

改性 E/VAC 发泡材料的研究

刘翹楚 沈彦涵 戚嵘嵘 毛亚鹏 周持兴

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要 对(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)与改性剂 A 及相容剂 B 共混物的发泡材料进行研究。主要研究了 E/VAC 共混改性基体的组成及基体性能与相应发泡材料性能的关系。并研究了发泡剂和交联剂的不同配比对发泡材料性能的影响。

关键词 (乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物 改性 发泡 性能

(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)的发泡材料是以 E/VAC 树脂为基体而内部具有微孔的泡沫塑料。气相的存在使得 E/VAC 发泡材料具有密度低、比强度高、能吸收载荷、隔热、隔音等优点,以及良好的耐老化、耐化学腐蚀性能,因而被广泛用于座垫、发泡地板、救生材料和鞋材,近几年来得到很大的发展。但它的撕裂强度和剥离强度不够好,限制了其应用。比如一些知名的运动鞋材对这些性能的要求十分严格。因此,常常需要将 E/VAC 与树脂、橡胶共混进行发泡,以改进发泡材料的力学强度。常用的共混改性剂有低密度聚乙烯(LDPE)^[1,2]和(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)^[3]等。笔者采用了一种新型的聚合物 A 及相容剂 B 与 E/VAC 进行共混得到共混物,希望能使其发泡材料的力学强度得到一定的提高。由于是一种新型材料,因此何种组成的共混物能得到性能好的发泡材料仍是一个未知数,同时发泡剂、交联剂的用量对于该共混物的作用大小也不清楚。

笔者在一定的温度和压力下,用过氧化二异丙苯(DCP)引发共混体系交联,而发泡剂偶氮二甲酰胺(AC)在交联的同时进行分解,分解产生的气体均匀地填充在其中,形成均匀的密闭式气孔结构。最终制成密度小、质量轻、性能好的 E/VAC 交联发泡材料。

笔者首先考察了不同组成的共混物基体的性能,并将其与对应的发泡材料进行了对比,对于基体的选择具有一定的指导意义。还考察了不同 DCP、AC 用量对发泡材料各种性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

E/VAC: 2288, 美国杜邦公司;

改性剂 A: 美国 Dow 化学公司;

相容剂 B: 法国 Alfa 公司;

DCP: 上海富蔗化工有限公司;

AC: 分解温度 200℃, 发气量 240 mL/g, 上海杰余工贸有限公司;

ZnO、TiO₂: 上海元吉化工公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: TSE-35 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: HTB10X/1 型, 宁波海天塑料机械有限公司;

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;

扫描电子显微镜(SEM): S-2150 型, 日本 Hitachi 公司;

电子拉力机: Instron4465 型, 美国 Instron 公司。

1.3 试样制备

将 E/VAC、改性剂 A、相容剂 B、TiO₂、ZnO 按配方量加入高速搅拌机中混合均匀, 经双螺杆挤出机在 180℃ 挤出造粒。基体粒料经注射成型制成试样进行性能测试。

将双辊炼塑机预热至 80℃, 辊距调为 1 mm, 然后将基体粒料加入开炼, 包辊后依次加入发泡剂和交联剂, 混炼均匀后薄通 5 次, 出片并按模具形状进行裁片。将称量好的裁片装模, 在发泡温度为 170℃ 下热压发泡 720 s, 冷却定型, 在室温下放置 24 h, 裁成标准试样后进行性能测试。

1.4 测试方法

密度按 GB/T 6343-1995 测试;

拉伸性能按 ASTM D 638-1991 测试;

剥离强度按 ASTM D 3574-2003 测试。

2 结果与讨论

2.1 改性 E/VAC 基体的性能

由于使用了一种新型的弹性体作为改性剂 A, 虽然其力学强度大于 E/VAC, 但在共混后可能会因为相容性的问题而导致共混物的力学强度下降, 最终造成发泡材料的性能不好。因此对于基体的选择尤为重要, 笔者首先测定了不同组成的改性 E/VAC 基体的性能, 优选用于发泡的基体配比。基体配方及性能分别见表 1、表 2。

表 1 改性 E/VAC 基体配方

配方号	E/VAC	A	B	ZnO	TiO ₂
1 [#]	100	0	0	2	5
2 [#]	0	100	0	2	5
3 [#]	70	30	0	2	5
4 [#]	70	20	10	2	5
5 [#]	80	6.25	13.75	2	5
6 [#]	75	5	15	2	5
7 [#]	75	5	20	2	5

表 2 改性 E/VAC 基体性能

配方号	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	撕裂强度 /N · mm ⁻¹
1 [#]	13.645	138.050	41.50
2 [#]	20.950	623.833	53.17
3 [#]	13.013	170.800	40.14
4 [#]	12.425	167.700	36.11
5 [#]	12.200	164.475	36.50
6 [#]	11.805	152.900	33.71
7 [#]	11.773	145.025	37.90

