



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105295206 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201510837266. 6	<i>CO8L 83/07</i> (2006. 01)
(22) 申请日 2015. 11. 26	<i>CO8L 23/08</i> (2006. 01)
(71) 申请人 中国工程物理研究院化工材料研究所	<i>CO8K 13/02</i> (2006. 01)
地址 621000 四川省绵阳市绵山路 64 号	<i>CO8K 3/36</i> (2006. 01)
(72) 发明人 雷卫华 陈立新 罗世凯 余凤湄	<i>CO8K 5/14</i> (2006. 01)
周安伟 曹君 宋晏红 周飞	<i>CO8K 3/22</i> (2006. 01)
樊华	<i>CO8J 9/10</i> (2006. 01)

(74) 专利代理机构 四川省成都市天策商标专利事务所 51213

代理人 李静云

(51) Int. Cl.

CO8L 23/16(2006. 01)

CO8L 91/06(2006. 01)

CO8L 83/04(2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料,该材料由包含按质量份计量的以下组分制成:乙烯-丙烯-非共轭二烯烃共聚物 100-20 份、乙烯基硅橡胶 0-80 份、无机纳米粒子 10-60 份、低温发泡剂 0.5-15 份、有机过氧化物组合物 0.5-10 份;其中非共轭二烯烃选自于乙叉降冰片烯、己二烯和异戊二烯,共聚物的门尼粘度不低于 20;乙烯基硅橡胶的聚合度不低于 1000、且含有至少 2 个与硅原子连接的链烯基;有机过氧化物组合物由 1min 热分解半衰期低于 155℃和不高于 170℃的两种有机过氧化物构成。按照本发明可以得到压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料,其力学强度较高、外观良好、内部均匀一致。

1. 一种压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料,其特征在于该材料由包含按质量份计量的以下组分制成:

乙烯-丙烯-非共轭二烯烃共聚物	100-20 份;
乙烯基硅橡胶	0-80 份;
无机纳米粒子	10-60 份;
低温发泡剂	0.5-15 份;
有机过氧化物组合物	0.5-10 份;

其中乙烯-丙烯-非共轭二烯烃共聚物中的非共轭二烯烃选自于乙叉降冰片烯、1,4-己二烯和异戊二烯,共聚物的门尼粘度不低于 20;乙烯基硅橡胶的聚合度不低于 1000、且含有至少 2 个与硅原子连接的链烯基;有机过氧化物组合物由 1min 热分解半衰期低于 155℃的有机过氧化物 E1 和 1min 热分解半衰期不低于 170℃的有机过氧化物 E2 构成。

2. 根据权利要求 1 所述的压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料,其特征在于所述有机过氧化物 E1 为过氧化二苯甲酰、2,4-二氯-过氧化二苯甲酰、过氧化对甲基苯甲酰、过氧化邻甲基苯甲酰、1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷、过氧化苯甲酸叔丁酯中的至少一种;所述有机过氧化物 E2 为过氧化二异丙苯、1,4-双叔丁基过氧异丙基苯、1,3-双叔丁基过氧异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)-3-己炔、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷中的至少一种;所述 1min 热分解半衰期低于 155℃的有机过氧化物与所述 1min 热分解半衰期大于 170℃的有机过氧化物的质量比为 0.3-6:10。

3. 根据权利要求 1 所述的压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料,其特征在于所述乙烯-丙烯-非共轭二烯烃共聚物的碘值为 (5-30)/100g。

4. 根据权利要求 1 所述的压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料,其特征在于所述乙烯基硅橡胶的乙烯基含量为 0.04-0.5mol%。

5. 根据权利要求 1 所述的压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料,其特征在于所述无机纳米粒子是二氧化硅、碳酸钙、高岭土、粘土、三氧化二铝、二氧化钛、碳黑、蒙脱土、陶土中的至少一种的纳米粒子。

6. 根据权利要求 5 所述的压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料,其特征在于所述无机纳米粒子的 BET 法比表面积为 10-400m²/g。

7. 根据权利要求 1 所述的压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料,其特征在于所述低温发泡剂为二亚硝基五次甲基四胺、4,4'-氧代双苯磺酰肼、对甲苯磺酰肼、偶氮二甲酰胺中的至少一种。

8. 根据权利要求 7 所述的压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料,其特征在于所述低温发泡剂的放气量不小于 100ml/g,粒径不大于 20 μm,在橡胶中的初始分解温度不高于 150℃。

9. 根据权利要求 1 所述的压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料,其特征在于还包含三烯丙基异氰尿酸酯、三烯丙基氰尿酸酯、液体聚丁二烯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、

N, N' - 间苯亚甲基双马来酰亚胺、苯偏三酸烯丙基酯、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯、二甲基丙烯酸 1, 3 - 亚丁基二醇酯、甲基丙烯酸镁、甲基丙烯酸锌、甲基丙烯酸中的至少一种的交联活性剂, 并且其用量为 0. 1-10 份。

