

MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料的制备及性能研究

张利萍^{1,2}, 孙志松², 李彬³, 刘述梅³

(1. 广州天赐高新材料股份有限公司, 广东 广州 510760; 2. 广州天赐有机硅科技有限公司, 广东 广州 510760; 3. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:以硅烷接枝改性低密度聚乙烯(s-LDPE)对甲基乙烯基硅橡胶/二氧化硅(MVQ/SiO₂)混炼胶补强, 尿素为物理发泡剂, 采用溶析成孔法制备了开孔 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料, 系统研究了 MVQ/s-LDPE 共混比和尿素发泡剂用量对泡沫材料性能的影响。通过扫描电子显微镜(SEM)对泡沫材料孔结构进行了观察。结果表明: 随 s-LDPE 用量增加, MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料的邵氏 A 硬度、拉伸强度和撕裂强度增加, 抗压压缩变形能力增强, 补强作用明显; 随发泡剂用量增大, 泡沫材料泡孔分布更加均匀, 孔隙率增加, 力学强度和抗压压缩变形能力逐渐降低。

关键词: 硅橡胶; 硅烷接枝改性 LDPE; MVQ/s-LDPE 比; 尿素发泡剂

中图分类号: TQ333.93

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)06-0088-04

Preparation and properties of MVQ/s-LDPE/SiO₂ foams

ZHANG Li-ping^{1,2}, SUN Zhi-song², LI Bing³, LIU Shu-mei³

(1. Guangzhou Tinci Materials Technology Co., Ltd., Guangzhou 510760, China;

2. Guangzhou Tinci Silicone Technology Co., Ltd., Guangzhou 510760, China; 3. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Open cellular MVQ/s-LDPE/SiO₂ foams are prepared through a solventing-out foaming method using silane grafted low density polyethylene (s-LDPE) as a reinforcement agent and urea as a physical foaming agent. The effects of MVQ/s-LDPE mass ratios and urea amounts on the mechanical properties, compression stress relaxation and porosity of the foams are investigated. The open cell structure of pore is observed by scanning electron microscopy photographs. The result shows that the hardness, tensile strength, tear strength and compressibility modulus of MVQ/SiO₂ foams increase while the compression stress relaxation decreases with increasing the amount of s-LDPE. As a result of the increase in urea amounts, the mechanical properties are weakened but the compression stress relaxation is improved. The distribution of foams became evenly and the porosity elevated. Compared with MVQ/SiO₂ foams, most of the mechanical properties of MVQ/s-LDPE/SiO₂ foams are improved.

Key words: MVQ; silane grafted low density polyethylene; MVQ/s-LDPE mass ratios; urea foaming agent

低密度聚乙烯(LDPE)是一种半结晶型聚合物, 机械强度高于橡胶, 近年来在补强甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)方面受到较多关注^[1-4]。LDPE 包含少量短支链结构, 表现出适度的应变硬化现象, 赋予发泡材料特殊性能, 在发泡成型中获得一定的应用^[5]。由于 MVQ 和 LDPE 都是非极性, 两分子链间作用力较小, 两者简单共混得到的共混物力学性能较差, 加入乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(EMA)等相容剂共混物的力学性能可以明显改善^[6]。以乙烯基硅烷为单体, 在引发剂作用下, 通过自由基反应在 LDPE 主链接上 Si—O—Si 链节, 得到的硅烷接枝改性 LDPE(s-LDPE) 不仅与 MVQ 相容性较好, 而且与二氧化硅之间的作用也较强。

硅橡胶泡沫材料以其良好的耐高低温性、耐老化性, 在隔音、隔热和密封方面获得广泛应用。硅橡胶发泡主要有化学发泡法和包括溶析成孔法在内的

物理发泡法 2 类。笔者采用 s-LDPE 对 MVQ/SiO₂ 混炼胶补强, 尿素为物理发泡剂, 采用溶析成孔法制备了开孔 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料, 系统研究了 MVQ/s-LDPE 共混比、尿素用量等对所形成的泡沫材料力学性能、孔隙率和泡孔结构的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

