

文章编号:1674-2869(2018)02-0169-07

EVA边角料/NR/胶粉复合发泡材料的制备及其性能

徐琼楠,杨 郑,刘仿军,刘 凡,吴助浩,张 桥,张云飞,吴艳光,郭俊芳,鄢国平*
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:以废弃工业乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)泡沫边角料、天然橡胶(NR)和废旧胶粉等为原料,通过共混模压制备EVA边角料/NR/胶粉复合发泡材料。研究了交联剂、发泡剂等助剂的种类与含量对EVA边角料/NR/胶粉复合发泡材料的发泡性能和力学性能的影响。结果表明,偶氮二甲酰胺、过氧化二异丙苯、N550炭黑、轻质碳酸钙含量分别为4 phr(每百克份数)、0.8 phr、5 phr、10 phr时,复合发泡材料的发泡质量及力学性能较好。差示扫描量热、X射线衍射测试数据表明,在复合发泡材料体系中,EVA和NR的相容性良好,且填充胶粉后,共混体系的结晶能力下降。

关键词: 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物;天然橡胶;胶粉;复合发泡材料

中图分类号:TQ325.1 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.02.010

Preparation and Property of Composite Foam Materials of Poly(Ethylene Vinyl Acetate) Offcuts/Natural Rubber/Rubber Powders

XU Qiongnan, YANG Zheng, LIU Fangjun, LIU Fan, WU Zhuhao, ZHANG Qiao, ZHANG Yunfei,
WU Yanguang, GUO Junfang, YAN Guoping*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: The composite foams of poly(ethylene vinyl acetate) (EVA)/natural rubber (NR)/rubber powders were prepared by blending and compression molding method using the scraps of industrial EVA foams, NR and waste rubber powders as raw materials. The effects of the content of rubber powders and the additives, such as the cross-linking agent, blowing agent and fillers, on the property of the composite foams were investigated. Experimental data indicated that the foaming quality and mechanical properties were good when the contents of azodicarbonamide, dicumyl peroxide, carbon black N550 and light calcium carbonate were 4 phr, 0.8 phr, 5 phr and 10 phr, respectively. The microstructure and thermal property of composite foams of EVA/NR/rubber powders were measured by the differential scanning calorimetry and X-ray diffraction, confirming that EVA had good compatibility with NR in the composite foams. Besides, the crystallization of composite foams decreased after addition of rubber powders.

Keywords: ethylene vinyl acetate foam scraps; natural rubber; rubber powders; composite foam

收稿日期:2017-03-01

基金项目:国家自然科学基金(51373128, 51173140);国家重点研发计划重点专项(2016YFB1101302);武汉市高新技术产业科技创新团队培养计划项目(2015070504020217);湖北高校2016年省级大学生创新创业训练计划项目(201610490022);武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2016004, CX2016012);武汉工程大学第十期大学生校长基金(2015004)

作者简介:徐琼楠,硕士研究生。E-mail:2237456770@qq.com

***通讯作者:**鄢国平,博士,教授,博士研究生导师。E-mail:guopyan2006@163.com

引文格式:徐琼楠,杨郑,刘仿军,等. EVA边角料/NR/胶粉复合发泡材料的制备及其性能[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(2): 169-175.

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物[poly(ethylene vinyl acetate), EVA]是由非极性的乙烯单体与极性的乙酸乙烯酯单体共聚而成的热塑性树脂,是一种高支化度的无规共聚物^[1-3],目前已被广泛应用在鞋制造行业^[4-5]。然而,由此产生的大量EVA边角料对生态环境造成了较大的负面影响^[6]。如果将废弃边角料变废为宝,不仅可回收原料、降低成本,而且也能达到保护环境的目的。

在交联剂、发泡剂和其他助剂或填料存在下,将不同聚合物进行物理共混,并调节各成分的用量,可以制备出性能优异的发泡制品^[7-11]。同时,添加质量分数为10%~30%的回收橡胶取代天然橡胶,也能达到硫化橡胶的基本性能,从而降低成本^[12-13]。

本文以废弃工业EVA边角料、天然橡胶(natural rubber, NR)和废旧胶粉等为原料,制备EVA边角料/NR/胶粉复合发泡材料。并分别研究了偶氮二甲酰胺(azodicarbonamide, AC)发泡剂、过氧化二异丙苯(dicumyl peroxide, DCP)交联剂、炭黑补强剂、碳酸钙成核剂以及废胶粉对EVA边角料/NR复合发泡材料的性能的影响,为制备性能优异的发泡材料提供实验依据,同时为EVA边角料和废胶粉的回收利用及环境保护提供较好的思路。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

