

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2013.04.002

# 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物/纳米碳酸钙复合 发泡材料的制备与研究

欧阳龙, 李福枝, 石璞, 钟苗苗

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 采用模压发泡法制备了乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)/纳米碳酸钙( $\text{nano-CaCO}_3$ )复合发泡材料。研究了添加不同质量分数的 $\text{nano-CaCO}_3$ 、发泡剂偶氮二甲酰胺(AC)、交联剂过氧化二异丙苯(DCP)等对EVA/ $\text{nano-CaCO}_3$ 复合发泡材料发泡性能的影响;重点研究了不同质量分数的 $\text{nano-CaCO}_3$ 对复合发泡材料的力学性能和发泡形态的影响。结果表明:AC添加质量分数为9%、DCP添加质量分数为1.0%、 $\text{nano-CaCO}_3$ 添加质量分数为15%左右时,所得EVA/ $\text{nano-CaCO}_3$ 复合发泡材料的综合性能最佳。扫描电镜研究结果表明: $\text{nano-CaCO}_3$ 添加质量分数为0~15%时,可以明显地提高复合发泡材料泡孔尺寸的均匀性,泡孔变小,气泡个数增加;当其添加质量分数大于15%后,泡孔容易出现坍塌,泡孔变大。

**关键词:** 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物; 纳米碳酸钙; 发泡材料; 模压发泡

中图分类号: O632.12

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2013)04-0005-05

## Research on Preparation Technology and Performance of EVA/Nano- $\text{CaCO}_3$ Foam Composites

Ouyang Long, Li Fuzhi, Shi Pu, Zhong Miaomiao

(Key Laboratory of Packaging New Material & Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** EVA/ $\text{nano-CaCO}_3$  foam composites were prepared through molded foam method. The influence of different contents of blowing agent AC, cross linking agent DCP and  $\text{nano-CaCO}_3$  on the foaming effect of EVA/ $\text{nano-CaCO}_3$  foam composites were studied. At the same time, the effect of different contents of  $\text{nano-CaCO}_3$  on the mechanical properties and foaming form were discussed. The results show that: when the contents of AC, DCP and  $\text{nano-CaCO}_3$  are 9%, 1%, 15% respectively, the comprehensive performances of the foam composites are optimal. The SEM indicates that: when the contents of  $\text{nano-CaCO}_3$  at 0~15%, can significantly improve the bubble hole size uniformity, reduce bubble hole size and increase bubble numbers; when filling quantity is higher than 15%, bubble hole is easy to appear slump and bubble hole becomes bigger.

**Keywords:** ethylene-vinyl acetate copolymer;  $\text{nano-CaCO}_3$ ; foam material; molded foam method

## 0 引言

聚合物发泡材料因为具有质轻、减震、隔音、隔

热、比强度高优点,现已成为重要技术应用领域中至关重要的材料<sup>[1-2]</sup>。乙烯-乙酸乙烯酯共聚物

收稿日期: 2013-06-08

基金项目: 湖南省教育厅基金资助项目(12C0061), 湖南省科技计划基金资助项目(2012FJ4114)

作者简介: 欧阳龙(1988-), 男, 湖南衡阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为包装材料学,

E-mail: ouyanglong0107@163.com

(ethylene-vinyl acetate copolymer, EVA)基复合发泡材料作为聚合物基发泡材料中的重要一员,已被广泛地应用于包装、儿童玩具、运动鞋鞋底等行业中<sup>[3]</sup>。但是纯EVA发泡材料存在力学强度差、压缩永久变形量大等缺点,因而限制了EVA发泡材料于其他行业中的应用。

纳米粒子可以作为聚合物发泡过程中非常有效的成核剂,能有效地提高气泡的成核速率和泡孔密度<sup>[4]</sup>。已有资料表明,使用纳米碳酸钙(nano-CaCO<sub>3</sub>)填充改性EVA,理论上而言,它不仅可以作为EVA发泡材料的成核剂,同时能够增强EVA的熔体强度,提高泡沫塑料的力学性能,尤为重要是能降低材料的成本<sup>[5]</sup>。

