



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95190806.5

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08J 9/04

[43]公开日 1996年10月23日

[22]申请日 95.1.31

[30]优先权

[32]94.1.31 [33]JP[31]9394/94

[86]国际申请 PCT/JP95/00126 95.1.31

[87]国际公布 WO95/20622 日 95.8.3

[85]进入国家阶段日期 96.4.25

[71]申请人 旭化成工业株式会社

地址 日本大阪

[72]发明人 深泽义人 桥本智志

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所  
代理人 李 勇

B29C 47/00 C08F 10/06

权利要求书 3 页 说明书 53 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体

[57]摘要

本发明公开了一种含有丙烯聚合物树脂的挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体,该树脂在双轴向伸长应变为0.2时的双轴向拉伸粘度至少为  $3.0 \times 10^6$  泊、并且由下式确定的双轴向应变硬化速率  $\alpha$  至少为 0.25:

$$\alpha = 0.77 \times (\log \eta_2 - \log \eta_1)$$

式中: $\eta_1$  表示双轴向伸长应变为 0.01 时的双轴向拉伸粘度, $\eta_2$  表示双轴向伸长应变为 0.2 时双轴向拉伸粘度,

所述泡沫体含有大量的泡孔,厚度至少为 20mm、密度为  $0.005-0.03\text{g/cm}^3$ 、平均泡孔直径为 0.4—2.0mm 并且闭孔率至少为 80%。本发明泡沫体不仅重量轻,而且还具有优异的缓冲性能和机械强度,因此切割加工成各种尺寸后,可有利地用作缓冲包装材料、漂浮材料和绝热材料。

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体, 它含有许多由构成所述泡沫体的基质的泡壁限定的闭孔,

所述基质包括丙烯聚合物树脂, 该树脂在双轴向伸长应变为 0.2 时的双轴向拉伸粘度至少为  $3.0 \times 10^6$  泊、并且由下式确定的双轴向应变硬化速率  $\alpha$  至少为 0.25:

$$\alpha = 0.77 \times (\log \eta_2 - \log \eta_1)$$

式中:  $\eta_1$  表示双轴向伸长应变为 0.01 时的双轴向拉伸粘度,  $\eta_2$  表示双轴向伸长应变为 0.2 时的双轴向拉伸粘度,

其中, 所述泡沫体的厚度至少为 20mm、密度为 0.005—0.03g/cm<sup>3</sup>、平均泡孔直径为 0.4—2.0mm 并且闭孔率至少为 80%, 所述的闭孔率定义为闭孔的体积在泡沫体的闭孔与开孔的总体积中所占百分数。

2. 根据权利要求 1 的泡沫体, 其厚度至少为 30mm。

3. 根据权利要求 1 或 2 的泡沫体, 它在预定数目的不同重物的 1 次重物下落试验中表现出的最小值峰加速度  $J_1$  为 80G 或更小, 其中, 所述预定数目的不同重物分别能在泡沫体上产生 0.02—0.4kgf/cm<sup>2</sup> 范围内的不同静态应力, 并且各个重物分别从 60cm 的高处下落到泡沫体上 1 次, 从而得到对应于静态应力的峰值加速度,  $J_1$  定义为各峰值加速度的最小值, 该最小值从峰值加速度对静态应力所做的光滑曲线上读出。

4. 根据权利要求 1—3 中任何一项的泡沫体, 其由下式确定的缓

冲性能下降指数  $K$  为 1.5 或更小:

$$K = J_{AV} / J_1$$

式中:  $J_1$  如权利要求 3 中所述,  $J_{AV}$  如下确定: 在进行被称为第 1 次重物下落试验的权利要求 3 中的 1 次重物下落试验以后, 将相同的重物下落试验重复 4 次, 在第 2 次至第 5 次下落试验中得到对应于静态应力的四个峰值加速度值, 计算对应于静态应力的平均峰值加速度值, 从平均峰值速度对静态应力所做的光滑曲线上读出平均峰值加速度的最小值  $J_{AV}$ 。

5. 根据权利要求 1—4 中任何一项所述的泡沫体, 它如权利要求 4 中所限定的缓冲性能下降指数  $K$  为 1.3 或更小。

6. 根据权利要求 1—5 中任何一项所述的泡沫体, 它的压缩后厚度恢复率  $R$  至少为 95%, 其中的  $R$  如下所述确定: 以 500mm/分种的速率在厚度方向上给该泡沫体施加压力, 从而将泡沫体压缩泡沫体初始厚度的 90%, 停止施压并静置 24 小时, 使泡沫体恢复厚度, 并测量恢复后的泡沫体的厚度,  $R$  定义为泡沫体恢复后的厚度与初始厚度的百分比。

7. 根据权利要求 1—6 中任何一项所述的泡沫体, 它的压缩应力各同异性  $Z$  为 1.5 或更小。

8. 根据权利要求 1—7 中任何一项所述的泡沫体, 其中, 所述丙烯聚合物树脂为线型聚合物树脂。

9. 根据权利要求 1—8 中任何一项所述的泡沫体, 其中, 所述丙烯聚合物树脂的乙烯含量为 0.05%—8% 重量。

10. 根据权利要求 1—9 中任何一项所述的泡沫体, 其中, 所述丙烯聚合物树脂的膨胀指数  $S$  为 1.8 或更高,  $S$  如下所述测定: 将熔融

态的丙烯聚合物树脂沿竖直方向在剪切速率为  $650 \text{ 秒}^{-1}$  下挤出通过内径为  $2.095\text{mm}$ 、长度为  $8.0\text{mm}$  的毛细管, 得到条带状树脂挤出物,  $S$  定义为该挤出物的直径与所述毛细管的内径的比值。

11. 根据权利要求 1—10 中任何一项所述的泡沫体, 其中, 所述丙烯聚合物树脂的  $Z$  均分子量至少为  $2 \times 10^6$ , 并且  $M_z/M_w$  的值至少为 5, 其中的  $M_z$  和  $M_w$  分别为用凝胶渗透色谱测量的  $Z$  均分子量和重均分子量。

# 说明书

## 挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体

### 技术领域

本发明涉及新颖的挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体。更具体地说,本发明涉及含有大量泡孔以及由泡孔的泡壁组成、由丙烯聚合物树脂构成的基质的新颖挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体,其中,所述丙烯聚合物树脂具有高的粘弹性特征,并且所述泡沫体的厚度至少为20mm、密度为 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小、平均泡孔直径为 $0.4-2.0\text{mm}$ 以及闭孔率至少为80%。本发明树脂泡沫体不但重量轻,而且还表现出很高的缓冲性能和机械强度,因此当它们切割加工成不同尺寸的树脂泡沫制品时,可很好地用作缓冲包装材料、漂浮材料和绝热材料。

### 背景技术

挤塑聚乙烯树脂泡沫体已是公知的,但在性能上具有多种缺陷。另外,与聚乙烯树脂相比,丙烯聚合物树脂具有更高的刚性,因此用它可以较少量的量就可以制得高机械强度的泡沫体,从而可以制备重量轻、机械性能优异的优异泡沫体。因此,最近已开发了各种丙烯树脂泡沫体。

例如,未审查的日本专利申请公开说明书 NO. H4-363227/1992 和日本专利申请审查前公告(kohyo)NO. H5-506875/1985 (对应于国际专利申请公开 NO. WO 91/13933)公开了挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体,其密度为 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小。但是,所有密度为

0.03g/cm<sup>3</sup> 或更小的传统挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体都没有足以赋予其高缓冲性能的厚度和闭孔率,因此这些泡沫体不能满意地用作缓冲包装材料。

为解决传统丙烯聚合物树脂泡沫体的上述问题,本发明人使用由如乙烯聚合物树脂和丙烯聚合物树脂的烯烃聚合物树脂制得的、具有不同厚度的挤塑树脂泡沫体进行试验,以寻找树脂泡沫体的厚度与其缓冲性能之间的关系。采用动态冲击特征曲线示出了这些试验的结果。

参见附图 3,其中示出了具有不同厚度的树脂泡沫体的动态冲击特征曲线图,表示在树脂泡沫体上产生的静态应力与在 1 次下落试验中重物所经历的峰值加速度之间的关系。动态冲击特征曲线是由根据“Testing Methods of Dynamic Compression for Package Cushioning Materials”, Japanese Industrial Standards (JIS) Z 0235 方法,采用密度为 0.025g/cm<sup>3</sup>,厚度分别为 20、30 和 40mm 的挤塑聚乙烯树脂泡沫体进行试验得到的。从图 3 及其解释(如下所述)中,不但可以更清楚地理解“缓冲性能”的涵义,而且还可以知道,为具有满意的缓冲性能,树脂泡沫体的厚度需要至少为 20mm。

在表示动态冲击特征曲线的图 3 中,纵轴为峰值加速度 J(0—100G),具有对数刻度的横轴为静态应力 I(0.02—0.4kgf/cm<sup>2</sup>)。该图如下所述作出:使内部装有加速度测量仪的预定数量的不同重物分别下落在树脂泡沫体上,以测量各个重物的最大加速度。这些最大加速度被称为“峰值加速度”。另一方面,各个重物被静置在树脂泡沫体上,得到由重物产生的静态应力值。将得到的峰值加速度值对静态应力值作图,得到动态冲击特征曲线。

使用能分别在泡沫体上产生  $0.02 - 0.4\text{kgf/cm}^2$  范围内的静态应力的不同重物进行试验,以作出图 3 中的曲线。 $0.02 - 0.4\text{kgf/cm}^2$  的范围覆盖了约 5—50kg 重量的家用电器、计算机、OA(办公自动化)设备、精密仪器等静置在树脂泡沫体上时可能产生的静态应力的全部范围。在图 3 中,符号“t20”、“t30”和“t40”分别表示厚度为 20mm、30mm 和 40mm 的泡沫体得到的曲线。可从动态冲击特征曲线上得到的峰值加速度的最小值表示,当该泡沫体(对应于相应的特征曲线)用作制品(如家用电器等)的缓冲包装材料时,该泡沫体所赋予的(载荷)最小峰值加速度。该最小峰值加速度表示该泡沫体可具有的最大缓冲性能。

此外业已发现,不会使制品(如家用电器等)受损的峰值加速度一般为 80G 或更小。图 3 清楚表明,当厚度小于 20mm 的泡沫体用作可产生上述范围( $0.02 - 0.4\text{kgf/cm}^2$ )内静态应力的制品的包装材料时,被包装的制品在下落时所经历的峰值加速度超过了 80G,因而制品有可能受损。因此可以看出,厚度低于 20mm 的泡沫体不适于用作制品(如家用电器)的缓冲包装材料。

此外,本发明人的研究发现,为在反复受到冲击时能保持缓冲性能,需要泡沫体的闭孔率至少为 80%。闭孔率低于 80% 时,在 2—5 次反复下落试验中泡沫体所经历的最小峰值加速度与 1 次下落试验中的比值变大,因而这种泡沫体不能用作确保所包装的制品不受损的缓冲包装材料。

此外,本发明人的研究还发现,对于用作缓冲材料的厚度至少为 20mm 的泡沫体,需要该泡沫体的平均泡孔直径为 0.4—2.0mm。平均泡孔直径小于 0.4mm 时,在挤塑制备泡沫体时挤出方向上产

生的压缩应力与厚度方向上产生的压缩应力之比变大,使制得的泡沫体的缓冲性能随方向变化。因此,在实际应用该泡沫体时,需要细心选择所用泡沫体结构的方向,这是非常繁琐的,所以这种方向依赖性的泡沫体用作缓冲包装材料的商业价值很低。另一方面,平均泡孔直径大于 2.0mm 时,由于泡壁太厚,不仅泡沫体的外观变差,而且泡沫体的手感也变差,因而这种泡沫体的商业价值也很低。

另外,在上述先有技术中、即在未审查的日本专利申请公开说明书 NO. H4 - 363227(以后简记为“JP H4 - 363227A”)和 WO 91/13933 中已述及,与用低密度聚乙烯树脂相比,难于用丙烯聚合物树脂制备挤塑泡沫体。例如,JP H4 - 363227A 公开,由于丙烯聚合物树脂比低密度聚乙烯树脂具有更高的结晶性,丙烯聚合物树脂的粘弹性能易于随温度变化(即使很小)而变化,因此它进行挤塑的最佳温度范围变得很窄,使得难于制得质量好的泡沫体,因为难于将树脂温度调节到上述很窄的最佳温度范围内。为解决上述两个文献中所遇到的问题,已建议采用下述制备丙烯聚合物树脂泡沫体的方法。JP H4 - 363227A 公开,采用熔体张力至少为 7gf(230℃)的丙烯聚合物树脂时,可以得到密度为  $0.18 - 0.018\text{g/cm}^3$ 、厚度为 10—100mm 的挤塑泡沫板。WO 91/13933 公开,使用含有大部分线型丙烯聚合物和小部分高度侧链支化的丙烯聚合物的特种丙烯聚合物树脂时,可以得到厚度为 0.5 - 5.0mm 的挤塑泡沫板。

