

原材料·配方

丁腈橡胶丙烯腈含量对丁腈橡胶/聚氯乙烯发泡材料性能的影响

高贺勇,郭超*,高贺昌,张建松,吴华明

(华美节能科技集团有限公司,河北 廊坊 065903)

摘要:研究丁腈橡胶(NBR)丙烯腈含量对NBR/聚氯乙烯(PVC)发泡材料性能的影响。结果表明:在相同促进剂用量下,不同丙烯腈含量NBR/PVC混炼胶的硫化与发泡匹配性和发泡材料的物理性能差别大;通过调节促进剂用量,可改善NBR/PVC混炼胶的硫化与发泡匹配性,以制备出表观密度、真空吸水率、热导率小以及压缩回弹性好的发泡材料。

关键词:丙烯腈;丁腈橡胶;聚氯乙烯;发泡材料;硫化发泡特性;压缩回弹性

中图分类号:TQ333.7;TQ325.3

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2024)01-0029-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2024.01.0029



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

丁腈橡胶(NBR)/聚氯乙烯(PVC)发泡制品是在NBR/PVC共混胶中添加补强剂、增塑剂、发泡剂和硫化剂等配合剂,通过密炼和开炼、挤出成型、烘箱硫化发泡等多项工序制备的一种柔性发泡材料^[1-2],其具有绝热保温、缓冲减震、隔音降噪等多种功能特性,应用领域十分广泛^[3]。NBR是由丁二烯和丙烯腈通过乳液聚合方法生产的,丙烯腈含量对NBR性能的影响较大^[4-7],但目前丙烯腈含量对NBR/PVC发泡材料配方和性能的影响缺乏相关的数据参考。

本工作研究丙烯腈含量对NBR/PVC发泡材料的硫化发泡特性和物理性能的影响,为NBR/PVC发泡制品的开发和生产提供借鉴经验。

1 实验

1.1 原材料

NBR,牌号3308E,丙烯腈含量为34.2%,门尼粘度[ML(1+4)100 °C]为80,中国石油兰州石化公司产品;NBR,牌号2875,丙烯腈含量为27.9%,

门尼粘度[ML(1+4)100 °C]为76,镇江南帝化工有限公司产品;PVC,中国石化齐鲁石化公司产品;炭黑N330,上海卡博特化工有限公司产品;促进剂ZDMC,青岛信来通化工有限公司产品;碳酸钙、氯化石蜡(CP-52)、偶氮二甲酰胺(发泡剂AC)和其他,市售品。

1.2 配方

母胶配方(用量/份)为:NBR(变牌号) 41,PVC 59,炭黑N330 12,碳酸钙 71,氯化石蜡 63,发泡剂AC 29,其他 21,合计296。

NBR/PVC发泡材料的配方如表1所示。

表1 NBR/PVC发泡材料的配方
Tab. 1 Formulas of NBR/PVC foaming materials phr

组 分	3308E-1 配方	2875-1 配方	3308E-2 配方	2875-2 配方
母胶	100 ¹⁾	100 ²⁾	100 ¹⁾	100 ²⁾
硫黄	0.3	0.3	0.3	0.3
氧化锌	0.3	0.3	0.3	0.3
促进剂ZDMC	2.2	2.2	2.4	2.0
合计	102.8	102.8	103.0	120.6

注:1) NBR牌号为3308E;2) NBR牌号为2875。

作者简介:高贺勇(1979—),男,河北廊坊人,华美节能科技集团有限公司工程师,学士,主要从事橡塑发泡材料的生产技术管理工作。

*通讯联系人(gctbu@163.com)

引用本文:高贺勇,郭超,高贺昌,等.丁腈橡胶丙烯腈含量对丁腈橡胶/聚氯乙烯发泡材料性能的影响[J].橡胶工业,2024,71(1):29-34.

Citation: GAO Heyong, GUO Chao, GAO Hechang, et al. Effect of acrylonitrile contents in NBR on properties of NBR/PVC foaming materials[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(1): 29-34.