由表 1、表 2 可以看出, 改性剂 A 的各项性能都远远超过纯 E/VAC, 当两者共混之后, 在拉伸强度与撕裂强度变化不大的情况下, 断裂伸长率得到了很大的提高, 可见改性剂 A 确实能提高 E/VAC 的力学性能。当然, 由于共混物基体中以 E/VAC 为主, 因此各项性能较接近纯 E/VAC 的性能。但是当加入相容剂 B 后, 相对于 E/VAC 与改性剂 A 的共混物, 其拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度反而降低, 特别是拉伸强度和断裂伸长率随相容剂 B 的用量增加而减小。原因在于两个方面, 一方面相容剂 B 的加入量有一个最佳值, 大于或小于这个值均会对此共混物的性能造成不良的影响, 表现为各项力学性能降低; 而另一方面由于相容剂 B 本身力学性能并不好, 过多的加入会使相容剂 B 对共混物的性能造成较大影响, 使共混物的性能更接近相容剂 B, 最终造成共混物性能的降低。从上面的结果可以看出, 要得到好的力学性能的共混物, 共混物中改性剂 A 的用量应比较多, 而相容剂 B 的用量应比较少。当然, 基体的性能并不一定决定发泡材料的性能, 也

可能由于相容性的问题, 会造成基体性能好的发泡后性能反而变差。因此, 考察了各基体发泡后的发泡材料的性能差异。

2.2 不同组成基体的发泡材料的性能

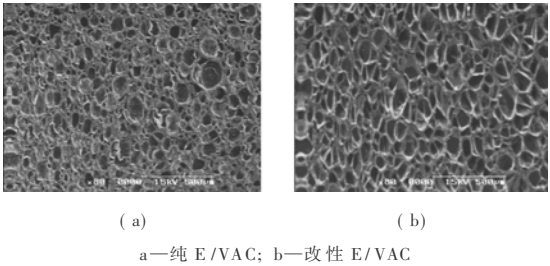
为了比较不同组成的基体对发泡的影响, 首先对不同配方的基体均采用了固定发泡剂 2.5 份与交联剂 1 份时进行发泡, 发泡材料性能见表 3。

表 3 不同基体的发泡材料的性能

基体 配方号	密度 / g · cm ⁻³	弹性 /%	邵氏 C 硬度	剥离强度 / N · mm ⁻¹
1 [#]	0.315	50.67	68.00	9.791
3 [#]	0.209	45.33	49.00	4.773
4 [#]	0.224	49.67	56.33	4.880
5 [#]	0.253	51.33	64.00	6.745
6 [#]	0.278	51.33	63.33	8.521
7 [#]	0.322	50.67	68.67	10.560

由表 3 可以看出, 在发泡剂与交联剂用量一定的情况下, 改性剂 A 用量多的共混物基体得到的发泡材料的密度较低。可见改性剂 A 的加入会使基体更加容易发泡。这是由于改性剂 A 的粘度很低, 其用量越大, 体系粘度越小, 发泡剂分解后产生的气体越容易在熔体中膨胀, 致使体系发泡越容易, 从而使发泡材料密度降低。

图 1 为纯 E/VAC 和改性 E/VAC 发泡材料断面的 SEM 照片。



由图 1 可以看出, 改性 E/VAC 发泡材料的泡孔比纯 E/VAC 发泡材料均匀, 而且相对泡壁要薄。而发泡材料的硬度和剥离强度与相应的密度有很大的关系, 表现为密度越大, 硬度和剥离强度越大。这是因为密度越大, 说明分解产生的气体越少, 发泡材料的硬度就越接近原始基体; 而此时发泡材料中空隙、缺陷也较少, 各种聚合物分子间链段结合得比较紧密, 强度更高, 因此剥离强度较大。而发泡材料的弹性主要与基体性质、发泡倍率及交联程度有关, 因此不一定随着密度的变化而变化。表现为密度为 0.22~0.32 g/cm³ 的发泡材料的弹性基本都在 51% 左右。但是不加相容剂 B 的 3[#] 基体发泡材料的弹性

较低(45%),可见单纯用E/VAC与改性剂A的共混物相容性较差,致使力学性能降低。

不同基体对发泡材料的密度有一定的影响,但不同基体势必也会影响到发泡材料的其它性能。为此,考察了用不同基体制得密度相近发泡材料的性能。经过调整配方,得到了不同基体的相近密度的发泡材料,性能如表4所示。

