



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110498954 A

(43)申请公布日 2019.11.26

(21)申请号 201910643733.X

C08K 3/34(2006.01)

(22)申请日 2019.07.17

C08J 9/00(2006.01)

A43B 13/04(2006.01)

(71)申请人 温州职业技术学院

地址 325000 浙江省温州市瓯海区东方南路38号温州市国家大学科技园孵化器

(72)发明人 金花

(74)专利代理机构 北京东方盛凡知识产权代理事务所(普通合伙) 11562

代理人 宋平

(51)Int.Cl.

C08L 7/02(2006.01)

C08L 13/02(2006.01)

C08K 13/06(2006.01)

C08K 9/04(2006.01)

C08K 9/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

一种改性累托石/天然胶乳复合发泡材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种改性累托石/天然胶乳复合发泡材料及其制备方法,制备原料包括:天然胶乳、羧基丁腈胶乳、改性累托石、硫化剂、促进剂、防老剂;改性累托石的改性方法,包括:将有机改性剂加水得到有机改性剂溶液;将累托石加水得到累托石溶液;将累托石溶液滴加至有机改性剂溶液中,得到改性累托石前驱液;将改性累托石前驱液经水热反应,得到改性累托石前驱物;将改性累托石前驱物经烧结得到改性累托石。本发明制得的改性累托石/天然胶乳复合发泡材料在机械性能和耐腐蚀性能等方面相较于常规的天然橡胶发泡材料均有大幅度提升。

1. 一种改性累托石/天然胶乳复合发泡材料,其特征在于,制备所述改性累托石/天然胶乳复合发泡材料的原料及其重量份包括:天然胶乳100份,羧基丁腈胶乳5份~15份,改性累托石5份~20份,,硫化剂2份~4份,促进剂1份~2份,防老剂0.5份~1.5份;

其中,所述改性累托石的改性方法,包括以下步骤:

步骤A1,将有机改性剂加水,混合搅拌均匀,得到质量分数为0.5%~2%的有机改性剂溶液;

步骤A2,将累托石加水,混合搅拌均匀,得到质量分数为1%~10%的累托石溶液;

步骤A3,将步骤A2得到的累托石溶液以60滴/分钟~120滴/分钟的速度滴加至步骤A1得到的有机改性剂溶液中,混合搅拌均匀,得到改性累托石前驱液;

步骤A4,将步骤A3得到的改性累托石前驱液倒入水热釜中,在120℃~180℃的温度条件下水热反应,所得产物经洗涤、干燥、研磨,得到改性累托石前驱物;

步骤A5,将步骤A4得到的改性累托石前驱物转移至马弗炉中,升温至400℃~650℃,保温1h~2h,所得产物经研磨,得到改性累托石。

2. 根据权利要求1所述的改性累托石/天然胶乳复合发泡材料,其特征在于,所述硫化剂包括:硫磺或过氧化二异丙苯。

3. 根据权利要求1所述的改性累托石/天然胶乳复合发泡材料,其特征在于,所述促进剂为:促进剂M和促进剂TS以质量比为1:0.5~1.5组成的混合物。

4. 根据权利要求1所述的改性累托石/天然胶乳复合发泡材料,其特征在于,所述防老剂包括:防老剂SP、防老剂A、防老剂RD、防老剂DNP、防老剂4010、防老剂AW、防老剂MB、防老剂D中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的改性累托石/天然胶乳复合发泡材料,其特征在于,步骤A1中,所述有机改性剂包括:阳离子聚乙烯醇、海藻酸钠、羧甲基壳聚糖、单十二烷基磷酸酯三乙醇胺、泊洛沙姆、羧甲基纤维素钠、 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷中的任一种。

6. 根据权利要求1所述的改性累托石/天然胶乳复合发泡材料,其特征在于,步骤A2中,所述累托石与步骤A1中所述有机改性剂的质量比为100:0.5~5。

7. 根据权利要求1所述的改性累托石/天然胶乳复合发泡材料,其特征在于,步骤A4中,所述水热反应的时间为12h~36h。

8. 一种根据权利要求1~7中任一种所述的改性累托石/天然胶乳复合发泡材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤S1,将所述重量份的天然胶乳和羧基丁腈胶乳在转速为300rpm~500rpm下混合2min~4min,然后加入所述重量份的改性累托石,在转速为1000rpm~2000rpm下混合8min~12min,再加入所述重量份的硫化剂、促进剂、防老剂,混合均匀,充入氮气或空气,得到混料;将混料喷涂到涂布表面,形成涂层材料;

