

原材料·配方

三元乙丙橡胶吸水膨胀橡胶性能的研究

杨前勇¹, 吕同策², 康乐¹, 樊文礼¹, 张保岗¹, 刘莉^{1*}

(1. 青岛科技大学 高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心, 山东 青岛 266042; 2. 山东莱阳市昌誉密封产品有限公司, 山东 莱阳 265200)

摘要: 研究白炭黑、石蜡油、吸水树脂和吸水助剂ZA用量对三元乙丙橡胶吸水膨胀橡胶性能的影响。结果表明: 在使用石蜡油改善胶料加工性能时, 需要加入20份以上的白炭黑, 否则硫化胶难以吸水; 过大的石蜡油用量会减慢硫化胶的吸水速率和减小饱和吸水率, 石蜡油用量应不超过50份; 吸水树脂用量小于30份时, 硫化胶的吸水速率较慢和饱和吸水率较小, 吸水树脂用量超过50份时, 硫化胶的吸水速率较快, 吸水树脂用量越大, 硫化胶的饱和吸水率越大, 但拉伸强度降低; 加入吸水助剂ZA可以加快硫化胶的吸水速率, 吸水助剂ZA用量越大, 硫化胶的吸水速率越快, 加入15份吸水助剂ZA可增大硫化胶的饱和吸水率, 吸水助剂ZA用量超过15份后硫化胶的饱和吸水率变化很小。

关键词: 吸水膨胀橡胶; 三元乙丙橡胶; 白炭黑; 石蜡油; 吸水树脂; 吸水助剂

中图分类号: TQ333.4; TQ330.38

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)05-0351-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.05.0351



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

吸水膨胀橡胶(以下简称吸水橡胶)是一种新型高分子复合材料, 主要由橡胶、超吸水性树脂和其他添加剂(如增容剂和补强剂等)组成。吸水橡胶不仅可以利用橡胶优异的密封性来止水, 而且可以通过其吸水溶胀性来止水。由于施工操作方便和效率高、防水性能可靠、保水期长, 吸水橡胶在水坝、地铁、地下建筑物和海底隧道等的管道或砌块连接防漏水工程中应用前景广阔^[1-6]。

吸水橡胶的制备方法主要是机械共混和以橡胶为基质的化学接枝^[7-8]。目前最简便的方法是将超吸水性树脂与疏水性橡胶共混。

超吸水性树脂一般是具有三维网络结构的水凝胶, 其可以吸收的水量(体积)高达吸水橡胶体积的数百至数千倍^[9]。由于主要组分为橡胶和超吸水性树脂, 吸水橡胶不仅具有普通橡胶材料的特性, 如高弹性和良好的拉伸性能, 还具有水溶胀能力。当吸水橡胶浸入水中时, 其中的超吸水性树脂会吸水并产生膨胀力, 当膨胀力在橡胶基体

约束力的作用下达达到平衡时, 吸水橡胶就达到了溶胀平衡^[10-14]。

基于吸水橡胶良好的性能和广阔的应用前景, 近年来该领域的研究取得一些成果。F. LANG等^[15]制备的以氯化聚乙烯和聚氯乙烯的共混物为主体材料、交联聚丙烯酸钠为吸水成分的吸水橡胶具有优异的弹性和热塑性弹性体的特性, 但是聚丙烯酸钠颗粒与氯化聚乙烯之间的界面相互作用较弱。S. S. CHOI等^[16]用机械共混法制备了丁腈橡胶吸水橡胶, 结果表明, 随着沉淀法白炭黑用量的增大, 吸水橡胶的交联密度和吸水率增大。C. LIU等^[17]利用互穿聚合物网络将氯丁橡胶、反应性粘土和其他添加剂与聚丙烯酸钠共混而制备了吸水橡胶, 当聚丙烯酸钠用量为30份时, 吸水橡胶获得最佳的综合性能。

三元乙丙橡胶(EPDM)具有良好的耐化学介质和耐天候老化性能, 适应于各种工作环境, 本课题以EPDM为主体材料、超吸水性树脂为吸水剂,

作者简介: 杨前勇(1994—), 男, 湖北天门人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事功能高分子材料的改性研究。

*通信联系人(1119311052@qq.com)

引用本文: 杨前勇, 吕同策, 康乐, 等. 三元乙丙橡胶吸水膨胀橡胶性能的研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(5): 351-356.

