

硫化工艺对天然橡胶发泡材料静刚度和动静刚度比的影响

谭 宇, 胡庆华, 胡天辉, 陈 平, 黄自华

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要:研究硫化温度、时间和压力对天然橡胶(NR)发泡材料静刚度(K_s)和动静刚度比(K_d/K_s)的影响。结果表明:在一段硫化中,NR 发泡材料的 K_s 随着硫化温度的升高、时间的延长和压力的增大而增大, K_d/K_s 随着温度的升高而增大,随着时间的延长而减小,几乎不随压力变化。在二段硫化中,NR 发泡材料的 K_s 和 K_d/K_s 随着硫化温度的升高和时间的延长而减小,随着压力的增大而先增大后减小。当一段硫化条件为 115 °C/10 MPa×15 min、二段硫化条件为 150 °C/10 MPa×10 min 时,NR 发泡材料能满足减震垫板成型的指标要求。

关键词:天然橡胶;发泡材料;硫化条件

中图分类号:TQ333.5;TQ330.38⁺4/⁺5

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2014)01-0036-04

刚度是橡胶减震件的重要性能指标之一,可分为静刚度、动刚度和冲击刚度。静刚度是指橡胶的形变量不超过橡胶受力方向厚度的 20% 时所测得的力与形变的关系,在一定程度上可表征材料的缓冲减震能力。减震件在以一定的振幅和频率交变的载荷作用下的振动刚度称为动刚度。动静刚度比为动刚度与静刚度的比值。橡胶材料的动静刚度比对振动传递和减震效果有显著的影响。动静刚度比越小,橡胶材料的弹性就越好,振动传递效果也越好。金属弹簧等理想弹性体的动静刚度比为 1,其他非理想弹性体的动刚度都大于静刚度,两者的比值大于 1。橡胶减震件的粘弹滞后性能虽然对减震耗能有利,但对永久变形、使用寿命等有害。减震产品在使用过程中,为了保证产品的有效使用寿命,通常先要求较低的动静刚度比^[1]。

与实体橡胶相比,橡胶发泡材料由于具有多孔结构,可以产生较大的压缩形变,并在形变周期内吸收大量的能量,利用泡孔内气体压力迅速响应,具有优良的阻尼和减震性能^[1-3]。但目前将发泡橡胶材料作为减震制品的应用还不成熟,相关

研究也不多。

本工作主要研究硫化工艺对天然橡胶(NR)发泡材料静刚度和动静刚度比的影响,以制备出满足静刚度为 $(35 \pm 5) \text{ kN} \cdot \text{mm}^{-1}$ 、动静刚度比不大于 1.35 要求的减震垫板,为橡胶发泡材料的进一步研究和应用提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 3[#] 烟胶片,马来西亚产品;发泡剂 OB-SH,广州金昌盛化工有限公司提供;炭黑 N330,天津海豚炭黑有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100,炭黑 20,碳酸钙 20,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂 RD 2,古马隆树脂 2,发泡剂 OBSH 5,硫黄 2.3,促进剂 DM 1,促进剂 TMTD 0.3。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;YC33-50 型平板硫化机,江西萍乡无线电专用设备厂产品;Instron 8802 型动刚度试验机,美国英斯特朗公司产品。

1.4 试样制备

先将 NR 置于开炼机上塑炼,然后依次加入

作者简介:谭宇(1984—),男,湖南株洲人,株洲时代新材料科技股份有限公司工程师,硕士,主要从事高分子材料配方及工艺研究工作。

活性剂、防老剂、补强填料、发泡剂、硫化剂和促进剂,混匀薄通 3 遍后出片。混炼胶放置 24 h 后进行返炼,在平板硫化机上采用二段硫化(两个模具)进行硫化发泡,其中二段硫化模具稍大,发泡样品从一段硫化模具中跳出后 10 s 内放入二段硫化模具中继续硫化。

1.5 性能测试

1.5.1 静刚度

发泡材料先在 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 恒温室中停放 24 h,然后在动刚度试验机上进行静刚度试验。试验方法为:垂向以 $2 \sim 3 \text{ kN} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率均匀加载,在载荷为 20 和 70 kN 时,各停留 1 min,记录钢轨位移,反复试验 3 次,取平均值。静刚度(K_s)计算公式为: $K_s = (70 \text{ kN} - 20 \text{ kN}) / (\text{载荷为 } 70 \text{ kN 时的位移} - \text{载荷为 } 20 \text{ kN 时的位移})$ 。

