

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.10.004

高速铁路垫片 TPEE 的注射微发泡性能研究

苑会林¹, 申娟², 刘长维¹, 李明昆¹

(1. 北京化工大学新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029;

2. 北京航天试验技术研究所北京航天凯恩化工科技有限公司, 北京 100074)

摘要: 应用可发泡的特种模具注射成型了热塑性聚酯弹性体 (TPEE), 探讨了在注射成型中 TPEE 发泡的结构形态与性能。通过改变物料配比, 得到 TPEE 在不同工艺条件下的形态和性能。通过对制品的性能测试, 得出 TPEE 注射成型的最佳配比和工艺条件, 复合发泡母粒由吸热性发泡剂和放热型发泡剂以 AC / NaHCO₃ / 柠檬酸 = 2 / 1 / 1 配比制成。测试结果表明, 发泡助剂 ZnO 的加入不仅促进了气泡核的形成还可以促进 AC 的活化分解, 使发泡体系的发泡温度下降, 当 ZnO 含量为 1 份时, 泡孔大小均一, 分布均匀; 加入挤出成型方法制备的聚苯乙烯—聚丁烯—聚丁烯—聚苯乙烯嵌段共聚物接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯 (SEBS-g-GMA), 可以提高发泡体系的相容性, 当 SEBS-g-GMA 含量为 6 份时, TPEE 制品力学性能最好; 注射压力的大小对发泡 TPEE 制品的微观结构影响很大。

关键词: TPEE; 氧化锌; SEBS-g-GMA; 注射微孔发泡; 注射压力

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)10-0017-05

Research on Properties of Injection Foamed TPEE Used for High Speed Railway Gasket

Yuan Huilin¹, Shen Juan², Liu Changwei¹, Li Mingkun¹

(1. The Key Laboratory of Beijing City on Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing Aerospace Kaine Chemical Technology Co. Ltd, Beijing 100074, China)

Abstract: Thermoplastic polyester elastomer (TPEE) was injected through expandable special mold, the structure and properties of foamed TPEE in injection molding were discussed. The morphology and properties of TPEE in different conditions were gotten through change of material ratio. The best proportion and process conditions of TPEE in injection molding was gotten by properties test, composite foaming masterbatch was made of endothermic blowing agent and exothermic foaming agent based on AC / NaHCO₃ / citric acid = 2 / 1 / 1. Test results show that the addition of foaming agent ZnO not only promote formation of cell nuclei but also activate dissociation of AC to decrease the foaming temperature. When the content of ZnO is 1 phr, the bubble size is distributed and uniform. Addition of polystyrene - polyethylene - polybutene - polystyrene block copolymer grafting of glycidyl methacrylate (SEBS-g-GMA) synthesized by extrusion molding process can improve compatibility of the foaming system. When SEBS-g-GMA is 6 phr, the mechanical properties of TPEE products is the best. Injection pressure has great impact on microstructure of TPEE foam products.

Key words: TPEE; zinc oxide; SEBS-g-GMA; injection microcellular foaming; injection pressure.

目前,我国正处于经济持续快速发展的重要时期和工业化加快形成的重要时期,依据运输发展理论,铁路是工业化发展的重要基础,完善的运输化也是发展工业化的重要保证。而我国之前的铁路运输制约了国民经济发展的速度。因此,从我国实际出发加快高铁建设是必然选择。同时高速铁路对保证城镇人口的大量流动、实现中心城市与卫星城镇的合理布局、发挥中心城市对周边城市的辐射带动作用、强化相邻城市的“同城”效应具有重要作用。

高速铁路具有运输能力大、安全系数高、舒适方便等优点,其最大优点是高速,可达 300 km/h。

随着高铁不断提速,极快的速度势必要导致很大的震动和噪音问题,引起噪音污染。不仅影响铁路附近居民的正常生活,还会缩短铁路及列车的使用寿命。因此减震降噪成为高铁发展的重要研究方向。研究表明,应用高弹性铁路垫板不仅可以起到减震降噪作用,还可以在在一定程度上降低轨轮间的动态载荷,起到传递作用力的效果。橡胶垫、乙烯—乙酸乙烯酯塑料 (EVAC) 垫、热塑性聚氨酯 (PUR-T) 垫等作为传统的铁路垫板,已经很难满足高铁提速的

