

吸油膨胀橡胶的制备与性能研究

王 宁¹, 白延光¹, 李岩峰¹, 张成龙¹, 张 雁², 李再峰^{1*}

(1. 青岛科技大学 化学与分子工程学院/生态化工教育部重点实验室, 山东 青岛 266042; 2. 中国石油大学(华东) 石油工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要:以甲基丙烯酸十二酯(LMA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)为单体,采用悬浮聚合合法合成高吸油树脂[P(LMA-g-BMA)]。采用 LMA 单体或 P(LMA-g-BMA)为改性剂,以三元乙丙橡胶为基体制备吸油膨胀橡胶,并对其性能进行研究。结果表明:与采用吸油树脂为改性剂的吸油膨胀橡胶相比,采用 LMA 单体为改性剂的吸油膨胀橡胶吸油率较高,且当其用量为 30 份时,吸油膨胀橡胶的吸油率较高。与采用 LMA 单体为改性剂的吸油膨胀橡胶相比,采用吸油树脂为改性剂的吸油膨胀橡胶物理性能较优;当 LMA 与 BMA 质量比为 1:2,吸油树脂用量为 20 份时,吸油膨胀橡胶的物理性能降幅最小。

关键词:吸油树脂;吸油膨胀橡胶;三元乙丙橡胶;吸油率

中图分类号:TQ333.4/.99 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)04-0206-05

高吸油性树脂是一种自溶胀型吸油材料^[1],具有吸油率高、油水选择性好、受压后不漏油、回收方便等诸多优点,在清除油类污染、改善人类生存环境中起着重要的作用^[2]。

吸油树脂可以作为改性剂制备吸油膨胀橡胶,它既保持了橡胶的良好高弹性和耐压缩变形性,同时吸油后体积迅速膨胀,在一定的压力下具有稳定的保油性能。吸油膨胀橡胶可广泛应用于化工、油气开采等与油品接触的止漏密封场合,有良好的应用前景。采用吸油膨胀橡胶制备的膨胀橡胶封隔器在2001年开始应用于油气开采领域^[3]。

本工作以甲基丙烯酸十二酯(LMA)单体及合成吸油树脂[P(LMA-g-BMA)]为改性剂,以亲油性的三元乙丙橡胶(EPDM)为基体制备吸油膨胀橡胶,通过改变改性剂的种类及用量,寻求具有良好物理性能及吸油膨胀性能的吸油膨胀橡胶。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,第三单体为亚乙基降冰片烯,质量分

数为0.094,牌号Royalene 535,美国Lion公司产品;甲基丙烯酸十二酯,工业级,天津市天骄化工有限公司产品;甲基丙烯酸丁酯(BMA),分析纯,天津大茂化学试剂厂产品;过氧化苯甲酰,分析纯,上海埃彼化学试剂有限公司产品;聚乙烯醇,国药集团化学试剂有限公司产品;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,分析纯,天津市科密欧化试剂有限公司产品。

1.2 试样制备

1.2.1 吸油树脂[P(LMA-g-BMA)]

将装有回流冷凝器和搅拌器的三口瓶置于水浴加热环境中,在氮气气氛下分别加入去离子水和聚乙烯醇,加热搅拌溶解均匀后加入 BMA、LMA、引发剂和硫化剂,在 80 ℃ 下聚合反应 4 h 得到粒状树脂。将所得产物于 60 ℃ 烘箱中干燥至恒质量,即制得吸油树脂。树脂编号 A,B,C 对应的 LMA 与 BMA 质量比分别为 1:3,1:2,1:1。

1.2.2 吸油膨胀橡胶

先将 EPDM 在 $\Phi 160\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 型开炼机(上海轻工机械技术研究所产品)上进行塑炼,待胶料表面光滑后,依次加入炭黑 N550、硬脂酸、氧化锌、防老剂、氧化钙,促进剂 CZ 和 TMTD,然后加入改性剂,最后加入硫黄和硫化剂 DCP,打三角包、搓卷,混炼均匀后下片。

作者简介:王宁(1986—),男,山东新泰人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事材料物理与化学方面的研究。

* 通信联系人

胶料停放 24 h 后测定混炼胶的焦烧时间(t_1)和正硫化时间(t_{90})。混炼胶采用 HS-100T-2 型 100 t 平板硫化机[佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品]硫化,硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。吸油膨胀橡胶配方如表 1 所示。

