



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106633467 B

(45)授权公告日 2019.01.01

(21)申请号 201510741657.8 *C08K 5/29*(2006.01)
(22)申请日 2015.11.04 *C08K 5/37*(2006.01)
(65)同一申请的已公布的文献号 *C08K 5/3445*(2006.01)
申请公布号 CN 106633467 A *C08J 9/14*(2006.01)
C08J 9/10(2006.01)
(43)申请公布日 2017.05.10 *B29C 39/44*(2006.01)
(73)专利权人 上海越科复合材料有限公司 (56)对比文件
地址 201100 上海市闵行区莘建东路58弄2 CN 103509273 A,2014.01.15,
号A座2201-2202室 CN 102432813 A,2012.05.02,
(72)发明人 李利红 周利峰 CN 104672706 A,2015.06.03,
(74)专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限 审查员 程晓奕
公司 31225
代理人 陈亮
(51)Int.Cl.
C08L 27/06(2006.01)
C08L 23/28(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法

(57)摘要

本发明涉及一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法,称取聚氯乙烯树脂、氯化聚乙烯、异氰酸酯、离子液体表面活性剂、发泡剂、酸酐、稳定剂为原料,并且以偶氮二异丁腈作为引发剂,上述各组分投入捏合机中均匀混合,然后经过塑化成型、坯料脱模、水蒸气发泡和交联、烘箱干燥等步骤,制备得到硬质夹芯交联PVC发泡材料。与现有技术相比,本发明使PVC发泡材料的综合性能得到极大提高。

1. 一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法,其特征在于,该方法采用以下步骤:

(1) 备料:称取聚氯乙烯树脂、氯化聚乙烯、异氰酸酯、离子液体表面活性剂、发泡剂、酸酐、稳定剂为原料,并且以偶氮二异丁腈作为引发剂;

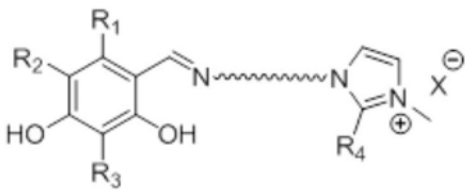
(2) 预搅拌和加热:将配方中各组分投入捏合机中均匀混合,控制温度20-40℃,搅拌速度500-1000r/min,使原料混合均匀;

(3) 塑化成型:将得到的混合物料倒入模具中,模具闭合加压和加热,加热温度100-110℃,此时混合料发生聚合反应放热,使模具温度升高至170-190℃,混合物料在该温度下塑化成型;

(4) 将模具温度降至130-150℃,然后进行坯料脱模;

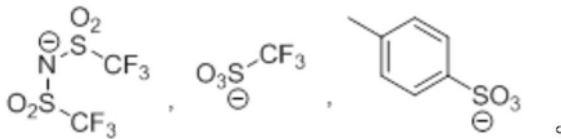
(5) 水蒸气发泡和交联:将脱模后的预发泡坯料放入温度在95℃以上的热水中水煮4-6h,然后在烘箱干燥,即制备得到硬质夹芯交联PVC发泡材料;

所述的离子液体表面活性剂为以下分子结构:



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 为H、OH、SH或Me,

$X = I, Br, Cl, PF_6, BF_4, SbF_6,$



2. 根据权利要求1所述的一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法,其特征在于,步骤(1)中聚氯乙烯树脂、氯化聚乙烯、异氰酸酯、离子液体表面活性剂、发泡剂、酸酐、稳定剂的重量比为100:1-10:30-120:0.05-2.5:3-12:1-30:3。

3. 根据权利要求1或2所述的一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法,其特征在于,所述的异氰酸酯为具有两个或以上多个异氰酸酯官能团的异氰酸酯化合物,包括但不限于2,2'-二甲基-3,3',5,5'-三苯基甲烷四异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)或异佛尔酮二异氰酸酯。

4. 根据权利要求1或2所述的一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法,其特征在于,所述的发泡剂为低沸点物理发泡剂或化学发泡剂。

5. 根据权利要求4所述的一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法,其特征在于,所述的低沸点物理发泡剂为环己烷,所述的化学发泡剂为2,2'-偶氮双异丁腈或偶氮二碳酰胺中的一种或两种。

6. 根据权利要求1或2所述的一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法,其特征在于,所述的酸酐为马来酸酐、聚癸二酸酐或六氢苯酐中的一种,所述的稳定剂为豆油、亚麻油、氧化镁或钙锌复合金属稳定剂中的一种。