Citation: YANG Qianrong, LYU Tongce, KANG Le, et al. Study on properties of EPDM water swellable rubber[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(5): 351-356.

研究超吸水性树脂和其他几种添加剂用量对吸水橡胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号2470, 德国朗盛集团产品; 吸水树脂, 牌号k4, 主要成分为聚丙烯酸钠, 任丘市泉兴化工集团有限公司产品; 吸水助剂ZA, 自制。

1.2 配方

EPDM 100, 白炭黑 变量, 氧化锌 5, 硬脂酸 1.5, 氧化铁红 2, 聚乙二醇4000 5, 石蜡油 变量, 吸水树脂 变量, 吸水助剂ZA 变量, 硫磺 1.5, 促进剂 3。

1.3 主要设备和仪器

SK1608型两辊开炼机, 上海橡胶机械厂有限公司产品; KSV-2RT-100T型平板硫化机, 东莞市科盛实业有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; GT-7016-AR型气压自动切片机和AI-7000S型拉力试验机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; JM-B型电子天平, 金科利达(北京)仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料按常规工艺在开炼机上混炼均匀, 在180℃下进行硫化, 硫化时间为 t_{90} 。

1.5 性能测试

(1) 吸水性能。取适量吸水橡胶试样, 先称取质量, 然后将其浸入去离子水中, 一定时间后取出, 迅速擦干试样表面水分, 称取质量并记录, 至质量恒定, 按照式(1)计算吸水率(S_w)^[18]:

$$S_w = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_1 和 W_2 分别为试样吸水前后质量。

(2) 拉伸性能。按GB/T 528—2009进行测试, 拉伸速率为500 mm·min⁻¹。

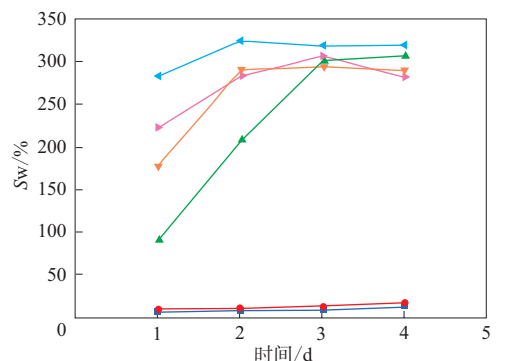
2 结果与讨论

2.1 白炭黑用量对吸水橡胶性能的影响

胶料中通常会加入一些补强剂, 如白炭黑和炭黑等以获得良好的力学性能以及较高的使用价值。浅色胶料通常采用白炭黑作为补强剂, EPDM胶料中还会加入一些石蜡油, 以改善其加工性能。

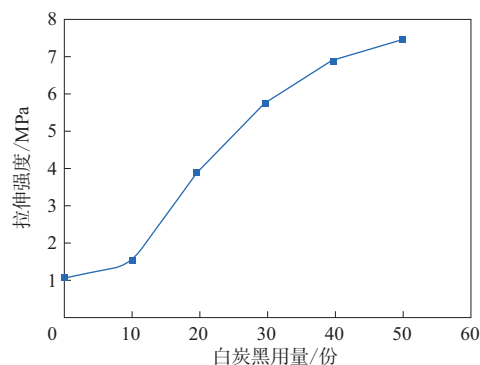
白炭黑用量对吸水橡胶性能的影响如图1所示, 其中石蜡油和吸水树脂用量均为50份, 吸水助剂ZA用量为15份。

从图1(a)可以看出: 当白炭黑用量不超过10份时, 硫化胶基本不吸水膨胀; 当白炭黑用量为20~50份时, 硫化胶能够吸水膨胀; 当白炭黑用量为20份时, 硫化胶达到溶胀平衡需要3 d, 吸水速率

