维普资讯 http://www.cqvip.com

充模法橡胶发泡球

萧风亮　杨文良(广州机械科学研究院密封研究所,广东 广州　510701)

摘要：介绍了常压充模法生产发泡橡胶球的胶料配方设计、红外线硫化箱的设计及生产工艺流程。实验结果表明,通过合理的配方设计,采用适宜的胶胚重量,合理的硫化时间可制得触感性良好、回弹性能优异的橡胶发泡球。

关键词：；

中图分类号:TQ 336.6　　**文献标识码**:B　　**文章编号**:1671-8232(2004)04-0025-04

橡胶发泡球回弹性能优异,具有令人喜爱的软触感和丰富的触觉感受;喷漆着色、印染图案后外表美观,给人以赏心悦目的视觉享受。可制成各种球类玩具,深得小朋友喜爱,在玩具制品、生活饰品、健身器材等方面都获得了广泛的应用。常见的规格有直径为28 mm、40 mm、48 mm、56 mm、62 mm、72 mm、90 mm等。采用通常的模压膨胀法生产时存在以下缺点:本系列球类为厚实制品,橡胶材料的导热性能比较差,在硫化过程中表面和中心的受热程度不同,容易引起孔径不均匀,中心欠硫、表面过硫等缺陷;在开模时压力变化剧烈,很容易导致球体开裂;球体的后收缩比较大,尺寸不易掌握;受模压平板规格的限制,每模只能生产2～4个成品,生产效率较低、能耗大。为了克服上述缺点,本研究采用了充模法,在常压下用热空气作硫化介质,采用自行设计的红外线灯管加热箱,在胶料配方、工艺、硫化设备的设计方面进行了详细的研究,使上述问题得到了圆满解决。

1　胶料配方设计

1.1　主体材料

根据发泡球要求手感柔软、机械强度适中、弹性性能优异,球体自由落体后回弹高度达70%以上的要求,拟选用弹性较好的天然橡胶(NR)作为主体材料。

1.2　发泡体系

为了获得较低的视密度、高发泡倍率的海绵,选用了发泡剂H进行发泡。此外,发泡剂H的分解放热量大,有利于弥补球体内部深层处的欠硫。但其分解温度较高,硫化初期分解量少,分解过程中产生鱼腥异味,为此,并用部分发泡助剂尿素脂BK(江苏雅克化工有限公司产)。BK在胶料中分散性良好,能够使H发泡剂分解温度下降至120 C～125 C,并能有效去除H发泡剂分解后残留的异味。实验证明,BK助剂用量和发泡剂H用量的比例达到1∶1时,所制备的产品基本上无H发泡剂分解所产生的异味。在实验中发现,者发泡剂用量过大,其分解产生的气体会在胶料内形成过大的压力,致使球体炸裂;发泡剂用量过小,则发泡倍率小、回弹性差。通过实验最终确定,H和BK的总用量为5份～6份较好。

1.3　硫化体系

一种胶料能成功发泡,最重要的是胶料的硫化过程与发泡剂分解发气过程应基本同步;硫化橡胶泡孔壁对气体膨胀力的阻力,应等于或略小于析出气体对泡孔壁的膨胀拉伸力[1]。本研究采用的是常压充模发泡,球体表皮要求平整光滑,而胶料硫化的过程中没有压力。所以,为了保证产品外观质量,胶料的硫化速度应比发泡速度稍快一点为好。因此选用了M、DM等活化温度较低的促进剂,以便使表层胶料迅速定型。采用TMTD来提高硫化速度,硫化剂则采用S和硫给予体DTDM并用。至于硫化速度与发泡剂分解速度的匹配问题,在本研究中,一方面通过硫化发泡仪EK-2000P(台湾育肯工业股份有限公司)的硫化曲线与发泡曲线的走势来判断;另一方面通过制品的外观和发泡效果来评价[2]。经过多次试验,最终确定S和

