

表面改性橡胶粒子在胶鞋中的应用

Bernard Bauman 著 李志伟摘译 涂学忠校

摘要 作为汽车“鞋子”的橡胶轮胎,已经经过多年的优化而使其具有优异的牵引性能和耐久性能。胶鞋大底胶也同样需要这些性能。然而,诸如易模压成型、密度和颜色等方面的考虑使类似于轮胎的 SBR 配方很难用于大底胶中。一种较新的材料——表面改性橡胶粒子使 SBR 粒子可以混入多种大底胶配方中,包括浇注 PU、PU 泡沫、热塑性 PU 和乙烯醋酸乙烯酯泡沫。混入上述橡胶粒子可使胶料既保留 SBR 的性能优点又保留其它原材料的性能优点和易加工性。在其它高聚物中使用表面改性橡胶粒子可提高胶料性能,降低成本。例如在 PU 胶料中加入橡胶粒子可使其湿摩擦因数提高 28%;在 PU 泡沫中使用表面改性橡胶粒子可使拉伸强度提高 45%,撕裂强度提高 219%,湿牵引力提高 20%。在大底胶中使用橡胶粒子可提高耐久性、安全性和其它性能。

将橡胶粒子置入特有的反应性气体气氛中进行表面改性。处理后的橡胶粒子最外层分子的主链上生成了极性官能团(见图 1)。

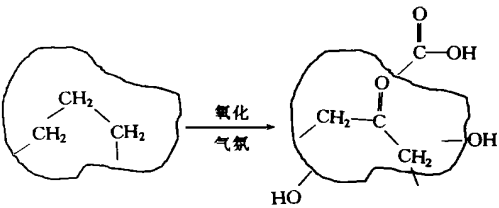


图 1 表面改性化学

这些官能团包括羟基、羧基和羰基,可使橡胶粒子具有高表面能,而且易被水浸润。由于其具有高表面能,橡胶表面改性粒子易分散于 PU、环氧树脂、聚酯和丙烯酸树脂等极性高聚物中。

这些表面上的极性官能团可促进橡胶粒子与连续相粘合剂牢固的粘合。表面改性橡胶粒子在提高粘合性方面的效果可通过表面改性前后橡胶条与浇注到其上的 PU 之间的粘合强度的对比得到证明。在 T 型剥离试验中发现,PU 和未经表面处理的橡胶条间的粘合强度为 $0.5 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$;同样试验中,PU 和经过表面处理的橡胶条间的粘合强度超过 $26 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$,橡胶先于粘合性衰失而被破坏。

首先实现商业化的橡胶粒子是基于轮胎胎面胶的。这种材料含有 SBR、NR 和其它组分,经过优化具有优异的耐磨性和韧性,极低的老化后屈挠损失。这种表面改性橡胶粒子的粒径

在 $150 \sim 1\,700 \mu\text{m}$ 之间。其它胶种和不同粒径的橡胶粒子正在开发中。复合物粒子公司正以“Vistamer”商标出售一系列不同粒径的表面改性橡胶粒子。

在其它高聚物中混入表面改性橡胶粒子可形成全新的“复合材料”(见图 2)。这种材料之所以被称为复合材料是因为橡胶粒子在其中以岛相分散。

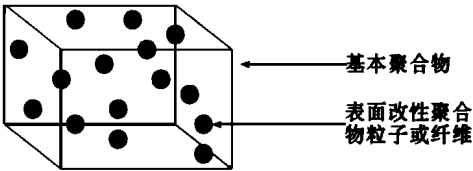


图 2 含有表面改性橡胶粒子的新型复合材料

对这种复合材料的物理性能进行精确的预测是不可能的。对粘合良好、弹性体粒子粒径较大的复合材料体系的预测模型还没有开发出来。

在一种体系(如 PU)中所发现的性能改善,在另一体系(如环氧树脂)中不一定存在。经常发现一些意想不到的协同效应,一般而言,这是橡胶粒子或其补强作用改变了破坏机理的结果。