MVQ: 乙烯基的摩尔分数为 0.16%, 相对分子质量为 64 万, 牌号 110-2; SiO₂: 广州吉必盛科技实业有限公司生产, 牌号 HL-200; s-LDPE, 广州番禺光耀星瀚塑料有限公司生产; 过氧化二苯甲酰(BPO)和尿素均为市售分析纯产品。

1.2 主要仪器设备

XKR-160A 型开放式炼胶机(简称开炼机), 广东省湛江机械厂生产; XQLB-3508350 平板硫化机,

上海第一机械厂生产; JYHG-100 W 高速混合机, 深圳市嘉源科创塑料机械有限公司生产; CP-25 橡胶冲片机, 上海第一橡胶机械厂生产; 电子拉伸试验机, 台湾高铁检测仪器公司生产; XY-1 邵尔 A 型橡胶硬度计, 上海化工机械四厂生产; JSM-6380 型扫描电子显微镜, 日本电子株式会社生产; RPA2000 型橡胶加工分析仪, 美国 Alpha 公司生产。

1.3 泡沫材料的制备

将 100 质量份 (phr, 以下同) MVQ 与 40 phr SiO₂ 在开炼机上混炼制成母炼胶; 在开炼机上先对 s-LDPE 进行塑炼, 然后加入硅橡胶母炼胶混炼均匀, 待开炼机温度降至 90 ~ 110℃ 后, 依次加入尿素和 BPO, 直至混炼均匀后出片; 将片材在平板硫化机上硫化, 得到硫化实心胶。将所得实心胶在热水中浸泡, 直到表面无固体盐析出, 胶料质量基本不变为止, 烘干得到 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料。

1.4 测试与表征

1.4.1 橡胶力学性能的测试

按 GB/T 531—1992、GB/T 528—1998 和 GB/T 529—1999 等国家标准中规定的方法分别对所制备泡沫材料的邵氏 A 硬度、拉伸强度和撕裂强度等进行测定。

1.4.2 孔隙率的测定

按文献[7]所述方法, 由基本配方相同的泡沫材料和实心胶密度计算泡沫材料的孔隙率:

$$\Phi_v = (1 - \rho_f / \rho_0) \times 100\%$$

其中: Φ_v 为孔隙率, %; ρ_f 为泡沫材料密度, g/cm³; ρ_0 为实心胶密度, g/cm³。

1.4.3 泡孔微观形态

将泡沫材料加工成 1 mm 厚的薄片, 对其进行喷金处理后用 SEM 进行观察。

2 结果与讨论

实验中, 选用尿素为物理发泡剂, 尿素的熔点为 133℃, 加热至 160℃ 分解; BPO 硫化剂的半衰期为 1 h (91℃), 因为 BPO 分解温度低和尿素发泡剂对热不稳定, 因此采用在 120 ~ 150℃ 的条件下混炼以满足 MVQ 和 s-LDPE 的加工性, 制得 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 并用胶, 然后冷却到 90 ~ 110℃ 左右, 再加入尿素和 BPO 制得 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 实心胶, BPO 用量为 2 phr。另外 SiO₂ 用量由 30 phr 递增至 50 phr 发现, 随着 SiO₂ 用量的增加, 加工困难, 同时泡沫材料的拉断伸长率逐渐降低, 说明 SiO₂ 对泡沫材料的弹性性能有一定程度恶化, 因此选用