步骤S2,将步骤S1得到的涂层材料在160℃~170℃的温度条件下进行蒸熟处理,然后在60℃~70℃的温度条件下进行热定型处理,放置12h~24h,得到所述改性累托石/天然胶乳复合发泡材料。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,步骤S2中,所述蒸熟处理的时间为15s~90s。

10. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,步骤S2中,所述热定型处理的时间为

20min~40min。

## 一种改性累托石/天然胶乳复合发泡材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子化合物的组合物技术领域,具体涉及一种改性累托石/天然胶乳复合发泡材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 天然橡胶作为鞋底材料具有柔软性好、弹性佳、舒适度高优点,缺点是耐磨性差,因此,需要对天然橡胶鞋底材料进行机械性能增强处理。

[0003] 目前,对天然橡胶材料进行增强处理的方法包括但不限于:(一)填料增强:黏土/天然橡胶纳米复合材料的制备及性能[J].合成橡胶工业,2015,28(2):135-139;碳纳米管/天然橡胶复合材料的制备及性能[J].复合材料学报,2005,22(5):72-77;还原氧化石墨烯/天然橡胶-丁腈橡胶复合材料的制备与性能[J].复合材料学报,2018,5(5):1253-1259;(二)聚合物共混增强:微孔发泡制备聚乳酸/天然橡胶多孔材料[J].塑料,2018,47(2):50-53;天然橡胶/反式丁戊橡胶共混物在全钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J].高分子材料科学与工程,2018,34(9):89-95。由于天然橡胶极性较差,而增强材料多为极性材料,因此,所有的增强处理方法均需要面对解决的问题是:在提高天然橡胶机械强度的同时,解决增强材料与天然橡胶的相容性问题。

[0004] 羧基丁腈胶乳是阴离子型高分子聚合物乳液,其具有良好的耐油、耐腐蚀性能,以及良好的机械性能。并且由于羧基丁腈胶乳的大分子链上引入了强极性的羧基,提高了活性和粘接强度,与天然胶乳共混可以改善天然胶乳的机械强度和极性,提高与增强材料的相容性。

[0005] 累托石是二八面体云母和二八面体蒙皂石组成的1:1规则间层矿物,具有良好的耐高温、塑性、分散性、膨胀性、吸附性、水化性、阳离子交换性、胶体双层与电动电位等性质,其与聚合物具有良好的亲和力,可作为增强材料提高聚合物的机械性能。但是具体到累托石增强天然橡胶材料,需要解决二者的相容性问题,提高累托石材料在聚合物中的均匀性,从而提高增强效果。因此,需要对累托石材料进行改性处理。目前,将累托石改性胶乳发泡材料用于制作鞋底材料比较少见。

[0006] 中国专利CN201410361107.9公开了一种耐热氧老化的橡胶/粘土复合材料的制备方法,经过超声剥离预处理的粘土水悬浮液中,加入儿茶酚胺单体在室温有氧碱性条件下,自聚沉积在粘土片层表面;再以乳液共混的方式与橡胶基体复合,絮凝、洗涤、干燥、混炼、硫化后得到橡胶/粘土纳米复合材料。但是该专利粘土水悬浮液直接与橡胶胶乳材料共混改性,其混合的均匀性受偶然性影响较大,产品性质不稳定,并且制备的橡胶复合材料主要改善的是橡胶的抗老化性能,对于橡胶的机械性能改善有限。

[0007] 中国专利CN201611120022.7公开了一种用于输送带覆盖胶的石墨烯天然橡胶复合材料及制备方法,以石墨烯、层状硅酸盐、白炭黑、天然胶乳为原料,采用湿法混炼技术制备得到;然后将石墨烯天然橡胶复合材料塑炼,依次添加氧化锌、硬脂酸、防老剂、硅烷偶联剂、补强剂、芳烃油后一次混炼;再添加硫磺、促进剂后二次混炼,得到本产品。但是该专利

