



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113292760 A

(43) 申请公布日 2021.08.24

(21) 申请号 202110553406.2

C08K 5/14 (2006.01)

(22) 申请日 2021.05.20

C08K 5/103 (2006.01)

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100000 北京市朝阳区北三环东路15号

(72) 发明人 李洪飞 刘奕翔 张胜 谷晓昱 孙军

(74) 专利代理机构 广东卓林知识产权代理事务所(普通合伙) 44625

代理人 岳帅

(51) Int. Cl.

C08J 9/10 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

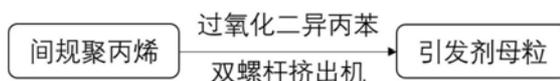
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

交联间规聚丙烯泡沫及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种交联间规聚丙烯泡沫及其制备方法和应用。所述制备方法包括以下步骤：(1) 制备交联用引发剂母粒：将间规聚丙烯与引发剂一起在双螺杆挤出机中进行挤出得到引发剂母粒；(2) 制备交联间规聚丙烯：将间规聚丙烯与引发剂母粒和交联剂一同在双螺杆挤出机中进行挤出得到交联间规聚丙烯；(3) 制备交联间规聚丙烯泡沫：将交联间规聚丙烯与发泡剂母粒在单螺杆挤出机中进行挤出发泡，得到交联间规聚丙烯泡沫。该方法能制备具有较好力学性能的低倍率交联间规聚丙烯泡沫，可应用于汽车内饰、建材装饰、缓冲隔层等领域。



1. 一种交联间规聚丙烯泡沫的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 制备交联用引发剂母粒:将间规聚丙烯与引发剂一起在双螺杆挤出机中进行挤出得到引发剂母粒;

(2) 制备交联间规聚丙烯:将间规聚丙烯与引发剂母粒和交联剂一同在双螺杆挤出机中进行挤出得到交联间规聚丙烯;

(3) 制备交联间规聚丙烯泡沫:将交联间规聚丙烯与发泡剂母粒在单螺杆挤出机中进行挤出发泡,得到交联间规聚丙烯泡沫。

2. 根据权利要求1所述的交联间规聚丙烯泡沫的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,引发剂的质量分数为1%,其余为间规聚丙烯。

3. 根据权利要求1所述的交联间规聚丙烯泡沫的制备方法,其特征在于,步骤(1)和步骤(2)中,引发剂为过氧化二异丙苯。

4. 根据权利要求1所述的交联间规聚丙烯交联并挤出发泡的方法,其特征在于,步骤(2)中,引发剂母粒的质量分数为10%,交联剂的质量分数为2-6%,其余为间规聚丙烯。

5. 根据权利要求1所述的交联间规聚丙烯交联并挤出发泡的方法,其特征在于,步骤(2)中,交联剂为多官能团丙烯酸酯类化合物,包括季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、双三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(Di-TMPTA)和EBECRYL® 1290中的一种或组合。

6. 根据权利要求1所述的交联间规聚丙烯交联并挤出发泡的方法,其特征在于,步骤(3)中,发泡剂母粒为AC发泡剂母粒。

7. 根据权利要求1所述的交联间规聚丙烯交联并挤出发泡的方法,其特征在于,步骤(3)中,交联间规聚丙烯为100份,AC发泡剂母粒为3-10份。

8. 根据权利要求1所述的交联间规聚丙烯交联并挤出发泡的方法,其特征在于,步骤(1)中,挤出温度设置在120-130℃;步骤(2)中,挤出温度在180-185℃;步骤(3)中,单螺杆挤出机各加热段温度为100-220℃,模头温度为130℃。