10. 一种制备如权利要求 1-9 任一项所述的压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料的方法, 其特征在于包括以下步骤:

a. 将乙烯 - 丙烯 - 非共轭二烯烃共聚物、乙烯基硅橡胶分别与无机纳米粒子在开炼机或捏合机、密炼设备中分散均匀, 分散过程中添加适量分散剂, 在高温下排出小分子, 得到两种混合物, 再将这两种混合物在适量界面活性剂作用下通过加热共混分散均匀, 下料后冷却, 得到三元乙丙橡胶组合物基料;

b. 在三元乙丙橡胶组合物基料中加入低温发泡剂、交联活性剂分散均匀, 再在不高于有机过氧化物 E1 和有机过氧化物 E2 的 10h 半衰期温度减去 30°C 的温度条件下加入这两种有机过氧化物并分散均匀, 得到加入低温发泡剂的胶料;

c. 将所述加入低温发泡剂的胶料注入模腔, 在温度 130°C \pm 10°C 和压力 0. 1MPa-50MPa 条件下反应 5-20min 实现轻微交联, 再在温度 170°C \pm 20°C 条件下高温硫化足够时间得到所述微孔三元乙丙橡胶泡沫材料。

压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明的实施方式涉及泡沫材料领域,更具体地,本发明的实施方式涉及一种压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 三元乙丙橡胶及其泡沫材料的耐寒性、耐候性优良,由于比重小、易于成型为各种形状,具有良好的吸收机械能的特性,广泛用作运输车辆、航行舰船、各种飞行器、高温设备与仪器仪表、建筑门窗的振动隔离和密封材料。由于有更为优异的耐热性、压缩回弹性质,过氧化物硫化的三元乙丙橡胶泡沫材料对设备依赖性小、应用范围广,成为近年来一个研究热点。

[0003] 本发明人在研究采用偶氮二甲酰胺(ADC)作发泡剂的三元乙丙橡胶泡沫材料时发现,采用ZnO和尿素等配合的ADC热分解温度高($>150^{\circ}\text{C}$)、过氧化物硫化剂匹配不良、难以获得良好硫化效果,泡沫材料的松弛蠕变大、压缩回弹性不良,恢复性较差。即使采用多量配合的(8-12%)2-巯基苯并咪唑防老剂与ADC、有机过氧化物配合三元乙丙橡胶发泡成型,也难以获得良好压缩回弹性、低压缩蠕变的EPDM泡沫材料。采用辐射硫化方法使硫化与发泡分步进行制备三元乙丙橡胶泡沫,虽然可避免传统发泡过程用硫化与发泡中硫化速率与发泡速率难以匹配的问题,但该方法对辐射设备的依赖性很大,应用范围有限。

发明内容

[0004] 本发明克服了现有技术的不足,提供一种压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料及其制备方法,以期望可以解决泡沫材料的松弛蠕大、压缩回弹性不良,恢复性较差的问题。

[0005] 根据在硅橡胶泡沫材料中的研究经验,在深刻理解有机过氧化物交联聚合物材料的机理和化学发泡剂的分解特性的基础上,尤其针对有机过氧化物交联下三元乙丙橡胶大分子链易于断链的事实,本发明研究开发了新型的过氧化物硫化的尤其适合于模压成型的压缩回弹性优良的三元乙丙橡胶泡沫材料及其制备方法。本发明通过门尼浓度20以上的三元乙丙橡胶,聚合度1000或1000以上的至少具有两个结合在硅原子上的链烯基的有机聚硅氧烷、比表面积(BET法)为 $10-400\text{m}^2/\text{g}$ 的无机纳米粒子、低温发泡剂、有机过氧化物组合物的配合,在必要的压力下通过低温高温二次硫化发泡,得到一种压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料。因此,本发明的一种实施方式采用以下技术方案:

[0006] 压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料,该材料由包含按质量份计量的以下组分制成:

[0007]

- (A) 乙烯-丙烯-非共轭二烯烃共聚物 100-20 份；
- (B) 乙烯基硅橡胶 0-80 份；
- (C) 无机纳米粒子 10-60 份；
- (D) 低温发泡剂 0.5-15 份；
- (E) 有机过氧化物组合物 0.5-10 份；

[0008] 其中乙烯-丙烯-非共轭二烯烃共聚物中的非共轭二烯烃选自于乙叉降冰片烯、1,4-己二烯和异戊二烯,共聚物的门尼粘度不低于 20;乙烯基硅橡胶的聚合度不低于 1000、且含有至少 2 个与硅原子连接的链烯基;有机过氧化物组合物由 1min 热分解半衰期低于 155℃的有机过氧化物 E1 和 1min 热分解半衰期不低于 170℃的有机过氧化物 E2 构成。

[0009] 所述有机过氧化物 E1 为过氧化二苯甲酰、2,4-二氯-过氧化二苯甲酰、过氧化对甲基苯甲酰、过氧化邻甲基苯甲酰、1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷、过氧化苯甲酸叔丁酯中的至少一种;所述有机过氧化物 E2 为过氧化二异丙苯、1,4-双叔丁基过氧异丙基苯、1,3-双叔丁基过氧异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)-3-己炔、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷中的至少一种;所述 1min 热分解半衰期低于 155℃的有机过氧化物与所述 1min 热分解半衰期大于 170℃的有机过氧化物的质量比为 0.3-6:10。

