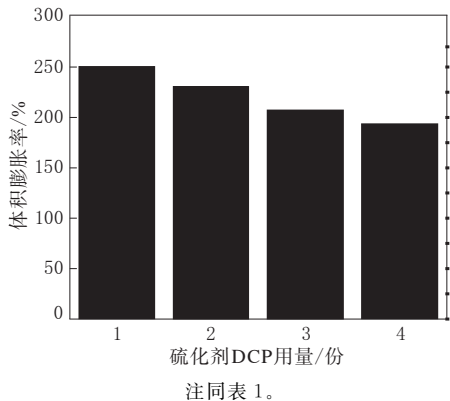


图 2 硫化剂 DCP 用量对 EVM 硫化胶吸油膨胀性能的影响

链溶剂化和高分子链弹性回缩两种作用的平衡过程,而弹性收缩力的大小则取决于橡胶的交联程度。当吸油膨胀橡胶与油接触时,油通过毛细扩散作用和表面吸附等物理作用进入橡胶内部与橡胶中的亲油性官能团形成极强的结合力,从而渗透到网络内部,使橡胶体积膨胀,导致三维分子网络伸展,而交联点之间分子链的伸展降低了它的构象熵值,引起分子网络的弹性收缩力,力图使分子网络收缩。当两种相反的作用互相抵消时,即达到溶胀平衡。EVM 硫化胶在 80 ℃ 柴油中的溶胀过程曲线如图 3 所示。

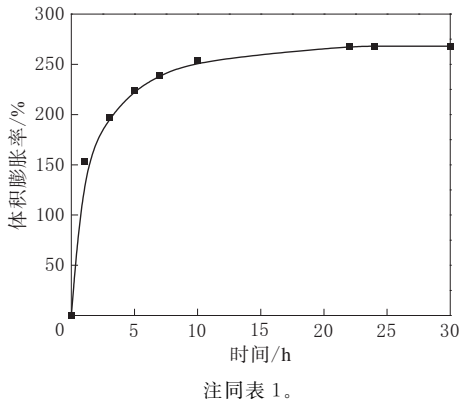


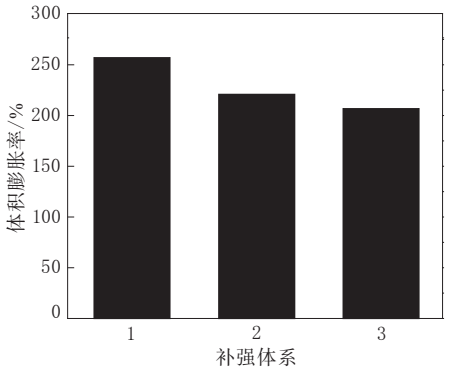
图 3 EVM 硫化胶在 80 ℃ 柴油中的溶胀过程曲线

从图 3 可以看出,在 80 ℃ 下,柴油粘度低,小分子油向橡胶内部扩散系数大^[4],很容易进入到网络结构中,20 h 左右就达到溶胀平衡。

2.2 补强体系

炭黑 N330、白炭黑及其并用体系对 EVM 硫化胶体积膨胀率的影响如图 4 所示。

从图 4 可以看出,炭黑填充 EVM 硫化胶的



1—40 份炭黑 N330;2—炭黑 N330/白炭黑(用量比 20/20);3—40 份白炭黑。

图 4 炭黑 N330、白炭黑及其并用体系对 EVM 硫化胶体积膨胀率的影响

体积膨胀率高于白炭黑填充硫化胶,而并用体系填充硫化胶的体积膨胀率居中。这是因为炭黑的主要成分是无定形碳,与非极性碳氢化合物油的亲和性好,所用炭黑 N330 的 DBP 吸收值为 1.02 mL · g⁻¹;而白炭黑主要成分为二氧化硅,表面含有大量羟基,属于亲水性的无机物。此外,炭黑的多孔结构也有利于油的渗透。因此选择炭黑 N330 作为 EVM 吸油膨胀材料的补强填料。

炭黑用量对吸油膨胀率的影响主要表现在两方面:随着炭黑用量的增大,物理交联点增多,与交联程度对吸油膨胀率的影响类似,导致吸油膨胀率逐渐减小;炭黑的吸油值和亲油性决定了随着炭黑用量的增大,它的吸油作用增强,体积膨胀率增大。

炭黑 N330 用量对 EVM 硫化胶物理性能和吸油膨胀性能的影响如表 2 所示。

表 2 炭黑 N330 用量对 EVM 硫化胶物理性能和吸油膨胀性能的影响

项 目	炭黑 N330 用量/份			
	30	40	50	60
邵尔 A 型硬度/度	55	58	66	70
100%定伸应力/MPa	1.2	1.2	1.8	2.4
拉伸强度/MPa	12.8	11.5	11.0	10.9
拉断伸长率/%	519	489	459	372
体积膨胀率/%	253	256	250	235