使用 WO 91/13933 中公开的树脂,如果泡沫体的密度为  $0.04 - 0.4\text{g/cm}^3$  和厚度为 5mm 或更小,则可以得到质量良好的泡沫体。但是,WO 91/13933 公开的方法的缺陷为,当试图用该方法制备厚度为 20mm 或更高的泡沫板时,大量的泡壁破裂,使得闭孔率急剧



下降。如果为防止闭孔率下降而向发泡树脂组合物中加入泡核作用试剂或类似物,闭孔的尺寸变得很小、直径小于0.4mm,不仅不能得到厚度较大的泡沫体,而且还导致许多其它问题,制得的泡沫体的压缩应力和缓冲性能呈各向异性,泡沫体的表面凸凹不平,制备的泡沫板完全变形成波形(以下称之为“起波现象”)。可见,WO 91/13933中的方法不能得到良好质量的泡沫体。

另一方面,使用JP H4-363227A中公开的树脂时,出现与WO 91/13933相同的问题。这意谓着“熔体张力为7gf(230℃)”的所述树脂性能并不能解决使用WO 91/13933中所述常规树脂时所遇到的主要问题。更具体地说,虽然JP H4-363227A声称可制得密度为 $0.018-0.18\text{g/cm}^3$ 、厚度为10—100mm的挤塑泡沫板,但实际试验表明,只有泡沫体的密度在 $0.10-0.18\text{g/cm}^3$ 时,才能达到约30—100mm的厚度,而当想得到密度降至 $0.03\text{g/cm}^3$ 或更小的高度发泡的泡沫体时,制备的泡沫体必需具有较小的厚度,即厚度仅能为10mm或更小,使制得的泡沫体用作缓冲包装材料时没有足够的缓冲性能。事实上,在JP H4-363227A的全部实施例中,只描述了厚度为2mm或更小的泡沫体,可以相信,这是由于它未能解决上述背景技术的困难造成的。

如上所述,使用JP H4-363227A和WO 91/13933中所述的树脂时,即使采用各种加工条件,也不能制得具有高的闭孔率和令人满意的性能(如密度为 $0.005-0.03\text{g/cm}^3$ ,厚度为至少20mm)的高度发泡的泡沫体。

因此,如果需要由厚度为20mm或更高的丙烯聚合物树脂泡沫体组成的缓冲包装材料,以往只能采用下述方法:通过加热或使用粘

合剂,将多个厚度为约2—3mm的泡沫薄板层压在一起,得到层压泡沫结构。但是这种层压泡沫体的缺陷是,由于层压泡沫结构中各泡沫薄板之间的连结层较硬,当所包装的制品与这些硬的连结层接触时,这些制品有受损的危险,并且由于这种层压泡沫体的压缩应力和缓冲性能有很大的各向异性,因而这种层压品用作缓冲包装材料的商业价值很低。并且,在制备这种层压泡沫结构时,除了常规挤塑发泡步骤外,还需要层压步骤,这大大增加了成本。

在上述情况下,本发明人进行了广泛深入的研究,意欲开发不但具有高缓冲性能和机械强度性能、而且重量轻和外观优异的丙烯聚合物树脂泡沫体。结果出人意料地发现,使用在双轴向伸长应变为0.2时的双轴向拉伸粘度至少为 $4.5 \times 10^6$ 泊、并且双轴向应变硬化速率至少为0.30(本文中,双轴向应变硬化速率如下确定)的特定丙烯聚合物树脂作为树脂(以下称为“基础树脂”),并将该基础树脂在挤塑机中挤塑发泡成型时,可以得到很大厚度的挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体。该挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体包括许多由泡壁限定的闭孔,泡壁构成泡沫体的基质,其中,该基质含有双轴向伸长应变为0.2时的双轴向拉伸粘度至少为 $3.0 \times 10^6$ 泊、并且双轴向应变硬化速率至少为0.25的丙烯聚合物树脂,并且该泡沫体具有迄今为止尚不能达到的特种性能,即该泡沫体为厚度至少为20mm的单层泡沫体、密度为 $0.005 - 0.03\text{g/cm}^3$ 、平均泡孔直径为0.4—2.0mm以及闭孔率至少为80%。

根据“Testing Methods of Dynamic Compression for Package Cushioning Materials”, Japanese Industrial Standards(JIS) Z 0235 方法测试,重物从60cm的高处落在泡沫体上时,这种挤塑丙烯聚合物

树脂泡沫体表现出的最小峰值加速度为 80G 或更小。因此,这种挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体不仅具有高缓冲性能和机械强度性能,而且重量轻和外观优异。

基于上述新的发现完成了本发明。

因此,本发明的主要目标是提供一种挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体,它不仅具有高缓冲性能和机械强度性能,而且反复经受冲击时仍能保持高缓冲性能,并且重量轻和外观优异。

结合附图,从下述更详细的说明书和后附的权利要求书中可以更清楚本发明的上述和其它目标、特征和优点。

附图的简要说明

在附图中:

图 1 是表示在连于挤塑机上的挤塑模头附近区域(即挤塑区域附近)泡孔生长和泡沫体形成的示意图;

图 2 是表示在连于挤塑机上的挤塑模头附近区域(即挤塑区域附近)泡孔生长和泡沫体形成的示意图,其中,使用具有图 1 中的折线 3 所示特征的发泡树脂组合物,并且通过增加挤塑速率来提高发泡树脂组合物在挤塑机中的流动压力;

图 3 是根据"Testing Methods of Dynamic Compression for Package Cushioning Maternals", Japanese Industrial Standards (JIS) Z 0235 方法,使用挤塑聚乙烯泡沫体得到的动态冲击特征曲线,它表示在泡沫体上产生的静态应力与 1 次重物下落试验中重物所经历的峰值加速度之间的关系,其中使用了不同厚度的树脂泡沫体;和

图 4 是使用本发明挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体得到的图,其中示出了乙烯含量与缓冲性能下降指数 K 之间的关系以及乙烯含量

与压缩后厚度恢复率 R 之间的关系。

在图 1—4 中,各个数字和符号的意义如下:

A:挤塑模头的成型段

B:挤塑模头的锥形段

C:挤塑机的前进末端区域

D:使用特种树脂得到的本发明泡沫体

F'和 F'':使用常规树脂得到的对比泡沫体

E1、E2、G1 和 G2:各泡沫体中的泡孔

Q1 和 Q2:发泡组合物的挤塑速率

P:流动压力

$\theta$ :挤塑模头锥形段的角度

J:峰值加速度

I:静态应力

t20:厚度为 20mm 的聚乙烯泡沫体的动态冲击特征曲线

t30:厚度为 30mm 的聚乙烯泡沫体的动态冲击特征曲线

t40:厚度为 40mm 的聚乙烯泡沫体的动态冲击特征曲线

K:缓冲性能下降指数

R:压缩后厚度恢复率

Et:乙烯含量

1:表示发泡组合物在挤塑机和挤塑模头中的流动压力变化的曲线,其中该发泡组合物中含有用于本发明的特定树脂

2、3、3'和 3'':表示发泡组合物在挤塑机和挤塑模头中的流动压力变化的曲线,其中该发泡组合物中分别含有常规对比树脂

4:发泡剂在挤塑区域的蒸汽压

5:表示缓冲性能下降指数 K 为 1.3 的直线

6:表示压缩后厚度恢复率 R 为 95% 的直线

本发明的详细描述

本发明提供一种挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体,它含有许多由泡壁限定的闭孔,泡壁构成泡沫体的基质,

基质含有双轴向伸长应变为 0.2 时的双轴向拉伸粘度至少为  $3.0 \times 10^6$  泊、并且双轴向应变硬化速率  $\alpha$  至少为 0.25 的丙烯聚合物树脂,所述双轴向应变硬化速率  $\alpha$  由下式确定:

$$\alpha = 0.77 \times (\log \eta_2 - \log \eta_1)$$

式中,  $\eta_1$  表示双轴向伸长应变为 0.01 时的双轴向拉伸粘度,  $\eta_2$  表示双轴向伸长应变为 0.2 时的双轴向拉伸粘度,

其中该泡沫体的厚度为至少 20mm,密度为  $0.005 - 0.03\text{g/cm}^3$ ,平均泡孔直径为 0.4 - 2.0mm,以及闭孔率为至少 80%,所述闭孔率定义为闭孔体积在泡沫体闭孔和开孔的总体积中所占的百分数。

下面更详细地说明本发明。

为便于理解本发明,下面给出了用于表征挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体的各种参数和性能测量方法。在此应当指出,用泡沫体进行测量时,泡沫体试样如下处理:将制得的泡沫体在 40°C 熟化,直至熟化的泡沫体被稳定至在任选的时间段 30 天之间测量的体积变化不超过 1%。这种稳定化的泡沫体被用作泡沫体试样。

(1) 双轴向拉伸粘度和双轴向应变硬化速率

“双轴向拉伸粘度”的详述可参见 S. H. Chatraei 等人,“Journal of Rheology”, The Society of Rheology, Inc. 编辑, John Willey & Sons Inc., U. S. A 出版, 25(4), 433—443(1981)。

根据润滑的挤压流动法、例如使用液体双轴向粘度测量装置 BE—100 (Iwamoto Mfg. Co., Ltd., Japan 制售) 进行测量。在测量中, 泡沫体和该泡沫体的基础树脂用作试样, 其中将这些试样消泡成型为直径  $16 \pm 1\text{mm}$ 、厚度  $6.5 \pm 0.5\text{mm}$  的圆片。硅油 (KF968—100CS, Shinetsu Chemical Industry Co., Ltd., Japan 制售) 用作润滑剂。将润滑剂涂在两个正对的板 (保持在  $200 \pm 1^\circ\text{C}$ ) 的正面上。将整个表面都涂有硅油润滑剂的试样置于两个板之间。板温被恒定至  $200 \pm 1^\circ\text{C}$  之后, 在双轴向应变速率为  $0.01 \text{ sec}^{-1}$  下测量双轴向拉伸性能。在把样品置于两个板之间后的 30 分钟内进行测量。测量双轴向伸长应变为 0.2 时双轴向拉伸粘度  $\eta_2$ , 此外还测量双轴向伸长应变为 0.01 时的双轴向拉伸粘度  $\eta_1$ 。双轴向应变硬化速率  $\alpha$  定义为: 双轴向伸长应变速率为  $0.01 \text{ sec}^{-1}$  下, 双轴向伸长应变从 0.01 变化到 0.2 双轴向拉伸粘度变化与所经历时间的比率, 它可根据下式计算:

$$\alpha = 0.77 \times (\log \eta_2 - \log \eta_1)$$

对“双轴向应变硬化速率”的详述可参见 J. J. Linster 等人, “Polymer Bulletin”, 16, 187—194 (1986), Springer—Verlag。

## (2) 膨胀指数 S

在剪切速率为  $650 \text{ sec}^{-1}$  下, 将熔融态的丙烯聚合物树脂沿垂直方向挤出通过内径为  $2.095\text{mm}$ 、长度为  $8.0\text{mm}$  的毛细管, 从而得到条带状树脂挤出物, S 定义为挤出物的直径与毛细管的内径之比。使用 Capillograph IC (Tokyo Seiki K. K., Japan 制售) 测量膨胀指数。更具体地说, 使用内径为  $2.095\text{mm}$ 、长度为  $8.0\text{mm}$  的毛细管。在料桶 (保持在  $230^\circ\text{C}$ ) 中每次填加  $10 - 20\text{g}$  基础树脂 (已进行如前

所述的消泡成型处理),并且在每次填加树脂时借助于冲压棒将填加的树脂挤压2—3次以除去气体。重复上述操作直至填加的树脂的体积达到料桶容积的至少50%。然后向下移动活塞,使得树脂以 $650 \text{ sec}^{-1}$ 的剪切速率被挤出通过毛细管,得到条带状树脂挤出物。测量距毛细管底面10mm处的条带状挤出物(此处的树脂为已恢复的膨胀态)的直径 $W(\text{mm})$ ,用下式计算膨胀指数 $S$ :

$$S = W/2.095$$

上述测量在开始填加树脂后的30分钟内进行。

### (3) $M_z$ 和 $M_z/M_w$ .

$Z$ 均分子量 $M_z$ 和重均分子量 $M_w$ 用高温凝胶渗透色谱(GPC)测量。在测量中,使用GPC测量装置150C(Waters Assc. Co., U.S.A.制售),1,2,4-三氯苯用作载体溶剂,Shodex AT-80M/S(Showa Denko K.K., Japan制售)用作色谱柱。在下述条件下进行测量:溶液温度 $140^\circ\text{C}$ ,溶液浓度0.2%(W/V),溶剂流速1ml/min。

### (4) 熔体张力

基本上根据JP H4-363227A中公开的方法、使用Capillograph IC(Toyo Seiki K.K. Japan制售)进行测量。在测量中,使用内径为2.095mm、长度为8.0mm的毛细管,按照与膨胀指数 $S$ 测量时的相同方式,将与膨胀指数 $S$ 测量时所用树脂相同的树脂填加到料桶(保持在 $230^\circ\text{C}$ )中。树脂已完全熔化后,以10mm/min的速率向下移动活塞,将树脂挤出。将形成的条带状树脂挤出物通过一张力测量滑轮转移到一辊上,并将条带状树脂挤出物卷绕到辊上。在增加卷绕速率的同时,连续测量条带状树脂挤出物的张力。条带状树脂挤出物在78.5m/min或更小的卷绕速率下没有断开时,在78.5m/min

