

植物纤维/EVA复合鞋材配方设计及力学性能表征*

郑健彬,郑玉婴

(福州大学化学化工学院,福建,福州 350002)

摘要:采用植物纤维与EVA共混改性。探讨了植物纤维含水率对复合鞋材造粒过程的影响;研究了表面处理剂和化学接枝单体及用量对复合鞋材拉伸强度和撕裂强度的影响;研制出适用于植物纤维/EVA复合鞋材的复合发泡剂,并探讨了其用量对复合鞋材拉伸强度和撕裂强度的影响。最终确定了最佳的配方组成和工艺参数,制备出了综合性能良好的复合鞋材。

关键词:木塑复合材料;EVA;发泡;鞋材;共混改性

中图分类号: TQ325.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-9456(2007)05-0073-04

Preparation and Characterization of Plant Fiber/EVA Composites

ZHENG Jian-bin, ZHENG Yu-ying

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract: Plant fiber and EVA were blended at certain ratio to produce composites for shoes material. The granulating behavior effected by percent moisture content of plant fiber was discussed. The influence of surface conditioning agent and grafting monomer on the tensile and tearing resistance of composites was investigated. A new blowing agent was prepared for the shoes material producing technology. As a result, the optimal formula for producing shoes material with excellent synthesis property was obtained.

Key words: PP/wood composites; EVA; foam; shoes material; compounding modification

目前市场上常见的注射发泡成型的EVA鞋材粒料一般都是用EVA、改性剂(如POE、PE、BR等化学物质)及其它助剂共混挤出造粒而成的^[1]。近10年来,国内各生产企业为了拓宽或保持自身的市场区域,注重材料成本的降低,采取添加再生EVA、或其它廉价的弹性体材料、或增加无机材料的添加量、或利用EVA泡沫鞋回收料等手段,制造低成本、低档次的鞋,利用这些手段生产出的EVA发泡鞋底一般存在回弹性差、易压缩变形、易变脆、易产生裂纹等缺陷^[2]。

笔者利用具有价廉、密度低、良好力学性能等优点的植物纤维与EVA树脂共混改性制备可高发泡的植物纤维/EVA复合鞋材粒料。由于木粉中的纤维素大分子重复单元中的每一个基环内含有3个羟基,这些羟基形成分子内氢键或分子间氢键,使纤维具有吸水性,吸湿率达8%~12%^[3],而热塑性塑料多数为非极

性的具有疏水性,所以热塑性塑料与天然纤维素之间的相容性很差。为此,必须对木粉进行干燥处理,以除去水分和部分易挥发及易分解的组分;同时对木粉进行表面改性,以增加对基体树脂的相容性^[4]。该复合鞋材粒料经过EVA注射发泡成型机成型,可制备沙滩鞋、拖鞋、凉鞋等,具有低密度、低成本、高品质等特点。

1 实验部分

1.1 原料

EVA: VA含量18%,熔体流动速率2.5g/10min,北京油脂化工有限公司;

木粉:500目,三明尤溪;

苯乙烯:武汉市洋浦化工原料有限公司;

顺丁烯二酸酐:广州新港化工厂;

硅烷偶联剂:广州市时盛有机硅有限公司;

偶氮二甲酰胺(AC):市售;

* 收稿日期:2007-04-10

基金项目:福建省科技计划重点项目(2004H015)。

作者简介:郑健彬(1981-),男,福州大学在读硕士研究生,研究方向:功能高分子材料。

4,4-氧代双苯磺酰:市售。

1.2 设备及仪器

电热鼓风干燥箱:101型,上海实验仪器总厂;
 高速混合机:GRH-10,辽宁阜新红旗塑料机械厂;
 双辊塑炼机:SK-160B,上海橡胶机械厂;
 注塑机:SZ-550 NB-A型,宁波塑料机械厂;
 万能试验机:AG-10A,日本岛津公司。

1.3 工艺流程

将原料植物纤维在 80 环境下干燥 8~12h,并定

时对其进行适当翻搅,使植物纤维的最终含水率低于 3%。添加硅烷偶联剂进行表面活化处理,然后与 EVA、苯乙烯和顺丁烯二酸酐复合化学接枝单体及其它原料一起加入到塑炼机中进行捏合混炼,混炼过程中化学接枝单体与 EVA 发生化学接枝反应,改善植物纤维与 EVA 两相界面间的粘合性能。混炼塑化完全时,投入到注塑机中注塑试样。