没有改善增强材料与天然胶乳材料的相容性问题,机械性能改善有限。

[0008] 因此,针对上述问题,需要提供一种可以有效提高天然橡胶材料的机械强度的增强处理方法,同时解决天然胶乳材料与增强材料的相容性问题,使得制得的天然胶乳复合材料在鞋底材料领域有良好表现。

### 发明内容

[0009] 本发明针对上述问题,提供一种改性累托石/天然胶乳复合发泡材料及其制备方法。

[0010] 本发明解决上述问题所采用的技术方案是:一种改性累托石/天然胶乳复合发泡材料,制备所述改性累托石/天然胶乳复合发泡材料的原料及其重量份包括:天然胶乳100份,羧基丁腈胶乳5份~15份,改性累托石5份~20份,硫化剂2份~4份,促进剂1份~2份,防老剂0.5份~1.5份;

[0011] 本发明采用天然胶乳为主要原料,添加适量羧基丁腈胶乳,以提高天然胶乳的机械强度和耐腐蚀性能,提高发泡材料的应用范围,并且改善天然胶乳的非极性和活性,增加与改性累托石的相容性;添加层状结构的改性累托石,增加发泡材料的机械强度和产物,与天然胶乳和羧基丁腈胶乳协同增韧复合发泡材料;各原料组成配合合理,共同作用提高鞋底材料的产品性能,增加天然橡胶鞋底材料的市场竞争力;

[0012] 其中,所述改性累托石的改性方法,包括以下步骤:

[0013] 步骤A1,将有机改性剂加水,混合搅拌均匀,得到质量分数为0.5%~2%的有机改性剂溶液;

[0014] 步骤A2,将累托石加水,混合搅拌均匀,得到质量分数为1%~10%的累托石溶液;

[0015] 步骤A3,将步骤A2得到的累托石溶液以60滴/分钟~120滴/分钟的速度滴加至步骤A1得到的有机改性剂溶液中,混合搅拌均匀,得到改性累托石前驱液;这一操作有助于使累托石改性过程均匀稳定发生,避免团聚现象;

[0016] 步骤A4,将步骤A3得到的改性累托石前驱液倒入水热釜中,在120℃~180℃的温度条件下水热反应,所得产物经洗涤、干燥、研磨,得到改性累托石前驱物;这一操作使累托石改性过程均匀有效发生,反应过程温和,所得产物结晶效果好、杂质少、分散性好、性质稳定均一;

[0017] 步骤A5,将步骤A4得到的改性累托石前驱物转移至马弗炉中,升温至400℃~650℃,保温1h~2h,所得产物经研磨,得到改性累托石;这一操作使得改性累托石前驱物在烧结过程中失去不稳定的水成分以及熔点较低的小分子杂质等成分,使得制得的改性累托石具备更加稳定均一的产品性能。

[0018] 进一步地,硫化剂包括:硫磺或过氧化二异丙苯。

[0019] 进一步地,所述促进剂为:促进剂M和促进剂TS以质量比为1:0.5~1.5组成的混合物。

[0020] 进一步地,防老剂包括:防老剂SP、防老剂A、防老剂RD、防老剂DNP、防老剂4010、防老剂AW、防老剂MB、防老剂D中的一种或几种。

[0021] 进一步地,步骤A1中,有机改性剂包括:阳离子聚乙烯醇、海藻酸钠、羧甲基壳聚糖、单十二烷基磷酸酯三乙醇胺、泊洛沙姆、羧甲基纤维素钠、 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷中的

任一种;本申请采用上述有机改性剂改性累托石材料,进一步提高层状结构的累托石材料的层间界面极性和表面活性,提高与胶乳材料的产品相容性,有利于聚合物材料插入累托石层面结构形成复合材料。

[0022] 进一步地,步骤A2中,累托石与步骤A1中所述有机改性剂的质量比为100:0.5~5。

[0023] 进一步地,步骤A4中,水热反应的时间为12h~36h。

[0024] 本发明的另一发明目的,在于提供一种上述改性累托石/天然胶乳复合发泡材料的制备方法,包括以下步骤:

