

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08J 9/10 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580016488.6

[45] 授权公告日 2009年8月19日

[11] 授权公告号 CN 100528943C

[22] 申请日 2005.3.24

[21] 申请号 200580016488.6

[30] 优先权

[32] 2004.3.26 [33] US [31] 60/556,646

[86] 国际申请 PCT/US2005/009892 2005.3.24

[87] 国际公布 WO2005/097878 英 2005.10.20

[85] 进入国家阶段日期 2006.11.22

[73] 专利权人 自然工作有限责任公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 K·辛克 J·C·史密斯

J·南格罗尼 J·R·兰达尔

[56] 参考文献

US5134171A 1992.7.28

CN1299393A 2001.6.13

审查员 李宗剑

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邹雪梅

权利要求书 1 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

二氧化碳发泡的挤出聚丙交酯泡沫塑料

[57] 摘要

本发明提供用高水平 CO₂ 挤出 PLA 树脂的方法。可容易地和可再现性地生产出优质的低密度泡沫塑料。即使在使用普通的非晶 PLA 树脂时,所述泡沫塑料也能够进行热退火,以诱发显著的结晶度。

1. 一种聚乳酸树脂的挤出泡沫塑料, 所述树脂的乳酸重复单位是 L-和 D-对映异构体的混合物, 其中所述 L-和 D-对映异构体的混合物包括 86-95%的一种对映异构体和 5-14%的另一种对映异构体, 且其中所述泡沫塑料的结晶度经差示扫描量热法测出为 13-24 J/g 以及密度为 1-3.5 pcf, 且其中所述挤出泡沫通过包括下述步骤的方法制备: 形成以聚乳酸树脂的重量计含 3 至 15%重量二氧化碳的聚乳酸树脂的加压熔融混合物, 在挤出温度下将熔融混合物通过模具挤出到减压区, 以使二氧化碳膨胀, 同时聚乳酸树脂冷却, 形成稳定的泡沫塑料, 然后使泡沫热退火以引发结晶度。

二氧化碳发泡的挤出聚丙烯交酯泡沫塑料

本发明涉及挤出高分子泡沫塑料及其制备方法。

制造绝缘和包装用泡沫塑料的一种常用廉价的方法是挤出方法。聚苯乙烯绝缘泡沫塑料和聚乙烯包装泡沫塑料在商业上就是用这种方法大量生产。但是，商业性的挤出方法不能容易地适合用于多种聚合物。因此，虽然聚苯乙烯、LDPE（低密度聚乙烯，由高压方法生产）和某些等级的聚丙烯容易通过挤出方法来加工，许多其他常用的聚合物，特别是LLDPE（线型低密度聚乙烯）和HDPE（高密度聚乙烯）即使能挤出成为泡沫塑料，也是很困难的。

聚丙烯交酯聚合物(PLA，有时称为聚乳酸)最近才有商用数量供应。曾试图将这种聚合物挤出成为泡沫塑料，不过PLA泡沫塑料挤出困难，但质量好，而低密度挤出PLA泡沫塑料尚未获得。PLA发泡的困难之处据认为在于其流变学特性，其通常表示为“熔体强度”。为发泡出稳定的泡沫塑料，树脂的粘度必须足够低，这样发泡剂才能使树脂膨胀，形成泡孔。同时，树脂在膨胀时必须快速硬化，这样发泡剂不会很快泄出，造成泡沫塑料崩溃。熔体强度低的树脂如PLA即使能发泡，通常也只能在非常窄的加工温度范围内发泡。在商业规模的生产条件下，保持这样窄的操作范围是不可行的。

有几种方法可提高熔体强度。增加分子量可提高熔体强度，但这同时增加剪切粘度，造成动力消耗增加，加工速度下降和/或设备更笨重和昂贵。另外，增加分子量往往使所需的加工温度提高。更高的加工温度会增加聚合物降解，这在PLA的情况下是一个特别值得关注的问题。

另一种方法是使分子量分布加宽。这可通过向聚合物中引入少量的长链支化来实现。在PLA的情况下，曾试图使丙交酯与环氧化脂肪

或油共聚合(如美国专利第 5,359,026 号所述),用过氧化物处理 PLA (如美国专利第 5,594,095 号和第 5,798,435 号所述),使用某些多官能引发剂(如 Spinu 的美国专利第 5,210,108 号和第 5,225,521 号、GB 2277324 和 EP 632 081 所述),以及使用二环内酯(如 WO 02/100921A1 所述)。