从表 2 可以看出,当炭黑 N330 用量为 30~50 份时,EVM 硫化胶的体积膨胀率无显著变化;当炭黑 N330 用量为 60 份时,EVM 硫化胶的体积膨胀率迅速减小,这可能是由于过量的炭黑导

致了交联程度的迅速增大,从而使体积膨胀率减小。综合考虑,炭黑 N330 用量以 40 份为宜。

2.3 EVM 硫化胶性能

2.3.1 稳定性能和保油率

EVM 硫化胶的稳定性能如表 3 所示。

表 3 EVM 硫化胶的稳定性能

项 目	浸泡介质			
	水	盐酸	氢氧化钠溶液	氯化钠溶液
体积膨胀率(常温×2 d)/%	208	209	208	210
体积膨胀率保持率/%	81	82	81	82

注:EVM 硫化胶饱和体积膨胀率为 256%。

从表 3 可以看出,饱和吸油后的 EVM 试样在高浓度的酸、碱、盐介质中浸泡 2 d 后,体积膨胀率均有变化,体积膨胀率保持率为 81%~82%。

EVM 硫化胶离心 10 和 20 min 后的保油率分别为 98%和 97%。吸油橡胶保油性能优异的原因为:吸油过程不同于吸水过程,这一过程为单向过程。橡胶的热力学性质影响橡胶的吸油能力,溶剂力图渗入基体内部使其体积膨胀,从而引起三维分子网的伸展。由于交联结构的存在,当交联程度适当时,橡胶大分子链只溶胀不溶解,而油分子被包裹在大分子网络结构中,从而达到吸油、储油的目的。

2.3.2 耐老化性能

吸油膨胀橡胶用作油井中的止漏密封材料时,往往面临高温高压等苛刻条件。EVM 硫化胶的耐老化性能如表 4 所示。

从表 4 可以看出,EVM 在热氧环境下进一步交联^[5-6],硫化胶老化 2 d 后,拉伸强度达到最大,老化 7 d 后的拉伸强度仍能保持不变,拉断伸长率略有下降,可见 EVM 硫化胶的耐老化性能比较优异。

表 4 EVM 硫化胶的耐老化性能

项 目	老化时间/d					
	0	1	2	3	5	7
邵尔 A 型硬度/度	67	65	72	71	76	75
100%定伸应力/MPa	1.9	1.7	2.2	2.5	3.1	3.2
拉伸强度/MPa	10.9	11.7	13.2	13.4	13.2	13.5
拉断伸长率/%	480	548	529	490	428	428

3 结论

(1)EVM 吸油膨胀橡胶采用过氧化物硫化体系硫化,随着交联程度的增大,吸油体积膨胀率减小。当硫化剂 DCP 用量为 1.5 份时,EVM 硫化胶的物理性能和吸油膨胀性能较好。

(2)炭黑填充的 EVM 硫化胶的吸油膨胀性能优于等量填充的白炭黑补强体系。

(3)EVM 硫化胶在酸、碱、盐溶液以及热氧环境中具有优异的稳定性能,保油率很高。

参考文献:

[1] 雷海军,翟广阳. 吸油膨胀橡胶浅析[EB/OL]. (2007-10-01) [2010-10-26]. <http://www.adsalecprj.com/Publicity/ePub/lang-simp/article-2030/asid-10/Article.aspx>.

[2] 朱永康. EVM 共聚物:被遗忘的橡胶[J]. 橡塑资源利用, 2007(2):24-31.

[3] 张庆虎. 高性能乙华平(EVM)橡胶的特性及应用[J]. 世界橡胶工业,2000,27(5):41-48.

[4] 蔺海兰,廖建和,廖双泉. 新型天然橡胶吸油材料的制备及性能[J]. 合成橡胶工业,2007,30(3):205-210.

[5] Chen S J,Zhang J,Su J. Effect of Hot Air Aging on the Properties of Ethylene-vinyl Acetate Copolymer and Ethylene-acrylic Acid Copolymer Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science,2009,112(3):1166-1174.

[6] Shi X M,Zhang J,Li D R,et al. Effect of Damp-heat Aging on the Structures and Properties of Ethylene-vinyl Acetate Copolymers with Different Vinyl Acetate Contents[J]. Journal of Applied Polymer Science,2009,112(4):2358-2365.