1.3 主要设备和仪器

WFH-110L型密炼机,上海威福兴机械有限公司产品;X(S)K-550型开炼机,大连第二橡塑机械有限公司产品;XSJ120型单螺杆橡胶挤出机,南京百顺橡塑机械有限公司产品;DL-58.5型发泡烘箱,广州市慧能机械设备有限公司产品;GT-7080-S2型门尼粘度仪和M-3000FAU型硫化发泡仪,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;ZF-2型真空吸水率仪,北京路达鑫业仪器有限公司产品;HFM436型导热测试仪,德国耐驰公司产品;HS-150T型恒温恒湿试验箱,十和田试验设备有限公司产品。

1.4 试样制备

(1)母胶制备。在密炼机转子转速为 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、密炼室初始温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下将NBR投入密炼机中塑炼 $1\sim 2\text{ min}$,然后加入PVC、炭黑N330、氯化石蜡和发泡剂AC等混炼 $8\sim 9\text{ min}$,密炼室温度达到 $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时排胶到开炼机上下片,制得母胶。母胶冷却后待用。

(2)混炼胶制备。将母胶、硫黄、氧化锌、促进剂ZDMC在开炼机上混炼,制得混炼胶,混炼胶冷却后待用。

(3)挤出成型。将混炼胶以条状形式喂入挤出机,经口模挤出定型后进入发泡烘箱中进行硫化发泡。

1.5 性能测试

(1)门尼粘度:按照GB/T 1232.1—2016进行测试,试样质量为 25 g 。

(2)硫化发泡特性:在M-3000FAU型硫化发泡仪上测试,试样质量为 4 g ,测试温度为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3)物理性能:表观密度按照GB/T 6343—2009进行测试;压缩回弹率按照GB/T 6669—2008进行测试,测试温度为 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间为 72 h ,相对湿度为 50% ;真空吸水率按照GB/T 17794—2021进行测试;热导率按照GB/T 10294—2008进行测试,测试温度为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

3308E-1和2875-1配方混炼胶的门尼粘度[ML(1+4) $100\text{ }^{\circ}\text{C}$]分别为40和35。

NBR/PVC混炼胶的门尼粘度主要受NBR化学组成和结构的影响,并且在一定程度上反映混炼胶的流动性^[8-9]。门尼粘度低的NBR/PVC混炼胶的流动性好,便于挤出且连续挤出不易产生死料等特点;门尼粘度高的NBR/PVC混炼胶的聚合物分子间相互作用力较大。此外,NBR/PVC混炼胶的硫化主要受NBR丙烯腈含量的影响,NBR丙烯腈含量低,NBR分子结构中丁二烯含量相对较高,NBR存在的不饱和交联点也就越多,因此NBR/PVC混炼胶的硫化速率也就越快^[10-13]。

2.2 硫化发泡特性

2.2.1 相同促进剂用量混炼胶

硫化与发泡匹配性是控制发泡材料的工艺特性,实现发泡材料良好物理性能的关键。丙烯腈含量对NBR的硫化过程有着重要影响,是影响NBR/PVC发泡材料工艺性能和物理性能的重要因素^[14-16]。NBR3308E-1和NBR2875-1混炼胶的硫化发泡特性参数如表2所示,硫化发泡曲线如图1所示,其中 P_{\max} 为最大发泡力, t_{90P} 为达到最大发泡力90%对应的时间。

从表2和图1可以看出,2875-1配方混炼胶的 F_L , F_{\max} , $F_{\max}-F_L$ 均比3308E-1配方混炼胶的大,其中 F_L 大 $0.03\text{ dN}\cdot\text{m}$, F_{\max} 大 $0.12\text{ dN}\cdot\text{m}$, $F_{\max}-F_L$ 大 $0.09\text{ dN}\cdot\text{m}$ 。2875-1配方混炼胶的 t_{10} , t_{90} , $t_{90}-t_{10}$ 均比3308E-1配方混炼胶短,其中 t_{90} 短 7.80 s , $t_{90}-t_{10}$ 短 6.60 s 。 $F_{\max}-F_L$ 在一定程度上反映胶料的交联程度, t_{10} 反映胶料的焦烧时间, $t_{90}-t_{10}$ 反映胶料的硫化速率。2875-1配方混炼胶的硫化速率较快,而3308E-1与2875-1配方混炼胶仅有NBR不同,说明2875-1配方混炼胶的硫化速率快,同时交联程度高。两种混炼胶的硫化速率和发泡速率基本同