7. 根据权利要求1所述的一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法,其特征在于,原

料中还添加颜料、紫外线吸收剂、填充材料或磷系阻燃材料中的一种或几种。

8. 根据权利要求1或7所述的一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法,其特征在於,原料中聚氯乙烯树脂的重量占总重量的40-60%。

9. 根据权利要求1所述的一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法,其特征在於,步骤(3)中在模具外还设有冷却系统。

一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种发泡材料的制备方法,尤其是涉及一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法。

背景技术

[0002] 硬质PVC发泡制品具有很多优点,其泡孔细微均匀,机械力学性能优良。交联硬质PVC泡沫,被广泛应用于风能、游艇、运动器材、铁路和航天等夹芯复合材料应用中。但是,生产PVC发泡材料的工艺还存在着一些问题,如因生产工艺的不同,PVC发泡过程可能会导致降解,发泡后期固化时间较长以及PVC发泡产品韧性不足和机械力学性能差以及产品的颜色问题等。关于交联硬质PVC发泡材料的加工过程的稳定性问题。专利公开报道,在配方中添加3%-15%的环氧组分作为稳定剂和增韧剂,能缓解PVC加工过程中的分解问题,但是在后期加工延长固化时间,此外,通过添加钙锌复合剂也能进一步起到稳定PVC发泡的效果。

[0003] 另外也有报道使用K值为70的碱性PVC和六氢苯酐,能提高生产效率,但因为碱性PVC影响了反应环境的酸性,增加了工艺控制难度,限制了工艺参数。

发明内容

[0004] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种综合性能得到极大提高的制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法。

[0005] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0006] 一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法,采用以下步骤:

[0007] (1) 备料:称取聚氯乙烯树脂、氯化聚乙烯、异氰酸酯、离子液体表面活性剂、发泡剂、酸酐、稳定剂为原料,并且以偶氮二异丁腈作为引发剂;

[0008] (2) 预搅拌和加热:将配方中各组分投入捏合机中均匀混合,控制温度20-40℃,搅拌速度500-1000r/min,使原料混合均匀,同时避免发泡剂分解,低沸点溶剂挥发或各组分不发生化学反应;

[0009] (3) 塑化成型:将得到的混合物料倒入模具中,模具闭合加压和加热,加热温度100-110℃,此时混合料发生聚合反应放热,使模具温度升高至170-190℃,混合物料在该温度下塑化成型;为防止升温过高而发生分解反应,模具设置冷却系统。

[0010] (4) 将模具温度降至130-150℃,然后进行坯料脱模;

[0011] (5) 水蒸气发泡和交联:将脱模后的预发泡坯料放入温度在95℃以上的热水中水煮4-6h,然后在烘箱干燥,即制备得到硬质夹芯交联PVC发泡材料。

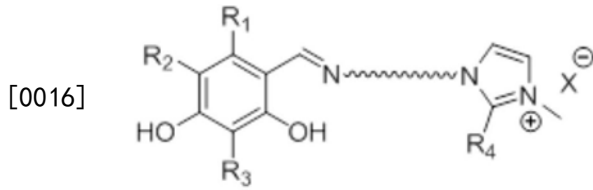
[0012] 步骤(1)中聚氯乙烯树脂、氯化聚乙烯、异氰酸酯、离子液体表面活性剂、发泡剂、酸酐、稳定剂的重量比为100:1-10:30-120:0.05-2.5:3-12:1-30:3。

[0013] 所述的异氰酸酯为具有两个或以上多个异氰酸酯官能团的异氰酸酯化合物。

[0014] 优选地,异氰酸酯包括但不限于2,2'-二甲基-3,3',5,5'-三苯基甲烷四异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰

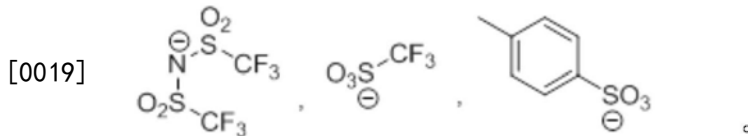
酸酯、4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)或异佛尔酮二异氰酸酯。

[0015] 所述的离子液体表面活性剂为以下分子结构：



[0017] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 为H、OH、SH或Me,

[0018] $X = I, Br, Cl, PF_6, BF_4, SbF_6,$



[0020] 使用的离子液体表面活性剂是一种长链状的离子液体,两端同时具有亲水和亲油的化合物,通过预混合搅拌来制备性能优异的硬质交联PVC结构泡沫。亲水部分能有效地增加微泡的韧性,同时,兼有离子液体的部分能更有效溶解低沸点发泡剂,提高成核效率。

