



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106336523 A

(43)申请公布日 2017. 01. 18

(21)申请号 201610796178.0

C08L 75/04(2006.01)

(22)申请日 2016.08.31

C08L 67/04(2006.01)

(71)申请人 杭州博适新材料科技有限公司

地址 311106 浙江省杭州市余杭区余杭经济技术开发区(钱江经济开发区)顺风路536号39幢

(72)发明人 余加保 唐云

(74)专利代理机构 上海精晟知识产权代理有限公司 31253

代理人 冯子玲

(51)Int.Cl.

C08J 9/228(2006.01)

C08J 9/16(2006.01)

C08L 23/06(2006.01)

C08L 23/12(2006.01)

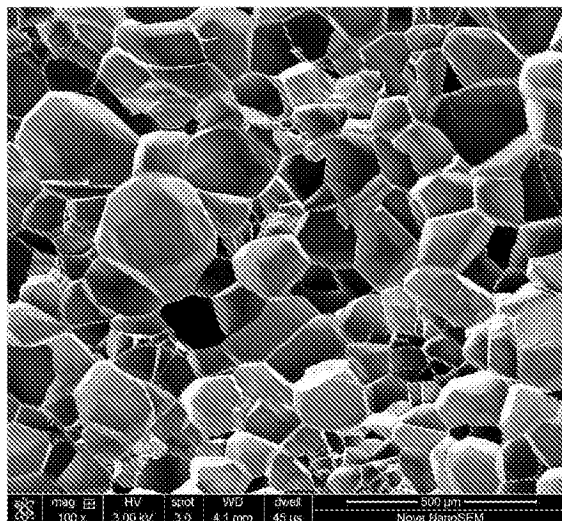
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

## (54)发明名称

一种制备热塑性聚合物发泡珠粒的方法

## (57)摘要

本发明公开了一种制备热塑性聚合物发泡珠粒的方法,包括以下步骤:1)将聚合物粒子投入升温至发泡温度的密封容器内,并将密封容器置于真空环境中;2)向密封容器通入超临界流体,进行溶胀扩散;3)待超临界流体溶胀扩散5-60min后,对密封容器进行泄压,排去超临界流体,通过控制泄压速率诱导泡孔的成核与生长,使聚合物珠粒膨胀长大;4)将密封容器内的聚合物珠粒引出至真空环境中进一步膨胀长大,最终得到高发泡倍率的聚合物发泡珠粒;所述的步骤1)的发泡温度为聚合物粒子可发生塑性形变,但还不能流动的温度,对于无定型聚合物,发泡温度在 $T_g \sim T_g + 40^\circ\text{C}$ 之内, $T_g$ 为无定形聚合物的玻璃化转变温度;对于结晶聚合物,发泡温度在 $T_m - 20^\circ\text{C} \sim T_m$ 之内, $T_m$ 为结晶聚合物的熔点。



1. 一种制备热塑性聚合物发泡珠粒的方法,其特征在于,包括以下步骤:

1)将聚合物粒子投入升温至发泡温度的密封容器内,并将密封容器置于真空环境中;

2)向密封容器通入超临界流体,进行溶胀扩散;

3)待超临界流体溶胀扩散5-60min后,对密封容器进行泄压,排去超临界流体,通过控制泄压速率诱导泡孔的成核与生长,使聚合物珠粒膨胀长大;

4)将密封容器内的聚合物珠粒引出至真空环境中进一步膨胀长大,最终得到高发泡倍率的聚合物发泡珠粒;

所述的步骤1)的发泡温度为聚合物粒子可发生塑性形变,但还不能流动的温度,对于无定型聚合物,发泡温度在 $T_g \sim T_g + 40^\circ\text{C}$ 之内, $T_g$ 为无定形聚合物的玻璃化转变温度;对于结晶聚合物,发泡温度在 $T_m - 20^\circ\text{C} \sim T_m$ 之内, $T_m$ 为结晶聚合物的熔点;

所述的聚合物粒子在密封容器内的堆积体积 $\leq$ 密封容器体积的90%;

所述的超临界流体的压力为5-30MPa;