本文拟通过试验研究制备EVA/nano-CaCO<sub>3</sub>复合发泡材料的最佳工艺条件,并且探讨发泡剂偶氮二甲酰胺(azodicarbonamide, AC)用量、交联剂过氧化二异丙苯(dicumyl peroxide, DCP)用量、nano-CaCO<sub>3</sub>用量、发泡温度等对EVA/nano-CaCO<sub>3</sub>复合发泡材料的力学性能、发泡性能和泡孔形态的影响,以期EVA/nano-CaCO<sub>3</sub>复合发泡材料的工业化生产提供一定的理论依据。

## 1 试验

### 1.1 原料和助剂

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,日本宇部公司生产,其中乙酸乙烯的体积分数为15%,熔融指数为0.2 g/min;

纳米碳酸钙,上海卓越纳米新材料股份有限公司生产,粒径为40 nm;

偶氮二甲酰胺、过氧化二异丙苯、氧化锌和硬脂酸等,均为市售。

### 1.2 仪器与设备

高速混合机,SHR-10A型,由张家港格兰机械有限公司生产;

电子天平,ACS-30型,由太阳衡器有限公司生产;

电热恒温鼓风干燥箱,101-1型,由上海跃进医疗器械厂生产;

微机控制万能试验机,WDW-100D型,由深圳市新三思计量技术有限公司生产;

开炼机,XH-401C型,由锡华检测仪器有限公司生产;

平板硫化机,XLB-400\*400\*2型,由上海橡胶机械一厂生产;

扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM),S-3000N型,由日本日立仪器公司生产。

### 1.3 试样的制备

首先,按照试验方案,称取一定质量的EVA、改性后的nano-CaCO<sub>3</sub>、发泡剂AC、发泡剂助剂ZnO、交联剂DCP和脱模剂硬脂酸,并且采用高速混合机将这些材料预混合,利用双辊开炼机熔融混炼,混炼温度为140℃,混炼时间为30 min。接下来,将压片后的片材放入自制模具中,此时平板硫化机的温度设定为170℃,模压时间为10 min。模压完成后卸压,取出片材,并且裁剪样品。

### 1.4 性能检测

#### 1.4.1 发泡体表观密度检测

对于发泡体表观密度的测定,依照GB 8168—1987《包装用缓冲材料静态压缩试验方法》中的相关要求进行检测。

#### 1.4.2 发泡倍率计算

对于聚合物发泡材料发泡倍率的计算,采用如下公式进行:

$$\text{发泡倍率} = \frac{\rho_0}{\rho_t}$$

式中: $\rho_0$ 为发泡前制品的密度,单位为g/cm<sup>3</sup>;

$\rho_t$ 为发泡后制品的密度,单位为g/cm<sup>3</sup>。

#### 1.4.3 力学性能测试

对于所得样品的力学性能,主要测试其拉伸强度和压缩永久性变形。

样品材料拉伸强度的测试按照GB/T 6344—2008《软质泡沫聚合材料 拉伸强度和断裂伸长率的测定》中的相关要求进行检测,并且每组试样测试5次,取其平均值为定值。

样品压缩永久性变形的测定按GB/T 6669—2008《软质泡沫聚合材料 压缩永久变形的测定》中的要求进行,样品材料的压缩量为50%,试验温度为25℃,压缩时间为3 h。

#### 1.4.4 扫描电子显微镜观察

将选用不同用量nano-CaCO<sub>3</sub>制备的复合发泡样条在液氮温度下深度冷却;3 h后,取出样条,并迅速冲断,且在断口表面喷金;然后,在S-3000N扫描电子显微镜下观察断面结构并拍照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AC发泡剂用量对EVA/nano-CaCO<sub>3</sub>复合发泡材料发泡性能的影响

对于发泡材料来说,发泡倍率和发泡材料的表观密度是其2个重要并易测量的技术评价指标。因此,本研究以这2个指标作为其发泡性能的主要衡量

手段。所得发泡剂 AC 用量对 EVA/nano-CaCO<sub>3</sub> 复合发泡材料发泡性能的影响结果如图 1 所示。

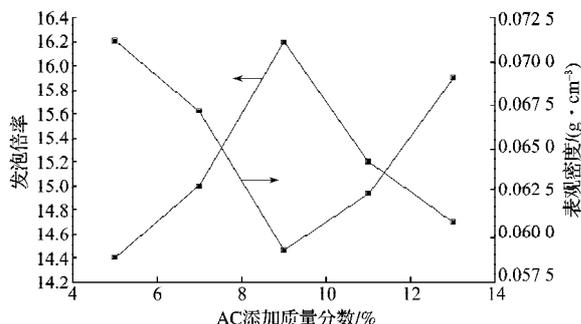


图1 AC用量对复合发泡材料发泡性能的影响

Fig.1 Effect of AC contents on foaming performance of EVA/nano-CaCO<sub>3</sub> foam composites