1.5.2 动静刚度比

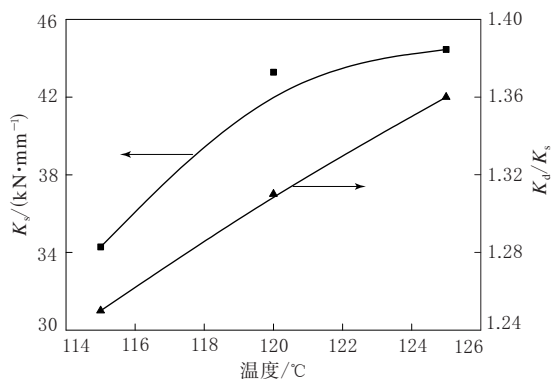
发泡材料先在 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的恒温室停放 24 h,然后在动刚度试验机上进行静刚度和动刚度测试。动刚度试验条件为:垂向载荷 20~70 kN,频率 5 Hz,循环 1 000 次。静刚度试验条件为:垂向加载 0~100 kN,计算 20~70 kN 的静刚度。 K_s 或动刚度(K_d)计算公式为: K_d (或 K_s) $= (70 \text{ kN} - 20 \text{ kN}) / (\text{载荷为 } 70 \text{ kN 时的位移} - \text{载荷为 } 20 \text{ kN 时的位移})$ 。由此计算动静刚度比(K_d/K_s)。

2 结果与讨论

2.1 硫化温度

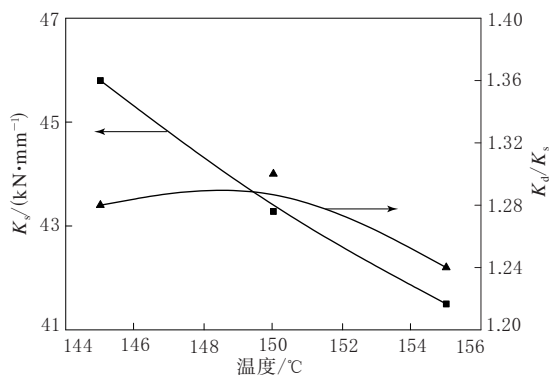
二段硫化法使橡胶硫化交联及发泡剂的分解分为两个部分:一段硫化中胶料预交联和预发泡,制品初步成型;二段硫化中胶料完全交联、发泡并充模,最终成型。硫化温度不仅影响胶料的交联速率,同时影响发泡剂的分解速率,两者是否匹配将决定发泡材料的性能。一段和二段硫化温度对 NR 发泡材料 K_s 和 K_d/K_s 的影响分别如图 1 和 2 所示。

从图 1 可以看出,随着一段硫化温度的升高, NR 发泡材料的 K_s 和 K_d/K_s 增大。这主要是因为硫化温度升高,硫化速率增大,泡孔孔径增长受限,导致泡孔孔径较小。当温度为 $115 \sim 118^\circ\text{C}$ 时,发泡材料的 K_s 和 K_d/K_s 均符合要求。



一段硫化时间和压力为 15 min 和 10 MPa;
二段硫化条件为 $150^\circ\text{C}/10 \text{ MPa} \times 10 \text{ min}$ 。

图 1 一段硫化温度对 NR 发泡材料 K_s 和 K_d/K_s 的影响



一段硫化条件为 $120^\circ\text{C}/10 \text{ MPa} \times 15 \text{ min}$;
二段硫化时间和压力为 10 min 和 10 MPa。

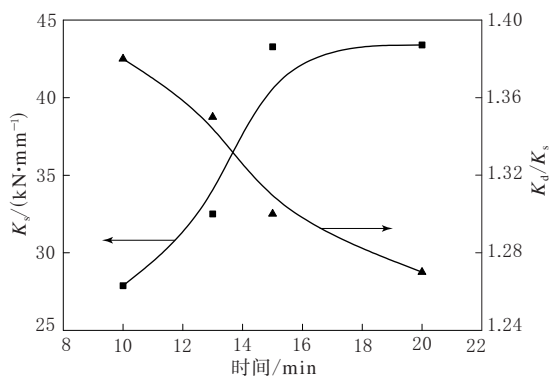
图 2 二段硫化温度对 NR 发泡材料 K_s 和 K_d/K_s 的影响

从图 2 可以看出,随着二段硫化温度的升高, NR 发泡材料的 K_s 减小, K_d/K_s 先趋于平稳后减小。在一段硫化过程中 NR 胶料预硫化和预发泡,二段硫化温度越高,发泡剂瞬间的分解速率越大, NR 发泡材料的泡孔迅速增大。此时 NR 胶料已具有模量,其气泡壁将气体禁锢在气泡中,降低了气体的扩散。二段硫化主要发生在发泡剂分解之后, NR 发泡材料的尺寸和泡孔结构稳定,温度越高,泡孔越大,因此高温下 K_s 和 K_d/K_s 都减小。

