顺丁橡胶/丁苯橡胶并用发泡材料的制备及性能研究

施成旺[1],孙树泉[1,2],张继阳[2],邹　华[1*]

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室,北京　100029;2. 北京北化新橡特种材料科技股份有限公司,北京　100029)

摘要:研究硫黄和发泡剂OBSH-75用量及预硫化工艺对顺丁橡胶/丁苯橡胶并用发泡材料性能的影响。结果表明:添加2份硫黄和3份发泡剂的发泡材料的泡孔直径较小、泡孔均匀且为闭孔结构,动静刚度比较小,物理性能和减震性能较好;预硫化温度为125 ℃、预硫化时间为14 min时,发泡材料的泡孔密度适中,动静刚度比较小,减震性能较好。

关键词:顺丁橡胶;丁苯橡胶;发泡材料;硫化工艺;动静刚度比;减震性能

中图分类号:TQ333.1/.2;TQ330.38^{+}7　　**文章编号**:1000-890X(2019)04-0275-05

文献标志码:A　　**DOI**:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.04.0275

与通用橡胶制品相比,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以及在形变过程中吸收大量能量,且形变时泡孔内气体压力迅速响应,使其具有优良的阻尼和减震性能,广泛应用于减震、消音领域[1-2]。与热塑性塑料发泡过程不同,橡胶发泡存在硫化速度与发泡速度相匹配的问题,因此橡胶材料的发泡对工艺控制的要求较高[3]。

橡胶发泡材料的泡孔结构一般是在一定硫化温度下发泡剂分解释放出气体,同时橡胶分子链硫化交联,气体在交联网络中形成泡孔核并持续膨胀而形成的。表征橡胶发泡材料减震性能的指标为动静刚度比[K_d(动刚度)/K_s(静刚度)]。发泡橡胶材料的K_d/K_s越小,则该材料对振动的响应能力越迅速,同时在响应过程中消耗的能量越小[4-5]。顺丁橡胶(BR)与丁苯橡胶(SBR)并用工艺成熟,采用硫黄硫化工艺可使并用胶具有良好的力学性能和加工性能[6]。

本工作研究硫黄和发泡剂OBSH-75用量及预硫化工艺对BR/SBR并用发泡材料性能的影响。

作者简介:施成旺(1992—),男,山东泰安人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事发泡橡胶的研究。

*通信联系人(zouhuabj@qq.com)

1　实验

1.1　主要原材料

BR,牌号9000,中国石化北京燕山石油化工有限公司产品;SBR,牌号1502,中国石油吉化集团公司产品;白炭黑,牌号VN3,德国赢创集团公司产品;偶联剂Si69,南京优普化学有限公司产品;发泡剂OBSH-75,德国莱茵化学公司产品。

1.2　试验配方

BR/SBR　50/50,白炭黑　40,炭黑N330　10,氧化锌　2,偶联剂Si69　20,防老剂4010NA　5,促进剂TMTD　4,硫黄　变量(1.5,1.8,2),发泡剂OBSH-75　变量(0.5,1,2,3)。

1.3　主要设备和仪器

X(S)K-160型两辊开炼机和X(S)K-360型两辊开炼机,上海橡胶机械一厂有限公司产品;25 t平板硫化机和50 t平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;MR-C3型无转子硫化仪,北京瑞达宇辰仪器有限公司产品;KY4025型裁片机,江都市开源实验机械厂产品;CMT4104型万能拉力试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;MTS-810型电液伺服试验机,长春机械科学研究院有限公司产品;XL-30型场发射扫描电子显微镜(SEM),美国FEI

公司产品;JIB-47000F型SEM,日本Joel公司产品。

1.4 试样制备

各配方组分在开炼机上按常规工艺进行混炼,制得混炼胶。混炼胶在平板硫化机上进行预硫化(预硫化温度分别为110,125和135 ℃,预硫化时间分别为13,14和15 min),然后进行二次硫化(150 ℃×t_{90}),制得发泡材料。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

邵尔C型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试;拉伸强度和拉断伸长率按照GB/T 528—2009进行测试。