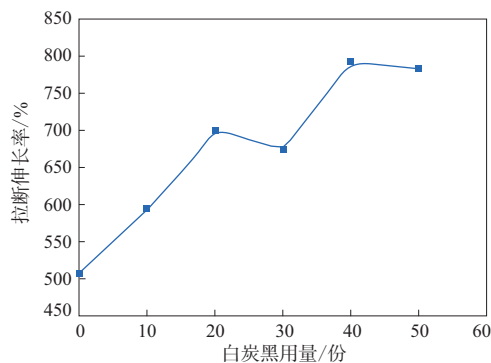


白炭黑用量/份: ■—0; ●—10; ▲—20; ▼—30; ◀—40; ▶—50。

(a) 吸水性能



(b) 拉伸强度



(c) 拉伸伸长率

图1 白炭黑用量对吸水橡胶性能的影响

Fig. 1 Effect of amounts of silica on properties of water swellable rubber

较慢;当白炭黑用量为30~50份时,硫化胶达到溶胀平衡只需要2 d,吸水速率较快。分析原因,当水分子通过硫化胶表面扩散进入硫化胶内部时,吸水树脂会电离水解,内部会形成流动的离子溶液,由于硫化胶内部有大量的石蜡油,石蜡油可能会将离子溶液包埋,从而隔绝了离子溶液与外界水相的接触,吸水橡胶的吸水是通过水扩散进入硫化胶内部而形成离子溶液,依靠离子溶液与外界水相的渗透压差致使水分子不断进入硫化胶内部的。当白炭黑用量在10份以下时,水分子只在硫化胶表面而不能进入硫化胶内部;当白炭黑用量超过20份时,白炭黑会吸附石蜡油,可能会减少石蜡油与吸水树脂的接触^[18],水分子更易进入硫化胶内部。

从图1(b)可以看出,随着白炭黑用量的增大,硫化胶的拉伸强度逐渐提高,这是因为白炭黑作为补强剂,可与橡胶分子良好地结合,随着白炭黑用量的增大,其结合的橡胶分子越来越多,抵抗外力变形的能力越来越大,使得硫化胶的拉伸强度提高。

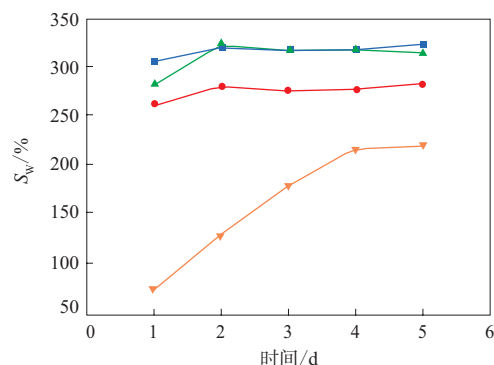
从图1(c)可以看出,随着白炭黑用量的增大,硫化胶的拉断伸长率总体呈增大趋势,这是因为白炭黑增多使硫化胶抵抗外力变形的能力增大,橡胶分子链得到更好的伸展。

2.2 石蜡油用量对吸水橡胶性能的影响

EPDM是一种分子主链为饱和结构和化学稳定性好的合成橡胶,但其加工性能较差,存在吃料困难和填料分散性差的缺点,同时粘合性能也较差,填充一定的石蜡油可以显著改善EPDM胶料的加工性能。

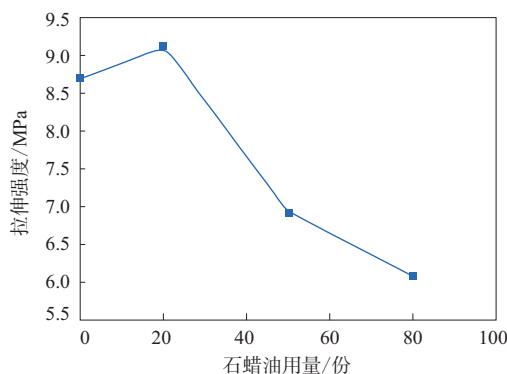
石蜡油用量对吸水橡胶性能的影响如图2所示,其中白炭黑用量为40份,吸水树脂用量为50份,吸水助剂ZA用量为15份。

