

补强填充剂对氯化聚乙烯橡胶发泡材料 泡孔结构和性能的影响

刘林国,鲁冰雪,张振秀,辛振祥*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:研究白炭黑用量、炭黑粒径和填充剂种类对氯化聚乙烯橡胶(CM)发泡材料物理性能和泡孔结构的影响。结果表明:当白炭黑用量为30份时,CM发泡材料的泡孔尺寸较小且分布均匀;填充炭黑N550的发泡材料具有较大的拉伸强度和较小的压缩永久变形,泡孔小且密;添加轻质碳酸钙的发泡材料泡孔小,泡孔壁薄,填充高岭土的发泡材料泡孔大且均匀。

关键词:氯化聚乙烯橡胶;发泡材料;泡孔结构;物理性能

中图分类号:TQ333.92;TQ330.38⁺7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)08-0468-05

橡胶发泡材料具有质轻、隔音、隔热、缓冲减震及成本低等特点^[1],应用广泛。目前,已经商品化的橡胶发泡材料主要有聚氨酯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、三元乙丙橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶和硅橡胶等。

补强剂在橡胶发泡基体中可作为气体的成核点,其用量、粒子尺寸和种类对泡孔尺寸及分布有重要影响^[2]。氯化聚乙烯橡胶(CM)综合性能优异,但其作为发泡材料应用领域还较少。

本工作研究白炭黑用量、炭黑粒径和填充剂种类对CM发泡材料泡孔结构和性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CM,牌号135B,青岛海晶化工有限公司产品;发泡剂AC(偶氮二甲酰胺),青岛寒冰化工有限公司产品;硫化剂DCP,上海高桥石化精细化工有限公司产品;炭黑,青岛德固赛化学有限公司产品;沉淀法白炭黑,山东海化股份有限公司产品;轻质碳酸钙,井陉县西方岭兴华建材厂产品;重质碳酸钙(粒径10 μm),辽宁营口博达科技有

限公司产品;蒙脱土,浙江丰虹粘土化工有限公司产品;高岭土,山西金洋煅烧高岭土有限公司产品。

1.2 试验配方

CM 100,氧化锌 2,硬脂酸锌 4,发泡剂AC 8,增塑剂DOP 20,硫化剂DCP 2.5,补强填充剂 变品种、变量。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160B型两辊开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;UR-2030型发泡硫化仪,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;HS-100T-FTMO-2RT型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;GT-XB320M型密度计,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;EKT-2002MG型炭黑分散仪,中国台湾晔中科技股份有限公司产品;SMZ1500型体视显微镜,日本尼康公司产品。

1.4 试样制备

调节开炼机辊温至100~110℃,对CM进行塑炼,塑炼均匀(透明无颗粒)包辊后,依次添加发泡剂AC等各种填料和助剂混炼,调节辊温至70~80℃,添加硫化剂DCP,混炼均匀后调节辊距下片。胶料静置16 h后进行硫化发泡,条件为170℃×(3~10) min。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

压缩永久变形按GB/T 6669—2008《软质泡

作者简介:刘林国(1984—),男,山东临沂人,现在青岛三祥股份有限公司工作,硕士,主要从事高分子材料加工、应用和发泡材料的研究。

* 通信联系人

沫聚合材料压缩永久变形的测定》进行测定,试验条件 70 ℃×22 h,压缩率 50%。

1.5.2 发泡倍率

将试样裁剪为长和宽均为 2 cm、高为 h (单位:cm)的长方体,称其质量 m (单位:g),按下式计算发泡倍率^[3]:

发泡倍率= $\frac{2 \times 2h}{m}$

1.5.3 泡孔结构

将长和宽分别约为 20 和 10 mm 试样用双面胶粘在载玻片上,采用体视显微镜在 500 μm 下进行观察并拍照,放大 50 倍。

1.5.4 炭黑分散度

将厚度大于 5 mm 的混炼胶片静置 16 h 后,先测试其密度,然后再用裁刀裁样在炭黑分散仪上观察。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑用量的影响

2.1.1 基本性能

白炭黑用量对 CM 发泡材料性能的影响如表 1 所示。

表 1 白炭黑用量对 CM 发泡材料性能的影响

项 目	白炭黑用量/份				
	0	10	20	30	40
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	52	60	77	78	117
拉伸强度/MPa	0.73	0.72	1.06	1.34	2.44
压缩永久变形/%	43.2	48.3	44.5	42.9	40.2
发泡倍率	10.0	10.1	8.2	7.2	5.0