30 phr SiO₂。

2.1 MVQ/s-LDPE 共混比对 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料性能的影响

2.1.1 力学性能和孔隙率

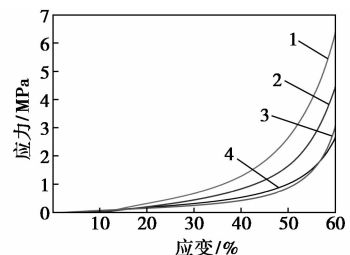
固定尿素用量为 100 phr, SiO₂ 用量为 30 phr, 考察不同 MVQ/s-LDPE 共混比对 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料力学性能和孔隙率的影响, 结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 泡沫材料的邵氏 A 硬度、拉伸强度和撕裂强度都随着 MVQ/s-LDPE 共混比中 s-LDPE 的增加而逐渐提高; 但拉断伸长率则随 s-LDPE 的加入会出现不同程度地降低, 共混比为 100/30 时, 与不添加 s-LDPE 的泡沫材料相比下降 25%; 随 s-LDPE 用量的增加, 泡沫材料的孔隙率呈下降趋势。MVQ/s-LDPE 共混比为 100/30 时, 泡沫材料的力学性能显著提高并保持良好的弹性和一定的孔隙率, s-LDPE 用量增加到 40% 以上, 共混胶的塑性变差, 发泡剂加入困难, MVQ/s-LDPE/SiO₂ 实心胶制备困难。

表 1 共混比对 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料性能的影响

MVQ/s-LDPE	100/0	100/10	100/20	100/30	100/40
邵氏 A 硬度	35	38	45	60	65
拉伸强度/MPa	1.5	1.6	2.2	2.6	2.9
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	4.2	5.4	7.5	11.4	13.8
拉断伸长率/%	157	108	114	118	92
孔隙率/%	36.3	35.7	32.3	29.4	29.8

2.1.2 压缩性能

通过压缩应力-应变曲线和压缩应力松弛率可以很好地衡量泡沫材料的压缩性能。在压缩过程中, 泡沫材料首先发生泡孔的弯曲变形, 排出孔内气体, 当泡孔完全塌陷后, 则相当于基体承受载荷。共混比对 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料压缩性能的影响用压缩应力-应变曲线表示, 如图 1 所示, 从图 1 可知, 产生相同的压缩应变条件下, 随 s-LDPE 量增



1—MVQ/LDPE-100/40; 2—MVQ/LDPE-100/30;
3—MVQ; 4—MVQ/LDPE-100/10

图 1 不同共混比的 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料压缩应力-应变曲线

加, MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料的压缩模量增大。

共混比对泡沫材料压缩应力松弛的影响用压缩 45% 的最大载荷、2 min 压缩松弛率和 1 h 压缩松弛率表示, 结果如表 2 所示。从表 2 可知, 随着 s-LDPE 用量的增加, 泡沫材料压缩 45% 承受的最大载荷值增大, 模量增加, 这说明 s-LDPE 的加入有效提高了泡沫材料的压缩模量, 增强了抗压缩变形能力。但 2 min 压缩松弛率和 1 h 压缩松弛率变大, 则表明压缩松弛性能降低。

表 2 共混比对 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料压缩应力松弛的影响

MVQ/s-LDPE	100/10	100/20	100/30	100/40
2 min 压缩松弛率/%	7.8	11.5	15.7	17.5
1 h 压缩松弛率/%	14.6	18.2	25.6	30.1
压缩 45% 的最大载荷/N	102.5	189.3	265.9	300.5

2.2 发泡剂用量对 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料性能的影响

固定 MVQ/s-LDPE 共混比为 100/30, SiO₂ 用量为 30 phr, 改变尿素的用量为 50、100、150、200 phr 和 250 phr, 探讨发泡剂用量对 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料性能的影响, 并将其与 MVQ/SiO₂ 泡沫材料进行比较。

2.2.1 力学性能

不同尿素用量下 MVQ/SiO₂ 和 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料的力学性能比较如图 2 所示。

