

文章编号:1674-2869(2012)07-0041-04

# 遇油膨胀丁苯橡胶的配方设计与性能研究

周爱军,万香港,钟毅,田智龙,胡凯,江学良

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

**摘要:**以丁苯橡胶(SBR)和自制的高吸油树脂(OAR)为主要原料,以高耐磨炭黑(HAF)为补强剂,以石油树脂为软化剂,使用物理共混方法制备遇油膨胀橡胶(OSR).兼用数学方法对其吸油性能和力学性能进行了研究,结果表明:随着高吸油树脂用量的增加,OSR的吸油性能提高,力学性能降低;随着高耐磨炭黑用量的增加,OSR的吸油性能和断裂伸长率降低,硬度和拉伸强度提高.所建立的数学方程,为预测OSR的性能及优化配方提供了理论参考.

**关键词:**遇油膨胀丁苯橡胶;遇油膨胀橡胶;丁苯橡胶;高吸油树脂;吸油性能

**中图分类号:**TQ 336.8

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2012.07.009

## 0 引言

由于世界工业的迅猛发展,对原油等油性物质的需求也日益增加,但是随之带来的渗漏油事件屡见不鲜<sup>[1]</sup>,而利用海绵、粘土等传统吸油材料来吸油,效果不佳.近几年来,笔者受到遇水膨胀橡胶的某些理论<sup>[2]</sup>的启发,以高吸油树脂制备出遇油膨胀橡胶.

遇油膨胀橡胶(oil swelling rubber 简称 OSR)是一种新型功能高分子吸油材料<sup>[3]</sup>,是在传统橡胶基体上通过化学或物理的方法引入亲油性官能团或与亲油性组分共混,为橡胶基体与非极性亲油组分的结合体<sup>[4]</sup>.OSR遇到液态油或气态油时,将油分子吸入橡胶之中,其自身体积迅速膨胀,且在吸油后仍能保持橡胶良好的高弹性和强度,在挤压时仍具有稳定的保油性能.上述优点克服了传统吸油材料密封不严、保油能力弱和长时止油失效等缺点,是目前最理想的止漏密封材料之一,可广泛用于石油、化工、交通运输等多种行业<sup>[5]</sup>.

OSR可从多角度来分类:按其制备方法可分为物理共混型和化学接枝型;按橡胶是否硫化可分为制品型(硫化型)和腻子型(非硫化型);按材料中的吸油树脂的种类分,则有聚(甲基)丙烯酸酯系和聚烯烃类树脂等<sup>[6]</sup>;按膨胀速率分,则有速膨胀型、缓膨胀型;也有按材料膨胀后的形态分为离散型与非离散型.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

丁苯橡胶(SBR)1502,南京扬子石化金浦橡胶有限公司;高吸油树脂(OAR),实验室自制;高耐磨炭黑(HAF),武汉炭黑厂;氧化锌,石家庄市龙力锌业有限公司;硬脂酸,广州伟伯化工有限公司;其他配合剂均为市售工业级产品.

### 1.2 主要实验设备

XK-160型双滚筒开炼机,青岛鑫城一鸣橡胶机械有限公司;C2000E型无转子橡胶硫化仪,北京友深电子仪器有限公司;XLB-D型平板硫化机,湖州东方机械有限公司;TCP-25型冲片机,吉林省泰和试验机有限公司;LX-4型邵氏橡胶硬度计,上海精密仪器仪表有限公司;WDW-90型电子万能试验机,深圳市凯强力科技有限公司;HitachiS-530型扫描电子显微镜,日本JEOL公司.

### 1.3 高吸油树脂的制备

将一定比例的去离子水和分散剂聚乙烯醇搅拌均匀,加入四口烧瓶中,升温至70℃.在氮气保护下,加入一定比例的共聚单体(甲基丙烯酸十八酯、丙烯酸丁酯)、交联剂二乙烯基苯、引发剂过氧化苯甲酰和致孔剂的混合溶液.滴加完毕后,恒温半小时,然后升温至85℃反应4h,再将体系升温至90℃,恒温1h,降温收料.最后,将产物洗涤、抽滤和干燥得到高吸油树脂.

