

橡胶型氯化聚乙烯/聚乙烯-辛烯弹性体共混 发泡材料的性能研究

王 丹¹, 陆荣荣², 张 昕¹, 辛振祥¹, 张振秀^{1*}

(1. 青岛科技大学 微孔新材料研发中心, 山东 青岛 266042; 2. 山东世通检测评价技术服务有限公司, 山东 青岛 266073)

摘要:采用模压化学发泡法制备不同共混比橡胶型氯化聚乙烯(CM)/聚乙烯-辛烯弹性体(POE)发泡材料, 研究其泡孔结构和物理性能。结果表明: 不同共混比CM/POE发泡材料均具有闭孔结构; 随着POE用量增大, 共混发泡材料的泡孔直径先减小后增大, 泡孔由扁平塌陷不均匀分布变为富有立体感的均匀分布, 泡孔壁增厚, 邵尔C型硬度和压缩强度增大, 拉伸伸长率减小, 100%定伸应力和拉伸强度先增大后减小, 回弹值轻微波动。

关键词:橡胶型氯化聚乙烯; 聚乙烯-辛烯弹性体; 共混; 发泡材料; 泡孔结构; 物理性能

中图分类号: TQ334.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-05

橡胶发泡材料具有橡胶和发泡材料的双重特性, 是一种韧性新型高分子材料。泡沫初始结构主要分为闭孔结构和开孔结构, 其中闭孔发泡材料内部的泡孔间由壁膜隔开互不联通, 为独立的泡孔结构, 具有良好的保温性能、低吸水性以及缓冲减震性能等^[1-2], 广泛应用于抗冲减震隔音保温等领域, 符合工业界所追求减小质量、降低成本、提高性能的目标。

橡胶型氯化聚乙烯(CM)中氯质量分数为0.3~0.45, 可视为乙烯、氯乙烯和1,2-偏二氯乙烯的三元共聚物^[3], 其主链是由饱和的单键组成, 具有弹性好、耐热老化、耐候、耐臭氧、阻燃等特点, 广泛应用于电线电缆、耐油胶管、密封等橡胶制品领域^[4-5]。近年来, CM发泡材料因价格便宜、质轻、弹性好、制备工艺简单等特点而被用来替代氯丁橡胶(CR)和氯磺化聚乙烯(CSM)等材料。但纯CM发泡材料仍存在诸多问题, 如拉伸强度不高、硬度低、泡孔结构不规整、泡孔直径过大等, 因此CM很少单独使用, 主要用来作为共混的发泡材料。覃燕等^[6]研究发现, 当CM/三元乙丙橡胶

(EPDM)并用比为80/20~60/40时, 发泡材料的物理性能和耐老化性能较好; 张保生^[7]通过对CM/乙烯-乙酸乙酯共聚物(EVA)共混发泡材料的研究发现, 一定量的EVA可以提高发泡材料的硬度和拉伸强度, 降低压缩永久变形。

聚乙烯-辛烯弹性体(POE)分子链中聚乙烯段起到物理交联点的作用, 而含辛烯链段呈现出橡胶弹性的无定形区。通过过氧化物交联后, POE形成三维网状结构, 具有高硬度、高压压缩强度以及高密度等特点。POE属于饱和非极性弹性体, 具有优异的耐候性能和耐低温性能, 被用于电线电缆、汽车部件、织物涂层以及增韧剂等领域^[8-9]。POE因价格低、加工方便、不粘辊、易脱模、分散性好、与烯烃具有极好的亲和力等优点被广泛应用于材料的复合。近年来, POE发泡材料因其具有较高的拉伸强度以及良好的泡孔结构而被研究人员关注, 陈博等^[10]对POE/EVA共混发泡材料的性能进行了研究, 发现随着POE质量分数增大, 发泡材料泡孔直径减小, 泡孔密度增大, 当POE质量分数为0.3时, 发泡材料的物理性能最好; 林增祥等^[11]采用POE对低密度聚乙烯(LDPE)进行增韧改性制备出高发泡弹性材料, 当POE质量分数为0.4时, 发泡材料的孔径均匀, 物理性能较好。

目前, 有关CM/POE共混发泡材料的研究尚

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51273098)

作者简介:王丹(1992—), 女, 吉林梅河口人, 青岛科技大学硕士研究生, 主要从事橡塑材料加工与制备的研究。

*通信联系人(zhangzhenxiu@qust.edu.cn)

