

注射交联发泡成型 EVA/ EPDM 高弹性材料的研究

刘灿培, 林金火

(福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘 要: 乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)与三元乙丙橡胶(EPDM)共混,加入滑石粉填料(TA),用过氧化二异丙苯(DCP)引发交联,偶氮二碳酰胺(ADC)发泡,得到了一次性注射交联闭孔式发泡成型的高弹性材料。用扫描电子显微镜(SEM)表征了发泡材料剖面气孔的形态结构。研究了 DCP、ADC、氧化锌(ZnO)、硬脂酸(St)、硬脂酸锌(ZnSt)和 TA 对其力学性能的影响。结果表明:DCP 量为 0.75 份、ADC 量为 2.50 份、St 量为 0.40 份、ZnSt 量为 0.50 份和 ZnO 量为 2.30 份时,材料具有优异的力学性能。氯化聚乙烯(CPE)对此体系有增容作用,当共混物(EVA/EPDM)的共混比为 70/30、CPE 为 2 份时,得到气孔形态结构均匀细密的发泡材料,其弹性达 61%,与橡胶的黏合力可提高 10%~25%,耐紫外老化达 5.0 AATCC 级。确定了稳定、可靠、重复性好的配方,得出最佳的交联与发泡温度为 175。

关 键 词: 乙烯-乙酸乙烯共聚物;三元乙丙橡胶;高弹性;注射;交联;发泡

中图分类号: TQ320.66⁺2 文献标识码: B 文章编号: 1001-9278(2005)04-0033-05

Study on Injection Foamed Cross-linking EVA/ EPDM with High Elasticity

LIU Can-pei, LIN Jin-huo

(College of Chemistry and Materials, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: An high elasticity, injection cross-linked, closed-cell foam was prepared based on a polymer blend of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) and ethylene propylene diene tercopolymer (EPDM) rubber with an inorganic filler (TA). Dicumyl peroxide (DCP) was employed as cross-linker, azodicarbonamide (ADC) as the foaming agent. Scanning electron microscope (SEM) showed that the cells were fine and uniform. When the recipe was DCP 0.75 phr, ADC 2.50 phr, St 0.40 phr, ZnSt 0.50 phr, and ZnO 2.30 phr, a high elasticity (61%) and excellent mechanical properties were obtained. This material also had an excellent UV-resistant performance that reaches 5.0 AATCC Grade. Chloridized polyethylene (CPE) could be used as compatibilizer of the system, when 2 phr of CPE was introduced into a blend of EVA/EPDM = 70/30 (w/w), the bonding force of the foam with rubber was increased over 10%. The optimal molding temperature was found to be 175.

Key words: ethylene-vinyl acetate copolymer; ethylene propylene diene tercopolymer; high elasticity; injection moulding; crosslinking; foaming

乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)是常用的发泡材料^[1],当其硬度在 52~58 Asker C 时,其弹性为 30%~42%,密度为 0.20~0.30 g/cm³。三元乙丙橡胶与 EVA 的共混物(EVA/EPDM)加入无机填料后,所得的复合材料弹性优异。当 EVA 与 EPDM、异戊二烯橡胶

和丁基橡胶共混时,可使发泡材料的压缩永久变形降低^[2]。Mishra S^[3]等研究了 EVA/EPDM 共混物的动态和静态交联过程,发现交联的活化能随 EVA 用量的增加而降低。

本实验在一定的温度和压力下,用过氧化二异丙苯引发 EVA/EPDM 体系交联,发泡剂偶氮二碳酰胺在交联的同时进行分解,形成均匀的闭孔气泡,制备成功

收稿日期:2004-12-10

密度小、质量轻、弹性高的高分子交联发泡材料。研究中主要考察了 DCP、ADC、氧化锌、硬脂酸、硬脂酸锌和滑石粉填料等对发泡材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

EVA, 熔体流动速率为 1.5 g/10 min, 乙酸乙烯含量(VA)为 21%, Du Pont 公司;

EPDM, Nordel IP 3745P, Du Pont 公司;

氯化聚乙烯(CPE), FWP0580, 氯含量为 36%, Du Pont 公司;

滑石粉填料、St、ZnSt、ZnO, 荣江公司;

过氧化二异丙苯, 纯度 99%, 高桥石化公司;