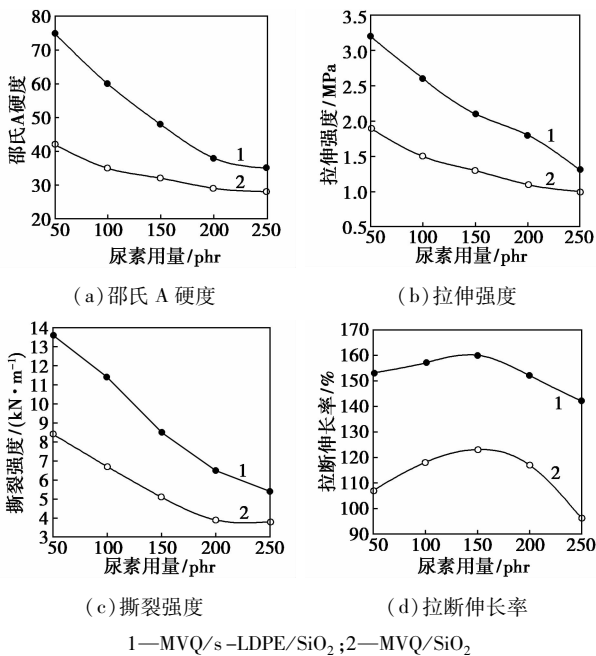
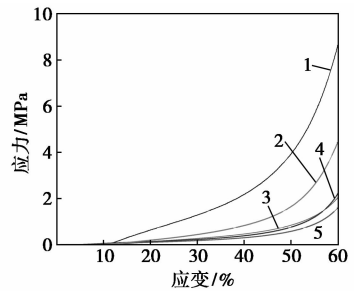


图 2 不同尿素用量下 MVQ/SiO₂ 和 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料的力学性能

从图 2 可知, 随着尿素用量的增加, 两种泡沫材料的邵氏 A 硬度、拉伸强度、撕裂强度都出现明显的降低; 在相同尿素用量下, 添加 s-LDPE 的泡沫材料的大部分力学性能较不添加 s-LDPE 的高, 表明 s-LDPE 能显著提高硅橡胶泡沫材料的强度。拉断伸长率随着尿素用量的增加出现先增加再降低的现象, 存在一个最大值, 这是由泡沫材料的拉伸特性决定的^[7]。发泡剂用量较低时, 随着其用量增加, 发泡材料内部泡孔分布趋于均匀, 由大泡孔引起的应力集中破坏程度降低, 因此拉断伸长率增大; 但当发泡剂用量增大到一定程度后, 基材质量分数降低, 基体强度变差, 拉断伸长率便下降。

2.2.2 压缩性能

不同尿素用量下 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料的压缩应力-应变曲线如图 3 所示。



1—50 phr; 2—100 phr; 3—150 phr; 4—200 phr; 5—250 phr

图 3 不同尿素用量下 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料压缩应力-应变曲线

从图 3 可知, 各曲线表现出的规律差别较大, 尿素用量为 50 phr 时, 当应变 > 12% 后, 随应变增大, 压缩模量明显增加, 泡沫材料的压缩曲线基本不存在平台区; 尿素用量为 100 phr 时, 当应变 > 20% 后, 随应变增大, 压缩模量增加较明显; 用量增加到 150 phr 以上, 压缩应力-应变曲线平台区域变宽, 在 150、200、250 phr 3 个尿素用量下, 泡沫材料的应力-应变曲线几乎重合, 且在高应变下, 随应变增大, 压缩模量增加程度更低。在相同的应变条件下, 尿素用量越大, 泡沫材料压缩模量则越低。

不同尿素用量下 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料压缩应力松弛结果如表 3 所示。从表 3 可知, 随着尿素用量的增大, 泡沫材料压缩 45% 的最大载荷逐渐降低, 表明尿素用量的增加降低了泡沫材料的抗压缩变形能力; 2 min 压缩松弛率和 1 h 压缩松弛率减小表示压缩松弛性能提高。尿素用量为 250 phr 时, 两压缩松弛率结果反常, 这是发泡剂用量过大, 加工稳定性变差所致。