的卷绕速率下条带状挤出物的张力视为该树脂的熔体张力。条带状树脂组合物在低于 78.5m/min 的卷绕速率下断开时,则刚好在挤出物断开前测量的条带状树脂挤出物的张力视为该树脂的熔体张力。

#### (5)MFR

基本根据 JIS K7210 的方法,在温度为 230℃、载荷为 2.16kgf 的条件下测量 MFR(熔体流动速率)。

#### (6)泡沫体厚度

使用泡沫体的横切面(沿垂直于泡沫体的挤塑方向切割泡沫体形成),在横切面宽度一侧的中心用游标卡尺测量泡沫体厚度。

#### (7)闭孔率 $\gamma$

闭孔率定义为闭孔的体积在泡沫体闭孔和开孔的总体积中所占百分数。

#### 试样的制备

从泡沫体的中央部位(以其横切面确定)切下边长为 20mm 的立方体,用作试样。对于厚度小于 20mm 的泡沫体,切下边长等于厚度的立方体作为试样。

当泡沫体的切面具有能装入直径为 3mm 或更大的球体的空隙时,该泡沫体被看作出现空隙现象(不合格),不进行闭孔率的测量。

#### 测量方法

根据 ASTM—D2856 方法测量闭孔率。使用空气参比型气体比重计(Toshiba·Beckman K. K., Japan 制售的 930 型比重计)测量该泡沫体的真体积  $V_x$ ,闭孔率根据下式计算:

$$\gamma = (V_x - W/\rho) \times 100 / (V_a - W/\rho) (\%)$$

式中



$V_x$ : 泡沫体的真体积, 泡沫体中泡沫树脂的体积与闭孔的总容积的和( $\text{cm}^3$ )

$V_a$ : 泡沫体的表观体积, 用泡沫体的外部尺寸计算( $\text{cm}^3$ )

$W$ : 泡沫体的重量(g)

$\rho$ : 泡沫体的树脂的密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

每个泡沫体试样测量 5 次, 取 5 次测量的平均值。

(8) 起波现象(以平均泡孔直径表示)

是否出现起波现象很大程度上取决于用于制备泡沫板的挤塑方法等, 因此很难进行定量测量。因此, 在本发明中, 起波现象用与起波现象密切相关的平均泡孔直径(包括闭孔和开孔的所有泡孔的平均直径)来评价。评价标准如下所述。

试样的制备

沿垂直于泡沫体的挤塑方向的平面切割泡沫体, 得到厚度为 5mm 的试样, 其中暴露出由泡沫体的厚度和宽度限定的横切面。

平均泡沫直径的测量方法—Gridline 法

照出试样的横切面的放大图( $\times 10$ )。沿泡沫体的厚度  $t(\text{mm})$  方向在图上划一直线。计数与该直线接触的泡孔的数目( $L$ ), 用下式计算平均泡孔直径:

$$\text{平均泡孔直径}(\text{mm}) = 1.626 \times (t/L)$$

当泡沫体的横切面上具有能容纳直径为 3mm 或更大的球体的空隙时, 该泡沫体被认为是具有空隙现象(不合格), 不能用来测量平均泡孔直径。

(9) 在 1 次重物下落试验中的最小峰值加速度  $J_1$  以及在第 2—5 次下落试验中平均峰值加速度的最小值  $J_{AV}$

$J_1$  定义为在 1 次重物下落试验中预定数目的不同重物所经历的峰值加速度的最小值, 其中, 所述预定数目的不同重物分别可在泡沫体上产生  $0.02—0.4\text{kgf/cm}^2$  范围内的静态应力, 并且这些重物从 60cm 的高处下落到泡沫体上, 得到对应于静态应力的峰值加速度, 在峰值加速度对静态应力所作的光滑曲线上读出最小值  $J_1$ 。

同上述 1 次下落试验一样, 将不同的重物分别下落 4 次, 得到对应于各个静态应力的第 2—5 次下落试验的 4 个峰值加速度, 计算对应于静态应力的平均峰值加速度, 从该平均峰值加速度对静态应力所作的光滑曲线上读出平均峰值加速度的最小值  $J_{AV}$ 。

#### 试样的制备

沿泡沫体的厚度方向切割泡沫体(该泡沫体具有由平行于泡沫体挤塑方向的两个表面限定的厚度), 得到一切割体, 使切割体的两个表面(对应于上述泡沫体的两个表面)具有的面积在重物下落到其中一个表面上时能产生下述静态应力。

#### 测量方法

根据“Testing Methods of Dynamic Compression for Package Cushioning Materials”, Japanese Industrial Standards(JIS) Z 0235 方法测量。在静态应力为  $0.02—0.4\text{kgf/cm}^2$  的范围内进行测量。提供预定数目的不同重物(内部均装有加速度测量仪)和具有不同表面的预定数目的泡沫体试样, 使得可产生在  $0.02—0.1\text{kgf/cm}^2$  范围内的不同静态应力(间距  $0.01\text{kgf/cm}^2$ ), 并且可产生在  $0.1—0.4\text{kgf/cm}^2$  范围内的不同静态应力(间距  $0.1\text{kgf/cm}^2$ )。各个重物分别从 60cm 的高处在重力作用下下落到泡沫体上, 重复 5 次, 中间间隔 30 秒, 从而用加速度测量仪测量各个重物所经历的峰值加速度。分别

用第 1 次重物下落试验中得到的峰值加速度和第 2—5 次重物下落试验中得到的平均峰值加速度对静态应力作图, 得到对应于第 1 次重物下落试验和第 2—5 次重物下落试验的两个光滑曲线。从这两个曲线上得到第 1 次重物下落试验中的最小峰值加速度  $J_1$  和第 2—5 次重物下落试验中的最小峰值加速度  $J_{AV}$ 。

#### 10. 缓冲性能下降指数 K

缓冲性能下降指数根据下式由  $J_1$  和  $J_{AV}$  (上述 9 中得到) 计算:

$$K = J_{AV}/J_1$$

#### 11. 压缩后厚度恢复率 R

在厚度方向上, 以 500mm/min 的速度给泡沫体施压, 将泡沫体压缩起始厚度的 90%, 除去压力并使泡沫体静置以恢复厚度 24 小时, 测量恢复后的厚度。R 定义为恢复后厚度与起始厚度的百分比。

##### 试样的制备

基本上如同在测量闭孔率时制备试样一样, 来制备试样。

##### 测量方法

测量泡沫体试样的厚度 ( $T_1$ )。

在厚度方向上以 500mm/min 的速度给泡沫体试样施压, 从而均匀压缩原始厚度 ( $T_1$ ) 的 90%, 停止施压, 并将泡沫体试样在  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  和相对湿度 65% 的环境中静置 24 小时, 使其恢复厚度, 测量恢复后的厚度 ( $T_2$ )。压缩后厚度恢复率 R 根据下式计算:

$$R(\%) = (T_2/T_1) \times 100$$

用三个不同试样进行测量, 取三次测量的平均值。

#### 12. 压缩应力的各向异性 Z

##### 试样的制备

如同在测量闭孔率时那样,来制备试样。

### 测量方法

根据“Testing Methods of Static Compression for Package Cushioning Materials”, Japanese Industrial Standards(JIS) Z 0234 的方法进行测量。以 10mm/min 的负载速率给泡沫体试样施压,从而将泡沫体压缩泡沫体原始厚度的 25%。在此时测量泡沫体的负荷  $V$  (kgf) 和被压缩的表面的面积  $U$  (cm<sup>2</sup>)。应力  $Y$  如下计算:

$$Y = V/U$$

分别在挤塑方向和厚度方向上压缩泡沫体试样,测量垂直于该方向的平面上所产生的应力,用 5 个试样测量 5 次,取平均值。从而得到在挤塑方向上产生的压缩应力  $Y_E$  (平均值) 和在厚度方向上产生的压缩应力  $Y_T$  (平均值),压缩应力各向异性  $Z$  根据下式计算:

$$Z = Y_E/Y_T$$

## 13. 泡沫体的密度

### 试样的制备

如同在测量闭孔率时那样,来制备试样。

### 测量方法

根据 JIS K6767 规定的方法进行测量。

如上所述,本发明挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体的一个最重要的特征是构成本发明泡沫体的基质的树脂(下称之为“基质树脂”)的粘弹性特征。

更具体地说,泡沫体的基质树脂(即得自该泡沫体本身的树脂)表现出特定的粘弹性特征,即,它在双轴向伸长应变为 0.2 时的双轴向拉伸粘度为至少  $3.0 \times 10^6$  泊,并且双轴向应变硬化速率  $\alpha$  为至少

0.25。至于供应到挤塑机中用于制备本发明泡沫体的基础树脂,它的粘弹性特征相应于上述基质树脂的粘弹性特征,在双轴向伸长应变为0.2时的双轴向拉伸粘度为至少 $4.5 \times 10^6$ 泊,并且双轴向应变硬化速率 $\alpha$ 为至少0.30。换言之,本发明人业已发现,通过组合使用上述特定丙烯聚合物树脂(基础树脂)和下述改进挤塑发泡方法,成功地改进了树脂的挤塑发泡机制,该挤塑方法可提高发泡树脂组合物在挤塑机中的流动压力,并可抑制在挤塑模头中发生发泡。因此,本发明可提供具有下述优异性能的丙烯聚合物树脂泡沫体:密度为 $0.005-0.03\text{g/cm}^3$ ,平均泡孔直径为 $0.4-2.0\text{mm}$ ,闭孔率为至少80%,泡沫体的厚度至少为20mm。

下面解释用作制备本发明泡沫体的基础树脂(具有上述特定粘弹性特征的丙烯聚合物树脂)与用于制备传统树脂泡沫体技术中的基础树脂的丙烯聚合物树脂的挤塑发泡机理的差别。从这一解释中可以看出,上述传统技术不仅非常难于制得挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体,而且不能制得本发明提供的优异挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体。

本发明挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体制备方法的一个最主要的特征是,抑制挤塑模头内发泡(下文称之为“模头内发泡”)的发生。图1是表示挤塑机挤塑模头附近(即挤塑区域的内侧和外侧)泡孔生长和泡沫体形成的示意图。在图1中,纵横表示发泡组合物(熔融树脂、发泡剂和添加剂的混合物,下文常称作“发泡组合物”)在挤塑区域的流动压力(P)。字符A、B和C分别表示挤塑模头的成型段、锥型段以及挤塑机的前进末端区域,下面的折线分别表示在挤塑速率为 $Q_1$ 时发泡组合物的流动压力在区段(A)、(B)和(C)中的变化,其中这些发泡组合物能形成密度不大于 $0.03\text{g/cm}^3$ 的高度膨胀的泡沫

体。在图 1 中, 直线 4(虚线)表示发泡组合物中所含发泡剂在挤塑区域的温度下的蒸汽压。图 1 中的字符 D 表示用含有基础树脂 3(用于制备本发明泡沫体的特定树脂)的发泡组合物制得的泡沫体, 并示出了泡孔的生长过程。E1 和 E2 分别表示在发泡组合物中产生的泡孔以及形成的泡沫体中已成熟的泡孔。在图 1 中, 折线 1 表示用于制备本发明泡沫体的发泡组合物[它的基础树脂为树脂 3(参见下面的实施例)(MFR:1.9;双轴向伸长形变为 0.2 时的双轴向拉伸粘度为  $6.7 \times 10^6$  泊, 双轴向应变硬化速率  $\alpha$  为 0.48)]的流动压力的变化。折线 2 和 3 分别表示含有用于制备常规泡沫体的对比树脂(可商购树脂产品)的发泡组合物的流动压力的变化。具有以折线 2 表示的流动压力特征的对比基础树脂为树脂 12(参见下面的对比例)[可商购树脂(MFR:0.5;在双轴向伸长应变为 0.2 时的双轴向拉伸粘度为  $4.2 \times 10^6$  泊, 双轴向应变硬化速率  $\alpha$  为 0.22)]。具有以折线 3 表示的流动压力特征的对比基础树脂为树脂 14[可商购的树脂(MFR:3.0;双轴向伸长应变为 0.2 时的双轴向拉伸粘度为  $2.5 \times 10^6$  泊, 双轴向应变硬化速率  $\alpha$  为 0.44)]。

从图 1 中可明显看出, 与用于制备常规泡沫体的含有可商购对比用树脂的组合物(对比树脂的流动压力特征分别由折线 2 和 3 表示)相比, 在整个挤塑区域, 用于制备本发明泡沫体的特定基础树脂表现出较高的流动压力特征。从图 1 中还可以看出, 用于制备本发明泡沫体的特定树脂的发泡组合物表现出的流动压力高于由直线 4 示出的蒸汽压(至少在挤塑模头的挤塑段的上流区域)。一般情况下, 直线 4(表示发泡剂的蒸汽压)与折线(表示发泡组合物流动压力的变化)的交点为泡核作用的起点。因此, 在用于制备本发明泡沫体

