

橡胶发泡材料的研究进展及其应用

洪江¹ 王丽芝² 廖建强³

1, 2. 江苏集萃先进高分子材料研究所有限公司 江苏南京 210000

1. 成都市新津区大川智能制造创新中心 四川成都 611436

1, 2, 3. 宿迁聚萃功能复合材料研究所有限公司 江苏宿迁 223834

摘要: 橡胶泡沫材料是指橡胶基质中含有大量空泡或孔洞的物质。橡胶泡沫材料不但可以节约了橡胶成本,而且可以提高保温、隔热、减震等性能,已经成为人们日常生活中不可或缺的一种重要材料。目前,各种橡胶均已用于生产橡胶发泡材料,如天然橡胶(NR)、三元乙丙橡胶(EPDM)、丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)、顺丁橡胶、硅橡胶等。本文就三元乙丙发泡橡胶、丁苯橡胶复合材料应用研究进展进行阐述。

关键词: 发泡橡胶; 基胶; 三元乙丙发泡橡胶; 丁苯橡胶复合材料

Research progress and application of rubber foams

Jiang Hong¹, Lizhi Wang², Jianqiang Liao³

1, 2. Jiangsu Jizui Advanced Polymer Materials Research Institute Co., LTD., Nanjing, Jiangsu 210000

1. Dachuan Intelligent Manufacturing Innovation Center, Xinjin District, Chengdu, Chengdu 611436

1, 2, 3. Suqian Jucui Functional Composite Materials Research Institute Co. LTD., Suqian 223834, China

Abstract: Rubber foam material refers to the material containing a large number of bubbles or holes in the rubber matrix. Rubber foam material can not only save the cost of rubber, but also improve the performance of heat preservation, heat insulation, shock absorption and so on. It has become an indispensable and important material in people's daily life. At present, various rubbers have been used to produce rubber foaming materials, such as natural rubber (NR), ethylene propylene diene monomer (EPDM), styrene butadiene rubber (SBR), Nitrile rubber (NBR), CIS polybutadiene rubber, silicone rubber, etc. In this paper, the application and research progress of EPDM foamed rubber and styrene butadiene rubber composites are described.

Keywords: Foamed rubber; Base glue; EPDM foaming rubber; Styrene butadiene rubber composites

引言:

橡胶发泡材料又称为橡胶海绵、微孔橡胶或泡沫橡胶,由构成材料本身的连续固相(基质胶)和形成孔隙的流体相(孔隙)所组成。根据孔洞是否连通,分为开孔发泡材料、闭孔发泡材料和混合孔发泡材料。发泡橡胶通过适当增加泡孔体积,可以节约橡胶资源,并获得一般硫化橡胶所没有的高压缩率、柔软性等特点,最大限度地发挥橡胶的功能。本文对近年来橡胶发泡材料的研究进行概述。

一、橡胶材料发泡方法

按发泡剂分为物理发泡法和化学发泡法,按照泡孔是否连通分为闭孔发泡材料和开孔发泡材料,按照泡孔的大小又分为普通发泡材料和微孔发泡材料。

物理发泡法的发泡剂一般是由低沸点的烷烃类、二

氧化碳、氮气等,在高压下将其压入到热的聚合物熔体中,然后在压力下将其压缩成气泡,在此过程中,发泡剂由液体变成气体,仅发生相变化,不产生新的物质,从而形成泡沫产品。化学发泡剂一般为高效、非污染的有机发泡剂,如AC,二亚硝基五次甲基四胺(H或DPT),以及无机化学发泡剂如碳酸氢钠(NaHCO₃),它们都是在橡胶中混合后,用高温产生氮气或二氧化碳,从而使橡胶发泡。

采用化学发泡法生产的发泡胶在成形过程中,主要可分为发泡法、模压法等。模压成型:将混合了发泡剂和交联剂的混合胶料放入密封、压力的模具内,在高温下,橡胶的交联和发泡剂的分解过程是同步进行的,分解后的气体在密封、压力下溶解在橡胶基质中,并具有一定的强度。然后卸压、开模,此时溶解于橡胶基质中