[0021] 另外,通过添加氯化聚乙稀来增加PVC发泡的韧性。

[0022] 所述的发泡剂为低沸点物理发泡剂或化学发泡剂。

[0023] 优选地,低沸点物理发泡剂为环己烷,化学发泡剂为2,2'-偶氮双异丁腈或偶氮二碳酰胺中的一种或两种。

[0024] 所述的酸酐所述的酸酐为马来酸酐,聚癸二酸酐,六氢苯酐中的一种。

[0025] 所述的稳定剂为环氧化油脂如豆油,亚麻油,氧化镁,钙锌复合剂等金属稳定剂中的一种。

[0026] 原料中还添加颜料、紫外线吸收剂、填充材料或磷系阻燃材料中的一种或几种。

[0027] 原料中聚氯乙烯树脂的重量占总重量的40-60%。

[0028] 与现有技术相比,本发明采用的离子液体表面活性剂对于调节体系多孔结构,剪切引力,改进机械性能的发泡聚合物有直接影响。

[0029] 通过添加离子液体表面活性剂改善微泡的韧性,发泡率,机械强度,通过添加氯化PVC来改善PVC复合材料的力学性能,由于分散在PVC树脂上的离子液体表面活性,发泡剂的发泡效率大大提高,从而PVC复合材料泡沫显示出优良的机械强度,即使用少量的发泡剂,仍可容易地获得较高的发泡效率。通过引入氯化聚乙稀本身具有的高韧性和优良的力学性能,最终使得PVC发泡材料的综合性能得到极大提高。

[0030] 本发明除了使用交联发泡技术,最鲜明的特色是使用了离子液体配方,不仅有助于改良泡孔密度,同时具有稳定泡孔的作用。

具体实施方式

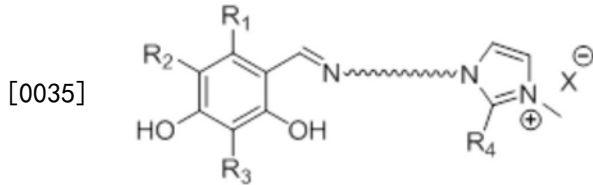
[0031] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。

[0032] 一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法,采用以下步骤:

[0033] (1) 备料:称取聚氯乙烯树脂、氯化聚乙稀、异氰酸酯、离子液体表面活性剂、发泡剂、酸酐、稳定剂为原料,其重量比为重量比为100:1-10:30-120:0.05-2.5:3-12:1-30:3,

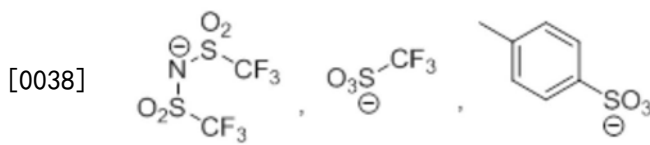
并且以偶氮二异丁腈作为引发剂,其中,异氰酸酯为具有两个或以上多个异氰酸酯官能团的异氰酸酯化合物,例如,可以采用2,2'-二甲基-3,3',5,5'-三苯基甲烷四异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)或异佛尔酮二异氰酸酯。

[0034] 离子液体表面活性剂为以下分子结构:



[0036] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 为H、OH、SH或Me,

[0037] $X = I, Br, Cl, PF_6, BF_4, SbF_6,$



[0039] 使用的离子液体表面活性剂是一种长链状的离子液体,这是本发明具有创造性的一个地方,两端同时具有亲水和亲油的化合物,通过预混合搅拌来制备性能优异的硬质交联PVC结构泡沫。亲水部分能有效地增加微泡的韧性,同时,兼有离子液体的部分能更有效溶解低沸点发泡剂,提高成核效率。

[0040] 添加的氯化聚乙烯可以增加PVC发泡的韧性,氯化PVC来改善PVC复合材料的力学性能,由于分散在PVC树脂上的离子液体表面活性,发泡剂的发泡效率大大提高,从而PVC复合材料泡沫显示出优良的机械强度,即使用少量的发泡剂,仍可容易地获得较高的发泡效率,另外,氯化聚乙烯本身具有的高韧性和优良的力学性能,最终使得PVC发泡材料的综合性能得到极大提高,这是本发明的第二个创新点。