[0010] 所述乙烯-丙烯-非共轭二烯烃共聚物的碘值为 (5-30)/100g。

[0011] 所述乙烯基硅橡胶的乙烯基含量为 0.04-0.5mol%。

[0012] 所述无机纳米粒子是二氧化硅、碳酸钙、高岭土、粘土、三氧化二铝、二氧化钛、炭黑、蒙脱土、陶土中的至少一种的纳米粒子。

[0013] 所述无机纳米粒子的 BET 法比表面积为 10-400m²/g。

[0014] 所述低温发泡剂为二亚硝基五次甲基四胺、4,4'-氧代双苯磺酰肼、对甲苯磺酰肼、偶氮二甲酰胺中的至少一种。

[0015] 所述低温发泡剂的放气量不小于 100ml/g,粒径不大于 20 μm,在橡胶中的初始分解温度不高于 150℃。

[0016] 所述的压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料还包含三烯丙基异氰尿酸酯、三烯丙基氰尿酸酯、液体聚丁二烯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、N,N'-间苯亚甲基双马来酰亚胺、苯偏三酸烯丙基酯、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯、二甲基丙烯酸 1,3-亚丁基二醇酯、甲基丙烯酸镁、甲基丙烯酸锌、甲基丙烯酸中的至少一种的交联活性剂,并且其用量为 0.1-10 份。

[0017] 本发明还提供了制备上述压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料的方法,包括以下步骤:

[0018] a. 将乙烯-丙烯-非共轭二烯烃共聚物、乙烯基硅橡胶分别与无机纳米粒子在开炼机或捏合机、密炼设备中分散均匀,分散过程中添加适量分散剂,在高温下排出小分子,得到两种混合物,再将这两种混合物在适量界面活性剂作用下通过加热共混分散均匀,下料后冷却,得到三元乙丙橡胶组合物基料;

[0019] b. 在三元乙丙橡胶组合物基料中加入低温发泡剂、交联活性剂分散均匀,再在不低于有机过氧化物 E1 和有机过氧化物 E2 的 10h 半衰期温度减去 30℃ 的温度条件下加入这两种有机过氧化物并分散均匀,得到加入低温发泡剂的胶料;

[0020] c. 将所述加入低温发泡剂的胶料注入模腔,在温度 130℃ ±10℃ 和压力 0.1MPa-50MPa 条件下反应 5-20min 实现轻微交联,再在温度 170℃ ±20℃ 条件下高温硫化足够时间得到所述微孔三元乙丙橡胶泡沫材料。

[0021] 下面对本发明的技术方案进行进一步的说明。

[0022] - 成分 (A) -

[0023] 成分 (A) 的乙烯-丙烯-非共轭二烯共聚物是通过乙烯、丙烯和非共轭二烯烃的共聚得到的橡胶共聚物,非共轭二烯烃在共聚后仍有一个碳碳双键保留、从而可以通过硫化剂实现橡胶的交联。非共轭二烯限定为乙叉降冰片烯(5-亚乙基-2-降冰片烯)、1,4-己二烯、双环戊二烯等。所述的乙烯-丙烯-非共轭二烯共聚物具体的实例包括乙烯-丙烯-乙叉降冰片烯共聚物,其衍生物包括三元乙丙橡胶的卤化产物如氯化三元乙丙橡胶(chlorinated EPDM rubber)、溴化三元乙丙橡胶(brominated EPDM rubber)、磺化三元乙丙橡胶、腈化乙丙橡胶、丙烯酸酯化乙丙橡胶以及三元乙丙橡胶离聚体等,其门尼粘度 ML_{100}^{1+4} 不低于 20,在 20-80 之间为宜,优选 35-55;其中第三单体的含量以碘值来表示,碘值以 5-30 为宜,优选 10-25,更优选 19-23。

[0024] - 成分 (B) -

[0025] 成分 (B) 乙烯基硅橡胶的具体特征为:聚合度不低于 1000 的、每个分子至少含有 2 个与硅原子直接连接的链烯基的有机聚硅氧烷。有机聚硅氧烷是聚合物基体材料,其平均组成如公式 (I) 所示。

[0026] $R_aSiO_{(4-a)/2}$ (I)

[0027] (式中,R 表示相同或不不同的单价烃基,a 是 1.95-2.05 的正数。)

[0028] 在平均组成公式 (I) 中,R 表示相同或不不同的单价烃基,通常为 1-6 个碳原子。R 表示的单价烃基可为单取代或多取代,取代基可为卤素或氰基。R 的实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、己基的烷基类型;环己基的环烷基类型;乙烯基、烯丙基、丁烯基或己烯基的链烯基类型;苯基、甲基苯基的芳基类型;单价取代烃基的类型包括氯甲基、三氟丙基或氰基乙基。

[0029] 有机聚硅氧烷的单价烃基中,优选甲基、乙烯基、苯基或三氟丙基,且 R 总数中甲基的比例优选 80-99.99mol%,更优选 95-99.99mol%。有机聚硅氧烷的端基可以为惰性的三甲基硅氧烷,也可为可参与交联反应的二甲基乙烯基硅氧烷、二甲基羟基硅氧烷基或三乙烯基硅氧烷基等。

[0030] 每个分子的有机聚硅氧烷中至少含有 2 个与硅原子直接连接的链烯基,如乙烯基、烯丙基等。链烯基含量范围为 0.04mol% -0.5mol%,优选 0.1mol% -0.3mol%。

[0031] 成分 (B) 的有机聚硅氧烷可采用环状低分子量有机聚硅氧烷(例如有机硅氧烷的三聚物或四聚物环体)在碱性或酸性催化剂和高温条件下进行开环聚合反应制备有机硅氧烷聚合物,也可选择一种或几种有机卤硅烷进行水解-缩合聚合反应而得到有机硅氧烷聚合物。

