

海绵橡胶配方设计

中国化工集团昊华化工总公司南方（桂林）橡胶有限责任公司---王公波

2011-6-30

海绵橡胶按孔眼的结构可分为：开孔、闭孔和混合孔三种。用干胶制造海绵橡胶时，对胶料有如下要求。

①胶料应有足够的可塑度。

胶料的可塑度与海绵橡胶的密度、孔眼结构及大小、起发倍率等有密切关系，料的威氏可塑度一般控制在 0.5 以上。因此要特别注意其生胶的塑炼，尤其是天然橡胶，应采用三段或者四段塑炼，薄通次数多达 40~60 次。

②配合剂，尤其是发泡剂分散要均匀。

配合剂分散要均匀，不得有结团现象，也不得混入杂质，否则会造成孔眼大小不均、鼓大泡现象。最好是先制成母胶，停放 1 天后过滤，然后再加入发泡剂和硫化剂。全部混炼好的胶料，至少要停放 2~7 天后使用，以利于配合剂的分散。

③发泡速率和硫化速率要相匹配。

这是海绵橡胶生产中最为重要的技术。

④胶料的传热性要好，使内外泡孔均匀、硫化程度一致。

⑤发泡时胶料内部产生的压力要大于外部压力。

一、橡胶品种选择

海绵橡胶的孔眼类型同发泡剂分解的气体和橡胶的透过性相关，下表列出了几种橡胶的系数。数值大者容易穿透胶膜散逸，也就容易形成开孔，而释出 N² 者容易形成闭孔。

气体在橡胶中的透过性系数（25℃）

单位：cm²/(s·Mpa)

橡胶	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂
NR	374	177	61	996
SBR	303	129	48	936
BR	122	145	50	1050
CR	101	30	9	200
IIR	56	10	2	40
NBR	89	18	5	141

注：NBR 丙烯腈质量分数为 32%。

含胶率低于 30% 难于发泡，含胶率大些有利于发泡。

二、发泡剂、发泡助剂的选择

选用的发泡剂发气量大、膨胀力大，胶料的门尼粘度又低，则易形成开孔结构的海绵橡胶。

选择发泡剂时应该注意以下几个特征：①分解温度；②发气量；③分解吸/放热量；④分解产物或者分解气体的异味、毒性等；⑤混炼时的分散性；⑥与生胶的相容性；⑦与硫化体系的匹配性；⑧对制品的污染性；⑨操作安全性；⑩贮存稳定性。

发泡剂种类:

	分解温度	理论发气量	发泡助剂	备注
碳酸氢钠	140℃	270mL/g	SA	无机发泡剂分解温度低，在胶料尚未呈现硫化活性时即已开始发泡；发气量大，气体渗透性大，因此在发泡过程中孔隙尚未牢固的情况下即会遭到破坏，只能制造孔眼粗大的开孔结构海绵。
碳酸氢铵		850 mL/g		
碳酸铵				
AC	200℃	250mL/g	SA、尿素、ZnO、吸湿剂 CaO、硫化促进剂	一、独立气泡多，且泡孔呈细微状，从而使橡胶表面状况良好。 二、发气量大，可获得高倍率的产品，发泡倍率随用量的增加而增加。 三、胶料中的水分和停放时的潮气会延迟硫化速率，其结果是影响发泡倍率，因此必须防止胶料和配合剂受潮。 四、热分解时释放氨气，致使海绵收缩率大。
H	200℃	250mL/g	SA、尿素、明矾	一、与尿素并用，可生成有硫化促进作用的副产物六亚甲基四胺而加快硫化速率。 二、分解时会生成毒性大的甲醛和具有强烈异味的六亚甲基四胺。 三、在胶料中的分散性不如 AC。 四、热分解时释放氨，致使海绵收缩率大。
OBSH				一、焦烧速率快，交联密度低，其原因为分解产物为酸性物质。 二、与 AC、H 相比，发气量少，发泡倍率低，用量再大也不能制得高发泡倍率的海绵橡胶。 三、无污染性，可制得白色海绵橡胶。 四、有一定的吸湿性，分散性差。