从图 1 中可以看出,随着发泡剂 AC 添加质量分数的增加,EVA/nano-CaCO<sub>3</sub> 复合发泡材料的发泡倍率先增大后减小,而其表观密度先减小后增大。在发泡剂 AC 的添加质量分数为 9% 时,EVA/nano-CaCO<sub>3</sub> 的发泡倍率达最大值,为 16.2 倍。这是因为发泡剂 AC 的添加量较少时,发气量也较少,可以使气体在熔体内充分地膨胀,使复合发泡材料倍率达到最大,表观密度最小。而随着发泡剂 AC 添加量进一步增大时,其释放的气体量随之增加,形成的饱和气压也加大,EVA 的熔体强度难以承受这么大的气压,使得泡孔壁变薄,最后破裂,气体逸出,因而发泡倍率减小,发泡密度上升<sup>[6]</sup>。

## 2.2 DCP 交联剂用量对 EVA/nano-CaCO<sub>3</sub> 复合发泡材料发泡性能的影响

图 2 所示为试验所得交联剂 DCP 添加质量分数对 EVA/nano-CaCO<sub>3</sub> 复合发泡材料发泡性能的影响结果。

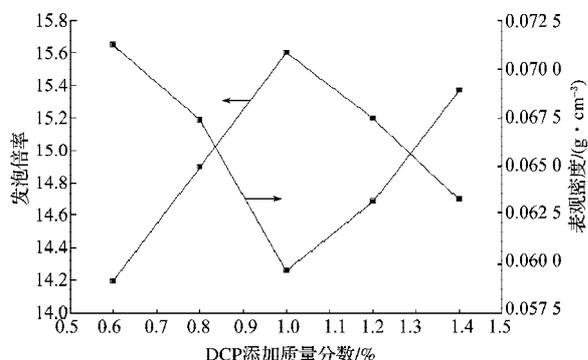


图2 DCP用量对复合发泡材料发泡性能的影响

Fig.2 Effect of DCP contents on foaming performance of EVA/nano-CaCO<sub>3</sub> foam composites

从图 2 中可以看出,随着交联剂 DCP 添加质量分数的增加,EVA/nano-CaCO<sub>3</sub> 复合发泡材料的发泡倍率先增加后降低,而其表观密度先降低后增加。这

是由于交联剂 DCP 的作用是使分子链之间相互交联,成为部分的网状结构,以增大树脂的黏度,减缓树脂黏度随温度升高而降低的趋势,并阻止气体从熔体内逸出,降低发泡材料的表观密度。当交联剂 DCP 的添加质量分数为 1.0% 时,复合材料的发泡倍率最大,为 15.6。而当交联剂 DCP 的添加质量分数超过 1.0% 时,复合材料分子链间的交联过度,使得熔体的流动性能变差,AC 分解产生的气体不易均匀地分散开,呈现出大泡状逃逸,故而使得复合材料的发泡倍率降低。

## 2.3 nano-CaCO<sub>3</sub> 用量对 EVA/nano-CaCO<sub>3</sub> 复合发泡材料发泡性能的影响

图 3 所示为试验所得改性 nano-CaCO<sub>3</sub> 的添加质量分数对 EVA/nano-CaCO<sub>3</sub> 复合发泡材料发泡性能的影响结果。

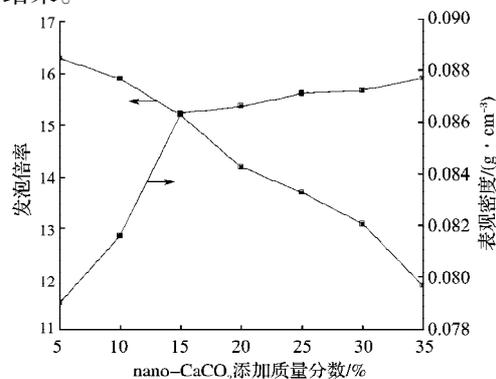


图3 nano-CaCO<sub>3</sub>用量对复合发泡材料发泡性能的影响

Fig.3 Effect of nano-CaCO<sub>3</sub> contents on foaming performance of EVA/nano-CaCO<sub>3</sub> foam composites