联系人: 苑会林,教授,主要从事新型高分子及其改性材料研究

收稿日期: 2013-08-03

需求。因此寻求一种性能优良、环境友好的新型材料成为必然^[1]。

热塑性聚酯弹性体(TPEE)不仅具有橡胶的弹性,而且具有工程塑料的强度。发泡后的材料具有抗冲击性、高回弹性、更宽的使用温度区域和更长使用寿命,具有质轻、减震、降噪等优良特点^[2]。

注射微孔发泡是一项新型技术,泡孔孔径不大于50 μm,泡孔密度介于 $10^9 \sim 10^{13}$ 个/cm³。注射微孔发泡成型工艺为一次性成型方法,其制品质量好,生产效率高,适用于对尺寸要求较严格的泡沫塑料制品,更适用于熔体强度较低的发泡体系,具有广泛的应用前景。

1 实验部分

1.1 主要原材料

TPEE:H2040,四川晨光科新塑胶有限责任公司;

偶氮二甲酰胺(AC):金日盛化工(深圳)有限公司;

NaHCO₃:工业级,淄博新塑化工有限公司;

复合发泡母粒:自制;

氧化锌:江苏兴华市升达锌品厂;

聚苯乙烯—聚乙烯—聚丁烯—聚苯乙烯(SEBS):工业级 YH503,中国石化巴陵石油化工有限公司;

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA):工业级,广州新浦泰化工有限公司;

引发剂过氧化二异丙苯(DCP):分析纯,用无水乙醇进行重结晶提纯,北京化工厂。

1.2 主要仪器及设备

真空干燥烘箱:DZF-6050型,上海新苗医疗器械制造有限公司;

高速混合机:GH-10型,北京橡塑机械厂;

啮合同向双螺杆挤出机:KS-20型,江苏昆山科信橡塑机械有限公司;

注塑机:A80-210-4型,奥克兰有限公司;

电子材料试验机:TLX-1型,承德市金建检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):SUPRA-55型,德国ZEISS公司;

压缩永久形变测定仪:自制。

1.3 试样制备

复合发泡母粒的制备:将发泡剂包覆体、偶氮二甲酰胺(AC)、NaHCO₃、柠檬酸等用高速搅拌机均

匀混合,在一定工艺条件下用双螺杆挤出机挤出造粒。

接枝物 SEBS-g-GMA 的制备:将 DCP 按比例称重后溶解于定量的 GMA 中,用高速搅拌机将液体混入 SEBS 中,在一定工艺条件下用双螺杆挤出机挤出造粒。

微发泡 TPEE 圆形垫片的制备:在 70℃下将原材料干燥处理 6 h 以上,按配方比例将 TPEE 和其它配料称重用高速搅拌机混合均匀,在一定工艺条件下用自制圆形垫片发泡模具注塑成型。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 进行测试;

表观密度按 GB/T 6343-1995 进行测试;

压缩永久变形按 GB/T 10653-2001 进行测试;

SEM 分析:样品用液氮进行冷冻脆断,将断面制成样品,然后在其表面喷金,加速电压 5 kV,放大倍数 70 倍,进行观察。

1.5 压缩永久形变测度仪设计和检测方法

按照 GB/T 10653-2001,样品直径 60 mm,设计压缩永久形变测度仪。测度仪包括压缩版、限制器和紧固件,压缩板由两块不锈钢板组成,表面粗糙度 $R_a \leq 0.4 \mu\text{m}$ 。设计参数为:两块钢板直径为 90 mm,厚度为 6 mm,限制器高度为 45 mm。

设计并制作直径为 (60 ± 0.5) mm、高为 (8 ± 0.5) mm 的圆形试样,选压缩率为 25% 进行压缩永久变形试验,材料选用 304# 不锈钢。将试样和限制器放于专用夹具中,均匀地压缩到规定的高度(h_s),将试样保持温度在 (70 ± 1) ℃下停放 24 h,冷却后测量压缩后的恢复高度(h_1)。按下式计算压缩永久形变率($c\%$):

$$c\% = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_s} \times 100 \quad (1)$$

式中: h_0 ——试样的原来高度,mm;

h_s ——限位器的高度,mm;

h_1 ——试样恢复后的高度,mm。

2 结果与讨论

2.1 复合发泡剂对 TPEE 微发泡制品性能的影响

发泡方法多种多样,常见发泡手段有机械法、化学法和物理法。通常用添加发泡剂的方法进行发泡。发泡剂又分为吸热型和放热型。由于基体 TPEE 在高温下熔体强度低,温度升高,表面张力降低,泡孔壁膜减薄,易造成泡孔破裂,形成开孔结构。温度越高,其熔体强度下降越快,因此采用复合发泡