作者简介:萧风亮,1974年生,男,山东泰安人,工程师,主要从事配方设计及工艺管理工作。

维普资讯 http://www.cqvip.com

DTDM 为 2.3 份、TMTD 1.0 份、M 1.5 份、DM 0.7 份较好。

1.4 补强填充及软化体系

考虑到发泡球是浅色制品，故不宜加炭黑，主要采用轻质碳酸钙。活性白炭黑的粒子非常细，有利于促进孔胚的形成，主要是作为成核剂来使用。但在实验中发现，白炭黑会延迟硫化、降低弹性性能，故用量要适中[1,2]。另外，并用部分滑石粉来降低胶料的表面粘附性有利于工艺操作。考虑到高弹性要求，填料用量不宜过大，最终确定轻质碳酸钙 40 份、滑石粉 10 份、活性白炭黑 5 份较为适宜。软化剂方面主要使用无色的 DOP。考虑到液体增塑剂用量过大时，混炼工艺操作不便，我们并用了部分固体软化剂凡士林、白油膏等，用量总计为 45 份，以此来调整胶料门尼粘度，使之控制在 25～35 之间。

综合上述试验结果，确定胶料配方为：NR（3# 烟胶片）100；碳酸钙 40；滑石粉 10；DOP 10；软化剂 45；硫黄＋DTDM 2.3；发泡剂 H＋尿素脂 BK 5.6；氧化锌 5；硬脂酸 3；防老剂 MB＋防老剂 2246 3。

2 模具及热空气硫化箱的设计

考虑到生产过程中模具无需承受高压及搬运轻便的因素，发泡球模具采用铝合金铸造，为半球对开结构。采用两种硫化箱，一种是 HG101 型数显电热鼓风干燥箱（鹤壁市科奥仪器仪表制造有限公司制造），工作室尺寸为 500 mm×600 mm×750 mm，另一种为自行设计制造的远红外电烘箱，采用远红外灯管作为热源，灯管外壳为半透明石英玻璃，可产生远红外辐射谱线，根据工作室尺寸的大小可在室壁上对称布置 4～8 根灯管；炉壳由冷轧钢板压制成型；炉衬采用节能型超保温超细长纤维硅酸铝纤维棉；温度控制仪则采用抗积分饱和 PID 电路。与前者相比，后者具有升温快，保温好，温度均匀、波动小等优点。

3 生产工艺

3.1 胶料混炼

胶料的混炼工艺对后续的硫化过程有很大影响。试验发现，混炼胶门尼粘度值太低时，放入模具的胶料在硫化过程中，随着温度的升高呈流淌状态，粘附在模具上，容易造成发泡球的 1/3 半球缺胶、呈蜂窝状等缺陷，硫化胶的发泡孔孔径过大；混炼胶门尼粘度值太高，胶料的发泡孔孔径过小，胶层较硬，且容易出现分层现象，回弹性也不够。试验证明，混炼胶的门尼粘度值控制在 25～35 之间最佳。另外，混炼胶应停放一段时间，这样才能达到良好的发泡效果，使发泡孔大小更一致和分布更均匀。

3.2 半成品胶胚成型

混炼胶通过 Φ30～50 mm 的口型板，挤出条状试样后裁断称重，不能通过填补小块胶料来补充胶料量不足的胶胚[3]。称重后的胶胚表面涂敷滑石粉，以防止相互粘连及装模过程中粘手。

3.3 胶胚质量、硫化条件的确定

3.3.1 硫化工艺

称重后的胶胚放入模具中，合模后将 6～15 付模具串联起来，采用螺栓锁模将其固定成一组，一次装模量为 40 组～80 组。模具于室温下装入，升温至设定硫化温度后，开始计时硫化。硫化结束后放入冷水中冷却，启模取出成品。