未见相关报道,本工作采用模压化学发泡法制备不同共混比的CM/POE发泡材料,并对其泡孔结构和物理性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

CM,牌号3665,潍坊硕邑化学有限公司产品;POE,台塑石化股份有限公司产品;增塑剂DOP,杭州有机化工厂产品;硫化剂DCP,上海高桥石化精细化工有限公司产品;助交联剂TAIC,浙江黄岩东海化工有限公司产品;发泡剂AC,青岛寒冰化工有限公司产品。

1.2 试验配方

不同共混比CM/POE发泡材料的配方如表1所示。

表1 不同共混比CM/POE发泡材料的配方 份

组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
CM	100	75	50	25	0
POE	0	25	50	75	100

注:配方其他组分和用量为:碳酸钙 5,氧化锌 2,增塑剂DOP 5,硫化剂DCP 0.8,助交联剂TAIC 0.1,发泡剂AC 6。

1.3 主要设备和仪器

XSM-1/20~80型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;HS-100T-RTMO-2RT型平板硫化机,佳鑫电子设备(深圳)科技有限公司产品;GT-AJ-7000S型电子拉力机和GT-XB320M型密度计,高铁检测仪器有限公司产品;JSM-6700型扫描电子显微镜(SEM),日本电子有限公司产品;邵氏C型硬度计,上海六菱仪器厂产品;401A型烘箱,上海实验仪器厂产品。

1.4 试样制备

将密炼机温度调至110℃,加入CM与POE混炼2 min,再依次缓慢加入氧化锌、增塑剂DOP、碳酸钙、助交联剂TAIC、硫化剂DCP和发泡剂AC,混炼6 min。将开炼机温度升至110℃,并将辊距调至1 mm,加入预先混炼好的胶料薄通至片状,继续薄通,打三角包6次,停放16 h。返炼,辊距调至4 mm,将混炼胶片用25 t油压平板硫化机进行模压

发泡,硫化条件为160℃/10 MPa×5 min。

1.5 测试分析

(1) SEM分析。试样经液氮脆断、断面喷金,在SEM下观察泡孔结构。泡孔直径采用SEM照片上所有泡孔的统计平均值(待测泡孔数一般大于100个),按公式(1)计算。

$$D = \frac{\sum d_i n_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

式中, D 为泡孔直径, μm ; n_i 为SEM照片上泡孔的数量; d_i 为SEM照片上每个泡孔的直径, μm 。

(2) 物理性能。邵尔C型硬度按照ASTM D2240进行测试,拉伸性能按照ASTM D412进行测试,压缩强度按照ASTM 3574进行测试,拉伸速率为500 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$,测试温度为室温。

(3) 密度。未发泡和发泡材料的密度按照ASTM D792进行测试,发泡材料的孔隙率 V_f 按公式(2)计算。

$$V_f = 1 - \frac{\rho_f}{\rho_m} \quad (2)$$

式中, ρ_f 为发泡材料密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$; ρ_m 为未发泡材料密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

基于未发泡材料的泡孔密度 N_0 ($\text{个} \cdot \text{cm}^{-3}$)和基于发泡材料的泡孔密度 N_f ($\text{个} \cdot \text{cm}^{-3}$)分别按公式(3)和(4)计算。

$$N_0 = \frac{N_f}{1 - V_f} \quad (3)$$

$$N_f = \frac{6V_f}{\pi D^3} \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 泡孔结构

不同共混比CM/POE发泡材料在相同配料和发泡条件下的泡孔结构、泡孔直径和泡孔密度如图1和2所示。

从图1和2可以看出:CM发泡材料泡孔直径较大,泡孔扁平塌陷,发泡不均匀且有并孔现象,孔壁较薄;当POE用量为25份时,共混发泡材料的泡孔直径最小,细密且饱满的泡孔均匀分布于材料内部,这是因为CM柔顺的主链与POE柔顺的辛烯侧基形成紧密的缠结使共混发泡材料的熔体强度增强,泡孔生长受到束缚,泡孔直径明显减小;相