从表 1 可以看出:随着白炭黑用量的增大,CM 发泡材料的门尼粘度增大,拉伸强度先小幅减小后增大,压缩永久变形和发泡倍率先小幅增大后减小。分析认为,当白炭黑用量较小时,白炭黑起成核剂作用,气体围绕成核点增长,熔体阻力较小,易形成泡孔较大、均匀的发泡体,发泡倍率较大;当白炭黑用量较大时,熔体阻力增大,气泡膨胀困难,气泡增长速度缓慢,泡孔尺寸减小,发泡倍率逐渐减小^[4]。

2.1.2 泡孔结构

不同白炭黑用量的 CM 发泡材料泡孔结构如图 1 所示。

从图 1 可以看出:当未添加白炭黑时,CM 发泡材料泡孔尺寸增长呈现不定向,泡孔尺寸不稳定;当白炭黑用量较小时,白炭黑起成核点的作用,形成尺寸较大、泡孔壁较薄的泡孔;白炭黑用

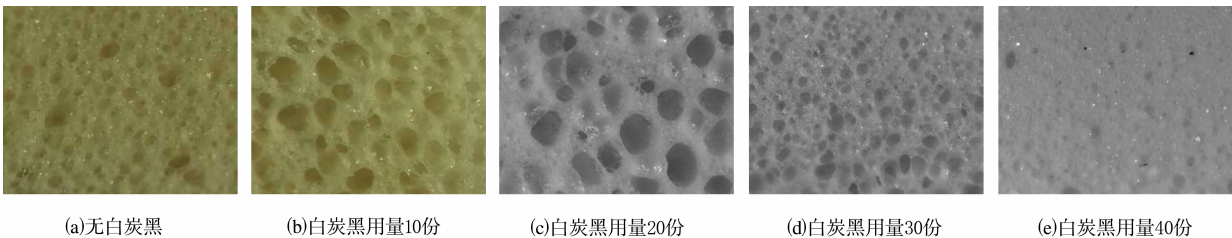


图 1 不同白炭黑用量的 CM 发泡材料的泡孔结构

量增大到 20 份时,熔体粘度增大,泡孔壁强度不高,易出现串孔或者泡孔破裂,形成尺寸大的泡孔;当白炭黑用量为 30 份时,成核点达到饱和,硫化发泡时熔体流动阻力变大,气体聚集在成核点附近,不易膨胀扩大,因此形成小而密的泡孔;当白炭黑用量继续增大至 40 份时,白炭黑出现部分团聚现象,分散性变差,气孔尺寸增长呈现不均匀、甚至破裂,导致泡孔壁变厚。

2.2 炭黑粒径的影响

炭黑类补强剂对橡胶海绵材料强度和加工性能的改善以及微孔结构和分布等都有重要影响,

炭黑的分散关系到发泡的均匀性以及制品外观的好坏^[5]。

2.2.1 炭黑分散度

炭黑 N220,N330,N550,N660 和 N774 的分散度分别为 97.7,97.2,98.7,98.4 和 98.3。可以看出,炭黑 N220 和 N330 的粒径较小,分散度低。5 种炭黑分别填充 CM 混炼胶的炭黑分散仪照片如图 2 所示,炭黑的分散粒径通过软件统筹计算得出。