对于不同种类的聚合物,在上述条件下得到的聚合物发泡珠粒体积膨胀倍率为1~80倍,发泡珠粒直径为:0.5-22mm。

2. 根据权利要求1所述的一种制备热塑性聚合物发泡珠粒的方法,其特征在于,所述的密封容器选用高压釜并安装于热压机(1)内,所述的高压釜包括釜体(2)与釜盖(3),釜盖(3)安装于热压机(1)的上梁,釜盖(3)上安装有进气阀(5)与排气阀(6),釜体(2)安装于热压机(1)下梁并随油缸(4)一起移动;所述的釜盖(3)与釜体(2)上均安装有加热控温元件(8);所述的热压机(1)内通过围板形成密闭空间,热压机(1)连接有真空泵(7),通过真空泵(7)将密闭空间形成真空。

3. 根据权利要求1所述的一种制备热塑性聚合物发泡珠粒的方法,其特征在于,所述的无定型聚合物的发泡温度在 $T_g \sim T_g + 20^\circ\text{C}$ 之内。

4. 根据权利要求1所述的一种制备热塑性聚合物发泡珠粒的方法,其特征在于,所述的结晶聚合物的发泡温度在 $T_m - 10^\circ\text{C} \sim T_m$ 之内。

5. 根据权利要求1所述的一种制备热塑性聚合物发泡珠粒的方法,其特征在于,所述的聚合物粒子选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚乳酸(PLA)、热塑性聚氨酯(TPU)、嵌段聚醚酰胺弹性体(Pebax)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、聚烯烃弹性体(POE)、热塑性聚酯弹性体(TPEE)中的一种或多种组合,数均分子量为1~500万。

6. 根据权利要求1或5所述的一种制备热塑性聚合物发泡珠粒的方法,其特征在于,所述的聚合物粒子直径为0.2-5mm。

7. 根据权利要求1所述的一种制备热塑性聚合物发泡珠粒的方法,其特征在于,所述的超临界流体为超临界二氧化碳或超临界氮气或二者的任一比例的混合流体。

## 一种制备热塑性聚合物发泡珠粒的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备热塑性聚合物发泡材料的方法,特别涉及一种利用超临界流体技术制备高倍率热塑性聚合物发泡珠粒的方法。

### 背景技术

[0002] 利用发泡技术使高分子材料内部形成大量气泡,形成多孔结构的高分子泡沫材料,是实现制品轻量化,节约材料的有效手段。大量泡孔的存在,还赋予材料优良的隔热保温、阻尼缓冲、降噪吸音等特性。一般而言,高分子发泡材料的发泡倍率越高,也就意味着制品重量越轻,越节约材料,同时隔热、缓冲等性能越优异。相对于不可循环利用,易造成环境污染的热固性泡沫材料,可循环加工利用的热塑性泡沫塑料具有更广阔的应用前景。

[0003] 在大多数的应用场景中,高倍率发泡制品都具有不规则甚至非常复杂的几何形状,如汽车零部件、包装防护制品、儿童玩具、体育器材、水上浮标等。对于制件尺寸较大,具有复杂异形结构的大倍率热塑性聚合物发泡制品,目前还没有可靠的一次性发泡成型技术手段。通过车削加工高倍率挤出发泡板材制造异形发泡制件,效率低,成本高,还会产生大量边角废料,造成材料浪费。而先制备出高倍率的热塑性聚合物发泡珠粒,再通过模具内蒸汽使发泡珠粒表面熔接成型的两步成型法,是制备大倍率异形结构发泡制品的有效途径,可实现大倍率异形发泡制件的高效生产,生产过程无边角废料,材料利用率高。

[0004] 文献Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology,polymer,56,(2015)5-19,综述了现有的几种珠粒成型的方法。悬浮聚合时加入发泡剂,形成包含发泡剂的可发泡聚合物粒子,再通过后续的升温发泡形成聚合物发泡珠粒,此种方法仅适用于玻璃化温度(T<sub>g</sub>)较高的无定型聚合物,如聚苯乙烯(PS)的珠粒发泡,而不适用于结晶聚合物,且使用的烷烃类发泡剂,如常用的丁烷、戊烷,属于易燃物质。釜压发泡中聚合物粒子分散于水中,发泡剂气体在高温高压下溶解扩散进入聚合物粒子,后通过快速泄压,引发气泡的成核和生长,形成发泡珠粒,此种方法使用的水悬浮液需要消耗大量的热量,加热过程也造成生产周期较长。再者,利用这种方法得到的发泡珠粒还要经过水洗,去除其表面从水悬浮液中粘附的各种助剂,以防止影响后续的熔接成型,再次造成水资源的浪费和成本增加。此外,多种易降解高分子,如热塑性聚氨酯(TPU)、聚乳酸(PLA)等,也不适合在高温下用水蒸煮较长时间。连续挤出发泡也被用于制造聚合物发泡珠粒,挤出发泡过程由于聚合物处于熔融态,容易造成气泡的开孔率较高,导致发泡珠粒产品容易收缩变形,影响后续的熔接工艺。

