

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.07.008

运动鞋中底用高弹性聚丙烯发泡材料的研制^{*}

李伟光

(福建省二轻工业研究所,福州 350028)

摘要:以共聚聚丙烯(PP)树脂为主要原料,通过热塑性弹性体、多官能团助剂改性,获得可模压交联发泡PP材料。以带极性基团的改性烯烃类树脂提高粘接性能;通过调节聚烯烃弹性体、发泡剂、交联剂用量制得不同发泡倍率和力学性能的PP发泡材料,工业化生产出适合运动鞋中底的高弹性发泡材料。

关键词:聚丙烯;发泡;高弹性;运动鞋中底

中图分类号: TQ328 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)07-0034-04

Development of High Elastic PP for Sports Shoes Middle Sole

Li Weiguang

(The Second Light Industry Institute of Fujian, Fuzhou 350028, China)

Abstract : Crosslinked and mould pressing foamed polypropylene(PP) was obtained by using PP copolymer modified by thermoplastic elastomer and multi-functional assistant. Modified alkene with polar groups was adopted to improve the adhesive performance. PP foamed materials with different expansion ratios and mechanicals were manufactured through adjusting the contents of polyolefin elastomer, foaming agent and crosslinking agent, and high elastic PP foams for sports shoes middle sole were industrially produced.

Keywords : polypropylene ; foaming ; high elastic ; sports shoes middle sole

聚丙烯(PP)工业化生产始于1957年,由于原料来源丰富、价格便宜、易于加工成型,PP用途非常广泛,可应用于制造纤维及一般非发泡工业制品和挤出微发泡制品。

随着包装、运输、汽车、保温、建筑等行业对泡沫塑料需求的增加,泡沫塑料的生产已成为重要的工业行业。常见的泡沫塑料材料主要包括聚氨酯(PUR)、聚苯乙烯(PS)、聚烯烃,其中PS发泡制品难降解、回收困难,是世界公认的“白色污染”,联合国环保组织于2005年宣布在全世界范围内停止它的生产和使用;而以PUR为材料的发泡塑料,由于在发泡过程中会产生有毒的聚异氰酸酯残留物,且不能回收,也限制了它的发展^[1]。相对而言,聚烯烃,尤其是聚丙烯(PP)发泡塑料具有许多优点,如优良的耐热性,常温下较高的韧性、力学强度,优良的耐微波性、可降解性,较低的加工成本等,引起了人们的高度重视。在美国、日本、德国、意大利等世界发达国家得到了一定发展。其中美国、意大利、德国PP发泡材料的生产已经实现了工业化,欧盟已将此材料制成的食品包装容器授予绿色产品标志;澳大利亚专门生产以PP加木素的低发泡板,作为建筑

模板,用于悉尼奥运会体育场馆建设^[2]。

笔者以部分特定牌号PP,通过热塑性弹性体、多官能团助剂改性,获可模压交联发泡PP材料,可用于生产运动鞋中底,经工业化生产,商品投放市场后收到较好的社会、经济效益。

1 实验部分

1.1 主要原材料

共聚PP:EP300M,中海壳牌石油化工有限公司;

特殊丙烯弹性体(SPE):VM3000,美国Exxon Mobil公司;

聚烯烃弹性体(POE):ENGAGE8003,美国Dow Chemical公司;

二元乙丙橡胶(EPM):VISTALON722,美国Exxon Mobil公司;

过氧化二异丙苯(DCP):市售;

三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA):

^{*} 2008年福建省企业技术创新专项资金补助项目、2011年国家四部委重点新产品、2012年获福建省优秀新产品二等奖

联系人:李伟光,高级工程师,主要从事高分子材料研究

收稿日期:2013-05-05

江苏天鹏化工有限公司;

偶氮二甲酰胺 (AC): AK8, AC913, 东莞荣和化工有限公司;

滑石粉: 7A1250, 清远市鑫鑫化工有限公司;

增粘树脂: 市售;

硬脂酸钙 (CaSt): 工业级, 泉州斯达纳米科技发展有限公司;

工业级活性氧化锌 (ZnO): 泉州斯达纳米科技发展有限公司;

TiO₂: 市售。

1.2 仪器及设备

微电脑拉力试验机: HY-949MB 型, 恒宇仪器有限公司;

高速搅拌机: SHR-200A 型, 北京塑料机械厂;

双螺杆挤出机: SDJ-65A\150 型, 南京诚盟机械有限公司;

密炼机: 75 L, 台湾利拿机械厂;

开炼机: 双滚轮, 台湾亿宗机械厂;

造粒机: SJ65 型, 产量 4000 kg/h, 泉州新华机械厂;

发泡模压机: 台湾钜钢机械公司;

后加热稳定烘箱: 双层型, 2 m 长, 台湾曼邦机械公司。

1.3 试样制备

发泡材料的基本配方见表 1。

表 1 PP 发泡材料基本配方

份

原料	用量
PP+SPE	60
POE+EPM	40
滑石粉	20
增粘树脂	10
ZnO	1.5
TMPTMA	5
AC	2.8 ~ 4.0
DCP	0.8 ~ 1.2
CaSt	1
TiO ₂	2 ~ 3