3.3.2 硫化温度对发泡球质量的影响

一般来说，NR 海绵胶的硫化温度在 140℃～150℃之间为好，本实验采用热空气作为硫化介质，热空气中含有大量的氧气，易使制品氧化，故用热空气硫化天然橡胶时，其温度不得超过 150℃[4]。我们选择了 140℃、145℃、150℃三个温度分别进行试验，发现均可得到合格的成品。只是随着温度升高，正硫化时间相应缩短，从提高生产效率角度出发，最终选择 150℃作为适宜硫化温度。

3.3.3 胶胚质量对发泡球质量的影响

由于采用充模法发泡，胶胚放入模具中以后，胶胚的体积只占模具容积的 40%左右，所以就存在一个确定胶胚质量的问题。为了较好地表征胶胚质量的影响，我们选择了几个考察指标：① 升温时间：装入模具后，温度重新升至硫化平衡温度（150℃）的时间；② 球体硬度：硬度计直接冲压球体表面后读取数值，数据只具有相对意义，仅供参考；③ 回弹高度：在离地面

维普资讯 http://www.cqvip.com

1 m 处自由落体后的回弹高度；④ 球直径：停放 24 h 后测定。为了确定合理的胶胚质量，我们在小试的基础上，取模具规格为 Φ48 mm 的发泡球在电热硫化箱中进行了变量试验。电热箱初始温度为 150℃、模具装入量为 60 组（共计 720 个单副模具），模具及胚料初始温度为 35℃左右，升温至 150℃后，继续硫化 40 min。结果如表 1 所示。

从上表的数据来看，随着胶胚质量的增加，升温时间逐渐延长，球体硬度增加的幅度较快，手感逐渐变差；球直径、回弹性能逐渐增大。可见，硫化后发泡球质量状况对胶胚质量的依赖性很大。经综合考虑，选定胶坯质量为 27.5 g 较为适宜。

3.3.4　硫化时间对发泡球质量的影响

为了确定合理的硫化时间，安排了变量试验，胶胚质量取 27.5 g，其余试验条件、测试方法同表 1，结果如表 2 所示。

从表 2 的数据来看，随着硫化时间增加，球体逐渐变硬，材料逐渐脆化，从欠硫状态逐渐过渡到过硫状态，符合质量要求的海绵状态只在一个较短时间范围内存在；所以在实际生产过程中，选择 40 min 为正硫化时间。硫化时间过长或过短都不能生产出质量良好的发泡球体。

3.3.5　加热方式对正硫化时间的影响

我们以球体硬度在 25～28 之间为控制指标，分别采用电热硫化箱和红外线硫化箱，在硫化温度都设定为 150℃的条件下，对各规格的产品进行了正硫化时间的摸索试验，试验结果如表 3 所示。

表 3　加热方式对正硫化时间的影响

规格(mm)	Φ28	Φ40	Φ48	Φ56	Φ62	Φ72	Φ90
电加热硫化时间(min)	27	33	40	18	55	60	75
红外加热硫化时间(min)	25	30	33	38	42	45	55

从我们试验结果来看，采用红外线灯管加热的方式，硫化时间比采用电阻丝发热方式有所减少，球体规格越大，硫化时间的缩短量也就越多。其中一个可能的原因就是，采用红外线灯管加热方式，在胶料硫化的过程中除了热传导外，还有一部分热辐射，使得厚制品的中心部位更容易升温，从而使硫化时间相应缩短。

4　经济效益及应用推广

采用该工艺方法的每一个硫化周期即可生产数百乃至上千个产品，具有设备投资少、效率高、能耗低的优点。利用充模法可以制造几何形状复杂的制品这一优点，我们先后推出了钥匙扣、陀螺、卡通人物、动植物仿真玩具等系列产品，为企业创造了良好的效益。