[0005] 发泡剂气体不安全环保;过程能量消耗较多,产品成本较高;制程复杂,生产效率较低,是聚合物珠粒发泡行业亟需解决的问题。

### 发明内容

[0006] 为解决现有技术中的不足,本发明的目的是提供一种利用清洁发泡技术高效制备高倍率热塑性聚合物发泡珠粒的方法。

[0007] 为实现上述目的,本发明的技术方案为:一种制备热塑性聚合物发泡珠粒的方法,包括以下步骤:

[0008] 1)将聚合物粒子投入升温至发泡温度的密封容器内,并将密封容器置于真空环境中;

[0009] 2)向密封容器通入超临界流体,进行溶胀扩散;

[0010] 3)待超临界流体溶胀扩散5-60min后,对密封容器进行泄压,排去超临界流体,通过控制泄压速率诱导泡孔的成核与生长,使聚合物珠粒膨胀长大;

[0011] 4)将密封容器内的聚合物珠粒引出至真空环境中进一步膨胀长大,最终得到高发泡倍率的聚合物发泡珠粒;

[0012] 所述的步骤1)的发泡温度为聚合物粒子可发生塑性形变,但还不能流动的温度,对于无定型聚合物,发泡温度在 $T_g \sim T_g + 40^\circ\text{C}$ 之内, $T_g$ 为无定形聚合物的玻璃化转变温度;对于结晶聚合物,发泡温度在 $T_m - 20^\circ\text{C} \sim T_m$ 之内, $T_m$ 为结晶聚合物的熔点;

[0013] 所述的聚合物粒子在密封容器内的堆积体积 $\leq$ 密封容器体积的90%;

[0014] 所述的超临界流体的压力为5-30MPa;

[0015] 为了减少热量损失、降低整个流程的能耗,提高发泡效率与发泡效果,所述的密封容器选用高压釜并安装于热压机内,所述的高压釜包括釜体与釜盖,釜盖安装于热压机的上梁,釜盖上安装有进气阀与排气阀,釜体安装于热压机下梁可随油缸一起移动;所述的釜盖与釜体上均安装有加热控温元件;所述的热压机内通过围板形成密闭空间,热压机连接有真空泵,通过真空泵将密闭空间形成真空。

[0016] 作为优选,所述的无定型聚合物的发泡温度在 $T_g \sim T_g + 20^\circ\text{C}$ 之内。

[0017] 作为优选,所述的结晶聚合物的发泡温度在 $T_m - 10^\circ\text{C} \sim T_m$ 之内。

[0018] 作为优选,所述的聚合物粒子选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚乳酸(PLA)、热塑性聚氨酯(TPU)、嵌段聚醚酰胺弹性体(Pebax)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、聚烯烃弹性体(POE)、热塑性聚酯弹性体(TPEE)中的一种或多种组合,数均分子量为1~500万。

[0019] 作为优选,所述的聚合物粒子直径为0.2-5mm。

[0020] 作为优选,所述的超临界流体为超临界二氧化碳或超临界氮气或二者的任一比例的混合流体。

[0021] 本发明的技术原理:本发明通过在高压釜内形成高温高压气氛,使聚合物粒子内部达到传热和传质的平衡,然后快速泄压,使溶解在聚合物内部的气体过饱和,从而引发泡孔的成核和生长。开釜后,由于粒子进入真空环境,泡孔生长遇到的阻力减小,泡孔有机会进一步生长,从而形成高倍率的聚合物发泡珠粒。

[0022] 本发明的有益效果:使用清洁的超临界二氧化碳或超临界氮气技术,代替其他各种不安全环保的发泡剂,过程清洁环保,制品清洁无污染,发泡后珠粒无需清洗,工艺流程短。通过釜外真空技术,使气泡生长遇到的阻力减小,泡孔得以有机会进一步长大,经过两次膨胀的发泡珠粒容易实现更大的发泡倍率,从而进一步降低制品重量,并节约材料,同时有利于降低能耗,提高发泡效率。由于高压气体在粒子内部的扩散面积大,扩散路径短,可以较快地实现扩散平衡,相对于大尺寸产品的一次性发泡成型,发泡时间极大缩短。因此对于高倍率的发泡制品,尤其是大尺寸的高倍率发泡制品而言,首先通过超临界流体粒子发泡技术,高效得到高倍率发泡珠粒,再通过模具内蒸汽表面熔接成型,可大幅提高大倍率发

