

POE/MMT 复合发泡材料的研究

戚嵘嵘 毛亚鹏 张久礼

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要 采用模压化学发泡法制备了新型(乙烯/辛烯)共聚物(POE)/蒙脱土(MMT)复合发泡材料,研究了 MMT 含量、偶联剂和增容剂种类等对 POE/MMT 复合发泡材料泡沫结构及性能的影响。结果表明,加入适当 MMT 和偶联剂能有效提高材料的物理、力学性能。

关键词 (乙烯/辛烯)共聚物 蒙脱土 发泡

(乙烯/辛烯)共聚物(POE)是一种用茂金属催化剂合成的新型热塑性弹性体,由于其分子链结构的特殊性,相对于其它弹性体而言,具有优异的耐候性、透明度和可塑性,以及质量轻、相对价格较低等优点,应用前景广阔;但其本身主要作为增韧改性剂应用于塑料和橡胶改性领域,如增韧聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚酰胺(PA)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚氨酯(PUR)、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)及与(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)、(乙烯/丙烯)共聚物(E/P)等,其它方面的应用及研究则较少。

泡沫塑料在工业和日常生活中的应用非常广泛,可用于绝热、绝缘、结构、减振、漂浮、隔音、过滤介质、包装、气垫、室内装饰材料等,常见的泡沫塑料种类主要有 PUR、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、PP、PE、(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)、EPDM 等,相对于 E/VAC、EPDM、E/P 等弹性体,POE 热塑性弹性体有着优异的综合性能。目前国内外对于 POE 泡沫塑料的开发基本上处于刚刚起步阶段,只有少量的文献^[1-3]报道,因此对 POE 泡沫塑料的研究有着深远的意义。

笔者已成功地制备了软质 POE 泡沫塑料,该泡沫塑料柔软,但刚性不足,为了进一步提高其性能,可采用蒙脱土(MMT)与 POE 复合。由于具有层状结构的 MMT 是目前最有商业价值和实际应用前景的理想天然矿物^[4]。近年来以聚合物基体和 MMT 为无机插层主体制备的复合材料发展迅速,这是因为其具有比常规聚合物/无机填料复合材料更为优异的性能,如优异的力学、热学性能和气体阻隔性能,因而备受各国材料科学家的关注。

笔者主要研究了添加 MMT 对 POE 泡沫塑料力学性能及耐热性能的影响。但无机 MMT 与 POE 的相容性较差(这是制备性能优异发泡材料的难点),

很多文献^[5-8]都提到马来酸酐接枝 POE(POE-g-MAH)能与 MMT 发生反应,从而可以改善其在基体中的分散和相容效果。为了制备性能优异的 POE/MMT 复合发泡材料,笔者详细研究了不同增容剂 E/VAC、POE-g-MAH 及硅烷偶联剂等对材料发泡过程、泡孔结构及性能的影响,从而成功制备出 POE/MMT 复合发泡材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

POE: 8100, 熔体流动速率(MFR)为 1.0 g/10 min, 美国 Dow 化学公司;

E/VAC: 1317, VA 含量为 22%, 韩国韩华公司;

POE-g-MAH: 1801, 美国埃克森美孚公司;

硅烷偶联剂: KH-560, 上海耀华化工厂;

过氧化二异丙苯(DCP): 上海富蔗化工有限公司;

偶氮二甲酰胺(AC): AZ-H, 上海杰余工贸有限公司;

硬脂酸锌(ZnSt₂): 上海元吉化工公司;

MMT: 浙江华特粘土有限公司。

1.2 仪器及设备

热重(TG)分析仪: TGA 7 型, 美国 Perkin-Elmer 公司;

无转子发泡流变(MDR)仪: UR-2030 型, 台湾省优肯科技股份有限公司;

双辊炼塑机: S(X)K-160A 型, 上海橡胶机械厂;

平板硫化机: XLB-D 型, 上海第一橡胶机械厂;

电子拉力机: Instron 4465 型, 美国 Instron 公司;