的含有特定树脂的发泡组合物(该特定树脂的流动压力特征由折线 1 表示)的情况下,在区段(A)上流一侧的发泡现象完全被抑制,只有在发泡组合物到达区段(A)时才开始生成泡孔 E1,在被挤出模头的过程中,产生的泡孔逐渐成长为大的泡孔 E2。从上述内容可以看出,用于制备本发明泡沫体的特定树脂表现出足够的流动粘度性能,以抑制模头内发泡。

相反,如图 1 所示的,用于制备常规泡沫体的对比用基础树脂(对比用基础树脂的流动压力特征由折线 2 和 3 表示)没有足够的流动粘度性能来抑制模头内发泡。当这种对比用基础树脂用于制备泡沫体时,在区段(B)就开始发泡(在区段(B)产生泡孔的过程未在图 1 中示出),使得组合物(正在发泡)在挤塑方向上的线性速度在区段(B)及其下流区域升高,从而使发泡组合物的压力显著降低。因此,许多微泡孔瞬时生成,泡沫体(正在制备)被发泡剂的潜热快速冷却,使得泡沫体必需以这样的状态挤出模头,即泡沫体的外表面已开始硬化。因此,制得的泡沫体的厚度仅相当于模头开口的尺寸。此外,由于在挤塑模头挤塑区域产生的摩擦力的影响,在制得的泡沫体的表面出现鳞状凹凸不平。另一方面,在挤出的产品内部中央区域(未被冷却)的泡孔仍在继续生长。因此,在泡沫体的内部,多处产生了区部内部应力,在随后释放应力时,容易引起所得泡沫体的起波现象。因此,使用制备传统泡沫体的对比用基础树脂(对比树脂的流动压力特征由折线 2 和 3 表示),不能得到良好质量的泡沫体。

对比用树脂与用于制备本发明泡沫体的特定树脂的上述流动粘度性能的差别不能仅仅基于这两种树脂的 MFR 性能或熔体张力性能的差别来讨论。本发明人已认识到,即然在挤塑区域挤塑的发泡

树脂组合物的流动压力的升高决定于流过挤塑模头的锥形段(B)的发泡组合物的拉伸流动,那么就应当考虑发泡组合物的树脂的拉伸粘度。从这些观点出发,本发明人基于双轴向拉伸粘度指数对树脂的流动粘度性能进行了深入研究。结果首次发现,前述差别是至关重要的。

举例来说,已经发现,当用于制备泡沫体的基础树脂在双轴向伸长应变为0.2时的双轴向拉伸粘度为至少 $4.5 \times 10^6$ 泊(对于泡沫体的基质树脂,它在双轴向伸长应变为0.2时的双轴向拉伸粘度为至少 $3 \times 10^6$ 泊)时,就可有效地抑制发泡组合物发生所谓的“模头内发泡”。换言之,当使用用于制备本发明泡沫体的丙烯聚合物树脂时,即使使用适用于聚乙烯树脂的常规挤塑发泡装置,也可有效地抑制模头内发泡的发生,得到良好质量的厚泡沫体。根据本发明人的研究,可成功地制备双轴向伸长应变为0.2时的双轴向拉伸粘度大到 $15 \times 10^6$ 泊的丙烯聚合物树脂。如果需要用具有各种功能的挤塑机容易地制备具有各种形态(沿垂直于挤塑方向的横截面)和较大横截面的泡沫体时,最好使用双轴向伸长应变为0.2时的双轴向拉伸粘度为 $6.0 \times 10^6$ — $15.0 \times 10^6$ 泊的树脂。

参照图2,下面将讨论本发明挤塑泡沫体的另一重要特征——“富较大闭孔的微孔结构的保持性”,图2表示含有对比用基础树脂的发泡组合物的挤塑发泡行为。

图2是表示在连于挤塑机上的挤塑模头附近(即在挤塑区域的内侧和外侧)泡孔生长和泡沫体形成的示意图,其中,使用具有以图1中的折线3表示的流动压力特征的树脂,并且通过提高挤塑速率来提高含有该树脂的发泡组合物在挤塑机中的流动压力。即,使用



含有具有以图 1 中的折线 3 表示的流动压力特征的对比用基础树脂的发泡组合物,并将发泡组合物的挤塑速率提高到  $Q_2$ ,从而提高发泡组合物的剪切速率。在图 2 中,发泡组合物在挤塑区域的流动压力由折线 3'(3'')表示,并示出了在挤塑区域的内侧和外侧的泡沫的生长和泡沫体的形成。图 2 中,折线 3'表示与图 1 中的折线 3 相应的发泡组合物相同的发泡组合物所具有的流动压力特征,并且用虚线 F'示出了在挤塑区域外侧泡孔的产生和泡沫体的增长过程。折线 3''表示具有改进的组成的发泡组合物的流动压力特征,从而改进用对应于折线 3'的树脂制备的泡沫体的微孔结构保持性,并用实线 F''示出了在挤塑区域外侧泡孔的生长和泡沫体的形成过程(对应于线 3'')。

从图 2 中可看出,通过改变发泡组合物在挤塑区域内侧的剪切速率(该剪切速率由发泡树脂组合物相对于模头开口的挤塑速率决定),可以控制发泡组合物的流动压力,因此,可通过适宜选择所用的挤塑装置来抑制模头内发泡现象。如果不考虑装置的经济效益,可以无限制地控制剪切速率。因此,对于分别具有图 2 中的折线 3'和 3''所示的流动压力特征的两种发泡组合物,如同具有图 1 中的折线 1 所示流动压力特征的发泡组合物一样,两种发泡组合物在区段(A)上流区域的发泡都可全部被抑制,只有发泡组合物到达区段(A)时,才开始产生泡孔 G1,产生的泡孔 G1 被挤出通过模头,并成长成泡孔 G2。但是,对于具有图 2 中的折线 3'所示流动压力特征的发泡组合物,由于该发泡组合物的挤塑速率被升至  $Q_2$ ,制得的泡沫体在挤塑方向上的直线速率升高,使得发泡组合物的发泡起点在挤塑方向上前移,并且发泡组合物的压力迅速下降。因此,许多微孔瞬时产

生,同时,所得泡沫体的外表面由于发泡剂的潜热(在发泡时产生)而被迅速冷却,从而使制得的泡沫体迅速硬化。因此,这样制得的泡沫体变得比图 1 中所示的泡沫体 D 薄。此外,在这种情况下,还出现了另一个严重问题。即,在制得的泡沫体的冷却和硬化过程中,泡沫体中限定闭孔的泡壁大量破裂,使泡孔之间连通,从而闭孔率迅速下降。当意欲制备更厚的泡沫体时,上述由于泡沫壁的破裂引起的泡孔连通现象可能会被加剧,使得在泡沫体中产生蜂窝状空隙结构(该现象在本文中称为“空隙现象”)。因此,当意欲制备厚度至少为 20mm 的泡沫体时,不能保持高的闭孔率,这是一个严重的问题。

为了解决这一问题,一个方法是将泡核作用试剂的量(加到发泡组合物中)提高到与具有折线 3'' 所示的流动压力特征的发泡组合物中的相同的水平,从而提高得到的泡沫体的闭孔率。但是,当采用这一方法时,只有当发泡组合物到达区段(A)时,才开始产生泡孔 G1,并且泡孔 G1 被挤出通过模头,并长成泡孔 G2(与具有折线 3' 所示的流动压力特征的发泡组合物的情况一样)。但是,在这一方法中,许多微孔 G1 在区段(A)中瞬时产生。如此产生的巨大数量的微孔被发泡剂的潜热(在发泡时产生)迅速冷却,因此,挤塑产品的外表面不可避免地迅速硬化。这样,在泡孔生长完全前泡沫体的外部尺寸已被固定,因此每个泡孔变得扁平,并且形成的泡沫体不再膨胀。另一方面,位于挤塑产品内部中央未冷却区域的泡孔仍在继续生长。因而在所得泡沫体中区部产生了内部应力,这些内部应力释放时,整个泡沫体发生起波现象。这样得到图 2 中的 F'' 所示的含有小的泡孔的波状泡沫板。

这就是说,在制备高度膨胀的泡沫体时,使用用于制备常规泡沫

体的可商购基础树脂不可避免地会发生不希望的现象,例如由于泡壁破裂的“泡孔连通现象”以及“起波现象”,使得产生了大量微孔,所得泡沫体不能膨胀至令人满意的厚度,导致泡沫体起波。因此,使用常规基础树脂,不可能制得如图 1 中所示的泡沫体[其中,使用了具有折线 1 所示的流动压力特征的特定基础树脂(本发明)]。相反,在本发明中,在区段 A 产生的适宜数量的微孔 E1 被顺利挤出通过挤塑区域,此间泡孔长大成大的泡孔 E2,泡孔按照字符 D 所示的膨胀轨迹发生膨胀,泡孔被冷却和固定成富闭孔的基本球形泡孔的组装体,形成良好质量的厚泡沫体。

用于制备本发明泡沫体的特定基础树脂与用于制备常规泡沫体的基础树脂的差别在于,前者具有“形成富较大直径泡孔的泡孔并保持这些泡孔的能力”,而后者不具有这种性能。换言之,用于制备本发明泡沫体的基础树脂不仅满足了在双轴向伸长应变为 0.2 时的双轴向拉伸粘度为至少  $4.5 \times 10^6$  泊(对于泡沫体的基质树脂,双轴向拉伸粘度为至少  $3 \times 10^6$  泊)的要求,而且还满足了双轴向应变硬化速率  $\alpha$  为至少 0.30(对于泡沫体的基质树脂,双轴向应变速率为至少 0.25)的要求,而用于制备常规泡沫体的所有丙烯聚合物树脂都不能满足这些要求。

如前所述,本发明人已认识到,常规泡沫体在其冷却和硬化过程中发生的不希望的现象“泡沫体的泡壁破裂和泡孔连通”是由于形成闭孔的壁(膜)的树脂本身具有下述两个缺点造成的,即“在闭孔的冷却和硬化过程中泡壁的高破裂性”和“在闭孔生长过程中难于形成具有均匀厚度的泡壁”。根据这一认识,考虑到闭孔的泡壁是由树脂构成的这一事实,他们认为至少树脂的双轴向性能、即“双轴向拉伸粘

度”和“双轴向应变硬化速率 $\alpha$ ”应当是至关重要的,因此他们进行了深入的研究,以开发具有形成富较大直径闭孔的泡孔并保持这些泡孔能力的树脂。结果,他们已成功地开发了一种适于制备挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体的基础树脂,从而完成了本发明。

在本发明中,用于表征构成泡沫体的基质的树脂(即基质树脂)的上述性能衍生于用于制备该泡沫体的基础树脂的性能。

在用于制备本发明泡沫体的基础树脂中,双轴向伸长应变为0.2时基础树脂的双轴向拉伸粘度应为至少 $4.5 \times 10^6$ 泊(对于泡沫体的基质树脂,双轴向伸长应变为0.2时的双轴向拉伸粘变为至少 $3.0 \times 10^6$ 泊)的要求是为了抑制仍处在可流动态的树脂的泡壁的流动。通过这样抑制流动,泡壁就会足够柔韧、能承受它的表面张力;在冷却和硬化过程中泡壁就不会破裂。另一方面,基础树脂的双轴向应变硬化速率 $\alpha$ 应为至少0.30(对于泡沫体的基质树脂,双轴向应变硬化速率为至少0.25)的要求是为了保证仍处在流动态的泡壁树脂均匀流动,这样可形成具有均匀厚度的泡壁。这一要求在树脂拉伸过程中已形成了具有不均匀厚度的不希望的泡壁时还具有有利的效果。即,既使已经形成了这样的不希望的泡壁,由于应变硬化现象在泡壁的较薄部分施加高的拉伸粘度,这样不仅可防止这些泡壁进一步变薄,并且还可拉伸具有较低拉伸粘度的泡壁较厚部分,从而在整体上抑制泡壁变薄。因此,在泡孔的冷却和硬化过程中,可以防止易于在泡壁较薄部位发生的泡壁局部破裂现象。从这些观点出发,为制备闭孔率高的优异泡沫体,更优选使用双轴向拉伸粘度为至少 $5.0 \times 10^6$ 泊(对泡沫体的基质树脂为至少 $3.3 \times 10^6$ 泊)和双轴向应变硬化速率 $\alpha$ 为至少0.35(对泡沫体的基质树脂为至少0.30)的

基础树脂。最优选使用双轴向硬化速率  $\alpha$  为 0.2 时的双轴向拉伸粘度为至少  $6.0 \times 10^6$  泊(对泡沫体的基质树脂为至少  $4.0 \times 10^6$  泊)和双轴向应变硬化速率  $\alpha$  为 0.40—0.60(对泡沫体的基质树脂为 0.35—0.55)的基础树脂。本发明人已成功地制备了双轴向应变硬化速率  $\alpha$  大到 0.70(对泡沫体的基质树脂为 0.6)的基础树脂。

本发明泡沫体可通过将包括上述特定丙烯聚合物树脂和发泡剂的发泡组合物挤塑发泡而制备。为制备本发明泡沫体,可使用所谓的“挤塑发泡”法,其中在高温高压下在挤塑机中将丙烯聚合物树脂与发泡剂一起熔融,以制备发泡树脂组合物,并将制得的发泡树脂组合物冷却。然后将冷却的树脂组合物在低压下挤塑通过挤塑模头的出口(该挤塑模头装在挤塑机料筒前进末端),从而得到挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体。