的气体会在基质中生成气泡,并在基质中继续生长,从而得到具有较高泡沫体积的泡沫材料。根据加工技术的不同,成型方法可以分为一次成型和二次成型两种。一步成型工艺是将混合胶料在成型工艺中只进行一次成型,即将胶料在高压、封闭的模腔内加热,在橡胶硫化的同时,将发泡剂分解,达到一定的交联度后,释放压力,将泡沫材料从模具中挤出,得到发泡制品。

该工艺制品易变形或开裂,泡沫材料的后部收缩比较大。二步模压工艺在一定程度上解决了以上缺点,即在一期进行预硫化和局部发泡,再用另一种规格为20~50%的模子进行二次加温,将发泡剂彻底分解,因为二次模压是一种充模,所以能有效地减小模腔中的气压,得到具有高发泡倍数的厚壁件,并能减少产品的后收缩。但是,在预硫化阶段,由于高温的累积,使部分发泡剂的分解也会出现,而且整个过程不仅耗时,而且需要大量的能量和时间,这将极大地影响到工业化生产的效率。

超临界CO₂发泡法。近年来,超临界CO₂在热塑性高分子材料中的应用越来越广泛。利用超临界CO₂技术,对微孔橡胶的结构、性能进行了分析,结果表明:预硫化时间越长,平均孔径越小,体积膨胀越低,孔尺寸分布越窄。利用超临界CO₂技术成功地制得了硅橡胶发泡材料,并对试样进行了预处理,并对试样进行了预处理,并对试样进行了预处理,并对其进行了充分的处理。

二、三元乙丙发泡橡胶的研究进展及现状

三元乙丙橡胶具有优良的耐候性、稳定性和回弹性,适用于温度变化范围大、易于起泡、产品易于成型等优点,因此被广泛应用于各个行业。由三元乙丙橡胶制成的泡沫材料,其弹性、柔软、致密,同时还具备隔热、隔音、吸声的效果,在耐震性、轻便性、保温性、隔热、吸声等方面都有很大的突破。三元乙丙橡胶泡沫材料在航空航天、军工等领域得到了广泛的应用,在各种民生科技中也得到了广泛的应用。目前,国内外有关专家对其进行了大量的研究,从配方、工艺、机理、应用等几个方面进行了探讨。

1. 配方因素对三元乙丙发泡橡胶的影响

发泡材料、硫化剂、填料等是影响三元乙丙发泡橡胶的主要配方因子。发泡产品的质量通常取决于发泡材料的类型。通常,生产高发泡比橡胶制品时,常用的发泡材料是AC型,而要生产出具有较好泡孔和较细泡沫的橡胶制品,常选用OBSh型发泡材料或N, N'-二亚硝基五亚甲基四胺发泡材料(H)。K.C.Guriya等人对不同发泡材料用量对三元乙丙发泡橡胶的泡孔数量、平均孔径、最大孔径的影响进行了研究。牛杰等发现,当吸热发泡材料DDL101的用量为6~8份时,三元乙丙发泡橡胶的回弹值达到最高,得到的产品表面光滑、手感

和弹性良好。王作龄^[1]编译的日本论文中提出了用硫磺硫化法制得的三元乙丙发泡橡胶,其发泡材料对发泡橡胶的硫化速率有一定的影响。张军^[2]等采用模压一步法制备三元乙丙发泡橡胶,探讨了不同发泡材料的种类及添加量对其性能的影响。研究发现,AC、OBSh、H单独使用或混合使用时,发泡材料的用量都是最优的,而AC/OBSh复配体系所制得的乙丙橡胶发泡率最高,泡孔分布均匀,表现性能良好。石耀刚等发现,在三元乙丙橡胶发泡材料的合成中,发泡材料AC的分解速度主要取决于DCP、发泡材料AC、乙丙橡胶用量;此外,在160~167℃成形温度下,随着工艺温度的提高,发泡材料AC的分解速度逐渐降低,而在167℃以上时,其分解速度也随之增加。彭宗林等对三元乙丙橡胶胶料和空气中的发泡材料H、AC、H、OBSh、无机发泡材料(碳酸氢钠和碳酸氢铵)与发泡材料H的分解温度和空气中的分解温度进行了比较。同时,发泡材料H在加入量为0~12份的情况下,可以有效地调整发泡材料的密度和硬度,如果加入量大于12份,那么生产的三元乙丙发泡橡胶制品在脱模过程中容易发生鼓泡翘曲,从而极大地降低了其使用性能。