扫描电子显微镜(SEM): S22150 型, 日本日立

公司;
弹性机: JTX -0.5 型, 江都市精艺试验机械有
限公司;
硬度计: 邵氏 C 型, 市售;
模具: 自制。

1.3 试样制备

将一定量的 POE 在 60 ~70℃下进行包辊塑化
后,按配方加入二氧化钛、氧化锌、硬脂酸、ZnSt₂、
MMT 和增容剂等,最后加入交联剂 DCP 及发泡剂
AC,混炼 10 min,混合均匀后出厚片,并按模具形状
进行裁片。将称量好的物料装模,在 190℃、10 MPa
下模压发泡 20 min,冷却定型,在室温下放置 24 h,
裁样后进行各种性能测试。其主要工艺流程如图 1
所示。

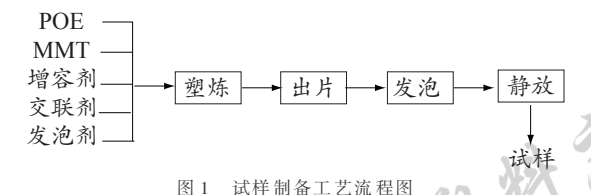


图 1 试样制备工艺流程图

1.4 性能测试

- (1) TG 分析
试样在氮气保护下,用 TG 分析仪进行 TG 分
析,温度从室温到 400℃或 800℃,升温速率为
20℃/min。
- (2) 物理、力学性能测试
密度按 GB/T 533 - 1991 测试,泡沫体未除去表
皮;
硬度按 GB 4493 - 1984 测试,为邵氏 C 硬度;
回弹性按 ASTM D 2632 - 01 测试;
拉伸强度按 ASTM D 638 - 91 测试;
断裂伸长率按 ASTM D 638 - 91 测试;
剥离撕裂强度按 ASTM D 3574 - 05 测试;
直角撕裂强度按 ASTM D 624 - 00 测试。

(3) SEM 观察

将不同配方的发泡试样液氮冷冻后,用刀片快
速裁切制得断面,将断面表面喷金处理后用 SEM 观
察其形态结构并拍照。

2 结果与讨论

2.1 MMT 用量对 POE/MMT 复合发泡材料力学性
能的影响

许多研究^[9-12]表明,由于 MMT 特殊的结构特
点,其含量一般为 3% ~5% 即可使复合发泡材料的
物理、力学性能有很大提高,由于泡沫材料的特殊

性,MMT 的加入会影响到复合发泡材料的制备。表
1 列出不同 MMT 用量的 POE/MMT 复合发泡材料
配方。

表 1 不同 MMT 用量的 POE/MMT 复合发泡材料配方 质量份

试样编号	POE	MMT	DCP	AC	ZnSt ₂
M0	100	0	2	5	1.5
M1	100	1	2	5	1.5
M2	100	3	2	5	1.5
M3	100	5	2	5	1.5
M4	100	7	2	5	1.5
M5	100	9	2	5	1.5

表 2 给出 MMT 用量对 POE/MMT 复合发泡材
料性能的影响。从表 2 可以看出,随 MMT 含量的增
加,POE/MMT 复合发泡材料的密度增大,这与 N.
P. Hoai^[13] 和 X. Han^[14] 等的研究结果一致,主要是
由于 MMT 含量的增加使体系的粘度增加,虽然
MMT 含量的增加也使泡孔核增加,但是由于粘度的
增加阻碍了泡孔的生长,从而使得在相同时间内生
成的泡沫材料密度增大。实验中还发现由于 MMT
层状结构和阻隔性的特点,发泡剂分解出的气体容
易顺着 MMT 的排列方向流动,从而使所制备的
POE/MMT 复合发泡材料容易出现分层现象,这主
要是 MMT 本身的层状结构、加之与 POE 的相容性
不好,以及对气体的阻隔作用所生成的隔离层所致。
实验表明,当 MMT 的用量大于 7 份时,所制备的
POE/MMT 复合发泡材料就有分层现象,很难制备
表面平整的复合发泡材料。随着材料密度的增加,
POE/MMT 复合发泡材料的物理、力学性能也有不
同程度的提高,这是由于复合发泡材料的性能通常
由其密度所决定,密度越大,强度越高。