发泡剂 H 对硫化过程的影响不大，当 H 的用量在 0~12 份时能有效调节发泡体的密度和硬度，若再增大 H 的用量，试样在弹出模腔时会出现鼓泡翘曲现象。对 EPDM 海绵胶料，强弱不同的硫化体系对发泡剂 H 的分解速度和发气量几乎无影响，见下图。这为采用不同的硫化体系进行发泡提供了方便。

在实际的加工温度下，发泡剂的分解无诱导期，发泡明显快于硫化，即在发泡剂分解接近完成后硫化才刚刚开始，硫化曲线见下图：

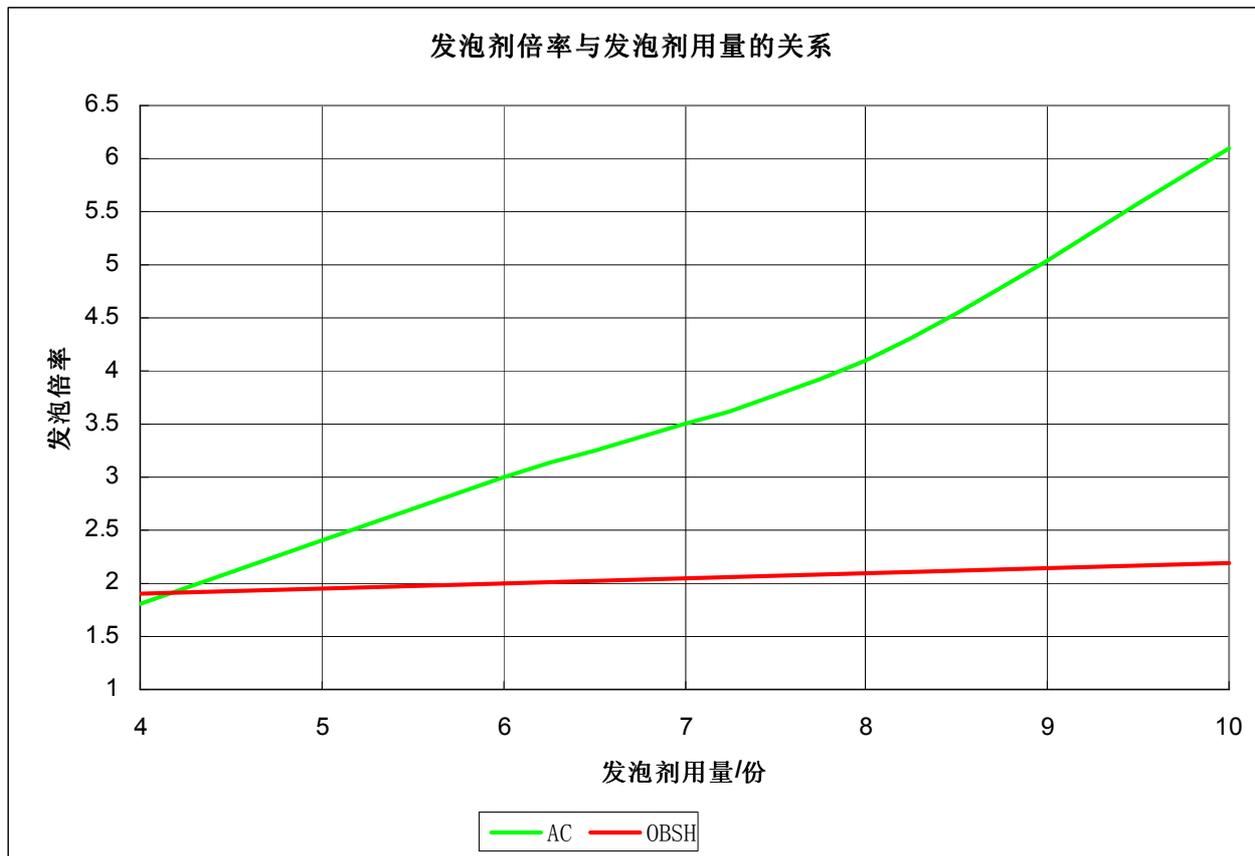
结合实际的发泡效果（如下表所示），过弱或过强的硫化体系都利于得到高发泡率和外观优良的发泡材料。最佳的配合是选择硫化诱导期与发泡剂完全分解时间相当的硫化体系，这一方面便于控制开始时的硫化程度，另一方面有利于厚制品的均匀发泡。因此选用常规硫磺硫化体系，其发泡过程与硫化过程能良好匹配，发泡效果好。