泡制品的生产效率,并显著降低成本。

### 附图说明

- [0023] 图1为实施例1得到的发泡珠粒的照片。  
[0024] 图2为实施例1得到的发泡珠粒的内部泡孔形态的扫描照片。  
[0025] 图3为实施例2得到的发泡珠粒的照片。  
[0026] 图4为实施例2得到的发泡珠粒的内部泡孔形态的扫描照片。  
[0027] 图5为实施例2的产品通过表面熔接技术得到的制品。  
[0028] 图6为本发明的使用装置的结构示意图。

### 具体实施方式

[0029] 分析测试方式如下:

[0030] 使用梅特勒-托利多带密度组件的XSE分析天平,测得发泡珠粒的密度,计算得到发泡珠粒的体积膨胀倍率,体积膨胀倍率( $R_{ex}$ )= $\rho_{\text{polymer}}/\rho_{\text{foam}}$ ,其中, $\rho_{\text{polymer}}$ 为原粒子的密度, $\rho_{\text{foam}}$ 为发泡珠粒的密度。将发泡珠粒经液氮冷却淬断,断面喷金,使用扫描电子显微镜观察发泡珠粒内部的泡孔结构。

[0031] 实施例1

[0032] 将安装在热压机1上的高压釜升温至105℃,向高压釜内投入平均直径为2.3mm,数均分子量为15万,熔点为110℃的PE粒子,釜体2通过油缸4上升合模并施压密封,通过进气阀5向高压釜内通入20MPa的超临界CO<sub>2</sub>。同时启动真空泵7,使热压机1内高压釜外部形成真空。CO<sub>2</sub>向PP粒子内扩散20min后,快速打开排气阀6,释放高压釜的CO<sub>2</sub>气压,泡孔在PE粒子内部成核并生长,引发PE粒子的膨胀,并通过油缸4迅速下降打开高压釜,使PE粒子从高压釜内弹出至真空环境中,PE粒子内部的泡孔进一步长大,粒子进一步膨胀。得到的发泡材料的发泡性能见表1。

[0033] 实施例2

[0034] 将安装在热压机1上的高压釜升温至124℃,向高压釜内投入平均直径为3.4mm,数均分子量为21万,熔点为132℃的PP粒子,釜体2通过油缸4上升合模并施压密封,通过进气阀5向高压釜内通入15MPa的超临界CO<sub>2</sub>。同时启动真空泵7,使热压机1内高压釜外部形成真空。CO<sub>2</sub>向PP粒子内扩散30min后,快速打开排气阀6,释放高压釜的CO<sub>2</sub>气压,气泡在PP粒子内部成核并生长,引发PP粒子的膨胀,并通过油缸4迅速下降打开高压釜,使PP粒子从高压釜内弹出至真空环境中内部的气泡进一步长大,粒子进一步膨胀。得到的发泡材料的发泡性能见表1。

[0035] 实施例3

[0036] 将安装在热压机1上的高压釜升温至132℃,向高压釜内投入平均直径为4.1mm,数均分子量为8万,熔点为142℃的TPU粒子,釜体2通过油缸4上升合模并施压密封,通过进气阀5向高压釜内通入25MPa的超临界CO<sub>2</sub>。同时启动真空泵7,使热压机1内高压釜外部形成真空。CO<sub>2</sub>向PE粒子内扩散10min后,快速打开排气阀6,释放高压釜的CO<sub>2</sub>气压,气泡在TPU粒子内部成核并生长,引发TPU粒子的膨胀,并通过油缸4迅速下降打开高压釜,使TPU粒子从高压釜内弹出至真空环境中,TPU粒子内部的气泡进一步长大,粒子进一步膨胀。得到的发泡