[0025] 步骤S1,将所述重量份的天然胶乳和羧基丁腈胶乳在转速为300rpm~500rpm下混合2min~4min,然后加入所述重量份的改性累托石,在转速为1000rpm~2000rpm下混合8min~12min,再加入所述重量份的硫化剂、促进剂、防老剂,混合均匀,充入氮气或空气,得到混料;将混料喷涂到涂布表面,形成涂层材料;

[0026] 步骤S2,将步骤S1得到的涂层材料在160℃~170℃的温度条件下进行蒸熟处理,然后在60℃~70℃的温度条件下进行热定型处理,放置12h~24h,得到所述改性累托石/天然胶乳复合发泡材料。

[0027] 进一步地,步骤S2中,蒸熟处理的时间为15s~90s。

[0028] 进一步地,步骤S2中,热定型处理的时间为20min~40min。

[0029] 本发明的优点是:

[0030] 1.本发明采用天然胶乳为主要原料,添加适量羧基丁腈胶乳,以提高天然胶乳的机械强度和耐腐蚀性能,提高发泡材料的应用范围,并且改善天然胶乳的非极性和活性,增加与改性累托石的相容性;添加层状结构的改性累托石,增加发泡材料的机械强度和产品,与天然胶乳和羧基丁腈胶乳协同增韧复合发泡材料;各原料配合合理,共同作用提高鞋底材料的产品性能,增加天然橡胶鞋底材料的市场竞争力;

[0031] 2.本发明采用有机改性剂改性累托石材料,以提高累托石的表面活性,增加与胶乳材料的相容性,累托石的改性方法简便、易于操作;

[0032] 3.本发明改性累托石/天然胶乳复合发泡材料的制备方法适合规模化量产,有利于降低生产成本,提高市场竞争力。

## 具体实施方式

[0033] 以下对本发明的实施例进行详细说明,但是本发明可以由权利要求限定和覆盖的多种不同方式实施。

[0034] 本申请具体实施的配方为:(kg)

[0035]

配方	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5	配方6	配方7
天然胶乳	50	50	50	50	50	50	50
羧基丁腈胶乳	2.5	7.5	5	3.75	6.25	5	0
改性累托石	2.5	10	6.25	4.375	8.125	0	0
硫磺	1	0	1.5	0	1.75	1.5	1.5
过氧化二异丙苯	0	2	0	1.25	0	0	0
促进剂M	0.33	0.4	0.375	0.357	0.389	0.375	0.375
促进剂TS	0.17	0.6	0.375	0.268	0.486	0.375	0.375
防老剂SP	0.25	0	0	0	0.125	0	0
防老剂A	0	0.25	0	0.075	0	0	0
防老剂RD	0	0.25	0	0	0	0	0
防老剂DNP	0	0.25	0	0.1	0.1	0	0
防老剂4010	0	0	0.2	0	0.1	0.2	0.2
防老剂AW	0	0	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
防老剂MB	0	0	0.1	0	0.1	0.1	0.1
防老剂D	0	0	0	0.1	0.1	0	0

[0036] 实施例1

[0037] 一种改性累托石/天然胶乳复合发泡材料

[0038] 制备原料采用配方1

[0039] 改性累托石的改性方法,包括以下步骤:

[0040] a,将阳离子聚乙烯醇加水,混合搅拌均匀,得到质量分数为0.5%的有机改性剂溶液;

[0041] b,将累托石加水,混合搅拌均匀,得到质量分数为1%的累托石溶液;累托石与a中阳离子聚乙烯醇的质量比为100:0.5;

[0042] c,将b得到的累托石溶液以60滴/分钟的速度滴加至a得到的有机改性剂溶液中,混合搅拌均匀,得到改性累托石前驱液;

[0043] d,将c得到的改性累托石前驱液倒入水热釜中,在120℃的温度条件下水热反应12h,所得产物经洗涤、干燥、研磨,得到改性累托石前驱物;