从图 3 中可以看出,随着改性 nano-CaCO<sub>3</sub> 添加质量分数的增大,复合发泡制品的表观密度呈逐渐增大的趋势,而其发泡倍率却随之下降。当 nano-CaCO<sub>3</sub> 的添加质量分数在 5%~15% 时,发泡材料的发泡倍率从 16.3 变为 15.2,变化率为 17.5%,而其表观密度的变化率为 6.2%;当 nano-CaCO<sub>3</sub> 的添加质量分数大于 15% 时,复合发泡材料的发泡倍率下降很快。这是由于在较低填充量的情况下,nano-CaCO<sub>3</sub> 作为成核剂,降低了成核势能;同时,由于其含量低,易分散均匀,成核点也分布均匀,增加了成核数,从而增加了发泡倍率<sup>[7]</sup>;但当 nano-CaCO<sub>3</sub> 填充量较高时,会使得复合发泡材料的密度过高,造成熔体流动性下降,不利于气泡的生长<sup>[8]</sup>,发泡成型难度加大,发泡倍率降低。

## 2.4 nano-CaCO<sub>3</sub> 用量对 EVA/nano-CaCO<sub>3</sub> 复合发泡材料力学性能的影响

表 1 所示为试验所得不同用量的改性 nano-CaCO<sub>3</sub> 对 EVA/nano-CaCO<sub>3</sub> 复合发泡材料力学性能的

影响结果 (EVA 与 AC 的质量之比为 100:9)。

表1 nano-CaCO<sub>3</sub>用量对复合发泡材料力学性能的影响

Table 1 Effect of nano-CaCO<sub>3</sub> contents on mechanical properties of EVA/nano-CaCO<sub>3</sub> foam composites

nano-CaCO <sub>3</sub> 添加质量 分数 / %	力 学 性			
	拉伸强度/ MPa	压缩强度/ MPa	断裂伸长率/ %	永久变形量/ %
0	0.66	29.03	148.86	4.6
5	0.81	30.16	223.80	2.2
10	0.78	31.60	154.99	1.9
15	0.85	32.09	139.36	1.5
20	0.89	31.58	138.34	2.4
25	0.76	29.03	143.04	2.9
30	0.77	29.13	137.29	4.5
35	0.61	27.63	110.06	5.4

由表1可看出,添加 nano-CaCO<sub>3</sub>后,复合发泡材料的压缩强度先增大后减小,而其压缩永久变形量是先减少后增加。这是因为,在低填充成核剂作用下,泡壁的厚度增加,因而承受载荷的能力增强;但当 nano-CaCO<sub>3</sub>的填充质量分数超过15%时,因为 nano-CaCO<sub>3</sub>颗粒与EVA的相容性变差,并且易发生团聚现象,造成泡孔破裂,使得材料承受的载荷力减少,弹性变差。这就造成了复合发泡材料的压缩强度先增加后减少,压缩永久变形量先减少后增加的现象。

而随着改性 nano-CaCO<sub>3</sub>添加质量分数的增加,复合发泡材料的拉伸强度呈先增加后减少的变化趋势,其断裂伸长率呈下降趋势,这主要是由于纳米粒子的尺寸较小、比表面积较大、表面活性较大,可与高分子链发生物理缠结作用,因而在拉伸应力的作用下,纳米小颗粒与基体分子链一起移动变形,故在 nano-CaCO<sub>3</sub>填充量较低的情况下,复合发泡材料的拉伸强度增加;但是当其添加质量分数超过20%后,复合发泡材料的拉伸强度开始下降,其原因还是与纳米材料的分散性有关:高填充量的纳米粒子易发生团聚现象,造成应力集中,从而使得复合材料的拉伸强度下降<sup>[7]</sup>。

从表1中还可以看出,对于 nano-CaCO<sub>3</sub>的添加,在添加量较低时,其对复合发泡材料的拉伸强度和压缩强度都有所改善,也有效地减少了压缩永久变形量。在 nano-CaCO<sub>3</sub>的添加质量分数为15%时,可以较好地改善材料的力学性能。

