

有机支架结构对丁苯橡胶/乙烯-醋酸乙烯共聚物复合发泡材料性能的影响



分享本文

姬占有^{1,4}, 马建中^{*1,4}, 王慧迪², 马忠雷³, 邵亮^{*3}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 西安 710021; 2. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710021; 3. 陕西科技大学 化学与化工学院, 西安 710021; 4. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 西安 710021)

摘要: 为提高橡胶发泡材料尺寸稳定性及实现其广泛的工业化应用, 基于硫磺和过氧化二异丙苯的交联体系, 通过机械共混的方式, 以具有结晶性的乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 构筑有机支架结构, 制备了高尺寸稳定性的丁苯橡胶 (SBR)/EVA 复合发泡材料。研究了不同醋酸乙烯 (VA) 含量的 EVA 对 SBR/EVA 复合材料结晶性、相容性、泡孔形貌、尺寸稳定性和力学性能的影响规律, 并探明了 EVA 结晶区作为有机支架结构的抗收缩机制。结果表明: 不同 VA 含量 EVA 的 SBR/EVA 复合材料都具有良好的发泡行为。高结晶度的 EVA (VA 含量为 18%) 使 SBR/EVA 复合发泡材料的收缩率减小至 4.7%, 硬度和压缩强度 (60%) 分别增加到 70 Shore C 和 22 MPa。

关键词: 橡胶发泡; 有机支架结构; 结晶性; 尺寸稳定性; 力学性能

中图分类号: TB324 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)07-2123-09

Effect of organic scaffold structure on properties of styrene butadiene rubber/ ethylene vinyl acetate composite foams

Ji Zhanyou^{1,4}, MA Jianzhong^{*1,4}, WANG Huidi², MA Zhonglei³, SHAO Liang^{*3}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 4. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In order to improve the dimensional stability of the rubber-based foam material and realize its wide industrialization, an organic scaffold structure was constructed with crystalline ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) to enhance the dimensional stability of styrene butadiene rubber (SBR)/EVA composite foam based on the cross-linked structure of sulfur and dicumyl peroxide through mechanical blending. The effects of different content of vinyl ester (VA) content on the crystallinity, compatibility, cell morphology, dimensional stability and mechanical properties of SBR/EVA composites were studied, and the anti-shrinkage mechanism of the EVA crystal area as an organic scaffold structure was explored. The results show that SBR/EVA composites with different VA content of EVA have good foaming behavior. The shrinkage of SBR/EVA composite foam with high crystallinity EVA (18% VA content) is reduced to 4.7% and its hardness and compression stress (60%) are increased to 70 Shore C and 22 MPa,

收稿日期: 2020-07-06; 录用日期: 2020-09-24; 网络首发时间: 2020-09-28 12:04:12

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200928.001>

基金项目: 咸阳市重大科技专项计划 (2018k01-46); 西安市科技计划项目 (2019216514GXRC001CG002-GXYD1.2); 陕西省教育厅服务地方专项计划项目 (19JC003)

通信作者: 马建中, 教授, 博士生导师, 研究方向为有机/无机纳米复合材料的关键技术 E-mail: majz@sust.edu.cn;

邵亮, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为聚合物纳米复合发泡材料的设计与应用 E-mail: shaoliang@sust.edu.cn

引用格式: 姬占有, 马建中, 王慧迪, 等. 有机支架结构对丁苯橡胶/乙烯-醋酸乙烯共聚物复合发泡材料性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(7): 2123-2131.

Ji Zhanyou, MA Jianzhong, WANG Huidi, et al. Effect of organic scaffold structure on properties of styrene butadiene rubber/ ethylene vinyl acetate composite foams[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(7): 2123-2131(in Chinese).

respectively.

Keywords: rubber foam; organic scaffold structure; crystalline; dimensional stability; mechanical properties

橡胶发泡材料由于其低成本、轻质、硬度可调、柔韧性好被广泛应用在运动鞋、软垫、建筑和保温隔热等行业^[1-6]。但由于橡胶固有的高弹性和低的刚性导致其不易被发泡，通常通过硫化工艺来增加橡胶发泡材料的刚性和稳定性，从而改善其发泡性能^[7]。而橡胶发泡材料的稳定性直接决定了其是否可以被广泛工业化应用。在本课题组前期研究工作中^[8]，采用硫和过氧化二异丙苯作为双交联体系，使丁苯橡胶 (SBR) 发泡材料的收缩率降低至 2.25%。但进一步研究发现，其后收缩率高达 50%，从而降低了产率，增加了生产成本^[9]。研究者发现橡胶发泡材料差的尺寸稳定性主要是由于橡胶的不易结晶性^[7-10]及在发泡过程中气泡快速膨胀导致橡胶分子链被拉伸产生的内应力造成的^[11-14]。为增加橡胶发泡材料的尺寸稳定性，无机粒子 (包括类球状、棒状和片状) 和热塑性聚合物被共混到发泡基体中构筑有机支架结构，从而起到阻止发泡基体分子链收缩的作用。有研究者将大于 10% 含量的玻璃纤维和云母片^[15-16]共混到刚性聚氯乙烯中降低其发泡材料的尺寸稳定性。但相比纯聚合物发泡材料，高含量无机粒子的加入会明显降低其力学性能，且无机物粒子的引入需要对其有机化改性，直接增加了生产成本。

也有研究者通过共混的方式将热塑性聚氨酯加入到丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 中，研究表明，在相容剂马来酸酐的协助下，未熔融的热塑性聚氨酯充当支架结构，降低了 ABS 发泡材料的收缩性^[14]。但 ABS 材料的成型温度在 180~250℃ 范围内，而发泡剂的分解温度在 160~200℃ 范围内，不利于通过机械共混的方式进行发泡。乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 是由醋酸乙烯 (VA) 和乙烯共聚而成的热塑性聚合物，不同 VA 含量的 EVA 具有不同的结晶性能。许多学者^[17-19]和本课题组前期对 EVA 发泡材料的研究表明^[20-22]，EVA 发泡材料具有优异的尺寸稳定性。考虑工业化生产，采用简单的机械共混方法增强橡胶发泡材料尺寸稳定性的同时而不降低其力学性能具有重要意义。本文研究了不同 VA 含量的 EVA 对 SBR/EVA 复合材料相容性、结晶性、泡孔形貌、尺寸稳定性和力学性能的影响规律，并探明了 EVA 结晶区作为有机支架结构的抗收缩机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