1.1.1 主要实验原料

EVA边角料:工业级;天然橡胶(NR):工业级;胶粉:粒径0.178 mm,天门市天德环保材料科技有限公司;过氧化二异丙苯(DCP):分析纯,上海山浦化工有限公司;偶氮二甲酰胺(AC):工业级,杭州海虹精细化工有限公司;重质碳酸钙:粒径0.01 mm,市售;轻质碳酸钙:北京亚太龙兴化工有限公司;氧化锌(zinc oxide, ZnO):分析纯,西陇化工股份有限公司;硬脂酸(stearic acid, HSt):分析纯,天津市福晨化学试剂厂;炭黑N220、炭黑N550、白炭黑(white carbon black, WCB):工业级,中橡集团炭黑工业研究设计院。

1.1.2 实验仪器

SK-160B双滚筒炼塑机:上海拓林橡塑机械厂;R-3202热压机:武汉启恩科技发展有限责任公司;TY-4025冲片机:江都市天源实验机械有限公司;TYLX-A橡胶硬度计:江都市天源试验机械有限公司;TCS-2000高铁拉力试验机:高铁检测仪器有限公司;AL204电子天平:梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;200 F3差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)仪:德国耐驰仪器制

造有限公司;JSM-5510LV扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM):日本电子株式会社;D8型X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪:德国布鲁克公司。

1.2 实验方法

1.2.1 混合材料的制备 采用双滚筒炼塑机对按照设定的配方称量好的原料进行混炼,混料的顺序依次为:EVA边角料→NR→钙粉→炭黑→胶粉→ZnO→HSt→发泡剂AC→交联剂DCP。各助剂添加完后待混料完全包辊后,在左右3/4处各割刀7次,然后打三角包7次。混合物混炼均匀后适当调整辊距,此时辊距和模具厚度大致相同。继续混炼并打包5次,出片,静置24 h以上。

1.2.2 复合发泡材料的制备 将制备好的混合材料根据模具大小裁剪成形状规整的样片。随后将样片放入已预热的模具中,将其放在热压机上,调整好压力、温度和时间进行硫化发泡。待到达所设置的时间时进行泄压,并迅速取出制品。复合发泡材料冷却固定成型后,按照相关的国家标准进行制样和样品的各项性能测试。

1.2.3 结构表征与性能测试 复合发泡材料试样的撕裂强度采用TCS-2000高铁拉力试验机,按《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定》(GB/T529—2008)进行测试;材料硬度采用TYLX-A型硬度计,按《鞋用微孔材料硬度试验方法》(HG/T2489—2007)进行测试,为邵氏硬度;表观密度根据《泡沫塑料及橡胶表观密度的测定》(GB/T6343—2009)进行测试;拉伸强度和断裂伸长率采用TCS-2000高铁拉力试验机,根据《软质泡沫聚合材料拉伸强度和断裂伸长率的测定》(GB/T6344—2008)进行测试。

差示扫描量热测试采用200 F3型差示扫描量热仪:称取10 mg左右的混炼胶试样,在氮气气氛下以10 °C/min的速度从室温升至230 °C,恒温保持5 min以消除热历史,然后以10 °C/min的降温速度降至-78 °C,恒温保持5 min。再以10 °C/min的速度升至230 °C,保护气和吹扫气的气流量为50 mL/min~60 mL/min。

断面的微观结构形态采用JSM-5510LV型扫描电子显微镜进行测试;结晶性能采用D8型X射线衍射仪进行测试,测试条件:扫描速度3 (°)/min,扫描范围5°~50°。

2 结果与讨论

2.1 AC发泡剂用量对复合发泡材料性能的影响

当ZnO、HSt、DCP、N550炭黑、轻质碳酸钙、废

旧胶粉的含量分别为 3.0 phr、1.0 phr、0.8 phr、1.0 phr、10 phr、30 phr 时,改变 AC 用量制备了一系列 EVA 边角料/NR 复合发泡材料。

图 1 是 AC 用量对复合发泡材料表观密度、发泡倍率及机械性能的影响。从图 1(a)可以看出,随着 AC 含量的增加,EVA 边角料/NR 复合发泡材料的表观密度先降低后升高,其发泡倍率则相反。而当发泡剂含量超过 4 phr 后,由于 AC 分解

产生气体量较大,泡孔壁变薄而无法支撑泡孔形态,发泡材料变密实,因此其表观密度有所增加。

由图 1(b)和图 1(c)可知,复合发泡材料的力学性能均随发泡剂用量的增加而降低,这是由于随着 AC 用量增加,发泡剂分解产生的气体量变大,造成泡孔孔壁厚度变薄,泡孔的结构变得疏松,致使应力集中作用的区域增加,所以材料的力学性能有所降低。