拉伸性能:按 HG/T 528-98 标准方法进行测试;
 撕裂强度:按 HG/T 2726-95 标准方法进行测试。

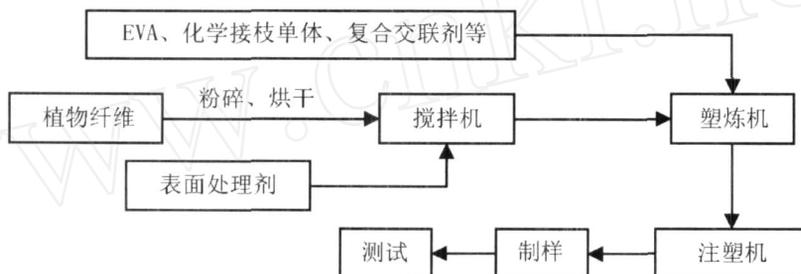


图 1 复合鞋材试样制备工艺流程

2 结果与讨论

2.1 植物纤维含水率对复合鞋材造粒过程的影响

在不同时段取干燥过程中的植物纤维混合 EVA 于双螺杆挤出机中进行造粒生产,观察不同含水率植物纤维对物料造粒过程的影响。

表 1 不同含水率的植物纤维配方造粒结果

配方编号	含水率 /%	造粒现象
1	2.2	颗粒表面较光滑
2	4.1	颗粒表面较粗糙
3	5.8	颗粒表面非常粗糙,很容易撕裂
4	7.7	无法挤出造粒
5	10.3	无法挤出造粒
6	11.7	无法挤出造粒

从实验现象分析,植物纤维含水率在 7%以上,造粒过程无法正常操作;植物纤维含水率在 4%以上,复合材料颗粒表面较粗糙、力学性能差,主要原因是植物纤维产生团聚现象和复合体系两相界面间的结合力差致使复合体系的应力得不到有效的传递,在外力的作用下,很容易使其中的纤维拔脱和脱键或两相界面处断裂,导致材料的力学性能差。

2.2 表面处理剂对复合鞋材力学性能的影响

以硅烷偶联剂做为植物纤维的表面处理剂,为表征表面处理剂对复合鞋材力学性能的影响,固定配方组成为: EVA60份、木粉 30份、其它助剂 10份,固定

工艺参数,进行制样测试。

图 2、3 为工艺参数与其它配方组成不变情况下,观察表面处理剂用量对复合鞋材力学性能影响的实验结果。从图中可以看出,随着表面处理剂用量的增加,鞋材的力学性能先增加达到一极限值时又有所下降,但总的趋势是提高了鞋材的力学性能。这是因为表面处理剂的活化作用与其在木粉表面覆盖程度有关,当表面处理剂用量恰好使其在木粉表面完全覆盖形成单分子层时,此时活化效果最佳;而当表面处理剂过多时,会造成表面处理剂作为无效填充,使鞋材力学性能降低;而当表面处理剂用量不够时,表面处理剂无法完全覆盖木粉表面,出现未改性的木粉表面,因此起不到很好的活性效果。随着表面处理剂用量的增加,未改性木粉的比例逐渐减少,所以鞋材的力学性能不断提高直到达到极限值。实验中表面处理剂的较佳用量范围为 1.0%~1.5%,同样方法用竹粉或秸秆等植物纤维替代木粉进行实验,实验结果表明:用 1.0%~1.5%表面处理剂处理植物纤维,获得的复合鞋材力学性能最佳。故以下实验选择表面处理剂的用量为木粉的 1.2%。但从实验过程和结果来看,经过表面处理的植物纤维与 EVA 共混制备的复合鞋材力学性能和加工性能均不够理想,因此还必须对复合鞋材进行进一步改性,以提高复合鞋材的界面粘结性能。