## 2.5 nano-CaCO<sub>3</sub>用量对EVA/nano-CaCO<sub>3</sub>复合发泡材料形态的影响

图5所示为含不同质量分数 nano-CaCO<sub>3</sub>的复合发泡材料的扫描电镜图。

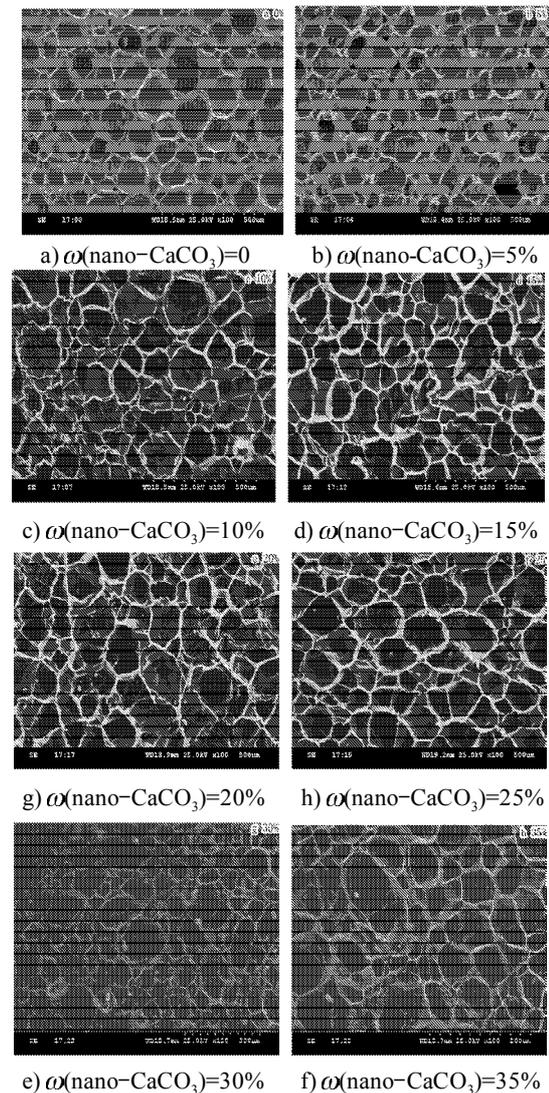


图5 添加不同量 Nano-CaCO<sub>3</sub>的EVA/Nano-CaCO<sub>3</sub>复合发泡材料断面SEM图片

Fig. 5 The SEM of EVA/nano-CaCO<sub>3</sub> foam composites with different content of Nano-CaCO<sub>3</sub>

由图5可看出,不添加 nano-CaCO<sub>3</sub>时,复合发泡材料断面呈现的泡孔尺寸大小不均匀,气泡个数较少,而且泡孔壁较薄。添加 nano-CaCO<sub>3</sub>后,且其添加质量分数为5%~15%时,泡孔壁的厚度明显增强,泡孔尺寸相对均匀,泡孔数也明显增多。这是因为低填充量时,纳米粒子分散均匀,增强了EVA的熔体强度,抑制了发泡过程的泡壁坍塌和合并。同时也说明低填充量 nano-CaCO<sub>3</sub>粒子有助于EVA的异相成核。但当 nano-CaCO<sub>3</sub>填充质量分数大于15%后,复合材料的泡孔变大。当 nano-CaCO<sub>3</sub>添加质量分数大于30%后,材料内部很多气泡出现了塌陷和合并现象。宏观表现就是复合材料的表观密度增大,力学性能下降。这主要是因为: nano-CaCO<sub>3</sub>填充量过大后,纳米粒子易团聚,不能完全分散均匀,异相

成核的促进作用减弱;同时,高填充无机纳米粒子使得熔体的流动性减弱,不利于熔体里气泡的扩散和生长,使得AC发泡剂局部产生的气体很容易冲破熔体,造成熔体破裂。所以出现图片上看到的泡孔变大的现象。

### 3 结论

通过对实验结果进行的相关分析,可以得到如下结论:

1) AC发泡剂能够使EVA/nano-CaCO<sub>3</sub>复合发泡材料得到良好的发泡效果,AC添加质量分数为9%时,其发泡倍率达到最大值,为16.2倍。