表 2 MMT 用量对 POE/MMT 复合发泡材料性能的影响

试样 编号	密度 / g · cm ⁻³	硬 度	弹性 / %	断裂伸长 率 /%	拉伸强度 / MPa	直角撕裂强 度 /N · mm ⁻¹
M0	0.1708	39	47	220.53	1.720	7.13
M1	0.1905	46	50	260.93	2.145	9.45
M2	0.2065	48	53	274.27	2.243	10.18
M3	0.2664	51	55	281.30	2.598	10.56
M4	0.3210	56	57	309.30	2.683	11.23
M5	0.3618	61	58	390.60	3.412	11.49

2.2 MMT 用量对 POE/MMT 复合发泡材料热性能
的影响

通常认为^[15] 聚合物/粘土复合材料的热稳定性
比原聚合物材料会有显著的提高,且随着 MMT 片
层长度和含量的增加而提高。为此采用 TG 分析对
POE/MMT 复合发泡材料的热性能进行了研究,考
察了复合发泡材料在逐步升温过程中的质量损失情

况,结果如图2所示。

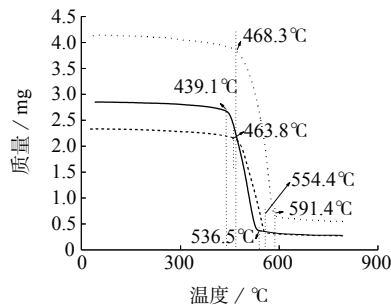


图2 不同 MMT 含量的 POE/MMT 复合发泡材料的 TG 曲线

由图2可以看出,纯 POE 发泡材料的分解温度为 431.9 ~536.5℃,添加 3 份 MMT 后,复合发泡材料的起始分解温度变为 463.8℃左右,起始分解明显延迟,分解温度范围为 463.8 ~554.4℃;当添加 7 份 MMT 时,其起始分解温度为 468.3℃,比添加 3 份 MMT 时又微有提高,其分解温度范围为 468.3 ~ 591.4℃,这表明 MMT 的加入使复合发泡材料的起始分解温度明显提高,改善了复合发泡材料的热稳定性能。这是由于 MMT 材料特殊结构所表现的良好阻隔性减缓了外界氧气等气体进入基体,同时也降低了材料在降解过程中低分子降解产物向外界扩散的速度,而且分子链段被限制在粘土片层之间,使其热运动受到了限制。

2.3 MMT 用量对 POE/MMT 复合发泡材料泡孔结构的影响

图3为不同 MMT 含量的 POE/MMT 复合发泡材料的 SEM 照片。从图3可知,所有复合发泡材料均为闭孔结构。比较图3a和图3b可以看出,没有添加 MMT 的复合发泡材料的泡孔大小不均匀;而添加 1 份 MMT 后,泡孔核增多,泡孔较小,且泡孔的均匀性有所提高,但是由于 MMT 具有较优异的隔热性和阻气性,且 MMT 本身与 POE 基体的相容性不好,所以随 MMT 用量的增加(见图3c和图3d),泡孔出现一些合并现象,导致泡孔的均匀性变差,因此可通过添加一些增容剂或偶联剂对 MMT 和 POE 进行改性,以期获得性能优异的复合发泡材料。

2.4 增容剂及偶联剂对 POE/MMT 复合发泡材料性能的影响

由于 POE 为非极性物质,而 MMT 是极性的无机填料,且 MMT 具有特殊的片层结构,因此可利用添加增容剂 E/VAC、POE-g-MAH 及硅烷偶联剂 KH-560 的方法制得性能优异的 POE/MMT 复合发泡