丁苯橡胶 (SBR, 1502M)，齐鲁石化公司产品，苯乙烯质量分数为 23.5wt%。乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)，醋酸乙烯 (VA) 含量分别为 18%、26%、28%、33%、40%，江苏斯尔邦石化有限公司。白炭黑 (WCB)，石家庄冀通科技有限公司。ZnO，石家庄多博科技有限公司。4,4'-氧代双苯磺酰肼 (OBSH)，福建省锦浪精细化工有限公司。石蜡 (Sp)、硬脂酸 (St)、硫磺、过氧化二异丙苯 (DCP)，均为市售产品。

1.2 复合材料的制备

1.2.1 SBR/EVA 复合材料的制备

在密炼机 (110℃, 30 r/min) 中将 53.3wt% SBR 与 22.8wt% 不同 VA 含量的 EVA (18%、26%、28%、33% 和 40%) 共混 20 min；再将 WCB (11.4wt%)、Sp (3.8wt%) 和 St (2.3wt%) 加入密炼机并共混 5 min；最后，将 ZnO (3.8wt%)、硫磺 (0.38wt%) 和 DCP (0.61wt%) 加入密炼机共混 3 min，得到 SBR/EVA 复合材料。

1.2.2 SBR/EVA 复合发泡材料的制备

将 OBSH (1.52wt%) 添加到 SBR/EVA 复合材料中共混 3 min，得到共混胶；再将此共混胶在开炼机上多次打三角包并通薄。最后，将得到的共混胶在 170℃、10MPa 的平板硫化仪上硫化-发泡 450 s，得 SBR/EVA 复合发泡材料。

1.3 样品测试与表征

将 SBR/EVA 复合材料和泡沫切成薄片，在其横截面上预先喷金。采用 Q45+EDAX 型 SEM 在 5 keV 加速电压下对复合材料和发泡材料的形貌进行观察。

采用日本京瓷公司的 HK8700 型超景深三维显微镜对含有不同 VA 含量 EVA 的 SBR/EVA 复合材料表面粗糙度进行表征分析。

在 N₂ 气氛条件下，以 10℃/min 的升温速率从室温升至 200℃，采用 DSC 对含有不同 VA 含量 EVA 的 SBR/EVA 复合材料的结晶行为进行测试。SBR/EVA 复合材料的结晶度计算如下^[23]：

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中：ΔH_f为熔融焓；ΔH₀为 100% 完全结晶 EVA

的熔化焓, 为 64.4 J/g^[24]。

将含有不同 VA 含量 EVA 的 SBR/EVA 复合材料切成 10 mm×10 mm×5 mm 的立方体。采用德国布鲁克公司的 XRD 进行测试, 2θ= 10°~60°。

为量化研究不同 VA 含量的 EVA 对 SBR/EVA 复合发泡材料泡孔形貌的影响规律。根据 SBR/EVA 复合发泡材料的 SEM 图像, 利用 Nano Measurer 测绘软件测定其泡孔平均直径。

SBR/EVA 复合发泡材料的泡孔密度 N 计算如下^[25-27]:

$$N = \left[\frac{(nM^2)}{A} \right]^{3/2} \tag{2}$$

式中: A 为 SEM 图像面积; n 为所测到的总的泡孔数量; M 为 SEM 图像的放大倍数。

在发泡后的材料表面画一条直线, 放入 70℃ 的烘箱加热 4 h, 再降温到 25℃, 2 h 后取出并测量直线的长度。平行试验 3 次, 求其平均值。发泡材料的收缩率 $S(\%)$ 计算如下^[28-30]:

$$S = \frac{L_m - L_c}{L_m} \times 100\% \tag{3}$$

式中: L_m 为放入烘箱前直线的长度 (cm); L_c 为过烘箱后冷却后直线的长度 (cm)。

将测试完收缩率的 SBR/EVA 复合发泡材料放置在恒温的环境中, 每隔一周时间测试其收缩后直线的长度, 其每周的后收缩率 $P_S(\%)$ 计算如下^[28-30]:

$$P_S = \frac{L_i - L_w}{L_w} \times 100\% \tag{4}$$

式中: L_i 为测试完收缩率直线的初始长度 (cm); L_w 为每周测试的直线长度 (cm)。

依据 GB/T 6344—2008^[31], 采用高铁公司的万能试验机设备进行应力-应变测试, 拉伸速度为 (500±50) mm/min, 仪器将自行记录抗张强度和断裂伸长率。依据 GB/T 20467—2006^[32], 采用 AI-7000-LA 型伺服控制万能试验机进行压缩强度测试, 压缩速度为 (5±0.1) mm/min, 载荷为 3 000 N。

2 结果与讨论

2.1 不同 VA 含量的 EVA 对 SBR/EVA 复合材料结晶行为的影响

图 1(a) 为不同 VA 含量 EVA 的 SBR/EVA 复合材料的 DSC 曲线。可知, SBR/EVA 复合材料的 VA 含量越低, 其 DSC 曲线出现的双熔融峰之间的距

离越大, 主要是由于在 EVA 大分子结晶化初期在未完全结晶化的 EVA 大分子内部有很多 EVA 次晶小颗粒^[8,10,33]。随着体系温度的增加, 这些小颗粒逐渐熔融, 导致出现第二个熔融峰, 且 VA 含量越低, EVA 次晶小颗粒的结晶程度越高。当 VA 含量为 40% 时, EVA 结晶度小, 在结晶化过程中快速结晶, 很难形成 EVA 次晶小颗粒, 只呈现出一个熔融峰。根据式 (1) 计算得到不同 VA 含量 EVA 的 SBR/EVA 复合材料结晶度如表 1 所示。可知, SBR/EVA 复合材料结晶度随着 VA 含量的增加而降低。同时, 图 1(b) 为不同 VA 含量 EVA 的 SBR/EVA 复合材料的 XRD 图谱。可知, 在 2θ=23°处出现了 SBR/EVA 复合材料宽的衍射峰, 其衍射峰强度随着 VA 含量的增加而降低, 也表明 SBR/EVA 复合材料的结晶度随着 VA 含量的增加而降低。