2. 加工工艺对三元乙丙发泡橡胶的影响

EdmundHaberstroh^[3]在实验室挤压生产线上,利用物理发泡剂对三元EPR进行了热风硫化,结果表明:加工工艺条件对三元EPR的发泡性能有较大的影响。

BiqinWang研究表明,通过调节动态挤压工艺可以得到具有较好综合性能的三元乙丙发泡橡胶,并发现其动态储能模量、熔体粘度等与其动力学特性有关。

刘江伟等在EVA预硫化过程中,利用电子加速辐射技术对EVA进行了处理,结果表明,TMA对EVA有良好的增敏作用;三元EPR经5~15kGy辐照后,得到了具有良好的封闭和力学性能的发泡体。

谢续兵等的研究表明,通过辐射硫化法将三元乙丙橡胶的硫化和发泡过程分阶段进行,制得了三元乙丙发泡橡胶,其泡沫均匀,力学性能好。

翟俊学等人的研究表明,混炼后EPR的预成形形态及填充方式不但会对硫化时间、发泡压力等工艺产生一定的影响,而且对发泡橡胶的孔径、机械性能也有显著影响。

3. 三元石丙发泡橡胶的应用

目前,三元乙丙发泡橡胶在保温、降噪、包装减震等方面的应用日益广泛。三元EPR泡沫材料由于其内部的空气对流传热小、隔热性能好、保温效果好等特点,经常被用来制造各种保温内衬。三元EPR泡沫材料因其优良的减振特性和减振特性,在噪声抑制方面得到了广泛的应用。三元EPR泡沫材料具有较低的密度,有利于减小结构的动、静刚度比,改善产品的阻尼特性,因此

在包装、减振等方面得到了广泛的应用。

三、丁苯橡胶复合材料应用研究进展

1. 研究进展

赵鹏飞等^[4]人采用二硫化钼 (MoS_2) 与多壁碳纳米管 (MWCNTs) 的相容性, 经简单的机械共混, 得到了具有优良性能的 SBR 吸波体。研究发现, MoS_2 与 MWCNTs 的结合有利于促进二者在橡胶基质中的分散, 从而使其具有更好的电磁损失; 另外, 采用双组分组合后, 其阻抗匹配和介质损耗得到改善, 其反射损失 RL 高达 37.07dB, 有效吸收频率宽度 ($\text{RL} < -10\text{dB}$) 达 2.08GHz, 比单组分填充复合材料的性能好; 填料的添加使 SBR 的物理性能得到了改善, 其抗拉强度增加 10MPa; 与单一填料相比, 填料对材料力学性能的影响较小, 能够满足传统构件的承载要求。

李佳芮等以白炭黑为原料, 用溶胶-凝胶-冷冻干燥法制备了白炭黑/SBR 复合材料, 并对其性能进行了分析。实验结果显示, 白炭黑/SBR 复合材料中加入碳化硅后, 石墨烯片层的聚集程度明显降低, 且其耐湿性有所改善; 白炭黑/SBR 在 s-GA 中加入量为 1/5 时, SBR/SBR 复合材料的抗拉强度、断裂伸长率均达到最大值; SBR/s-GA/白炭黑/SBR 复合材料的耐磨性随其添加量的增加而增加。

2. 应用

SBR 的主要用途是轮胎行业, 也是输送胶管、胶鞋鞋底、橡胶制品、防震制品、防水橡胶制品等。在国内, SBR 的使用范围较广, 橡胶鞋材次之。

对 ESBR 进行功能性修饰, 可以扩大 ESBR 的使用范围。目前, 国内外对其进行功能性修饰的主要方法有接枝法、共聚法、环氧化法等。ESBR 接枝物是塑料工程中常用的一种增韧剂, 可以改善塑料的机械性能。此外, 接枝改性 ESBR 也可以用作极性和非极性物质的相容性。软核-硬壳结构的 ESBR 可以作为调节器、钢化塑料、碰撞材料等材料, 而硬核-软壳结构的 ESBR 则可以应用于油漆、粘合剂等行业。采用接枝法制备的 ESBR 粉, 可用于改性沥青和高分子材料, 提高其机械性能, 如抗弯、压缩等。而 ESBR 则是应用于高性能轮胎的制备和高性能涂料的制备。