[0032] 成分 (B) 的有机聚硅氧烷的粘均聚合度在 1000 及 1000 以上,优选 7000-15000,

更优选 8000-12000 范围内。只要粘均聚合度在此范围内,成分 (A) 有机聚硅氧烷就具有适宜的流动性、良好的加工性和适宜的机械强度。粘均聚合度可通过粘度法(乌氏粘度计法, HG/T3312-2000) 测量粘均分子量,然后用以下公式计算聚合度:

[0033] 粘均聚合度 = 粘均分子量 / 有机聚硅氧烷中重复单元的分子量

[0034] 成分 (B) 有机聚硅氧烷含有几种不同硅氧烷单体时,以上公式中采用的术语“有机聚硅氧烷中重复单元的分子量”指这几种重复单元的数均分子量。

[0035] 成分 (B) 有机聚硅氧烷可采用单一分子链结构,或具有不同分子链结构或粘均聚合度不等的两种或多种有机聚硅氧烷的混合物。

[0036] - 成分 (C) -

[0037] 成分 (C) 无机纳米粒子用于保证获得具有适宜机械强度的三元乙丙橡胶泡沫材料。为了保证机械强度,无机纳米粒子的比表面积在 $10-400\text{m}^2/\text{g}$ 之间,优选 $100-300\text{m}^2/\text{g}$,更优选 $130-240\text{m}^2/\text{g}$ 。所述无机纳米粒子是二氧化硅、碳酸钙、高岭土、粘土、三氧化二铝、二氧化钛、碳黑、蒙脱土、陶土中的至少一种。无机纳米粒子的实例包括气相法二氧化硅(干法二氧化硅,气相法白炭黑)和沉淀法二氧化硅(湿二氧化硅,沉淀法白炭黑)、白艳华、纳米高岭土、纳米二氧化钛、纳米三氧化二铝、硬质陶土、软质陶土等,优选气相法二氧化硅(干二氧化硅)、沉淀法二氧化硅。无机纳米粒子可采用单一材料,或两种或多种不同材料的结合。无机纳米粒子的加入量,以每 100 质量份成分 (A) 与 (B) 合计的有机聚合物配合 10-60 质量份为宜,优选配合量为 30-50 质量份。只要无机纳米粒子的量在此范围内,的加工性和物理机械性能就能达到可接受的水平。

[0038] 为了将无机纳米粒子分散在成分 (A、B) 有机聚合物中,可加入三甲基硅醇、二苯基硅二醇、六甲基硅氮烷、六甲基环三硅氮烷、二甲基二乙氧基硅烷、硬脂酸、丙烯酸、甲基丙烯酸,或端基为羟基、烷氧基的聚二甲基聚硅氧烷(羟基硅油或烷氧基硅油)等可与无机纳米粒子表面反应的分散剂,还可加入烷基三乙氧基硅烷、烷基三甲氧基硅烷等,其中的烷基包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基以及己基、辛基、十二烷基、十六烷基等。分散剂的加入量以每 100 质量份纳米粒子配合 0.5-30 质量份为宜,优选 1-20 质量份。无机纳米粒子表面也可用有机酸、有机硅醇、有机聚硅氮烷、六甲基硅氮烷、烷氧基硅烷(如二甲基二乙氧基硅烷)、氯硅烷(如二甲基二氯硅烷)等预先进行疏水处理。

[0039] 成分 (A)、(B) 的有机聚合物和成分 (C) 的无机纳米粒子的混合,可以使用开炼机或捏合机、密炼机等机械,使其与上述优选的分散剂混合在一起;再在捏合机或高温干燥箱中对所得混合物进行(真空)热处理,从而获得含有纳米粒子的聚合物基料。(真空)热处理的目的是为了除去三元乙丙橡胶和乙烯基硅橡胶中的挥发性成分并加速纳米粒子粉末与分散剂分子间的反应,保证可加工性。乙烯基硅橡胶的热处理一般通过在 $100-250^\circ\text{C}$,优选 $150-220^\circ\text{C}$ 温度下加热以上混合物 1-6 小时进行。

[0040] - 成分 (D) -

[0041] 成分 (D) 低温发泡剂为二亚硝基五次甲基四胺、4,4'-氧代双苯磺酰肼、对甲苯磺酰肼、偶氮二甲酰胺中的至少一种。

[0042] 成分 (D) 低温发泡剂平均粒径不大于 $20.0\ \mu\text{m}$,在乙丙橡胶组合物中的初始热分解温度不高于 150°C ,优选 $110^\circ\text{C}-140^\circ\text{C}$ 之间。有机化学发泡剂的平均粒径,优选不大于 $10.0\ \mu\text{m}$,特别优选不大于 $5.0\ \mu\text{m}$ 。