表3 尿素用量对 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料
压缩应力松弛的影响

尿素用量/phr	50	100	150	200	250
2 min 压缩松弛率/%	16.3	15.7	14.5	12.4	14.0
1 h 压缩松弛率/%	27.4	25.6	24.7	21.9	24.1
压缩45%的最大载荷/N	549.4	265.9	155.9	102.3	79.4

2.2.3 密度和孔隙率

不同尿素用量下 s-LDPE/MVQ/SiO₂ 泡沫材料的密度和孔隙率如图4。从图4可以看到,随着尿素用量的增加,泡沫材料的密度降低,孔隙率不断上升,当尿素用量从0增加250 phr时,密度从1.07 g/cm³降至0.5 g/cm³,孔隙率则增加到55%。

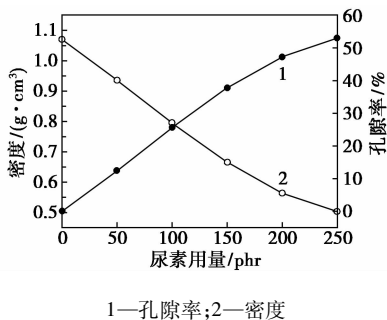


图4 不同尿素用量下 s-LDPE/MVQ/SiO₂
泡沫材料的密度和孔隙率

2.3 泡孔结构

MVQ/SiO₂ 和 MVQ/s-LDPE 共混比为 100/20、100/40 时, MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料的微观泡孔结构采用扫描电镜进行观察,结果如图5所示。从图5可以看出, MVQ/SiO₂ 泡沫材料泡孔大致在 20~100 μm 左右,尺寸较小,泡孔分布较均匀。

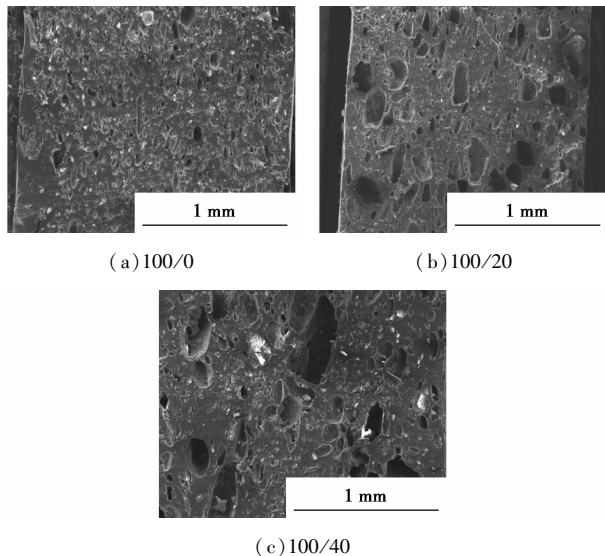


图5 不同共混比的 MVQ/s-LDPE/SiO₂
泡沫材料 SEM 图

MVQ/s-LDPE 为 100/20 时, MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料为明显的开孔结构,泡孔尺寸较大,大多在 200~300 μm,但随着 s-LDPE 用量增加到 100/40,泡孔变得明显不均匀。这与泡沫材料的制备过程有关,为了避免发泡剂在共混过程中熔融,将共混胶料冷却到 100℃ 左右,再加入尿素,而在该温度下含 s-LDPE 量多的混料胶加工性能差,尿素分散更困难,团聚现象严重,这样导致浸泡洗脱后留下的泡孔大小也不均匀。

尿素用量为 50、100 phr 和 200 phr 时,采用扫描电镜观察 MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料泡孔结构,结果如图6所示。