不同硫化体系下 EPDM 的发泡体性能

硫化体系	密度 (g/cm ³)	硬度	备注
含超促进剂的硫磺硫化体系	0.350	30	孔径小，表面光滑
常规硫磺硫化体系	0.280	25	孔径适中，表面较平整
延迟性硫磺硫化体系	0.276	22	孔径适中，表面不光滑
过氧化物硫化体系	0.274	21	孔径大，表面不平整

发泡剂用量与发泡倍率的关系如下图表所示，OBSH 的发泡倍率基本不受用量影响，但 AC 则随用量的增加而增加。试验用发泡剂变量配方为：

EPDM (丙烯 47%)	100	CaCO ₃	40	BZ	1.5
SA	1	Paraffin oil	45	M	1.5
ZnO	5	CaO	5	DPTT	0.7
FEFCB	70	PZ	1	S	1.5



发泡助剂的用量一般为发泡用量的 50%~100%，使用发泡助剂时，要注意对硫化速率的影响。

三、硫化体系的选择

设计海绵橡胶硫化体系的原则是，使胶料的硫化速度与发泡速度相匹配。天然橡胶一般选用硫磺-促进剂硫化体系，硫磺的用量为 1.5~3.0 份。促进剂采用 DM (或者 CZ) 与 TMTD、PZ、D、M 等并用。无论选择哪一个硫化体系，必须要使硫化速度与发泡速度相匹配，这是胶料能否发泡以及形成气孔状态好坏的关键。

硫化速度与海绵结构

硫化条件与状态	海绵结构
发泡先于硫化 (焦烧前)	此时胶料尚未开始交联，黏度很低，气体容易跑掉，造成发泡不足和表面不光滑，容易形成不均匀的大孔及表皮非常薄的制品。
发泡先于硫化 (焦烧后，热硫化前期)	胶料黏度仍较低，孔壁较弱，容易形成开孔，气泡不均匀，表面粗糙
发泡与硫化同时进行	胶料已经有足够的交联，黏度较高，孔壁较强，开孔、闭孔搭配较理想，但实施困难
发泡后于硫化	交联过度，黏度太高，壁厚，易变成闭孔，发泡不足，严重时不能发泡。生产出的是厚表皮的小孔制品，硬度高、弹性低。
低温长时间硫化	开孔多，表皮薄

高温短时间硫化	闭孔多，表皮厚
欠硫	发泡不均匀，物理性能差，易变形
最佳硫化	发泡均匀，物理性能良好
过硫	发泡度降低，表面硬化或者软化

天然橡胶拖鞋海绵底配方中硫磺的用量可确定为 3~3.5 份，比一般天然橡胶制品配方中的硫磺用量高。增加硫磺用量可增加橡胶分子链间的交联键数量，减弱长链分子的活动性，有利于降低海绵橡胶的收缩率。当天然橡胶与顺丁橡胶并用时，随着顺丁橡胶比例的增加，硫磺用量应相应减少，譬如掺用 25% 顺丁橡胶时，硫磺用量可确定为 2~2.5 份，此并用胶料中，硫磺用量过多会影响硫化胶的强伸性能和屈挠性能。

促进剂的品种和用量决定了硫化速度与发泡速度的匹配情况。**较好的硫化状态是在胶料受热开始发泡阶段，促进剂不显活性，一经发泡促进剂迅速起作用，以防止孔壁塌陷。**一般情况下，可以使用促进剂 DM 与 CZ 并用或 DM 与 M 并用。

硬脂酸的使用对海绵橡胶是重要的。硬脂酸与氧化锌相配合，在橡胶中起硫化活性剂的作用，影响着硫化速度；硬脂酸本身又是发泡剂 H、AC 等的发泡助剂，影响着发泡过程；**硬脂酸在海绵橡胶中有发散气体的作用，使海绵胶易于得到闭孔性的孔眼；硬脂酸还是良好的软化剂。**