表 1 吸油膨胀橡胶配方

配方编号	改性剂种类	改性剂用量/份
1#	LMA 单体	20
2#	吸油树脂 A	20
3#	吸油树脂 B	20
4#	吸油树脂 C	20
5#	LMA 单体	30
6#	吸油树脂 A	30
7#	吸油树脂 B	30
8#	吸油树脂 C	30
9#	无	0

注:其他组分和用量为 EPDM 100,炭黑 N550 50,硬脂酸 1,氧化锌 5,氧化钙 5,防老剂 RD 2,硫黄 0.8,硫化剂 DCP 2,促进剂 CZ 2.5,促进剂 TMTD 0.4。

1.3 测试分析

1.3.1 饱和吸油率

准确称取一定质量(m_1)的干燥吸油树脂或吸油膨胀橡胶,浸泡在待测油品中,间隔相同的时间取出,测其吸油后的质量(m_2),直到达到饱和吸油量^[4-7]。

吸油树脂吸油率按照 $(m_2 - m_1)/m_1$ 进行计算;吸油膨胀橡胶吸油率按照 $(m_2 - m_1)/m_1 \times 100\%$ 进行计算。

1.3.2 结构分析

采用 VERTEX 70 型傅立叶转换红外光谱 (FTIR)仪(德国布鲁克公司产品)对吸油树脂结构进行分析。试验条件为:波数范围 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} 。

1.3.3 热性能分析

采用 TG209F1 型热重(TG)分析仪(德国耐驰公司产品)对吸油树脂和硫化胶的热稳定性能进行分析。试验条件为:氮气气氛,温度 $50\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

采用 STA449C 型差示扫描量热(DSC)仪(德国耐驰公司产品)对吸油树脂的热性能进行分析。试验条件为:温度 $-100\sim +100\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.3.4 物理性能

邵尔 A 型硬度采用橡胶袖珍硬度计按照 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;拉伸性能和撕裂强度采用 AI-7000M 型电子拉力机(中国台湾高铁检测仪器有限公司产品)分别按照 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》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,采用直角形试样。

2 结果与讨论

2.1 吸油树脂

2.1.1 吸油率

不同种类吸油树脂的吸油率如表 2 所示。

表 2 不同种类吸油树脂的吸油率 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

油品种类	吸油树脂编号		
	A	B	C
汽油	12.2	14.3	10.0
柴油	11.5	13.1	8.7
机油	8.6	9.3	6.5
甲苯	17.0	20.3	15.1

从表 2 可以看出,随着 LMA 用量的增大,树脂吸油率呈现先增大后减小的趋势。这是因为单体是树脂的重要组成部分,其极性直接影响树脂对油品亲和力的大小,并对树脂的吸油性能起决定性作用。就甲基丙烯酸酯类吸油树脂而言,一般单体的碳链越长,对非极性油品的吸收性越好,但酯基链过长,吸油率也将减小,这与树脂的有效网络容积有关^[1]。当 LMA 用量增大时,其对油品的吸油率增大。但当 LMA 用量过大时,由于树脂的网络容积减小,反而不利于树脂对油品的吸收。甲苯分子小、粘度低,容易进入吸油树脂的内部,吸油树脂对其有较高的吸油率。随着油品相对分子质量的增大,粘度增大,吸油树脂的吸油率则出现明显的减小。

2.1.2 FTIR 分析

吸油树脂 B 的 FTIR 谱如图 1 所示。

从图 1 可以看出, $3\,435\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰归属为酰胺键 N—H 伸缩振动; $2\,958\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰归属

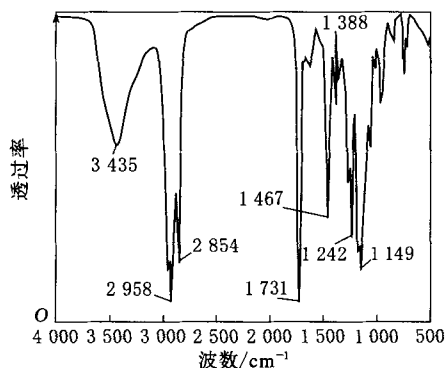


图1 吸油树脂 B 的 FTIR 谱

为 $-\text{CH}_3$ 的伸缩吸收; 2854 cm^{-1} 吸收峰归属为 $-\text{CH}_2$ 的伸缩吸收; 1731 cm^{-1} 吸收峰归属为羰基的吸收; 1467 cm^{-1} 吸收峰归属为 $\text{C}-\text{CH}_3$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 变形振动吸收; 1242 和 1149 cm^{-1} 吸收峰归属为 $\text{C}-\text{O}$ 吸收。图中没有出现 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰, 据此可判断聚合物中不存在单体, 表明单体反应物转化为目标聚合物。