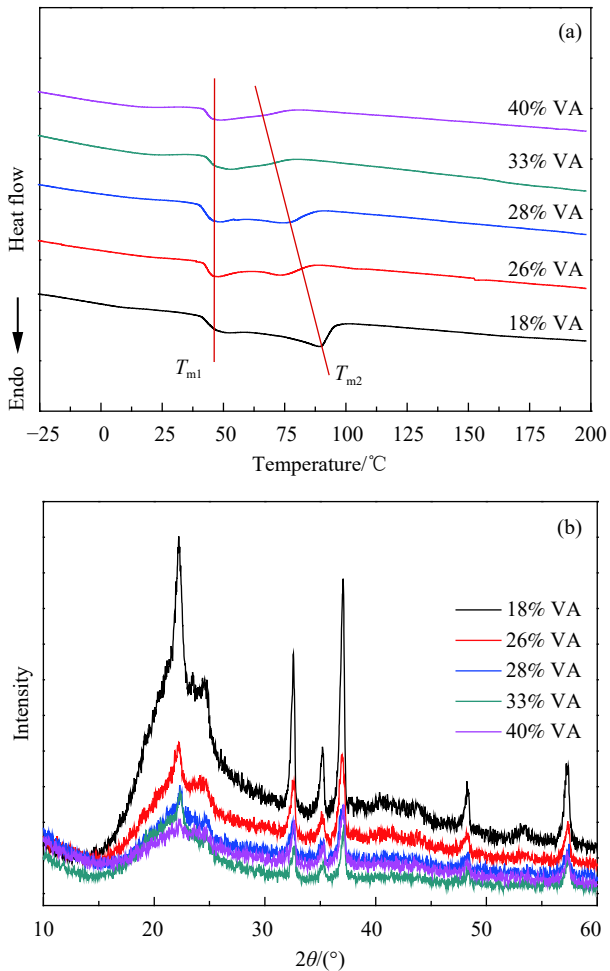


图 1 不同醋酸乙烯 (VA) 含量的乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 对丁苯橡胶 (SBR)/EVA 复合材料结晶行为的影响: (a) DSC 曲线; (b) XRD 图谱

Fig. 1 Effect of ethylene vinyl acetate (EVA) with different vinyl ester (VA) content on crystallization behavior of styrene butadiene rubber (SBR)/EVA composite foams: (a) DSC curves; (b) XRD patterns

表 1 不同 VA 含量 EVA 的 SBR/EVA 复合材料的结晶行为
Table 1 Crystallization behavior of SBR/EVA composites with different VA content EVA

VA content/%	$\Delta H_f/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{m1}/^\circ\text{C}$	$T_{m2}/^\circ\text{C}$	$\chi_c/\%$
18	524.8	50.1	89.4	8.15
26	128.4	52.4	73.9	1.99
28	107.3	50.3	75.3	1.67
33	79.7	48.5	66.0	1.24
40	72.3	48.3	—	1.12

Notes: ΔH_f —Enthalpy of melting; T_{m1} , T_{m2} —Melting temperature; χ_c —Crystallinity.

2.2 不同 VA 含量的 EVA 对 SBR/EVA 复合材料相容性的影响

图 2 为不同 VA 含量 EVA 的 SBR/EVA 复合材料截面的 SEM 和超景深 3D 显微镜图像。由图 2(a) 可知, VA 含量为 18% 的 SBR/EVA 复合材料呈现大量 SBR 和 EVA 的两相界面。由图 2(b) 和图 2(c) 可知, 随着 VA 含量的不断增加, SBR 和 EVA 的两相界面逐渐减少, 表明 SBR/EVA 复合材料的相容性逐渐变好, VA 含量的增加使 EVA 的结晶度逐渐变小。由图 2(d)~图 2(f) 可知, 深蓝色表示在 3D 空间中材料所处的位置低, 红色表示材料所处的位置高。在同一张图像中, 颜色的差异性表示材料表面的粗糙度。颜色差异性越大, 粗糙度越大, 说明其相容性越差。随着 VA 含量的增加,

图像颜色从红色变为深蓝色, 表明其截面的粗糙度变小, 相容性增加。但相容性较低, 即 VA 含量为 18% 时, 两相界面相对明显, 主要是由于 VA 含量为 18% 的 SBR/EVA 复合材料结晶度较大, 有利于 SBR/EVA 复合材料尺寸稳定性的提高。

2.3 不同 VA 含量的 EVA 对 SBR/EVA 复合发泡材料泡孔结构的影响

图 3 为不同 VA 含量 EVA 的 SBR/EVA 复合发泡材料泡孔结构的 SEM 图像。可以看出, SBR/EVA 复合发泡材料均具有较均匀的泡孔结构, 没有明显的泡孔缺陷。说明 VA 的含量对 SBR/EVA 复合材料的发泡行为影响不大。即 VA 含量在 18%~40% 范围内时, SBR/EVA 复合材料都能够发泡成功。图 4 为不同 VA 含量 EVA 的 SBR/EVA 复合发泡材料的平均泡孔尺寸和泡孔密度。可知, 随着 VA 含量的增加, SBR/EVA 复合发泡材料的平均泡孔尺寸呈先减小后增大的趋势。这是由于相比高的 VA 含量(26% 和 28%), 低的 VA 含量(18%)时, 微相分离结构显著, 导致相对较大和多的两相界面, 其充当了异相成核点, 发泡气体在此处大量聚集, 泡孔快速生长, 导致大的泡孔尺寸(86.3 μm)。当 VA 含量进一步增加(33% 和 40%)时, 由于 SBR/EVA 复合材料的强度降低, 泡孔生长过程中受到的阻