偶氮二碳酸胺, 分解温度 178~185, 发气量 215~225 mL/g, 六合公司;

钛白粉(TiO₂), R103, Du Pont 公司。

1.2 主要设备

注射发泡成型机, KS-9002, 钜钢股份有限公司;

无转子转矩硫化仪, EKT-2000, 台湾晔中科技有限公司;

扫描电子显微镜(SEM), XLESEM, PHILIP 公司;

硬度计, 高分子计器株式会社;

微电脑密度计, 125A, 松恕股份有限公司;

电脑拉力机, GT-7010-A2, 高铁股份有限公司;

压缩变形仪, GT-7049, 高铁股份有限公司。

1.3 试验过程

EVA/EPDM 的配比按文献[1]设计, 实验配方 1[#]、2[#]和 3[#]列于表 1。

表 1 实验配方与 VA 含量

配方	EVA	EPDM	TA	CPE	St	ZnSt	ZnO	DCP	ADC	TiO ₂	VA/ %
1 [#]	80.00	20.00	10.00	0	0.40	0.50	2.30	0.75	2.50	1.50	16.8
2 [#]	70.00	30.00	10.00	2.00	0.40	0.50	2.30	0.75	2.50	1.50	14.7
3 [#]	60.00	40.00	10.00	0	0.40	0.50	2.30	0.75	2.50	1.50	12.6

混合、造粒、注射、交联与发泡成型按文献[4]中的方法进行。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T1040—1992 进行测试, 拉伸速率为 10 cm/min;

5.00 mm 间隔板的压缩永久变形仪用于测量压缩永久变形: 试样(直径 2.54 cm, 厚为 10.00 ± 0.20 mm)的压缩率为 50%, 放入(50 ± 2) 的烘箱里 6 h, 取出并在(23 ± 2) 下放置 30 min 后, 测量其厚度, 精确到 0.01 mm, 按下式计算: 压缩永久变形 = (原厚度 - 压缩后的厚度) ÷ (原厚度 - 5.00) × 100%; 耐

热收缩率的测试: 试样(长 × 宽 × 厚为 150 mm × 50 mm × 10 mm)沿长和宽的中线部位画两条相互垂直的线, 精确到 0.01 mm, 将之放入(50 ± 2) 的烘箱里 24 h 后, 取出并在(23 ± 2) 下放置 30 min 后, 再测量长和宽, 按下式计算: 长度收缩率 = (原长度 - 后长度) ÷ 原长度 × 100%; 宽度收缩率 = (原宽度 - 后宽度) ÷ 原宽度 × 100%; 耐热收缩率 = (长度收缩率 + 宽度收缩率) ÷ 2。

2 结果与讨论

2.1 力学性能目标值与测试结果

1[#]、2[#]和 3[#]配方一次性注射交联发泡成型材料的力学性能测试结果及目标值见表 2。

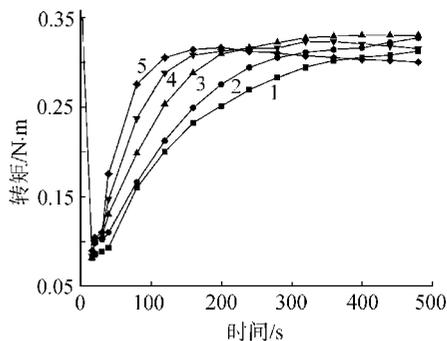
表 2 力学性能目标值与测试结果

项 目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	目标值
硬度(Asker C)	60	53	47	49~55
密度/g cm ⁻³	0.25	0.23	0.24	小于 0.26
弹性/ %	53	61	63	大于 55
耐热收缩率/ %	0.78	0.87	1.92	小于 1.5
压缩永久变形/ %	30	27	24	小于 30
撕裂强度/10 ³ N·m ⁻¹	4.5	4.2	4.1	大于 4.0
剥离强度/10 ³ N·m ⁻¹	3.6	3.2	2.8	大于 2.7
拉伸强度/MPa	4.6	4.5	3.9	大于 3.0
断裂伸长率/ %	350	400	450	大于 300
与橡胶的黏合力/10 ³ N·m ⁻¹	3.1	3.2	2.6	大于 2.7
耐紫外老化(AATCC 级)	5.0	5.0	5.0	大于 4.5
耐热老化(AATCC 级)	5.0	5.0	5.0	大于 4.5