1.5.2 SEM分析

试样用液氮冷冻折断,断面喷金处理后采用SEM进行观察。

1.5.3 K_s和K_d

K_s采用电液伺服试验机进行测定。测试前以2 kN·s^{-1}的速度从零加载到70 kN,在70 kN时静止停放1 min,然后以2 kN·s^{-1}的速度卸载,完全卸载后静止停放1 min,再按上述方法重复预加载2次;测试时以2 kN·s^{-1}的速度从零加载到70 kN,其中在载荷为20和70 kN时各停放1 min,记录该载荷下的压缩位移。K_s计算公式为

$$K_s = \frac{50}{S_2 - S_1} \tag{1}$$

式中,S_1和S_2分别为载荷为20和70 kN时的压缩位移(mm)。

K_d采用MTS-810型电液伺服试验机进行测定,加载频率为4 Hz,加载范围为20～70 kN,在载荷循环1 000次时记录最大和最小位移峰值。K_d计算公式为

$$K_d = \frac{50}{S_{max} - S_{min}} \tag{2}$$

式中,S_{max}和S_{min}分别为最大和最小位移峰值(mm)。

2 结果与讨论

2.1 硫黄用量

本项试验的发泡剂OBSH-75用量为3份,预硫化温度为110 ℃,预硫化时间为10 min。

硫黄用量对BR/SBR并用发泡材料性能的影响如表1所示。

表1 硫黄用量对BR/SBR并用发泡材料性能的影响

项 目	硫黄用量/份		
	1.5	1.8	2
邵尔C型硬度/度	76	76	74
拉伸强度/MPa	1.9	2.0	2.2
拉断伸长率/%	223	202	198
K_d/K_s	1.66	1.50	1.30

从表1可以看出:随着硫黄用量增大,发泡材料的邵尔C型硬度变化不大;拉伸强度增大,拉断伸长率减小,这是因为随着硫黄用量增大,体系的硫化程度提高,交联密度增大,橡胶大分子链的滑动受到限制。

从表1还可以看出,随着硫黄用量增大,并用胶的K_d/K_s减小。这是因为,随着硫黄用量增大,体系的交联网络结构比例增大,粘性损失减小,内耗降低,弹性提高。这说明增大交联程度是减小发泡材料K_d/K_s的有效方法。

2.2 发泡剂OBSH-75用量

本项试验的硫黄用量为2份,预硫化温度为110 ℃,预硫化时间为10 min。

发泡剂用量直接影响发泡材料的泡孔结构和密度,不同发泡剂OBSH-75用量的BR/SBR并用发泡材料的SEM照片如图1所示。

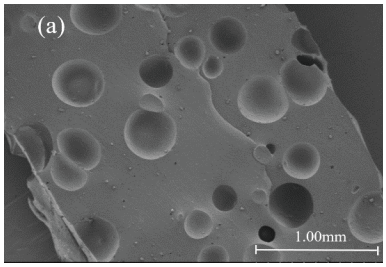
从图1可以看出:添加0.5份发泡剂的发泡材料的泡孔平均直径约为400 μm,泡孔密度较小,这是因为发泡剂用量不足,导致泡孔在发泡过程中发泡空间较大;随着发泡剂用量增大,泡孔的发泡空间受到限制,直径逐渐减小;添加3份发泡剂的发泡材料泡孔平均直径减小至160 μm左右,且泡孔密度明显增大。

泡孔结构和密度的变化会伴随发泡材料硬度的变化,发泡剂OBSH-75用量对BR/SBR并用发泡材料硬度和泡孔直径的影响如图2所示。

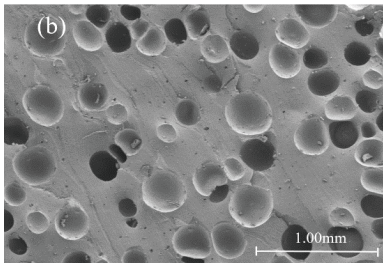
从图2可以看出,随着发泡剂用量增大,发泡材料的泡孔直径和邵尔C型硬度减小。这是由于发泡材料是橡胶基体与泡孔的复合体,泡孔模量远小于橡胶基体模量,发泡剂用量越大,泡孔密度越大,单位体积内橡胶基体所占比例越小,发泡材料的邵尔C型硬度越小。