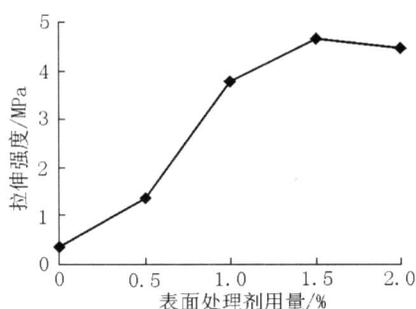


图2 表面处理剂的用量对复合鞋材拉伸强度的影响

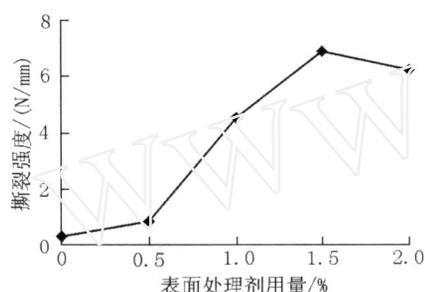


图3 表面处理剂的用量对复合鞋材撕裂强度的影响

2.3 化学接枝单体对复合鞋材力学性能的影响

以苯乙烯和顺丁烯二酸酐复合(苯乙烯:顺丁烯二酸酐=1:2.5)做为化学接枝单体对经过表面处理的植物纤维进行进一步改性,表征化学接枝单体的用量对鞋材性能的影响。从图4可以看出,化学接枝单体的加入能明显改善材料的撕裂强度,这是因为化学接枝单体有羧基或酐基,能与植物纤维中的醇羟基发生酯化反应形成接枝植物纤维,降低了植物纤维的极性和吸水性,同时化学接枝单体长的分子链与EVA基体发生接枝反应,从而化学接枝单体在EVA和植物纤维两相界面间起到一个桥梁的作用,达到良好的界面粘合,使鞋材的撕裂强度有了明显的提高。但是当化学接枝单体用量大于5%(鞋材总质量的百分数)时,化学接枝单体增加对鞋材的撕裂强度影响甚微。从图5可以看出,随着化学接枝单体用量的增加,鞋材的拉

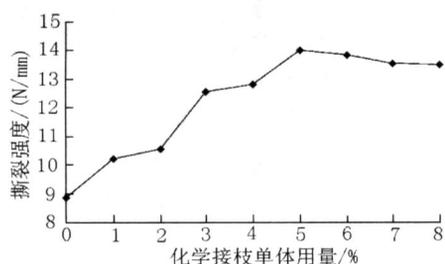


图4 化学接枝单体的用量对复合鞋材撕裂强度的影响

伸强度和断裂伸长率均增加,主要是因为加入化学接

枝单体之后,EVA和植物纤维两相界面间的粘接性得到改善,颗粒引起的应力集中和产生缺陷的几率大大降低。当化学接枝单体用量超过6%之后,化学接枝单体对鞋材的拉伸强度和断裂伸长率影响不大。选择化学接枝单体用量为4%~6%。

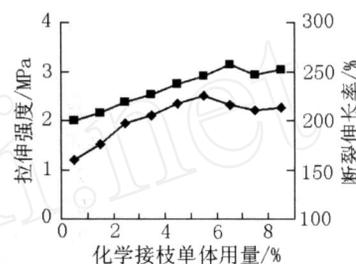


图5 化学接枝单体的用量对复合鞋材拉伸强度和断裂伸长率的影响
— — 拉伸强度; - - 断裂伸长率。

2.4 复合发泡剂的配比与用量对鞋材性能的影响

实验中所选择的发泡剂除满足一般化学发泡剂选择原则以外,还要求其分解温度要高于物料中交联剂的分解温度,低于EVA的分解温度。根据这些条件,选择偶氮二甲酰胺(AC)作为主发泡剂。因为实验中交联剂的分解温度为171,AC的分解温度为190~210,且具有发气量大、分解迅速等优点,适合于EVA的发泡要求。由于AC发泡剂分解时释放出大量的热(放热焓1261.7J/g),容易产生如下缺陷:放热使熔体黏度降低,过热区易产生开孔泡沫和泡孔破裂,导致制品力学性能下降;放热使过热区植物纤维发生脆化和碳化,影响制品力学性能。为了克服这些缺陷,配合使用吸热型发泡剂,与AC产生协同作用,缓解AC分解时造成复合材料局部过热现象。经过大量试验,选用了一种吸热型发泡剂4,4-氧代双苯磺酰(OBSH)作助发泡剂。

首先考察助发泡剂用量固定为1.5份时,鞋材的性能随AC用量变化的趋势,结果见表2和图6。随着AC发泡剂用量的增加,复合鞋材密度逐渐降低;拉伸强度为先增加后降低;断裂伸长率先下降后上升。

固定主发泡剂AC用量为2.5份,改变助发泡剂的用量,寻求放热/吸热发泡剂协同作用的最佳用量。助发泡剂用量对鞋材性能的影响见表3和图7。随着助发泡剂用量的增加,断裂伸长率基本保持不变;鞋材密度有所下降,在助发泡剂用量小于1.0份时变化不明显;拉伸强度呈现先上升后下降趋势,在助发泡剂为1.5份时,综合性能达到最佳。从实验过程中可观察

