

T/CIPR

团体标准

T/CIPR 064-2022

苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物改性发泡体

Styrene-ethylene-ethylene-propylene block copolymer modified foam

2022-06-21 发布

2022-07-21 实施

南安市知识产权协会 发布



中维司

ZHONGWEISI

技术转移和标准化中心

全国团体标准信息平台

声 明

本文件由提出单位负责对标准具体技术内容进行解释。

本文件由北京中维司知识产权管理中心负责编写，版权归属编写单位。除非有其他规定，否则未经许可，此发行物及其章节不得以其他形式或任何其他手段进行复制、再版或使用，包括电子版，影印件，或发布在互联网。使用许可需向编写单位获取。

联系方式：189 6555 6212

部 门：标准质量部

地 址：北京市丰台区榆树庄1号(国家数字出版基地文化创意及科技产业办公区)D09-013

目 录

前 言	1
引 言	2
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 术语和定义	3
3.1	4
苯乙烯类热塑性弹性体 Styrene-like thermoplastic elastomers	4
3.2	4
三元乙丙橡胶 Ethylene Propylene Diene Monomer	4
3.3	4
活性剂 active agent	4
3.4	4
发泡剂 aerating powder	4
4 技术要求	5
4.1 苯乙烯	5
4.2 三元乙丙橡胶	5
4.3 氧化锌	6
4.4 活性剂	7
4.5 发泡剂	8
5 方法步骤	8
附录 A	10
技术方法	10
附录 B	12
技术效益	12

前 言

本文件按照 GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由福建凯基高分子材料股份有限公司提出。

本文件由南安市知识产权协会归口。

本文件起草单位：福建凯基高分子材料股份有限公司、泉州彬琪能源科技有限公司、泉州闽高环保科技有限公司、晋江森溢新材料科技有限公司、厦门靖龙贸易有限公司。

本文件主要起草人：张文俊、王经逸、张文显、于宏亮、李百进。

本文件首次发布。

归口单位联系信息如下：

单位：南安市知识产权协会

电话：153 922 63488

地址：国家大学科技园福建分园南安市霞美镇创新路创新大厦6楼

邮编：362302

引 言

乙烯醋酸乙酯共聚物 (简称 EVA) 是将 EVA 原材料予以均匀混合, 经过密炼机组高压密炼造粒制得发泡母粒, 通过管道射出到模具, 继而在模外发泡得到的产品和平板硫化机上硫化得到制品, 公知的一般乙烯与醋酸乙烯共聚物 (EVA) 发泡体材料在绝大多数鞋材尤其是运动鞋的中底或鞋垫、体育用品辅材、箱包材料等工业生产中有广泛的应用, 这得益于它们的具有很好的可塑性、弹性、可加工性, 发泡后材料密度小、力学性能好等优点。

一般 EVA 产品存在不止滑和压缩变形大等缺点, 高反弹不够, 对后续的生产和使用有很大的障碍和局限, 发泡生产过程中的附属品多, 因此期待着一种止滑和压缩变小, 抗拉力大, 反弹高, 发泡性能和力学性能优, 发泡倍率高, 气泡均匀, 质量轻, 耐热性好, 耐久性能好, 拉伸性能良好, 抗冲击性能优, 可以回收再利用。因此, 本技术提供止滑和压缩变形小, 抗拉力大, 反弹高的一种苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物发泡体。

苯乙烯-乙烯-乙炔-丙烯嵌段共聚物改性发泡体

1 范围

本文件规定了苯乙烯-乙烯-乙炔-丙烯嵌段共聚物改性发泡体技术规范，包含术语和定义、技术要求、技术指标、一般要求，并描述了技术方法和技术效益。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 40006.5-2021 塑料 再生塑料 第5部分：丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)材料

GB/T 40006.6-2021 塑料 再生塑料 第6部分：聚苯乙烯(PS)和抗冲击聚苯乙烯(PS-I)材料

GB/T 10801.1-2021 绝热用模塑聚苯乙烯泡沫塑料(EPS)

GB/T 40440-2021 塑料制品 抗冲击改性丙烯腈-苯乙烯共聚物(ABS、AEPDS 和 ASA)挤出板材 要求和试验方法

HG/T 4903-2016 动态全硫化热塑性弹性体(TPV)三元乙丙橡胶/聚丙烯型

GB/T 26388-2011 表面活性剂中二噁烷残留量的测定 气相色谱法

GB/T 4372.6-2014 直接法氧化锌化学分析方法 第6部分：金属锌的检验

HG/T 2097-2017 发泡剂 偶氮二甲酰胺(ADC)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

苯乙烯类热塑性弹性体 **Styrene-like thermoplastic elastomers**

苯乙烯类热塑性弹性体 [1] (苯乙烯类 TPES), 热塑性弹性体的主要种类中, 苯乙烯类热塑性弹性体(或苯乙烯嵌段共聚物)是应用最广泛的一种, 因为它们能与许多材料混合, 如填料、增量剂、改性剂和其它树脂等。