5　结论

1、采用常压充模发泡的方法，以 NR 为主

表 1　胶胚质量对发泡球质量的影响

胶胚质量 g	升温时间 min	球体硬度 (邵尔 A)度	球直径 mm	回弹高度 cm	硫化情况
25	10	—	—	—	少量缺胶、未充满模具
27	13	25	47.8	67	外观良好，触感舒适
28	15	28	48.5	72	外观良好，触感较好
29	16	35	50.4	75	外观良好，触感较差

注：硬度、直径、回弹高度为该批次随机抽取 10 个样品的测量平均值。

表 2　硫化时间的变化对发泡球质量的影响

硫化时间 min	球体硬度 (邵尔 A)度	球直径 mm	回弹高度 cm	硫化情况
35	15	—	35	中心欠硫，球体非常柔软
40	26	48.1	70	触感良好
45	30	47.9	72	手感稍硬一点，外观良好
50	36	48.0	75	球体开始出现硬块、材料脆化

维普资讯 http://www.cqvip.com

体材料的胶料可以生产出泡孔结构均匀、触感良好、回弹性优异的海绵橡胶制品。

2、随着充模胶胚质量的增加，发泡球硬度、直径增大；随着硫化时间的延长，发泡球硬度升高、手感逐渐僵硬。

3、以红外线灯管作为热源的加热方式有利于缩短硫化时间。

4、充模法具有生产效率高、能耗低、设备投资少的优点。

[参考文献]

1. 张殿荣，辛振祥编著. 现代橡胶配方设计. 北京：化学工业出版社，2001，10
2. 吴其晔，闫业海，等. EPDM 发泡过程中硫化、发泡速度匹配问题的探讨. 青岛化工学院学报，Vol. 21，No. 2，2000，6：100～103
3. 林孔勇主编. 橡胶工业手册(第六分册). 北京：化学工业出版社，1998
4. 梁星宇主编. 橡胶工业手册(第三分册). 北京：化学工业出版社，1997

[责任编辑：张启跃]

(上接 10 页)

表 8 一段混炼胶料的配方和混炼程序

胶料编号	1	2
A BIIR	50	50
B 白炭黑	30	30 预混
B 硅烷(APTES)	1	1
B 硅烷(APTES 和/或 TESPD)	3	3
C 石蜡油	2.5	2.5
C 环烷油	7.5	7.5
C N234 炭黑	30	30
C 石蜡	0.75	0.75
C TMQ	0.5	0.5
D BR	50	50
D 6PPD	0.5	0.5
在冷却炼机上加硫化剂		
2A A	1	1
2A 氧化锌	2	2
2A 硬脂酸	1	1
2A TBBS	0.5	0.5
0′	A+B	A+B
1′	C	C
3′	D	D
4′	清理斜槽	清理斜槽
6′	排料	排料

表 9 混炼程序不同的 50BR/50BIIR 共混胶性能比较

混炼段数	1	1	2
是否预混 BIIR＋白炭黑＋硅烷	否	是	
母炼胶			
135℃ 下 t_5	20	22	21
胶料门尼粘度(125℃ 下 ML_{1+8})	42	39	38
老化 2 星期后胶料门尼粘度变化量	9	7	10
DIN 磨耗	77	75	81
0℃ 下的损耗角正切	0.35	0.36	0.37
60℃ 下的损耗角正切	0.13	0.13	0.13
60℃ 下的损耗模量	1.30	0.98	1.03
生热	28	27	27
永久变形	1.7	1.4	2

3 结论

实验室数据表明，胎面胶中加入 BIIR＋白炭黑＋硅烷后胎面胶的三大性能(耐磨性、牵引性和滚动阻力)就能得到显著改善。

用密炼机一段混炼法可以制备出性能良好的 BR/BIIR 共混胶料，但对 BIIR＋白炭黑＋硅烷进行预混更为可取。

与单用 APTES 相比，APTES 与 TESPD 并用可以获得优异的综合性能[1]。

[参考文献]

[1] W. Hopkins. Bromobutyl in tire treads[J]. 《Rubber World》，2002，226(6)：38-43

[责任编辑：翁小兵]