[0044] e,将d得到的改性累托石前驱物转移至马弗炉中,升温至400℃,保温1h,所得产物经研磨,得到改性累托石。

[0045] 上述改性累托石/天然胶乳复合发泡材料的制备方法,包括以下步骤:

[0046] (1),将所述重量份的天然胶乳和羧基丁腈胶乳在转速为300rpm下混合2min,然后加入所述重量份的改性累托石,在转速为1000rpm下混合8min,再加入所述重量份的硫化剂、促进剂、防老剂,混合均匀,充入氮气,得到混料;将混料喷涂到涂布表面,形成涂层材料;

[0047] (2),将(1)得到的涂层材料在160℃的温度条件下进行蒸熟处理15s,然后在60℃的温度条件下进行热定型处理20min,放置12h,得到改性累托石/天然胶乳复合发泡材料。

[0048] 实施例2

[0049] 一种改性累托石/天然胶乳复合发泡材料

[0050] 制备原料采用配方2

[0051] 改性累托石的改性方法,包括以下步骤:

[0052] a,将海藻酸钠加水,混合搅拌均匀,得到质量分数为2%的有机改性剂溶液;

[0053] b,将累托石加水,混合搅拌均匀,得到质量分数为10%的累托石溶液;累托石与a中海藻酸钠的质量比为100:5;

[0054] c,将b得到的累托石溶液以120滴/分钟的速度滴加至a得到的有机改性剂溶液中,混合搅拌均匀,得到改性累托石前驱液;

[0055] d,将c得到的改性累托石前驱液倒入水热釜中,在180℃的温度条件下水热反应36h,所得产物经洗涤、干燥、研磨,得到改性累托石前驱物;

[0056] e,将d得到的改性累托石前驱物转移至马弗炉中,升温至650℃,保温2h,所得产物经研磨,得到改性累托石。

[0057] 上述改性累托石/天然胶乳复合发泡材料的制备方法,包括以下步骤:

[0058] (1),将所述重量份的天然胶乳和羧基丁腈胶乳在转速为500rpm下混合4min,然后加入所述重量份的改性累托石,在转速为2000rpm下混合12min,再加入所述重量份的硫化剂、促进剂、防老剂,混合均匀,充入空气,得到混料;将混料喷涂到涂布表面,形成涂层材料;

[0059] (2),将(1)得到的涂层材料在170℃的温度条件下进行蒸熟处理90s,然后在70℃的温度条件下进行热定型处理40min,放置24h,得到改性累托石/天然胶乳复合发泡材料。

[0060] 实施例3

[0061] 一种改性累托石/天然胶乳复合发泡材料

[0062] 制备原料采用配方3

[0063] 改性累托石的改性方法,包括以下步骤:

[0064] a,将羧甲基壳聚糖加水,混合搅拌均匀,得到质量分数为1.25%的有机改性剂溶液;

[0065] b,将累托石加水,混合搅拌均匀,得到质量分数为5.5%的累托石溶液;累托石与a中羧甲基壳聚糖的质量比为100:2.75;

[0066] c,将b得到的累托石溶液以90滴/分钟的速度滴加至a得到的有机改性剂溶液中,混合搅拌均匀,得到改性累托石前驱液;

[0067] d,将c得到的改性累托石前驱液倒入水热釜中,在150℃的温度条件下水热反应24h,所得产物经洗涤、干燥、研磨,得到改性累托石前驱物;

[0068] e,将d得到的改性累托石前驱物转移至马弗炉中,升温至525℃,保温1.5h,所得产物经研磨,得到改性累托石。

[0069] 上述改性累托石/天然胶乳复合发泡材料的制备方法,包括以下步骤:

[0070] (1),将所述重量份的天然胶乳和羧基丁腈胶乳在转速为400rpm下混合3min,然后加入所述重量份的改性累托石,在转速为1500rpm下混合10min,再加入所述重量份的硫化剂、促进剂、防老剂,混合均匀,充入氮气,得到混料;将混料喷涂到涂布表面,形成涂层材料;

[0071] (2),将(1)得到的涂层材料在165℃的温度条件下进行蒸熟处理50s,然后在65℃的温度条件下进行热定型处理30min,放置18h,得到改性累托石/天然胶乳复合发泡材料。