从图2可以看出:炭黑N220和N330的粒径平均值为9.59和9.63 μm,分散较差;炭黑N550

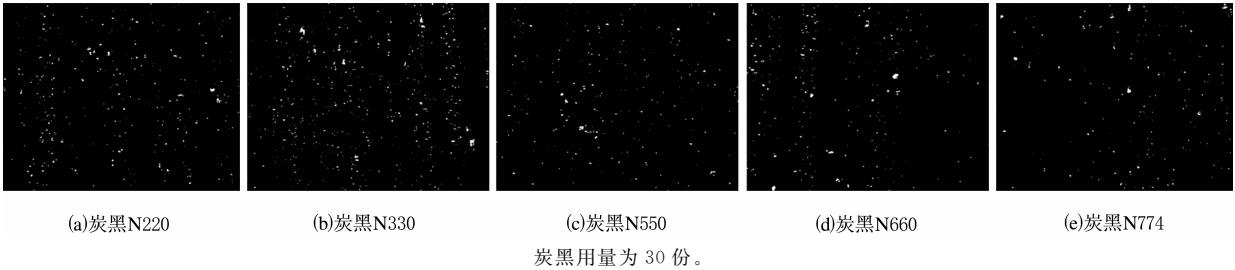


图 2 不同品种炭黑填充 CM 混炼胶的炭黑分散仪照片

的分散较好,粒径平均值为 9.30 μm 。

2.2.2 物理性能

炭黑品种对CM发泡材料物理性能的影响如表 2 所示。

项 目	炭黑品种				
	N220	N330	N550	N660	N774
拉伸强度/MPa	2.1	2.0	2.7	2.4	2.6
压缩永久变形/%	34.9	36.4	32.6	37.7	36.7
发泡倍率	7.2	6.9	5.3	6.1	5.7

注:同图 2。

从表 2 可以看出,炭黑 N550 填充 CM 发泡材料的拉伸强度较大、压缩永久变形和发泡倍率较小,这是由于炭黑N550粒径较大,易于分散,

补强效果好,气泡增长点少,发泡倍率较低,但泡孔完整性好,压缩恢复性较好;炭黑N220和N330 填充 CM 发泡材料的拉伸强度较小,分散性差,粒径较小,成核点多,易形成小而细密的气泡,具有较高的发泡倍率;炭黑 N660 填充 CM 发泡材料具有较大的压缩永久变形,弹性恢复能力差。

2.2.3 泡孔结构

不同品种炭黑填充 CM 发泡材料的泡孔结构如图 3 所示。

从图3可以看出,炭黑N220填充CM发泡材料呈现清晰的多面体泡孔结构,泡孔壁较薄,泡孔较大,泡孔尺寸均一性较差。随着炭黑粒径的增大,发泡材料的泡孔清晰度下降,泡孔变小,分

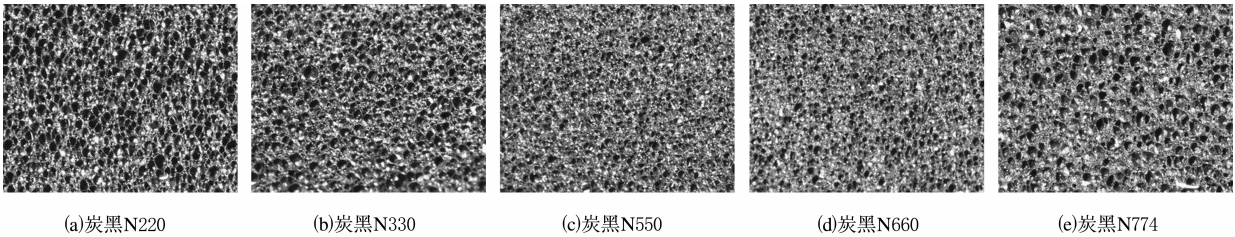


图 3 不同品种炭黑填充 CM 发泡材料的泡孔结构

布更加细密,且出现了串孔和破孔现象。炭黑 N550 填充 CM 发泡材料的泡孔壁厚度不均一,泡孔串孔现象也较多,因此,发泡倍率下降。炭黑 N774 的粒径较大,气泡扩散增长点变少,气体易出现积聚现象,泡体出现较大的泡孔结构。

2.3 填充剂种类的影响

2.3.1 物理性能

不同填充剂填充 CM 发泡材料的物理性能如表 3 所示。

从表 3 可以看出,填充高岭土的 CM 发泡材料拉伸强度和压缩永久变形最小,发泡倍率最大。

项 目	填充剂种类				
	A	B	C	D	E
拉伸强度/MPa	0.6	0.8	0.6	0.6	0.5
压缩永久变形/%	30.7	32.7	25.6	62.5	22.7
发泡倍率	10.6	8.8	10.6	3.6	10.9

注:A,B,C,D和E分别为轻质碳酸钙、重质碳酸钙、蒙脱土、改性蒙脱土和高岭土,用量均为 30 份。

这是由于高岭土属于惰性填料,与橡胶基体的相容性较差,分散困难,易形成较大的泡孔,因此,发泡倍率较大,泡孔体积增大,拉伸强度下降。蒙脱

土由层状硅酸盐晶体构成,与橡胶基体具有较好的界面相容性,分散性较好,泡孔尺寸均匀稳定,蒙脱土填充 CM 发泡材料的发泡倍率较高,压缩永久变形较小,恢复性能好。改性蒙脱土与橡胶基体的相容性和分子间作用力较蒙脱土大,材料的门尼粘度较大,气泡增长受限,因此其发泡倍率最小。