材料的发泡性能见表1。

[0037] 实施例4

[0038] 将安装在热压机1上的高压釜升温至108℃,向高压釜内投入平均直径为3.5mm,数均分子量为15万,熔点为115℃的PLA粒子,釜体2通过油缸4上升合模并施压密封,通过进气阀5向高压釜内通入20MPa的超临界CO<sub>2</sub>。同时启动真空泵7,使热压机1内高压釜外部形成真空。CO<sub>2</sub>向PLA粒子内扩散20min后,快速打开排气阀6,释放高压釜的CO<sub>2</sub>气压,气泡在PLA粒子内部成核并生长,引发PLA粒子的膨胀,并通过油缸4迅速下降打开高压釜,使PLA粒子从高压釜内弹出至真空环境中,PLA粒子内部的气泡进一步长大,粒子进一步膨胀。得到的发泡材料的发泡性能见表1。

[0039] 表1为上述四个实施例的平均孔径、粒子密度和发泡倍率的测试结果。

[0040]

实施例	发泡颗粒平均直径	粒子密度 g/cm <sup>3</sup>	发泡倍率
实施例 1	6.4	0.042	22
实施例 2	11.1	0.026	35
实施例 3	9.8	0.086	14
实施例 4	7.2	0.138	9

[0041] 实施例5

[0042] 模具成型

[0043] 将实施例3得到的TPU发泡珠粒加入到所需要形状的模具中,锁紧模具,加入蒸汽,蒸汽通过模具表面的汽塞进入TPU发泡珠粒,在0.18-0.35bar的蒸汽压力作用下,TPU发泡珠粒表面软化并熔接,待其成型后,通入冷却水冷却模具,模具冷却完成后,开模并将产品脱离模具,得到TPU模制品。图5为实施例5得到TPU模压制品。

[0044] 除上述优选实施例外,本发明还有其他的实施方式,本领域技术人员可以根据本发明作出各种改变和变形,只要不脱离本发明的精神,均应属于本发明所附权利要求所定义的范围。