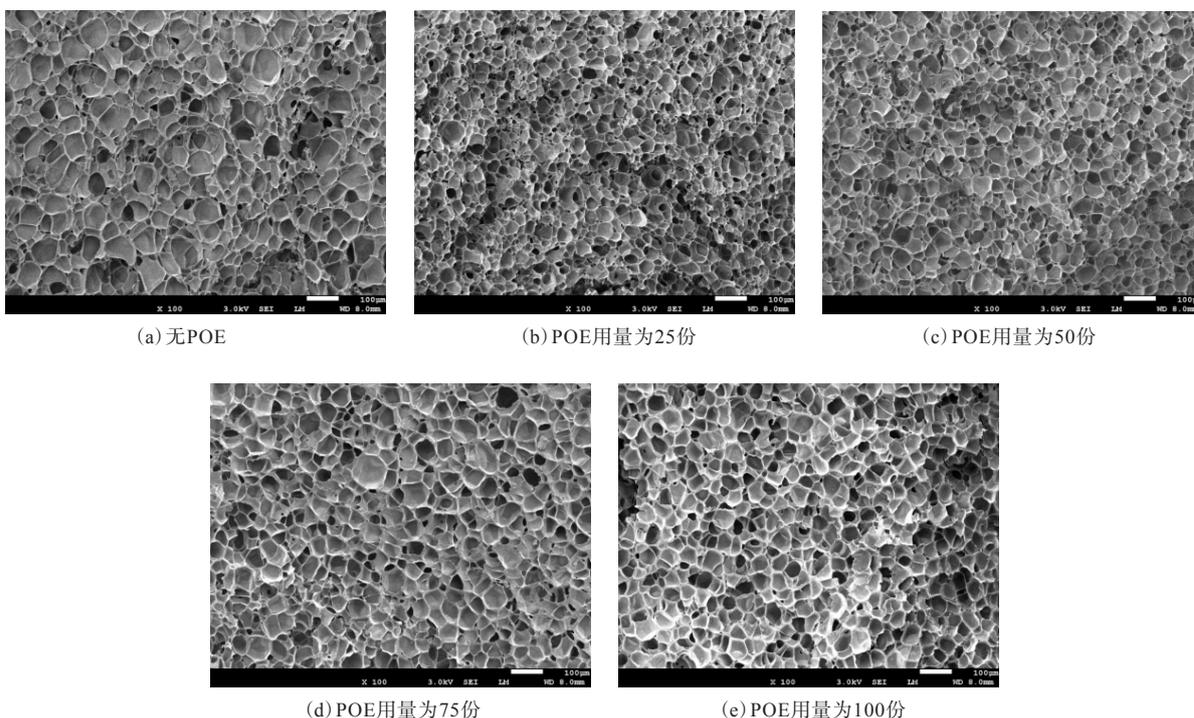


图 1 不同共混比CM/POE发泡材料的SEM照片

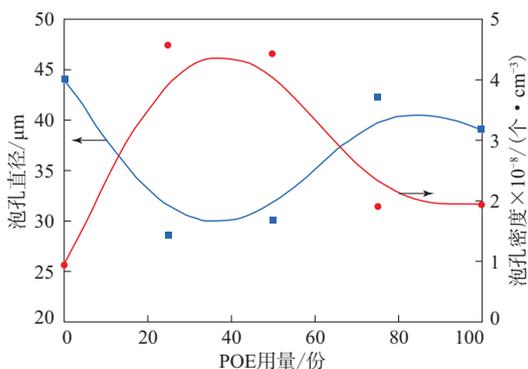


图 2 不同共混比CM/POE发泡材料的泡孔直径和泡孔密度

比POE用量为25份时的泡孔结构,POE用量为50份时的泡孔结构形态几乎不变,泡孔直径小幅增大;当POE用量增至75份时,泡孔直径突然增大,但泡孔具有立体感,尺寸均一,形状规则,这是因为在此情况下POE为基体相,CM为分散相,少量的CM难以与POE形成均匀紧密的缠结,泡孔生长束缚减小,泡孔变大,泡孔结构接近于POE发泡材料,由于POE为热塑性弹性体,具有较高的熔体强度,因此其泡孔立体感强于CM发泡材料,泡孔壁也较厚。

2.2 物理性能

不同共混比CM/POE发泡材料的密度和邵尔

C型硬度如图3所示。

从图3可以看出,随着POE用量增大,发泡材料的硬度增大,这是由于POE分子链的柔顺性较CM差且POE分子链中聚乙烯段起物理交联点作用以及POE发泡材料的泡孔直径小于CM发泡材料。