收稿日期:2012-03-19

作者简介:周爱军(1965-),男,湖北武汉人,副教授.研究方向:高分子材料配方设计与成型加工.

## 1.4 OSR 试样的制备

1.4.1 基本配方 SRB 100;氧化锌 5;硬脂酸 2;防老剂 2;高吸油树脂 35;补强剂(炭黑) 35;软化剂(石油树脂) 5;促进剂 DM 2;硫磺 2. 配方均为质量份。

先将丁苯橡胶塑炼,然后加入小料(氧化锌、硬脂酸、防老剂)、高吸油树脂,再分两次加入补强剂,接着加入软化剂、促进剂 DM 和硫磺等,运用左右捣胶法将其混炼均匀,加料完毕后,薄通打包 6 次,出片,得到分散性较好的胶料. 胶料停放 8 h 后,在 150 ℃,10 MPa 的条件下硫化。

## 1.5 OSR 的性能测试

1.5.1 OSR 的力学性能测试 OSR 的硫化特性测定按 GB/T 9869 - 1997 进行. 橡胶的硬度测试按 GB/T 531 - 2008 进行,拉伸性能测试按 GB/T 528 - 2009 进行,断裂伸长率测试按 GB/T 529 - 2008 进行。

1.5.2 OSR 的吸油性能测试 参考 GB/T1690

表 1 补强剂对 OSR 力学性能的影响

Table 1 Effect of reinforcing agent on the mechanical properties of OSR

| 补强剂       | 拉伸强度/MPa | 断裂伸长率/% | 邵氏 A 硬度/度 | 吸油平衡质量膨胀率/% |
|-----------|----------|---------|-----------|-------------|
| 高耐磨(N330) | 14.7     | 1 290   | 59        | 141         |
| 半补强(N770) | 12.5     | 852     | 55        | 134         |
| 白炭黑       | 8.7      | 724     | 51        | 106         |

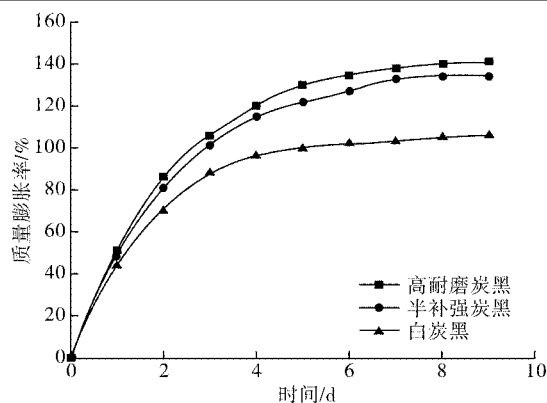


图 1 补强剂对 OSR 吸油性能的影响

Fig. 1 Effect of reinforcing agent on the oil absorbency of OSR Formulation: SBR 100phr, reinforcing agent 35phr, OAR 0phr

由表 1 可知,在 3 种补强剂中,高耐磨炭黑对 OSR 的补强效果最好,半补强次之,白炭黑最差. 由图 1、表 1 可知,亦是以高耐磨炭黑为补强剂的 OSR 的吸油效果最好,半补强次之,白炭黑最差。

-2006,将 OSR 试样(20 mm × 10 mm × 2 mm)浸入 25 ℃ 充分过量的 0 号柴油中,每隔一定时间取出,用滤纸迅速吸去试样表面的油品并称重. 质量吸油百分数,即质量膨胀率  $Q = (m_i - m_0)/m_i \times 100\%$ ,式中: $m_0$  和  $m_i$  分别表示试样吸油前后的质量。