[0041] 发泡剂为低沸点物理发泡剂或化学发泡剂。例如低沸点物理发泡剂为环己烷,化学发泡剂为2,2'-偶氮双异丁腈或偶氮二碳酸酯中的一种或两种。

[0042] 酸酐为马来酸酐,聚癸二酸酐,六氢苯酐中的一种。稳定剂为环氧化油脂如豆油,亚麻油,氧化镁,钙锌复合剂等金属稳定剂中的一种。

[0043] 除此之外,原料中还可以添加颜料、紫外线吸收剂、填充材料或磷系阻燃材料中的一种或几种,在上述原料中聚氯乙烯树脂的重量占总重量的40-60%;

[0044] (2) 预搅拌和加热:将配方中各组分投入捏合机中均匀混合,控制温度20-40℃,搅拌速度500-1000r/min,使原料混合均匀,同时避免发泡剂分解,低沸点溶剂挥发或各组分不发生化学反应;

[0045] (3) 塑化成型:将得到的混合物料倒入模具中,模具闭合加压和加热,加热温度100-110℃,此时混合料发生聚合反应放热,使模具温度升高至170-190℃,混合物料在该温度下塑化成型;为防止升温过高而发生分解反应,模具设置冷却系统。

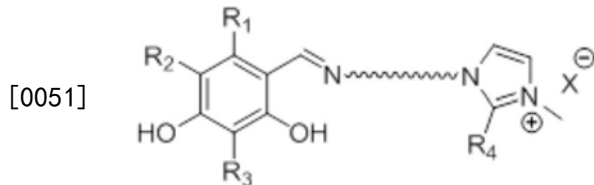
[0046] (4) 将模具温度降至130-150℃,然后进行坯料脱模;

[0047] (5) 水蒸气发泡和交联:将脱模后的预发泡坯料放入温度在95℃以上的热水中水煮4-6h,然后在烘箱干燥,即制备得到硬质夹芯交联PVC发泡材料。

[0048] 实施例1

[0049] 一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法,采用以下步骤:

[0050] (1) 按重量份称取原料:聚氯乙烯树脂100份,氯化聚乙烯5份,异氰酸酯(MDI) 80份,本离子液体表面活性剂2份,发泡剂10份,酸酐10份,稳定剂3份,并且以AIBN作为引发剂,其中,使用的异氰酸酯为2,2'-二甲基-3,3',5,5'-三苯基甲烷四异氰酸酯,离子液体表面活性剂为以下分子结构:



[0052] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 分别为H、OH、SH、Me, X 为Br,发泡剂为环己烷,酸酐为马来酸酐,聚癸二酸酐,六氢苯酐中的一种,本实施例中采用的是马来酸酐。稳定剂为环氧化油脂如豆油,亚麻油,氧化镁,钙锌复合剂等金属稳定剂中的一种,本实施例中采用的是亚麻油。

[0053] (2) 预搅拌和加热:将各组分投入捏合机中均匀混合,控制 20°C ,搅拌速度 $1000\text{r}/\text{min}$,混合均匀,同时避免发泡剂分解,低沸点溶剂挥发或各组分不发生化学反应。

[0054] (3) 塑化成型:混合料倒入模具中,模具闭合加压和加热,加热温度 100°C ,此时混合料发生聚合反应放热,使模具温度升高至 180°C 左右,混合物料在此温度下塑化成型。为防止升温过高而发生分解反应,模具设置冷却系统。

[0055] (4) 模具温度控制在 130°C ,坯料脱模。

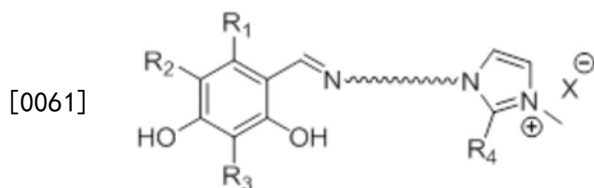
[0056] (5) 水蒸气发泡和交联。将脱模后的预发泡坯料放入温度在 95°C 以上的热水中,水煮4小时。

[0057] (6) 烘箱干燥,加工制成品,产品力学性能见附表。

[0058] 实施例2

[0059] 一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法,采用以下步骤:

[0060] (1) 备料:按重量比为 $100:1:30:0.05:3:1:3$ 称取聚氯乙烯树脂、氯化聚乙烯、异氰酸酯、离子液体表面活性剂、发泡剂、酸酐、稳定剂为原料,并且以偶氮二异丁腈作为引发剂,其中,使用的异氰酸酯为2,4-甲苯二异氰酸酯,离子液体表面活性剂为以下分子结构:



[0062] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 均为H, X 为I,发泡剂为2,2'-偶氮双异丁腈,酸酐为聚癸二酸酐,稳定剂为氧化镁;

[0063] (2) 预搅拌和加热:将配方中各组分投入捏合机中均匀混合,控制温度 30°C ,搅拌速度 $800\text{r}/\text{min}$,使原料混合均匀,同时避免发泡剂分解,低沸点溶剂挥发或各组分不发生化学反应;

[0064] (3) 塑化成型:将得到的混合物料倒入模具中,模具闭合加压和加热,加热温度 100°C ,此时混合料发生聚合反应放热,使模具温度升高至 170°C ,混合物料在该温度下塑化成

型;为防止升温过高而发生分解反应,模具设置冷却系统。

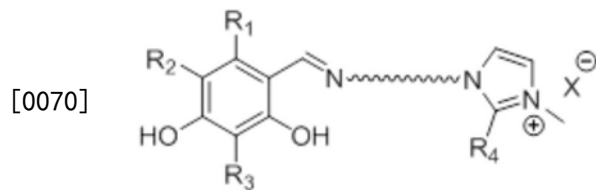
[0065] (4) 将模具温度降至130℃,然后进行坯料脱模;

[0066] (5) 水蒸气发泡和交联:将脱模后的预发泡坯料放入温度在95℃以上的热水中水煮4h,然后在烘箱干燥,即制备得到硬质夹芯交联PVC发泡材料,产品力学性能见附表。

[0067] 实施例3

[0068] 一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法,采用以下步骤:

[0069] (1) 备料:按重量比为100:10:120:2.5:12:30:3称取聚氯乙烯树脂、氯化聚乙烯、异氰酸酯、离子液体表面活性剂、发泡剂、酸酐、稳定剂为原料,并且以偶氮二异丁腈作为引发剂,其中,使用的异氰酸酯为4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯),离子液体表面活性剂为以下分子结构:



[0071] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 均为H, X 为 PF_6^- ,发泡剂为2,2'-偶氮双异丁腈,酸酐为六氢苯酐,稳定剂为钙锌复合剂;

[0072] (2) 预搅拌和加热:将配方中各组分投入捏合机中均匀混合,控制温度40℃,搅拌速度500r/min,使原料混合均匀,同时避免发泡剂分解,低沸点溶剂挥发或各组分不发生化学反应;

[0073] (3) 塑化成型:将得到的混合物料倒入模具中,模具闭合加压和加热,加热温度110℃,此时混合料发生聚合反应放热,使模具温度升高至190℃,混合物料在该温度下塑化成型;为防止升温过高而发生分解反应,模具设置冷却系统。

[0074] (4) 将模具温度降至150℃,然后进行坯料脱模;

[0075] (5) 水蒸气发泡和交联:将脱模后的预发泡坯料放入温度在95℃以上的热水中水煮6h,然后在烘箱干燥,即制备得到硬质夹芯交联PVC发泡材料。

[0076] 实施例4

[0077] 一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法,与实施例1基本相同,不同之处在于,本实施例中原料中还包括有颜料、紫外线吸收剂,聚氯乙烯树脂的重量占总重量的40%。

[0078] 实施例5

[0079] 一种制备硬质夹芯交联PVC发泡材料的方法,与实施例1基本相同,不同之处在于,本实施例中原料中还包括有填充材料、磷系阻燃材料,聚氯乙烯树脂的重量占总重量的60%。

[0080] 表1:两种不同密度产品(60,80kg/m³)力学性能参数

[0081]

Density	ISO	Kg/m ³		实施例 1	实施例 2
Compressive Strength ₁	ASTM D 1621	MPa	实际	0.9	1.4
			最小	0.7	1.15
Compressive Modulus ₁	ASTM D1621-B-73	MPa	实际	70	90
			最小	60	80
Tensile Strength ₁	ASTM D 1621	MPa	实际	1.8	2.5
			最小	1.5	2.2
Tensile Modulus ₁	ASTM D 1621	MPa	实际	75	95
			最小	57	85
Shear Strength	ASTM C 273	MPa	实际	0.76	1.15
			最小	0.63	0.95
Shear Modulus	ASTM C 273	MPa	实际	20	27
			最小	16	23
Shear	ASTM C 273	%	实际	20	30