发泡剂的示例包括无机发泡剂、挥发型发泡剂和分解型发泡剂。无机发泡剂的具体示例包括二氧化碳、空气和氮气。挥发型发泡剂的具体示例包括:脂肪烃,如丙烷、正丁烷、异丁烷、戊烷和己烷;脂环烃,如环丁烷和环戊烷;卤代烃,如三氟一氟甲烷、二氟二氟甲烷、四氟乙烷、二氟乙烷、二氟四氟乙烷、甲基氟、乙基氟和二氟甲烷。分解型发泡剂的具体示例包括偶氮二酰胺、二亚硝基五亚甲基四胺、偶氮二异丁腈和碳酸氢钠。上述发泡剂可单独或组合使用。发泡剂的用量为制备树脂泡沫体时的常规用量。

至于制备本发明泡沫体的装置和条件,为提高发泡树脂组合物在挤塑机和挤塑模头中的流动压力和抑制所谓的“模头内发泡”现象,最好采用下述三种措施。第一种措施是加到基础树脂中的热稳定剂的量比通常所用的标准量高约 10%,从而防止超高分子量级分

(该部分是用于制备本发明泡沫体的基础树脂的最重要的特征)降低分子量,它是如下所述由于在挤塑机中分子链断裂引起的。第二个措施是控制挤塑机的内部温度,使得在挤塑机中的树脂的温度不超过 195℃。第三个措施是选择适宜的挤塑机螺杆,使得在树脂的分子链中产生的应力变得较小。此外优选将连于挤塑机料筒前进末端的模头的锥角( $\theta$ )(参见图 1)调整到约 40°—约 50°。上述条件根据所用装置的类型而变化。因此,优选事先用初步试验来确定这些条件。

在制备本发明泡沫体时,为了不提高树脂的挤塑速率而增加厚度,优选使用膨胀指数 S 为 2 或更大的基础树脂(在这种情况下,制得的泡沫体的基质树脂的膨胀指数变为 1.8 或更高),此外还要使用双轴向拉伸粘度和双轴向应变硬化速率在前述特定范围内的丙烯聚合物树脂(作为基础树脂)。特别是,为得到密度为约 0.020g/cm<sup>3</sup> 且厚度为至少 30mm 的泡沫体,特别优选使用膨胀指数 S 为 3.0—5.0 (在此情况下,得到的泡沫体的基质树脂的膨胀指数 S 变为 2.0—3.5)的基础树脂。

本发明挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体具有特定发泡特征,即,厚度为至少 20mm、密度为 0.005—0.03g/cm<sup>3</sup>、平均泡孔直径为 0.4—2.0mm 和闭孔率为至少 80%。

如前所述,在根据 (JIS) Z 0235 的第 1 次重物下落试验中,本发明泡沫体表现的最小峰值加速度为 80G 或更小。这样的泡沫体可有利地用作家电等的缓冲包装材料。此外,根据本发明人所做的试验,证实了下述结论。即使泡沫体具有至少 20mm 的厚度,当它的密度小于 0.005g/cm<sup>3</sup> 或高于 0.03g/cm<sup>3</sup> 时,缓冲性能下降指数 K

不利地超过 1.5(该指数由式  $K = J_{AV}/J_1$  计算,其中,如前所述  $J_1$  是在第 1 次重物下落试验中的最小峰值加速度,  $J_{AV}$  是第 2—5 次重物下落试验中的最小峰值加速度)。因此,这种泡沫体不能用作确保所包装的制品不会机械受损的缓冲包装材料。同样,当泡沫体的闭孔率小于 80% 时,缓冲性能下降指数  $K$  也不利地超过 1.5,这种泡沫体也不能用作缓冲包装材料。此外,当泡沫体的平均泡孔直径小于 0.4mm 时,不仅会发生起波现象,而且压缩应力各向异性  $Z$ (它定义为,在制备泡沫体时由于挤塑在挤塑方向上产生的压缩应力与在厚度方向上产生的压缩应力之比)超过 1.5,使制得的泡沫体的缓冲性能具有方向依赖性。因此,这种泡沫体在实际应用时,必须细心选择所用泡沫结构体的方向,这是非常繁琐的,因此这种方向依赖性的泡沫体不宜作为缓冲包装材料。另一方面,平均泡孔直径大于 2.0mm 时,这种泡沫体的缺点是,不仅外观差,而且由于泡壁太厚使泡沫体的手感较差,因此不宜用作缓冲包装材料。

此外,作为易受损制品(特别易于受损,因此要求缓冲包装材料在如上所述的第 1 次重物下落试验中表现出的最小峰值加速度  $J_1$  为 65G 或更小)的缓冲包装材料,优选使用除具有前述的物理性能外、厚度至少为 30mm 的树脂泡沫体。

此外,为将缓冲性能(以在第 1 次重物下落试验中的最小峰值加速度  $J_1$  和缓冲性能下降指数  $K$  表示)保持在希望的水平,优选泡沫体的密度为 0.015—0.025g/cm<sup>3</sup>,且闭孔率为至少 90%。

图 4 示出用本发明丙烯聚合物树脂泡沫体得到的图,其中表示了乙烯含量与缓冲性能下降指数  $K$  之间的关系以及乙烯含量与压缩后厚度恢复率  $R$  之间的关系。

图 4 中:左侧的纵轴表示了 1.0—1.5 范围内的缓冲性能下降指数  $K$ , 间距为 0.1; 右侧的纵轴表示了 90—100% 范围内的压缩后厚度恢复率, 间距为 1%; 横轴表示了乙烯量在 0.01—10% wt 范围内的对数值。空心圆圈表示缓冲性能下降指数  $K$  的值, 实心圆圈表示压缩后厚度恢复率  $R$  的值。直线 5(点划线)表示缓冲性能下降指数为 1.3 的线, 直线 6(虚线)表示尚可接受的压缩后厚度恢复率  $R$  为 95% 的线。如前所述, 压缩后厚度恢复率如下所述测量: 在厚度方向上给泡沫体施压, 从而压缩初始厚度的 90%, 停止施压, 将泡沫体静置 24 小时, 使其恢复厚度, 测量恢复后的泡沫体的厚度,  $R$  定义为恢复后的泡沫体的厚度与初始厚度的百分比。压缩后厚度恢复率低于 95% 时, 在用切刀压缩切割来制备(一种泡沫体的加工方法)时, 泡沫体的厚度恢复率不能令人满意, 因此这种泡沫体不能采用压缩切割来加工。

从图 4 中可看出, 为具有优异的缓冲性能——缓冲性能下降指数为 1.3 或更小——和具有优异的压缩后厚度恢复率(特定的压缩加工、如压缩切割加工后), 本发明的基质树脂中含有乙烯将非常有利。乙烯成分从含量为 0.01% wt 时开始起作用, 乙烯含量为 0.25%—4% wt 时效果显著增大, 在乙烯含量为约 8% 时效果的增大变得缓慢。这一事实表明, 在制备即使在反复经受冲击时也必须保持高的缓冲性能的缓冲包装材料和用特定的压缩加工(如压缩切割加工)的缓冲包装材料时, 使用含有乙烯的树脂是有利的。

在本发明中, 树脂的  $Z$  均分子量( $M_z$ )和重均分子量( $M_w$ )均由凝胶渗透色谱(GPC)测量。用于制备本发明泡沫体的基础树脂优选是  $M_z$  为至少  $8 \times 10^6$ 、优选  $8 \times 10^6 - 40 \times 10^6$ (对于基质树脂, 优选丙



烯聚合物树脂的  $M_z$  为至少  $2 \times 10^6$ 、优选  $2 \times 10^6 - 20 \times 10^6$ ）、并且  $M_z/M_w$  为至少 10、优选 10—50（对于基质树脂，优选丙烯聚合物树脂的  $M_z/M_w$  为至少 5、优选 5—25）的丙烯聚合物树脂。 $M_z$  是评价高分子量级分对树脂的平均分子量的影响的标准。另一方面， $M_w$  是评价低分子量级分对树脂的平均分子量的影响的标准。由于用于制备常规泡沫体的丙烯聚合物树脂不含有大量的分子量高达  $1.0 \times 10^7$  的超高分子量级分，可以推测，所有的常规丙烯聚合物树脂不具有至少为  $8 \times 10^6$  的  $M_z$ 。在树脂中存在上述超高分子量级分具有常规丙烯聚合物树脂不具有的下述三个优点。第一个优点是，由于这些超高分子量级分的分子易于相互缠结，在本发明制备的泡沫体中可达到高的双轴向应变硬化速率。第二个优点是在制备的泡沫体中可达到高的双轴向拉伸粘度。第三个优点是，由于树脂在熔融态时的弹性变高，在制备的泡沫体中可达到高的膨胀指数  $S$ 。

$M_z/M_w$  的值表示分子量分布的宽度。在制备树脂泡沫体的常规方法中，尚不知道使用  $M_z/M_w$  至少为 10 的基础树脂。

$M_z/M_w$  值高意味着基础树脂除含有如上所述的超高分子量级分外，还含有大量的低分子量级分。由于低分子量级分的存在，虽然在树脂中含有大量的超高分子量级分，但用于制备本发明泡沫体的发泡树脂组合物的剪切粘度不会变得太高。因此，使用  $M_z/M_w$  为至少 10 的基础树脂的好处在于，可将用于制备本发明泡沫体的挤塑机螺杆的负荷降低到较低的水平。

但是，一般情况下，难于精确定量树脂中超高分子量级分的量，而以树脂的粘弹性、即双轴向拉伸粘度和双轴向应变硬化速率来表征树脂中超分子量级分的含量比较容易。因此，在本发明中，树脂的

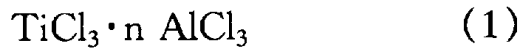
特征以上述粘弹性特征来表征。

至于用于本发明中的基础树脂,最好使用线型丙烯聚合物树脂。原因如下:在挤塑机中将线型丙烯聚合物树脂熔融捏合时,与上述 WO91/13933 推荐使用的树脂、即“含有大部分线型聚合物和少量高度支化的丙烯聚合物的特定丙烯聚合物树脂”相比,它的双轴向拉伸粘度和双轴向应变硬化速率的降低较小。因此,作为制备泡沫体的基础树脂(在此情况下,树脂在熔融捏合后的性能比较重要),线型树脂是很适宜的树脂,它可基本上不改变预先选定的树脂的关键特征而被加工成泡沫体。此外应注意到,在 WO91/13933 公开的制备上述“含有大部分线型丙烯聚合物和少量高度支化的丙烯聚合物的特定丙烯聚合物树脂”的方法中,采用电子束或辐射来形成高度支化的丙烯聚合物。因此可以相信,在侧链连到主链(即支化)的过程中,主链可能会发生断裂,使得整个树脂的粘度不能被提高,因此该树脂中不可能含有超高分子量级分,而正是这一级分使得用于制备本发明泡沫体的树脂具有高的双轴向拉伸粘度。一般情况下,如在未审查的日本专利申请公开说明书 No. 6-192460 中所述,使用基于 GPC 法得到的数据的分子量分布曲线,可以确定树脂是线型的还是支化的。在上述确定方法中,分子量分布曲线在分子量区域出现驼峰状突起时,则该树脂为支化的;而没有这种突起时,该树脂为线型的。

用作制备本发明泡沫体的基础树脂的丙烯聚合物树脂例如可用两步聚合法制备,其中,聚合反应在 Ziegler—Natta 催化剂存在下、在装有搅拌器的固定床反应容器中进行(例如参见未审查的日本专利申请公开说明书 No. 4-226109 及相应的 EP 0 463 406 A2)。

具体地说,上述两步聚合法可在 Ziegler—Natta 催化剂的存在

下进行。该催化剂可如下所述制备：用振动球磨机在  $45\text{—}55\text{m}\cdot\text{秒}^{-2}$  的粉碎加速度下，将下式(1)所示的含钛和铝的化合物



式中的  $n$  为  $0.1\text{—}0.4$

与式(2)所示的酯混合并粉碎，



式中， $\text{R}^1$  表示  $\text{C}_1\text{—C}_8$  烷基， $\text{R}^2$  表示  $\text{C}_7\text{—C}_{14}$  苯烷基或  $\text{C}_7\text{—C}_{14}$  苯基，其中碳原子总数为 18 或更少。式(2)所示酯的具体示例包括戊酸正乙酯和苯基丁酸乙酯。