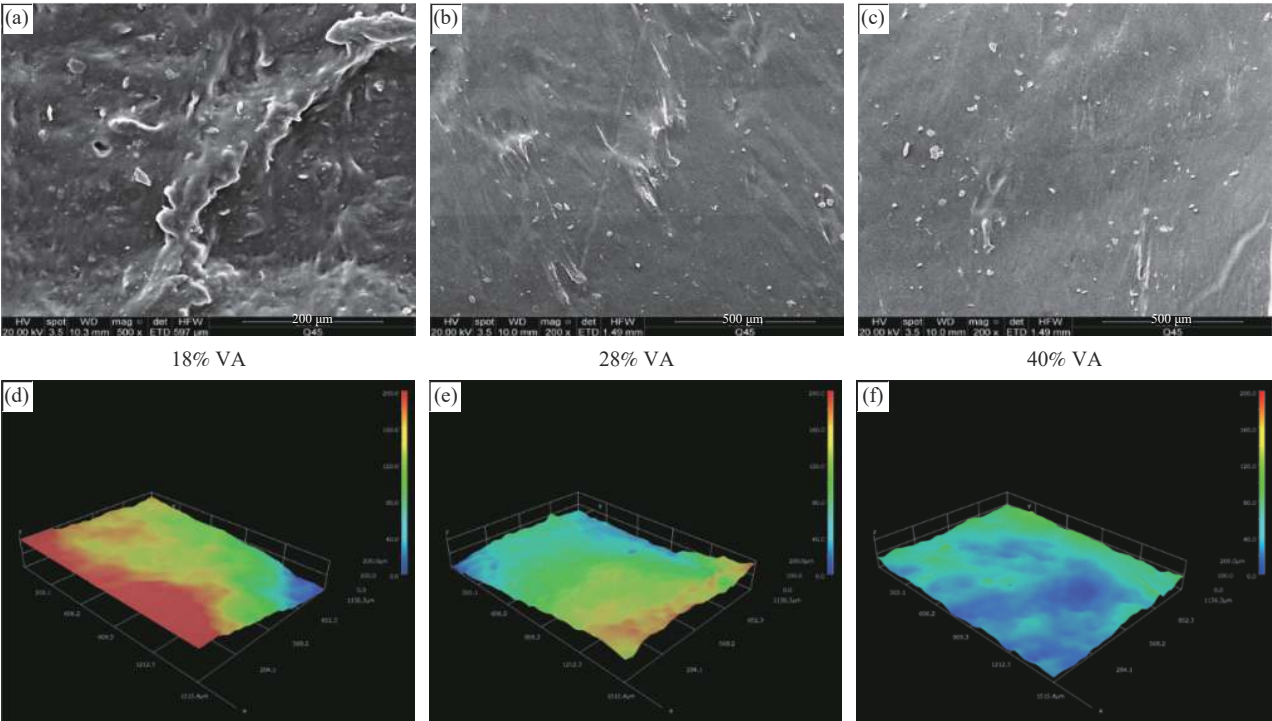


图 2 不同 VA 含量 EVA 的 SBR/EVA 复合材料截面的 SEM 和超景深 3D 显微镜图像

Fig. 2 SEM and ultra-depth 3D images of cross-sectioned SBR/EVA composites with different VA content EVA

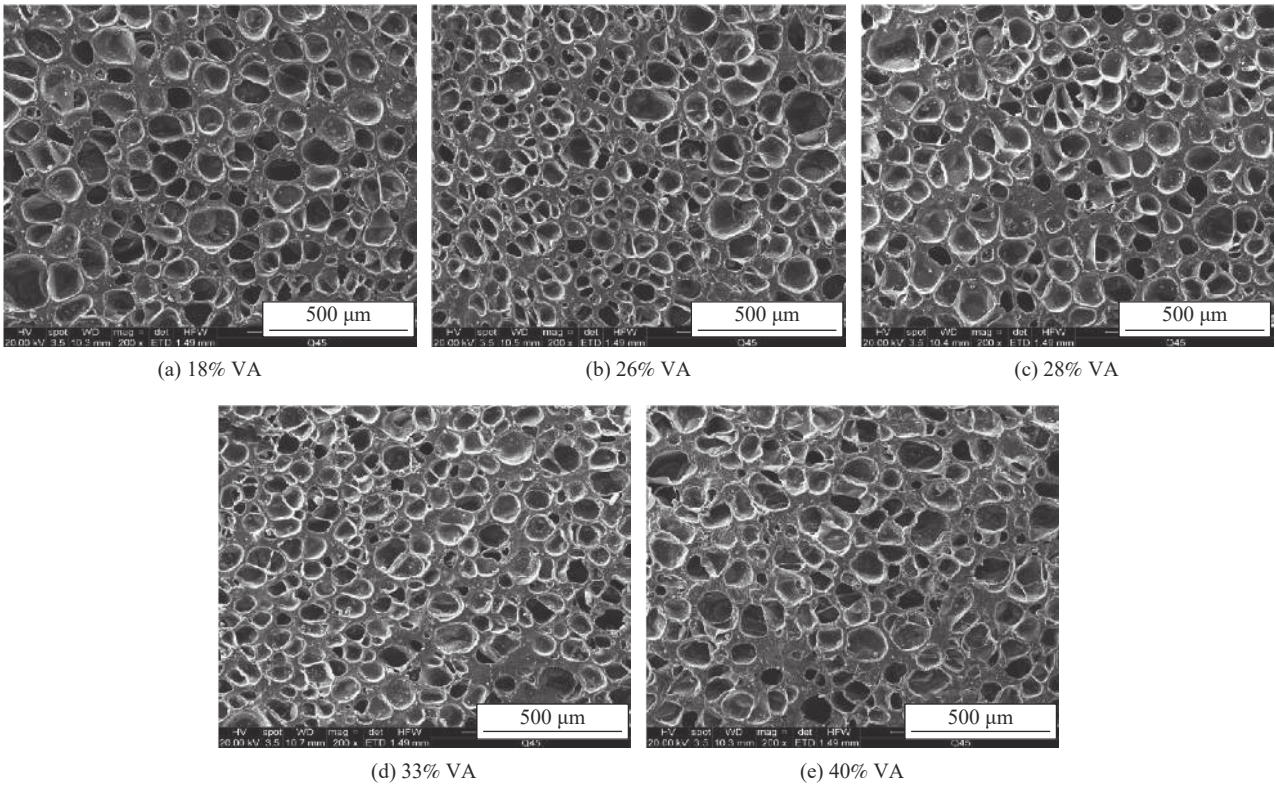


图3 不同VA含量EVA的SBR/EVA复合发泡材料的截面泡孔结构的SEM图像

Fig. 3 SEM images of cross-sectioned cell structure of SBR/EVA composite foams with different VA content EVA

力小，泡孔生长过大 (96.2 μm)。相应地，泡孔密度呈相反的变化趋势，即随着VA含量的增加，其先增大后减小。当VA含量为28%时，SBR/EVA复合发泡材料的泡孔密度最大，为 5.59×10^{12} cells/cm³。

2.4 不同VA含量的EVA对SBR/EVA复合发泡材料尺寸稳定性的影响

图5为不同VA含量EVA的SBR/EVA复合发泡材料的收缩率和后收缩率。由图5(a)可以看出，当VA含量为18%时，EVA的SBR/EVA复合发泡材料的结晶度最大，收缩率最小，为4.7%。当VA含量增加到40%时，SBR/EVA复合发泡材料的结晶度最小，收缩率最大，为7.5%。由图5(b)可以看出，前6周内，VA含量分别为18%、26%、28%的SBR/EVA复合发泡材料尺寸没有变化，而VA含量分别为33%和40%的SBR/EVA复合发泡材料尺寸收缩了1.0%左右。6周后，SBR/EVA复合发泡材料的后收缩率逐渐增大，并趋于稳定。表明SBR/EVA复合发泡材料的结晶度对其尺寸稳定性有明显影响。