母粒,可增加泡孔附近树脂熔体的强度。

AC 为应用最广泛的发泡剂,但其反应温度高于许多聚合物的软化和分解温度,且反应快速、放热量大,造成发泡产品开孔率大、泡孔不均及泡孔破裂等,使产品力学性能下降。 NaHCO_3 是典型的无机吸热型发泡剂,价格便宜、发泡量大、应用广泛。分解温度为 $100 \sim 140^\circ\text{C}$,加热到 270°C 以上全部水解,放出 CO_2 成为 Na_2CO_3 ,分解反应为吸热反应。

NaHCO_3 的分解过程中最大的吸热峰介于 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 之间,因此在分解放热的 AC 中加入一定量的 NaHCO_3 可有效调节复合发泡剂的放热程度。但 NaHCO_3 的分解温度较低,分解温度区域宽,释放气量不稳定。因此需要加入一定量的柠檬酸进行调节,柠檬酸为酸性物质,与碱性的 NaHCO_3 在酸碱作用下使 NaHCO_3 的集中分解温度区域变窄。

因此,笔者选用有机发泡剂 AC、无机发泡剂 NaHCO_3 、柠檬酸和其它助剂,主料配比为:AC/ NaHCO_3 /柠檬酸=2/1/1,以 EVAC 作包覆体制备复合发泡母粒^[3]。

将复合发泡剂分别按 0,0.5,1,1.5,2,2.5 份与 100 份 TPEE 混合进行发泡,结果如图 1 所示。

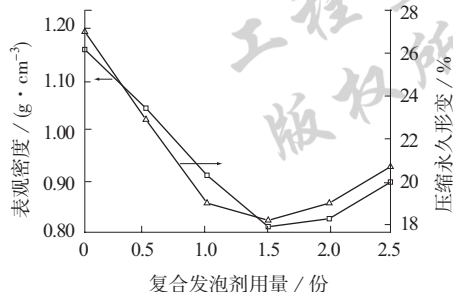


图 1 复合发泡剂用量对制品性能的影响

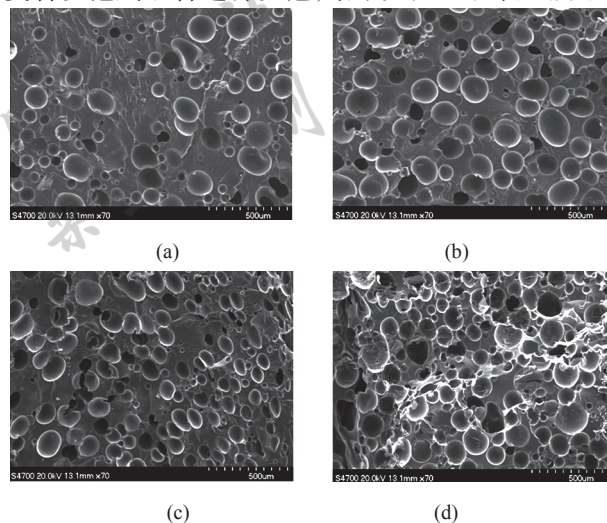
在 $0 \sim 1.5$ 份区间内,随着复合发泡剂用量的增加,表观密度和压缩永久变形不断下降,在 1.5 份处出现极小值,为 0.812 g/cm^3 和 18.2%;继续增加复合发泡剂的用量,在 $1.5 \sim 2.5$ 份区间内,表观密度和压缩永久变形呈现不断上升趋势。可见随着复合发泡剂用量的增加,孔密度不断增加,发气量变大,试样表观密度下降;但当复合发泡剂用量超过 1.5 份时,发气量显著增加,孔密度不断增加,泡孔孔径不断增大,此时体系极不稳定,气泡不断膨胀或向熔体中扩散,直至出现并泡和塌陷,形成开孔结构。因此,当复合发泡剂用量为 1.5 份时,发泡效果最佳。