[0072] 实施例4



[0073] 一种改性累托石/天然胶乳复合发泡材料

[0074] 制备原料采用配方4

[0075] 改性累托石的改性方法,包括以下步骤:

[0076] a,将单十二烷基磷酸酯三乙醇胺加水,混合搅拌均匀,得到质量分数为0.875%的有机改性剂溶液;

[0077] b,将累托石加水,混合搅拌均匀,得到质量分数为3.75%的累托石溶液;累托石与a中单十二烷基磷酸酯三乙醇胺的质量比为100:1.625;

[0078] c,将b得到的累托石溶液以75滴/分钟的速度滴加至a得到的有机改性剂溶液中,混合搅拌均匀,得到改性累托石前驱液;

[0079] d,将c得到的改性累托石前驱液倒入水热釜中,在135℃的温度条件下水热反应18h,所得产物经洗涤、干燥、研磨,得到改性累托石前驱物;

[0080] e,将d得到的改性累托石前驱物转移至马弗炉中,升温至463℃,保温1.5h,所得产物经研磨,得到改性累托石。

[0081] 上述改性累托石/天然胶乳复合发泡材料的制备方法,包括以下步骤:

[0082] (1),将所述重量份的天然胶乳和羧基丁腈胶乳在转速为350rpm下混合3.5min,然后加入所述重量份的改性累托石,在转速为1200rpm下混合11min,再加入所述重量份的硫化剂、促进剂、防老剂,混合均匀,充入空气,得到混料;将混料喷涂到涂布表面,形成涂层材料;

[0083] (2),将(1)得到的涂层材料在162℃的温度条件下进行蒸熟处理78s,然后在62℃的温度条件下进行热定型处理35min,放置22h,得到改性累托石/天然胶乳复合发泡材料。

[0084] 实施例5

[0085] 一种改性累托石/天然胶乳复合发泡材料

[0086] 制备原料采用配方5

[0087] 改性累托石的改性方法,包括以下步骤:

[0088] a,将泊洛沙姆加水,混合搅拌均匀,得到质量分数为1.625%的有机改性剂溶液;

[0089] b,将累托石加水,混合搅拌均匀,得到质量分数为7.75%的累托石溶液;累托石与a中泊洛沙姆的质量比为100:3.875;

[0090] c,将b得到的累托石溶液以105滴/分钟的速度滴加至a得到的有机改性剂溶液中,混合搅拌均匀,得到改性累托石前驱液;

[0091] d,将c得到的改性累托石前驱液倒入水热釜中,在165℃的温度条件下水热反应30h,所得产物经洗涤、干燥、研磨,得到改性累托石前驱物;

[0092] e,将d得到的改性累托石前驱物转移至马弗炉中,升温至588℃,保温1.75h,所得产物经研磨,得到改性累托石。

[0093] 上述改性累托石/天然胶乳复合发泡材料的制备方法,包括以下步骤:

[0094] (1),将所述重量份的天然胶乳和羧基丁腈胶乳在转速为450rpm下混合2.5min,然后加入所述重量份的改性累托石,在转速为1800rpm下混合9min,再加入所述重量份的硫化剂、促进剂、防老剂,混合均匀,充入氮气,得到混料;将混料喷涂到涂布表面,形成涂层材料;

[0095] (2),将(1)得到的涂层材料在168℃的温度条件下进行蒸熟处理25s,然后在68℃

的温度条件下进行热定型处理25min,放置14h,得到改性累托石/天然胶乳复合发泡材料。

[0096] 实施例6

[0097] 其与实施例3的区别仅在于有机改性剂采用羧甲基纤维素钠,其他包括配方数据、改性累托石的改性方法中各项数据、改性累托石/天然胶乳复合发泡材料的制备方法中各项数据均与实施例3相同。

[0098] 实施例7

[0099] 其与实施例3的区别仅在于有机改性剂采用 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷,其他包括配方数据、改性累托石的改性方法中各项数据、改性累托石/天然胶乳复合发泡材料的制备方法中各项数据均与实施例3相同。