表2 3308E-1和2875-1配方混炼胶的硫化发泡特性参数
Tab.2 Vulcanization and foaming characteristic parameters of 3308E-1 and 2875-1 formula compounds

项 目	3308E-1配方	2875-1配方
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	0.19	0.22
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.00	1.12
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	0.81	0.90
t_{10}/s	22.08	20.88
t_{90}/s	79.68	71.88
$t_{90}-t_{10}/\text{s}$	57.60	51.00
P_{\max}/N	936.5	949.1
t_{90P}/s	82.68	82.68

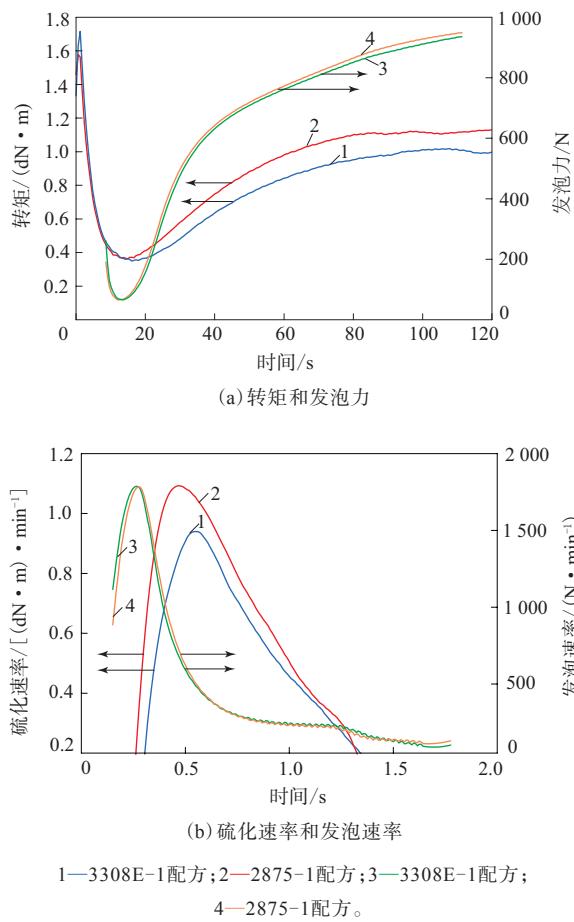


图1 3308E-1和2875-1配方混炼胶的硫化发泡曲线
Fig. 1 Vulcanization and foaming curves of 3308E-1 and 2875-1 formula compounds

步,达到最大发泡力90%的时间相同且均短于 t_{90} ,说明两种混炼胶均是先硫化交联,在达到一定弹性时发泡,基本实现硫化与发泡匹配。

损耗因子($\tan\delta$)的大小反映胶料的粘弹性比,其值越小,胶料的粘性越小,弹性越大,可发泡性越好。胶料在发泡时需要较小的粘性和较大的弹性来支撑泡孔生长^[17-18]。3308E-1和2875-1配方混炼胶硫化发泡过程中的 $\tan\delta$ 曲线如图2所示。

从图1和2可以看出,与3308E-1配方混炼胶相比,2875-1配方混炼胶的最大发泡力较大,这主要是由于2875-1配方混炼胶始终具有相对较小的 $\tan\delta$,在发泡剂分解进行发泡的时候,2875-1配方混炼胶已经实现了较大的交联程度和弹性,从而其最大发泡力较大。

2.2.2 不同促进剂用量混炼胶

相对而言,3308E-1配方混炼胶在没有实现

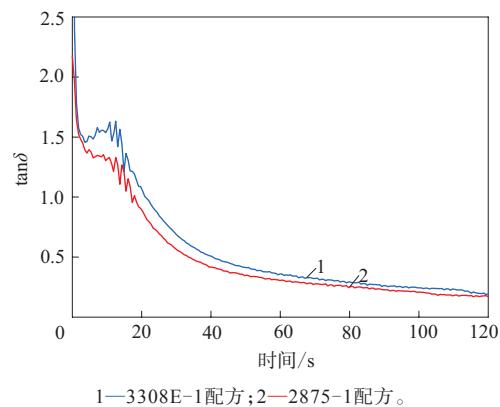


图2 3308E-1和2875-1配方混炼胶硫化发泡过程中的 $\tan\delta$ 曲线

Fig. 2 $\tan\delta$ curves of 3308E-1 and 2875-1 formula compounds during vulcanization and foaming