2.2 成核剂 ZnO 对 TPEE 微发泡制品性能的影响

聚合物熔体中,气体呈不稳定的高度饱和状态,但分散在熔体中的气体不易形成大量的气泡

核,如果此时加入成核剂,可以促进气泡核的形成,产生大量均匀细密的气泡。R. H. Hansen 和 W. M. Martin 指出:均匀分布在熔体中的粒子,如金属粒子、硅酸铝钠和无机氧化物等,均可作为成核剂使用。研究表明,相同条件下,成核剂浓度增加 10 倍,泡孔密度增加 4 倍,泡孔体积则下降至原来的 $1/50$ ^[4]。含锌化合物为一种常用的成核剂。锌离子外围具有空轨道,而 AC 结构中 O、N 上有孤对电子。Lewis 酸碱理论表明:电子对接受体和电子对给予体通过电子对接受关系形成配位共价键,生成酸碱加合物^[5]。因此,使用 ZnO 不仅能形成气泡核还能促进 AC 的活化分解,使发泡体系的发泡温度下降。

为研究不同份数 ZnO 对发泡体系的影响,将 ZnO 分别按 0.5,1,1.5,2 份与 100 份 TPEE,1.5 份复合发泡剂混合进行发泡,结果如图 2 和表 1 所示。



ZnO 含量: a—0.5 份; b—1 份; c—1.5 份; d—2 份

图 2 ZnO 含量对发泡制品微观形貌的影响

表 1 ZnO 含量对发泡制品表观密度和微观形貌的影响

ZnO 含量 / 份	表观密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	泡孔形态
0.5	0.796	泡孔大小不一,分布不太均匀
1	0.772	泡孔小且分布均匀
1.5	0.780	泡孔小但分布较不均匀
2	0.779	泡孔出现并泡,分布不均匀

由图 2 和表 1 可见,当 ZnO 含量较低时,气泡核的数量有限,导致泡孔大小不一、分散不均,发泡制品微观形貌较差;当 ZnO 含量为 1 份时,泡孔最均一、分布均匀;随着 ZnO 含量的不断增加,发泡效果变差,电镜照片显示发泡制品内部泡孔大小不一且分散较不均、缺陷较多。根据材料的微观结构决定材料的性能,当 ZnO 用量为 1 份时,泡孔小且分布均匀,发泡制品微观形貌最佳。因此,取 ZnO 为 1 份,此时发泡制品微观形貌最佳。

2.3 SEBS-g-GMA 对 TPEE 微发泡制品性能影响

SEBS 是以聚苯乙烯为末端段,以聚丁二烯加氢得到的乙烯—丁烯共聚物为中间弹性嵌段的线性三嵌共聚物。SEBS 具有优异的耐压缩变形性和优异的力学性能,既具有可塑性,又具有高弹性,无需硫化即可加工使用,可用于塑料改性^[6]。但由于分子链上不含极性基团,不易与聚酯类发生反应,因此采用 GMA 接枝 SEBS 以促进合金体系的相容性^[7]。

SEBS-g-GMA 按 0,2,4,6,8,10 份与 100 份 TPEE,1.5 份复合发泡剂、1 份 ZnO 混合进行发泡。图 3 为 SEBS-g-GMA 用量对制品拉伸性能的影响。

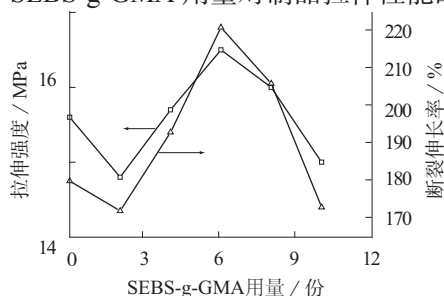


图3 SEBS-g-GMA 用量对制品拉伸性能的影响

在 SEBS-g-GMA 用量为 0~6 份时,随着 SEBS-g-GMA 含量增加,发泡制品的拉伸强度和断裂伸长率都有所增长,但增长幅度不大,在接枝物含量为 6 份时出现极大值,为 16.3 MPa 和 221%,此时接枝物和基体的相容性好,提高了体系的力学性能。随着接枝物继续加入,拉伸强度和断裂伸长率出现了大幅度下降,过多的接枝物导致分散不均,破坏了原有的泡孔结构,使力学性能下降。图 4 为 SEBS-g-GMA 用量对制品表观密度和压缩永久形变的影响。