3.2

三元乙丙橡胶 **Ethylene Propylene Diene Monomer**

三元乙丙橡胶是乙烯、丙烯和少量的非共轭二烯烃的共聚物, 是乙丙橡胶的一种, 以 EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer) 表示, 因其主链是由化学稳定的饱和烃组成, 只在侧链中含有不饱和双键, 故其耐臭氧、耐热、耐候等耐老化性能优异, 可广泛用于汽车部件、建筑用防水材料、电线电缆护套、耐热胶管、胶带、汽车密封件等领域。

3.3

活性剂 **active agent**

能增加有机促进剂的活性, 使之充分发挥效能, 从而减少促进剂用量或缩短硫化时间的物质。

3.4

发泡剂 **aerating powder**

发泡剂是使对象物质成孔的物质, 它可分为化学发泡剂和物理发泡剂和表面活性剂三大类。化学发泡剂是经加热分解后能释放出二氧化碳和氮气等气体, 并在聚合物组成中形成细孔的化合物; 物理发泡剂就是泡沫细孔是通过某一种物质的物理形态的变化, 即通过压缩气体的膨胀、液体的挥发或固体的溶解而形成的化合物。发泡剂均具有较高的表面活性, 能有效降低液体的表面张力, 并在液膜表面双电子层排列而包围空气, 形成气泡, 再由单个气泡组成泡沫。

4 技术要求

4.1 苯乙烯

4.1.1 采用再生苯乙烯（ABS）材料应符合：“GB/T 40006.5-2021 塑料 再生塑料 第5部分：丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）材料”要求。

4.1.2 采用聚苯乙烯（PS-I）材料：“GB/T 40006.6-2021 塑料 再生塑料 第6部分：聚苯乙烯(PS)和抗冲击聚苯乙烯（PS-I）材料”要求。

4.1.3 采用苯乙烯泡沫塑料(EPS)应符合：“GB/T 10801.1-2021 绝热用模塑聚苯乙烯泡沫塑料(EPS)”要求。

4.1.4 制品应符合：“GB/T 40440-2021 塑料制品 抗冲击改性丙烯腈-苯乙烯共聚物(ABS、AEPDS 和 ASA)挤出板材 要求和试验方法”要求。

4.2 三元乙丙橡胶

4.2.1 三元乙丙橡胶应符合：“HG/T 4903-2016 动态全硫化热塑性弹性体 (TPV)三元乙丙橡胶/聚丙烯型”要求。

4.2.2 TPV 材料性能要求和试验方法，见表 1：

性 能		硬度等级						试验方法
		A	B	C	D	E	F	
硬度	邵尔 A	40~49	50~59	60~69	70~75	76~85	86~92	GB/T 531.1
	邵尔 D	—	—	—	—	—	40~45	
密度/(Mg/m ³)		0.89~0.98						GB/T 533—2008, A 法
断裂拉伸强度/MPa		≥4.0	≥5.0	≥6.0	≥8.0	≥10.0	≥12.0	GB/T 528—2009, 1 型试样
拉断伸长率/%		≥350	≥350	≥400	≥400	≥450	≥450	
100 %定伸应力/MPa		≥1.3	≥1.6	≥2.5	≥3.2	≥4.0	≥5.5	
撕裂强度/(kN/m)		≥13	≥18	≥25	≥30	≥40	≥58	GB/T 529—2008, 无割口直角形试样
压缩永久变形/% [压缩率 25 %, (70±1)℃×22 h]		≤30	≤32	≤35	≤42	≤48	≤50	GB/T 7759—1996, A 型试样
体积膨胀率/% [IRM 903, (125±2)℃×70 h]		≤130	≤120	≤100	≤100	≤85	≤60	GB/T 1690
热空气 加速老化 [(50±2)℃ ×168 h]	断裂拉伸强度变化率/%	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15	≤20	GB/T 3512
	拉断伸长率变化率/%	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤25	
加热减量/%		≤1.0						附录 B
挥发性有机物/(μg C/g)		≤50.0						附录 C
冷凝组分/mg [(100±0.5)℃×(16±0.1)h]		≤2.0						ISO 6452—2007, 重量法,厚度 2 mm±0.2 mm
燃烧特性/(mm/min)		≤100						GB 8410

表 1

4.3 氧化锌

4.3.1 氧化锌应符合：“GB/T 4372.6-2014 直接法氧化锌化学分析方法 第 6 部分：金属锌的检验”要求。

4.3.2 试样

4.3.2.1 称取 10.0g 试样。

4.3.2.2 将试样置于干燥的玻璃皿中，加入 0.10g 蒽醌(3.1)用玻璃棒搅拌均匀。加入 13ml~15 ml 氢氧化钠溶液(3.2)，立即用玻璃棒调成糊状，置于水浴上加热 2min。