(1) PP 微交联改性。

将 PP、SPE 与 TMPTMA 加入双螺杆挤出机固态反应制得微交联改性 PP 树脂。双螺杆挤出机 I ~ IV 区温度依次为 140, 180, 190, 210℃, 机头温度 220℃, 口模温度 210℃。

(2) 制备可发泡颗粒。

将改性 PP 与其它配方组成物共混后经密炼机、开炼机、造粒机加工成可发泡颗粒。工艺条件: 密炼机内物料温度 150℃; 开炼机薄通后再混合; 造粒

机温度 110℃ ~ 120℃。

(3) 发泡成型制品。

①将可发泡颗粒直接加入模压发泡机发泡片材, 模压温度 185℃。

②将可发泡颗粒加入发泡模压机成型后经后加热定型装置成型发泡运动鞋中底, 模压温度 185℃, 后加热定型工艺为 120℃下定型 280 s。

1.4 性能测试

拉伸强度、断裂伸长率按 GB/T 528-2009 测试。

2 结果与讨论

2.1 基体树脂及改性材料的选择

PP 发泡研究中普遍存在的问题是 PP 为结晶性聚合物, 结晶度较高, 在温度到达熔融温度后, 其熔体黏度迅速下降, 使发泡过程中产生的气体很难保持住, 通常采用选择高熔体强度 PP、PP 部分交联、PP 共混改性、PP 与无机材料复合 4 种方法来解决。高熔体强度 PP 来源少、价格高, 在无法采用高熔体强度 PP 进行发泡的情况下, 应选用改进型 (如接枝共聚、嵌段共聚等) PP 进行生产。

等规 PP 熔点达 175℃左右, 采用共聚、嵌段等改性后, 熔点可降至 135℃左右, 较接近鞋材生产工艺, 可防止加工温度太高。同时将熔融温度范围由 4℃左右提高至 10 ~ 20℃, 适度提高了生产工艺的可误差性, 有利于抑制交联过程产生的叔碳氢原子产生过氧化物降解反应 (β 氢效应) 使发泡过程容易实现。

SPE Vm3000 具有良好的弹性, 加入发泡材料后可使发泡体细腻, 具有良好的肤触感。

稍后加入的 AC 发泡剂、DCP 交联剂易挥发, 引起失效, 应选用黏度较大的聚合物与 PP 树脂进行共混改性, 以提高 PP 树脂的熔体黏度、强度^[3]。弹性体材料都有一定的熔体黏度, 所以选用 POE 来改性。实际试验中, 未添加 POE 发泡的 PP 片材均不成片材、易成碎片, 添加后此现象消除, 也证明了 POE 对 PP 发泡过程改进的有效性。

2.2 改性助剂的选择

为提高 PP 树脂熔体黏度、强度, 如全采用高黏度聚合物改性会造成体系流动性欠佳的负面效果, 此时可采用部分小分子量助剂, 主要为具有三官能团助剂 TMPTMA, 其与 PP 树脂通过反应在体系内形成微交联, 也可部分提高 PP 树脂的熔体黏度, 同时可防止 PP 链侧 β 氢的降解倾向^[4], 防止发生 PP

树脂的链降解。图1为添加 TMPTMA 反应后 PP 树脂黏度变化情况。由图1可知,加入 TMPTMA 后 PP 树脂黏度有较大提高。

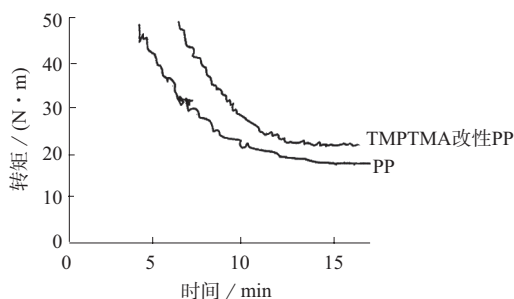


图1 为添加 TMPTMA 反应后 PP 树脂黏度变化情况

2.3 增粘树脂的选择

由于制鞋粘接过程多采用极性较强的 PUR 系列胶粘剂,由于 PP 发泡材料为非极性材料,需提高极性方可满足粘接需求。氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、乙烯丙烯酸共聚物(EAA)三种物质均内含极性和非极性界面,与发泡体材料和 PUR 粘接剂具有良好的互容性,三者均可作为提高极性的改性材料,经试验确定使用其中一种。表2示出增粘树脂用量对粘接效果的影响。从表2可知,在粘接强度测试的粘附破坏、界面破坏、材料破坏的三种结果中,基本达到材料破坏的最理想效果。用量在10份时,粘接效果较好。

表2 增粘树脂用量对粘接效果的影响

项目	增粘树脂用量 / 份		
	5	10	15
剥离强度 / (kg · cm ⁻¹)	2.8	3.1(材料破坏)	3.3(材料破坏)
硬度(阿斯卡 C)	40	39	37
拉伸强度 / MPa	1.58	1.43	1.26
回弹率 / %	42	42	42