图6为EVA结晶区作为有机支架结构的抗收缩机制。由图6(c)可以看出，EVA分子链的结晶区是乙烯链段，其含量越高，VA链段含量低，

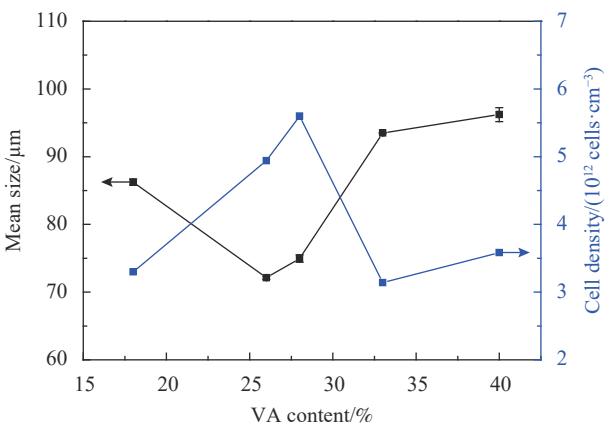


图4 不同VA含量EVA的SBR/EVA复合发泡材料的平均泡孔尺寸和泡孔密度

Fig. 4 Mean cell size and cell density of SBR/EVA composite foams with different VA content EVA

EVA的结晶性越大。基于课题组前期提出的硫磺和DCP的交替交联过程^[10]，即在DCP存在条件下，SBR和EVA分别失去电子生成SBR和EVA聚合物的自由基，然后在SBR和EVA链的自由基之间形成C—C键，硫磺交联SBR分子链，最后形成—SBR—EVA—SBR—SBR—EVA—SBR—的交替交联过程。以EVA分子链中VA链段为交联点，乙烯链段的结晶区

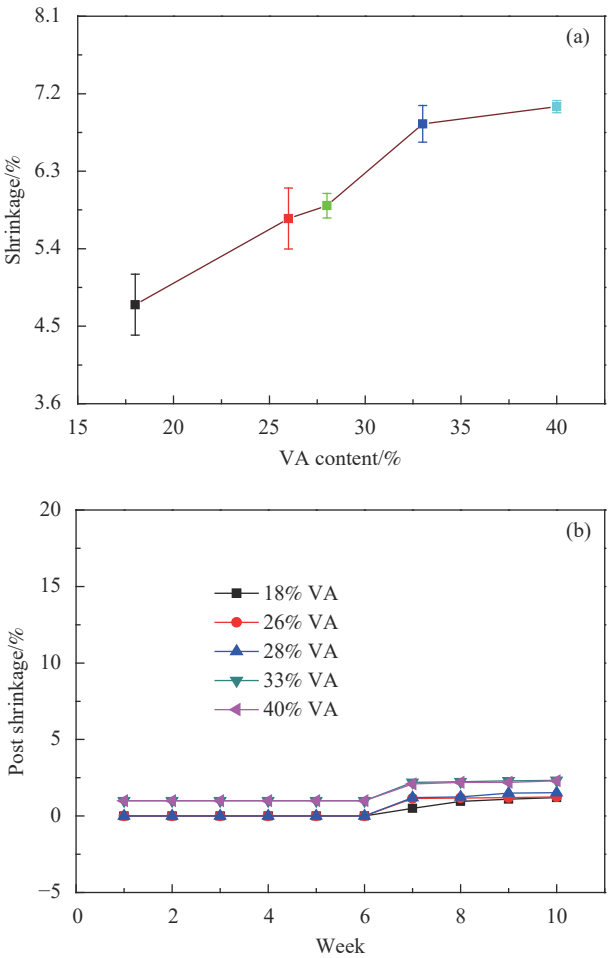


图5 不同VA含量的EVA对SBR/EVA复合发泡材料尺寸稳定性的影响: (a) 收缩率; (b) 后收缩率

Fig. 5 Effect of EVA with different VA content on dimensional stability of SBR/EVA composite foams: (a) Shrinkage; (b) Post shrinkage

作为有机支架结构, 对 SBR 分子链在加工过程中产生的内应力起到有效地支撑作用, 如图 6(a) 和图 6(b) 所示。由于 VA 含量为 18% 的 SBR/EVA 复合发泡材料具有高的结晶度 (8.15%), 基体中存在大量的结晶区域, 其对 SBR 分子链的支撑力 F_1 大于 F_2 。由 SEM 图像可以看出, 相比于 VA 含量为 18% 的 SBR/EVA 复合发泡材料的泡孔结构, VA 含量为 40% 的 SBR/EVA 复合发泡材料的泡孔内腔和泡壁出现了大量的、明显的褶皱结构, 这是由于其在冷却过程中收缩导致的。因此, VA 含量低 (18%) 的 EVA 对 SBR/EVA 复合发泡材料的抗收缩能力大于 VA 含量高 (40%) 的 EVA。

2.5 不同 VA 含量的 EVA 对 SBR/EVA 复合发泡材料物理和力学性能的影响

图 7 为不同 VA 含量的 EVA 对 SBR/EVA 复合发泡材料的密度、硬度、应力-应变曲线和压缩应力-应变 (60%) 曲线的影响。由图 7(a) 和图 7(b) 可知, 在密度不变的条件下, SBR/EVA 复合发泡材料的硬度随着 VA 含量的增加而降低。当 VA 含量为 18% 时, SBR/EVA 复合发泡材料的硬度为 70 Shore C。这是由于随着 VA 含量的增加, SBR/EVA 复合发泡材料的结晶度减小, 泡孔壁的刚性降低, 柔韧性增加, 硬度减小。由图 7(c) 可知, VA 含量为 18% 时, SBR/EVA 复合发泡材料的结晶度最大, 两相界面明显, 其抗张强度和断裂伸长率分别可达 3.15 MPa 和 642%。表 2 为 VA 含量为 18% 的 SBR/EVA 复合发泡材料与其他发泡材料