遗憾的是,这些方法没有一个证明是完全令人满意的,因此仍然需要提供质量好的挤出 PLA 泡沫塑料。

本发明的一个方面是这样的方法:形成含约 3 至约 15%重量二氧化碳(以 PLA 树脂的重量计)的熔化可加工聚丙交酯(PLA)树脂的加压熔融混合物,将熔融混合物通过模具挤出到减压区,以使二氧化碳膨胀,同时 PLA 树脂冷却,形成稳定的泡沫塑料。

本发明的另一个方面是这样的方法:形成熔化可加工非晶聚丙交酯 (PLA)树脂和二氧化碳的加压熔融混合物,将混合物的温度调整至高于 PLA 树脂的玻璃化转变温度、但不超过 120°C 的温度,将熔融混合物通过模具挤出到减压区,以使二氧化碳膨胀,同时 PLA 树脂冷却,形成稳定的泡沫塑料。在这种方法中,二氧化碳从其共混到熔融树脂中的时间起,至少到它达到挤出模具为止,有利地在超临界条件下引入和保持。

可用这些方法制造出非常高质量的挤出泡沫塑料。可获得低至 1-2 磅/立方英尺(pcf)的密度,且泡孔结构和外观良好,质量均匀稳定。使用本发明方法,甚至在 PLA 是熔体强度通常较低的线型非晶等级树脂的情况下也可获得这些结果。使用熔体强度更高的半结晶 PLA 树脂或轻微支化非晶 PLA 树脂,可获得更大的加工范围。

这里使用的 PLA 树脂是含有至少 50%重量的聚合乳酸重复基团的聚合物或共聚物。PLA 树脂可含有至少 80%、至少 90%、至少 95%或至少 99%重量的聚合乳酸单位。当 PLA 树脂是乳酸与另一种单体的共聚物时,该另一种单体可以是能与丙交酯共聚合的任何单体。该另一种单体优选是羟基羧酸如乙醇酸。

乳酸重复单元可为 L-或 D-对映异构体或它们的混合物。乳酸对映

异构体的比例和它们共聚合的方式(即无规共聚、嵌段共聚、多嵌段共聚、接枝共聚等)对聚合物的晶体行为有很大的影响。其中一种对映异构体含量非常高(即一种对映异构体占95%或更高,特别是98%或更高)的聚合物往往是半结晶聚合物。含5%或更高的每种对映异构体的聚合物往往更非晶态。

优选的 PLA 树脂是 L-乳酸或 D-乳酸的均聚物(不包括任何支化剂)、L-乳酸和 D-乳酸的无规共聚物、L-乳酸和 D-乳酸的嵌段共聚物或者它们两种或多种的混合物。含 75-98%的一种乳酸对映异构体和 2-25%的另一种乳酸对映异构体的共聚物是特别适合用于本发明的 PLA 树脂。更优选的非晶共聚物含有约 85-96%的一种对映异构体和 4-15%的另一种对映异构体。特别优选的非晶共聚物含有约 93-88%的一种对映异构体和 7-12%的另一种对映异构体。对映异构体比例以乳酸含量表示。非晶 PLA 树脂可与少量的半结晶 PLA 树脂(即用优选低于 2%的一种乳酸对映异构体制成的 PLA 树脂)共混,以改善熔体流变学特性。

PLA 树脂的分子量足够高,使得 PLA 树脂是熔化可加工的。数均分子量在 10,000-200,000 的范围通常是适合的。约 30,000-100,000 的数均分子量更为优选。优选的重均分子量使 M_w/M_n 比在 1.5 至约 2.5 的范围内。