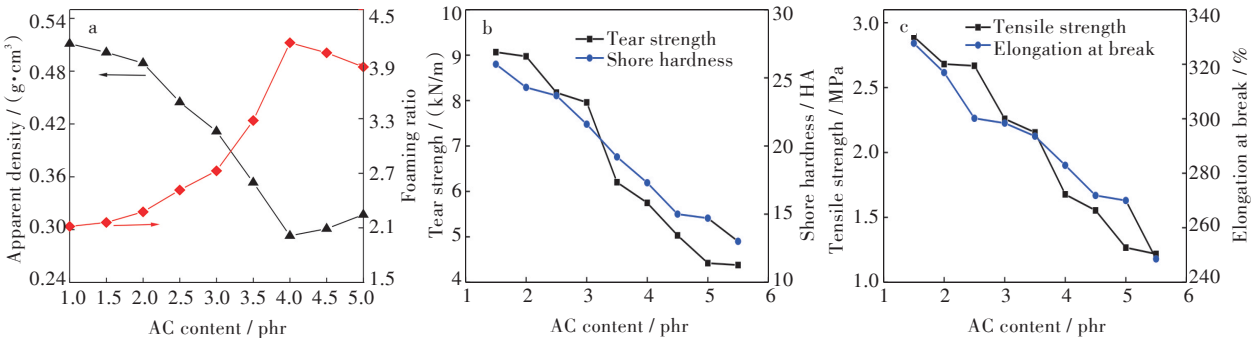


图 1 发泡剂 AC 用量对复合发泡材料性能的影响:
(a)表观密度和发泡倍率;(b)邵氏硬度和撕裂强度;(c)拉伸强度和断裂伸长率
Fig. 1 Effects of blowing agent AC content on the property of composite foam: (a) Apparent density and foaming ratio; (b) Shore hardness and tear strength; (c) Tensile strength and elongation at break

综合分析发现,当 AC 发泡剂用量为 4 phr 时,复合发泡材料的表观质量、泡孔的分布情况以及力学性能较好。

2.2 DCP 含量对复合发泡材料性能的影响

当 ZnO、HSt、AC、N550 炭黑、轻质碳酸钙、废旧胶粉的含量分别为 3.0 phr、1.0 phr、4.0 phr、1.0 phr、10 phr、30 phr 时,改变 DCP 用量制备了一系列 EVA 边角料/NR 复合发泡材料。

图 2(a)是 DCP 用量对复合发泡材料表观密度和发泡倍率的影响。从图 2(a)可以看出,复合发泡材料的表观密度随 DCP 含量的增加而增大,但发泡倍率则是 DCP 含量在 0.6 phr~0.8 phr 之间,随其含量增加而增大;当 DCP 含量大于 0.8 phr 时,发泡材料的发泡倍率则随其增加而降低。当交联剂较少时,体系的交联度较低,并且熔体的黏度较

低,难以束缚气体,从而容易形成较大的气泡,因此发泡材料的表观密度较低。当 DCP 含量增加到 0.8 phr,由于 DCP 的存在有利于体系的黏度增大,交联度增加,气体在聚合物中的扩散能力降低,所以发泡材料的表观密度会有所增加。当交联剂含量过大时,体系的交联速率过大即交联程度大幅提高,熔体黏度过高,导致发泡剂不能及时充分分解,而产生的气体不易在泡孔中膨胀,所以表观密度有较大幅度的增加。

图 2(b)和图 2(c)是 DCP 用量对复合发泡材料机械性能的影响。由图 2(b)和图 2(c)可知,复合发泡材料的力学强度均随 DCP 含量增加而增大,拉伸强度在 0.8 phr~1.2 phr 时增加的幅度最大,因为在这一范围内交联剂含量较大,复合发泡材料过度交联导致分子间的作用力增加。

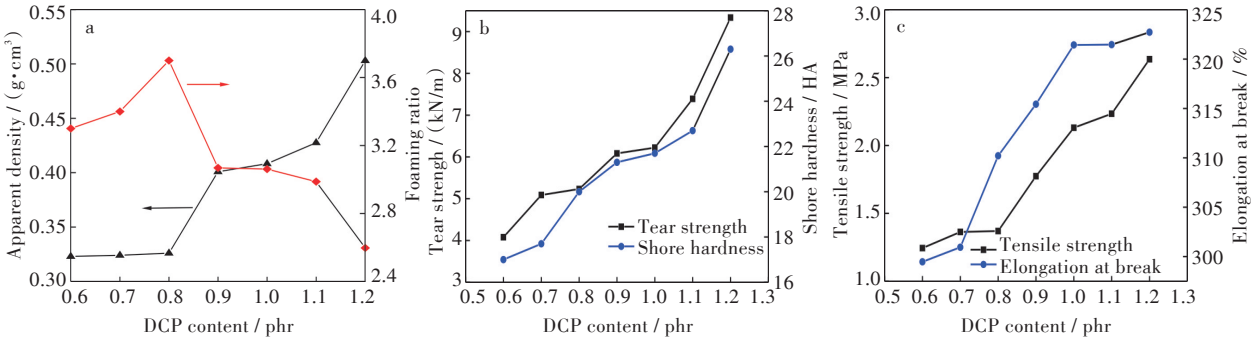


图 2 交联剂 DCP 用量对复合发泡材料性能的影响:
(a)表观密度和发泡倍率;(b)邵氏硬度和撕裂强度;(c)拉伸强度和断裂伸长率
Fig. 2 Effects of crosslinking agent DCP content on the property of composite foam: (a) Apparent density and foaming ratio; (b) Shore hardness and tear strength; (c) Tensile strength and elongation at break