从图2(a)可以看出:当石蜡油用量不超过50份时,对硫化胶的吸水性能影响较小;当石蜡油用量增大到80份时,硫化胶吸水速率大幅减慢,而且饱和吸水率也明显减小。很显然,石蜡油的80份用量是一个临界点,此时硫化胶内部吸水树脂电离水解后形成的离子溶液与水相的接触面积减小,部分吸水树脂会形成微观包埋,还有一种可能是石蜡油用量过大会使胶料混炼时的剪切力减

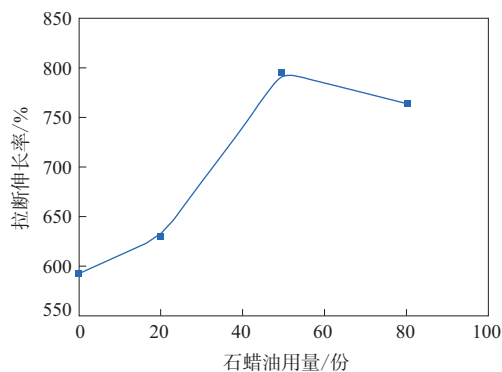


石蜡油用量/份: ■—0; ●—20; ▲—50; ▼—80。

(a) 吸水性能



(b) 拉伸强度



(c) 拉断伸长率

图2 石蜡油用量对吸水橡胶性能的影响

Fig. 2 Effect of amounts of paraffin oil on properties of water swellable rubber

小,使得吸水树脂的分散性变差,从而使硫化胶的吸水速率减慢和饱和吸水率减小。

从图2(b)可以看出,随着石蜡油用量的增大,硫化胶的拉伸强度呈下降趋势,这是因为石蜡油与EPDM有良好的相容性,可以起到增塑的作用,降低了橡胶大分子之间的相互作用,橡胶大分子链更易滑动^[19],使得硫化胶的拉伸强度降低,拉断

伸长率增大[如图2(c)所示]。

2.3 吸水树脂用量对吸水橡胶性能的影响

吸水树脂不仅对吸水橡胶的吸水性能有着重要的影响,而且对吸水橡胶的力学性能有很大影响。吸水树脂用量对吸水橡胶性能的影响如图3所示,其中白炭黑用量为40份,石蜡油用量为50

份,吸水助剂ZA用量为15份。

从图3(a)可以看出:随着吸水树脂用量的增大,硫化胶的饱和吸水率逐渐增大,这是因为硫化胶内部吸水树脂含量增大,相应地提高了储水能力;当吸水树脂用量为30份时,硫化胶达到溶胀平衡需要3 d,吸水速率较慢;当吸水树脂用量在50份以上时,硫化胶达到溶胀平衡仅需2 d,这是因为吸水树脂用量较小,硫化胶内部吸水树脂分子之间的距离较大,水分子扩散需要更长的时间。

从图3(b)可以看出,随着吸水树脂用量的增大,硫化胶的拉伸强度逐渐下降。这是因为吸水树脂与EPDM的相容性较差,吸水树脂在硫化胶内部容易团聚在一起形成缺陷点,随着吸水树脂用量的增大,缺陷点增多并变大,使硫化胶的拉伸强度下降。

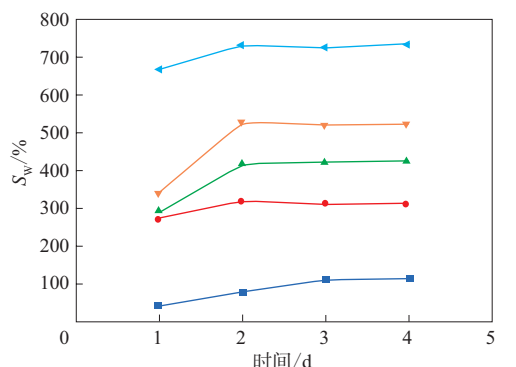
从图3(c)可以看出,吸水树脂用量小于70份时对硫化胶的拉断伸长率影响较大。

2.4 吸水助剂ZA用量对吸水橡胶性能的影响

在吸水橡胶中吸水助剂起着重要作用,它可以为吸水橡胶提供更多的吸水孔道,加快水分子进入硫化胶内部的速度。吸水助剂ZA用量对吸水橡胶性能的影响如图4所示,其中白炭黑用量为40份,石蜡油用量为50份,吸水树脂用量为50份。