1.5.3 OSR 断面的 SEM 测试 将 OSR 试样在液氮条件下脆性断裂,其断面形貌由 HitachiS - 530 扫描电镜(SEM)观察。

## 2 部分原料的筛选

### 2.1 补强剂的筛选

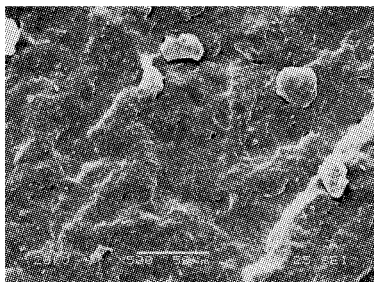
丁苯橡胶作为非结晶型橡胶,几乎没有自身的补强作用,所以丁苯纯配方(无补强剂)的硫化胶强度很低,实用价值很小. 因此丁苯橡胶的配方中,必须使用补强剂. 补强剂对 OSR 力学性能的影响如表 1,对其吸油性能的影响如图 1。

这是因为白炭黑呈凝聚状态,在丁苯橡胶中分散较为困难,易产生应力缺陷,且白炭黑表面含有大量的 Si - OH,对油品的排斥力较大. 相比而言,高耐磨炭黑的粒径较小,力学性能较好,对油品的作用力相对较小. 综上考虑,补强剂选择高耐磨炭黑。

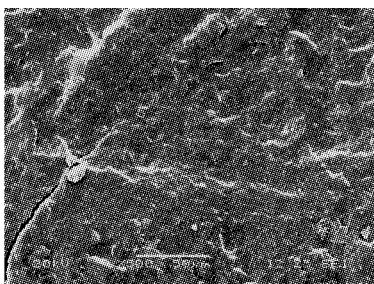
### 2.2 软化剂的筛选

软化剂可以改善丁苯橡胶的加工工艺性能. 无软化剂、含古马隆树脂和石油树脂等软化剂的 OSR 断面 SEM 照片见图 2。

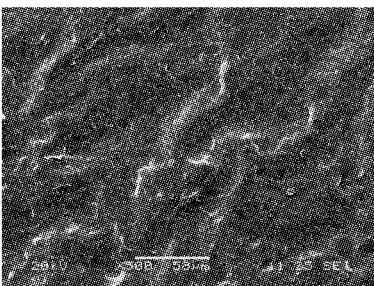
比较图 2(a),(b),(c)可知,不加软化剂的 OSR 的断面形貌粗糙,可清楚看到其他配合剂粒子,共混体系分散程度差,相比而言,加入软化剂的 OSR 断面形貌模糊,选用石油树脂作软化剂的 OSR 断面形貌模糊程度最高. 这是因为软化剂可以降低共混体系间的界面张力,提高配合剂和丁苯橡胶基体之间的相容性,改善配合剂在 OSR 中的分散程度. 综上考虑,软化剂选择石油树脂。



(a) 无软化剂



(b) 古马隆树脂5 phr



(c) 石油树脂5 phr

图2 含不同软化剂的 OSR 断面 SEM 照片

Fig.2 SEM images of OSR with different softeners Formulation: SBR 100 phr, OAR 35 phr, HAF 35 phr

### 3 实验设计

OSR 不仅要求具备较高的吸油性能,还应具备良好的力学性能和加工工艺性.实验以亲油性及工艺性较好的 SBR 为基体材料,以吸油能力强的高吸油树脂为主要吸油组分,而补强剂高耐磨炭黑对 OSR 的力学性能、工艺性及吸油性能亦有着密切关系.综合考虑,以高吸油树脂用量与高耐磨炭黑用量作为两个配方因子,考察它们与 OSR 各项性能指标之间的关系.实验设计如表 2.

表2 实验设计

Table 2 Design of experiments

| 编号               | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
|------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 高耐磨炭黑用量 $X_1$ /份 | 20 | 20 | 20 | 35 | 35 | 35 | 50 | 50 | 50 |
| 高吸油树脂用量 $X_2$ /份 | 20 | 35 | 50 | 20 | 35 | 50 | 20 | 35 | 50 |

### 4 结果与讨论

根据表 2 实验设计测试试样,得出 OSR 的各项性能,结果如表 3 所示.