2.4 POE 用量对发泡材料性能的影响

为了提高材料的力学性能,在配方中加入 POE,其用量对发泡材料拉伸强度和断裂伸长率的影响见表3。从表3可看出,随着 POE 用量的增加,发泡材料的拉伸强度和断裂伸长率都明显提高,说明 POE 不仅可以提高材料的强度也可增加材料的韧性。

表3 POE 用量对拉伸强度及断裂伸长率的影响

项目	POE 用量 / 份				
	0	10	20	30	40
拉伸强度 / MPa	2.0	2.1	2.3	2.3	2.4
断裂伸长率 / %	280	290	310	320	320

2.5 交联剂用量对发泡材料性能的影响

表4示出 DCP 交联剂用量对发泡材料力学性

能的影响。从表4可以看出,随着 DCP 交联剂用量的增加,交联作用能使材料拉伸强度得到提高,但会损失部分伸长率。经试验确定,DCP 交联剂的用量控制在0.8~1.2份为宜。

表4 DCP 交联剂用量对发泡材料力学性能的影响

项目	DCP 交联剂用量 / 份			
	0.6	0.8	1.0	1.2
拉伸强度 / MPa	2.6	2.8	3.1	2.9
断裂伸长率 / %	380	335	310	170

2.6 发泡剂用量对发泡材料性能的影响

表5示出 AC 发泡剂用量对发泡材料物理力学性能的影响。从表5可以看出,随着 AC 发泡剂用量的增大,材料的密度、拉伸强度和伸长率呈下降趋势。

表5 AC 发泡剂用量对发泡材料物理力学性能的影响

项目	AC 发泡剂用量 / 份			
	2.5	3.0	3.5	4.0
密度 / (g · cm ⁻³)	0.24	0.22	0.17	0.15
拉伸强度 / MPa	2.5	2.3	2.1	1.8
断裂伸长率 / %	310	280	260	210

3 结论

以部分特定牌号 PP,经三官能团助剂微交联改性,再辅以部分热塑性弹性体,使 PP 模压发泡得以实施,PP 发泡材料的工业化生产得以实现。工业化生产出适合运动鞋中底的高弹性发泡材料,突破不采用高熔体强度 PP 树脂无法生产高发泡 PP 材料的技术瓶颈,该技术可延伸至包装材料、体育、安防防撞材料等其它领域^[5]。采用该技术生产的发泡片材因发泡体细腻、柔软、肤触感好,产品投放市场后,反应良好,已进入欧、美、东南亚等市场,美国已将其应用于康复医疗用途,作为残障护理用品,预计随着该项技术的普及应用,PP 发泡材料会得到更广泛的应用。

参考文献

- [1] 陈佰全,戴文利,汤红霞.聚丙烯发泡材料的研究进展[J].塑料制造,2006(12):55-58.
Chen Baiqun, Dai Wenli, Tang Hongxia. Research progress of PP foamed materials[J]. Plastics Manufacture, 2006(12):55-58.
- [2] 宋国君,谷正,杨淑静,等.发泡高熔体强度聚丙烯研究进展[J].塑料,2007,36(1):81-85,21.
Song Guojun, Fu Zheng, Yang Shujing, et al. Foamed high melt strength PP[J]. Plastics, 2007, 36(1):81-85, 21.
- [3] 张平,周南桥,卜宪华.聚丙烯发泡成型的改性方法及发展概况[J].塑料,2006,35(3):34-39.
Zhang Ping, Zhou Nanqiao, Bu xianhua. Modifying methods and development situation of polypropylene foaming[J]. Plastics, 2006,

35(3):34-39.

[4] 张旭峰,王澜.发泡聚丙烯材料的研究进展[J].广东塑料,2005(8):53-56.

Zhang Xufeng, Wang Lan. Research progress of foamed polypropylene[J]. Guangdong Plastics, 2005(8):53-56.

[5] 刘本刚,张玉霞,王向东,等.聚丙烯发泡材料的应用及研究进展[J].塑料制造,2006(8):82-86.

Liu Bengang, Zhang Yuxia, Wang Xiangdong, et al. Application and progress of polypropylene foamed material[J]. Plastics Manufacture, 2006(8):82-86.

欢迎订阅 2013 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

直接在杂志社订阅:通过邮局或银行汇款至《工程塑料应用》杂志社,汇款请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等 26 项国家、省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2013 年定价 15 元/期,全年 180 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获 6 项省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2013 年定价 15 元/期,全年 90 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2012 年底共 40 卷 278 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2012 年底共 21 卷 89 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款单位:山东济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编:250031 传真:(0531)85947355

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

银行汇款:

户 名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1986 ~ 1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~ 1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	168(两本)
2011	12	15	180	192(两本)
2012	12	15	180	180(单册)
2013	12	15	180	180(单册)
合计	248		1230(优惠)	1330(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号 ~ 1998	9	3	27	33
1998 ~ 2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	96
2012	6	15	90	90(单册)
2013	6	15	90	90(单册)
合计	95		630(优惠)	680(优惠)