2.3 不同型号的炭黑及其用量对复合发泡材料性能的影响

当 ZnO、HSt、AC、DCP、轻质碳酸钙、废旧胶粉的含量分别为 3.0 phr、1.0 phr、4.0 phr、0.8 phr、10 phr、30 phr 时,采用了 3 种炭黑(N220、N550 和白炭黑)对发泡材料进行补强作用。

图 3 为不同炭黑及其用量对发泡材料力学性能的影响。随着炭黑填充量的增加,发泡材料的力学性能如拉伸强度、撕裂强度和硬度逐渐增加,断裂伸长率则连续降低。这一结果与 Kim 等^[14]和

Lee 等^[15]的研究结果相一致。

由图 3 可知,3 种不同型号的炭黑对发泡材料的补强作用差异较小,然而实验中发现当炭黑量超过 5 phr 时,发泡材料的表面出现许多折纹,且收缩率很大。这是因为炭黑含量过多,熔体的流动性下降,阻碍了气泡的生长,发泡程度下降。而炭黑填充量较小时,三者的补强作用差别不大,从原料的储备和经济方面考虑,本文选用 5 phr 的 N550 炭黑作补强剂。

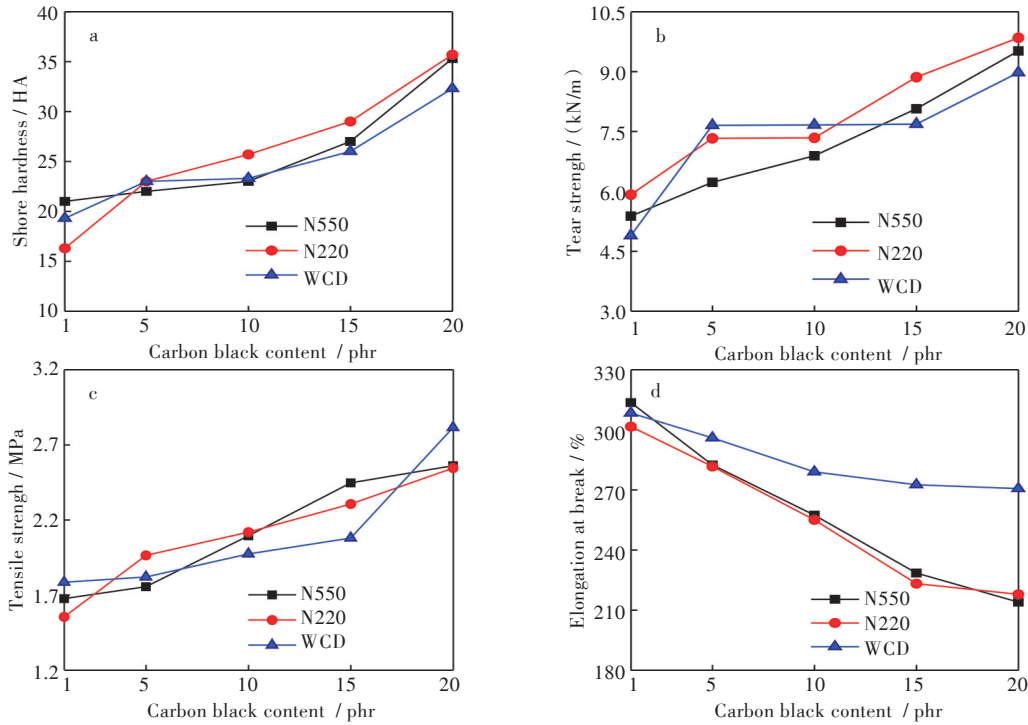


图3 炭黑对复合发泡材料机械性能的影响:(a)邵氏硬度;(b)撕裂强度;(c)拉伸强度和(d)断裂伸长率
Fig. 3 Effects of carbon black content on mechanical property of composite foam: (a) Shore hardness; (b) Tear strength; (c) Tensile strength and (d) Elongation at break

2.4 不同碳酸钙的用量对复合发泡材料性能的影响

通常制备发泡材料都需要添加成核剂以降低成核能垒,这样易于气泡生成,增加泡孔数目,并且有利于泡孔分布均匀。碳酸钙常用做发泡材料的成核剂以降低表面张力促进泡孔成核,但是成核剂的粒径大小对成核的泡孔的形态有很大的影响,并间接地影响材料的力学性能。本文采用重质碳酸钙和轻质碳酸钙作为成核剂。