2.1.3 热稳定性能

吸油树脂 B 的 TG 和 DTG 曲线如图 2 所示。

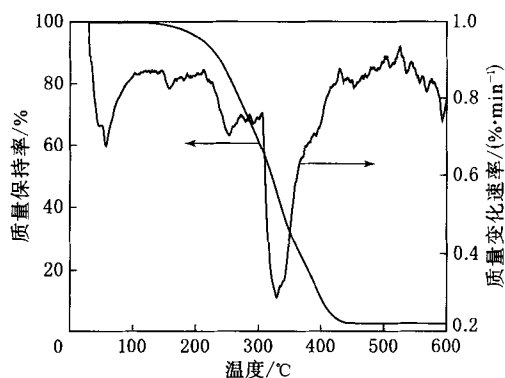


图2 吸油树脂 B 的 TG 和 DTG 曲线

从图 2 中可以看出, 高吸油树脂 B 在氮气气氛中 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始缓慢分解, 在 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前质量损失率达到 5%, 这是吸附的水分和残余溶剂的释出, 之后由于聚合物的链段长度不同, 链段短的分子逐渐分解, 从 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始质量损失速率加快, 在 $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时质量损失速率达到最大, 在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时共聚物的质量不再变化, 质量损失率为 97.58%, 这表明高吸油树脂具有良好的热稳定性。由此可知, 高吸油树脂作为改性剂, 在橡胶硫化温度 ($170\text{ }^{\circ}\text{C}$) 及制品使用温度 ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下具有良好的稳定性。

吸油树脂 B 的 DSC 曲线如图 3 所示。

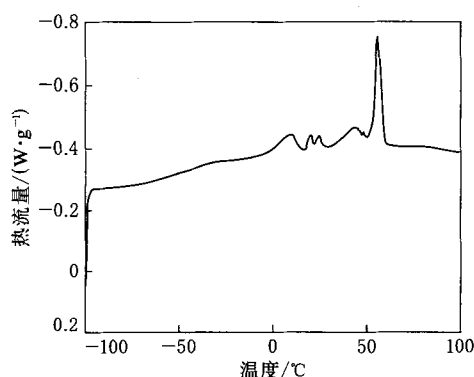


图3 吸油树脂 B 的 DSC 曲线

从图 3 可以看出, 聚甲基丙烯酸烷基酯树脂的玻璃化温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 其在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右结晶, 在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔化。

2.2 吸油膨胀橡胶

2.2.1 吸油率

EPDM 具有一定的吸油特性, 由乙烯、丙烯和第三单体亚乙基降冰片烯共聚而成, 最终合成的 EPDM 是主链饱和, 侧链上具有不饱和键的高分子长链结构^[8]。油品为饱和烃, 根据相似相容原理, EPDM 对油品有一定的吸附作用^[9]。吸油膨胀橡胶的吸油率如表 3 所示。

表3 吸油膨胀橡胶的吸油率 %

油品种类	配方编号								
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
汽油	211	181	193	191	283	204	211	209	151
柴油	221	186	198	194	285	212	217	211	165
机油	139	123	135	131	197	146	149	138	106
甲苯	319	252	271	267	407	283	297	276	209

从表 3 可以看出, 在添加改性剂后, EPDM 的吸油率有明显增大。随着改性剂用量的增大, EPDM 吸油率逐渐增大。

与采用吸油树脂为改性剂的吸油膨胀橡胶相比, 采用 LMA 单体为改性剂的吸油膨胀橡胶的吸油率较高。这是因为吸油树脂为三维网状结构, 加入到橡胶中后在橡胶硫化剂作用下与橡胶发生交联, 其网状结构对油品进入到橡胶内部构成较大阻碍。而 LMA 在常温下是液态, 进入橡胶后只有很少一部分与橡胶中硫化剂发生作用, 大部分游离在橡胶中, 在增大 EPDM 吸油率的同时也为油品进入橡胶内部提供了通道。因此, 油品进入橡胶内部的阻碍较小, 其吸油率比采用吸