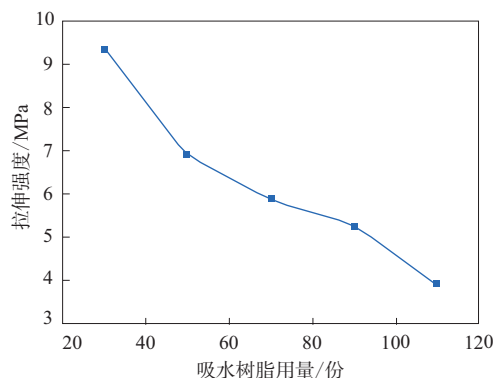
从图4(a)可以看出,随着吸水助剂ZA用量的增大,硫化胶的吸水速率呈加快趋势,这是因为硫化胶内部吸水助剂含量增大,使得水分子进入硫化胶的孔道增多,水分子进入硫化胶内部的速率加快。未添加吸水助剂ZA硫化胶的饱和吸水率比添加吸水助剂ZA硫化胶的饱和吸水率减小约30%,这可能是因为吸水助剂ZA提高了吸水树脂的分散程度。吸水助剂ZA用量对于添加吸水助剂硫化胶的饱和吸水率无影响,这可能是因为加入一定量的吸水助剂ZA可改善吸水树脂的分散性,但吸水助剂ZA用量继续增大并不能进一步提高吸水树脂的分散程度。

从图4(b)和(c)可以看出,随着吸水助剂ZA用量的增大,硫化胶的拉伸强度不断降低,拉断伸长率呈波浪形变化。

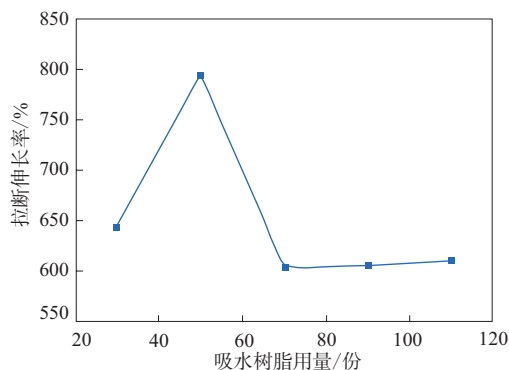


吸水树脂用量/份: ■—30; ●—50; ▲—70; ▼—90; ◀—110。

(a) 吸水性能



(b) 拉伸强度



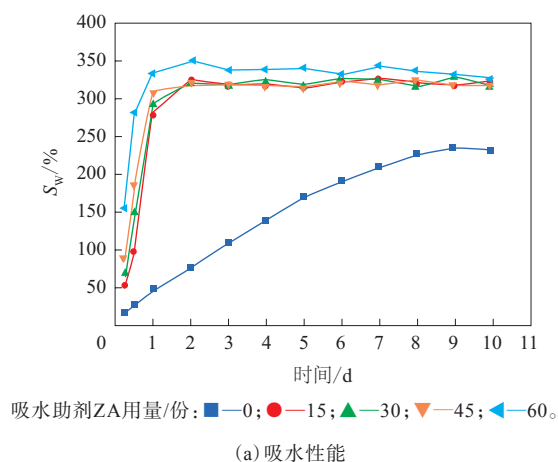
(c) 拉断伸长率

图3 吸水树脂用量对吸水橡胶性能的影响

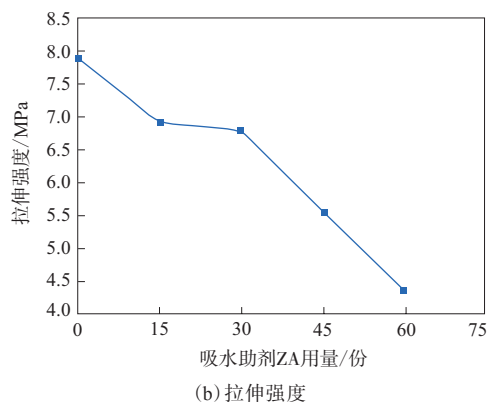
Fig. 3 Effect of amounts of water absorbent resin on properties of water swellable rubber