[0100] 对比例1

[0101] 一种天然胶乳复合发泡材料

[0102] 制备原料采用配方6

[0103] 上述天然胶乳复合发泡材料的制备方法,包括以下步骤:

[0104] (1),将所述重量份的天然胶乳和羧基丁腈胶乳在转速为400rpm下混合3min,再加入所述重量份的硫化剂、促进剂、防老剂,混合均匀,充入氮气,得到混料;将混料喷涂到涂布表面,形成涂层材料;

[0105] (2),将(1)得到的涂层材料在165℃的温度条件下进行蒸熟处理50s,然后在65℃的温度条件下进行热定型处理30min,放置18h,得到天然胶乳复合发泡材料。

[0106] 对比例2

[0107] 一种天然胶乳发泡材料

[0108] 制备原料采用配方7

[0109] 上述天然胶乳发泡材料的制备方法,包括以下步骤:

[0110] (1),将所述重量份的天然胶乳在转速为400rpm下混合3min,再加入所述重量份的硫化剂、促进剂、防老剂,混合均匀,充入氮气,得到混料;将混料喷涂到涂布表面,形成涂层材料;

[0111] (2),将(1)得到的涂层材料在165℃的温度条件下进行蒸熟处理50s,然后在65℃的温度条件下进行热定型处理30min,放置18h,得到天然胶乳发泡材料。

[0112] 对比例3

[0113] 一种累托石/天然胶乳复合发泡材料,制备所述累托石/天然胶乳复合发泡材料的原料及其重量份包括:天然胶乳50kg,羧基丁腈胶乳5kg,累托石6.25kg,硫磺1.5kg,促进剂M0.375kg,促进剂TS0.375kg,防老剂40100.2kg,防老剂AW0.2kg,防老剂MB0.1kg。

[0114] 上述累托石/天然胶乳复合发泡材料的制备方法,包括以下步骤:

[0115] (1),将所述重量份的天然胶乳和羧基丁腈胶乳在转速为400rpm下混合3min,然后加入所述重量份的累托石,在转速为1500rpm下混合10min,再加入所述重量份的硫化剂、促进剂、防老剂,混合均匀,充入氮气,得到混料;将混料喷涂到涂布表面,形成涂层材料;

[0116] (2),将(1)得到的涂层材料在165℃的温度条件下进行蒸熟处理50s,然后在65℃的温度条件下进行热定型处理30min,放置18h,得到累托石/天然胶乳复合发泡材料。

[0117] 实验例1

[0118] 对实施例1~7制得的改性累托石/天然胶乳复合发泡材料标记为Y1~Y7,对比例1

制得的天然胶乳复合发泡材料标记为D1,对比例2制得的天然胶乳发泡材料标记为D2,对比例3制得的累托石/天然胶乳复合发泡材料标记为D3,对Y1~Y7,D1~D3的性能进行测试,测试结果如表1所示。其中,耐酸碱性能根据GB/12019-1989测试。耐老化性能根据GB/T9871-2008方法C测试,测试温度为 $125^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ,测试时间为72h。

[0119] 表1 实施例1~7制得的改性累托石/天然胶乳复合发泡材料的性能测试结果

[0120]

项目	压缩比%	撕裂比 KGF	拉力 KGF	耐老化性能 $f/f_0$	重量变化(耐酸性) %	重量变化(耐碱性) %
Y1	25	0.44	0.49	0.94	0.41	0.9
Y2	22	0.48	0.51	0.95	0.35	0.75
Y3	19	0.51	0.53	0.97	0.22	0.57
Y4	21	0.48	0.52	0.96	0.36	0.69
Y5	23	0.45	0.50	0.95	0.40	0.88
Y6	22	0.50	0.52	0.96	0.28	0.62
Y7	20	0.49	0.51	0.94	0.27	0.68
D1	38	0.3	0.28	0.88	0.75	1.6
D2	45	0.16	0.12	0.82	0.9	2.0
D3	30	0.42	0.37	0.92	0.55	1.26

[0121] 表1表明,本申请实施例制得的改性累托石/天然胶乳复合发泡材料在机械性能和耐腐蚀性能等方面均相较于常规的天然橡胶发泡材料有大幅度提升。

[0122] 以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。