4.3.3 判定

4.3.3.1 如没有可辨认的红色斑点存在，则判为无金属锌存在。

4.3.3.2 如有可辨认的红色斑点时，立即数清表层的斑点数斑点总数大于或等于 50 个斑点时应判为有金属锌存在，少于 50 个斑点仍判为无金属锌存在。

4.4 活性剂

4.4.1 色谱应符合：“发泡 GB/T 26388-2011 表面活性剂中二噁烷残留量的测定气相色谱法”要求。

4.4.2 色谱条件的选择取决于所用的仪器，可对下面所给出的条件进行一定的变更，以便为测定混合物提供合适的分离条件。

a) 下面的条件适用于气相色谱

--火焰离子化(GC/FID)毛细管柱分离；

--进样口温度 200℃；

--色谱柱：50mx0.53mm(id)熔融硅毛细管柱(膜厚度:5.0um)，用 5%苯基硅酮和 95%甲基硅酮作固定相或相当者；

--柱设置如下：

1)初始温度 60℃保持 3min；

2)初始升温速率为 4℃/min 到中间温度 80℃；

3)最后升温速率为 30℃/min 到最终温度 300℃;4)保持最终温度 5min；

--载气：N₂ 或 He，流速 10mL/min；

--检测器温度 325℃；

--顶空进样条件应按仪器供应商推荐进行优化，试样在 70℃下平衡 30min；

--进样时间 1min，进样 1ml。

4.5 发泡剂

4.5.1 发泡剂为偶氮二甲酰胺、碳酸氢钠中的一种或者按比例混合而成。

4.5.2 二甲酰胺应符合：“HG/T 2097-2017 发泡剂 偶氮二甲酰胺（ADC）”要求。

5 方法步骤

5.1 本技术包括苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物、乙烯醋酸乙酯共聚物、软化油、橡胶、发泡剂、架桥剂、活性剂和氧化锌。

苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物是由氢化的苯乙烯单体及橡胶单体构成之嵌段的聚合物，它在较宽的温度范围内表现出橡胶的特征；

乙烯醋酸乙酯共聚物（简称 EVA）乙烯醋酸乙酯共聚物中醋酸乙酯的质量百分含量为 9-55%，优选 18-26%；

橡胶为三元乙丙橡胶、天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、丁晴橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、氯磺化橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶中的至少一种，优选三元乙丙橡胶；

软化油为石蜡油、白矿油、环烷油、液体聚异戊二烯、植物油优选液体聚异戊二烯；

发泡剂为偶氮二甲酰胺、4,4'-氧代双苯磺酰肼、对甲苯磺酰肼、碳酸氢钠中的一种或多种混合，优选偶氮二甲酰胺；

架桥剂选自过氧化二异丙苯（DCP）二、硫磺和双叔丁基过氧化物二异丙基苯中的至少一种，优选过氧化二异丙苯；

活性剂选自硬脂酸、碳酸镁和硬脂酸钙、硬脂酸锌中的至少一种；

氧化锌选自活性氧化锌目数 800--3500 目、碳酸锌中的至少一种，优选氧化锌。

苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物、乙烯醋酸乙酯共聚物、软化油、三元乙丙橡胶、发泡剂、架桥剂、活性剂和氧化锌的质量比为 5-50: 10-60: 20-150: 5-30, 2-12: 0.5-1.3: 0.5-2.2: 1-2.6, 优选 30-65: 20-50: 10-110: 10-25: 3-18: 0.7-1.2: 0.7-1.4, 更优选 20-55: 25-45: 80-100: 15-30: 1.5-8: 0.65-1.3: 0.5-2.5: 1.7-2.5。

本技术提供的制备发泡体的方法, 包括如下步骤: 将前述各组分进行混合后塑炼造粒或出片备用, 硫化成型, 得到发泡体。

该方法硫化步骤中, 温度为 155-190°C, 优选 165-180°C, 更优选 175°C, 时间为 3-22min, 优选 5-10min, 更优选 6min。

另外, 为了使各组分混合得更加均匀, 制备发泡体的方法, 还包括如下步骤:

混合步骤中混合的方式可分步混炼, 可包括如下步骤: 将软化油、苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物, 和三元乙丙橡胶先混炼, 混炼时间 2-5 min, 该步骤中温度不超过 60 °C, 上述材料混炼后再加入乙烯醋酸乙酯共聚物, 同时将发泡剂、架桥剂、活性剂和氧化锌一起下密炼机中继续混炼, 密炼机温度 115-135°C, 密炼时间 8-13min, 双滚轮开炼, 温度 80-100°C 翻滚 5-8 min, 打三角包 2-6 次, 造粒或压成片料备用, 155°C -190°C 时间为 4-18min, 在硫化机或通过管道射出到模具内, 继而在模外发泡制得发泡体。