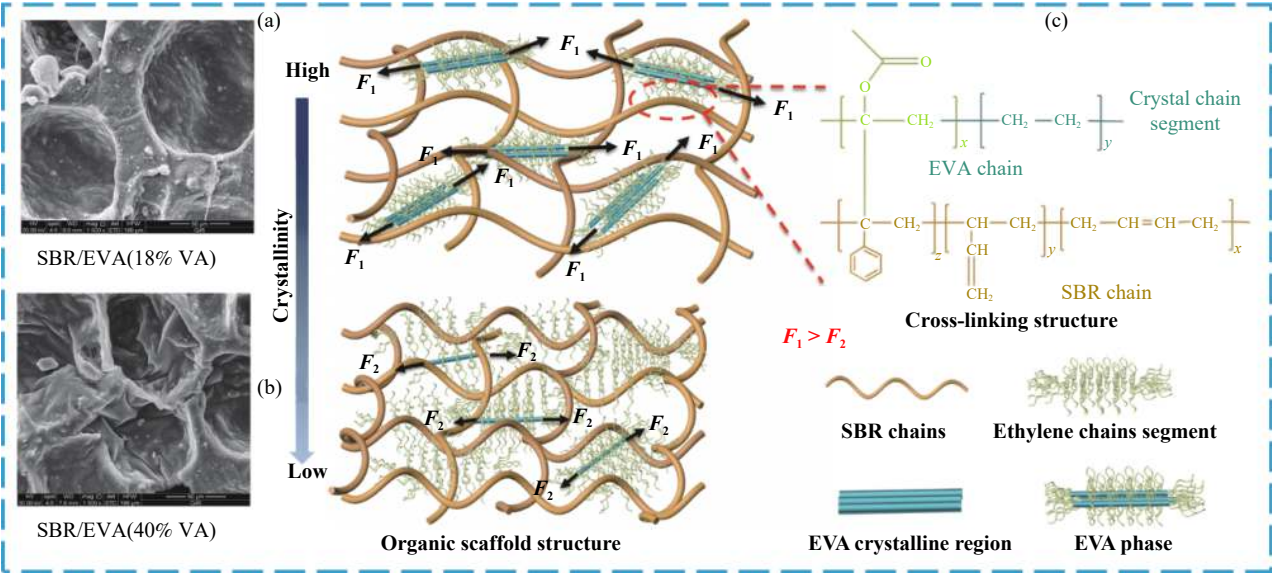


图6 EVA 结晶区作为有机支架结构的抗收缩机制

Fig. 6 Anti-shrinkage mechanism of organic scaffold structure for EVA crystalline region

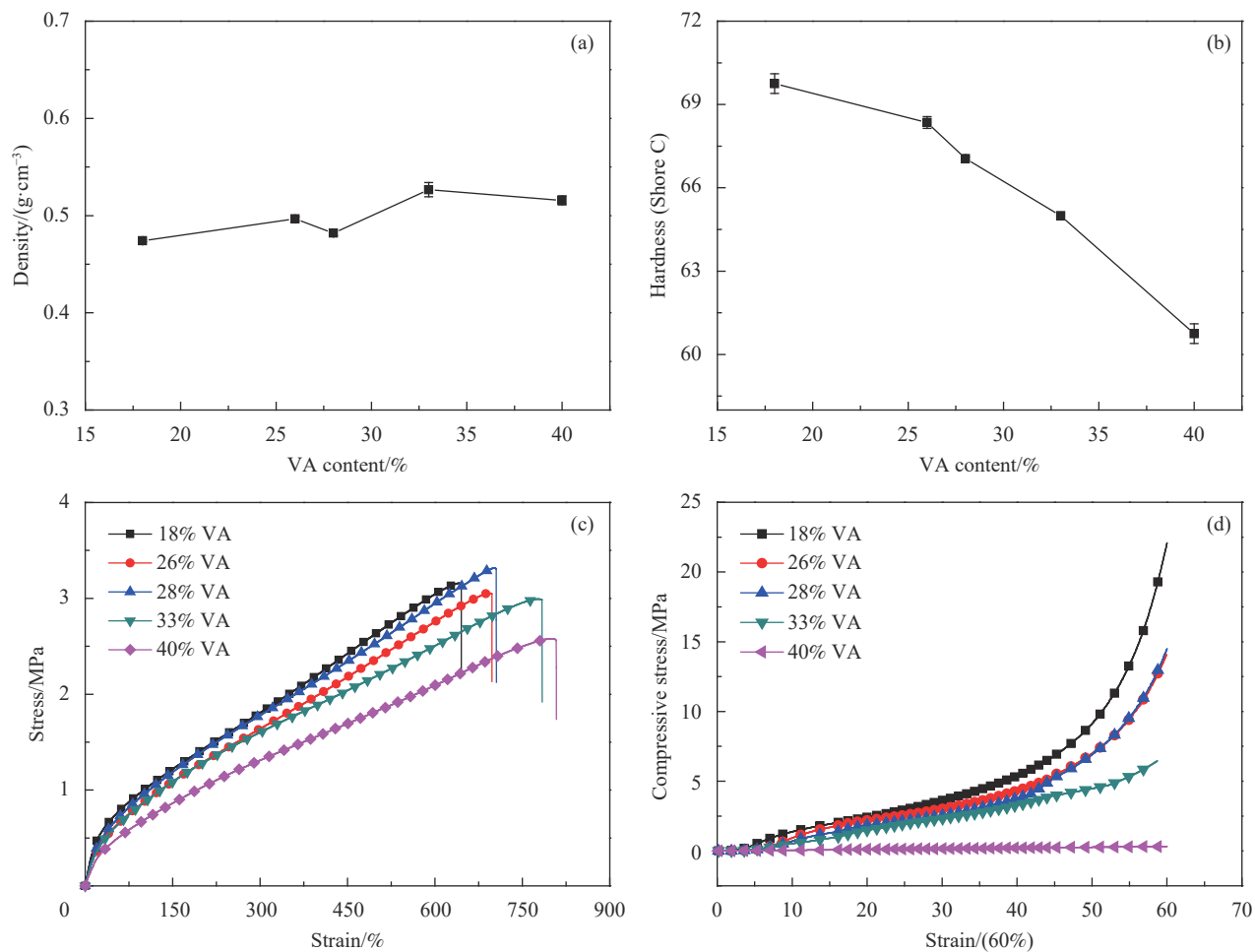


图 7 SBR/EVA 复合发泡材料的物理和力学性能: (a) 密度; (b) 硬度; (c) 应力-应变曲线; (d) 压缩应力-应变 (60%) 曲线

Fig. 7 Physical and mechanical properties of SBR/EVA composite foams: (a) Density; (b) Hardness; (c) Stress-strain curves; (d) Compressive stress-strain (60%) curves