#### 4.1 高吸油树脂对 OSR 性能的影响

比较表 3 中高耐磨炭黑用量固定的 1、2、3、4、5、6 或 7、8、9 号三组可知,随着高吸油树脂用量的增加,OSR 的吸油平衡质量膨胀率逐渐提高,但其拉伸强度、断裂伸长率和邵氏硬度降低,即吸油性能提高,力学性能降低.这是因为高吸油树脂是三维低交联密度网状高分子材料,所形成的网络结

表3 实验结果

Table 3 Experimental results

| 编号               | 1   | 2   | 3   | 4    | 5   | 6   | 7    | 8    | 9    |
|------------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|------|------|
| 高耐磨炭黑用量/份, $X_1$ | 20  | 20  | 20  | 35   | 35  | 35  | 50   | 50   | 50   |
| 高吸油树脂用量/份, $X_2$ | 20  | 35  | 50  | 20   | 35  | 50  | 20   | 35   | 50   |
| 拉伸强度/MPa         | 8.2 | 7.1 | 4.9 | 11.4 | 9.6 | 6.7 | 14.5 | 12.3 | 10.1 |
| 断裂伸长率/%          | 992 | 886 | 727 | 852  | 793 | 645 | 594  | 510  | 421  |
| 邵氏 A 硬度/度        | 54  | 50  | 44  | 56   | 53  | 49  | 62   | 59   | 55   |
| 吸油平衡质量膨胀率/%      | 347 | 398 | 451 | 312  | 381 | 430 | 263  | 319  | 394  |

构有效容油体积大,且其拥有大量的亲油基团,吸油性能更强,所以高吸油树脂的用量越多,OSR 的吸油平衡质量膨胀率越大.但正是因为高吸油树脂的交联密度较低,高吸油树脂用量的增加,使得共混体系 OSR 的交联密度减小,弹性下降,质地变软,产生应力缺陷,致使力学性能降低.

#### 4.2 高耐磨炭黑对 OSR 性能的影响

比较表 3 中高吸油树脂用量固定的 1、4、7、2、5、8 或 3、6、9 号三组可知,随高耐磨炭黑用量的增加,OSR 的吸油性能、断裂伸长率降低,但其拉伸

强度、硬度提高.这是因为高耐磨炭黑是补强剂,它的增加,必然伴随着拉伸强度和邵氏硬度的提高,同时使得丁苯橡胶的比例下降,导致弹性下降,断裂伸长率降低;而且高耐磨炭黑属于刚性粒子,几乎不吸油,在 OSR 初始吸油时,一定程度上增加了共混体系与油品之间表面张力,妨碍 OSR 的吸油膨胀,使得吸油性能降低.

#### 4.3 回归方程的建立及检验

据上述讨论说明,OSR 的各项性能与两个配方因子之间的关系密切,拟建立多项式回归模



型<sup>[7-8]</sup>:  $Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_1^2 + \beta_4 X_2^2$ , 模型中:  $Y$  表示 OSR 的某种性能指标,  $X_1, X_2$  分别表示两个配方因子, 即高耐磨炭黑和高吸油树脂。通过数学计算, 得出 OSR 的各项性能与这两个配方因子之间的回归方程, 如表 4 所示。

上述性能指标的  $R^2$  均接近于 1,  $P$  均远小于 0.05, 且  $F$  均大于  $F_{0.01}(2, 6) = 10.93$ , 说明所建立的回归方程显著, 拟合程度高, 能较好地表述 OSR

的各项性能与高吸油树脂用量和高耐磨炭黑用量之间的关系, 为减少实验次数、预测 OSR 的性能及优化配方提供了理论参考。

假设某种产品要求 OSR 的拉伸强度  $\geq 8$  MPa, 断裂伸长率  $\geq 780\%$ , 吸油平衡膨胀率  $\geq 400\%$ , 通过表 4 的数学模型计算, 得出优化配方为高吸油树脂用量为 40 份, 高耐磨炭黑用量为 31 份。再以此配方进行实验检验, 确实达到了性能要求。