硬脂酸在一般橡胶制品配方中用量为 0.5~1.5 份，而在海绵胶料中通常使用量都较高，以使硫化后海绵制品的柔软性好，发泡均匀，但是**硬脂酸用量过大会起副作用**。为了获得理想的综合性能，用量以 3 份为宜。

只有普通硫化仪时：

常压高温连续硫化的海绵胶料，通过无发泡剂的胶料的硫化仪曲线及有发泡剂的胶料的厚度与时间曲线的对照比较，控制海绵胶料在硫化仪的 t20 时开始发泡，在 t50 时基本发泡完毕，可减少海绵胶内部气孔连通、表面气孔及塌陷，而获得质优产品。

就模压法生产海绵橡胶来说，有自由发泡法（V 胶料 < V 模腔）、膨胀发泡法（V 胶料稍大于 V 模腔）、减压发泡法（V 胶料 = V 模腔）。

注意：

减压发泡法：V 胶料 = V 模腔。阳模接触胶料表面加压加热一定时间后，减压升起至 V 模腔 2 > V 模腔 1，胶料发泡充满模腔 2，然后加压加热硫化，这是制取尺寸稳定、表面光洁的开孔或者闭孔海绵制品的较好方法。

一般海绵橡胶胶料的可塑度较大，不易焦烧。但有时也加入适量的防焦剂，目的不是防止焦烧，而是调节发泡剂的分解速度和硫化速度，其用量一般为 0.1~0.5 份，最高时可达 1 份。

四、填充体系的选择

海绵橡胶对填充剂的要求是密度小、分散好，不会使胶料硬化，能调节胶料的可塑度和流动性，以及有助于海绵的发泡。一般地，各种填充剂对发泡剂的分解温度和分解速度无影响，但对于海绵橡胶的强度、耐久性性能的改善、加工性能的改善、微孔结构的分布是否均匀以及成本等方面都是非常重要的。填充剂的分散性很重要，其粒子的均匀分散能促进孔坯的形成，关系到发泡的均匀性及制品的表面外观。分散好的填充剂有半补强炭黑、易混炭黑、轻质碳酸钙等。油膏可作为增容剂使用，兼有软化剂作用，但用量不宜过大。白炭黑、陶土、碳酸镁也可使用，但要注意分散性。最好采用几种填充剂并用，但用量不宜过大，否则会增大海绵橡胶的密度。

白炭黑、陶土等填料，其密度大，不利于获取低密度制品，对 AC、H 等发泡剂的吸附，必须从配方与混炼工艺上加以解决。

EPDM 生胶强度差，故选用炭黑作补强剂，并在此基础上随着碳酸钙用量的加大，发泡率减小，密度增大、硬度增大。其中轻质碳酸钙的影响明显大于重质碳酸钙，当其用量达到 60 份后，EPDM 难于发泡，还会出现明显的鼓泡现象。相对来说，重质碳酸钙用量以 20~50 份为宜。说明粒径较大的填料有利于 EPDM 的模压发泡。

补强性小的中粒子炭黑、半补强炭黑及快压出炉黑（挤出海绵胶用）的效果较好。补强性高的填充剂因会提高胶料黏度而不适宜，硬质陶土和滑石粉为填充剂的效果较好。操作油以与 EPDM 相容性好的石蜡

油为宜。

五、软化剂的选择

软化剂量可赋予生胶可塑性，由此来改善配合剂的分散性、混炼胶的加工性和成型性，还有调节海绵橡胶制品硬度的作用。

对软化剂品种的选择和用量要适宜，并注意与橡胶的相容性和对发泡过程无不利影响。常用的软化剂有变压器油、机油、凡士林、环烷油、石蜡油、氧化石蜡、油膏和有机酯类等。要求发泡倍率大的海绵橡胶，一般最好选择软质胶料，软化剂配合量大。软化剂用量一般为 10~30 份。

六、防护体系的选择

海绵橡胶是多孔结构，表面积大，与空气接触面积大，更易受氧的破坏而老化，所以对海绵配方中防老剂品种和用量应慎重选择。其选取用原则是既要有良好的防老效果，又对发泡无不利影响，用量比一般实心橡胶制品多。黑色海绵橡胶多用 D、4010；浅色海绵多用 2246、MB、DOD 等。