油树脂为改性剂的吸油膨胀橡胶要高。

2.2.2 热稳定性能

1[#]和3[#]配方吸油膨胀橡胶的TG和DTG曲线分别如图4和5所示。

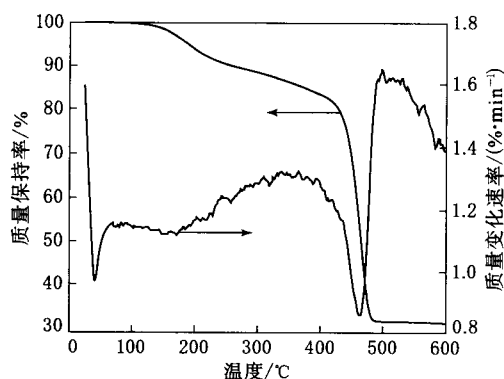


图4 1[#]配方吸油膨胀橡胶的TG和DTG曲线

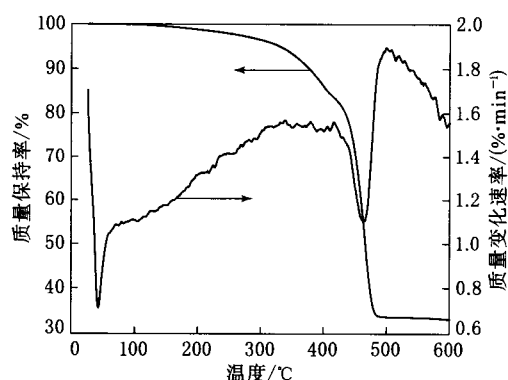


图5 3[#]配方吸油膨胀橡胶的TG和DTG曲线

从图4和5可以看出,采用吸油树脂为改性剂的吸油膨胀橡胶的热稳定性优于采用LMA单体为改性剂的吸油膨胀橡胶。采用LMA单体为改性剂的吸油膨胀橡胶在140℃左右开始出现质量损失,在320℃左右质量损失率达15%。这是由于橡胶受热,LMA单体从橡胶内部大量挥发出来所致。而采用吸油树脂为改性剂的吸油膨胀

橡胶在此温度下质量损失率仅不到5%,这是吸油树脂中少量短链分子先分解所致。

2.2.3 物理性能

吸油膨胀橡胶的物理性能如表4所示。

从表4可以看出,随着吸油树脂用量的增大,吸油膨胀橡胶的邵尔A型硬度降低,且采用LMA为改性剂的吸油膨胀橡胶的邵尔A型硬度下降较大。当吸油树脂用量相同时,不同单体配比的吸油树脂为改性剂的吸油膨胀橡胶的物理性能相互差别不大。随着改性剂用量的增大,吸油膨胀橡胶的物理性能逐渐下降,拉断伸长率逐渐增大。由于吸油树脂的强度很低,加入EPDM中导致材料的拉伸强度和撕裂强度减小^[10]。采用吸油树脂为改性剂的吸油膨胀橡胶的物理性能优于采用LMA单体为改性剂的吸油膨胀橡胶。与EPDM相比,采用吸油树脂为改性剂的吸油膨胀橡胶的物理性能降幅较小,而采用吸油树脂B为改性剂的吸油膨胀橡胶的物理性能降幅最小。由此证明,吸油树脂与EPDM有较好的相容性,且吸油树脂B与EPDM的相容性最好。与EPDM相比,采用吸油树脂为改性剂的吸油膨胀橡胶的拉断伸长率明显较大,而采用LMA单体为改性剂的吸油膨胀橡胶增幅更大,其他物理性能下降明显。

3 结论

(1)当LMA与BMA质量比为1:2时,所制备吸油树脂的吸油率最高。

(2)与采用吸油树脂为改性剂的吸油膨胀橡胶相比,采用LMA单体为改性剂的吸油膨胀橡胶吸油率较高。随着LMA单体用量的增大,吸油膨胀橡胶的吸油率逐渐升高。

表4 吸油膨胀橡胶的物理性能

项 目	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
邵尔A型硬度/度	56	68	65	65	47	59	60	58	72
100%定伸应力/MPa	1.1	1.7	1.6	1.6	0.7	1.4	1.3	1.2	2.2
300%定伸应力/MPa	2.5	5.5	5.0	4.8	1.4	3.1	3.0	2.7	8.0
拉伸强度/MPa	12.2	14.2	15.6	13.7	10.5	12.8	13.4	12.7	16.2
拉断伸长率/%	934	691	749	701	1 168	952	1 084	1 002	566
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35	43	38	38	32	36	36	35	44