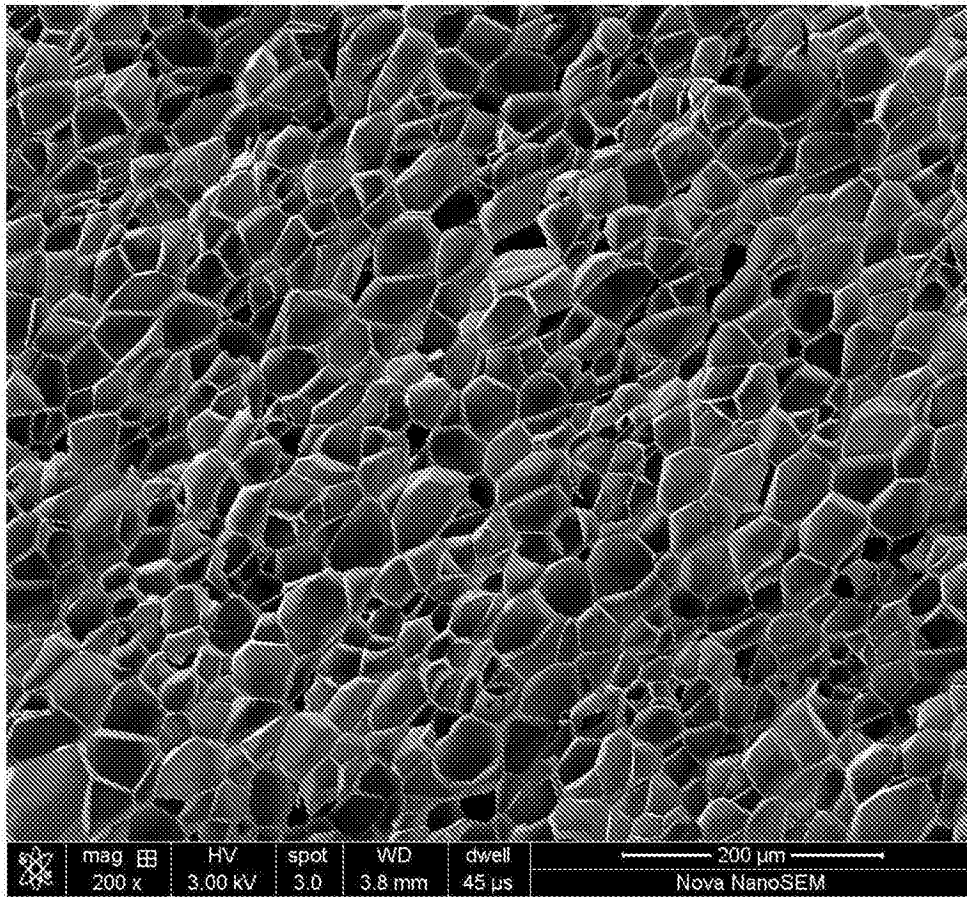


图1

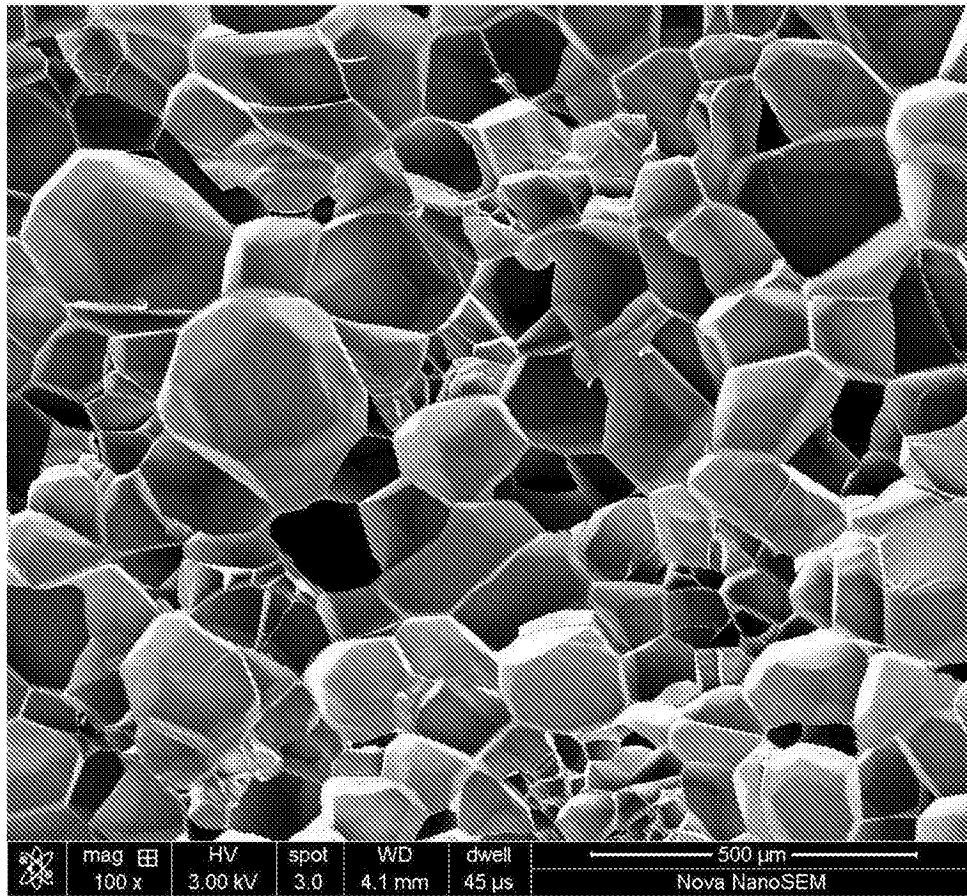


图2