当 ZnO、HSt、AC、DCP、N550 炭黑、废旧胶粉的含量分别为 3.0 phr、1.0 phr、4.0 phr、0.8 phr、5 phr、30 phr 时,CaCO₃对复合发泡材料表观密度的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出,当碳酸钙填充量增加,发泡材料的表观密度有所增加。因为碳酸钙填充量增加,基体中的成核点增多,而熔体的黏度会升高,流动性变差,从而阻碍气泡的成长,所以泡体密度会升高。当碳酸钙含量在 5 phr~15 phr 范围

内,因为轻质碳酸钙的粒径小,在混合物中分散较均匀,故而形成的泡孔分布密度较为均匀。而使用重质碳酸钙作填料,胶料硫化程度小,泡孔成长受到的阻力小,所以形成的泡孔孔径较大,故而发泡材料的表观密度小于使用轻质碳酸钙填充的材料。

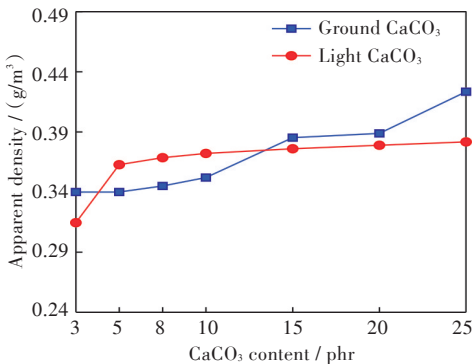


图4 CaCO₃对复合发泡材料表观密度的影响
Fig. 4 Effects of CaCO₃ content on apparent density of composite foam

图5分别列出了碳酸钙的填充量对发泡材料的硬度、撕裂强度、拉伸强度和断裂伸长率的影响。综合比较发现,轻质碳酸钙的补强效果要优于重质碳酸钙。因为同等量的重质碳酸钙的粒子

数目比轻质碳酸钙的少,成核数量较少,且泡孔分布不均匀。综合分析发现,当轻质碳酸钙用量为10 phr时,复合发泡材料的表观质量、泡孔的分布情况以及力学性能较好。

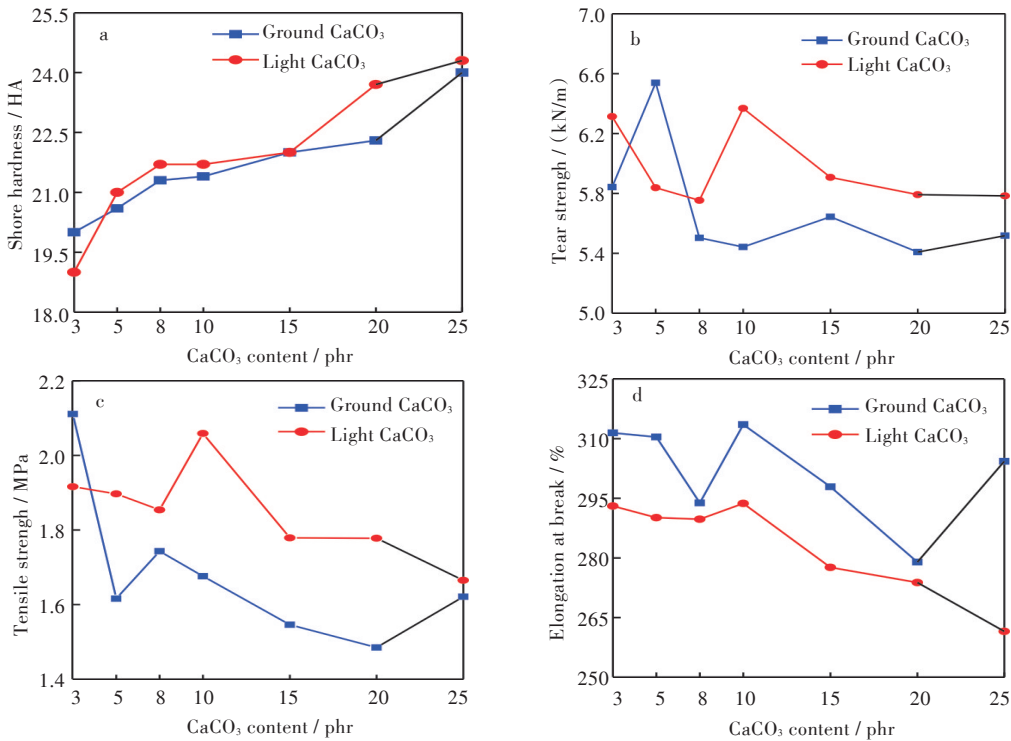


图5 CaCO_3 对复合发泡材料机械性能的影响:(a)邵氏硬度;(b)撕裂强度;(c)拉伸强度和(d)断裂伸长率
Fig. 5 Effects of CaCO_3 content on mechanical property of composite foam: (a) Shore hardness; (b) Tear strength; (c) Tensile strength and (d) Elongation at break