[0043] 成分 (D) 的低温发泡剂,在三元乙丙橡胶泡沫组合物中为提高发泡倍率、降低密度的化学物质,通过生成化学泡孔、提高三元乙丙橡胶泡沫材料孔隙率。

[0044] 成分 (D) 的低温发泡剂实例还可举出如发泡剂 AK-II (江苏常州兰和化工公司,二亚硝基五次甲基四胺及偶氮二甲酰胺、助剂的混合物)、发泡剂 ACP-W (浙江杭州海虹精细化工公司产品,二亚硝基五次甲基四胺及偶氮二甲酰胺、助剂的混合物)、发泡剂 ND-100 (江苏常州英特玛柯化工公司产品,二亚硝基五次甲基四胺及其助剂的混合物)。成分 (D) 的实例亦不限于上述发泡剂及其组合物的组合,还可举出如适宜的发泡助剂如碳酸胺衍生物、有机酸如苯甲酸、硬脂酸、羟基硅油,金属氧化物如氧化锌、金属盐如硬脂酸锌等物质的混合物,只要使得在三元乙丙橡胶泡沫组合物中初始分解放气温度达到不高于 150℃ 即可。成分 (D) 可采用单种或两种或多种不同材料的组合。

[0045] 为了保证三元乙丙橡胶泡沫材料具有适宜的密度和硫化效果,成分 (D) 组合物的配合量以每 100 质量份成分 (A、B) 合计的有机聚合物配合 0.5-15 质量份为宜,优选 1.0-7.0 质量份,更优选 2-5 质量份。

[0046] -成分 (E)-

[0047] 成分 (E) 有机过氧化物组合物由 1min 热分解半衰期低于 155℃ 和不低于 170℃ 的两类过氧化物 E1、E2 构成,其用量在 0.5-10 质量份。其化学式为 R^1-OO-R^2 , R^1 与 R^2 可以相同也可以不同,在分子中可含有单个或多个过氧基团 (-OO-)。有机过氧化物是可用于交联成分 (A) 乙烯-丙烯-非共轭二烯聚物和成分 (B) 乙烯基硅橡胶的硫化剂。

[0048] 成分 (E) 中 1min 热分解半衰期低于 155℃ 的有机过氧化物 (E1) (括号内为 1min 半衰期温度) 为过氧化二苯甲酰 (139℃)、2,4-二氯-过氧化二苯甲酰、过氧化对甲基苯甲酰、过氧化邻甲基苯甲酰、1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷 (153℃)、1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷 (153℃)、过氧化苯甲酸叔丁酯 (145℃) 的至少一种。1min 热分解半衰期不低于 170℃ 的烃基过氧化物 (E2) 为过氧化二异丙苯 (171℃)、1,4-双叔丁基过氧异丙基苯 (175℃)、1,3-双叔丁基过氧异丙基苯 (175℃)、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)-3-己炔、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷 (179℃)、枯烯基叔丁基过氧化物 (173℃) 的至少一种, E1、E2 两类过氧化物的质量比在 0.3-6:10 之间。

[0049] 在 E1 和 E2 有机过氧化物中,均可采用单一有机过氧化合物、或者两种、甚至多种不同化合物的搭配或组合。

[0050] (E) 成分的用量以每 100 质量份 (A)、(B) 成分合计的有机聚合物配合 0.5-10 质量份有机过氧化物为宜,优选 0.7-7.0 质量份,更优选 3-5.0 质量份。只要在此范围内,就能获得固化效果良好、具有高压压缩回弹性、低压压缩蠕变特性的三元乙丙橡胶发泡组合物。有机过氧化物的纯度以大于 90% 为宜,如有机过氧化物的纯度低于 90%、其实际用量可按其纯度换算为纯品或 $\geq 90\%$ 甚至 $\geq 95\%$ 的数量。

[0051] 本发明针对三元乙丙橡胶在过氧化物硫化时速度慢且有断链发生的事实,提出了加入多乙烯基有机化合物作为交联活性剂以加快反应速度并减弱其断链影响的方法。可采用的多乙烯基有机化合物活性剂,可选自于三烯丙基异氰脲酸酯 (TAIC)、三烯丙基氰脲酸酯 (TAC)、液体聚丁二烯 (HTPB)、二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EDMA)、N, N' - 间苯亚甲基双马来酰亚胺 (HVA-2)、苯偏三酸烯丙基酯 (TATM)、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯 (TMPTA)、二甲基丙烯酸 1,3-亚丁基二醇酯、甲基丙烯酸镁 (NDMA)、甲基丙烯酸锌 (ZDMA)、甲基丙烯酸。

其用量以每 100 质量份 (A)/(B) 成分合计的有机聚合物配合 0.1-10 质量份交联活性剂为宜, 优选 0.5-5.0 质量份, 更优选 1-3.0 质量份。

[0052] - 其他成分 -

[0053] 本发明还可包含诸如粉状石英、氧化锌或氧化铝等导热性赋予剂; 诸如硅藻土的非补强二氧化硅; 以及诸如碳酸钙的填料; 诸如液体石蜡、机械油、石蜡油、环烷油等软化剂, 用以提高三元乙丙橡胶的加工性; 诸如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯基三乙(酰)氧基硅烷、 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、乙丙橡胶-硅烷接枝共聚物、硅烷接枝的聚乙烯的界面活性剂; 诸如聚乙烯、聚丙烯、聚乙酸乙烯酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA树脂)等聚合物材料, 以提高其挺性和泡沫机械性能、柔性的材料; 诸如着色剂、耐热性改进剂、阻燃性改进剂、导热性改进剂的其他添加剂; 内脱模剂; 硅烷偶联剂, 钛酸酯偶联剂; 以及诸如烷氧基硅烷、二苯基硅烷二醇、碳官能硅烷和具有用硅烷醇基团封端两个末端的低分子量硅氧烷的分散剂。