2.2 硫化时间

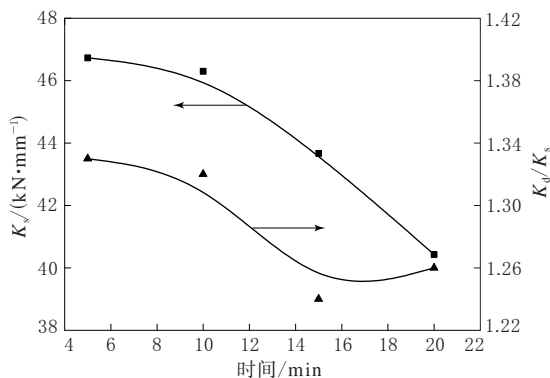
一段硫化时间过短,直接导致硫化不熟,发泡剂分解较少,发泡橡胶不跳出模具,无法进行二段硫化;一段硫化时间过长,胶料交联密度过大,二段硫化过程中泡孔无法长大,影响发泡材料性能。

一段和二段硫化时间对 NR 发泡材料 K_s 和 K_d/K_s 的影响分别如图 3 和 4 所示。



一段硫化温度和压力为 120 °C 和 10 MPa;
二段硫化条件为 150 °C/10 MPa×10 min。

图 3 一段硫化时间对 NR 发泡材料 K_s 和 K_d/K_s 的影响



一段硫化条件为 120 °C/10 MPa×15 min;
二段硫化温度和压力为 150 °C 和 10 MPa。

图 4 二段硫化时间对 NR 发泡材料 K_s 和 K_d/K_s 的影响

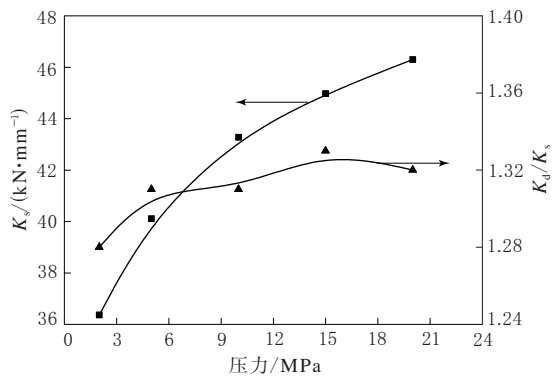
从图 3 可以看出,随着一段硫化时间的延长, NR 发泡材料的 K_s 增大, K_d/K_s 减小。分析认为:一段硫化时间延长,发泡材料的交联密度增大, K_s 增大;发泡剂分解越多,泡孔数量也越多,孔径越大, K_d/K_s 越小。

从图 4 可以看出,随着二段硫化时间的延长, NR 发泡材料的 K_s 和 K_d/K_s 均呈减小趋势。这可能是因为 NR 胶料随着硫化时间的延长产生过硫化现象,导致交联键破坏,泡孔孔径随着交联键的破坏而增大,因此 K_d/K_s 减小。

2.3 硫化压力

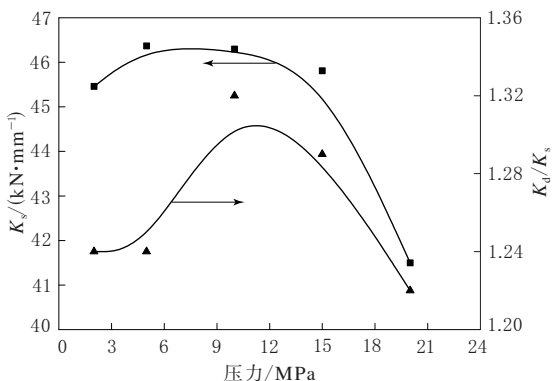
硫化压力越大,胶料的交联密度越大。一段

和二段硫化压力对 NR 发泡材料 K_s 和 K_d/K_s 的影响分别如图 5 和 6 所示。



一段硫化温度和时间为 120 °C 和 15 min;
二段硫化条件为 150 °C/10 MPa×10 min。

图 5 一段硫化压力对 NR 发泡材料 K_s 和 K_d/K_s 的影响



一段硫化条件为 120 °C/10 MPa×15 min;
二段硫化温度和时间为 150 °C 和 10 min。

图 6 二段硫化压力对 NR 发泡材料 K_s 和 K_d/K_s 的影响

从图 5 可以看出,随着一段硫化压力的增大, NR 发泡材料的 K_s 增大, K_d/K_s 变化不大。这是因为硫化压力增大,交联密度增大,导致 K_s 增大。