9. 根据权利要求1-8中任意一项所述的方法制备的交联间规聚丙烯泡沫。

10. 根据权利要求9所述的交联间规聚丙烯泡沫应用于汽车内饰、建材装饰、缓冲隔层。

交联间规聚丙烯泡沫及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及塑料加工技术领域,更具体地,涉及一种交联间规聚丙烯泡沫及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 聚丙烯为五大通用塑料之一,有着质轻、原料来源丰富、性价比高、耐热性好、热分解温度高、耐化学腐蚀、加工温度范围宽、易于回收再利用等优点,已经成为目前世界上增长量最快的通用热塑性树脂,有着广泛的利用前景。而在1958年,立体选择性烯烃聚合反应被发现之后,间规聚丙烯由齐格勒-纳塔催化剂合成,但是该催化剂合成的间规聚丙烯立构规整性过低,造成其结晶度和熔融温度过低,没有具有应用价值物理化学性质,仅作为一种科学的好奇心而被研究,直到1980年代后期,随着茂金属催化剂的发现,人类第一次制备了具有高结晶度、高熔融温度、高度立构规整性的间规聚丙烯,发现其具有与等规聚丙烯完全不同的出色的物理性质,不仅有着较高的结晶度和玻璃化转变温度,而且同时具有高模量和高弹性,重新引起了科学界和工业界对间规聚丙烯的兴趣,之后随着后过渡金属催化剂、非茂金属催化剂等的发现,现在已经可以通过控制条件以调节PP的立构规整性与熔融温度,具有高立构规整度的PP现在已经可以进行商业化生产。

[0003] 而聚丙烯泡沫相较目前使用量最大的聚氨酯(PU)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)泡沫而言有着耐热性好,使用温度可以超过100℃,力学性能好,热绝缘性好,高冲击能量吸收能力,高回弹性,耐应力开裂性,燃烧时无毒气释放,可回收,自然环境中更容易降解,环境友好,良好的表面保护和隔音性能等优点,有着良好的应用前景,目前已经在缓冲包装,食品包装,绝缘,工业应用,汽车,建筑,体育休闲,农业等领域取得了越来越广泛的应用,但是聚丙烯作为一种高结晶性塑料,其在达到熔融温度之前几乎没有流动性,超过熔融温度后熔体流动性又急剧提高,熔体强度过低,使其在发泡时易发生气体逃逸,造成发泡倍率降低或无法发泡。

发明内容

[0004] 鉴于背景技术中存在的问题,本发明的目的在于提供一种交联间规聚丙烯泡沫及其制备方法和应用,该方法能制备具有较好力学性能的低倍率交联间规聚丙烯泡沫,可应用于汽车内饰、建材装饰、缓冲隔层等领域。

[0005] 为了实现上述目的,在第一方面,本发明提供了一种交联间规聚丙烯泡沫的制备方法,包括以下步骤:(1)制备交联用引发剂母粒:将间规聚丙烯与引发剂一起在双螺杆挤出机中进行挤出得到引发剂母粒;(2)制备交联间规聚丙烯:将间规聚丙烯与引发剂母粒和交联剂一同在双螺杆挤出机中进行挤出得到交联间规聚丙烯;(3)制备交联间规聚丙烯泡沫:将交联间规聚丙烯与发泡剂母粒在单螺杆挤出机中进行挤出发泡,得到交联间规聚丙烯泡沫。

[0006] 进一步地,步骤(1)中,引发剂的质量分数为1%,其余为间规聚丙烯。

[0007] 进一步地,步骤(1)和步骤(2)中,引发剂为过氧化二异丙苯。

[0008] 进一步地,步骤(2)中,引发剂母粒的质量分数为10%,交联剂的质量分数为2-6%,其余为间规聚丙烯。

[0009] 进一步地,步骤(2)中,交联剂为多官能团丙烯酸酯类化合物,包括季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、双三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(Di-TMPTA)和EBECRYL®1290中的一种或组合。

[0010] 进一步地,步骤(3)中,发泡剂母粒为AC发泡剂母粒。

[0011] 进一步地,步骤(3)中,交联间规聚丙烯为100份,AC发泡剂母粒为3-10份。

[0012] 进一步地,步骤(1)中,挤出温度设置在120-130℃;步骤(2)中,挤出温度在180-185℃;步骤(3)中,单螺杆挤出机各加热段温度为100-220℃,模头温度为130℃。

[0013] 为了实现上述目的,在第二方面,本发明提供了一种根据本发明第一方面所述的方法制备的交联间规聚丙烯泡沫。

[0014] 根据本发明第二方面所述的交联间规聚丙烯泡沫应用于汽车内饰、建材装饰、缓冲隔层。

[0015] 本发明的有益效果如下:

[0016] (1) 本发明在间规聚丙烯交联过程中利用间规聚丙烯加工温度下限低的特性制造引发剂母粒,既避免了引发剂的提前反应,还能保证含量较低的引发剂可以充分与基体混合并引发交联反应,降低了交联反应对挤出机混合能力的要求。

[0017] (2) 本发明所使用的间规聚丙烯的加工温域宽于等规聚丙烯,其熔融温度低于引发剂分解温度,使得可提前将引发剂与基体共混保证充分混合,这有助于保证产品质量的均匀稳定。

[0018] (3) 本发明利用间规聚丙烯熔点较低的特性先制备引发剂母粒再进行交联以确保交联均匀性,并且对间规聚丙烯交联后提高了其熔体强度,使发泡难度降低,更易于进行发泡,从而更易于制备交联间规聚丙烯泡沫。

[0019] (4) 由于交联会在很大程度上降低体系的韧性,导致通过交联提高熔体强度至满足挤出发泡要求的聚丙烯一般韧性较差,从而导致产品的韧性较差,而本发明所使用的间规聚丙烯其本身韧性远优于通常所使用的等规聚丙烯,即使在交联过程中韧性仍会降低,但仍可保证产品有较高的韧性,可使产品有着更为广泛的应用领域。

[0020] (5) 本发明所使用的间规聚丙烯有着独特的结晶现象,这赋予了其在高模量的同时具有高弹性,这使得其有着更加广泛的应用潜力,比如应用在缓冲、柔性支撑等领域;而且,由于间规聚丙烯的空间构型与等规聚丙烯空间构型方面的差距,导致引发剂与交联剂在与分子链进行反应时更容易对叔甲基上的氢进行进攻,继而引发交联反应,这降低了交联难度,提高了交联程度,因此本发明工艺难度相较一般等规聚丙烯交联挤出发泡工艺难度更低,更容易制备挤出发泡聚丙烯泡沫。

[0021] (6) 本发明利用挤出发泡制备了交联间规聚丙烯泡沫,其过程自动化程度高,可连续生产,生产效率高。

[0022] (7) 本发明所使用设备简单,常见的单、双螺杆挤出机即可满足其加工需求,无需使用定制设备或对现有设备进行改造,生产线更易于搭建,易于操作,成本较低。

[0023] 通过以下参照附图对本发明的示例性实施例的详细描述,本发明的其它特征及其

优点将会变得清楚。

附图说明

- [0024] 图1为根据本发明的交联间规聚丙烯泡沫的制备方法的第一步的工艺流程图。
[0025] 图2为根据本发明的交联间规聚丙烯泡沫的制备方法的第二步的工艺流程图。
[0026] 图3为根据本发明的交联间规聚丙烯泡沫的制备方法的第三步的工艺流程图。
[0027] 图4为本发明第二步产物交联间规聚丙烯的熔体强度随交联剂添加量变化的曲线图。
[0028] 图5为本发明最终产品交联间规聚丙烯泡沫的扫描电镜照片。

具体实施方式

[0029] 为使发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面对本发明的具体实施方式做详细的说明。

[0030] 在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明,但是本发明还可以采用其它不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似推广,因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。

[0031] 参照图1至图3,根据本发明的交联间规聚丙烯泡沫的制备方法包括以下步骤:(1)制备交联用引发剂母粒:将间规聚丙烯与引发剂一起在双螺杆挤出机中进行挤出得到引发剂母粒;(2)制备交联间规聚丙烯:将间规聚丙烯与引发剂母粒和交联剂一同在双螺杆挤出机中进行挤出得到交联间规聚丙烯;(3)制备交联间规聚丙烯泡沫:将交联间规聚丙烯与发泡剂母粒在单螺杆挤出机中进行挤出发泡,得到交联间规聚丙烯泡沫。步骤(1)中,引发剂的质量分数为1%,其余为间规聚丙烯。步骤(1)和步骤(2)中,引发剂为过氧化二异丙苯。步骤(2)中,引发剂母粒的质量分数为10%,交联剂的质量分数为2-6%,其余为间规聚丙烯。交联剂为多官能团丙烯酸酯类化合物,包括季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、双三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(Di-TMPTA)和EBECRYL® 1290中的一种或组合。步骤(3)中,发泡剂母粒为AC发泡剂母粒。步骤(3)中,交联间规聚丙烯为100份,AC发泡剂母粒为3-10份。步骤(1)中,挤出温度设置在120-130℃;步骤(2)中,挤出温度在180-185℃;步骤(3)中,单螺杆挤出机各加热段温度为100-220℃,模头温度为130℃。