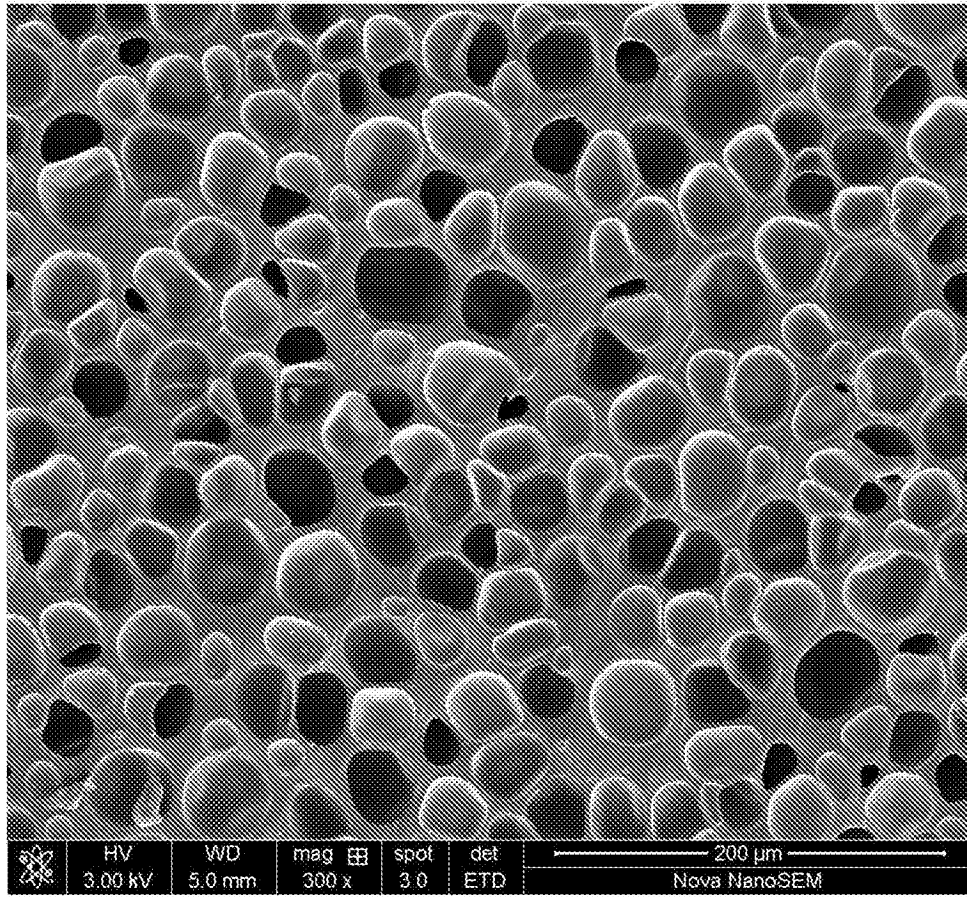


图3

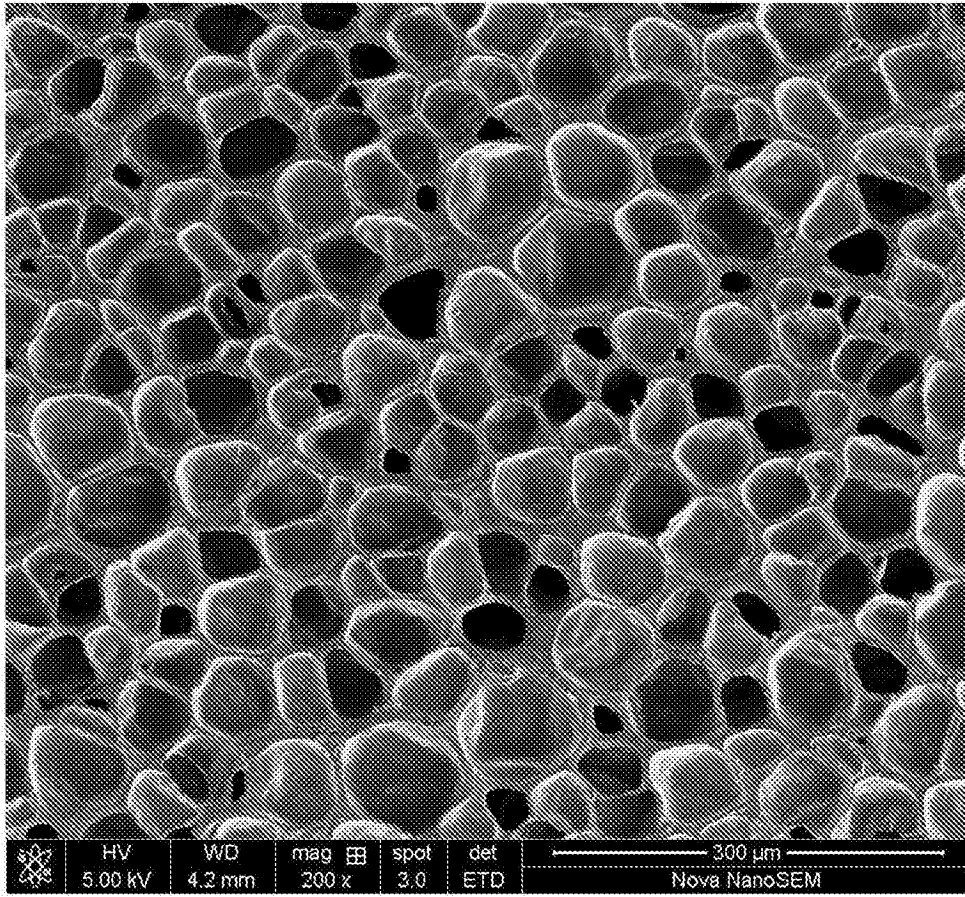


图4

