



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110181741 A

(43)申请公布日 2019.08.30

(21)申请号 201910487199.8

(22)申请日 2019.06.05

(71)申请人 浙江众创材料科技有限公司

地址 312000 浙江省绍兴市绍兴袍江三江路以北3幢车间一

(72)发明人 史加新

(74)专利代理机构 北京久维律师事务所 11582

代理人 邢江峰

(51)Int.Cl.

B29C 44/08(2006.01)

B29C 44/34(2006.01)

B29K 23/00(2006.01)

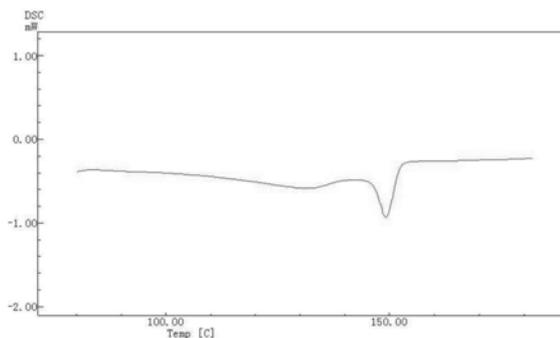
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

发泡聚烯烃珠粒的制备方法、发泡聚烯烃板材及其应用

(57)摘要

本发明涉及环保新材料技术领域,具体公开了发泡聚烯烃珠粒的制备方法,包括如下步骤:将聚烯烃树脂及助剂加入到高速混合机中,搅拌混合均匀后,经过螺杆挤出机,得到混炼均匀的聚烯烃树脂微粒;采用超临界CO<sub>2</sub>作为发泡剂,将聚烯烃树脂微粒加入发泡釜内,同时加入水和分散剂,然后对反应釜加热加压,得到一次发泡聚烯烃珠粒;将一次发泡聚烯烃珠粒注入载压罐中,并向罐中通入压缩空气,待载压完成后,将一次发泡聚烯烃珠粒注入发泡机内,得到所述发泡聚烯烃珠粒。本发明还公开了发泡聚烯烃板材及其应用。通过本发明制备方法制备出的发泡聚烯烃珠粒和发泡聚烯烃板材具有优异的减震隔音性能,广泛的应用于建筑楼板的保温隔声系统。



1. 发泡聚烯烃珠粒的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤一:将聚烯烃树脂及助剂加入到高速混合机中,搅拌混合均匀后,经过螺杆挤出机,混炼区温度为200-240℃,得到混炼均匀的聚烯烃树脂微粒;

步骤二:采用超临界CO<sub>2</sub>作为发泡剂,将聚烯烃树脂微粒加入发泡釜内,同时加入水和分散剂,然后对反应釜加热加压,达到135-160℃的发泡温度和1.0-3.0MPa的发泡压力后,瞬间将微粒从反应釜内释放至大气中,得到密度为35-150g/L的一次发泡聚烯烃珠粒;

步骤三:将一次发泡聚烯烃珠粒注入载压罐中,并向罐中通入压缩空气,待载压完成后,将一次发泡聚烯烃珠粒注入发泡机内,采用水蒸气加热的方式进行发泡,发泡温度控制在60-115℃,得到密度10-34g/L的所述发泡聚烯烃珠粒。

2. 根据权利要求1所述的发泡聚烯烃珠粒的制备方法,其特征在于,步骤一中,所述助剂包括成核剂、抗氧剂、阻燃剂、增韧剂、石墨衍生物、多孔材料、结晶促进剂及其他助剂。

3. 根据权利要求2所述的发泡聚烯烃珠粒的制备方法,其特征在于,所述成核剂为高岭土、滑石粉或硼酸锌;

所述增韧剂为TPE、POE或SBS中的一种或者多种;

所述石墨衍生物为天然鳞片石墨、合成石墨、石墨烯或可膨胀石墨中的一种;

所述多孔材料为活性炭、有机硅藻土或多孔二氧化硅中的一种;

所述结晶促进剂为透明剂3988系列、NX8000K系列或A-931系列中的一种;