[0054] - 制备方法 -

[0055] 所述的压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料制备方法, 其特征在于主要依照以下步骤进行:

[0056] a. 三元乙丙橡胶发泡组合物基料的制备

[0057] 将门尼粘度 20 以上的丙烯-非共轭二烯烃共聚物或粘均聚合度不低于 1000 的乙烯基硅橡胶、比表面积(BET法)不低于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的无机纳米粒子补强剂, 必要的分散剂以及弱补强填料如白艳华、硅藻土等, 通过使用炼胶机、密炼机或捏合机等方法混合在一起, 然后借助采用捏合机或干燥器等方法对所得的混合物进行热处理, 或在捏合机中高温下抽真空、排出小分子, 从而获得有机聚合物补强基料。热处理的目的是为了除去挥发性成分并加速无机纳米粒子与分散剂间的反应, 保证混合物的可加工性。对三元乙丙橡胶热处理的温度以不超过 130°C 为宜, 而加热时间没有具体限制, 例如热处理可在 80°C - 120°C , 优选 100°C - 110°C 温度下加热以上混合物 10min-6 小时。对乙烯基硅橡胶热处理的温度或加热时间没有具体限制, 例如热处理可在 100°C - 250°C , 优选 150°C - 220°C 温度下加热以上混合物 1-6 小时。

[0058] 在需要加入乙烯基硅橡胶时, 将无机纳米粒子与三元乙丙橡胶和乙烯基硅橡胶的两种混合物, 与必要的界面活性剂在开炼机或捏合机、密炼机等传统方法加热共混, 并使其均匀分散足够时间, 在下料后冷却至常温。

[0059] b. 三元乙丙橡胶发泡组合物基料与低温发泡剂、有机过氧化物的混合

[0060] 在三元乙丙橡胶发泡组合物基料中加入低温发泡剂、交联活性剂等并分散均匀, 再在不高于有机过氧化物 E1 和 E2 的 10h 半衰期温度减 30°C 的条件下加入两类过氧化物并使其分散均匀, 得到加入低温发泡剂的胶料。

[0061] c. 组合物的发泡硫化

[0062] 将加入低温发泡剂的胶料置入模腔, 在 $130^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 和 0.1MPa-50MPa 条件下反应 5-20min 实现轻微交联, 再在 $170^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ 条件下高温硫化足够时间得到交联固化的三元乙丙橡胶泡沫材料。

[0063] 对各成分的混合方式, 没有特别的限制。该混合物可通过用双辊筒塑炼机、炼胶机、捏合机或班伯里密炼机、橡胶(塑料)密炼机或加压式捏合机、螺杆挤出机等混合预定

数量的上述成分获得。对有机过氧化物成分 (E) 的加入方式没有具体的限制,无论是采用双辊筒炼胶机混炼、密炼机密炼或加压捏合,还是采用膏剂法、与生胶或混炼胶、与硅油混合等方法均可,只要能够达到均匀混合的情形即可。

[0064] 对有机过氧化物成分 (E) 混合及混合后停放的温度条件,以不高于(有机过氧化物 10h 半衰期温度 -30°C) 的温度为宜。如选用过氧化二异丙苯(10h 半衰期分解温度 117°C) 时,混合温度不宜高于 87°C ;对过氧化二苯甲酰(10h 半衰期分解温度 79°C) 时,混合温度不宜高于 49°C ;对 1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷(10h 半衰期分解温度 90°C) 时,混合温度不宜高于 60°C 。对两种过氧化物同时加入的情形,以不高于 10h 半衰期较低的过氧化物的混合温度为准,也可使两种过氧化物分别加入、并分别控制其混合温度。

[0065] 本发明的高温硫化发泡温度条件,优选为(E2 有机过氧化物 1 分钟半衰期分解温度 $\pm 20^{\circ}\text{C}$) 的温度。高温硫化温度只要落在该范围内,就可获得良好的交联效果。高温硫化温度更优选为(有机过氧化物 1 分钟半衰期分解温度 $\pm 16^{\circ}\text{C}$) 的温度。如成分 (D) 选用过氧化二异丙苯(1 分钟半衰期分解温度 171°C) 时,固化温度优选不低于 151°C ,更优选不低于 160°C 。

[0066] 对高温发泡时的交联时间没有具体的限制,对薄型制品在高温加压后 5-10min 即可进行固化,对一般制品在 10min-1h 即可进行固化,对于厚制品的硫化时间没有固定的限制,以制品芯部交联完全为宜。此外,还可将已成型的泡沫材料通过机械加工得到所需外形尺寸和形状的制品。

[0067] 必要的压力条件,是指达到可使模具合模、组合物充模成型的压力条件。压力条件,通常为 0.1-50MPa,优选为 1-30MPa。

[0068] 本发明的压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料的交联或固化方式没有特殊的限制,压制(模压)、注射成型或者传递(注压)、挤出成型等方式均可以采用,优选采用压制、传递和注射成型等。

[0069] 与现有技术相比,本发明的有益效果之一是:按照本发明可以得到压缩回弹性优良的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料,无论使用模压成型方法/挤出或注射成型方法,均可获得力学强度较高、外观良好、内部均匀一致的微细泡孔三元乙丙橡胶泡沫材料。