很好交联的情况下提前发泡,从而导致发泡材料出烘箱冷却后偏软、硬度不够;2875-1配方混炼胶由于过早硫化,在发泡时弹性过大,从而导致发泡材料出烘箱后出现严重开裂现象,硬度较大。3308E-1和2875-1配方混炼胶均存在硫化与发泡匹配性较差的问题,可通过调节促进剂用量来改善硫化与发泡匹配性。3308E-2和2875-2配方混炼胶的硫化发泡特性参数如表3所示,硫化发泡曲线如图3所示。

从表3和图3可以看出,调节促进剂用量后,3308E-2和2875-2配方混炼胶的 F_L 、 F_{max} 、 $F_{max} - F_L$ 均减小,2875-2配方混炼胶的 t_{90} 和 $t_{90} - t_{10}$ 比3308E-2配方混炼胶均缩短3.60 s。调节促进剂用量后,两种配方混炼胶的硫化过程更加接近,并且3308E-2配方混炼胶的硫化进程略有提前。结合硫化发泡曲线看出:3308E-2和2875-2配方混炼胶的 t_{90} 与达到最大发泡力90%的时间分别为10.80和11.40 s,差别较小,说明硫化进程均快于发泡进

表3 3308E-2和2875-2配方混炼胶的硫化发泡特性参数
Tab. 3 Vulcanization and foaming characteristic parameters of 3308E-2 and 2875-2 formula compounds

项 目	3308E-2配方	2875-2配方
$F_L/(dN \cdot m)$	0.19	0.19
$F_{max}/(dN \cdot m)$	1.00	1.02
$F_{max} - F_L/(dN \cdot m)$	0.81	0.83
t_{10}/s	21.60	21.60
t_{90}/s	79.20	82.80
$t_{90} - t_{10}/s$	57.60	61.20
P_{max}/N	910.6	879.7
t_{90p}/s	90.00	94.20

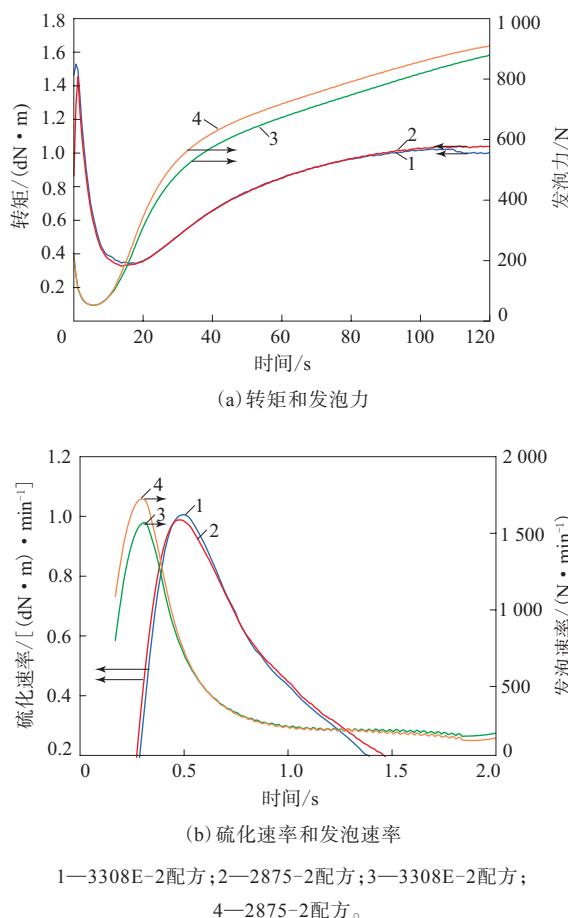


图3 3308E-2和2875-2配方混炼胶的硫化发泡曲线

Fig. 3 Vulcanization and foaming curves of 3308E-2 and 2875-2 formula compounds

程,满足硫化与发泡匹配性;虽然3308E-2配方混炼胶的硫化进程提前,但硫化速率峰值出现时间慢于2875-2配方混炼胶,主要是受到NBR丙烯腈含量的影响;2875-2配方混炼胶的促进剂用量减小,硫化速率峰值降低,但峰值出现时间并没有推迟太长。