所述其他助剂包括甘油和柠檬酸。

4. 根据权利要求3所述的发泡聚烯烃珠粒的制备方法,其特征在于,步骤一中,所述螺杆挤出机的混炼区温度为200-240℃。

5. 根据权利要求1所述的发泡聚烯烃珠粒的制备方法,其特征在于,步骤二中,所述发泡压力为2.0-2.4MPa。

6. 根据权利要求5所述的发泡聚烯烃珠粒的制备方法,其特征在于,步骤二中,所述聚烯烃树脂微粒发泡时,在出料管道上增加加热夹套,控制管道内的温度为60-120℃。

7. 根据权利要求6所述的发泡聚烯烃珠粒的制备方法,其特征在于,步骤二中,所述一次发泡聚烯烃珠粒的DSC曲线,其特征为以10℃每分钟的速率将珠粒从室温升温至180℃,曲线中存在一个低温吸热峰和一个高温吸热峰,其总热焓值为50-80J/g,高温峰的热焓值为15-23J/g。

8. 根据权利要求1所述的发泡聚烯烃珠粒的制备方法,其特征在于,步骤三中,所述发泡温度控制在70-80℃。

9. 根据权利要求1~8任一所述的发泡聚烯烃珠粒的制备方法制备得到的发泡聚烯烃板材,其特征在于,将步骤三中得到的所述发泡聚烯烃珠粒再次载压,模压成型后采用发泡板材切割机切割,即可得到所述发泡聚烯烃板材。

10. 根据权利要求9所述的发泡聚烯烃板材的应用,其特征在于,所述发泡聚烯烃板材用于建筑楼板的保温隔声系统,所述保温隔声系统包括楼地面、竖向隔声片和混凝土保护层,所述发泡聚烯烃板材设置在楼地面的上侧。

## 发泡聚烯烃珠粒的制备方法、发泡聚烯烃板材及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及环保新材料技术领域,具体是发泡聚烯烃珠粒的制备方法、发泡聚烯烃板材及其应用。

### 背景技术

[0002] 聚烯烃发泡材料具有密度低、减震性好、隔热性优良、隔音效果好、无毒、以及优异的物理及化学稳定性等优良性能。目前,聚烯烃发泡材料被广泛的应用于汽车零部件、包装、家居等领域,并且聚烯烃发泡材料的应用逐渐在其他应用领域打开。

[0003] 近年来,在建筑等领域,随着人们对生活的舒适性及安全性等的要求越来越高,出现了多种用于楼板减震隔声、房间节能保温,同时又具有阻燃性能的材料,例如:发泡聚苯乙烯材料(EPS)、交联聚乙烯等材料、聚氨酯泡沫等材料。其中EPS材料可以有效的提高商品房内的保温性能,但是EPS有以下缺点:1、发泡过程中会使用到氟氯烃化合物或丁烷,同时产品降解困难且容易形成“白色污染”,对环境有不利影响;2、该种材料的隔声性能、阻燃性能较差;3、EPS成型板材的韧性差,其耐冲击性能及反复冲击压缩后会出现较大幅度的永久变形;而对于交联聚乙烯产品而言,产品在生产及施工时,工艺复杂,施工难度较高,对施工人员的要求较高,同时,其阻燃性能也较差。而聚氨酯材料本身的导热系数可以达到要求,但是其减震隔声性能差,且作为化学发泡材料的代表,其对环境、人体均有一定的影响。

[0004] 对比常见的EPS和聚氨酯材料,聚烯烃材料的保温隔声板在保温性上面效果更好,因为其导热系数更低,隔热保温效果远比其他泡沫材料要好。隔音保温板主要是用在楼地面上面,而楼地面噪声主要是上下层撞击声问题,聚烯烃隔音板具有很好的弹性,使用聚烯烃板材制成的浮筑地面具有更好的隔音减震效果。而且抗压抗冲击,在长久的踩压中,蠕变率低,同时能够保持更长久的隔音效果。而常见的EPS、聚氨酯等材料容易发生形变,厚度变薄,隔音效果下降。除了隔音保温效果,聚烯烃板材的阻燃性好,环保性好,是很好的室内建筑材料,不会造成室内污染,降低火灾危险。