表 4 回归方程的建立

Table 4 Regression equation

| 性能              | 回归方程                                                                | $R^2$  | $F$      | $P$    |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------|--------|----------|--------|
| 拉伸强度/MPa        | $Y = 7.3519 + 0.0974X_1 - 0.0237X_2 + 0.0013X_1^2 - 0.0016X_2^2$    | 0.9907 | 107.0230 | 0.0003 |
| 断裂伸长率/%         | $Y = 907.8889 + 11.6444X_1 + 0.2667X_2 - 0.3378X_1^2 - 0.1067X_2^2$ | 0.9904 | 102.7774 | 0.0003 |
| 邵氏 A 硬度/度       | $Y = 55.1852 - 0.1037X_1 - 0.0593X_2 + 0.0059X_1^2 - 0.003X_2^2$    | 0.9867 | 74.2857  | 0.0005 |
| 吸油平衡<br>质量膨胀率/% | $Y = 256.2593 + 1.3926X_1 + 3.8704X_2 - 0.0548X_1^2 + 0.0007X_2^2$  | 0.9895 | 94.0646  | 0.0003 |

## 5 结 语

a. 通过筛选补强剂和软化剂, 表明: 补强剂选择补强填充效果较好的高耐磨炭黑, 而软化剂选择具备一定增容效果的石油树脂。

b. 研究了高吸油树脂用量、高耐磨炭黑用量对 OSR 性能的影响: 随着高吸油树脂用量的增加, OSR 的吸油性能逐渐提高, 力学性能逐渐降低; 随着高耐磨炭黑用量的增加, OSR 的吸油性能和断裂伸长率降低, 但其硬度和拉伸强度提高。

c. 所建立的数学方程对 OSR 的各项性能与主要吸油组分(高吸油树脂)用量和补强剂(高耐磨炭黑)用量之间的关系进行了表述, 为减少实验次数、预测 OSR 的性能及优化配方提供了理论参考。

### 参考文献:

[1] 陆晶晶, 周美华. 吸油材料的发展[J]. 东华大学学报, 2002, 28(1): 126-130.

[2] 胡凯, 江学良, 周爱军, 等. 吸水膨胀橡胶的制备及其耐环境性能[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(1): 39-42, 47.

[3] 陈培, 邹华, 张立群, 等. 吸油膨胀橡胶复合材料研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2010, 31(5): 61-65.

[4] Dilip K De, William S Butterfield. Downwell system with swellable packer element and composition for same: US, 0205816[P]. 2009-08-20.

[5] 王强, 曹爱丽, 王苹, 等. 遇油膨胀橡胶的制备及性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2): 206-208, 212.

[6] 于萌萌, 陈厚, 崔亨利, 等. 新型高吸油性树脂材料研究进展[J]. 鲁东大学学报, 2008, 24(4): 340-345.

[7] 姚仲尧, 林惠音, 梁士慧. 回归分析在橡胶配方试验中的应用[J]. 橡胶工业, 2001, 48: 393-398.

[8] 肖建斌. 用回归分析法研究无卤阻燃 EPDM 胶料的性能[J]. 特种橡胶制品, 2005, 26(1): 25-27.

## Preparation and properties of oil swelling polymerized styrene butadiene rubber

ZHOU Ai-jun, WAN Xiang-gang, ZHONG Yi, TIAN Zhi-long, HU Kai, JIANG Xue-liang

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Oil swelling rubber (OSR) was prepared by the way of physical mix, using the polymerized styrene butadiene rubber (SBR) and high oil absorption resin (OAR) as the matrix material, high abrasion furnace black (HAF) as a reinforcing agent, petroleum resin for softener. Oil absorption and mechanical properties were detected by mathematical methods. The results show that: With the amount of high oil absorbing resin increasing, oil absorption of OSR enhances but the mechanical properties decrease; with the increasing of high abrasion furnace black dosage, the oil absorption and the elongation of OSR reduce, tensile strength and hardness increase. This mathematical equation provides a theoretical basis to predict OSR performance and optimization formula.

**Key words:** oil swelling polymerized styrene butadiene rubber; oil swelling rubber; styrene butadiene rubber; high oil absorption resin; oil absorption

本文编辑: 龚晓宁