由表 2 可见, 随 EPDM 量的增加, 虽然弹性增大, 压缩永久变形变小, 断裂伸长率增大, 但是耐热收缩率变大, 与橡胶的黏合力变小。表 2 中的力学性能测试结果与目标值相比, 可以看出 2[#]配方的综合性能是最好的。这三个配方的材料均具有极好的耐紫外老化能力, 达 5.0 AATCC 级, 这说明 EVA 和 EPDM 都有极好的抗紫外线照射能力。制品的表面以 2[#]配方较为平整光滑且注射过程顺利, 而 3[#]配方制品的表面局部不平滑且注射过程不顺利。本文后面以 2[#]配方为准, 对其进行力学性能、交联与发泡作用及孔泡形态结构的研究。

2.2 最佳交联和发泡温度的确定

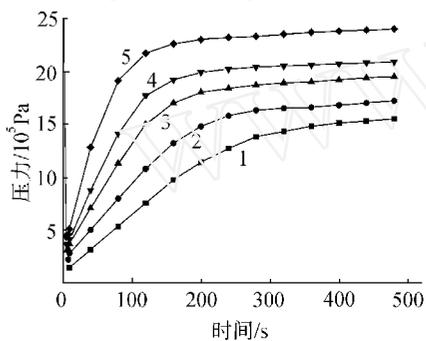
图 1 为温度在 165~185 之间时物料交联过程中交联转矩(M)随交联时间(t)变化的曲线。由图 1 可知, 温度升高至 180 之后, 交联过程中后期的 M 有下降趋势, 这是过硫化的现象, 而温度低至 165 时, 有硫化不足的现象。从图 2 的发泡压力(P)随发泡时间(t_b)变化曲线也可看出, 温度低于 170 时, 呈现



温度/ :1—165 2—170 3—175 4—180 5—185

图1 转矩随时间变化曲线

Fig. 1 M changes with t



温度/ :1—165 2—170 3—175 4—180 5—185

图2 发泡压力随时间变化曲线

Fig. 2 Foaming pressure vs time

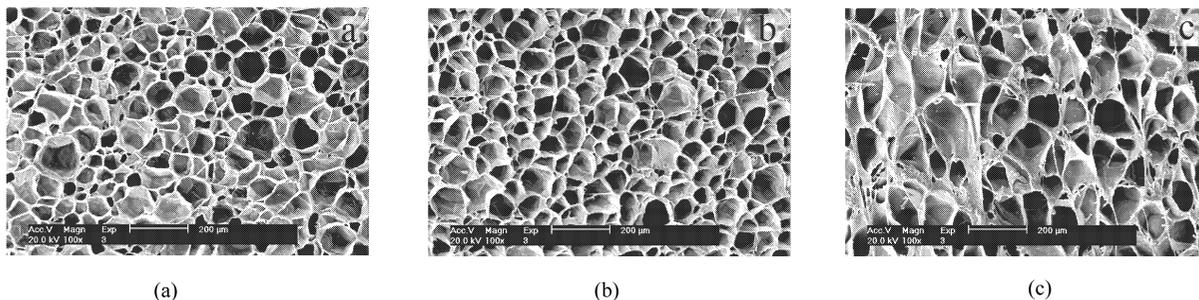
出发泡缓慢趋势,而温度高于 180 时,呈现发泡过快趋势。所以,发泡和交联的最佳温度为 175 。

2.3 材料剖面泡孔结构表征

表 1 中 1#、2# 和 3# 配方的发泡高弹性材料剖面泡孔形态结构的 SEM 照片如图 3。从图 3 可看出,加入 CPE 之后的高弹性交联发泡材料的泡孔直径为 15~30 μm、孔壁厚度为 2~3 μm,显得均匀细密[图 3(b)];而当 EPDM 量多时,气孔直径为 80~110 μm、孔壁厚度为 5~10 μm,不均匀且有黏连[图 3(c)],这说明 EVA 与 EPDM 的相容性是有限的;当 EPDM 量少时[图 3(a)],泡孔直径为 25~50 μm、孔壁厚度为 4~6 μm,也不如图 3(b)的均匀。这说明了加入 CPE 后极性变大的共混物有利于 ADC 发泡剂在共混物中的混溶和分散,从而得到泡孔较细密均匀的发泡材料。所以 CPE 是 EVA 与 EPDM 的增容剂^[5,6],可提高它们的热力学相容性;从力学性能来看,加入 CPE 后,交联发泡材料与橡胶的黏合力提高了 10%~25%,如表 2 所示。