PLA 树脂可为线型树脂或支化树脂。如果是支化树脂,引入足够多的支化,以产生相对粘度(30°C 下氯仿中 1 g/dL 浓度下测量)在约 1.5 至约 5 的范围内的树脂。合适的相对粘度范围是约 2 至约 3.5。优选的相对粘度范围是约 2.3 至约 3.2。可通过多种方法引入支化,包括在本领域中已有描述的方法。例如,如美国专利第 5,359,026 号所描述,丙交酯可与环氧化脂肪或油共聚合。如美国专利第 5,594,095 号和第 5,798,435 号所描述,可用过氧化物处理 PLA 树脂以引入支化。如美国专利第 5,210,108 号和第 5,225,521 号、GB 2277324 和 EP 632 081 所描述,丙交酯可用某些多官能引发剂来聚合。如 WO 02/100921A1 所描

述,丙交酯可与二环内酯共聚合。PLA树脂还可与多官能支化剂反应,所述支化剂与PLA树脂的羟基或羧酸端基反应,以使单个聚合物分子偶联在一起。这种材料的实例是含三个或更多个环氧、酸酐、咪唑啉、异氰酸酯、碳二亚胺、羟基、三代磷酸盐、邻苯二甲酸亚胺或类似基团/分子的化合物。

PLA树脂可通过聚合丙交酯来形成。丙交酯是乳酸的二聚体形式,其中两个乳酸分子缩合形成环状二酯。和乳酸一样,丙交酯也以多种对映异构体形成存在,即“L-丙交酯”(两个L-乳酸分子的二聚体)、“D-丙交酯”(两个D-乳酸分子的二聚体)和“内消旋丙交酯”(由一个L-乳酸分子和一个D-乳酸分子形成的二聚体)。此外,熔化温度为约126°C的L-丙交酯和D-丙交酯50/50混合物通常称为“D,L-丙交酯”。任何这些形式的丙交酯或它们的混合物均可共聚合形成用于本发明的PLA树脂。PLA树脂的L/D比通过用于进行聚合的这些丙交酯对映异构体形式的比例来控制。在特别优选的方法中,将L-丙交酯和内消旋丙交酯的混合物聚合形成具有受控水平的D-乳酸对映异构体单位的聚合物。聚合丙交酯以形成具有受控L/D比的PLA的合适方法描述于例如美国专利第5,142,023号和第5,247,059号中,这两个专利通过引用结合到本文中。可向聚合过程中加入共聚合支化剂。

如果PLA树脂要在聚合后进行支化,实现这一点的一种方便方法是在挤出机中熔化PLA,并通过挤出机进料口将支化剂加到熔融PLA树脂中。接着在挤出机筒内发生支化反应,然后冷却。支化剂也可在泡沫塑料挤出过程中加入到挤出机中。

用于本发明的发泡剂是二氧化碳。优选二氧化碳是唯一的发泡剂。但是,也可使用二氧化碳和另一种发泡剂的混合物,以产生不同的泡沫塑料特性。二氧化碳优选通过将其作为加压气体或液体引入到挤出装置的筒中来供应。较不优选的是,二氧化碳可通过使各种类型的化学发泡剂(如碳酸氢钠及碳酸氢盐和柠檬酸的混合物)发生热分解来产生。也可使用气态或液态CO₂和产CO₂化学发泡剂的组合。

二氧化碳最适合作为超临界流体引入到发泡混合物中，并在超临界条件下保持至混合物离开模具，或者保持至离开模具之前。二氧化碳当其温度和压力同时处于或高于 $\sim 31.1^{\circ}\text{C}$ 和 ~ 72.9 大气压(~ 1071 psi 或 ~ 7392 kPa)时是超临界流体。从二氧化碳和树脂初次合并直到熔融混合物离开模具的时间，都优选将熔融混合物的温度和压力保持在至少这些条件下。由于熔融混合物可能会通过冷模具，有可能在它正好通过该模具时温度会降至超临界条件(即低于 31.1°C)以下。在大多数情况下，超临界条件将得以保持，直到混合物离开模具并开始膨胀。

优选使用至少 3%重量的二氧化碳(以树脂重量计)。更优选使用至少 5%重量的 CO_2 (以树脂重量计)。可使用高达 15%重量或更多的 CO_2 。优选的上限是 13.5%重量的 CO_2 。特别优选的范围是 7-11%重量的 CO_2 。