从图 6 可看出,随着二段硫化压力的增大, NR 发泡材料的 K_s 和 K_d/K_s 均先增大后减小。分析认为:随着压力增大,胶料的交联密度增大, K_s 和 K_d/K_s 增大;随着压力的进一步增大,可能导致橡胶在高温下发生过硫化现象, K_s 和 K_d/K_s 减小。

3 结论

(1)随着一段硫化温度的升高, NR 发泡材料的 K_s 和 K_d/K_s 呈增大趋势;随着二段硫化温度的升高, NR 发泡材料的 K_s 和 K_d/K_s 减小。

(2)随着一段硫化时间的延长,NR 发泡材料的 K_s 增大, K_d/K_s 减小;随着二段硫化时间的延长,NR 发泡材料的 K_s 和 K_d/K_s 减小。

(3)随着一段硫化压力增大,NR 发泡材料的 K_s 增大, K_d/K_s 变化不大;随着二段硫化压力增大,NR 发泡材料的 K_s 和 K_d/K_s 均先增大后减小。

(4)按减震垫板成型的指标要求: K_s 为(35±5) kN·mm⁻¹, K_d/K_s ≤1.35,NR 发泡材料的最佳一段硫化条件为 115℃/10 MPa×15 min;最

佳二段硫化条件为 150℃/10 MPa×10 min。

参考文献:

[1] 李铁,邹华,张立群. EPDM 硫化胶力学性能及动静刚度比的研究[J]. 合成橡胶工业,2005,28(2):105-109.

[2] 马遥,彭宗林,张隐西. 天然橡胶发泡材料的压缩行为与能量吸收特性[J]. 合成橡胶工业,2007,30(6):436-439.

[3] 末有明. 天然橡胶发泡复合材料的制备工艺与应用研究[D]. 广州:暨南大学,2009.

收稿日期:2013-07-26

Effect of Curing Conditions on Static Stiffness and Spring Ratio of NR Foam

TAN Yu, HU Qing-hua, HU Tian-hui, CHEN Ping, HUANG Zi-hua
(Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: The effects of curing temperature, time and pressure on the static stiffness(K_s) and spring ratio(K_d/K_s) of NR foam were investigated. The results showed that, at the first curing stage, as the curing temperature, time and pressure increased, the K_s of NR foam increased; the K_d/K_s increased as the curing temperature increased, decreased as the curing time prolonged, and stayed almost unchanged as the curing pressure increased. At the second curing stage, when the curing temperature and time increased, the K_s and K_d/K_s of NR foam decreased. When the curing pressure increased, the K_s and K_d/K_s increased at first and then decreased. The optimized curing conditions were 115℃/10 MPa×15 min and 150℃/10 MPa×10 min for the first and second curing stage, respectively. The NR foam prepared at the optimized conditions met the technical requirements of damping plate.

Key words: NR; foam; curing condition

第 13 届中国国际橡胶技术展览会暨第 7 届亚洲埃森轮胎展在上海举行

中图分类号:F27;TQ336.1 文献标志码:D

第 13 届中国国际橡胶技术展览会暨第 7 届亚洲埃森轮胎展于 2013 年 11 月 13—15 日在上海举行。来自 20 多个国家和地区的近 600 家中外企业参展;海内外专业观众突破 1.5 万人次,其中海外观众的比例上升至 15.24%。展会上各参展商主打环保、节能、高科技、自主知识产权等理念,展示了企业在结构调整和产业转型中不断提升的实力、品牌竞争力和从容应对危机的能力。

中国国际橡胶技术展览会经历了多年的积累沉淀,现已发展成为引领橡胶机械、橡胶原材料、橡胶化学品、非轮胎橡胶制品及上下游相关产业发展方向的展示平台。本届展会上,国内外众多企业都带来了最新的产品和技术。

亚洲埃森轮胎展自 2007 年起由中联橡胶有限责任公司与德国埃森展览公司合作,成功将德国品牌轮胎展引入中国,强强联合,优势互补,已在中国成功举办了 6 届。而本届展会更是汇集了轮胎行业精华,吸引了众多的轮胎龙头企业 and 专业卖家参与,他们向观众展示了绿色环保、安全持久、省油节能的轮胎新品。

在两个展会进行的同期还举办了 2013 年橡胶技术高峰论坛,邀请行业内各领域领先企业的技术专家对当今橡胶行业新技术、新工艺、新装备、新产品、新材料等进行研讨,同时针对目前国际形势就如何有效应对危机、行业细分市场发展趋势、如何稳固和确定市场地位、节能减排增效等热点问题进行讨论。现场气氛热烈,得到与会者的一致好评。

(中联橡胶有限责任公司 陈伟)