2.5 胶粉的填充量对复合发泡材料性能的影响

2.5.1 胶粉的填充量对复合发泡材料力学性能的影响 当ZnO、HSt、AC、DCP、N550炭黑、轻质碳酸钙的含量分别为3.0 phr、1.0 phr、4.0 phr、0.8 phr、5 phr、10 phr时,改变胶粉用量制备了一系列EVA边角料/NR复合发泡材料。

图6为胶粉的填充量对复合发泡材料的力学性能影响。从图6可以看出,随着胶粉填充量增加,发泡材料的硬度随之增加;随着胶粉填充量的

增加,发泡材料的撕裂强度与拉伸强度均先增加后降低。当胶粉填充量从10 phr增加到20 phr时,发泡材料的拉伸强度降低,这可能是实验中混合物混炼不均匀造成胶粉在某一部位集中分布,从而致使这一点在应力作用下发生取向;发泡材料的断裂伸长率随胶粉填充量增加而降低,这可能是由于胶粉的填充降低了分子链的柔性。胶粉填充的越多,对体系硫化交联的影响越不利。

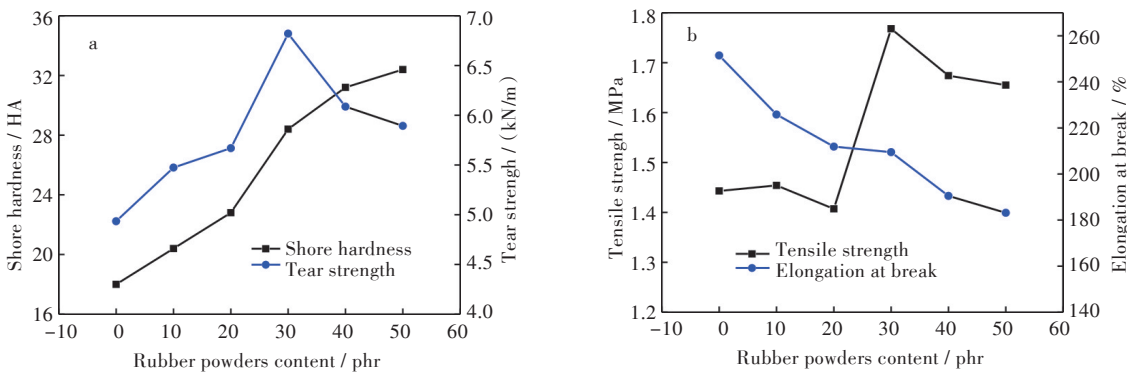


图6 胶粉对复合发泡材料机械性能的影响:(a)邵氏硬度和撕裂强度;(b)拉伸强度和断裂伸长率
Fig. 6 Effects of rubber powders content on mechanical property of composite foam: (a) Shore hardness and tear strength; (b) Tensile strength and elongation at break

2.5.2 胶粉含量对复合发泡材料的微观结构形态的影响 图 7 (a)~图 7 (d)分别为未添加胶粉、填充 10 phr、20 phr、30 phr 胶粉时所制备复合发泡材料的断面 SEM 形貌图。从图 7 (a)中可以看到, EVA 边角料/NR 发泡材料的泡孔结构基本上是闭孔的, 泡孔内部孔壁不光滑, 有一些凸起和少量的小颗粒, 还有少量的泡孔孔壁破裂并与相邻的泡孔相互贯穿。此外, 对 EVA 边角料进行解交联后再与 NR 进行共混交联发泡时, 这二者的相容性较好。