3308E-2和2875-2混炼胶硫化发泡过程中的 $\tan\delta$ 曲线如图4所示。

从图4可以看出,3308E-2和2875-2配方混炼胶的 $\tan\delta$ 曲线分别与3308E-1和2875-1配方混炼胶相差不大,同时硫化开始后2875-2配方混炼胶的 $\tan\delta$ 略大。说明调整促进剂用量后,3308E-2和2875-2配方混炼胶的硫化与发泡匹配性均得到改善,且硫化发泡过程更加接近,这对控制NBR/PVC发泡制品生产的连续稳定具有重要意义。

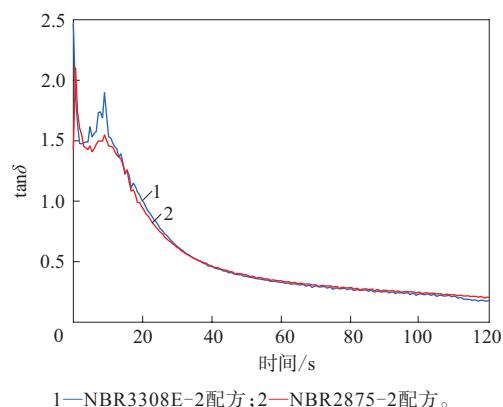


图4 3308E-2和2875-2混炼胶硫化发泡过程中的 $\tan\delta$ 曲线

Fig. 4 $\tan\delta$ curves of 3308E-2 and 2875-2 formula compounds during vulcanization and foaming

2.3 发泡材料的物理性能

发泡材料的物理性能如表4所示,4种发泡材料表面的照片如图5所示。

表4 4种发泡材料的物理性能

Tab. 4 Physical properties of four foaming materials

配方编号	表观密度/ (kg·m ⁻³)	压缩回 弹率/%	真空吸 水率/%	热导率/ [W/(m·K) ⁻¹]
3308E-1	40.9	78.2	0.15	0.030 9
2875-1	38.4	80.6	0.18	0.030 4
3308E-2	36.5	84.3	0.11	0.030 2
2875-2	36.1	85.7	0.10	0.030 4

从表4可以看出,在促进剂用量相同条件下,3308E-1和2875-1配方发泡材料的表观密度均较大,原因在于两种混炼胶的硫化与发泡匹配性较差。其中,3308E-1配方混炼胶的硫化发泡滞后严重,交联程度较低,在发泡时其弹性不足以支撑泡孔生长,导致发泡材料的表观密度最大且材质软,同时发泡材料的真空吸水率和热导率较大,压缩回弹率最小。同样,由于2875-1配方混炼胶的硫化过快、交联程度高,在发泡时其过硬且弹性过大,导致发泡材料表面出现大小不同的裂口(见图5),同时发泡材料的表观密度和真空吸水率较大。

在3308E-2和2875-2配方的促进剂用量调节后,发泡材料的表观密度、真空吸水率和热导率减小,压缩回弹率增大。结合硫化发泡测试结果,说明3308E-2和2875-2配方混炼胶的硫化与发泡匹配性大大改善,发泡材料的物理性能提高。