表 4 同密度下不同基体发泡材料的性能

基体 配方号	密度 0.23 g/cm ³		密度 0.32 g/cm ³		密度 0.35 g/cm ³	
	邵氏 C 硬度	剥离强度 / N · mm ⁻¹	邵氏 C 硬度	剥离强度 / N · mm ⁻¹	邵氏 C 硬度	剥离强度 / N · mm ⁻¹
1 [#]	60	5.385	69	10.020	72	10.240
4 [#]	61	6.262	70	11.773	73	12.012
5 [#]	60.67	4.295	70	9.620	72	10.013
6 [#]	56	6.388	68	11.480	69.67	12.560

从表4可以看到,改性剂A用量少的发泡材料硬度低,与基体的力学性能变化呈现同样的趋势。特别是改性剂A为5份、相容剂B为15份的6[#]基体,发泡后的硬度普遍比其它基体的小。而剥离强度方面,加了改性剂A之后会比纯E/VAC有所提高,但是改性剂A为6.25份、相容剂B为13.25份的5[#]基体发泡后的剥离强度均比其它基体发泡后的要低。原因在于此配比得到的并不是一个好的相容体系,导致发泡材料的缺陷较多,发泡不均匀,而使剥离强度降低。

2.3 DCP 用量对发泡材料性能的影响

DCP 是一种过氧化物,通过受热分解成自由基达到引发硫化交联的目的,广泛应用于各种发泡材料的交联。研究表明,DCP 用量对发泡材料的密度和性能影响较大^[4,5]。为了得到所需密度和性能的发泡材料,固定基体和发泡剂用量只改变DCP的用量,考察了DCP用量对发泡材料性能的影响。在实验的DCP用量范围内,均能够得到均匀发泡的材料,泡孔细密、表面光滑整洁、无明显缺陷,没有出现DCP用量过多致使发泡材料变脆、表面皲裂的现象,也没有因交联不足使泡孔破裂的现象。表5列出DCP用量对发泡材料性能的影响。

表 5 DCP 用量对发泡材料性能的影响

基体 配方号	AC/份	DCP/份	密度 / g · cm ⁻³	弹性 /%	邵氏 C 硬度	剥离强度 / N · mm ⁻¹
4 [#]	2	0.8	0.266	44	64	8.568
	2	1	0.274	45	65	8.640
	2	1.2	0.351	43	73	10.351
	2	1.4	0.387	43	75	12.370
6 [#]	2.5	0.8	0.223	46.00	56.00	6.388
	2.5	1	0.278	51.33	63.33	8.521
	2.5	1.2	0.317	47.00	69.00	9.520

从表5可以看出,随着DCP用量的增加,发泡材料的密度逐渐变大。这是由于DCP用量的增加使体系的交联度提高,从而增加了熔融体系的粘度,导致发泡更加困难,且产生的气泡不易增长变大。而随着密度的增大,发泡材料的硬度和剥离强度也随之增大,这与前面的结论是一致的。由于交联剂用量过多或过少都会对发泡材料的弹性造成不良影响,因此无论是4[#]基体还是6[#]基体的发泡材料,其弹性都随着DCP用量的增加而呈现先增大后减小的现象。而在同密度水平下,4[#]基体发泡后的硬度大于6[#]基体,剥离强度相当,这也与前面得到的结论一致。

2.4 AC 用量对发泡材料性能的影响

发泡剂AC发气量大,价格便宜,分解时主要产生氮气,无毒、无臭、无污染,适用于PE、E/VAC、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)等树脂的常压、加压发泡,是广泛使用的化学发泡剂。发泡剂的用量是控制发泡材料性能的主要因素,直接影响到材料的发泡倍率,对发泡材料的物理力学性能有很大的影响。当发泡剂过量时,发泡材料内部会形成较多较大的气孔,发泡材料的拉伸强度、撕裂强度、剥离强度、弹性和粘合性都会变差,甚至有可能造成气泡胀裂而使发泡不成功的结果;当发泡剂用量过少时,基体发泡不正常,明显可见发泡不足,对基体的性能并不会有所改进^[6]。表6列出AC用量对发泡材料性能的影响。

表 6 AC 用量对发泡材料性能的影响

基体 配方号	AC/份	DCP/份	密度 / g · cm ⁻³	弹性 /%	邵氏 C 硬度	剥离强度 / N · mm ⁻¹
4 [#]	1.5	1	0.378	42.5	72	12.563
	2	1	0.274	45	63	8.640
	2.5	1	0.224	49.67	58.33	5.192
6 [#]	2	0.8	0.318	43	68	11.480
	2.5	0.8	0.223	46	56	6.388
	3	0.8	0.171	48	47	3.932