具体实施方式

[0070] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0071] 下面各实施例中,“份”指“质量份”。

[0072] 实施例 1

[0073] 将 100 份乙烯-丙烯-乙叉降冰片烯共聚物(牌号 MITSUI4045,门尼粘度 ML_{100}^{1+4} 45,碘值 23),50 份 BET 比表面积为 $195\text{m}^2/\text{g}$ 的干法二氧化硅 AS-200(商品名,沈阳化工股份有限公司制造),15 份液体石蜡油和 3 份在两端包含硅烷醇基、且粘度为 $29\text{mm}^2/\text{s}$ (23°C) 的二甲基聚硅氧烷加入 5L 密炼机中,在 80°C 下加热密炼 30min,出料冷却至室温,即获得三元乙丙橡胶补强基料。

[0074] 将 100 份含有二甲基硅氧烷单元 90.825 摩尔%、甲基乙基硅氧烷单元 0.15 摩尔%、甲基苯基硅氧烷单元 10.0 摩尔%、二甲基乙基硅氧烷单元 0.025 摩尔%的、平均聚合度为 8000 的有机聚硅氧烷、50 份 BET 表面积 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的气相法二氧化硅 AS-200、5 份在两末端具有硅烷醇基并且粘度为 $29\text{mm}^2/\text{s}$ (23°C) 的二甲基聚硅氧烷用捏和机配合后,在 180°C 下热处理 2h、在冷却至室温,即作成乙基硅橡胶补强基料。

[0075] 将三元乙丙橡胶补强基料 153 份和乙基硅橡胶补强基料 15.5 份、乙烯-丙烯酸酯共聚物(美国杜邦公司 Vamac DP) 3 份在密炼机中 160°C 下共混 20min,在混合均匀后、出料冷却得到三元乙丙橡胶组合物基料。

[0076] 向 171.5 份这样制备的三元乙丙橡胶组合物基料中加入:

[0077] 4 份 ND-100 发泡剂(常州英特玛柯有限公司产, N, N- 二亚硝基五次甲基四胺与碳酰胺的 1:1 混合物,白色颗粒,平均粒径 6-8 微米,热分解温度 $125\text{-}128^\circ\text{C}$,放气量 $160\text{-}180\text{ml/g}$);

[0078] 4 份过氧化二苯甲酰与乙基硅橡胶的 1:1 混合物(纯度 96%) 作为组份 E1;

[0079] 4 份 1, 4- 双叔丁基过氧基异丙苯(纯度 96%) 作为组份 E2;

[0080] 3 份氧化锌(纯度 98%,粒径小于 2 微米) 作为耐热助剂;

[0081] 0.5 份防老剂 RD(工业级) 作为耐护助剂。

[0082] 在双辊筒塑炼机中依次彻底混合除 E1 组份以外的所有物料,再在不高于 44°C 的辊筒温度下混合 E1 组份得到含发泡剂的胶料,并出片制备出胶坯。然后在 130°C 、 10MPa 的条件下模压该组合物 7-10min 实现轻微交联(即预交联),接着在 165°C 下在更大的模腔中模压交联的胶坯得到厚度 7-20mm 的方形板或不同形状的制品,再将该 7-20mm 厚的制品通过 $90\text{-}120^\circ\text{C}$ 8h 热处理消除其内部的小分子气体,最后经过机械加工得到不同形状的产品或试样。

[0083] 将三元乙丙橡胶泡沫材料,按照 GB/T531-1999 测试试样的硬度,通过剖片加工得到 0.5-3mm 的厚度的橡胶泡沫片,按照 GB/T528 中 I 型试样的形状用裁刀裁取 2mm 厚度的橡胶泡沫片得到拉伸性能试样,按照 GB/T528-1999 的方法测试拉伸强度、扯断伸长率;将 2mm 的橡胶泡沫片,在 48°C 下压缩 50%、保持 48h,在卸载后 30min 时测试压缩永久变形,其物理及力学性能数据见表 1。

[0084] 实施例 2

[0085] 与实施例 1 同样地制备三元乙丙橡胶补强基料和乙基硅橡胶补强基料;并将 51 份的三元乙丙橡胶补强基料和 108.5 质量份乙基硅橡胶补强基料和 3 份乙烯-丙烯酸酯共聚物(美国杜邦公司 Vamac DP) 在 150°C 的密炼机中共混 20min,在混合均匀后得到三元乙丙橡胶组合物基料。

[0086] 向 162.5 份这样制备的三元乙丙橡胶组合物基料中加入:

[0087] 5 份 ACP-W 发泡剂(杭州海虹精细化工股份公司, N, N- 二亚硝基五次甲基四胺与偶氮二甲酰胺及发泡助剂的混合物,平均粒径 9-14 微米,放气量 $125\text{-}135\text{ml/g}$,初始热分解温度 $125\text{-}133^\circ\text{C}$);

[0088] 0.4 份 1, 1- 二叔丁基过氧 -3, 3, 5- 三甲基环己烷(纯度 95%) 作为组份 E1;

[0089] 3 份 2, 5- 二甲基 -2, 5- 双(叔丁基过氧基) 己烷(纯度 95%) 作为组份 E2;

[0090] 3 份氧化锌(纯度 98%,粒径小于 2 微米) 作为耐热助剂;