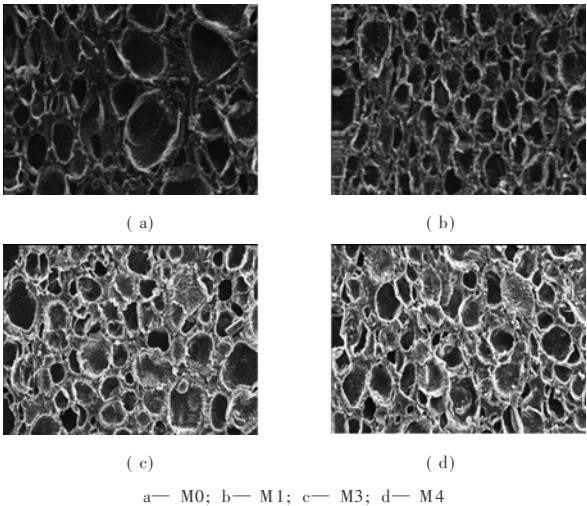


图3 不同 MMT 含量的 POE/MMT 复合发泡材料的 SEM 照片

表3 各种 POE/MMT 复合发泡材料的配方

配方号	POE	MMT	DCP	ZnSi ₂	E/VAC	POE-g-MAH	KH-560
X1	100	0	2	1.5	0	0	0
X2	100	3	2	1.5	0	0	0
X3	100	3	2	1.5	5	0	0
X4	100	3	2	1.5	0	5	0
X5	100	3	2	1.5	0	5	0.1
X6	100	3	2	1.5	5	5	0
X7	100	3	2	1.5	5	5	0.1
X8	100	3	2	1.5	5	0	0.1

图4给出了不同配方 POE/MMT 复合发泡材料的拉伸强度与密度的关系曲线。由图4可知,相对于纯 POE 发泡材料(配方 X1)而言,直接添加 3 份 MMT 的 X2 配方,在相同的密度下并不能使材料的拉伸强度有很大的改善,而添加 POE-g-MAH(配方 X4)和 E/VAC(配方 X3)的复合发泡材料的拉伸强度有了明显的提高。从图4还可以看出,当复合发泡材料中增容剂用量相同时,加入 POE-g-MAH 比加入 E/VAC 有更高的拉伸强度,说明 POE-g-MAH

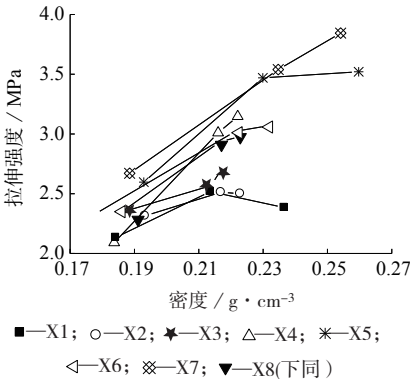


图4 不同配方的 POE/MMT 复合发泡材料密度与拉伸强度的关系曲线

的增容作用更明显;同时加入 POE-g-MAH 和 E/VAC(配方 X6)的复合发泡材料的拉伸强度也有明显的提高,但没有单独加入 POE-g-MAH(配方 X5)时好;X5 配方材料的拉伸强度比 X8 配方要好;采用加入 POE-g-MAH、E/VAC 和 KH-560 的 X7 配方所制的复合发泡材料的拉伸强度又得到进一步提高。由上述结果可知,增容剂 POE-g-MAH 及硅烷偶联剂 KH-560 对改善复合发泡材料的拉伸强度更有效。

图 5~图 7 示出增容剂 POE-g-MAH、E/VAC 和偶联剂 KH-560 对复合发泡材料其它力学性能的影响。由图 5~图 7 可以看出,与纯 POE 泡沫塑料相比,在密度相近的情况下,添加 3 份 MMT 并未使材料的断裂伸长率、直角和剥离撕裂强度有明显改变,这可能是由于 MMT 与 POE 的相容性不好、MMT