[0032] 图4为本发明第二步产物交联间规聚丙烯的熔体强度随交联剂添加量变化的曲线图。可以看出,用本发明方法对间规聚丙烯进行交联后可以使体系的熔体强度获得极为明显的提高,并且随着添加量的增加熔体强度的提高更为明显,这大大降低了之后发泡的难度。

[0033] 本发明还提供了一种根据所述的方法制备的交联间规聚丙烯泡沫。图5为本发明最终产品交联间规聚丙烯泡沫的扫描电镜照片。该照片显示出交联间规聚丙烯泡沫的泡孔为闭孔结构,泡孔形貌规整,呈现球形,泡孔半径约为50-100微米。

[0034] 根据本发明所述的交联间规聚丙烯泡沫应用于汽车内饰、建材装饰、缓冲隔层。

[0035] 以下,结合具体实施例对本发明的对间规聚丙烯交联并挤出发泡的方法做具体说明。

[0036] 实施例一

[0037] 将49.5g间规聚丙烯与0.5g过氧化二异丙苯在微型锥形双螺杆挤出机中进行挤出制得引发剂母粒,挤出机各段温度分别为120℃、125℃、120℃,将40g上述引发剂母粒与336g间规聚丙烯和24g Di-TMPTA在微型锥形双螺杆挤出机中进行挤出制得交联间规聚丙烯,其各段温度分别为180℃、185℃、180℃,将350g上述间规聚丙烯与17.5g AC发泡剂母粒在哈普流变仪单螺杆挤出机模块中进行挤出发泡,使用片材模头,各加热段温度分别为100℃、150℃、215℃,模头温度为130℃,制备交联间规聚丙烯泡沫,其发泡倍率约为2.06。

[0038] 实施例二

[0039] 将49.5g间规聚丙烯与0.5g过氧化二异丙苯在微型锥形双螺杆挤出机中进行挤出制得引发剂母粒,挤出机各段温度分别为125℃、130℃、125℃,将20g上述引发剂母粒与168g间规聚丙烯和12g Di-TMPTA在微型锥形双螺杆挤出机中进行挤出制得交联间规聚丙烯,其各段温度分别为180℃、185℃、180℃,将150g上述间规聚丙烯与15g AC发泡剂母粒在哈普流变仪单螺杆挤出机模块中进行挤出发泡,使用片材模头,各加热段温度分别为100℃、150℃、215℃,模头温度为130℃,制备交联间规聚丙烯泡沫,其发泡倍率约为2.25。

[0040] 对比例一

[0041] 将281.7g等规聚丙烯和24g Di-TMPTA、0.3g DCP在微型锥形双螺杆挤出机中进行挤出制得交联等规聚丙烯,其各段温度分别为180℃、185℃、180℃,将200g上述等规聚丙烯与10g AC发泡剂母粒在哈普流变仪单螺杆挤出机模块中进行挤出发泡,使用片材模头,各加热段温度分别为100℃、150℃、215℃,模头温度为180℃,制备交联等规聚丙烯泡沫,其发泡倍率约为1.93。

[0042] 对比例二

[0043] 将375.6g等规聚丙烯和24g Di-TMPTA、0.4g DCP微型锥形双螺杆挤出机中进行挤出制得交联等规聚丙烯,其各段温度分别为180℃、185℃、180℃,将300g上述等规聚丙烯与30g AC发泡剂母粒在哈普流变仪单螺杆挤出机模块中进行挤出发泡,使用片材模头,各加热段温度分别为100℃、150℃、220℃,模头温度为175℃,制备交联等规聚丙烯泡沫,其发泡倍率约为2.10。