[0091] 1 份三烯丙基异氰脲酸酯作为交联活性剂；

[0092] 0.4 份防老剂 MB(工业级) 作为耐护助剂。

[0093] 在双辊塑炼机中依次彻底混合除 E1 组份以外的的所有物料,再在不高于 60℃ 的辊筒温度下加入 E1 组份混合得到含发泡剂的胶料,并出片制备出胶坯。然后在 130℃ 模压该组合物 7-10min,然后在 170℃ 模压该组合物得到厚度 2-20mm 的不同形状的产品,再通过机械加工得到不同形状的产品或试样,其物理及力学性能数据见表 1。

[0094] 实施例 3

[0095] 除了不使用组份 (B)、组份 A 为 100 质量份以及组份 (C) 改为 40 份碳黑 774、硅油改为 1.0 份硬脂酸、3 份氧化锌,另外将有机过氧化物 E1 由过氧化二苯甲酰调整为 1 份 1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷,E2 的 1,4-双叔丁基过氧基异丙苯用量调整为 5 份并省略共混工序和乙烯丙烯酸酯共聚物以外,与实施例 1 同样地制备三元乙丙橡胶泡沫材料,其物理及力学性能数据见表 1。

[0096] 实施例 4

[0097] 除了组份 (A)、(B) 的质量份改为 50 份,与组份 (A) 配合的组份 (C) 改为 20 份碳黑 774,与组份 (B) 配合的组份 (C) 改为 20 份干法二氧化硅,硅油改为 0.5 份硬脂酸、1.5 份氧化锌,另外将有机过氧化物 E1 由 1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷调整为 4 份过氧化二苯甲酰与乙烯基硅橡胶 1:1 混合物,E2 的 2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷用量调整为 4 份以外,与实施例 2 同样地制备三元乙丙橡胶泡沫材料,其物理及力学性能数据见表 1。

[0098] 比较例 1

[0099] 按表 1 所示各组分含量重复实施例 1 的方法,除了无组分 (E1) 外,组分 (D) 的 ND-100 发泡剂调整为 ACP-W 发泡剂,组分 (E2) 的用量调整为 3 份,低温硫化温度由 130℃ 调整为 155℃-160℃,与实施例 1 同样地成型三元乙丙橡胶泡沫材料,其物理及力学性能数据见表 1。

[0100] 比较例 2

[0101] 按表 1 所示的各组分含量重复实施例 4 的方法,除了无组分 (E2) 外,组分 (D) 的 ACP-W 发泡剂调整为 ND-100 发泡剂,组分 (E1) 的过氧化二苯甲酰与乙烯基硅橡胶 1:1 混合物调整为 1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷 2 份,低温硫化温度由 130℃ 调整为 145℃-150℃,与实施例 1 同样地成型三元乙丙橡胶泡沫材料,其物理及力学性能数据见表 1。

[0102] 表 1 各实施例物理及力学性能数据

[0103]

各组分含量及组合物性能	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2
乙烯-丙烯-乙叉降冰片烯共聚物	90	40	100	50	100	50
乙烯基硅橡胶	10	60	-	50	-	50
液体石蜡油	13.5	6	15	7.5	15	7.5
干法二氧化硅	50	50	-	40	-	20
碳黑 N774	-	-	40	-	40	20
端羟基二甲基硅油	3.2	4.2	-	2.5	-	2.5
硬脂酸	-	-	1	0.5	1	0.5
氧化锌	-	-	3	1.5	3	1.5
乙烯-丙烯酸酯共聚物	3	3	-	2	-	3
ND-100 发泡剂	4	-	4	-	-	4
ACP-W 发泡剂	-	4	-	4	4	-
过氧化二苯甲酰与乙烯基硅橡胶 1: 1 共混物	4.0	-	-	4.0	-	-
1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷	-	0.4	1.0	-	-	2
1,4-双叔丁基过氧基异丙苯	3.0	-	5.0	-	3	-

[0104]

2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧基己烷	-	3.0	-	4.0	-	-
氧化锌	3	3	5	3	5	3
防老剂 RD	0.5	-	0.5	-	-	-
防老剂 MB	-	0.4	-	0.4	-	0.4
交联剂 TAIC	-	1	-	-	-	-
发泡效果	良好	良好	较好	良好, 泡孔微细	泡孔微细	泡孔微细
密度 (g/cm ³)	0.56	0.48	0.36	0.42	0.56	0.49
泡孔尺寸 (mm)	0.1	0.1	0.05	0.05	0.1	0.05
邵氏 C 型硬度	48	41	28	35	33	28
压缩永久变形	11	8.7	15	10.5	>50	>45
压缩蠕变	优	优	良	优	不良	不良

[0105] 从表 1 可以看出, 本发明制备的微孔三元乙丙橡胶泡沫材料压缩永久变形小, 压缩蠕变优良, 因此该微孔三元乙丙橡胶泡沫材料的压缩回弹性得到了明显优化。

[0106] 尽管这里参照本发明的多个解释性实施例对本发明进行了描述, 但是, 应该理解, 本领域技术人员可以设计出很多其他的修改和实施方式, 这些修改和实施方式将落在本申请公开的原则范围和精神之内。更具体地说, 在本申请公开的范围内, 可以对主题组合布局

的组成部件和 / 或布局进行多种变型和改进。除了对组成部件和 / 或布局进行的变型和改进外,对于本领域技术人员来说,其他的用途也将是明显的。