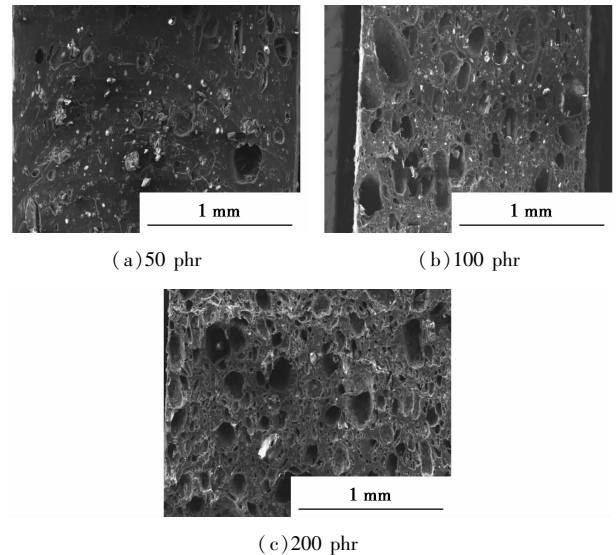


图6 不同尿素用量下 MVQ/s-LDPE/SiO₂
泡沫材料 SEM 照片

从图6中可以看出,当尿素用量从 50 phr 增加到 200 phr,泡沫材料泡孔结构变得更加致密,且形成均匀的、紧密相连的“蜂窝”状开孔,开孔率逐渐增加。

3 结论

(1) MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料大部分力学性能高于 MVQ/SiO₂ 泡沫材料,随着 s-LDPE 用量的增加,其邵氏 A 硬度、拉伸强度、撕裂强度和压缩模量增加,抗压缩变形能力增强,但压缩应力松弛性略有降低。MVQ/s-LDPE 质量比为 100/20 时, MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料泡孔尺寸大多在 200~300 μm,为明显的开孔结构。

(2) 随尿素发泡剂用量增大, MVQ/s-LDPE/SiO₂ 泡沫材料的力学性能降低,泡沫材料的抗压缩变形能力降低,压缩松弛性能则提高;尿素用量增加到 200 phr,泡沫材料泡孔结构变得更加致密均匀。

(下转第 93 页)

(LDPE):1816H,熔融指数为 1.55 g/10 min,扬子石化-巴斯夫有限责任公司生产。

1.2 主要仪器与设备

微量混合挤出仪,Minilab II型,微量注射成型机,MiniJet II型,Thermo Scientific公司生产;微机控制电子万能试验机,CMT4000型,深圳新三思材料检测有限公司生产;接触角测量仪:DSA100型,德国 Kruss 公司生产;热机械分析仪:Q400型,美国 TA 公司生产;动态机械热分析仪,Q800型,美国 TA 公司生产。

1.3 复合材料的制备

1.3.1 乙酰化木粉的合成

将杨木粉在 105℃ 烘箱中烘干 12 h,使其含水率 < 1%。称取 10 g 木粉,加入四口烧瓶中,并同时加入 80 g 冰醋酸,保证木粉充分浸润,然后升温至 40℃ 搅拌活化 2 h。之后将 1.25 g 高氯酸和 40 g 乙酸酐配成溶液在 50℃ 下滴加到四口烧瓶中,0.5 h 内滴完。反应 2 h 后得到粗产品,加入一定量的水静置沉淀。对粗产品进行抽滤,反复洗涤直到滤液为澄清状态且 pH 在 5.5 左右,将滤出物在 105℃ 的烘箱内干燥 12 h 即得乙酰化木粉。

1.3.2 复合材料及试样的制备

将 AWF 及 LDPE 在 105℃ 烘箱中烘干 12 h,使含水率控制在 1% 以内。材料的共混挤出过程在 miniLab II 上进行,螺杆转速为 100 r/min。AWF 与 LDPE 的质量比为 1:1,增塑剂的质量分数分别为 2%、5%、10%、15%、20% (相对于共混物总质量),制得 AWF 基共混材料(挤出温度为 140℃),然后以粉碎机破碎挤出物重复挤出一遍确保混合均匀,在 MiniJet II 中注射成型试样。