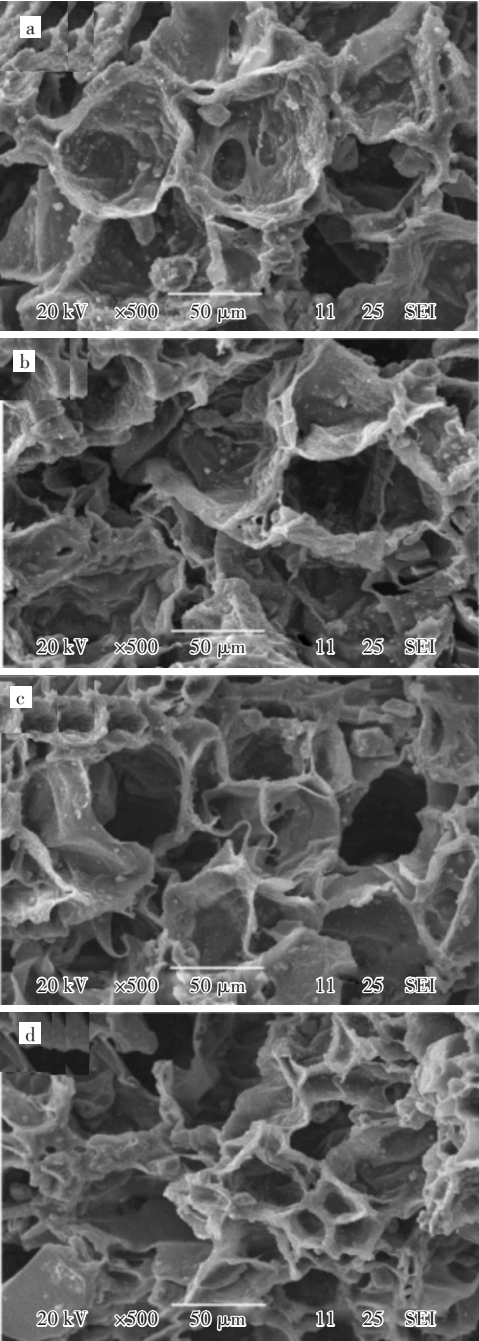


图 7 胶粉对复合发泡材料微观结构的影响
(a) 0 phr 胶粉; (b) 10 phr 胶粉; (c) 20 phr 胶粉; (d) 30 phr 胶粉
Fig. 7 Effects of rubber powders content on microstructure of composite foam: (a) 0 phr; (b) 10 phr; (c) 20 phr; (d) 30 phr

图 7 (b)图中泡孔仍然以闭孔为主, 其中有一些颗粒存在于泡孔内部, 而泡孔形状大小不一, 孔壁褶皱感明显。图 7 (c)中泡孔贯穿结构增多, 泡孔孔壁变薄。图 7 (d)中泡孔变小, 泡孔中的颗粒逐增。这表明填充胶粉后, 发泡剂在混合物中发泡作用受到约束, 胶粉粒子会阻碍气体向外膨胀。
2.5.3 填充胶粉对共混物的相容性影响 采用 DSC 对 NR、EVA 边角料及其填充胶粉后的共混物进行热分析, 研究 EVA 边角料与 NR 间的相容性以及填充胶粉对 NR 的玻璃化转变温度的影响。图 8 为 EVA 边角料/NR/胶粉复合体系的 DSC 曲线。

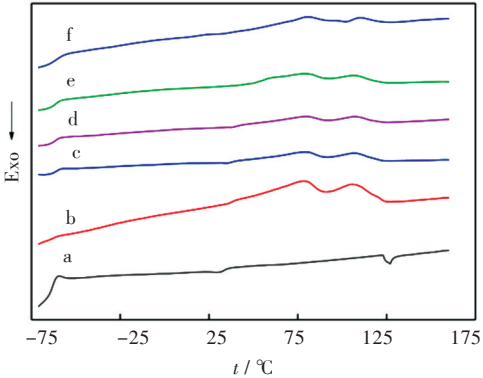


图 8 原料和复合材料的 DSC 曲线
(a) 天然橡胶; (b) EVA 边角料; (c) EVA 边角料与天然橡胶共混; (d) 10 phr 胶粉; (e) 20 phr 胶粉; (f) 30 phr 胶粉
Fig. 8 DSC curves of raw materials and composite materials
(a) NR; (b) EVA scrap; (c) EVA scrap/NR; (d) 10 phr; (e) 20 phr; (f) 30 phr

由图 8 可以看出, 天然橡胶在 $-62.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右发生玻璃化转变, 而在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右附近有一个较小的放热峰, 这可能是橡胶分子结晶造成的。因为在升温过程中, 天然橡胶的分子链会通过运动而松弛并重新排列, 这一过程是能够产生较少的结晶。EVA 边角料在 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右有一个很小的放热峰, 其结晶度很低。当天然橡胶与 EVA 边角料进行共混时, 天然橡胶的玻璃化转变温度向高温稍微的偏移, 共混物中的两个最大损耗峰均比单组分的低。此外共混物的结晶度也有变化, 这表明结晶度会受到共混物组成和结晶条件的影响。随着胶粉在 EVA 边角料/NR 共混物中填充量的增加, 共混物的 DSC 曲线并没有发生明显变化, 且共混物均具有单一的玻璃化转变温度, 这表明填充胶粉不会影响共混体系的相容性。