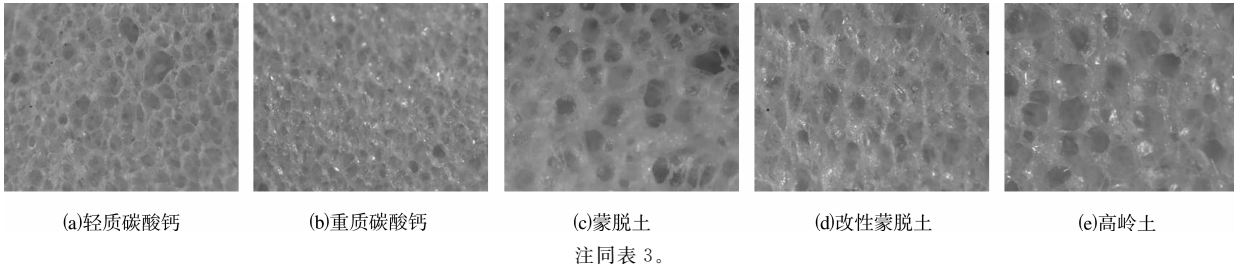


图 4 不同填充剂填充 CM 泡孔材料的泡孔结构

充蒙脱土 CM 发泡材料的泡孔大而不均一,且泡孔壁较厚,泡孔增长形状不规则;填充改性蒙脱土 CM 发泡材料由于受到基体粘度的限制,泡孔分布凌乱,且出现破孔、串孔,缺陷较多。填充高岭土 CM 发泡材料的泡孔尺寸相对较大,泡孔分布均匀,单孔较多,泡孔体积大。

3 结论

(1)随着白炭黑用量的增大,CM 发泡材料的门尼粘度和拉伸强度增大,发泡倍率先增大后减小。当白炭黑用量为 30 份时,泡孔尺寸小,气泡分布较均匀。

(2)炭黑 N220 的分散性较差,填充 CM 发泡材料的泡孔尺寸较大,孔壁薄而清晰,发泡倍率较高;炭黑 N550 填充 CM 发泡材料的炭黑分散性较好,具有较大的拉伸强度和较小的压缩永久变形,泡孔尺寸小,泡孔壁薄,发泡倍率小。

(3)轻质碳酸钙填充 CM 发泡材料泡孔尺寸

2.3.2 泡孔结构

不同填充剂填充 CM 泡孔材料的泡孔结构如图 4 所示。

从图 4 可以看出:填充轻质碳酸钙 CM 发泡材料的泡孔尺寸小而紧密,形状清晰,泡孔壁较薄,且分布较均匀;填充重质碳酸钙 CM 发泡材料的泡孔小而密,形状不清晰,且出现串孔现象;填

小,泡孔壁薄,发泡倍率较大,高岭土填充 CM 发泡材料泡孔尺寸大且均匀,发泡倍率大;改性蒙脱土填充 CM 发泡材料出现串孔和破孔,缺陷多,发泡倍率低,恢复性差。

参考文献:

[1] Sombatsompop N, Lertkamolsin P. Effects of Chemical Blowing Agents on Swelling Properties of Expanded Elastomers [J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2000, 32 (4): 311-328.

[2] Klemperner D, Frisch K C. Handbook of Polymeric and Foam Technology [M]. New York: Hanser Publisher, 1992:199.

[3] Uejykkoku N, Nakatsu Y. Polyolefin Based Crosslinked Foam [P]. USA: USP 5 786 406, 1996-02-08.

[4] 覃燕, 高光涛. 填料和增塑剂对 CM/EPDM 发泡材料性能的影响 [J]. 特种橡胶制品, 2010, 31 (3): 22-25.

[5] 佚名. 橡胶海绵的配合和加工 [J]. 赵瑞时, 译. 世界橡胶工业, 2004, 31 (2): 28-33.