1.4 性能测试与表征

力学性能测试:按 GB/T 1040.1—2006 标准测定材料的拉伸强度。样条的宽度为 3.18 mm,厚度为 3.18 mm,标距为 7.62 mm,拉伸测试速度为 10 mm/min,测试温度为室温。每组复合材料样品

制备 5 个平行试样。

吸水性能测试:每组复合材料样品制取 3 个直径为 (25.00 ± 0.20) mm,厚度为 (1.80 ± 0.20) mm 的圆形试样。于 45℃ 干燥 24 h 后,放入有变色硅胶的干燥器冷却。称取初始质量 (m_0),然后将样品浸入 25℃ 水中,一定时间后取出,用滤纸吸去试样表面附着的水分并称质量 (m_1),吸水率为:

$$\text{吸水率} = [(m_1 - m_0) / m_0] \times 100\%$$

接触角测试:将 10 μL 蒸馏水滴在样片表面,以座滴法确定曲面基线并计算接触角与表面自由能。

增塑剂的热迁移测试:选用 1.50 mm × 20.00 mm 的圆片试样 3 枚,干燥器中放置 2 h,逐个称重,精确到 0.000 1 g。将圆片放入烘箱中于 (85 ± 2)℃ 恒温一定时间后取出,干燥器中冷却至室温,用无水乙醇擦拭表面,称重至 0.000 1 g。增塑剂迁移损失率为:

$$M = [(M_1 - M_0) / M_0] \times 100\%$$

其中, M 为迁移损失率, M_0 和 M_1 分别为称量前后试样的质量。

热机械分析:在 -50 ~ 130℃ 温度范围内进行测试,升温速率为 10℃/min,测试样品的线膨胀系数随温度的变化。

动态热机械分析:实验在双悬臂模式下进行测试,升温速率为 3℃/min,在 -100 ~ 100℃ 温度范围内测试样品的储能模量 E' 及损耗因子 $\tan \delta$ 随温度的变化。

2 结果与讨论

2.1 增塑剂对材料力学性能的影响

所使用的 3 种增塑剂及其代号分别是:1-环氧脂肪酸甲酯(以橡胶籽油为原料与双氧水通过环氧化制备得到)^[4],2-环氧脂肪酸甲酯(环氧值比 1 高),3-环氧二聚脂肪酸甲酯(以生物柴油的副产物二聚酸为原料,经酯化和环氧化反应制备得到)。不同质量分数的增塑剂对复合材料的力学性能的影响如图 1 所示。

的制备与性能[J].弹性体,2007,17(2):42-45.

[4] 王僧山,胡光政,丁运生,等. LDPE/MVQ 并用胶的组份对其热老化性能的影响[J].电线电缆,2007(2):36-37.

[5] 刘伟,王向东.高熔体强度聚丙烯/低密度聚乙烯共混体系的挤出发泡行为研究[J].工程塑料应用,2011,39(10):78-83.

[6] Jana R N, Nando G B, Khashtgir D. Compatibilised blends of LDPE and PDMS rubber as effective cable insulants[J]. Plastics Rubber and Composites, 2003, 32(1): 11-19.

[7] 胡文军,陈宏,张凯,等.孔隙度对开孔硅橡胶泡沫材料性能的影响[J].橡胶工业,1998,45(11):647-651. ■

(上接第 91 页)

参考文献

[1] 苏江林,韦力达,王川行,等.相容剂对 LDPE/MVQ 并用胶热老化性能的影响[J].塑料制造,2009,9:71-73.

[2] 丁运生,张效敏,胡光政,等.制备工艺对 LDPE/MVQ-SiO₂ 并用胶性能影响的研究[J].合肥工业大学学报:自然科学版,2007,8(30):981-983.

[3] 冯雪雁,章永化,陈丽,等. VMQ/LLDPE 动态硫化热塑性弹性体