氢气可用作分子量控制剂。第一步聚合反应的条件如下：聚合压力为  $30\text{—}40\text{kg}/\text{cm}^2$ ，聚合温度为  $100\text{—}120^\circ\text{C}$ ，反应混合物的平均停留时间为  $1\text{—}3$  小时，从而制得粘度 ( $\text{MFR}_1$ ) 为  $1\text{—}14\text{g}/10$  分钟的丙烯聚合物树脂。随后，除去用作分子量控制剂的氢气(更具体地说，氢气含量降至  $0.005\%$  摩尔或更少)，然后使在第一步聚合反应中得到的丙烯聚合物树脂在如下条件下进行第二步聚合：聚合压力为  $10\text{—}20\text{kgf}/\text{cm}^2$ ，聚合温度为  $40\text{—}50^\circ\text{C}$ ，反应混合物的平均停留时间为  $3\text{—}5$  小时，从而制得  $10\%\text{—}20\%$  wt 的丙烯聚合物树脂(基于第一步和第二步制备的丙烯聚合物树脂的总量)，其中，在第二步聚合后得到的丙烯聚合物树脂的粘度 ( $\text{MFR}_2$ ) 为第一步聚合得到的丙烯聚合物树脂的粘度 ( $\text{MFR}_1$ ) 的  $1/4\text{—}1/6$ 。

在上述两步聚合法中，为了得到具有上述有利性能(即，不仅具有特定的分子量及分子量分布，而且还具有所需的特定粘弹性特征)的丙烯聚合物树脂，基于第一步和第二步聚合得到的丙烯聚合物树脂的总量，控制第二步聚合得到的丙烯聚合物树脂的量在  $10\%\text{—}$

20% wt 范围内是重要的。

当丙烯聚合物树脂是丙烯与除丙烯外的烯烃(如乙烯)的共聚物时,可以在第二步聚合时向第一步聚合得到的丙烯聚合物树脂中加入不是丙烯的烯烃气体。例如,向第一步聚合得到的丙烯聚合物树脂中加入的上述烯烃为乙烯时,只要乙烯的含量为0.05%—8% wt,可很容易地制得具有特定粘弹性特征(这些特征在本发明中是至关重要的)丙烯—乙烯共聚物。上述聚合条件可根据用于聚合的装置的类型(即聚合反应器的形态、结构或大小,搅拌刀片的形状等)而变化。因此,最好事先使用用于制备基础树脂的聚合反应器进行试验,以确定聚合条件。在这种情况下,在每一聚合步骤中丙烯聚合物树脂的粘度可作为控制聚合条件的标准。

在本发明中,丙烯聚合物树脂可以是丙烯均聚物或者丙烯与其它烯烃的共聚物。可使用的其它烯烃的示例包括乙烯、1—丁烯、异丁烯、1—戊烯、3—甲基—1—丁烯、1—己烯、3,4—二甲基—1—丁烯、1—庚烯和3—甲基—1—己烯。最优选其中的乙烯。

在本发明中,为了便于泡沫体的泡孔的硬化,可向发泡树脂组合物中加入已知的丙烯聚合物树脂的晶核剂。丙烯聚合物树脂的晶核剂的示例包括芳香羧酸的铝盐、二亚苄基山梨醇、取代的二亚苄基、山梨醇以及亚甲基二(2,4—二叔丁基苯酚)的酸性磷酸酯。此外,如需要,为控制泡孔的产生,可向发泡组合物加入泡核作用试剂。泡核作用试剂的示例包括:无机物粉末,如滑石和氧化硅;有机物粉末,如硬脂酸锌和硬脂酸钙;以及通过加热可分解产生气体的细粉,如柠檬酸和碳酸氢钠。此外,如同用于制备常规泡沫体的基础树脂一样,可加入所需量的常规添加剂,如紫外线吸收剂、抗氧剂、抗静电剂和着

色剂。

实施本发明的最佳方式

参考下述参考实施例、实施例和对比例,下面将更详细地描述本发明,但它们对本发明的范围没有任何限制。

评价实施例和对比例中得到的泡沫体的各种性能。根据下述标准评价各项性能。

起波现象的发生(以平均泡孔直径表示)

标准	评价符号	评述(泡沫体的商业价值)
$<0.4\text{mm}$	×	没有商业价值(观察到严重的起波现象)
$0.4\text{mm}$ 至 $<0.7\text{mm}$	△	有限制地使用(观察到轻微的起波现象)
$\geq 0.7\text{mm}$	○	很高商业价值(未观察到起波现象)

在一次重物下落试验中第1次下落时的最小峰值加速度 $J_1$

标准	评价符号	评述(泡沫体的商业价值)
$>80\text{G}$	×	不能用作普通家电的缓冲包装材料
$>65\text{G}$ 且 $\leq 80\text{G}$	△	可用作普通家电的缓冲包装材料

$\leq 65G$	○	可用作易受损家电的缓冲包装材料
------------	---	-----------------

缓冲性能下降指数 K

标准	评价符号	评价(被包装的制品需经受反复冲击时是否可用作缓冲包装材料)
$> 1.5$	×	不能用
$> 1.3$ 且 $\leq 1.5$	△	有限制地使用
$\leq 1.3$	○	可用

压缩后厚度恢复率

标准	评价符号	评述(可加工性)
$< 95\%$	×	不能用切刀压缩切割来加工
$\geq 95\%$	○	可用切刀压缩切割来加工

压缩应力各向异性 Z

标准	评价符号	评述(用作缓冲包装材料的商业价值)
$> 1.5$	×	无商业价值
$\leq 1.5$	○	有价值

## 总体评价

其于上述评价结果,如下评价实施例和对比例中得到的泡沫体。

标准	评价符号	评述
1 项或更多项的 评价为×	×	作为具有大厚度的泡沫板没有商业价值
评价为○和△, 但没有为×的评价	△	用作大厚度泡沫板的商业价值较低
所有项目的评价 都为○	○	用作大厚度泡沫板具有很高的商业价值

## 参考实施例(丙烯聚合物树脂的制备)

使用上述两步聚合法、以粘度(MFR)为标准,制备 9 种丙烯聚合物树脂(树脂 1—9)。制得的树脂 1—9 的性能根据前述方法测量。表 1 给出了测量结果以及作为控制标准的粘度(MFR)。至于实施例 1—17 和对比例 1—6 中的挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体的基质的丙烯聚合物基质树脂,它们分别用树脂 1—9 和树脂 3—4 制备,它们的测试性能列于表 2 中。

树脂 10 和 11 使用上述两步聚合法制备,但在第一步和第二步聚合中某些聚合反应条件未被满足。此外,3 种可商购的树脂被用作树脂 12—14。树脂 12 是聚丙烯树脂“E1100”,Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan 制售;树脂 13 是聚丙烯树脂“E3100”,Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan 制售;树脂 14 是“PF—815”,HIMONT Inc., U.S.A. 制售,它被用于前述未审查的日本专利申请公

开说明书 No. H4—363227 的实施例中。评价了树脂 10—14 的性能,表 3 了给出了评价结果以及作为控制标准的粘度(MFR)。对于对比例 7—22 中的挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体的丙烯聚合物基质树脂,它们分别用树脂 10—14 制备,它们的性能列于表 4 中。

表 1 和 3 中给出的树脂 1—11 的  $MFR_2$  值是用挤塑机从粉末状聚合树脂与各种添加剂的混合物制备的粒料得到的。



表 1

		用于制备实施例 1—17 和对比例 1—6 中的泡沫体的基础树脂								
		树脂 1	树脂 2	树脂 3	树脂 4	树脂 5	树脂 6	树脂 7	树脂 8	树脂 9
第一步 聚合反 应条件	聚合压力 (kg/cm <sup>2</sup> )	3.4	3.6	3.2	3.8	3.9	3.5	3.5	3.1	3.4
	聚合温度 (°C)	110	110	110	120	100	120	100	100	120
	反应混合物的平均 停留时间(小时)	2.5	2.0	1.5	1.0	2.5	3.0	2.0	2.5	2.0
第一步聚合物粉末的 MFR <sub>1</sub>		2.4	5.5	10.7	12.0	8.3	7.9	8.1	7.5	6.8
第二步 聚合反 应条件	聚合压力 (kg/cm <sup>2</sup> )	20	10	10	20	10	20	20	10	10
	聚合温度 (°C)	40	50	50	50	40	40	40	50	40
	反应混合物的平均 停留时间(小时)	4.4	3.4	2.5	1.8	4.4	5.0	3.5	4.3	3.6
第二步聚合的比率 (wt%)		12	16	17	10	12	17	13	15	10
第二步聚合物粉末(造粒后) 的 MFR <sub>2</sub>		0.5	1.1	1.9	2.5	2.0	1.6	1.8	1.5	1.6

表 1 (续)

用于制备实施例 1—17 和对比例 1—6 中的泡沫体的基础树脂									
	树脂 1	树脂 2	树脂 3	树脂 4	树脂 5	树脂 6	树脂 7	树脂 8	树脂 9
乙均分子量 ( $\times 10^{-6}$ )	12.9	29.6	20.0	10.5	18.2	21.0	26.7	31.2	33.8
$M_z/M_w$	15.0	39.8	21.9	14.7	22.0	26.1	34.2	39.8	45.3
双轴向拉伸粘度(泊) ( $\times 10^{-6}$ )	10.0	8.6	6.7	4.6	9.7	11.4	10.3	12.0	9.3
双轴向应变硬化速率 $\alpha$	0.45	0.54	0.48	0.34	0.43	0.59	0.56	0.58	0.47
膨胀脂数 S	3.4	3.2	3.2	2.8	3.0	3.4	3.2	3.3	3.3
熔体张力 (gf)	9.4	10.5	9.6	4.8	9.2	14.8	14.2	15.7	9.3
乙烯含量 (wt%)	0	0	0	0	0.01	0.05	1.80	4.00	8.00

表 2

实施例 1—17 和对比例 1—6 中制备的泡沫树脂的基质树脂									
	树脂 1	树脂 2	树脂 3	树脂 4	树脂 5	树脂 6	树脂 7	树脂 8	树脂 9
Z 均分子量 ( $\times 10^{-6}$ )	2.8	4.7	4.1	2.5	4.3	4.8	5.0	5.1	5.1
$M_z/M_w$	5.5	9.4	9.2	5.3	8.7	10.1	10.7	11.1	11.2
双轴向拉伸粘度(泊) ( $\times 10^{-6}$ )	7.3	6.9	5.3	3.9	7.2	8.5	8.0	8.4	7.8
双轴向应变硬化速率 $\alpha$	0.42	0.48	0.42	0.31	0.38	0.51	0.48	0.52	0.42
膨胀指数 S	2.9	2.7	2.7	2.2	2.4	2.8	2.6	2.7	2.7

表 3

		用于制备对比例 7—22 中的泡沫体的基础树脂					
		树脂 10	树脂 11	树脂 12	树脂 13	树脂 14	
第一步 聚合反 应条件	聚合压力(kg/cm <sup>2</sup> )	2.8	3.2	—	—	—	
	聚合温度 (°C)	100	100	—	—	—	
	反应混合物的平均 停留时间(小时)	2.5	2.0	—	—	—	
第一步聚合物粉末的 MFR <sub>1</sub>		15.1	15.5	—	—	—	
第二步 聚合反 应条件	聚合压力 (kg/cm <sup>2</sup> )	15	15	—	—	—	
	聚合温度 (°C)	50	40	—	—	—	
	反应混合物的平均 停留时间(小时)	4.6	3.7	—	—	—	
第二步聚合的比率(wt%)		8	7	—	—	—	
第二步聚合物粉末(造粒后) 的 MFR <sub>2</sub>		5.7	6.2	0.5	0.5	3.0	

表 3(续)

	用于制备对比例 7-22 中的泡沫体的基础树脂				
	树脂 10	树脂 11	树脂 12	树脂 13	树脂 14
Z 均分子量 ( $\times 10^{-6}$ )	3.1	2.9	4.5	4.3	3.2
$M_z/M_w$	7.2	7.1	5.1	5.0	6.5
双轴向拉伸粘度 (泊) ( $\times 10^{-6}$ )	3.6	3.3	4.2	4.3	2.5
双轴向应变硬化速率 $\alpha$	0.31	0.26	0.22	0.20	0.44
膨胀指数 S	2.4	2.4	2.3	2.3	2.1
熔体张力 (gf)	4.1	3.5	4.2	1.2	13.8
乙烯含量 (wt%)	0	1.8	0	1.8	0

表 4

	对比例 7—22 中制备的泡沫体的基质树脂				
	树脂 10	树脂 11	树脂 12	树脂 13	树脂 14
Z 均分子量 ( $\times 10^{-6}$ )	1.7	1.6	2.3	2.2	1.8
$M_z/M_w$	3.9	3.7	3.2	3.3	3.6
双轴向拉伸粘度 (泊) ( $\times 10^{-6}$ )	2.5	2.4	3.5	3.0	1.2
双轴向应变硬化速率 $\alpha$	0.222	0.20	0.16	0.17	0.36
膨胀指数 S	1.9	1.8	1.9	1.9	1.7

### 实施例 1

在料筒内径为 45mm 的螺杆挤塑机中,将树脂 1 以 50 千克/小时的速率加到挤塑机的进料区域。同时向其中加入泡核作用试剂 (Cellborn SC-K, Eiwa Chemical Industry Co., Ltd., Japan 制售), 加入量为每 100 重量份树脂 1 用 0.02 重量份。