[0044] 性能测试

[0045] 拉伸强度及断裂伸长率的测定

[0046] 按照国家标准《塑料拉伸性能测定》(GB/T1040.2-2006)第二部分:模塑和挤塑塑料的实验条件:使用1BA型小试样,哑铃型样条长度为75mm,窄平行宽度为5mm,标距25±0.5mm,拉伸速度为20mm/min,室温25℃。

[0047] 表1性能测试结果

实施例	垂直挤出方向		平行挤出方向	
	拉伸强度/Mpa	断裂伸长率/%	拉伸强度/Mpa	断裂伸长率/%
实施例 1	12.67	150.19	15.15	121.29
实施例 2	9.84	131.41	12.87	80.84
对比例 1	10.83	17.38	13.38	18.53
对比例 2	6.82	20.38	8.91	16.43

[0048]

[0049] 通过以上实施例一和对比例一的对比、实施例二和对比例二的对比,可以看出本发明制备的交联间规聚丙烯泡沫在交联剂添加量比例较低的情况下,不仅发泡倍率高于对比例,而且力学性能较好,具有显著更高的拉伸强度和断裂伸长率。

[0050] 虽然已经通过示例对本发明的一些特定实施例进行了详细说明,但是本领域的技术人员应该理解,以上示例仅是为了进行说明,而不是为了限制本发明的范围。本领域的技术人员应该理解,可在不脱离本发明的范围和精神的情况下,对以上实施例进行修改。本发明的范围由所附权利要求来限定。