2.4 填充剂对力学性能的影响

TA 用量增加,补强效果也增强,表现为硬度在增大;当 TA 用量超过 18 份时,材料变得比较僵硬,弹性下降;而 TA 的量不足时,补强作用差^[7]。实验表明 TA 的用量以 10 份为宜。不同的 TA 用量对材料力学



(a) 20份 EPDM (b) 30份 EPDM 并加入 2份 CPE (c) 40份 EPDM

图3 发泡高弹性材料剖面泡孔结构 SEM 图

Fig. 3 SEM micrographs of the cell structure of the section planes

性能的影响见表 3。

2.5 DCP 对力学性能的影响

DCP 用量对材料力学性能的影响见表 4。DCP 用量多,自由基活性中心多,交联程度上升^[8,9],硬度变硬,虽然材料的压缩永久变形变好,但材料变脆,表现为拉伸、撕裂、剥离强度和断裂伸长率都有下降,耐热收缩率变大,弹性也下降。DCP 量少于 0.55 份,交联不足,弹性下降。实验发现 DCP 的合适用量为 0.75 份,在此用量时,材料表现出极大的弹性、拉伸和剥离强度以及较好的压缩永久变形,且耐热收缩率在极小

值附近。

2.6 发泡剂对力学性能的影响

ADC 不同用量对力学性能的影响见表 5。ADC 逐渐增加时,产生的气体增多,所以材料的硬度逐渐变软。当 ADC 超过 2.80 份时,受热分解产生的气体,在材料内部形成较多、较大的气孔,致使拉伸、撕裂、剥离强度和断裂伸长率都变差,弹性下降,而且材料变黄,有碍于白色和浅色材料的正常调色。ADC 量少于 2.20 份,物料发泡作用不正常,类似于图 2 中的低温情形,可见发泡压力不足,断裂伸长率加大,压缩永久变

表 3 不同 TA 用量对力学性能的影响

Tab. 3 Effect of TA contents on mechanical properties

性能	TA 用量/份				
	2	6	10	14	18
硬度(Asker C)	50	51	53	55	57
密度/ g cm^{-3}	0.21	0.22	0.23	0.25	0.26
弹性/ %	60	60	61	58	57
耐热收缩率/ %	1.20	1.08	0.87	1.10	0.92
压缩永久变形/ %	30	29	27	28	26
撕裂强度/ $10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	3.5	4.2	4.2	4.5	4.6
剥离强度/ $10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	2.6	2.9	3.2	3.3	3.5
拉伸强度/MPa	3.9	4.2	4.5	4.7	4.3
断裂伸长率/ %	320	340	400	400	370

表 4 不同 DCP 用量对力学性能的影响

Tab. 4 Effect of DCP contents on mechanical properties

性能	DCP 用量/份				
	0.55	0.65	0.75	0.85	0.95
硬度(Asker C)	50	52	53	58	62
密度/ g cm^{-3}	0.21	0.22	0.23	0.24	0.25
弹性/ %	57	58	61	60	59
耐热收缩率/ %	0.95	0.83	0.87	1.20	1.60
压缩永久变形/ %	31	30	27	25	22
撕裂强度/ $10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	4.5	4.4	4.2	3.5	3.1
剥离强度/ $10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	2.9	3.0	3.2	2.8	2.4
拉伸强度/MPa	4.1	4.2	4.5	3.7	3.3
断裂伸长率/ %	600	500	400	250	200

表 5 不同 ADC 用量对力学性能的影响

Tab. 5 Effect of ADC contents on mechanical properties

性能	ADC 用量/份				
	1.90	2.20	2.50	2.80	3.10
硬度(Asker C)	65	62	53	50	44
密度/ g cm^{-3}	0.28	0.27	0.23	0.21	0.18
弹性/ %	59	60	61	56	53
耐热收缩率/ %	0.75	0.93	0.87	1.62	1.85
压缩永久变形/ %	30	29	27	34	38
撕裂强度/ $10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	5.1	4.8	4.2	3.3	2.5
剥离强度/ $10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	4.0	3.6	3.2	2.5	2.2
拉伸强度/MPa	5.8	5.6	4.5	3.7	3.2
断裂伸长率/ %	680	540	400	300	200