不同共混比CM/POE发泡材料的100%定伸应力和拉伸强度如图4所示。

从图4可以看出:CM发泡材料的100%定伸应力和拉伸强度均小于POE发泡材料;CM/POE共混发泡材料的100%定伸应力和拉伸强度均大于CM和POE发泡材料,这是因为CM柔顺的分子链易与

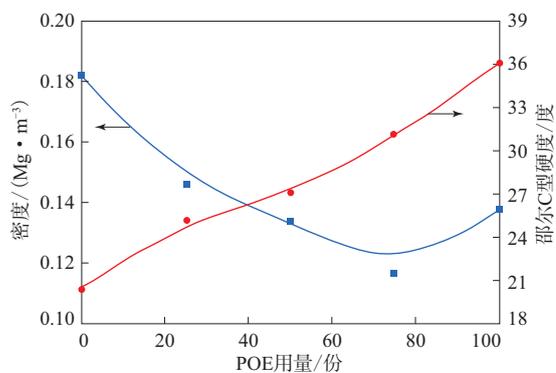


图 3 不同共混比CM/POE发泡材料的密度和邵尔C型硬度

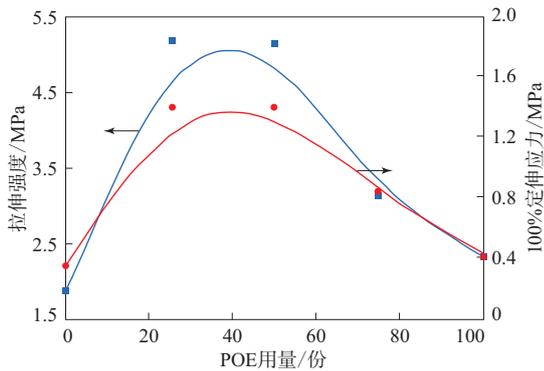


图4 不同共混比CM/POE共混发泡材料的100%定伸应力和拉伸强度

POE柔顺的辛烯侧基互相缠结使发泡材料的力学性能提高;当CM/POE共混比为75/25时,共混发泡材料的100%定伸应力和拉伸强度出现最大值,继续增大POE用量至50份时,100%定伸应力和拉伸强度变化不大,当POE用量达75份时,100%定伸应力和拉伸强度均大幅减小。分析认为,当CM为基体相、POE为分散相时,POE的分散性较好且与聚烯烃有较好的相容性,因此发泡材料的100%定伸应力和拉伸强度大;而当POE为基体相、CM为分散相时,由于CM极性大、分子间作用力强、分散性能较POE差,使两者的相容性变差,因此100%定伸应力和拉伸强度减小。

不同共混比CM/POE发泡材料的拉断伸长率和回弹值如图5所示。

从图5可以看出,CM发泡材料的拉断伸长率较大,这是因为拉断伸长率主要取决于材料分子链的柔顺性,CM分子链的柔顺性好于POE分子链,因此随着POE用量增大,CM/POE共混发泡材