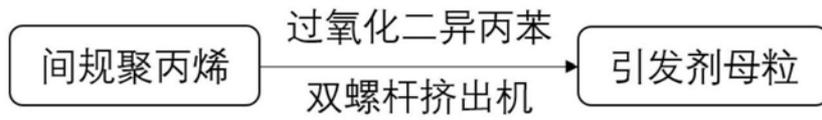


图1



图2

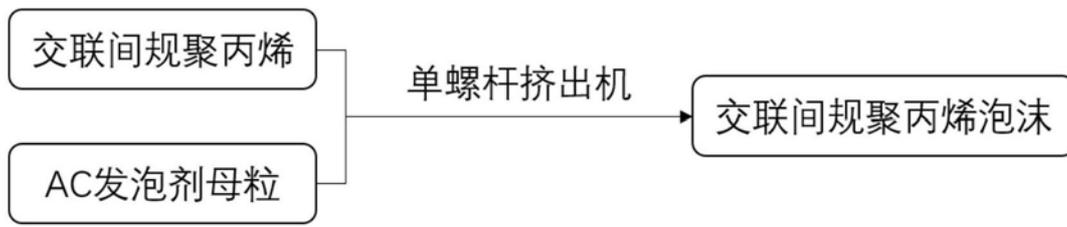


图3

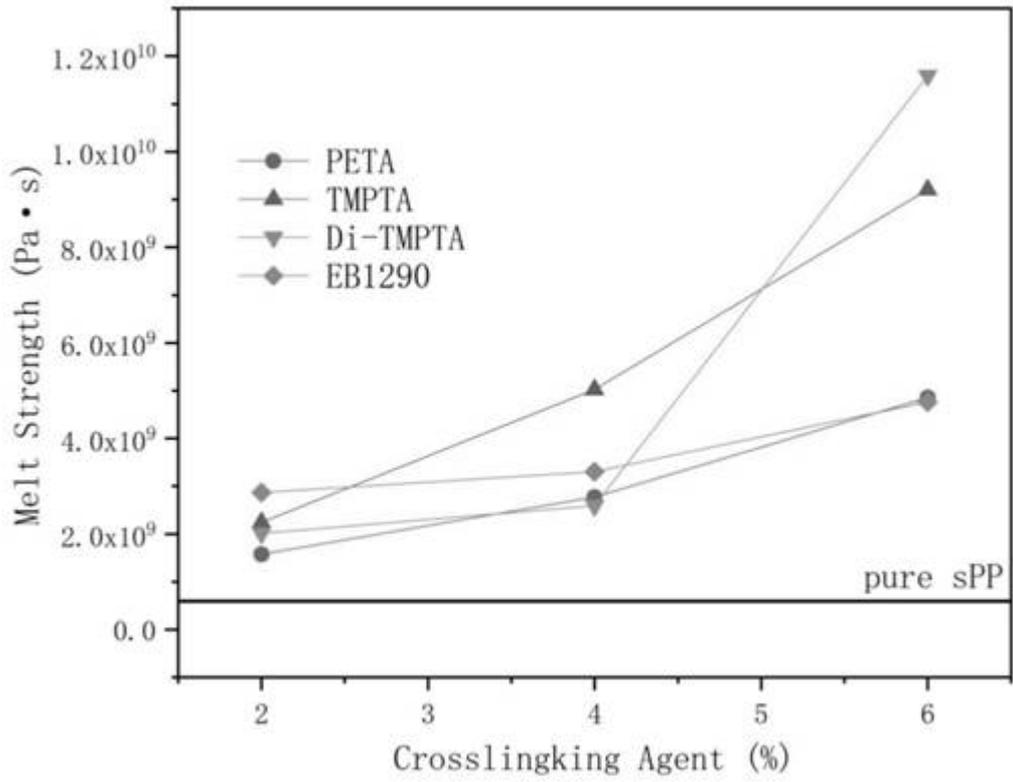


图4

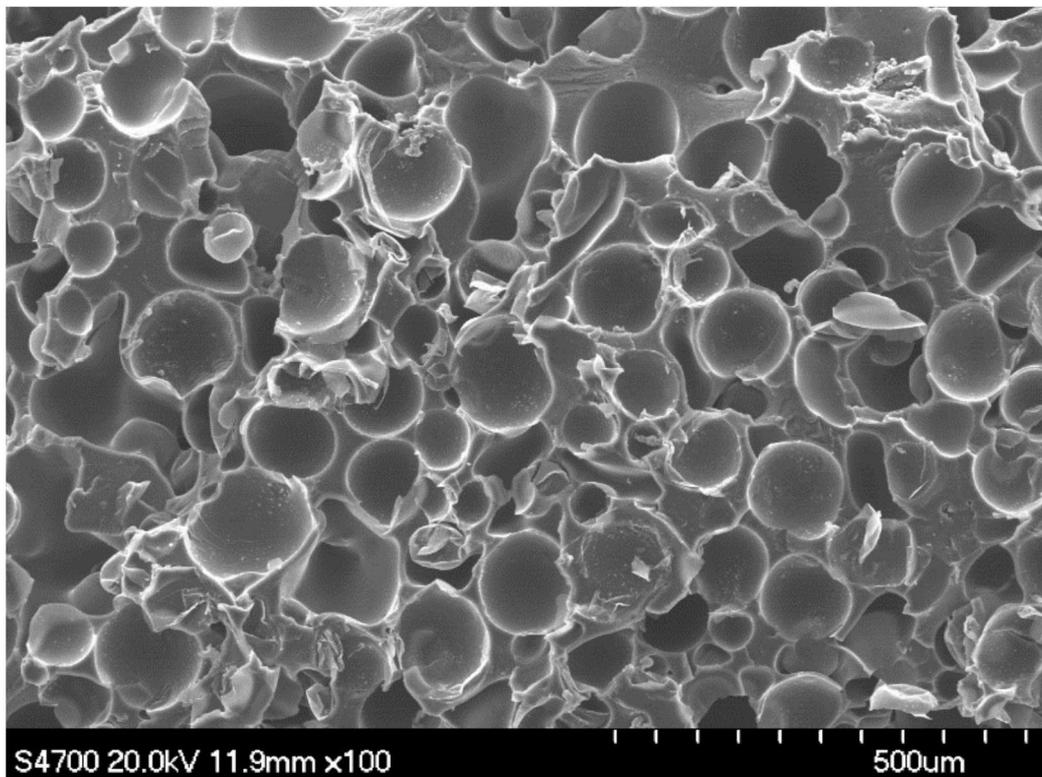


图5