发泡剂OBSH-75用量对BR/SBR并用发泡材料拉伸性能和K_d/K_s的影响如表2所示。

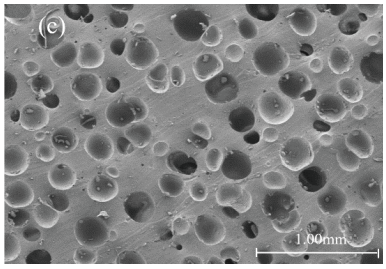
从表2可以看出,随着发泡剂用量增大,发泡



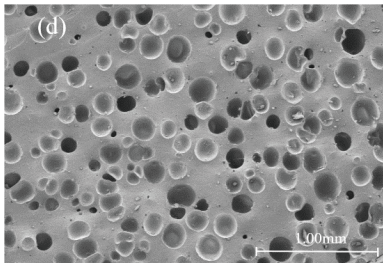
(a) 0.5份



(b) 1份



(c) 2份



(d) 3份

图1　不同发泡剂OBSH-75用量的BR/SBR并用发泡材料的SEM(XL-30型)照片

材料的拉伸强度减小，拉断伸长率呈减小趋势。分析认为，随着发泡剂用量增大，体系的泡孔间距变小，泡孔壁变薄，单位体积内泡孔所占比例增大，强度减小。

从表2还可以看出，随着发泡剂用量增大，发泡材料的K_d/K_s减小。这是因为，当发泡剂用量较小时，体系的泡孔间距较大，泡孔壁较厚，闭孔结构泡孔的独立性较强，在受到动态载荷时橡胶基体的粘弹性作用较大，导致发泡材料的滞后生热较大，因此K_d/K_s较大；发泡剂用量为3份时，体系的泡孔壁厚度适中，泡孔直径较小，分布均匀，因此发泡材料的K_d/K_s较小。

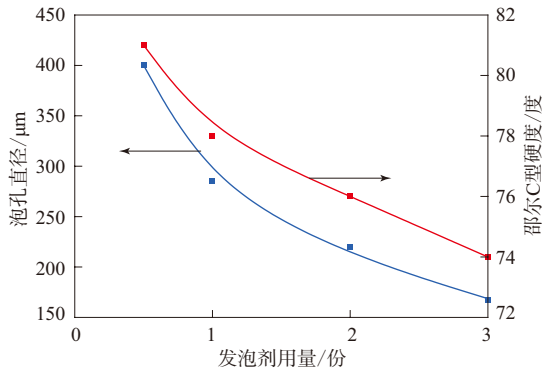


图2　发泡剂OBSH-75用量对BR/SBR并用发泡材料硬度和泡孔直径的影响

表2　发泡剂OBSH-75用量对BR/SBR并用发泡材料拉伸性能和K_d/K_s的影响

项　目	发泡剂用量/份			
	1.5	1.8	2	3
拉伸强度/MPa	2.5	2.3	2.2	2.0
拉断伸长率/%	205	208	203	198
K_d/K_s	1.60	1.46	1.40	1.32

2.3　预硫化工艺

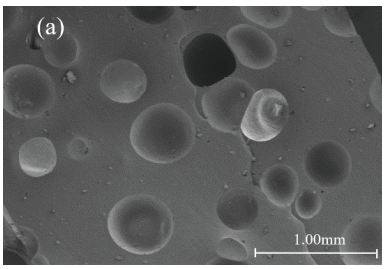
本项试验硫黄和发泡剂OBSH-75用量分别为2和3份。

2.3.1　预硫化温度

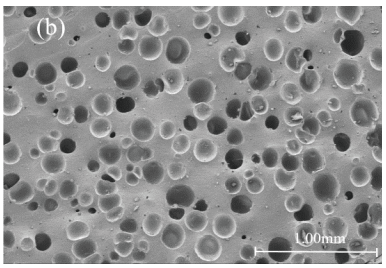
预硫化温度对硫化速度和发泡速度有较大影响，预硫化温度过低或过高均不利于橡胶的发泡。在预硫化时间(14 min)相同的条件下，研究预硫化温度对BR/SBR并用发泡材料性能的影响。