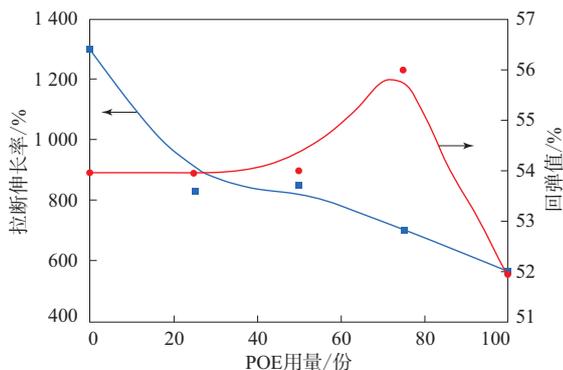


图5 不同共混比CM/POE发泡材料的拉断伸长率和回弹值

料的拉断伸长率逐渐减小;CM发泡材料的回弹值大于POE发泡材料,当POE用量小于70份时,共混发泡材料的回弹值变化不大,当POE用量为75份时,回弹值达到最大。

不同共混比CM/POE发泡材料的压缩强度如图6所示。

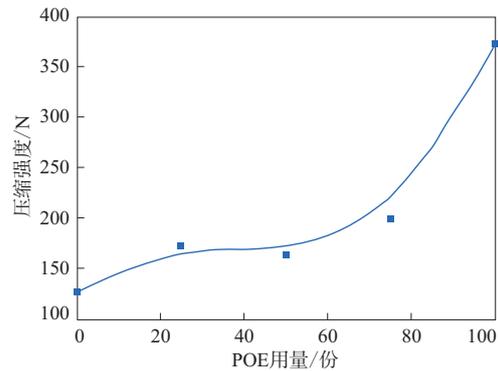


图6 不同共混比CM/POE发泡材料的压缩强度

从图6可以看出,随着POE用量增大,共混发泡材料的压缩强度明显提高,这是因为共混发泡材料的硬度增大,当加入25份POE后,CM/POE共混发泡体的泡孔尺寸减小,分布均匀且结构规整,共混发泡材料的压缩强度迅速增大。

3 结论

(1)CM发泡材料的泡孔呈扁平状,并伴有并孔现象,当CM/POE共混比为75/25和50/50时,发泡材料的泡孔直径明显减小,泡孔饱满,均匀分布于材料内部,继续增大POE用量,泡孔直径呈增大趋势,但泡孔结构仍以均匀规则的形态分布于材料内部。

(2)CM发泡材料的100%定伸应力和拉伸强度较小;当POE用量为25或50份时,共混发泡材料的100%定伸应力和拉伸强度达到峰值,继续增大POE用量,100%定伸应力和拉伸强度呈减小趋势。

(3)随着POE用量增大,共混发泡材料的硬度和压缩强度增大,拉断伸长率减小,回弹值轻微波动,当POE用量为75份时,回弹值最大。

参考文献:

[1] 鲁德平,管蓉,刘剑洪.微孔发泡高分子材料[J].高分子材料科学

- 与工程,2002,18(4):30-33.
- [2] 刘培生. 多孔材料引论[M]. 北京:清华大学出版社,2004.
- [3] 吕海金,李培耀,殷兰兰. CPE橡胶的配合体系及其应用[J]. 安徽化工,2005,31(5):15-17.
- [4] 刘莉. 氯化聚乙烯橡胶的应用研究[J]. 化工新型材料,2008,36(6):1-3.
- [5] 孙彬,赵晓培,张昕,等. 氯化聚乙烯橡胶自由发泡性能的研究[J]. 橡胶工业,2017,64(6):335-339.
- [6] 覃燕,高光涛. 氯化聚乙烯/三元乙丙橡胶共混发泡材料性能的研究[J]. 特种橡胶制品,2010,31(2):22-25.
- [7] 张保生. 橡胶型氯化聚乙烯及其与聚乙烯-醋酸乙烯酯橡胶共混发泡材料的研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2010.
- [8] 谢忠麟. 非轮胎橡胶制品用特色弹性体. III. 特殊EPDM、POE、EVM和AEM[J]. 橡胶工业,2008,55(9):557-566.
- [9] 邓富泉,马建中,薛朝华,等. POE/EVA复合发泡材料的研究[J]. 功能材料,2012(4):508-511.
- [10] 陈博,鲁圣军,于杰,等. POE/EVA复合发泡材料性能[J]. 塑料,2012,41(5):52-55.
- [11] 林增祥,张华集,张雯,等. POE增韧改性LDPE高发泡弹性材料的研究[J]. 化工新型材料,2010,38(5):82-84.

收稿日期:2017-08-16

Study on Properties of CM/POE Blend Foaming Material

WANG Dan¹, LU Rongrong², ZHANG Xin¹, XIN Zhenxiang¹, ZHANG Zhenxiu¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Shandong Seatong Detection Evaluation Technical Service Co., Ltd., Qingdao 266073, China)

Abstract: The CM/POE blend foaming materials with different blending ratios were prepared by moulded chemical foaming, and the cell structure and physical properties were investigated. The results showed that, the CM/POE blend foaming materials with different blending ratios all had a closed-cell structure. With the addition level of POE, the cell diameter of foaming material decreased first and then increased, the cell structure changed from flat ununiform to stereoscopic uniform distribution, the cell wall became thick, the Shore C hardness and compression strength were increased, elongation at break was decreased, modulus at 100% and tensile strength were increased first and then decreased, and the resilience value fluctuated slightly.

Key words: CM; POE; blend; foaming material; cell structure; physical property