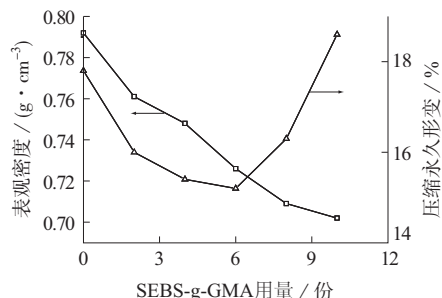


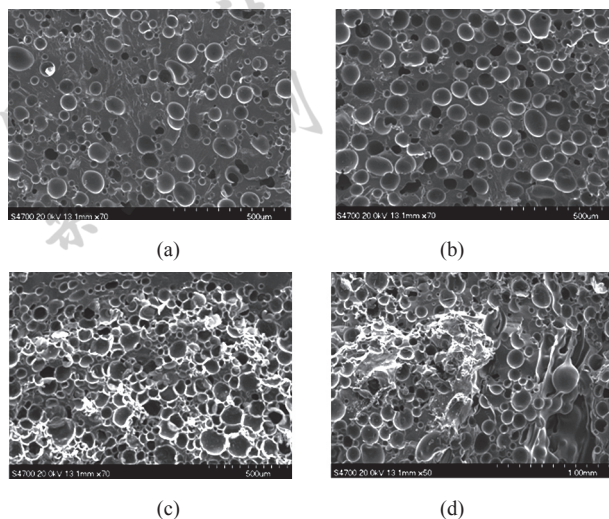
图4 SEBS-g-GMA 用量对制品表观密度和压缩永久形变的影响

由图 4 可知,当 SEBS-g-GMA 用量为 0~6 份时,随着接枝物用量的增加,表观密度和压缩永久形变不断下降,这是由于接枝物的加入提高基体的相容性,有助于泡孔尺寸均一和均匀分散;在 6~10 份范围内,出现了表观密度的大幅度下降和压缩永

久变形的上升,此时大量的接枝物包覆在基体内,分散不均,致使体系温度不均匀,发泡效果欠佳,导致压缩永久变形上升,由于接枝密度小,所以此时表观密度仍持续下降。综合比较,在接枝物份数为 6 份时,增容效果最佳。

2.4 注射压力对 TPEE 微发泡制品性能的影响

在注射成型过程中,注射压力的主要作用是帮助熔体克服流动阻力并对其产生压实作用。若注射压力过低,熔体无法克服流动阻力,不能充满模腔。若注射压力过大,又会产生压力波动,导致涨模溢料等现象^[8]。因此,选择合适的注射压力对控制发泡制品的性能极为重要,由于基体流动性好,流长比大,注射压力易选择在 50~100 MPa 之间。选注射压力分别为 45,60,75,90 MPa 进行注射。图 5 为注射压力对发泡制品微观形貌的影响。



注射压力: a—45 MPa; b—60 MPa; c—75 MPa; d—90 MPa

图5 注射压力对发泡制品微观形貌的影响

当注射压力较低时,充模时间长,形成气泡时间长,形成气泡大、数量少,整体分布不均匀;提高注射压力至 60 MPa 时,气泡形成的数量较多,大小均一,分布均匀,此时发泡制品微观结构好;继续提高注射压力以缩短充模时间,气泡形成时间短,产生的气泡大小不均,由于此时内部压力较大,往往会造成体系受力不稳定,产生气泡合并或塌陷现象,破坏了发泡制品的微观结构。

3 结论

(1) 基体 TPEE 在高温下熔体强度低,发泡制品易发生泡孔破裂,采用复合发泡母粒(主料配比为:AC/NaHCO₃/柠檬酸=2/1/1)作为发泡剂,最优添加份数为 1.5 份。

(2) 聚合物熔体中,分散在熔体中的气体不易形

成大量的气泡核,因此,使用 ZnO 不仅能形成气泡核还能促进 AC 的活化分解,使发泡体系的发泡温度下降。当 ZnO 添加份数为 1 份时,发泡制品微观形态最优。

(3)SEBS-g-GMA 既具有可塑性,又具有高弹性,可用于基体的增容改性。接枝后带有活性基团,易于基体发生反应。当接枝物为 6 份时,对发泡体系的相容效果最好。

(4)注塑发泡过程中,注射压力的影响很大,其主要作用是帮助熔体克服流动阻力并对其产生压实作用。注射压力决定充模时间,从而决定气泡形成时间。当注射压力为 60 MPa 附近时,气泡形成的数量较多,大小均一,分布均匀,此时发泡制品微观结构好。

参考文献

- [1] 冯刚,苑会林. 高速铁路用热塑性聚酯弹性体发泡材料挤出成型工艺[J]. 塑料工业,2010,38(5):76-81.
- Feng Gang, Yuan Huilin. The extrusion molding process of thermoplastic foaming polyester elastomer for high-speed rail uses [J]. China Plastics Industry, 2010, 38(5): 76-81.
- [2] 王小兰,张师军,张筱,等. GMA 接枝 SEBS 及其对 PA6 的改性及增容[J]. 合成树脂及塑料,2003,20(4):51-55.
- Wang Xiaolan, Zhang Shijun, Zhang Xiao, et al. The modification and compatibilization of PA6 through GMA grafted SEBS [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2003, 20(4): 51-55.
- [3] 杨楠,史春敏,杨秉新. 热塑性聚酯弹性体减振材料注塑发泡研究[J]. 塑料工业,2012,40(1):44-47.