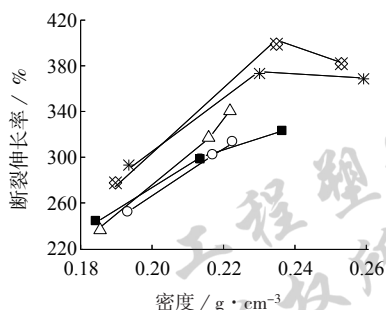


图 5 不同配方的 POE/MMT 复合发泡材料密度与断裂伸长率的关系曲线

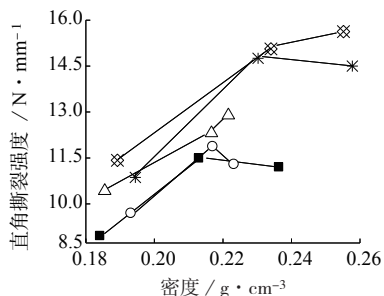


图 6 不同配方的 POE/MMT 复合发泡材料的密度与直角撕裂强度的关系曲线

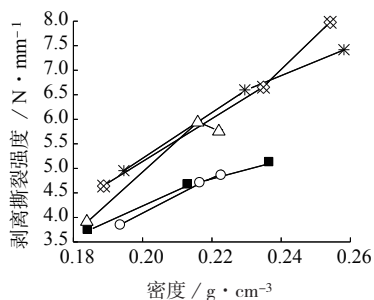


图 7 不同配方的 POE/MMT 复合发泡材料密度与剥离撕裂强度的关系曲线

在 POE 中的分散不均匀所致,而采用配方 X3 和配方 X4 后,POE/MMT 复合发泡材料的其它力学性能均有所提高,并且发现 POE-g-MAH 的效果更佳,这可能是由于极性增容剂的加入改善了 POE 和 MMT 之间的界面,使 MMT 能够比较均匀地分散在 POE 中,同时也使 POE 与 MMT 之间的界面粘结增强,从而使性能有所提高。由图 5~图 7 还可以看出,采用 X5 和 X7 配方时,复合发泡材料的性能有明显提高,可见添加少量的 KH-560 对复合发泡材料的性能有很大提高,主要原因是 KH-560 能够改善 MMT 的表面性能,使表面含有易与聚合物相互作用的基团,促使 MMT 分散性变好,甚至可能形成特殊的插层或剥离结构。另有文献^[16]指出,由于 MMT 的存在使聚合物基体的结晶结构或结晶行为发生变化,从而使相应的复合材料的力学性能发生改变。

3 结语

通过研究表明,随 MMT 含量的增加,POE/MMT 复合发泡材料的密度增大,材料的物理、力学性能也随之有不同程度的提高。当 MMT 用量大于 7 份时,所制 POE/MMT 复合发泡材料出现分层现象。TG 分析发现,添加 MMT 后复合发泡材料的起始分解温度明显提高,改善了材料的热稳定性能。通过 SEM 观察泡孔结构发现,添加 1 份 MMT 后 POE/MMT 复合发泡材料的泡孔均匀性有所提高,泡孔核增多,泡孔的大小基本不变,均为闭孔结构,但随 MMT 含量的增加,泡孔出现合并现象,易导致泡孔不均匀;添加 5 份增容剂 POE-g-MAH 和 0.1 份偶联剂 KH-560 时能改善 MMT 在 POE 基体中的分散程度和相容性,从而有效提高材料的物理、力学性能。

参考文献

- [1] 沈友良,周晓安,胡萍. 低发泡 POE/AS/EVA 共混材料的研究[J]. 中国塑料,2002,16(5):41-43.
- [2] Chang Y W, Lee D, Bae S Y. Preparation of polyethylene-octene elastomer/clay nanocomposite and microcellular foam processed in supercritical carbon dioxide[J]. Polymer International, 2006, 55: 184-189.
- [3] Nayak N C, Tripathy D K. Rheological behavior of ethylene-octene copolymer vulcanizates: Effect of blowing agent and precipitated silica filler[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89: 1132-1138.
- [4] Zhu Zikang, Yang Yong, Yin Jie. Preparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyimide hybrid materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73(11): 2063-2068.