SSBR 是最佳的全天候橡胶。SSBR 是一种无规型的普通 SSBR, 它可以用于轮胎、胶鞋和工业用的橡胶产品; 而嵌段 SSBR 是一种热塑性弹性材料, 它的应用范围是鞋业和其它行业的橡胶产品。采用 SSBR 的末端改性技术, 可以改善橡胶的性能, 从而更好地用于环保、高性能的轮胎。在这些方法中, 使用 SnCl_4 。采用端基偶联技术制备的接合式 SSBR 是目前国内外对接合性能最好的一种, 它可以满足轮胎胎面各种性能的各种要求, 因此单用该材料制造的轮胎可以达到高速、安全、低耗、寿命长的高性能轮胎。

四、填充改性

纤维改性。纤维增强高分子发泡材料是一种新型的三相结构, 在分子泡沫中添加纤维后, 其机械性能得到了明显的改善。研制了一种具有较好弹性模量和硬度的短纤发泡剂。短纤维和基质之间的良好的配伍性有利于提高其力学性能。

纳米改性。纳米材料的修饰纳米材料由于其微细颗粒、大比表面积、高表面能等特性, 使其具有优良的综合性能和独特的功能。结果表明: 微孔硅橡胶/碳纳米管复合材料和 PMVS/纳米石墨泡沫材料在 PMVS 中的分散性能较好, 基体强度得到了明显的改善; 碳纳米管和碳纳米石墨是一种不均匀的成核剂, 它能有效地减少成核垒, 使其具有较小的孔径和较高的泡沫密度; 碳纳米管和纳米石墨的加入使微孔硅橡胶的机械性能和耐热性得到明显改善, 而碳纳米管的加入使其在高温下的起始分解温度升高 60°C 左右, 微孔硅橡胶在要求轻量化、高柔韧性等方面有着广阔的应用前景。

五、结束语

在橡胶发泡工艺中, 采用调整发泡材料配方、改进发泡方法、添加填料等方法, 使发泡速度和硫化率达到较好的配合, 可以改善泡沫的孔隙结构, 改善产品的性能。当前, 我国橡胶泡沫材料的研制工作主要有两个方向: 一方面, 随着橡胶泡沫材料的性能需求不断提高, 开发具有微米级和纳米级的泡沫材料是未来的发展方向, 微米级和纳米级的橡胶泡沫材料在保持其轻质、阻尼、隔热、隔音等方面的优势的同时, 还解决了传统的橡胶泡沫材料因其直径大、机械强度差等问题, 将会拓展其应用范围; 另一方面, 随着环保要求的不断提高, 开发环保、环保的发泡工艺也日益受到重视。例如, 超临界气泡沫技术在橡胶泡沫材料中的应用越来越广泛, 已经成为高分子材料领域的一个重要课题。随着新材料、新技术的不断发展, 橡胶泡沫材料的应用将会更加广泛。

参考文献:

- [1]王作龄. 海绵橡胶[J]. 世界橡胶工业, 2010, 2(5): 22-23.
- [2]张军, 许治昕. 发泡剂对 EPDM 海绵性能的影响[J]. 橡胶工业, 2016, 53(11): 658-662.
- [3]EdmundHaberstroh, 杨静. 泡沫橡胶制品挤出与注塑成型的新工艺[J]. 橡塑技术与装备, 2019, 35(5): 27-30.
- [4]翟俊学, 李刚臣, 张萍. 预成型形状对发泡乙丙橡胶泡孔形态和动态力学性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2019, 31(6): 1-5.
- [5]李佳芮, 谢丽丽, 涂菁婉, 等. 石墨烯气凝胶/白炭黑/丁苯橡胶复合材料的制备与性能研究[J]. 橡胶工业, 2020, 67(5): 335-340.