表 2 VA 含量为 18% 的 SBR/EVA 复合发泡材料与其他发泡材料的物理和力学性能对比^[34-41]
Table 2 Comparison of physical and mechanical properties between SBR/EVA composite foam with VA content of 18% and other foam materials^[34-41]

Material	Density/(g·cm ⁻³)	Shrinkage/%	Tensile/MPa	Elongation/%	Reference
EVA/MWCNT	0.15	—	3.83	251	[34]
EVA/POE	0.18	—	2.66	268	[35]
EVA/CPE	0.12	7.2	1.05	200	[36]
EVA/TPU	0.15	—	2.50	244	[37]
BR/SBR/NR	0.89±0.006	—	11.10±0.3	538±18	[38]
EPDM	0.29	—	2.44	626	[39]
CPE	—	—	1.93	269	[40]
SBS/SBR/PS	0.20	5.0	0.92	270	[41]
SBR/EVA	0.47±0.03	4.7±0.35	3.15±0.17	642±5.52	This work

Notes: MWCNT—Multiwalled carbon nanotube; POE—Polyolefin thermoplastic elastomer; CPE—Chlorinated polyethylene rubber; TPU—Thermoplastic polyurethane; BR—Butadiene rubber; NR—Nature rubber; EPDM—Ethylene-propylene-diene monomer; SBS—Styrene-butadiene-styrene block copolymer; PS—Polystyrene.

的物理和力学性能对比^[34-41]。由图 7(c) 还可以看出, 随着 VA 含量的增加, SBR/EVA 复合发泡材料的抗张强度先增加后减小, 而断裂伸长率逐渐

增强。且当 VA 含量为 28% 时, 其抗张强度最大, 为 3.31 MPa。这是由于适中的结晶度导致适中的两相界面数量, 对力学性能影响最小。当 VA 含

量为 40% 时, 其断裂伸长率最大, 为 805.9%。由图 7(d) 可以看出, 随着 VA 含量的增加, SBR/EVA 复合发泡材料的压缩强度逐渐降低。当 VA 含量为 18% 时, SBR/EVA 复合发泡材料的压缩强度 (60%) 为 22 MPa。这是由于在施加外力压缩情况下, 由于材料的结晶性随着 VA 含量的增加而降低, 对外力的支撑作用降低。而 VA 含量分别为 26% 和 28% 的 SBR/EVA 复合发泡材料的压缩强度相差不大。综上所述, 通过对 SBR/EVA 复合发泡材料的硬度和耐压缩性能的测试, 表明其结晶性在基体中起支撑作用, 进一步说明结晶区域在发泡基体中起支架的作用, 对尺寸稳定性有很大贡献。

3 结论

(1) 不同醋酸乙烯 (VA) 含量的乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 引入丁苯橡胶 (SBR) 发泡基体中, VA 含量 (18%) 越低, 结晶度 (8.15%) 越大, 两相界面越明显, SBR/EVA 复合发泡材料的收缩率 (4.7%) 和后收缩率越小, 尺寸稳定性越高。

(2) 基于过氧化二异丙苯和硫磺的交替交联过程, EVA 的乙烯链段结晶区作为有机支架结构, 对 SBR 分子链在加工过程中产生的内应力起有效地支撑作用, 阻碍了被拉伸的 SBR 分子链恢复, 增强了 SBR/EVA 复合发泡材料的尺寸稳定性。

(3) 在不同 VA 含量 EVA 的 SBR/EVA 复合发泡材料密度变化不大的情况下, VA 含量越低, 其结晶度越大, 硬度和耐压缩性能越高。说明结晶区域在基体中起支撑作用, 提高了 SBR/EVA 复合发泡材料的尺寸稳定性。

参考文献:

- [1] SAI H, TAN K W, HUR K, et al. Hierarchical porous polymer scaffolds from block copolymers[J]. *Science*, 2013, 341(6145): 530-534.
- [2] XIANG B, DENG Z, ZANG F, et al. Microcellular silicone rubber foams: The influence of reinforcing agent on cellular morphology and nucleation[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2019, 59(1): 5-14.
- [3] XU Y, ZHANG S, PENG X, et al. Fabrication and mechanism of poly(butylene succinate) urethane ionomer microcellular foams with high thermal insulation and compressive feature[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 99: 250-258.
- [4] VAHIDIFAR A, ESMIZASEH E, ROSTAMI E, et al. Morphological, rheological, and mechanical properties of hybrid elastomeric foams based on natural rubber, nanoclay and nanocarbon black[J]. *Polymer Composites*, 2019, 40(11): 4289-4299.
- [5] CHEN L, SCHADLER L S, OZISIK R. An experimental and theoretical investigation of the compressive properties of multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposite foams[J]. *Polymer*, 2011, 52(13): 2899-2909.
- [6] NOFAR M, AMELI A, PARK C B. Development of polylactide bead foams with double crystal melting peaks[J]. *Polymer*, 2015, 69: 83-94.
- [7] SHRUDIN R W B, OHSHIMA M. Preparation of microcellular thermoplastic elastomer foams from polystyrene-*b*-ethylene-butylene-*b*-polystyrene (SEBS) and their blends with polystyrene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128(4): 1-10.
- [8] SHAO L, JI Z Y, MA Z, et al. The synergy of double cross-linking agents on the properties of styrene butadiene rubber foams[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 36931.
- [9] JI Z, MA J, QIN X, et al. Improved dimensional stability of styrene butadiene rubber/ethylene vinyl acetate composite foams with skeleton support structure based on alternately cross-linking process[J]. *Polymer*, 2018, 157: 103-110.
- [10] PHIRI M, SIBEKO M A, PHIRI M J, et al. Effect of free foaming and pre-curing on the thermal, morphological and physical properties of reclaimed tyre rubber foam composites[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 218(1): 65-672.
- [11] GARANCHER J P, FERNYHOUGH A. Expansion and dimensional stability of semi-crystalline polylactic acid foams[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 100: 21-28.
- [12] KAIRYT A, JELIS S. Evaluation of forming mixture composition impact on properties of water blown rigid polyurethane (PUR) foam from rapeseed oil polyol[J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 66: 210-215.
- [13] HOSSIENY N J, BSRZEGARI M R, NOFARM, et al. Crystallization of hard segment domains with the presence of butane for microcellular thermoplastic polyurethane foams[J]. *Polymer*, 2014, 55(2): 651-662.
- [14] ZHANG R, HUANG K, HU S, et al. Improved cell morphology and reduced shrinkage ratio of ETPU beads by reactive blending[J]. *Polymer Testing*, 2017, 63: 38-46.
- [15] JAMEL M M, KHOSHNOUD P, GUNASHEKARS, et al. Effect of E-glass fibers and phlogopite mica on the mechanical properties and dimensional stability of rigid PVC foams[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2015, 54(15): 1560-1570.
- [16] JAMEL M M, KHOSHNOUD P, GUNASHEKAR S, et al. Mechanical properties and dimensional stability of rigid PVC foam composites filled with high aspect ratio phlogopite mica[J]. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2015, 3(4): 237-247.
- [17] KWON M J, LIM D H, CHOI I C, et al. Preparation and properties of ethylene-vinyl acetate copolymer-based blend foams[J]. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2021, 53(1): 68-82.