2.5.4 XRD 表征 气体在聚合物中的溶解和扩散发生在聚合物的无定形区, 而聚合物的结晶相则成为气体扩散的屏障。因此, 气体在半结晶聚合物中的溶解度和扩散系数由聚合物中无定形区域的大小决定。图 9 为 EVA 边角料及其共混物的

XRD图谱。

从图9中曲线a可以看出,EVA边角料在29°左右有一个较强的衍射峰且峰域面积小,其它位置处的衍射峰不明显,这表明EVA边角料的结晶能力差。当EVA边角料与天然橡胶共混硫化时,由图9中曲线b可以发现在29°左右处的衍射峰值有较大的增强,这可能是由于天然橡胶与EVA边角料之间形成了共晶区。如图9中曲线c所示,当填充胶粉后,共混体系的结晶能力下降,且其衍射峰强度介于a和b之间,这是因为胶粉与橡胶基质分子之间的相互作用力较强,增强了两者之间的界面黏结力,并表现出较好的界面相容性。

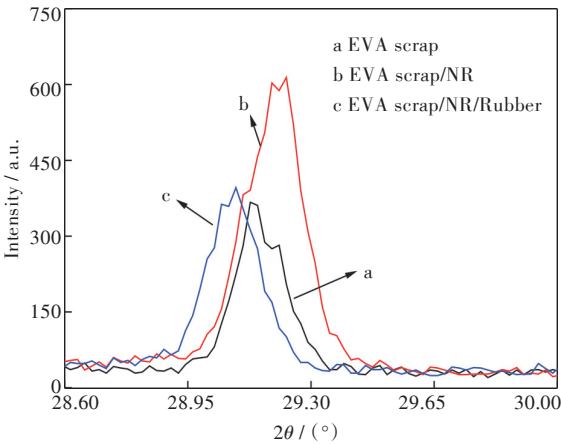


图9 EVA边角料和复合发泡材料的XRD图

Fig. 9 XRD patterns of EVA foam scraps and composite foam

3 结 语

本文以废弃EVA边角料、天然橡胶和废旧胶粉等为原料,成功研制了EVA边角料/天然橡胶/胶粉复合发泡材料。当添加的AC、DCP、N550炭黑、轻质碳酸钙、废旧胶粉的含量分别为4 phr、0.8 phr、5 phr、10 phr、30 phr时,所制得的复合发泡材料的各项性能最佳。

参考文献:

[1] 张婕,史翎,张军营.加工条件对EVA发泡材料性能的影响研究[J].塑料工业,2013,41(8): 85-88.
[2] 曲明,王婕,贺晓真,等.超支化多元醇对乙烯-乙酸乙烯酯橡胶/聚乳酸共混发泡材料性能的影响[J].合成

橡胶工业,2016,39(1): 33-36.

[3] 贾凌雁,史新妍.乙酸-乙酸乙烯酯橡胶/聚乳酸共混体系的发泡及阻尼性能[J].合成橡胶工业,2015,38(2): 126-131.
[4] 崔小明.我国EVA树脂的供需现状及发展建议[J].石油化工技术与经济,2013,29(4): 1-5.
[5] 欧阳龙,李福枝,石璞,等.乙烯-乙酸乙烯酯共聚物/纳米碳酸钙复合发泡材料的制备与研究[J].湖南工业大学学报,2013,27(4): 5-9.
[6] 徐海露.发泡EVA的解交联与填充改性研究[D].武汉:武汉理工大学,2015.
[7] 曹沛,刘莉.NBR/PVC橡塑共混发泡材料的影响因素研究[J].弹性体,2012,22(4): 61-65.
[8] EGLI E A. Design properties of structural foam [J]. Journal of Cellular Plastics, 1972,8(5): 245-249.
[9] ZAKARIA Z, ARIFF Z M, HWA T L, et al. Effect of foaming temperature on morphology and compressive properties of ethylene propylene diene monomer rubber (EPDM) foam [J]. Malaysian Polymer Journal, 2007, 2(2): 22-30.
[10] 蒋龙,吴倩,王倩倩,等.纤维素增强乙烯-乙酸乙烯酯橡胶的性能[J].合成橡胶工业,2016,39(4): 322-326.
[11] 吴文敬,任文坛,禹海洋,等.乙烯-醋酸乙烯酯橡胶的共混改性[J].高分子材料科学与工程,2014,30(2): 186-191.
[12] YEHIA A, ABDELBAR Y E M, MULL M, et al. New trends for utilization of rubber wastes [J]. Macromolecular Symposia, 2012,320(1): 5-14.
[13] 熊祖江,钟宁庆,王旭.乙烯-乙酸乙烯酯橡胶/纳米蒙脱土复合发泡材料的制备和性能[J].高分子材料科学与工程,2015,31(6): 155-160.
[14] KIM J H, CHOI K C, YOON J M. The foaming characteristics and physical properties of natural rubber foams: effects of carbon black content and foaming pressure [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2006,12(5): 795-801.
[15] LEE E K, CHOI S Y. Preparation and characterization of natural rubber foams: effects of foaming temperature and carbon black content [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2007,24(6): 1070-1075.

本文编辑:苗 变