不同预硫化温度的BR/SBR并用发泡材料的SEM照片如图3所示。

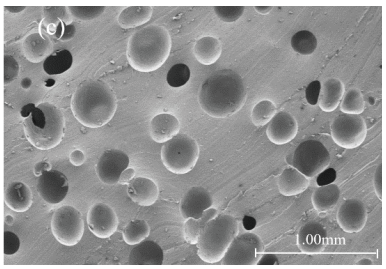
从图3可以看出：预硫化温度为110 ℃的发泡材料硫化程度低，粘度小，在后续更高温度下发泡硫化时发泡剂分解产生的气体冲破泡孔壁，使得气体串通聚集，单位体积内泡孔数量减小而孔径增大，制得的发泡材料孔隙度小和泡孔直径分布较窄，但泡孔间距较大，发泡倍率较小[7]；预硫化温度为125 ℃的发泡材料泡孔较细密，泡孔直径分布较窄；预硫化温度为135 ℃时，发泡材料在预硫化时交联程度过大，发泡剂的发泡空间受到限制，甚



(a) 110 ℃



(b) 125 ℃



(c) 135 ℃

图3 不同预硫化温度的BR/SBR并用发泡材料的SEM(XL-30型)照片

至很难形成泡孔。

预硫化温度对BR/SBR并用发泡材料K_s和K_d/K_s的影响如表3所示。

从表3可以看出:预硫化温度为110和135 ℃的发泡材料K_d/K_s较大,这是因为体系的泡孔直径大、泡孔数量小,大泡孔结构导致发泡材料在动态载荷下生热相对较大,内耗增大,减震性能较差;预硫化温度为125 ℃的发泡材料K_d/K_s较小,原因在于体系的泡孔为闭孔结构,泡孔致密且均一,泡孔数量适中,在静载荷下弹性理想,在动载荷下泡孔摩擦生热较小。

表3 预硫化温度对BR/SBR并用发泡材料K_s和K_d/K_s的影响

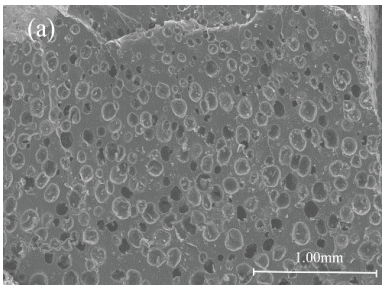
项 目	预硫化温度/℃		
	110	125	135
K_s/(kN·mm^{-1})	62.9	24.5	45.9
K_d/K_s	1.60	1.31	1.67

2.3.2 预硫化时间

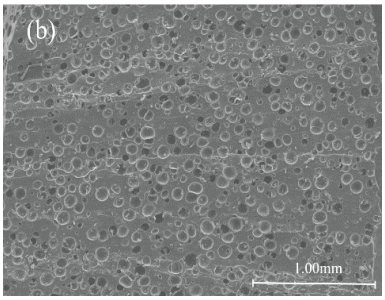
在预硫化温度(125 ℃)相同的条件小,研究预硫化时间对BR/SBR并用发泡材料性能的影响。

不同预硫化时间的BR/SBR并用发泡材料的SEM照片如图4所示。

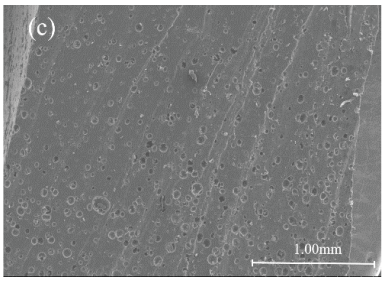
从图4可以看出:当预硫化时间由13 min延长至14 min时,发泡材料的泡孔直径减小、泡孔数量增大,这说明预硫化时间是影响发泡材料泡孔结构的重要因素;预硫化时间过长(15 min)时,发泡材料的交联程度过高而具有较大粘度,对泡孔生长不