刚才所述的使用高水平 CO_2 据认为对于形成质量好密度低的挤出泡沫塑料是重要的。虽然本发明并不局限于任何理论，但认为由于 CO_2 至少在挤出机中存在的压力和温度条件下稍微可溶于 PLA 树脂中，溶解了的 CO_2 会使 PLA 树脂增塑，从而影响其熔体流变学特性。这个增塑作用的一个好处是，可用较低的熔化温度(如在模具中所测出)来挤出泡沫塑料。尽管 CO_2 稍微可溶于挤出机中的 PLA 树脂中，但熔融混合物离开模头时所经受的卸压和骤冷造成 CO_2 快速释放和膨胀，从而获得优越的泡沫塑料膨胀效果。

如有需要，可使用二氧化碳和其他物理发泡剂的混合物，所述其他物理发泡剂如碳氟化合物、碳氢氟化合物、碳氢化合物、碳氢氯氟化合物、低级链烷醇、烷基氯或烷基醚。这些类型的发泡剂是公知的。具体实例包括 R-134a、R-142a、R-153a、异丁烷和戊烷。但是，除 CO_2 外还使用另一种发泡剂通常没有多少益处。除 CO_2 外还可使用能产生氮气或 CO_2 之外其他气体的合适化学发泡剂，但这通常是不必要的。

PLA 树脂如下挤出成为泡沫塑料：用二氧化碳对其进行熔化加工以形成加压熔融混合物，通过挤出模具将所述熔融混合物挤出到减压

区，让熔融混合物膨胀和冷却。常规的泡沫塑料挤出设备完全适合于生产所述泡沫塑料。因此，螺杆挤出机、双螺杆挤出机和堆集挤出装置(accumulating extrusion apparatus)都可使用。用以从树脂/发泡剂混合物制造挤出泡沫塑料的合适方法描述于美国专利第 2,409,910 号；第 2,515,250 号；第 2,669,751 号；第 2,848,428 号；第 2,928,130 号；第 3,121,130 号；第 3,121,911 号；第 3,770,688 号；第 3,815,674 号；第 3,960,792 号；第 3,966,381 号；第 4,085,073 号；第 4,146,563 号；第 4,229,396 号；第 4,302,910 号；第 4,421,866 号；第 4,438,224 号；第 4,454,086 号和第 4,486,550 号。所有这些方法一般都适用于制造本发明的挤出泡沫塑料。

在挤出方法中，将 PLA 树脂加热至达到或高于其玻璃化转变温度或熔点的温度。合适的温度为至少 140°C，更优选至少 160°C，但优选不超过 240°C，更优选不超过 200°C。CO₂ 在压力下(优选在前面所述的超临界条件下)引入，并混合到加热的 PLA 树脂中。以下讨论的辅助发泡助剂也共混到熔化物中。混合步骤中压力保持得足够高，使得熔融混合物通过挤出模具后泡沫塑料膨胀才开始。和前面一样，优选在整个挤出过程中都保持超临界条件。

在所有组分都共混在一起后，通常将熔融混合物调整至挤出温度，然后使其通过挤出模具，形成泡沫塑料产品。对于非晶 PLA 树脂(即低于 10% 结晶度)，这个温度通常比净(neat)树脂的玻璃化转变温度高出 15-30°C。这个挤出温度通常稍低于各组分共混的温度。对于半结晶 PLA 树脂(大于 10% 结晶度)，挤出温度通常比玻璃化转变温度高出 50°C 以上。在 PLA 树脂的光学纯度非常高的情况下，所需的熔化温度将接近树脂的熔化温度。和前面一样，适当保持压力，使得二氧化碳保持在超临界状态。

已发现通过本发明，可使用特别低的挤出温度来从非晶 PLA 树脂生产出高质量的泡沫塑料。挤出温度(即模具头处的熔化温度)适宜为低至约 70°C，最高至约 140°C。优选的挤出温度为至少约 80°C。还更

优选的挤出温度为至少 85°C。优选的最大挤出温度为约 120°C。更优选的最大挤出温度为约 110°C。最优选的挤出温度范围是 85-105°C。

这些较低的挤出稳定提供某些好处。聚合物粘度和熔体强度在较低温度下得到改善。这在这些较低温度下造成较宽的加工范围，以便容易和可再现性的进行发泡。树脂降解也显著减少。另外，由于需要供应的热能较少，能量需求也较低。