Yang Nan, Shi Chunmin, Yang Bingxin. Study on injection foaming

Fraenkische 拟将扩大北美塑料管道业务

德国大型塑料管道生产商 Fraenkische 不久前宣布,公司将投资 500 万美元,用以扩大其美国南卡罗来纳州子公司塑料管道生产规模,以便占据更多的北美市场份额。

据悉,此次资金投入主要用于厂房面积扩建。Fraenkische 称,公司北美“大本营”Anderson 工厂占地面积将新增 20 000 平方英尺。

Fraenkische 北美区域事业部经理 Claire Overton-Greer 说道:“待新建厂房竣工后,我们就有足够的空间来存放生产设备。此后,公司还将陆续引进一些先进的生产设施(如热成型机、挤出生产线以及组装台等),用以扩大工厂产能。”

Fraenkische 在发表的一份声明中指出,Anderson 建立于 2003 年,是公司海外首个塑料管道生产基地,主要负责生产塑料波纹管及汽车塑料配件。

(工程塑料网)

年产 5 万 t 可降解塑料项目落户海南

中国石油天然气集团拟在海南省建设首个 5 万 t/a 可降解塑料项目。

of thermoplastic polyester elastomer used as damping materials[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(1): 44-47.

- [3] 李鑫,苑会林,刘长维,等. 热塑性聚酯弹性体 TPEE 挤出发泡研究[J]. 塑料工业,2011,39(5):104-109.
- Li Xin, Yuan Huilin, Liu Changwei, et al. Research on extrusion foaming of TPEE [J]. China Plastics Industry, 2011, 39 (5): 104-109.
- [4] 吴舜英,徐敬一. 泡沫塑料成型[M]. 北京:化学工业出版社,1992.
- Wu Shunying, Xu Jingyi. Foam molding [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1992.
- [5] 王姗姗,陈新,范浩军,等. 人造革低温发泡方法研究[J]. 皮革科学与工程,2011,21(2):23-27.
- Wang Shanshan, Chen Xin, Fan Haojun, et al. Study on the low temperature foaming method for PVC artificial leather manufacture [J]. Leather Science and Engineering, 2011, 21 (2): 23-27.
- [6] 王小兰,张师军,张筱,等. GMA 接枝 SEBS 及其对 PA6 的改性及增容[J]. 合成树脂及塑料,2003,20(4):51-55.
- Wang Xiaolan, Zhang Shijun, Zhang Wei. The modification and compatibilization of PA6 through GMA grafted SEBS [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2003, 20(4): 51-55.
- [7] 王加龙. 热塑性塑料注射生产技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- Wang Jialong. The production technology of thermoplastic plastic injection [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [8] Horgen M A, Plaquemine C B. Processing and curing aspects of chlorinated polyethylene[J]. Kautschuk Gummi Kunstst, 1992, 45(3):218.

广东上九生物降解塑料有限公司是从事研究、生产和销售生物基树脂及其产品的专业公司。该项目主要以淀粉为原料,年需淀粉约 3 万 t,项目拟采用广东上九生物降解塑料有限公司的技术。

该项目的落户,既可从环境上减轻二氧化碳的集中排放,又可替代有污染的不可降解塑料,延伸更合理、高效的产业链,使副产的废气得以利用,提高经济效益和社会效益,促进海南生态省建设。

(工程塑料网)

ABS 全球需求有望年增 7%

据《欧洲橡胶杂志》报道,不久前,透明度市场研究咨询公司发布的市场报告表明,到 2018 年,全球 ABS 需求量市值将增至 261 亿美元,年均复合增长率为 7%。

据预计,我国仍是 ABS 的最大消费市场。到 2018 年,该市场会占全球总需求量的 61% 左右。该咨询公司认为,在家电应用领域,ABS 的需求被其它热塑性塑料所取代,影响了 ABS 在该领域的应用。未来 6 年,ABS 在汽车和消费品领域的用量会快速增长。

(工程塑料网)