3 结论

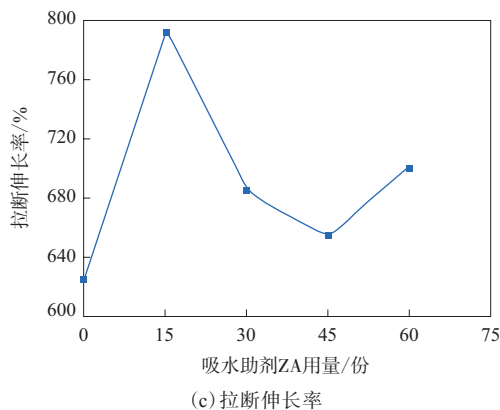
(1) 在填充石蜡油改善硫化胶的加工性能时,



(a) 吸水性能



(b) 拉伸强度



(c) 拉断伸长率

图4 吸水助剂ZA用量对吸水橡胶性能的影响

Fig. 4 Effect of amounts of water absorbent additive ZA on properties of water swellable rubber

需要填充一定量的白炭黑,否则含有吸水树脂的硫化胶不能吸水膨胀,在填充50份石蜡油时,白炭黑的用量应在20份以上。

(2)当白炭黑用量为40份时,石蜡油用量应不超过50份,这样硫化胶的吸水性能变化较小,石蜡油用量超过50份会减慢硫化胶的吸水速率和减小饱和吸水率。

(3)当吸水树脂用量为30份时,硫化胶的吸水效果不好,当吸水树脂用量超过50份时,硫化胶的吸水效果非常好,其很快达到溶胀平衡;吸水树脂用量越大,硫化胶的饱和吸水率越大,但添加过多的吸水树脂会降低硫化胶的拉伸强度。

(4)未添加吸水助剂ZA时,硫化胶的吸水速率很慢,饱和吸水率也较小;加入吸水助剂ZA后,硫化胶的吸水速率加快,吸水助剂用量越大,硫化胶的吸水速率越快;加入15份吸水助剂ZA可大幅增大硫化胶的饱和吸水率,吸水助剂用量超过15份后,硫化胶的饱和吸水率变化很小;随着吸水助剂ZA用量的增大,硫化胶的拉伸强度不断降低。

参考文献:

- [1] HE P X, ZHANG Y H, FENG D D, et al. Effects of synthesis conditions on chemically initiated oil-swellable suspension graft copolymerization of acrylic acid and acrylamide onto solid-state chlorinated polyethylene[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2007, 39 (3): 239-251.
- [2] PARK J H, KIM D. Preparation and characterization of water-swellable natural rubbers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80 (1): 115-121.
- [3] NAKASON C, WANNAVILAI P, KAESAMAN A. Thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends: Effect of compatibilizers and reactive blending[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100 (6): 4729-4740.
- [4] HE P X, ZHANG Y H, HU R. Synthesis and swelling properties of grafting-type and crosslinking-type water-swellable elastomers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104 (4): 2637-2642.
- [5] HRON P, VYMAZALOVA Z, LOPOUR P. Water-swellable rubbers containing powdery poly (acrylamide) hydrogel[J]. Angewandte Makromolekulare Chemie, 1997, 245: 203-210.
- [6] ZHANG Y H, HE P X, ZOU Q C, et al. Preparation and properties of water-swellable elastomer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93 (4): 1719-1723.
- [7] 张飞, 张玉红, 潘珊珊, 等. 吸水膨胀橡胶的研究进展[J]. 橡胶工业, 2013, 60 (3): 184-189.
- [8] ZHANG F, ZHANG Y H, PAN S S, et al. Progress in research of water-swellable rubber[J]. China Rubber Industry, 2013, 60 (3): 184-189.
- [9] 王建海, 胡晓云, 周晓燕, 等. 聚氨酯树脂/丁腈橡胶接枝型吸水膨胀橡胶的性能[J]. 橡胶工业, 2017, 64 (12): 714-718.
- [10] WANG J H, HU X Y, ZHOU X Y, et al. Properties of PU/NBR grafted water swelling rubber[J]. China Rubber Industry, 2017, 64 (12): 714-718.
- [11] ALI P, ROUHOLLAH S, GHASEM R B. Irradiation synthesis of biopolymer-based superabsorbent hydrogel: Optimization using