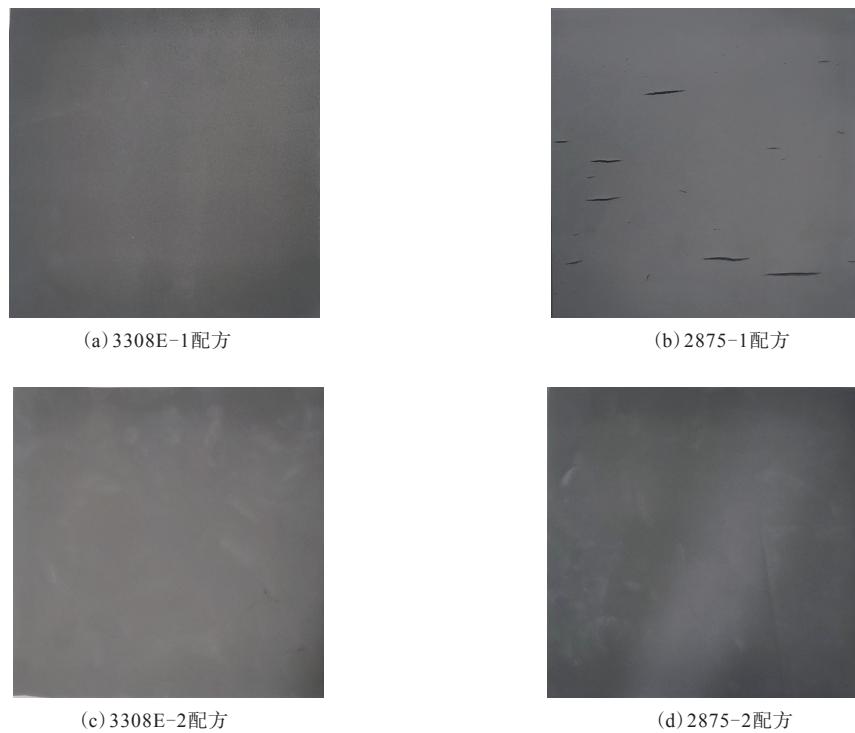


图5 4种发泡材料的表面照片
Fig. 5 Photos of foaming material surfaces

3 结论

(1) NBR丙烯腈含量对NBR/PVC发泡材料性能的影响较大。NBR丙烯腈含量小的2875-1配方混炼胶的硫化速率快,交联程度高,发泡材料偏硬和容易开裂。因此,采用不同丙烯腈含量NBR时需要调整NBR/PVC发泡材料配方的促进剂用量。NBR丙烯腈含量增大6.3%时,NBR/PVC发泡材料配方的促进剂用量增大20%左右。

(2) 通过配方的促进剂用量调节实现硫化与发泡良好匹配的NBR/PVC发泡材料的表观密度小、其他物理性能优异。

参考文献:

- [1] 傅强. 改性NBR-PVC的制备及其作为隔声芯层的研究[D]. 杭州:浙江理工大学, 2017.
FU Q. Preparation of NBR-PVC and its application as sound insulation core[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2017.
- [2] 王凤鑫. 橡塑材料发泡过程产生废料的回收利用的研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2019.
WANG F X. Study on recycling of waste produced in rubber-plastics material foaming process[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2019.

- [3] 郭超,高贺勇,高贺昌,等. NBR/PVC发泡材料的应用进展[J]. 特种橡胶制品, 2021, 42(2): 67-72.
GUO C, GAO H Y, GAO H C, et al. Application progress of NBR/PVC foam materials[J]. Special Purpose Rubber Products, 2021, 42(2): 67-72.
- [4] 王林,贾德民,王小萍. NBR丙烯腈含量对NR/BR/NBR并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2004, 51(11): 656-659.
WANG L, JIA D M, WANG X P. Effect of acrylonitrile content in NBR on properties of NR/BR/NBR blend[J]. China Rubber Industry, 2004, 51(11): 656-659.
- [5] 姜英,张哲娜,毕野,等. 丙烯腈含量对PVDF/SAN共混物性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(9): 55-58.
JIANG Y, ZHANG X N, BI Y, et al. Effect of acrylonitrile content on properties of PVDF/SAN blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(9): 55-58.
- [6] 宋洪松,向平,赵秀英,等. NBR丙烯腈含量对受阻酚AO-60/NBR复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2010, 57(8): 471-475.
SONG H S, XIANG P, ZHAO X Y, et al. Effect of acrylonitrile content in NBR on properties of hindered phenol AO-60/NBR composite[J]. China Rubber Industry, 2010, 57(8): 471-475.
- [7] 刘莉,王炳昕,瞿永涛,等. 丙烯腈含量对丁腈橡胶热降解性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(3): 103-106, 110.
LIU L, WANG B X, QU Y T, et al. Effects of acrylonitrile content on thermal degradation properties of nitrile-butadiene rubber vulcanizates[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(3): 103-106, 110.