收稿日期:2011-09-26

Preparation and Properties of Oil Swellable Rubber Based EVM

CHEN Pei ,TIAN Ming ,ZOU Hua ,ZHANG Li-qun
(Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029,China)

Abstract: The oil swellable rubber was prepared with EVM with low VA content and different reinforcing fillers. The influence of addition level of curing agent DCP and fillers on the swelling proper-

ties and physical properties was investigated, and the aging properties, performance stability after complete swelling and oil retention were studied. The results showed that, when the addition level of curing agent DCP was 1.5 phr, the physical properties and oil swelling rate of EVM vulcanizates were better. Compared with that filled with silica, the oil swelling property of vulcanizates filled with carbon black was better. The oil swellable EVM rubber showed good aging properties and stability in the acidic, alkaline and salty medium, and possessed higher oil retention.

Key words: ethylene-vinyl acetate copolymer; oil swellable rubber; swelling rate; stability; oil retention

朗盛启动“绿色机动化”年

中图分类号:F276.7

文献标志码:D

2012年2月2日,朗盛公司宣布“绿色机动化”为2012年的主题。在这一年里,朗盛将积极致力于以创新的解决方案应对全球机动化浪潮带来的重大挑战。

随着中国和其他新兴市场国家的民众生活水平普遍提高,汽车保有量也日趋增长。统计数字显示,截至2011年年底,中国机动车保有量(包括摩托车和汽车)已超过2.25亿辆,并保持着强劲的增长势头。当机动化浪潮带给人们诸多便利的同时,也引发了巨大的挑战,例如日益拥堵的交通和越来越糟糕的空气质量。“对于中国乃至全球,如何在机动化浪潮不断推进的同时保护环境免遭污染,是一个极其严峻的挑战。”朗盛大中华区首席执行官柯茂庭说,“作为领先的特殊化学品公司,朗盛将通过技术和创新为实现可持续性的机动化浪潮贡献力量。”作为主题年的一部分,朗盛将开展一系列活动,并参加各种行业贸易展会,向所有感兴趣的受众提供相关资讯。朗盛将介绍如何通过化工业的创新解决方案让大众的出行更快捷、环保和安全。

作为全球最大的合成橡胶制造商,朗盛同时也是钕系顺丁橡胶和溶聚丁苯橡胶的主要供应商,这两种橡胶是生产绿色轮胎的必备原料。数据显示,轮胎足以影响车辆20%~30%的耗油量以及约24%的二氧化碳排放量。使用由高性能橡胶制成的绿色轮胎可有效减少汽车5%~7%的耗油量,从而减少二氧化碳气体的排放。

钕系顺丁橡胶将主要用来生产绿色轮胎的胎面和胎侧,其滚动阻力低于许多其他轮胎橡胶,还能减轻轮胎磨损,因而在提高汽车安全性、延长轮胎使用寿命上发挥着重要作用。溶聚丁苯橡胶主

要用作绿色轮胎的胎面胶料,可降低滚动阻力,同时改善在湿滑路面的抓地性能。

高性能添加剂对于绿色轮胎同样重要。朗盛的纳米级添加剂 Nanoprene 加入胎面后可有效提高湿抓着力和抗磨损性能。

除了尖端产品,可持续生产流程以及原材料同样助力于绿色机动化。自2011年年底,朗盛已开始利用生物基乙烯为原料生产三元乙丙橡胶。该产品主要用于汽车工业,例如车门密封以及雨刮器。“通过这一技术,未来我们将有可能利用有机废料生产大量的高品质橡胶。”柯茂庭说道。

省油环保的另一个简单而有效的途径就是制造更轻质的汽车。朗盛的旗舰品牌杜力顿(聚酰胺)和保根(聚对苯二甲酸丁二醇酯)使设计制造更加环保可靠的车辆成为可能。通过替换金属构件,车辆变得更轻,从而提高燃油效率,并且减少尾气排放。

中国在“十二五”计划中提升了对企业的环保标准要求,同时公众的环保意识也在不断增强,这些都推动着这一领域对可持续性解决方案的迫切需求。中国就二氧化碳减排已设定了宏伟的目标,将在2005—2020年间,实现单位GDP减排40%~45%。柯茂庭说:“凭借朗盛领先的产品及解决方案,我们有决心帮助中国打造绿色机动化的未来。朗盛的工业橡胶制品、功能化学品以及创新型添加剂正不断为提高燃油效率以及环保性能提供新的可能。”

给每年确定一个主题是朗盛的传统。例如,2010年是朗盛水年,而2011年则突出了高科技塑料这一特殊产品。对于吉祥的2012龙年,朗盛将围绕绿色机动化的主题,以引发公众对这一重要话题更大的关注。

(本刊编辑部 黄丽萍)