这些复合材料有一种可以通过预测得到的属性,即其原材料的成本,大多数情况下,使用表面处理橡胶粒子会使原材料成本降低。这种橡胶粒子不应视为填料的替代物而应视为高聚物基体材料或混炼胶的替代物。

表面改性橡胶粒子是一种独特的材料,认为它只是其它材料的“添加物”是不恰当的。为获得最佳性能,常常需要调整配方。此外,模压工艺和模压设备有时也需进行调整。

PU 是用作底胶的一种理想材料,因为它具有适宜的物理性能和易模压成型性。与其它替代材料相比,PU 的价格较高,但因结构无需使用粘合剂进行层贴,节约了时间和劳力而得到弥补。此外,使用 PU 可制造透明鞋底。

用表面改性橡胶粒子替代部分 PU,其成品的重要性能只有微小损失或没有损失。现已制造出橡胶粒子质量分数为 0.70 的这种复合材料。表 1 所示为表面改性橡胶粒子质量分数为 0.15 的复合材料与纯 PU 的性能对比。含有 20 份表面改性橡胶粒子复合材料的动态力学分析(DMA)曲线几乎与纯 PU 的相同。

表 1 性能对比		
性 能	纯 PU ¹⁾	橡胶粒子/PU(并用比 15/85) ²⁾
拉伸强度/MPa	28	24
扯断伸长率/%	278	275
撕裂强度/(N·m ⁻¹)		
C 形试样	104	91
裤形试样	20	18
回弹值/%	49	48
邵尔 D 型硬度/度	50	50

注: 1) PU 为 AIRTHANE™ PET 95A, 用 Ethacure™300 硫化;
2) 表面改性橡胶粒子为 VISTAMER™R-4060。

然而,PU 有一个重大的缺点,即它在湿表面上非常容易打滑。在 PU 配方中加入 10~25 份的表面改性橡胶粒子可将其湿摩擦因数提高 20%,达到与纯橡胶配方相当的水平(见表 2),而同时 PU 其它主要的物理性能基本得到保留。得益于这项性能改善,表面改性橡胶粒子/PU 复合材料已得到广泛的商业化应用。

表 2 在混凝土路面上的湿摩擦因数		
原材料	静态	动态
纯 PU	0.79	0.59
VISTAMER® 粒子/PU 并用比		
10/100	0.77	0.75
25/100	0.79	0.76
纯橡胶	0.82	0.80

注: 测试采用 ASTM D1894-90; PU 为 Uniroyal Adiprene® LF-95 用 Ethacure® 300 硫化。

用上述复合材料生产的产品有: 浇注胶辊、体育用品、停车场房顶、运动场地板和轮椅轮胎。

韩国 Kwangsung ANV 和其它一些人的报告中指出:PU 泡沫大底胶中使用表面改性橡胶粒子可得到非常好的效果,可以预知,在不久的将来,这种产品将得到商业化。

在弹性 PU 泡沫中使用表面改性橡胶粒子可改善其性能(见表 3)。在表 3 中的数据为用低密度 PU 泡沫手工混合的实验室数据,采用的配方为原始配方,没有经过任何优化。这些数据表明,这些经过处理的橡胶粒子大大地提高了其拉伸强度、撕裂强度和弹性。混入表面改性橡胶粒子的 PU 泡沫被一家大型 PU 泡沫生产商称为“橡胶补强”泡沫。

性 能	纯 PU	改性橡胶粒子/PU (并用比 20/100)	
		30 目	60 目
拉伸强度/MPa	12.3	15.88	17.46
定伸应力/kPa	69.9	87.4	100.6
撕裂强度/(N·m ⁻¹)	144.4	460.3	337.2
扯断伸长率/%	90.9	148.9	146.9
65% 瞬间弹性变形力/N	484	543	702
湿摩擦因数(静态)	0.75	0.99	—
湿摩擦因数(动态)	0.81	1.01	—