从表6可以看出,在交联剂用量不变的情况下,随着发泡剂用量的增加,发泡材料的密度逐渐减小。原因在于,在交联程度差不多的情况下,发泡剂的增加意味着发气量的增加,在保证没有气体外逸、所有产生的气体将全被封闭于发泡材料中时,必然导致发泡倍率的增大、密度的减小,伴随着密度减小,其硬度和剥离强度也减小。这与前面的结论是一致的。另一方面,发泡材料的弹性随着发泡剂用量的增加而增大。由于发泡材料的弹性主要来自于

封闭在发泡材料内部的气泡,当发泡材料受力时气泡产生形变,气泡回复时就会产生弹力。在交联程度好的情况下,发气量越多、基体裹住的气体越多,弹性就越大。而发泡剂用量的增加必然会带来发气量的增加,从而使发泡材料的弹性得到提高。

3 结论

(1) 改性剂 A 可以提高 E/VAC 的力学性能,但基体的力学性能会随着相容剂 B 用量的增加而降低。在发泡剂与交联剂配比一样的情况下,改性剂 A 用量多的共混物基体得到的发泡材料的密度较低。可见改性剂 A 的加入会使共混物基体更加容易发泡。

(2) 通过对不同基体得到的相近密度的发泡材料的研究表明,基体的性能与发泡材料的某些性能具有一致性。在合适的配比下,改性剂 A 的加入会提高发泡材料的剥离强度,在某些配比下可以降低发泡材料的硬度。

(3) 通过考察不同用量的交联剂 DCP 及发泡剂

AC 对发泡材料性能的影响,发现 DCP 用量的增加会使发泡材料的密度变大,并伴随着发泡材料的硬度和剥离强度的提高;弹性则随着 DCP 用量的增加而先增大后减小。AC 用量的增加使发泡材料的密度减小,并伴随着发泡材料的硬度和剥离强度的减小;弹性则随着 AC 用量的增加而增大。

参考文献

- 1 连荣炳,张卫勤. LDPE/E/VAC 鞋底发泡材料的研究. 塑料工业, 2005, 33(5): 56
- 2 李学锋,彭少贤. LDPE/E/VAC 发泡材料的研制. 现代塑料加工应用, 2000, 12(3): 9
- 3 陈宏基. E/VAC/EPDM/IR 共混发泡材料的研制与应用. 塑料科技, 1998(1): 11
- 4 刘灿培,林金火. 注射交联发泡成型 E/VAC/EPDM 高弹性材料的研究. 中国塑料, 2005, 19(4): 33
- 5 王慧敏,寇亚志,倪士民. E/VAC/PE 发泡材料的研制. 科技进展, 1999(5): 12
- 6 刘灿培,林金火. 超轻 E/VAC 发泡材料的研制与生产. 中国塑料, 2004, 18(2): 58

STUDY ON MODIFIED E/VAC FOAMED MATERIALS

Liu Qiaochu, Shen Yanhan, Qi Rongrong, Mao Yapeng, Zhou Chixing

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

ABSTRACT Modified E/VAC foamed materials were prepared. The effect of the various factors such as matrix, dicumyl peroxide (DCP) and azobisformamide (AC) on properties of foamed E/VAC were researched. The results showed that the split tear strength could be improved when polymer A was added. With the increase of DCP, the density and mechanical properties of the foamed materials increased. While the elasticity increased at first, and then decreased. The density and mechanical properties of the foamed materials decreased with the increase of AC, and the elasticity increased with the increase of AC.

KEYWORDS E/VAC, modified, foaming, properties

北京星贝达化工材料有限公司

美国大湖化学公司指定经销商: 十溴联苯醚、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙、聚酯,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯(无卤阻燃 PC 用)系列阻燃剂; 抗氧剂: 1010、168、DSTP、330、GP-45(245)、TBM6(300)。

湖南嘉星铋业公司专售商: 三氧化二铋、铋酸钠(塑料用)、硫化铋(粉/块)、铋锭。

阿托菲纳(阿科玛)指定经销商: 核-壳增韧剂 MBS(E-920, C223)/ACR(D440, D320)和三元共聚增韧剂(聚酯或尼龙专用)(AX8900, LOTADER4700, LOTADER3210), EMA, EBA 等。

本公司还销售: POE、乙丙胶、SBS、SEBS、EAA、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

常年招聘销售人员

总公司地址: 北京上地信息路 1 号国科创业园 1-802(100085)

电话: 010-82895069 82895074

http://www.starbetter.com

E-mail: sales@starbetter.com, info@starbetter.com

广州办事处: 东圃商业大厦 A-515(510660)

电话: 020-82308865 28876060

上海湖盟化工公司: 中山北路 2918 号 1-1415(200063)

电话: 021-62164991 51272622