大多数商用挤出设备都有一系列的单独加热区，可独立地在不同温度下进行操作。通常，各组分进行混合的上游区在较高的温度下操作，而下游冷却区则设定在较低的温度下，以将熔融混合物冷却至挤出温度。可使用模具冷却器来控制模具头本身的温度。混合区温度设定值可便利地为约 190°C 至约 240°C，冷却区温度设定值可便利地为约 40 至约 130°C，特别是 50 至约 110°C。注意这些温度设定值并不反映熔体中的温度，所述熔体温度往往在混合区较低，在冷却区较高。

在熔融混合物的温度调整至挤出温度后，使混合物通过挤出模具进入减压(通常是大气压)区。压力的降低造成 CO₂ 快速膨胀。发泡剂的膨胀使 PLA 树脂快速冷却，因此树脂在膨胀的同时硬化，形成稳定的泡沫塑料。

泡沫塑料可被挤出成任何各种形状，但通常被挤出形成片材(标称厚度 13 mm 或更小)、板材(标称厚度大于 13 mm)或棒材产品。片材产品可方便地如下制造：用环形缝模产生管状泡沫塑料，纵向切开管状泡沫塑料，形成扁平片材。板材产品可方便地用矩形或“狗骨式(dog-bone)”模具制造。棒材用圆形或椭圆形模具制造。在进行任何后续加工前，可发泡混合物被挤出形成的泡沫塑料其截面厚度优选为至少 1 mm，更优选至少 3 mm，最优选至少 5 mm，最大至 200 mm 或更大。

另外，熔融混合物可挤出通过包括多个孔口的模具，所述孔口的安排使得在发泡过程中近邻的熔融挤出物流发生接触。这造成接触面互相牢固粘结，产生整体结构。用以形成这种凝聚线材(coalesced strand)泡沫塑料的方法描述于美国专利第 6,213,540 号和第 4,824,720 号，这

两个专利通过引用结合到本文中。这些凝聚线材泡沫塑料往往是高度各向异性的，在挤出方向通常观察到最大压缩强度。如美国专利第4,801,484号(其通过引用结合到本文中)所述，凝聚线材泡沫塑料可包括缺线(missing strand)或设计空隙(designed void)。

在发泡过程中可使用各种辅助材料。常见的这种辅助材料包括成核剂、泡孔增大剂、稳定性控制剂(渗透性改性剂)、抗静电剂、交联剂、操作助剂(增滑剂)、稳定剂、阻燃剂、紫外线吸收剂、酸清除剂、助分散剂、助挤剂、抗氧化剂、着色剂、无机填料等。优选成核剂和稳定性控制剂。

优选的成核剂包括微细无机物质如碳酸钙、硅酸钙、靛蓝、滑石粉、粘土、云母、高岭土、二氧化钛、二氧化硅、硬脂酸钙或硅藻土，以及少量的能在挤出条件下反应形成气体的化学品，如柠檬酸或柠檬酸钠和碳酸氢钠的混合物。成核剂的用量可在每100重量份聚合物树脂约0.01至约5重量份的范围内。优选的范围是0.1至约3重量份，特别是约0.25至0.6重量份。

膨胀的泡沫塑料其密度按ASTM D-1622测量通常低于18磅/立方英尺(pcf) (288 kg/m³)，最通常低于5 pcf (80 kg/m³)。优选约1至约3.5 pcf (16-54 kg/m³)的密度。对于包装和缓冲应用，最优选约1.3至约2.5 pcf (20.8-40 kg/m³)的密度。按ASTM D3576测出的泡沫塑料平均泡孔大小通常为至少0.01 mm，优选至少0.05 mm，更优选至少0.1 mm；有利地不超过5 mm，优选不超过4 mm，更优选不超过3 mm。

泡沫塑料的闭孔含量可随预定的最终用途而变。对于隔热应用和许多包装应用来说，泡沫塑料有利地主要是闭孔至少为70%、优选至少为85%的闭孔泡沫塑料。对于隔热应用，闭孔含量最优选至少约95%。当在包装和/或隔热应用中使用时，泡沫塑料具有连皮往往是有利的。对于其他应用，如隔音应用或者需要软泡沫塑料时，闭孔含量低于70%较有利，优选低于50%，可低至基本为零。开孔(和闭孔)含量按ASTM D2856-A测定。