NBR 一般用于高性能要求的大底胶,例如工作靴和军用靴大底胶。虽然,NBR 具有优异的耐油和耐化学介质性能,且耐磨性较好,但它相当昂贵。

由于—C≡N(腈基)官能团具有一定的极性,表面改性橡胶粒子与其相容性很好。即使在 NBR 配方中使用 60 份(质量分数为 0.28)改性橡胶粒子,物理性能依然优异。表 4 所示为一个典型的 NBR 配方中使用和未使用表面改性橡胶粒子物理性能的对比。SBR 用量比较高的胶料的耐油性能依然很好。可以推断,每个 SBR 粒子都被 NBR 紧密包封,油无法渗透到 SBR 粒子中。乙烯醋酸乙烯酯(EVA)由于其密度小且价格低,因而用作大底胶具有一定吸引力,但其磨耗和湿牵引力低使其应用受到一定限制。在典型的 EVA 泡沫配方中混入表面改性橡胶粒子可提高湿牵引力和耐磨性。

表 4 表面改性橡胶粒子/NBR 配方及性能		
项 目	纯 NBR	混用 VISTAM ER-® 橡胶粒子
母炼胶配方		
Krynac 34E50	100.00	100.00
VISTAMER® 4060	0	60.00
白炭黑 HSi1 233	35.00	35.00
增塑剂 PEG 3350	1.75	1.75
硫化剂 Struktol WB222	2.00	2.00
增塑剂 DOP	5.00	5.00
防老剂 Vulkanox HS Pastilles	1.00	1.00
防老剂 Vulkanox 3100	2.00	2.00
氧化锌	5.00	5.00
硬脂酸	1.00	1.00
硫化胶配方		
母炼胶	152.75	212.75
促进剂 Vulkacit DM/C(MBT)	2.25	2.25
促进剂 TMTD	0.05	0.05
促进剂 Vulkacit Mercapto/C	0.05	0.05
硫黄(80%分散)	1.88	1.88
合计	157.88	217.88
物理性能		
邵尔 A 型硬度/度		
老化前	65	65
老化后	72	75
拉伸强度/MPa		
老化前	1 560	1 280
老化后	1 250	1 190
扯断伸长率/ %		
老化前	550	520
老化后	415	345
100%定伸应力/ kPa		
老化前	285	279
老化后	400	430
撕裂强度/(N·m ⁻¹)	195	215
摩擦因数		
干态	1.48	1.75
湿态	0.98	1.16

此外,采用 VISTAMER 橡胶粒子并对配方做一定调整,可使原材料成本降低 22%。在配方中表面改性橡胶粒子用量达到 30 份可以生产合格的大底胶。橡胶粒子既不干扰过氧化物硫化也不影响泡沫结构。由于表面改性橡胶粒子的补强作用,混入 20 份表面改性橡胶粒子可使白炭黑用量降低 5~10 份。使用表面改性橡胶粒子的试样通过了罗斯屈挠试验。

表 5 所示为 EVA/PE 试样和其 20 份 EVA 被表面改性橡胶粒子替代试样的物理性能对比。

表 5 EVA/ PE 泡沫性能改善		
性 能	EVA/PE	EVA/ PE/VISTAMER®
		橡胶粒子
密度/(Mg·m ⁻³)	0.34	0.25
邵尔 A 型硬度/度	60	49
NBS 磨耗量/mm ³	30	42

在极性大底胶配方中混入表面改性橡胶粒子被证明可改善性能,降低成本。

这种橡胶粒子可显著提高湿摩擦因数并可提高耐磨性。这些是作为大底胶配方材料需要的性能。

在胶鞋中使用表面改性橡胶粒子可提高耐久性、安全性和其它性能。

译自 美国“Rubber &Plastics News”
1997-09-08, P14~15