挤塑机的料筒温度设定在 190℃, 向位于挤塑机前进末端的混合区域中加入发泡剂(摩尔比为 2/8 的四氟乙烯/乙基氯的混合发泡剂), 加入量为每 100 重量份树脂 1 用 18 重量份, 从而得到含有树脂 1、发泡剂和泡核作用试剂的熔融混合物的发泡组合物。将得到的发泡组合物在连于挤塑机出口的冷却装置中均匀冷却至 155℃。随后, 通过向后移动水压力缸的活塞, 将该发泡组合物装入容积为 3.6 升、挤塑温度设定在 155℃ 的蓄压器中, 此间保持蓄压器的内压以防止发泡。发泡组合物装入蓄压器中之后, 立即打开连于该蓄压器前进末端上的挤塑模头(锥角为 45°, 开口的宽为 180mm、厚为 1.5mm)的挡板, 并将水压力缸的活塞向前移动, 使得发泡组合物以低限挤塑率被挤出, 此间不发生挤塑模头内发泡。将得到的挤塑泡沫体马上输送到两个压辊之间, 将泡沫体成型。

根据前述方法, 测量得到的泡沫体的密度、厚度、闭孔率、平均泡孔直径、在 1 次重物下落试验中的最小峰值加速度  $J_1$ 、缓冲性能下降指数 K、压缩后厚度恢复率 R 以及压缩应力各向异性 Z。结果示于表 5 中。

### 实施例 2—17

基本上按照与实施例 1 相同的方式制备泡沫体, 但如表 5 和表 6 中所示改变树脂、发泡剂的加入量、泡核作用试剂的量以及模头开

口的厚度。根据前述方法评价制得的泡沫体。结果列于表 5 和表 6 中。但是,对于制备条件应当注意,在使用含有乙烯的树脂 5—9 的实施例中,在冷却装置中冷却树脂的温度以及蓄压器内部温度设定在 155—140℃ 的较低温度范围内,这种较低温度可防止树脂以固化态通过模头开口。

表 5 和 6 表明,当使用符合本发明要求的基础树脂时,制得的泡沫体不仅具有至少 20mm 的厚度、令人满意的高闭孔率和低的压缩压力各向异性,而且在 1 次重物下落试验中表现出的最小峰值加速度  $J_1$  为 80G 或更小。表 5 和 6 还表明,本发明还可得到厚度为 30mm 或更大的泡沫体,此时它在 1 次重物下落试验中表现出的最小峰值加速度  $J_1$  为 60G 或更小,表现出优异的缓冲性能。此外从表 5 和 6 中可看出,掺入乙烯可有效地保持缓冲性能和改进压缩后厚度恢复率。

实施例 16 和 17 中的泡沫体是将实施例 3 中得到的泡沫体沿垂直于其厚度方向的平面切片得到的,使实施例 16 和 17 的泡沫体分别具有表 6 中所示的厚度。



表 5

	制备条件					评价结果							
	树脂	发泡剂的加入量 (wt%) <sup>*</sup>	泡核作用试剂的量 (wt%) <sup>*</sup>	模头开口的厚度 (mm)	泡沫体的密度 (g/cm <sup>3</sup> )	泡沫体的厚度 (mm)	闭孔率 (%)	平均孔径 (mm)	最小峰值加速度 J <sub>1</sub> (一次重物下落试验)	缓冲性能下降指数 K	压缩后厚度恢复率 R	压缩应力各向异性 Z	总体评价
实例 1	树脂 1	1.8	0.02	1.5	0.019	4.5	9.1	1.0	4.2	1.35	93.9	1.25	△
实例 2	树脂 2	1.8	0.02	1.5	0.020	4.3	9.6	1.1	4.4	1.34	94.1	1.19	△
实例 3	树脂 3	1.8	0.02	1.5	0.019	4.3	9.5	1.1	4.3	1.34	94.2	1.21	△
实例 4	树脂 4	1.8	0.02	1.5	0.020	3.7	8.6	1.0	4.4	1.45	92.5	1.23	△
实例 5	树脂 3	1.5	0.02	1.5	0.026	4.1	9.3	1.2	4.1	1.42	92.7	1.15	△
实例 6	树脂 3	2.5	0.02	1.5	0.014	4.7	9.7	0.9	4.3	1.41	92.9	1.36	△
实例 7	树脂 3	4.0	0	1.5	0.010	4.2	9.6	0.8	5.2	1.47	92.3	1.44	△

\* : 基于 100 重量份树脂的重量份数

表 6

	制备条件				评价结果									
	树脂	发泡剂的加入量 (wt%) *	泡核作用试剂的量 (wt%) *	模头开口的厚度 (mm)	泡沫体的密度 (g/cm <sup>3</sup> )	泡沫体的厚度 (mm)	闭孔率 (%)	平均孔径 (mm)	最小峰加速度 J <sub>1</sub> (一次重物下落试验)	缓冲性能指数 K	压缩后厚度 R	压缩应力各向异性 Z	总体评价	
实施例 8	树脂 5	18	0.02	1.5	0.019	45	97	1.0	43	1.33	94.5	1.24	△	
实施例 9	树脂 6	18	0.02	1.5	0.019	42	98	0.9	42	1.29	95.5	1.27	○	
实施例 10	树脂 7	18	0.02	1.5	0.020	41	97	0.8	41	1.24	97.2	1.34	○	
实施例 11	树脂 8	18	0.02	1.5	0.019	43	98	0.9	40	1.23	97.5	1.30	○	
实施例 12	树脂 9	18	0.02	1.5	0.020	44	97	1.0	41	1.23	97.5	1.25	○	
实施例 13	树脂 7	15	0.02	1.5	0.024	40	95	1.2	39	1.28	96.5	1.17	○	
实施例 14	树脂 7	25	0.02	1.5	0.013	45	97	0.9	42	1.27	96.8	1.38	○	
实施例 15	树脂 7	40	0	1.5	0.010	40	96	0.8	51	1.29	96.1	1.44	○	

表 6(续)

	制备条件					评价结果							
	树脂	发泡剂的加入量 (wt%) <sup>*</sup>	泡核作用剂的量 (wt%) <sup>*</sup>	模头开口的厚度 (mm)	泡沫体的密度 (g/cm <sup>3</sup> )	泡沫体的厚度 (mm)	闭孔率 (%)	平均孔径 (mm)	最小峰值加速度 J <sub>1</sub> (一次重物下落试验)	缓冲性能下降指数 K	压缩后厚度恢复率	压缩应力各向异性乙	总体评价
实施例 16	树脂 3	1.8	0.02	1.5	0.019	切片 2.5	95	1.1 ○	7.3 △	1.35 △	94.0 △	1.21 ○	△
实施例 17	树脂 3	1.8	0.02	1.5	0.019	切片 3.5	95	1.1 ○	5.2 ○	1.34 △	94.2 △	1.21 ○	△

\*: 基于 100 重量份树脂的重量份数

### 对比例 1—6

基本上按照与实施例 1 相同的方式制备泡沫体,但如表 7 所示改变树脂、发泡剂的加入量、泡核作用试剂的量以及模头开口的厚度。对比例 1 的泡沫体是将实施例 3 的泡沫体沿垂直于其厚度方向的平面切片制备的,使对比例 1 的泡沫体具有表 7 所示的厚度。根据前述评价方法评价对比例 1—6 中得到的泡沫体。结果示于表 7 中。

表 7 表明,厚度小于 20mm 的泡沫体在 1 次重物下落试验中不能表现出 80G 或更小的最小峰值加速度  $J_1$ ,而最小峰值加速度为 80G 或更小是用作制品(如家电等)的缓冲包装材料所必需的。表 7 还表明,从保持缓冲性能的观点出发,存在最佳的泡沫体密度和闭孔率范围,从达到压缩应力高度均匀性和没有方向依赖性的缓冲性能出发,存在最佳的平均泡孔直径范围。

### 对比例 7—13

基本上按照与实施例 1 相同的方式制备泡沫体,但如表 8 所示改变树脂、发泡剂的加入量、泡核作用试剂的量以及模头开口的厚度。对于制备条件,应当注意在使用含有乙烯的树脂 11 和 13 的对比例中,冷却装置中冷却树脂的温度和蓄压器内部温度设定在 155—140℃ 的较低温度范围内,该较低温度可防止树脂以固化态通过模头开口。根据前述评价试验方法评价制得的泡沫体。结果示于表 8 中。

结果表明,使用已知的可商购树脂时,即使泡核作用试剂的用量与实施例 1 中的相同,得到的泡沫体仍具有空隙,并且其闭孔率极低。结果还表明,使用已知的可商购树脂时,非常难于得到厚度至少

为 20mm 且具有优异性能(如高缓冲性能)的泡沫体。

#### 对比例 14—22

基本上按照与实施例 1 相同的方式制备泡沫体,但如表 9 所示改变树脂、发泡剂的加入量、泡核作用试剂的量以及模头开口的厚度。对于制备条件,应当注意在使用含有乙烯的树脂 11 和 13 的对比例中,冷却装置中冷却树脂的温度和蓄压器内部温度设定在 155—140℃ 的较低温度范围内,该较低温度可防止树脂以固化态通过模头开口。根据前述评价试验方法评价制得的泡沫体。结果示于表 9 中。

结果表明,使用已知的可商购树脂时,即使提高泡核作用试剂的量以改进闭孔率,也不能得到闭孔率至少为 80% 的泡沫体。结果还表明,使用已知的可商购树脂时,得到的泡沫体具有高度的压缩应力和缓冲性能各向异性,并且厚度不大于 20mm。

表 7

	制备条件					评价结果										
	树脂	发泡剂的加入量 (wt%) <sup>*</sup>	泡核作用剂的量 (wt%) <sup>*</sup>	模头开口的厚度 (mm)	泡沫体的密度 (g/cm <sup>3</sup> )	泡沫体的厚度 (mm)	闭孔率 (%)	平均孔径 (mm)	最小峰值 J <sub>1</sub> (一次重物下落试验)	缓冲性能指数 K	压缩后厚度恢复率 R	压缩应力各向异性 Z	总评价			
对比例 1	树脂 <sub>3</sub>	1.8	0.02	1.5	0.019	slice 15	95	1.1	85	1.36	93.8	1.21	×			
对比例 2	树脂 <sub>3</sub>	5	0.02	4.0	0.096	4.6	94	1.3	41	1.61	91.7	1.05	×			
对比例 3	树脂 <sub>3</sub>	8	0.02	2.5	0.045	4.4	92	1.3	39	1.53	92.0	1.09	×			
对比例 4	树脂 <sub>3</sub>	80	0	1.0	0.003	2.4	97	0.8	55	1.64	91.5	1.47	×			
对比例 5	树脂 <sub>4</sub>	1.8	0	1.5	0.021	3.8	75	1.5	41	1.53	92.1	1.10	×			
对比例 6	树脂 <sub>3</sub>	1.8	0.25	1.5	0.019	3.1	98	0.3	57	1.36	93.8	1.57	×			

\*: 基于 100 重量份树脂的重量份数

表 8

	制备条件				评价结果									
	树脂	发泡剂的加入量 (wt%) <sup>*</sup>	泡核作用试剂的量 (wt%) <sup>*</sup>	模头开口的厚度 (mm)	泡沫体的密度 (g/cm <sup>3</sup> )	泡沫体的厚度 (mm)	闭孔率 (%)	平均泡孔直径 (mm)	最小峰值加速度 J <sub>1</sub> (一次重物下落试验)	缓冲性能下降指数 K	压缩恢复率 R	压缩应力各向异性 Z	总体评价	
对比例 7	树脂 10	1.8	0.02	1.5	0.028	2.8	空隙**	1.1 ○	7.0 △	1.62 ×	91.7 △	1.32 ○	×	
对比例 8	树脂 11	1.8	0.02	1.5	0.030	2.6	空隙**	1.1 ○	7.2 △	1.57 ×	92.5 △	1.34 ○	×	
对比例 9	树脂 12	1.8	0.02	1.5	0.029	2.7	空隙**	1.0 ○	7.0 △	1.64 ×	91.5 △	1.31 ○	×	
对比例 10	树脂 13	1.8	0.02	1.5	0.030	2.8	空隙**	1.1 ○	6.9 △	1.56 ×	92.6 △	1.35 ○	×	
对比例 11	树脂 14	1.8	0.02	1.5	0.027	2.9	空隙**	1.0 ○	6.8 △	1.63 ×	91.6 △	1.32 ○	×	
对比例 12	树脂 12	1.5	0.02	1.5	0.036	2.5	空隙**	1.2 ○	7.1 △	1.65 ×	91.3 △	1.36 ○	×	
对比例 13	树脂 12	2.5	0.02	1.5	0.023	3.2	空隙**	0.9 ○	6.5 ○	1.63 ×	91.7 △	1.39 ○	×	