收稿日期: 2012-02-22

Effect of Reinforcing Agents and Fillers on Pore Structure and Property of CM Foam

LIU Lin-guo, LU Bing-xue, ZHANG Zhen-xiu, XIN Zhen-xiang
(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effects of the addition level of silica, particle size of carbon black and use of other

fillers on the physical properties and pore structure of CM foam were investigated. With silica, the pore size of CM foam was smaller and the pores were uniformly distributed when the addition level of silica was 30 phr. Filled with carbon black N550, the tensile strength of CM foam was higher and the compression set was lower, while the pores had small size and were distributed densely. With light calcium carbonate, the pore size was also small and pore wall was thin. With Kaoline, the pores of CM foam had big size and were well distributed.

Key words: CM; foam; pore structure; physical property

山东广饶打造世界一流轮胎产业基地

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

目前,山东省广饶县已经成为全国最大的摩擦材料研发制造基地、全国重要的橡胶子午线轮胎生产基地、橡胶轮胎出口基地和汽车零部件出口基地。当地政府有关部门在第三届中国(广饶)国际橡胶轮胎暨汽车配件展览会上提出,广饶县将以展会经济驱动实体经济发展,全力打造中国乃至世界最大的橡胶轮胎产业集群。

数据显示,2011年广饶县子午线轮胎产能达到1.1亿条,约占全国的1/4、世界的1/16。广饶县推动橡胶轮胎产业蓬勃发展的诀窍,是以展会经济驱动实体经济跳跃式发展。2010年,广饶县立足自身产业优势和特色,确定每年举办一届国际橡胶轮胎暨汽车配件展览会,积极为企业搭建平台。举办3届以来,广饶展会取得了巨大成功。据介绍,每一届都有数千家企业参展、数万名专业人士参加,汇聚了世界橡胶轮胎、汽车配件行业的前沿技术、先进工艺和一流产品,对于进一步壮大广饶相关产业的规模、提升技术水平和品牌价值、拓展海外市场都产生了巨大的推动作用。广饶县长霁景亮称:“我们举全县之力举办广饶国际橡胶轮胎暨汽车配件展览会的主要目的,就是建立交流和招商引资的平台,促进当地橡胶轮胎产业健康发展。”

据霁景亮介绍,目前广饶子午线轮胎年产能已经由两年前的6000万套左右发展到现在的1.1亿套,再过两年将发展到1.5亿套。近几年来,广饶相继配套建设了聚合纺丝、钢丝帘线、橡胶助剂、热电、炭黑等项目,产业链条越拉越长、越变越粗,连点成线、合线为链,橡胶轮胎及相关产业迅速崛起,一批轮胎企业集团日渐壮大。其中,兴源轮胎集团有限公司、山东金宇轮胎有限公司

(简称金宇轮胎)、山东盛泰轮胎有限公司3家企业已经进入全球轮胎50强。

据当地企业人士介绍,广饶县新上的橡胶轮胎项目都着眼于国际化和未来,装备及技术水平都是世界一流的。比如,山东永泰化工集团有限公司投资3.3亿元建设的半热熔轮胎项目,采用美国Durun公司的生产技术,产品为F1赛车专用轮胎,其利润相当于普通半钢子午线轮胎的2~3倍,目前国际上只有为数不多的几家企业可以生产。金宇轮胎正在筹备建立我国第1个轮胎试验场。为提升产业集群发展活力,广饶县还瞄准行业尖端技术和高端产品,加大企业技术改造力度。

另据了解,广饶大力实施国际化战略,出口市场遍及欧美等100多个国家和地区。2012年一季度,当地橡胶轮胎实现出口额已达6.2亿美元,同比增长40.3%。霁景亮表示:“广饶还将建造专业展馆,使之成为世界橡胶轮胎展览中心、采购中心和交易中心,打造世界一流的橡胶轮胎展会,而广饶也将打造世界一流的橡胶轮胎产业集群。”

(摘自《中国化工报》,2012-06-08)

一种耐磨弹性胶粘剂

中图分类号: TQ330.38+7 文献标志码: D

由上海恩意材料科技有限公司申请的专利(公开号 CN 102477277A,公开日期 2012-05-30)“一种耐磨弹性胶粘剂”,涉及的胶粘剂各组分及其质量分数为:聚氨酯弹性体 0.08~0.12,有机溶剂 0.84~0.9,无机超细粉体 0.05~0.08。其中制备聚氨酯弹性体的单体及其质量分数为:聚酯多元醇 0.72~0.78,聚醚多元醇 0.03~0.1,异氰酸酯 0.13~0.16。该胶粘剂具有良好的耐磨性能和弹性,可作为制备橡胶、皮革等的原材料。

(本刊编辑部 马晓)