石蜡作为物理防老剂，在海绵制品中应用十分重要，通常海绵配方中石蜡用量比较大，随着石蜡用量的增加，海绵发泡比较均匀，弹性也较好。一般的橡胶制品石蜡用量为 0.5~1 份，海绵橡胶中用量可达 5 份。但在海绵胶料中过多的石蜡会导致制品收缩率增大。

七、海绵橡胶加工方法

海绵橡胶工艺条件范围很窄，所以其工艺条件的控制往往比选用原材料更困难。

1. 塑炼

天然橡胶必须塑炼，塑炼胶可塑度必须保持在威氏 0.56 以上，这主要基于以下几点考虑：

- ①便于混炼，便于配合剂特别是发泡剂很好地分散，使发泡均匀；
- ②便于发泡；
- ③能减少硫化胶收缩性。

2. 混炼胶的熟化

制造海绵橡胶的技术关键就是混炼胶的熟化，即混炼后混炼胶的停放。通过熟化，可缓和混炼胶在加工过程中产生的残余变形，增进配合剂的溶解和迁移稳定性，使其物理性能、加工性能得到改善，对产品的尺寸稳定性、表皮光滑度、气泡均匀度都有很大影响。一般化条件为 (20~30) °C×1d 发上。熟化效果可以用配合剂分散是否均匀，混炼胶的永久变形是否消除和稳定来判断。**通过配合特定的硫化促进剂二硫代四(2-乙基己基)秋兰姆，可以省去混炼胶的熟化工序**，也能制得相对密度稳定的海绵橡胶。

3. 发泡剂的分散性

海绵橡胶制造过程中最重要的工序之一就是想方设法提高发泡剂的分散均匀性。**可采用先加发泡剂的方法提高其分散性。**

4. 成型与硫化

成型方法有挤出成型、模压成型、平板成型等各种方法。

海绵胶料的平板硫化机硫化方法见下表：

2 段	生产方法成熟，但尺寸和发泡率不均匀。
1 段	仅限于低发泡，尺寸准确，适于复杂形状，一般需要控制装胶量。

当使用平板硫化机制造海绵橡胶时，一般采用二段硫化法。一段硫化以发泡剂的分解为主要目的，一段硫化装胶量为模具容积的 105%，经低温短时间[(100~120) °C×(5~10) min]硫化后，把制得的半硫化海绵胶装到二段硫化模具内，再高温长时间[(120~160) °C×(10~15) min]硫化，完成发泡过程。这样所得制品的尺寸与模具的一样。

对 EPDM 海绵，可采用二次硫化方法。一次硫化温度升高，发泡体的密度减小，超过 160°C 后密度减小的趋势不明显；温度较低时膨胀率小，泡孔细小，没有充分发挥发泡剂的作用。从综合性能来看，硫化温度以 150~160°C 为宜，温度高虽然有利于提高发泡率，但硫化加快。制造厚制品时不利于控制硫化的均匀程度。随着时间的延长（即胶料的硫化程度增大），制品密度增大，这是因为随着硫化程度的加大，胶

料的模量增大。在相同膨胀力作用下，其膨胀率必然减小。综合发泡效果，一次硫化时间以 12~16min 为宜，此时的硫化程度在 50%左右。

由于一次硫化发泡的泡体尚未完全硫化，且模压发泡是在橡胶已有一定硫化程度后开模膨胀的，泡壁受到拉伸作用，存在残余应力，导致泡体收缩，尺寸稳定性差，因此有必要进行二次硫化定型，经二次硫化后，尺寸稳定性明显提高，15~30min 的硫化时间足以使制品定型。

5. 收缩处理

橡胶海绵的形状变化是硫化后的收缩，其原因为：外压作用于热膨胀气体，冷却后体积变小；橡胶外皮随热膨胀伸长，硫化结束或冷却后使之暂时定型，在常温下放置过程中会缓慢收缩。

在特定的橡胶海绵制品制造过程中，被称为收缩处理的是一种将海绵橡胶制品于 70℃ 下长时间停放，使之充分收缩的方法。

在一般情况下，独立气泡多，伸长大，且经高温硫化发泡制得的橡胶海绵产品的收缩率较大。

也可采用室温条件下进行长时间停放。天然橡胶海绵制品，通常要停放 1 周左右。