[0005] 申请公布号为CN 107383636 A的中国专利公开了一种低导热系数发泡粒子的制备方法,包括以下步骤:A)将聚烯烃系树脂颗粒、绝热粒子、阻燃剂、成核剂熔融混合,然后与发泡剂混合,得到混合物料;B)将所述混合物料挤出发泡,切粒,得到初级发泡粒子;C)所述初级发泡粒子经预压-二次发泡,得到低导热系数发泡粒子。

[0006] 上述技术方案制备的发泡粒子,其先通过挤出发泡后得到初级发泡粒子,再进行二次发泡,其生产的周期较长,最终发泡粒子密度较高(只能达到50g/L),且不易实现稳定的控制;同时由于其使用该种生产工艺技术得到的初级发泡粒子密度重,若二次发泡得到低密度的发泡粒子,需要在较高的温度下才能实现,这就决定了该种二次发泡粒子闭孔率会大大的降低,从而使得产品的隔音性能及保温性能均会得到较大的影响。与此同时,近些年来,随着人们对环保意识及安全意识的提高,对塑料材料的阻燃性能的要求也越来越高,以防发生火灾。

[0007] 因此,急需对现有的聚烯烃发泡珠粒的配方及制备方法做出改进,以解决上述技

术问题,同时发挥新技术、新材料等在新领域的应用。

## 发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供发泡聚烯烃珠粒的制备方法、发泡聚烯烃板材及其应用,以解决上述背景技术中提出的问题。

[0009] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0010] 发泡聚烯烃珠粒的制备方法,包括如下步骤:

[0011] 步骤一:将聚烯烃树脂及助剂加入到高速混合机中,搅拌混合均匀后,经过螺杆挤出机,混炼区温度为200-240℃,得到混炼均匀的聚烯烃树脂微粒;

[0012] 步骤二:采用超临界CO<sub>2</sub>作为发泡剂,将聚烯烃树脂微粒加入发泡釜内,同时加入水和分散剂,然后对反应釜加热加压,达到135-160℃的发泡温度和1.0-3.0MPa的发泡压力后,瞬间将微粒从反应釜内释放至大气中,得到密度为35-150g/L的一次发泡聚烯烃珠粒;

[0013] 步骤三:将一次发泡聚烯烃珠粒注入载压罐中,并向罐中通入压缩空气,待载压完成后,将一次发泡聚烯烃珠粒注入发泡机内,采用水蒸气加热的方式进行发泡,发泡温度控制在60-115℃,得到密度10-34g/L的所述发泡聚烯烃珠粒。

[0014] 作为本发明进一步的方案:步骤一中,所述助剂包括成核剂、抗氧剂、阻燃剂、增韧剂、石墨衍生物、多孔材料、结晶促进剂及其他助剂。

[0015] 作为本发明进一步的方案:所述成核剂为高岭土、滑石粉或硼酸锌;

[0016] 所述增韧剂为TPE、POE或SBS中的一种或者多种;

[0017] 所述石墨衍生物为天然鳞片石墨、合成石墨、石墨烯或可膨胀石墨中的一种;

[0018] 所述多孔材料为活性炭、有机硅藻土或多孔二氧化硅中的一种;

[0019] 所述结晶促进剂为透明剂3988系列、NX8000K系列或A-931系列中的一种;

[0020] 所述其他助剂包括甘油和柠檬酸。

[0021] 作为本发明进一步的方案:步骤一中,所述螺杆挤出机的混炼区温度为220-235℃。

[0022] 作为本发明进一步的方案:步骤二中,所述发泡压力为2.0-2.4MPa。

[0023] 作为本发明进一步的方案:步骤二中,所述聚烯烃树脂微粒发泡时,在出料管道上增加加热夹套,控制管道内的温度为60-120℃。

[0024] 作为本发明进一步的方案:步骤二中,所述一次发泡聚烯烃珠粒的DSC曲线,其特征为以10℃每分钟的速率将珠粒从室温升温至180℃,曲线中存在一个低温吸热峰和一个高温吸热峰,其总热焓值为50-80J/g,高温峰的热焓值为15-23J/g。