形变差。当 ADC 为 2.50 份时,耐热收缩率和压缩永久变形都为极小值,弹性处于极大值。

2.7 助剂对力学性能的影响

St 有利于脱模,同时还可降低 ADC 的分解温度^[1,9],但其用量过多时则会造成酸性太强,使活性游

离基被转移,从而延缓了交联,对弹性和压缩永久变形均不利,致使压缩永久变形加大,另外还有吐霜和吐蜡的可能。从表 6 的结果可知,St 主要影响材料的硬度和压缩永久变形,St 用量增加时,硬度变软,压缩永久变形变大。

表 6 不同 St 用量对力学性能的影响

Tab. 6 Effect of St contents on mechanical properties

性能	St 用量/份				
	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
硬度(Asker C)	57	56	53	51	50
密度/ g cm^{-3}	0.26	0.24	0.23	0.22	0.21
弹性/ %	60	60	61	60	58
耐热收缩率/ %	1.05	1.02	0.87	1.05	1.07
压缩永久变形/ %	26	26	27	28	31
撕裂强度/ $10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	4.5	4.3	4.2	4.1	3.8
剥离强度/ $10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	3.3	3.2	3.2	3.0	2.8
拉伸强度/MPa	4.6	4.6	4.5	4.1	4.0
断裂伸长率/ %	450	450	400	400	400

ZnSt 可降低发泡剂的分解温度^[1,9],ZnSt 量少表现为发泡作用不足,而其量多则造成发泡作用太快,用量为 0.30 份时,硬度为 59 Asker C,而用量为 0.70 份时,硬度降至 50 Asker C,压缩永久变形变差,剥离、拉伸、撕裂强度也都有不同程度的下降,如表 7 所示。

表 7 不同 ZnSt 用量对力学性能的影响

Tab. 7 Effect of ZnSt on mechanical properties

性能	ZnSt 用量/份				
	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70
硬度(Asker C)	59	56	53	52	50
密度/ g cm^{-3}	0.27	0.26	0.23	0.22	0.20
弹性/ %	59	60	61	61	58
耐热收缩率/ %	0.91	1.00	0.87	1.10	1.21
压缩永久变形/ %	25	26	27	28	33
撕裂强度/ $10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	4.8	4.5	4.2	4.1	3.8
剥离强度/ $10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	3.6	3.4	3.2	2.8	2.7
拉伸强度/MPa	5.1	4.7	4.5	4.2	4.1
断裂伸长率/ %	450	450	400	400	300

ZnO 可中和整个体系中的酸性,同时它能很有效地降低发泡剂的分解温度,促进交联和发泡作用的顺利进行^[1,9]。实验中发现适当的 ZnO 用量,还有利于得到均匀细密的闭孔发泡材料,提高发泡材料的力学性能。由表 8 可知,ZnO 用量主要对发泡影响较大,表现为材料硬度和断裂伸长率随 ZnO 用量增加而快速下降。ZnO 用量少于 1.30 份时发泡不正常,硬度超过 62 Asker C,而多于 2.80 份,则造成发泡作用太甚,硬度小于 48 Asker C,压缩永久变形超过 32 %,弹性下降至

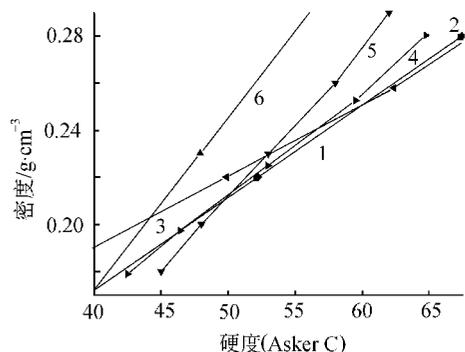
57%, 剥离、拉伸、撕裂强度都下降至分别为 2.6 kN/m、3.4 MPa 和 3.5 kN/m。