(a) 13 min



(b) 14 min



(c) 15 min

图4 不同预硫化时间的BR/SBR并用发泡材料的SEM(JIB-47000F型)照片

利。综上所述，只有预硫化时间适中，发泡材料才能形成良好的泡孔结构和适中的泡孔数量[8]。

预硫化时间对BR/SBR并用发泡材料K_s和K_d/K_s的影响如表4所示。

表4　预硫化时间对BR/SBR并用发泡材料K_s和K_d/K_s的影响

项　目	预硫化时间/min		
	13	14	15
K_s/(kN·mm^{-1})	30.5	24.5	59.3
K_d/K_s	1.55	1.31	1.59

从表4可以看出，随着预硫化时间延长，发泡材料的K_s和K_d/K_s均先减小后增大。分析认为，当预硫化时间过短时，体系的泡孔堆叠现象明显，独立性差，泡孔直径大，内耗生热较大，发泡材料的K_d/K_s较大，而泡孔壁强度过低，在静载荷下压缩位移小，发泡材料的K_s较大；当预硫化时间过长时，体系的泡孔形成困难，泡孔数量小且泡孔壁强度过大，发泡材料的弹性较差，K_s和K_d/K_s均较大；当预硫化时间适中时，体系的泡孔密度适中，且泡孔独立均匀，发泡材料的弹性提高，K_s和K_d/K_s均较小。

3　结论

（1）添加2份硫黄和3份发泡剂OBSH-75的BR/SBR并用发泡材料泡孔直径较小、泡孔均匀且为闭孔结构，K_d/K_s较小，物理性能和减震性能较好。

（3）当预硫化温度为125 ℃、预硫化时间为14 min时，BR/SBR并用发泡材料的泡孔密度适中，且泡孔独立均匀，K_d/K_s较小，减震性能较好。

参考文献：

[1] 谭宇，胡庆华，胡天辉，等. 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[J]. 橡胶工业，2014，61(1)：36-39.

[2] Wilson G P. Rail System Noise and Vibration Control[J]. Proceedings of Acoustics Gold Coast，2005，29(3)：194-195.

[3] 吴其晔，闫业海，张振华，等. EPDM发泡过程中硫化、发泡速度匹配问题的探讨[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版)，2000，21(2)：100-104.

[4] 陈平，黄自华，姜其斌. 减振橡胶动静刚度比研究[J]. 特种橡胶制品，2012，33(6)：37-40.

[5] 贺春江，杨其全，陈传志，等. 测试条件对微孔橡胶垫板动刚度及动静比的影响[J]. 合成橡胶工业，2006，29(3)：194-196.

[6] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京：化学工业出版社，2005：187-188.

[7] 刘畅，孙广平，迟剑锋，等. 发泡橡胶的微孔结构对其性能的影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版)，2006，27(2)：201-204.

[8] 吴强，伍社毛，张立群，等. 预硫化工艺对三元乙丙橡胶发泡材料性能的影响[J]. 橡胶工业，2013，60(2)：104-108.

收稿日期：2018-11-16

Preparation and Performance of BR/SBR Foaming Materials

SHI Chengwang[1]，*SUN Shuquan*[1,2]，*ZHANG Jiyang*[2]，*ZOU Hua*[1]

(1. Beijing University of Chemical Technology，Beijing　100029，China；2. Beijing Beihua Xin Xiang Special Material Technology Co. Ltd，Beijing 100029，China)

Abstract：The effects of the amount of sulfur and foaming agent OBSH-75，and the pre-curing process on the properties of butadiene rubber（BR）/styrene-butadiene rubber（SBR） foaming materials were investigated. The results showed that the cell diameter of the foaming materials with 2 phr sulfur and 3 phr foaming agent was smaller，the cell was uniform with closed structure，the dynamic and static stiffness ratio was smaller，and the physical properties and shock absorption property were better. When the pre-curing temperature and pre-curing time were 125 ℃ and 14 min，respectively，the cell density of the foaming materials was moderate，the dynamic and static stiffness ratio was small，and the shock absorption property was good.

Key words：BR；SBR；foaming material；curing process；dynamic and static stiffness ratio；shock absorption property