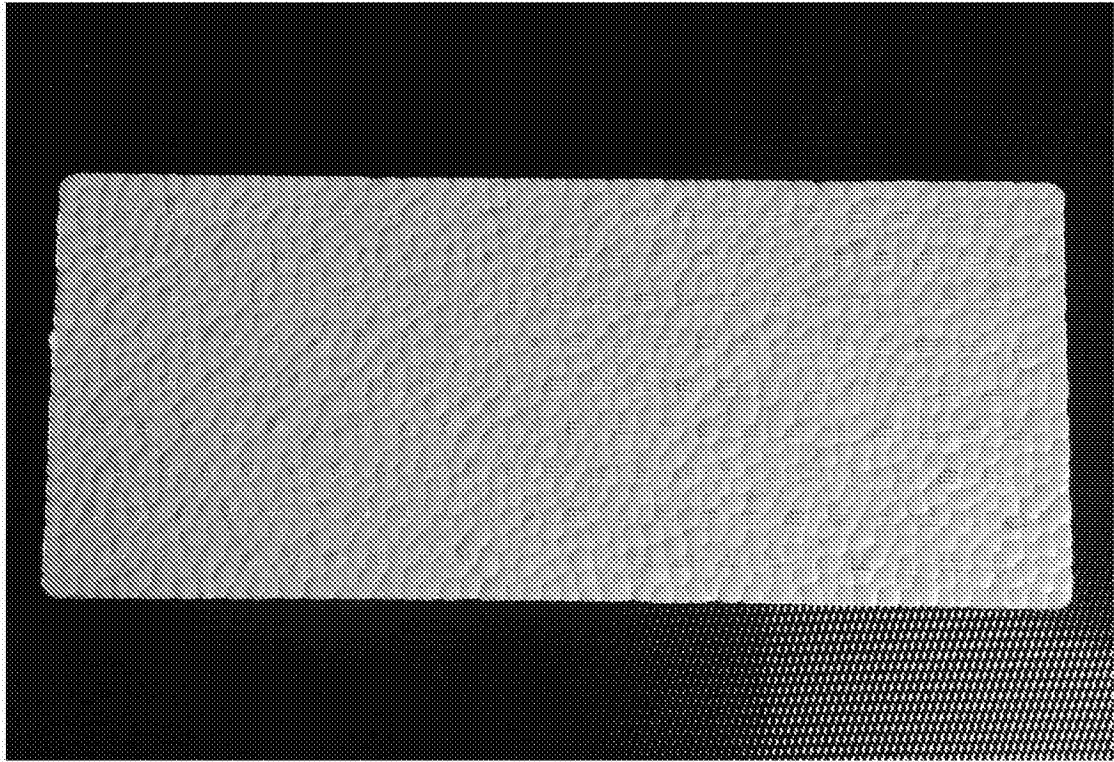


图5

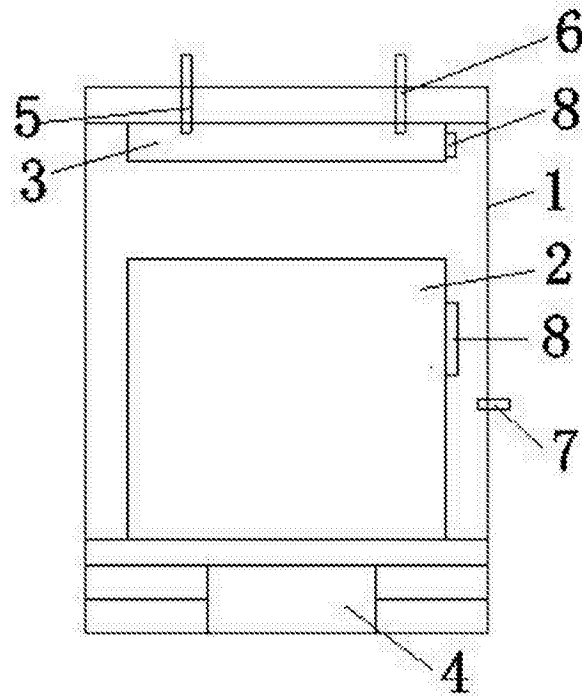


图6