表 8 不同 ZnO 用量对力学性能的影响

Tab. 8 Effect of ZnO contents on mechanical properties

性能	ZnO 用量/份				
	1.30	1.80	2.30	2.80	3.10
硬度(Asker C)	62	58	53	48	45
密度/ g cm^{-3}	0.29	0.26	0.23	0.20	0.18
弹性/%	59	60	61	57	53
耐热收缩率/%	0.86	0.90	0.87	1.10	1.50
压缩永久变形/%	25	25	27	32	36
撕裂强度/ $10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	4.9	4.5	4.2	3.5	3.3
剥离强度/ $10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	3.9	3.5	3.2	2.6	2.3
拉伸强度/MPa	5.5	4.9	4.5	3.4	3.3
断裂伸长率/%	430	420	400	300	260

实验发现,硬度与密度之间几乎呈线性的关系,如图 4 所示。对硬度影响最大的是 DCP,其次是 ADC,再次是 ZnO,而 St 与 TA 相当,影响最小的是 ZnSt。



1—St 2—TA 3—ZnSt 4—ZnO 5—ADC 6—DCP

图 4 各种助剂对硬度的影响

Fig. 4 Effect of additives on hardness

St、ZnSt 和 ZnO 三者的作用各不相同又相互补充,起协同作用,三者有一个协同平衡范围。实验表明,各助剂之间必须恰当地平衡,如 DCP 为 0.75 份、ADC 为 2.50 份、St 为 0.40 份、ZnSt 为 0.50 份和 ZnO 为 2.30 份时,材料有较高的弹性,有较好的综合力学性能。

3 结论

(1) EVA 与 EPDM 的共混比为 70/30 时,并加入 2 份的 CPE,共混物经一次性注射交联发泡成型为具有高弹性(61%)的发泡材料。通过研究助剂对力学性能的影响,发现各助剂之间必须恰当地平衡,如 DCP 为 0.75 份、ADC 为 2.50 份、St 为 0.40 份、ZnSt 为 0.50 份和 ZnO 为 2.30 份时,材料具有优异的力学性能,可得到注射交联发泡工艺稳定、可靠、重复性好的配方。通过对交联和发泡作用曲线的研究,发现最佳的交联和发泡温度是 175。

(2) 对交联发泡材料气孔形态结构的研究发现当加入 CPE 之后,可提高 EVA 与 EPDM 之间的相容性,得到气孔细密均匀的发泡材料,提高了它与橡胶之间的粘合力。

参考文献:

- [1] 刘灿培,林金火.超轻 EVA 发泡材料的研制与生产[J].中国塑料,2004,18(2):58~62.
- [2] 陈宏基. EVA/EPDM/IR/IIR 共混发泡材料的性能研究[J].橡胶工业,1998,45(10):590~594.
- [3] Mishra S, Baweja B, Chandra R. Studies on Dynamic and Static Crosslinking of Ethylene Vinyl Acetate and Ethylene Propylene Diene Tercopolymer Blends[J]. J. Appl. Polym. Sci.,1999,74(11):2756~2763.
- [4] 刘灿培,林金火.注射交联发泡成型超轻材料的研究[J].塑料工业,2004,32(9):19~22.
- [5] 马军,张宏宇,田兆斌,等. EPDM/PA 高性能弹性体配合体系的研究[J].橡胶工业,2004,47(10):588~593.
- [6] 冯予星,马辉,马军,等. EPDM/PA 复合材料原位生成微纤的考察[J].复合材料学报,2001,18(2):4~8.
- [7] 吴绍吟,马文石,张永强,等. 碳酸钙填充 EVA 再生 PE 体系的发泡效果[J].中国塑料,2002,16(4):75~77.
- [8] 彭树文,董丽松,鲁建春,等. EVA 对三元乙丙橡胶与丁腈并用胶力学性能的影响[J].弹性体,2002,12(3):39~41.
- [9] 周学良,张林栋. 橡塑助剂[M].北京:化学工业出版社,2002.1~438.

《中国塑料》作者须知

《中国塑料》杂志社为了规范和方便广大作者投稿,近日按国家标准制定了《中国塑料》稿件撰写要求,详细规定了《中国塑料》对稿件的要求及体例。请广大作者在今后的投稿中按要求书写,以减少稿件的退稿率。稿件撰写要求可从《中国塑料》网站下载(网址:www.plaschina.com.cn)。

中国塑料杂志社

2005-4-20