\* : 基于 100 重量份树脂的重量份数

\*\* : 由于出现空隙未测量

表 9

	制备条件				评价结果									
	树脂	发泡剂的加入量 (wt%) <sup>*</sup>	泡核作用剂的量 (wt%) <sup>*</sup>	模头开口的厚度 (mm)	泡沫体的密度 (g/cm <sup>3</sup> )	泡沫体的厚度 (mm)	闭孔率 (%)	平均泡孔直径 (mm)	最小峰值加速度 J <sub>1</sub> (一次重物下落试验)	缓冲性能下降指数 K	压缩后厚度恢复率 R	压缩应力各向异性 Z	总体评价	
对比例 14	树脂 10	18	0.25	1.5	0.025	17	59	0.3	84	1.64	91.5	1.63	×	
对比例 15	树脂 11	18	0.25	1.5	0.026	16	50	0.3	84	1.55	92.2	1.67	×	
对比例 16	树脂 12	18	0.25	1.5	0.027	15	20	0.3	85	1.64	91.4	1.65	×	
对比例 17	树脂 13	18	0.25	1.5	0.026	15	24	0.3	85	1.54	92.7	1.64	×	
对比例 18	树脂 13	15	0.25	1.5	0.034	13	17	0.3	89	1.55	92.6	1.72	×	
对比例 19	树脂 13	25	0.25	1.5	0.021	17	31	0.3	82	1.54	92.8	1.68	×	
对比例 20	树脂 14	18	0.25	1.5	0.024	16	65	0.3	84	1.61	92.0	1.69	×	
对比例 21	树脂 14	15	0.25	1.5	0.031	14	45	0.3	87	1.65	91.3	1.62	×	
对比例 22	树脂 14	25	0.25	1.5	0.018	19	72	0.3	82	1.60	91.0	1.70	×	

\* : 基于 100 重量份树脂的重量份数



### 工业应用性

本发明挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体是厚度为至少 20mm、密度为 0.005—0.03g/cm<sup>2</sup>、平均泡孔直径为 0.4—2.0mm 且闭孔率为至少 80% 的单层泡沫体。因此,根据“Testing Methods of Dynamic Compression for Package Cushioning Materials”, Japanese Industrial Standards (JIS) Z 0235 试验方法、重物从 60cm 的高处落下时,本发明泡沫体表现出 80G 或更小的最小峰值加速度。因此,本发明挤塑丙烯聚合物树脂泡沫体不仅表现出高的缓冲性能和机械强度,而且还具有轻的重量,因此切割加工成各种尺寸后,得到的树脂泡沫体制品可很好地用作缓冲包装材料、漂浮材料和绝热材料。

图.1

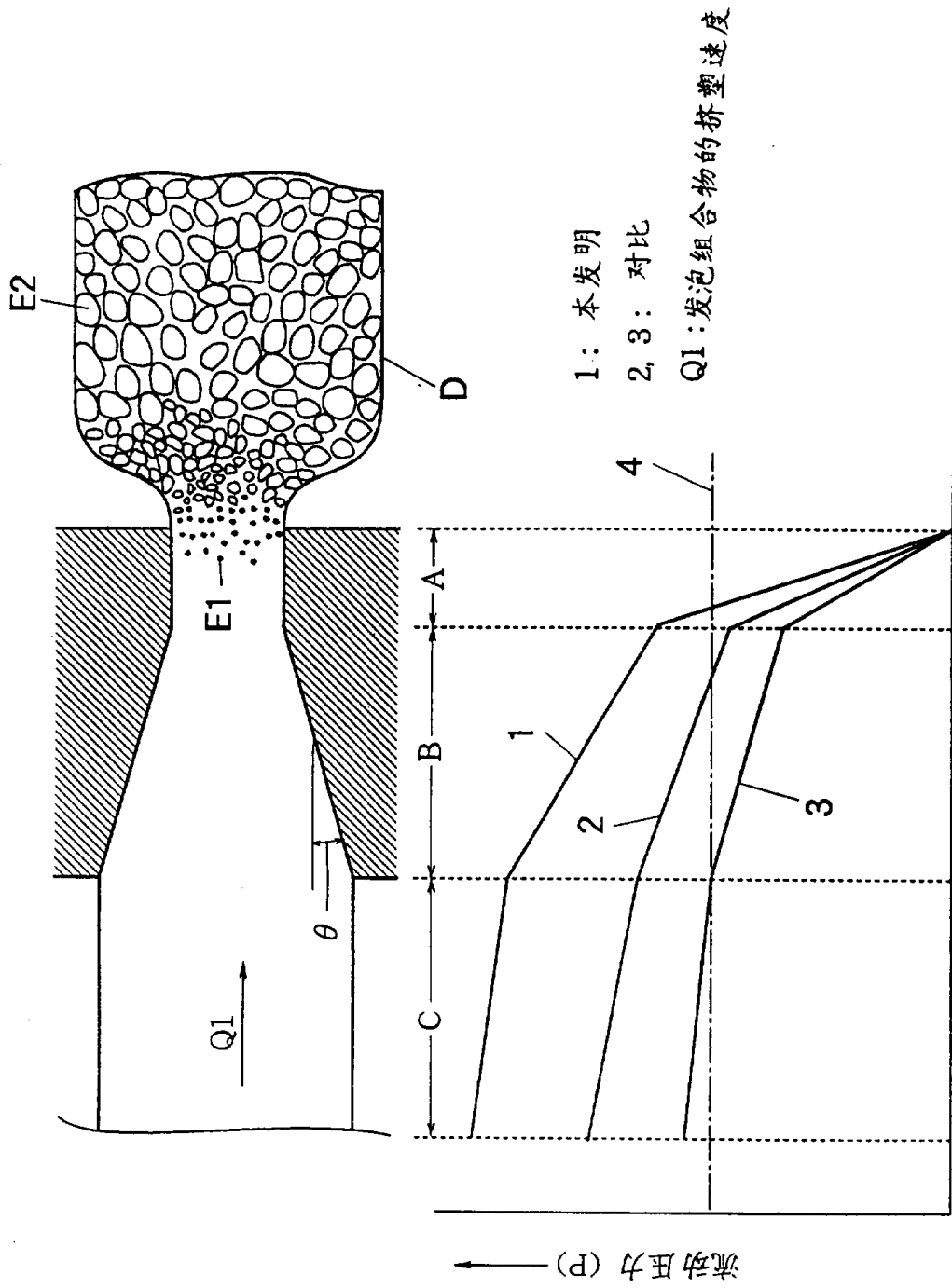


图.2

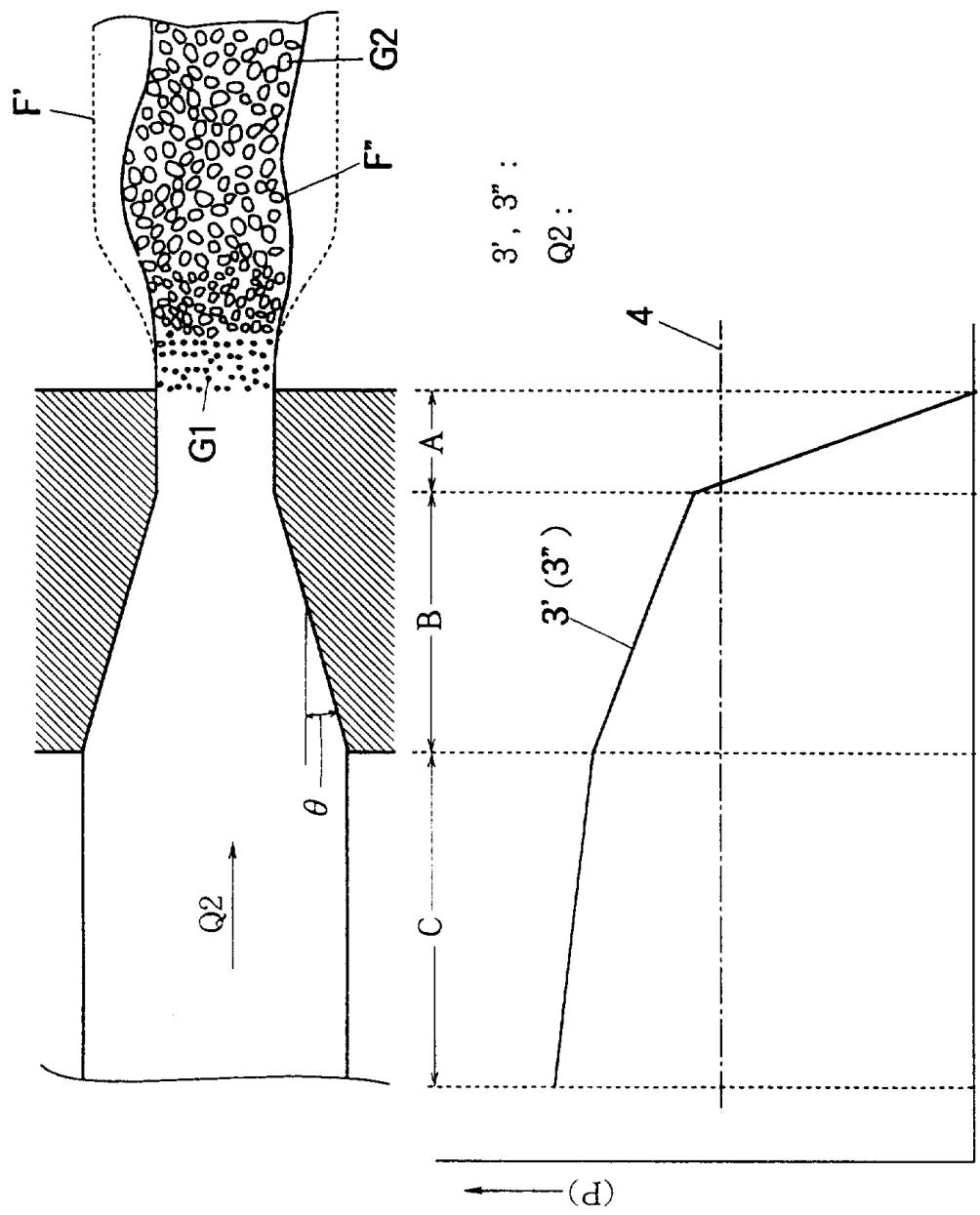


图.3

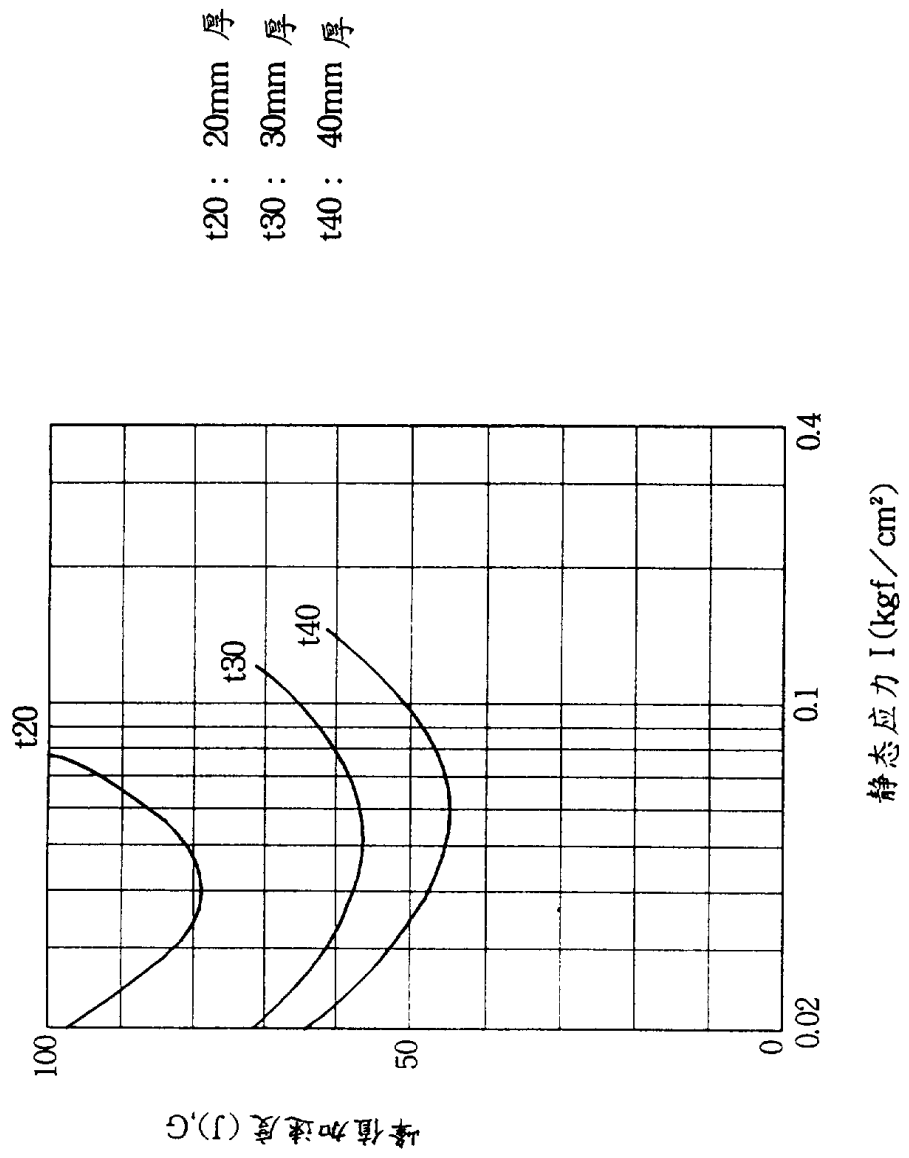


图.4