- [8] 陈云峰,李长皓.不同门尼黏度NBR的制备及其对力学性能的影响[J].橡塑技术与装备,2022,48(3):43-46.
CHEN Y F, LI C H. Preparation of NBR with different Mooney viscosity and its effect on mechanical properties[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2022, 48 (3) :43-46.
- [9] 薛琰,徐向荣,黄浩,等.基于橡胶加工分析仪研究氢化丁腈橡胶结构参数与力学性能的相关性[J].橡胶工业,2021,68(9):643-649.
XUE Y, XU X R, HUANG H, et al. Study on correlation between structure parameters and mechanical properties of HNBR based on RPA[J]. China Rubber Industry, 2021, 68 (9) :634-649.
- [10] 张彩霞.影响丁腈橡胶硫化速率的构效因素研究及应用[D].青岛:青岛科技大学,2021.
ZHANG C X. Study and application of structure-activity factors affecting the vulcanization rate of NBR[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2021.
- [11] 王文玉.丁腈橡胶硫化速率的提升及其发泡材料的研究[D].青岛:青岛科技大学,2020.
WANG W Y. Improvement of vulcanization rate of nitrile-butadiene rubber and study on its foaming material[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2020.
- [12] 程珍珍.丁腈橡胶的配位硫化与发泡材料研究[D].广州:华南理工大学,2021.
CHENG Z Z. Study on coordination vulcanization and foaming materials of nitrile-butadiene rubber[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.
- [13] 陈昊诚.丁腈橡胶的序列结构及应用研究[D].青岛:青岛科技大学,2019.
CHEN H C. Research of sequence structure and application of nitrile-butadiene rubber[D]. Qingdao:Qingdao University of Science and Technology, 2019.
- and Technology, 2019.
- [14] 刘莉,马楠楠,王炳昕,等.混炼工艺对NBR/PVC发泡材料性能的影响[J].塑料工业,2013,41(7):60-63.
LIU L, MA N N, WANG B X, et al. Influence of mixing process on the properties of NBR/PVC foam material[J]. China Plastics Industry, 2013, 41 (7) :60-63.
- [15] 吴强敏,杨静,李长皓.不同秋兰姆类促进剂TRA对NBR发泡胶硫化特性及物理机械性能的影响[J].橡塑技术与装备,2022,48(2):5-9.
WU Q M, YANG J, LI C H. Effects of different thiuram accelerators TRA on the vulcanization characteristics and physical and mechanical properties of NBR styrofoam[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2022, 48 (2) :5-9.
- [16] 芦成,张卫勤,李立星,等.NBR/PVC发泡材料性能的研究[J].塑料工业,2008,36(1):17-20,24.
LU C,ZHANG W Q,LI L X,et al. Study on property of NBR/PVC foamed material[J]. China Plastics Industry, 2008, 36 (1) :17-20,24.
- [17] 姬占有.丁苯橡胶基复合发泡材料的制备与性能研究[D].西安:陕西科技大学,2017.
JI Z Y. Preparation and properties of SBR composite foaming material[D]. Xi'an:Shaanxi University of Science & Technology, 2017.
- [18] 姬占有.泡孔内腔壁构筑无机粒子增强丁苯橡胶基复合发泡材料的性能[D].西安:陕西科技大学,2021.
JI Z Y. The properties of styrene butadiene rubber based composite enhanced foaming material reinforced by inorganic particles constructing on the bubble cavity-wall[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2021.

收稿日期:2023-09-29

Effect of Acrylonitrile Contents in NBR on Properties of NBR/PVC Foaming Materials

GAO Heyong, GUO Chao, GAO Hechang, ZHANG Jiansong, WU Huaming

(Huamei Energy-saving Technology Group Co., Ltd, Langfang 065903, China)

Abstract: The effect of acrylonitrile content of nitrile rubber (NBR) on the properties of NBR/polyvinyl chloride (PVC) foamed materials was investigated. The results showed that at the same accelerator amount used, the vulcanization and foaming compatibility of NBR/PVC compounds with different acrylonitrile contents in NBR and the physical properties of the foaming materials varied greatly. By adjusting the amount of the accelerator, the vulcanization and foaming compatibility of NBR/PVC compounds were improved to prepare foaming materials with low apparent density, low vacuum water absorption, low thermal conductivity and good compression resilience.

Key words: acrylonitrile; NBR; PVC; foam material; vulcanization and foaming characteristics; compression resilience