如有需要，可随后使泡沫塑料进行各种加工步骤。通常需要固化闭孔泡沫塑料，以加速空气对泡孔中发泡剂的置换。这可防止泡沫塑料收缩，保持尺寸稳定性。旨在缩短固化时间的工艺步骤包括穿孔(如美国专利第 5,424,016 号所述)，在稍高(100-130°F (38-73°C))的温度下加热泡沫塑料数天至数周，或者它们的组合。另外，可将泡沫塑料压碎，以打开泡孔。

除非进行了交联，否则泡沫塑料容易在热和机械压力下热成型或以其他方式成型为所需的形状或外形，这决定于应用情况。如有需要，可在热成型过程中或之后，将装饰层如编织热塑性纤维的织物层热熔接或以其他方式粘附到泡沫塑料上。泡沫塑料可层压至其他泡沫塑料结构、薄膜或其他底材。

已发现，用非晶 PLA 树脂按本发明制造的泡沫塑料如果进行发泡后热处理或热退火，能够变成半结晶泡沫塑料。这在用低熔化温度来加工泡沫塑料的情况下尤为如此。据认为，较低的熔化温度和二氧化碳的增塑作用一起，使 PLA 树脂在气体膨胀过程中发生定向化，其程度大于非晶 PLA 树脂通常所能达到的程度。这种定向作用既增强了固有的泡沫塑料结构，又形成了核化点，使得泡沫塑料在进行进一步的热退火或热处理时可以发生进一步的结晶化。

热退火可方便地在高于 PLA 树脂的玻璃化转变温度但低于其熔化温度的高温下进行约 1 分钟至约 24 小时，这取决于所需的结晶度数量。优选的热退火温度为约 60°C，优选约 90°C 至约 150°C，特别是最高至约 135°C。已发现，可以以这种方式赋予泡沫塑料 24 J/g 或更高的结晶度水平。这甚至在使用含 4-15% 或更多的每种对映异构体的非晶 PLA 树脂来制造泡沫塑料时也是如此。一般发现，加热 2-20 分钟即形成 10 J/g 的结晶度水平，而进一步的结晶度稍慢形成，最高至约 20 J/g。形成 20 J/g 以上的结晶度还要更慢。一般来说，优选结晶度最高至约 24 J/g，特别是约 13 至约 20 J/g。在热退火步骤前结晶度通常不超过 12 J/g，更通常低于 5 J/g，最通常约 2 J/g 或更低。结晶度可方便

地用差示扫描量热法(DSC)测量。进行 DSC 测量的一个方便的试验方案是, 在运行 Star V. 6.0 软件的 Mettler Toledo DSC 821e 热量计上, 在空气下于 25-225°C 以 20°C/分钟加热 5-10 毫克的样品。

前面提到, 本发明的泡沫塑料适合在各种应用中使用。本发明的闭孔泡沫塑料板条(panel)可用作建筑热绝缘材料, 或者可用来使屋顶、walk-in 冰箱和冷藏室、运输设备、热水器、储罐等隔热。它们还可用于其他绝缘应用中。本发明的闭孔和开孔泡沫塑料可用于各种包装和缓冲应用中, 如电子产品和生活消费品包装。本发明的较软泡沫塑料可用作隔音材料。刚性泡沫塑料可用作复合结构元件、轻质板条等。

以下实施例说明本发明, 但不意在以任何方式限制本发明。所有的份数和百分比均为重量份和重量百分比, 除非另有指明。

实施例

PLA 泡沫塑料用以下一般方法来制备:

将 PLA 树脂加料到 Leistritz 27-mm 直径双螺旋挤出机的进料端中, 所述挤出机带有共转螺杆, 装备有 10 个加热区和 2-mm 圆形挤棒模头。将滑石粉和液体玉米油的混合物单独用混合浆共混在一起, 直至获得均匀的外观, 不可见游离滑石粉。将滑石粉混合物以 0.5 phr (每 100 重量份树脂的份数)的速度加入到颗粒(pellet)中。将液体二氧化碳以如下所示的比速度注入挤出机筒中。设定 1-5 区的温度使聚合物融化, 以使所有组分完全混合。6-10 区的温度设定得较低, 以使熔融混合物达到所需的挤出温度。各区温度和挤出温度如下所示。模具装有调定点为 1°C 的冷却器。熔化物压力如下所示。