到,当助发泡剂用量小于 1.5 份时,复合鞋材在 EVA 注射发泡成型机中射出的条状物料截面中间有孔,且周围颜色发黄有烧焦现象;当助发泡剂用量大于 1.5 份时,复合鞋材在 EVA 射出发泡成型机中注射的条状物料截面呈现密实、无孔且无变色现象。

表 2 主发泡剂 AC用量对复合鞋材密度的影响

AC用量 / %	密度 / (g/cm ³)
1.0	0.575
1.5	0.430
2.0	0.270
2.5	0.205
3.0	0.170
3.5	0.155

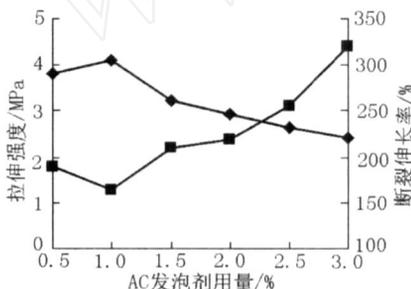


图 6 发泡剂 AC用量对复合鞋材拉伸强度和断裂强度的影响
- - 拉伸强度; - - 断裂伸长率。

表 3 助发泡剂用量对复合鞋材密度的影响

助发泡剂用量 / %	密度 / (g/cm ³)
0	0.355
0.5	0.365
1.0	0.330
1.5	0.205
2.0	0.185
2.5	0.190

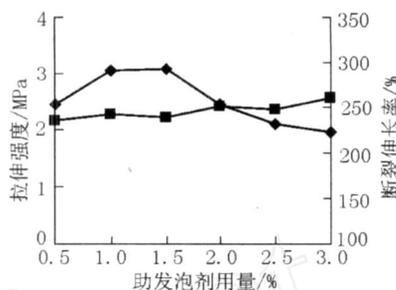


图 7 助发泡剂用量对复合鞋材拉伸强度和断裂强度的影响
- - 拉伸强度; - - 断裂伸长率。

3 小结

- 1)对植物纤维进行烘干处理,利于改善植物纤维与 EVA树脂复合鞋材性能。
- 2)对含水率低于 3%的植物纤维进行表面活性处理和化学接枝改性,利于改善植物纤维与 EVA树脂两相界面间的粘接性能,提高复合鞋材综合性能。
- 3)当主发泡剂 AC和助发泡剂用量分别为 2.5份和 1.5份时,放热吸热型复合发泡剂将达到最佳的协同效果,降低鞋材密度且能使其力学综合性能表现较佳,克服了复合材料在 EVA注射发泡成型机中注射的条状物料截面产生中间有孔,且周围颜色发黄烧焦现象,避免影响产品质量。

参考文献:

- [1] 敖欢,刘廷华.木塑复合材料发泡成型技术研究进展[J].塑料工业,2005,33(9):1-3
- [2] 吴其叶,曹绍文.植物纤维发泡制品及成型技术[J].设计研究制造,2000(3):22-25
- [3] 陈玉放,谢来苏.植物纤维热塑性复合材料的开发及有关问题[J].现代塑料加工应用,1997,10(2):50-53
- [4] 苑会林,李运德.木粉填充聚氯乙烯发泡体系的力学性能研究[J].聚氯乙烯,2002,11(6):29-32

(本文编辑 SXQ)

(上接 29页)

- [11] Matuana L M, Park C B. Structures and mechanical properties of microcellular foamed polyvinyl chloride[J]. Cellular Polymers, 1998, 17(1): 1-16
- [12] Qu J P. Method and equipment for electromagnetic dynamic plasticating extrusion of polymer materials[P]. US Patent: 5,217,302, 1993.
- [13] Qu J P, Xu B P, Jin G, et al. Performance of filled polymer systems under novel dynamic extrusion processing conditions [J]. Plast Rubber Compos, 2002, 31(10): 432-435.
- [14] Qu J P. Study on the pulsating extrusion characteristics of

- polymer melt through round sectioned die[J]. Polym Plast Technol, 2002, 41(1): 115-132
- [15] Qu J, He G, He H, et al. Effect of the vibration shear flow field in capillary dynamic rheometer on the crystallization behavior of polypropylene[J]. Eur Polym, 2004, 40(8): 1849-1855.
- [16] Qu J P, Zhang J. Transient network structural model of polymer melts for extrusion flow in vibration force field[J]. South China Univ Technol(Nat Sci), 2002, 30(11): 21-26

(本文编辑 SXQ)