附录 A
(规范性附录)

技术方法

方法一：

将 40-60 重量份的商品名为苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物、30-100 重量份的环烷油，30-45 重量份的商品名为乙烯醋酸乙酯共聚物 EVA7350、数均分子量为 800-2000(其中醋酸乙酯 (VA) 的质量百分含量为 18%)、25-35 重量份的商品名三元乙丙橡胶和投入密炼机中混炼，同时将 3-15%重量份的商品名为 AC6000 的发泡剂偶氮二甲酰胺、0.5-1.1%重量份的双叔丁基过氧化物二异丙基苯 (BIPB)、0.5-0.9 %重量份的活性剂硬脂酸和 1.2-1.8%重量份的活性氧化锌投入密炼机中混炼，混炼过程中，混炼温度为 105-130℃，混炼时间为 8-16 min；开炼机温度不超过 90℃ 开炼打三角包 2-6 次，开练完毕后将所有原料于 80℃-90℃在开炼机进行排料，束薄，然后出片降温后，备用；

通过平板硫化机，设硫化温度为 155-190℃，在模具中硫化时间为 6-35 min，打开模具后在模外瞬间发泡得到本技术的各种倍率的苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物改性发泡体。

方法二：

将 35-65 重量份的商品名为苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物、30-40 重量份的商品名为乙烯醋酸乙酯共聚物 EVA7470、数均分子量为 800-2000(其中醋酸乙酯 (VA) 的质量百分含量为 18%)、15-30 重量份的商品名为三元乙丙橡、和 30-90 重量份的液体聚异戊二烯投入密炼机中混炼，同时将 2.4%重量份的商品名为 AC6000 的发泡剂偶氮二甲酰胺、0.5-1.2%重量份的双叔丁基过氧化物二异丙基苯 (BIPB)、0.5-0.10 %重量份的活性剂硬脂酸和 1.3-2%重量份的活性氧化锌投入密炼机中混炼，混炼过程中，混炼温度为 100-125℃，混炼时间为 8-15 min；开炼机温度不超过 95℃开炼打三角包 3-7 次，开练完毕后将所有原料于 90℃-100℃在开炼机进行排料，束薄，然后造粒干燥后，备用；

通过射出机注入模具后硫化，硫化温度为 170℃-190℃，时间为 6min，硫化后于定型烘箱中成型后，得到本技术的各种形体苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物改性发泡体。

按照与上完全相同的步骤，方法二所列重量份数进行，得到实制备所得的一种苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物改性发泡体。

附录 B (规范性附录)

技术效益

本技术提供的发泡体用于制备鞋材，拖鞋，箱包，车船材料，飞机材料，航天材料，家具材料，卫生医用材料，漂浮材料，填充材料，建筑装饰材料，泡沫轮胎，泡沫管材，保温材料，隔热材料，隔音材料，广告材料，户外用品，包装材料，服装材料，饰品材料，帽子材料，减震材料，儿童玩具，器乐辅助用品，生活日用品，各种体育用品辅材等制品，在发泡体为底的鞋底中亦具有广泛应用，其中鞋底为鞋中底或鞋大底，拖鞋。

本技术提供的发泡体不仅具有止滑好和压缩变小，抗拉力大，柔软反弹高，发泡性能和力学性能优，气泡均匀，质量轻，发泡倍率高，耐热性好，拉伸性能良好，抗冲击性能优，可以回收再利用。由其制品重量轻压缩变小、耐热性好，可适用作柔软反弹高、止滑、压缩变小要求较高的制品。

本技术采用苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物、乙烯醋酸乙酯共聚物、软化油、三元乙丙橡胶为主体胶料，经混炼、造粒、射出硫化发泡制成。该苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物改性发泡体的比重在 0.178 以下，质量轻，本产品耐压缩歪在 $\leq 37\%$ 以下，高反弹 $\leq 58\%$ ，性能均一稳定，耐压缩变形、耐老化、耐压性能优，具有很好的弹性，可经受长时间的使用。以该改性发泡体制备的鞋中底压缩变小、柔软反弹高、质量轻、耐久性能佳，在竞技类和休闲类的鞋中底，鞋面成型件，拖鞋，鞋垫等，具有重要的应用价值。同时本技术涉及发泡体适用于各种鞋材，成人用品，卫生医用材料箱包，车船材料，包装材料，飞机材料，航天材料，家具材料，泡沫轮胎，漂浮材料，填充材料，建筑装饰材料，泡沫管材，保温材料，隔热材料，隔音材料，广告材料，户外用品，服装材料，饰品材料，帽子材料，减震材料，儿童玩具，器乐辅助用品，生活日用品，各种体育用品辅材等的应用。