- [5] Kim D W, Park K W, Chowdhury S R, et al. Effect of compatibilizer and silane coupling agent on physical properties of ethylene vinyl acetate copolymer/ethylene-1-butene copolymer/clay nanocomposite foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102: 3259–3265.
- [6] Liao Hsintzu, Wu Chinsan. Preparation of poly(ethylene-octene) elastomer/clay/wood flour nanocomposites by a melting method[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2005, 290: 695–703.
- [7] Chandra R, Rustgi R. Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 1997, 56: 185–202.
- [8] Yu Zhongzhen, Ou Yuchun, Qi Zongneng, et al. Toughening of nylon 6 with a maleated core-shell impact modifier[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1998, 36: 1987–1994.
- [9] Vaia R A, Jandt K D, Kramer E J. Kinetics of polymer melt intercalation[J]. Macromolecules, 1995, 28: 8080–8085.
- [10] Chen Guangming, Liu Suhuai, Zhang Shufan, et al. Self-assembled in a polystyrene/montmorillonite nanocomposite[J]. Macromol Rapid Commun, 2000, 21: 746–749.
- [11] Bergman J S, Chen H, Giannelis E P, et al. Synthesis and characterization of polyolefin silicate nanocomposites: A catalyst intercalation and in situ polymerization approach[J]. Chemical Communications, 1999, 21: 2179–2180.
- [12] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. Fine structure of nylon-6-clay hybrid[J]. Journal of Polymer Science, Part B (Polymer Physics), 1994, 32(4): 625–630.
- [13] Hoai N P, Pralay M, Masami O. Foam processing and cellular structure of polypropylene/clay nanocomposites[J]. Polymer Engineering and Science, 2002, 42(9): 1907–1918.
- [14] Han Xiangmin, Zeng Changchun, Lee J L. Extrusion of polystyrene nanocomposite foams with supercritical CO₂[J]. Polymer Engineering and Science, 2003, 43(6): 1261–1275.
- [15] Liu Limin, Qi Zongneng, Zhu Xiaoguang. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71: 1133–1138.
- [16] Benedicte L, Myrism D. Poly(caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: Mechanical, thermal and rheological properties[J]. Polymer, 2002, 43(14): 4017–4023.

STUDY ON POE/MMT FOAMED COMPOSITES

Qi Rongrong, Mao Yapeng, Zhang Jiuli

(School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT POE/MMT foamed compounding materials were prepared by the method of compression molding. The effects of MMT content, various coupling agents and various compatibilizers on the properties of POE/MMT foamed composites were investigated in detail. The results showed that the addition of appropriate MMT and coupling agent could improve the properties of the foamed materials.

KEYWORDS POE, MMT, foaming

首条柔性热塑性增强塑料复合管设备问世

最近,我国自主研发的首条柔性热塑性增强塑料复合管(简称 RTP 管)生产技术与设备在广州研制成功,标志着我国 RTP 管生产技术迈进了国际先进行列,一举打破德国公司独家垄断国际市场的局面。

RTP 管是一种高压塑料复合管道,由三层构成,内外层为 PE80 以上的材料,中间层为增强材料。其中增强材料可以为聚酯纤维、芳纶纤维或钢丝等。由于 RTP 管实现了中大口径高压管材成卷包装运输和施工,每卷长度 200~2000 m 不等,相对于以前的 6~9 m 大口径管供货,不仅降低了运输费用,更重要的是使管与管之间的连接接头大大减少,可靠性大为提高,而施工的速度却提高了数十倍,运输和施工费用降低了约 70%,因此 RTP 管已经在很多国外石油输送及天然气输送领域中大量成功使用。在此之前,全世界只有德国一家公司能制造和生产出 RTP 生产设备。

广州励进新技术有限公司斥巨资、历时 3 年自主成功研制的 RTP 管生产设备,首创世界领先的 RTP 管一步法生产工艺,并可实现连续生产。避免了两步法的塑料内管重复开

收卷和卷盘运送过程;采用多种结构的先进化学纤维增强材料缠绕增强管材,使生产管材的工作压力提高到最大 15 MPa 以上。该设备在 RTP 结构设计、制带设备、四层缠绕技术、工艺控制软件等方面拥有自主知识产权。

有专家表示,RTP 管生产设备的成功研制,对提高我国管道用装备制造水平和经济效益,促进石油、天然气、自来水管道建设,促进绿色化学建材的发展和以高新技术开拓国际市场具有重要意义。

(中塑机)

连接塑料和金属材料的新型技术

德国弗劳恩霍夫研究所研究开发出新的激光技术,用来热连接塑料和金属材料。第一项技术是基于激光辐射透过塑料引入到连接区,该塑料必须有适当的透明度。接合处的强度可以通过表面处理来增强,如激光毛化的金属。另一项技术是激光诱导融合技术即 Liftec,可用于透明和半透明的塑料,采用激光辐射穿透由石英玻璃或蓝宝石制成的透明板和塑料部分。这部分的激光辐射由耐热材料吸收再转换成热量。该 Liftec 过程也可以用来连接陶瓷和塑料。

(Specialchem)