表 1 描述用于以下实施例的 PLA 树脂。

表 1

实施例 编号	树脂 标号	树脂描述	% D	M_n^4	M_w^4	R.V.
1	A	NatureWorks® 6300 ¹	9.5	84,000	159,000	3.04
2A	B	NatureWorks® 4060 树脂 ¹	12.3	93,000	185,000	3.34
2B	C	改性 NatureWorks® 4060 树脂 ²	12.3	105,000	342,000	4.2
3	D	过氧化物支化 NatureWorks® 8300 树脂 ³	11	98,000	254,000	3.89

¹NatureWorks®树脂可获自 Cargill Dow LLC, Minnetonka, MN.

²NatureWorks® 4060 树脂的高离模膨胀(die-swell)变种。

³过氧化物改性通过将 PLA 树脂与过氧化氢热熔共混以诱导支化来进行。

⁴分子量相对于聚苯乙烯标准品来报告，通过凝胶渗透色谱法在四氢呋喃流动相中由折光指数检测来测量。

实施例 1

实施例 1 的挤出条件总结于表 2 中。二氧化碳在所使用的温度和压力条件下是超临界流体。

表 2

螺旋速度, rpm	53
融化温度°C	101
压力, psi (kPa)	1173 (8088)
CO ₂ 加入速度, g/min.	3
CO ₂ 浓度, %	7.9
滑石粉浓度, %	0.5
1 区温度	190
2 区温度	200
3 区温度	210
4 区温度	210
5 区温度	150
6 区温度	50
7 区温度	50

8 区温度	50
9 区温度	50
10 区温度	96
泡沫塑料密度, pcf (kg/m ³)	2.03 (32.5)

结果获得了具有良好的外观和合乎需要的闭孔结构的优质泡沫塑料。

i) 实施例 2A-2B

实施例 2A-2B 的挤出条件总结于表 3 中。二氧化碳同样保持在超临界条件下。

表 3

实施例编号	2A	2B
螺旋速度, rpm	53	53
熔化温度 °C	99	94
压力, psi (kPa)	1265 (8722)	1541 (10,625)
CO ₂ 加入速度, g/min.	3	3
CO ₂ 浓度, %	7.9	7.9
滑石粉浓度, %	0.5	0.5
1 区温度	190	190
2 区温度	200	220
3 区温度	210	230
4 区温度	210	230
5 区温度	150	160
6 区温度	50	60
7 区温度	50	60
8 区温度	50	60
9 区温度	59	60
10 区温度	96	90
泡沫塑料密度, pcf (kg/m ³)	1.94 (31.0)	N.D.

每个泡沫塑料配方均能很好地加工。这些泡沫塑料样品当中有一些开孔结构，容易压碎。

实施例 3

实施例 3 的挤出条件总结于表 4 中。二氧化碳在这些条件下是超临界的。

表 4

螺旋速度, rpm	53
熔化温度 $^{\circ}\text{C}$	93
压力, psi (kPa)	1426 (9832)
CO_2 加入速度, g/min.	3
CO_2 浓度, %	7.9
滑石粉浓度, %	0.5
1 区温度	190
2 区温度	220
3 区温度	230
4 区温度	230
5 区温度	160
6 区温度	60
7 区温度	60
8 区温度	60
9 区温度	60
10 区温度	90
泡沫塑料密度, pcf (kg/m^3)	15 - 17 (240-272)

这个泡沫塑料配方也能很好地加工。在泡沫塑料样品当中同样可见一些开孔结构。

实施例 4

泡沫塑料实施例 1 的结晶度如下测量：在运行 Star V. 6.0 软件的 Mettler Toledo DSC 821e 热量计上，在空气下于 25-225°C 以 20°C/分钟加热 5-10 毫克的样品，所述样品先在室温下保藏了数周。测得的泡沫塑料结晶度为约 12 J/g。

在 100°C 下将泡沫塑料实施例 1 的样品加热过夜，以相同的方式测量热处理样品的结晶度。结晶度增加至 24.3 J/g。