(3)与采用 LMA 单体为改性剂的吸油膨胀橡胶相比,采用吸油树脂为改性剂的吸油膨胀橡胶物理性能较优。随着吸油树脂用量的增大,吸油膨胀橡胶的物理性能逐渐下降。

参考文献:

- [1] 黄歧善,黄志明,方仕江,等.高吸油性树脂的合成和应用[J].塑料工业,1996(4):55-58.
- [2] 陈薇,张英,冯军,等.高吸油树脂的合成及性能研究[J].广西工业学院学报,2003,14(1):59-63.
- [3] Rutger Evers, Dustin Young, Greg Vargus, et al. Design Methodology for Swellable Elastomer Packers in Fracturing Operations[A]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. USA;2008. 116256.
- [4] 陈晓婷,唐旭东,张明珠,等.丙烯酸酯类吸油树脂的合成与性能研究[J].离子交换与吸附,2005,21(6):536-541.
- [5] 路建美,朱秀林,鲁新宇,等.丙烯酸酯与甲基丙烯酸酯的共聚及性能研究[J].高分子材料科学与工程,1995,11(4):48-51.
- [6] 王勇,赵彦芝,万涛.丙烯酸系二元共聚高吸油性树脂的合成及性能研究[J].功能材料,2004,35(5):638-640.
- [7] 封严,肖长发.甲基丙烯酸酯高吸油性树脂的合成及性能[J].天津工业大学学报,2004,23(2):4-6.
- [8] 朱偶夫,李世英,包季欣.合成橡胶工艺学[M].北京:化学工业出版社,1990:109-114.
- [9] 刘秀奇,张国. Fe_2O_3 /EPDM 新型吸油材料的制备及其吸油性[J].复合材料学报,2007,24(6):31-35.
- [10] 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.

收稿日期:2012-10-14

Preparation and Properties of Oil Swellable Rubber

WANG Ning¹, BAI Yan-guang¹, LI Yan-feng¹, ZHANG Cheng-long¹, ZHANG Yan², LI Zai-feng¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: Using lauryl methacrylate (LMA) and butyl methacrylate (BMA) as monomers, the high oil-absorbing resins (poly LMA-co-BMA) were synthesized by suspension polymerization method. The oil swellable rubbers were prepared with EPDM and LMA monomer or poly LMA-co-BMA, and their properties were investigated. The results showed that, compared with that filled with oil-absorbing resins, the oil absorbing property of oil swellable rubber filled with LMA monomer was better. The optimum addition level of LMA monomer was 30 phr and the oil absorbing property was excellent. Compared with that filled with LMA monomer, the physical properties of oil swellable rubber filled with oil-absorbing resins were better. When the mass ratio of LMA and BMA was 1:2, and the addition level of oil-absorbing resins was 20 phr, the physical properties of oil swellable rubber were better.

Key words: oil-absorbing resin; oil swellable rubber; EPDM; oil absorption ratio

室温硫化阻燃单组分脱醇型硅橡胶 密封剂及制备方法

中图分类号:TQ333.93;TQ336.4+2 文献标志码:D

由北京天山新材料技术股份有限公司申请的专利(公开号 CN 101942201A, 公开日期 2011-01-12)“室温硫化阻燃单组分脱醇型硅橡胶密封剂及制备方法”,提供了一种室温硫化阻燃单组分脱醇型硅橡胶密封剂的制备方法:将 α,ω -二乙烯基聚二甲基硅氧烷(40~60份)、端基为氢基的聚二甲基硅氧烷(5~15份)和乙烯基三甲氧基

硅烷(1~5份)在氮气保护下混合均匀,然后加入铂催化剂(1~5份)在氮气保护下反应4h完成封端,在真空度大于8.34 kPa的条件下脱气泡10~30 min;依次加入氢氧化铝(15~30份)、羟基和水分清除剂(1~3份)以及气相法白炭黑(1~10份),在真空度大于8.34 kPa条件下混合均匀,再加入交联剂(5~10份)、钛酸酯催化剂(2~8份)和硅烷偶联剂(1~5份),在真空度大于8.34 kPa条件下反应30~60 min制得产品。

(本刊编辑部 赵敏)