2) 采用DCP作为交联剂,可有效增加复合材料的熔体强度,在DCP的添加质量分数为1.0%时,复合发泡材料的发泡倍率和表观密度都是最佳的。

3) 添加nano-CaCO<sub>3</sub>为成核剂,当其添加质量分数在15%以下时,可以有效地成为EVA发泡材料的成核剂,并且能增强复合发泡材料的力学性能。当nano-CaCO<sub>3</sub>的添加质量分数为15%时,复合发泡材料的压缩永久变形量最小,为1.5%,而其压缩强度最大,为32.09 MPa。

4) 观察添加了不同质量分数nano-CaCO<sub>3</sub>的复合发泡材料断面的SEM图可以发现,当其添加质量分数在15%以下时,nano-CaCO<sub>3</sub>的填充可以很好地改善发泡材料泡孔大小的均匀性,泡孔的尺寸也减小,泡孔壁的厚度增强。但是当nano-CaCO<sub>3</sub>的添加质量分数超过15%后,会出现相分离现象,并且泡孔出现塌陷和合并现象。

#### 参考文献:

[1] Davies G J, Zhen Shu. Metallic Foams: Their Production, Properties and Applications[J]. Journal of Materials Science, 1983, 18(7): 1899-1911.

[2] 朱宏,邓凌云,王冬梅.发泡聚乙烯醇产业化及其应用分析[J].包装学报,2013,5(1):5-9.

Zhu Hong, Deng Lingyun, Wang Dongmei. Industrialization and Application Analysis of Expanded Polyvinyl

Alcohol[J]. Packaging Journal, 2013, 5(1): 5-9.

[3] Zheng Run Xu, Hae Youn Park, Ho Young Kim, et al. Effects of Modified MMT on Mechanical Properties of EVA/MMT Nanocomposites and Their Foams[J]. Macromolecular Symposia, 2008, 264(1): 18-25.

[4] 高长云,赵勇,辛振祥.无机纳米粒子对聚苯乙烯泡孔结构影响的研究[J].塑料科技,2011,39(1):47-50.

Gao Changyun, Zhao Yong, Xin Zhenxiang. Effect of Inorganic Nanoparticles on Cell Structure of Polystyrene [J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(1): 47-50.

[5] 杨学莉,张廷,孙彤,等.LDPE/nano-CaCO<sub>3</sub>复合发泡材料的制备工艺与性能研究[J].塑料科技,2012,40(6):27-30.

Yang Xueli, Zhang Ting, Sun Tong, et al. Research on Preparation Technology and Performance of LDPE/Nano-CaCO<sub>3</sub> Foam Composites[J]. Plastics Science and Technology, 2012, 40(6): 27-30.

[6] 阎春绵,刘冬亮,王振保,等.化学发泡法挤出PE低发泡材料的研究[J].郑州轻工业学院院报:自然科学版,1999,14(2):58-61.

Yan Chunmian, Liu Dongliang, Wang Zhenbao, et al. Study on Extrude PE Low Expanding Material with Method of Chemical Foaming[J]. Journal of Zhengzhou Institute of Light Industry: Natural Science, 1999, 14(2): 58-61.

[7] 武毅,贾仕奎,朱艳,等.SiO<sub>2</sub>粒径对PP发泡行为和力学性能的影响[J].塑料工业,2011,39(4):87-89.

Wu Yi, Jia Shikui, Zhu Yan, et al. Effect of the Grain-Size of SiO<sub>2</sub> on the PP Foaming Behavior and Mechanical Properties[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(4): 87-89.

[8] 石璞,欧阳龙,蔡淑容.植物纤维发泡材料的发泡机理与成型工艺探讨[J].包装学报,2013,5(3):55-58.

Shi Pu, Ouyang Long, Cai Shurong. Discussion on Foaming Mechanism and Molding Process of Foaming Plant Fiber Material[J]. Packaging Journal, 2013, 5(3): 55-58.

[9] 齐贵亮.泡沫塑料成型新技术[M].北京:机械出版社,2010:58-61.

Qi Guiliang. Foam Molding Technology[M]. Beijing: Machine Press, 2010: 58-61.

(责任编辑:廖友媛)