- [18] ZHANG B S, ZHANG Z X, LV X F, et al. Properties of chlorinated polyethylene rubber/ethylene vinyl acetate copolymer blend-based foam[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2011, 52(1): 218-224.
- [19] WANG L, LANG F, DU F, et al. Zinc dimethacrylate-reinforced thermoplastic vulcanizates based on chlorinated polyethylene rubber/ethylene-vinyl acetate copolymer[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, 2013, 52(1): 178-189.
- [20] HE Y X, MA J Z, LI Z, et al. Preparation and characterization of graft copolymer EVA-g-PU[J]. *Polymer Plastics Technology and Engineering*, 2008, 47(12): 1214-1219.
- [21] MA J Z, DUAN Z, XUE C, et al. Morphology and mechanical properties of EVA/OMMT nanocomposite foams[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2013, 26(4): 555-569.
- [22] DUAN Z. Foamed materials from POE/EVA blends[J]. *Journal of Functional Biomaterials*, 2012, 43(4): 508-511.
- [23] ZHAO Y F, XIAO M, WANG S J, et al. Preparation and properties of electrically conductive PPS/expanded graphite nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(11): 2528-34.
- [24] SHIEH Y T, LIN Y G. Equilibrium solubility of CO₂ in rubbery EVA over a wide pressure range: Effects of carbonyl group content and crystallinity[J]. *Polymer*, 2002, 43(6): 1849-56.
- [25] LIU S, EIJKELENKAMP R, DUVIGNEAU J, et al. Silica-assisted nucleation of polymer foam cells with nanoscopic dimensions: Impact of particle size, line tension, and surface functionality[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(43): 37929-37940.
- [26] LIU S, YIN S, DUVIGNEAU J, et al. Bubble seeding nanocavities: Multiple polymer foam cell nucleation by polydimethylsiloxane-grafted designer silica nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(2): 1623-1634.
- [27] LIU S, PANDEY A, DUVIGNEAU J, et al. Size-dependent submerging of nanoparticles in polymer melts: Effect of line tension[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 2411-2417.
- [28] 王旭, 常素芹, 冯钠, 等. 不同发泡剂及工艺条件对BR/SBR/NR发泡材料相结构及尺寸稳定性的影响[J]. *弹性体*, 2013, 23(1): 58-64.
WANG Xu, CHANG Suqin, FENG Na, et al. Effect of blowing agents and process technology on morphology and dimensional stability of BR/SBR/NR foams[J]. *China Elastomeric*, 2013, 23(1): 58-64(in Chinese).
- [29] 金雪华, 司朗诵, 朱旭, 等. 发泡剂对聚氨酯发泡保温塑料低温尺寸稳定性的研究[J]. *化工技术与开发*, 2010, 39(5): 13-15, 20.
JIN Xuehua, SI Langsong, ZHU Xu, et al. Effect of blowing agent on dimensional stability of polyurethane foam insulation plastic[J]. *Technology and Development of Chemical Industry*, 2010, 39(5): 13-15, 20(in Chinese).
- [30] 董懿嘉, 孙才英. 玉米秸秆粉对硬质聚氨酯泡沫尺寸稳定性的影响研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(1): 194-196.
DONG Yijia, SUN Caiying. Influence of corn straw powders on the dimensional stability of RPUF[J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(1): 194-196(in Chinese).
- [31] 中国国家标准化管理委员会. 软质泡沫聚合材料拉伸强度和断裂伸长率的测定: GB/T 6344—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Flexible cellular polymeric materials: Determination of tensile strength and elongation at break: GB/T 6344—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).
- [32] 中国国家标准化管理委员会. 软质泡沫聚合材料模压和挤出海绵胶制品/成品的压缩性能试验: GB/T 20467—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Flexible cellular polymeric materials moulded and extruded sponge or expanded cellular rubber products: Compressibility test on finished parts: GB/T 20467—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2006(in Chinese).
- [33] MA Z L, ZHANG G C, YANG Q, et al. Tailored morphologies and properties of high-performance microcellular poly(phenylene sulfide)/poly(ether sulfones) (PPS/PEEK) blends[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2018, 132(40): 116-128.
- [34] PARK K W, KIM G H. Ethylene vinyl acetate copolymer (EVA)/multiwalled carbon nanotube (MWCNT) nanocomposite foams[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112(3): 1845-1849.
- [35] DENG F Q, MA J Z, XUE C H, et al. Foamed materials from POE/EVA blends[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(4): 508-511.
- [36] ZHANG B S, ZHANG Z X, LV X F, et al. Properties of chlorinated polyethylene rubber/ethylene vinyl acetate copolymer blend-based foam[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2012, 52(1): 218-224.
- [37] MA J Z, SHAO L, XUE C H, et al. Compatibilization and properties of ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) and thermoplastic polyurethane (TPU) blend-based foam[J]. *Polymer Bulletin*, 2014, 71(9): 2219-2234.
- [38] WANG X, FENG N, CHANG S. Effect of precured degrees on morphology, thermal, and mechanical properties of BR/SBR/NR foams[J]. *Polymer Composites*, 2013, 34(6): 849-859.
- [39] LEE K, CHANG Y W, KIM S W. Ethylene-propylene-diene terpolymer/halloysite nanocomposites: Thermal, mechanical properties, and foam processing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(11): 2928-2935.
- [40] ZHANG B S, LV X F, ZHANG Z X, et al. Effect of carbon black content on microcellular structure and physical properties of chlorinated polyethylene rubber foams[J]. *Materials and Design*, 2010, 31(6): 3106-3110.
- [41] SHIH R S, KUO S W, CHANG F C. Thermal and mechanical properties of microcellular thermoplastic SBS/PS/SBR blend: Effect of crosslinking[J]. *Polymer*, 2011, 52(3): 752-759.