- the Taguchi method and investigation of its swelling behavior[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2009, 28 (2) : 131–140.
- [10] WANG G J, LI M, CHEN X F. Effects of fillers on mechanical properties of a water-swellaable rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 72 (4) : 577–584.
- [11] WANG C Q, ZHANG G, DONG Y P, et al. Study on a water-swellaable rubber compatibilized by amphiphilic block polymer based on poly(ethylene oxide) and poly(butyl acrylate)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86 (12) : 3120–3125.
- [12] WU J, LIN J, LI G, et al. Influence of the COOH and COONa groups and crosslink density of poly(acrylic acid)/montmorillonite superabsorbent composite on water absorbency[J]. *Polymer International*, 2001, 50 (9) : 1050–1053.
- [13] JIANG X L, HU K, YANG P, et al. Study on preparation and properties of water swellaable rubber modified by interpenetrating polymer networks[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2013, 42 (8) : 327–333.
- [14] MOSTAFA A, ABOUEL-KASEM A, BAYOUMI M R, et al. Effect of carbon black loading on the swelling and compression set behavior of SBR and NBR rubber compounds[J]. *Materials & Design*, 2009, 30 (5) : 1561–1568.
- [15] LANG F, LI S, DU F, et al. Mechanical, water-swelling, and morphological properties of water-swellaable thermoplastic vulcanizates based on polyvinyl chloride/crosslinked sodium polyacrylate/chlorinated polyethylene blends[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2013, 52 (9) : 1322–1340.
- [16] CHOI S S, HA S H. Influence of the swelling temperature and acrylonitrile content of NBR on the water swelling behaviors of silica-filled NBR vulcanizates[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, 15 (2) : 167–170.
- [17] LIU C, DING J, ZHOU L, et al. Mechanical properties, water-swelling behavior, and morphology of water-swellaable rubber prepared using crosslinked sodium polyacrylate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102 (2) : 1489–1496.
- [18] SUN X H, ZHANG G, SHI Q, et al. Study on foaming water-swellaable EPDM rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86 (14) : 3712–3717.
- [19] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 144–149.
- YANG Q Z. *Practical rubber technology*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 144–149.

收稿日期: 2020-11-16

Study on Properties of EPDM Water Swellaable Rubber

YANG Qianying¹, LYU Tongce², KANG Le¹, FAN Wenli¹, ZHANG Baogang¹, LIU Li¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Shandong Laiyang Changyu Sealing Products Co., Ltd, Qingdao 265200, China)

Abstract: The effects of the amount of silica, paraffin oil, water-absorbing resin and water-absorbing additive ZA on the properties of ethylene propylene rubber (EPDM) water swellaable rubber were studied. The results showed that, when paraffin oil was used to improve the processing properties of the compound, it was necessary to add more than 20 phr of silica, otherwise the vulcanizate was difficult to absorb water. Excessive amount of paraffin oil would reduce the water absorption rate and saturated water absorption ratio of the vulcanizates, so the amount of paraffin oil should not exceed 50 phr. When the amount of water-absorbing resin was less than 30 phr, the water absorption rate and saturated water absorption ratio of the vulcanizates were reduced. When the amount of water-absorbing resin was more than 50 phr, the water absorption rate of the vulcanizates was improved. The higher the amount of water absorbent resin was, the larger the saturated water absorption ratio of the vulcanizate was, but the tensile strength was reduced at the same time. The addition of water absorbent additive ZA could speed up the water absorption rate of the vulcanizate. The higher the amount of water absorbent additive ZA was, the faster the water absorption rate of the vulcanizate was. The addition of 15 phr water absorbent additive ZA could improve the saturated water absorption rate of the vulcanizate, and when the amount of ZA exceeded 15 phr, the saturated water absorption ratio of the vulcanizate changed little.

Key words: water swellaable rubber; EPDM; silica; paraffin oil; water absorbent resin; water absorbent additive