[0025] 作为本发明进一步的方案:步骤三中,所述发泡温度控制在70-80℃。

[0026] 本发明的另一个目的在于提供发泡聚烯烃板材,将步骤三中得到的所述发泡聚烯烃珠粒再次载压,模压成型后采用发泡板材切割机切割,即可得到所述发泡聚烯烃板材。

[0027] 本发明的再一个目的在于提供发泡聚烯烃板材的应用,所述发泡聚烯烃板材用于建筑楼板的保温隔声系统,所述保温隔声系统包括楼地面、竖向隔声片和混凝土保护层,所述发泡聚烯烃板材设置在楼地面的上侧。

[0028] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0029] 1、该发泡聚烯烃珠粒的制备方法,采用超临界CO<sub>2</sub>作为发泡剂,形成聚烯烃/CO<sub>2</sub>复

合体系,并通过结晶促进剂和发泡工艺进行调整,有助于诱导聚烯烃分子链在较高温度下开始结晶,从而提高聚烯烃树脂的耐温性,降低CO<sub>2</sub>“逸”出的速率,从而提高发泡珠粒的闭孔率,可达95%;

[0030] 2、DSC熔融曲线中存在熔融双峰的特征,且在选取合适的高温峰的热焓值的条件下,同时调节发泡粒子在管道中的温度,以控制聚烯烃的结晶行为,提高发泡聚烯烃树脂珠粒内部的泡孔稳定性,提高珠粒的闭孔率。综合考虑成型时的蒸汽压力,使得发泡粒子在模具内以获得一种发泡粒子间的相互熔结性能优异、弹性模量等机械性能优异、且具有柔软性的成型体;

[0031] 3、通过该制备方法得到的发泡聚烯烃珠粒具有优异的阻燃性能,可以达到离火自熄,在建筑领域,可以达到B1级的阻燃性能;

[0032] 4、由该发泡聚烯烃珠粒制备的发泡聚烯烃材料,闭孔率可达到95%,使得该发泡聚烯烃板材具有优异的隔音降噪性能,通过高闭孔率的珠粒和添加的助剂配合使用,可以有效的降低导热系数且可稳定在0.028W/(mK);

[0033] 5、该发泡聚烯烃材料同样是泡沫材料,而且是目前比较环保的新型材料,在众多的泡沫材料中,具有更好的性能优势,将该发泡聚烯烃材料应用于建筑楼板的保温隔声系统,具有聚烯烃材料的各项优势,保温性能强、弹性好、隔音减震效果好,同时具有优异的阻燃性能,用在楼地面隔音减震座浮筑地面具有极好的室内隔音效果;环保阻燃无污染,是很好的室内隔音材料;该发泡聚烯烃保温隔音板可用于各项隔音降噪、保温等建筑中,同时也可以应用于建筑内外墙保温和工业保温领域。在建筑楼板施工过程中,通过初步清理、铺设竖向隔声片、铺设聚烯烃发泡板材、铺设钢筋网片、浇筑混凝土保护层及混凝土的养护即可完成,同时该发泡聚烯烃板材施工现场的施工便利性要好于发泡聚苯乙烯、交联聚乙烯等其他建筑用隔声保温材料。

## 附图说明

[0034] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例。

[0035] 图1为一次发泡聚烯烃珠粒的DSC曲线图。

## 具体实施方式

[0036] 为了使本发明所要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0037] 发泡聚烯烃珠粒的制备方法,包括如下步骤:

[0038] 步骤一:将聚烯烃树脂及助剂加入到高速混合机中,搅拌混合均匀后,经过螺杆挤出机,混炼区温度为200-240℃,得到混炼均匀的聚烯烃树脂微粒;

[0039] 其中,所述助剂包括成核剂、抗氧剂、阻燃剂、增韧剂、石墨衍生物、多孔材料、结晶促进剂及其他助剂。

[0040] 具体的,所述成核剂为高岭土、滑石粉或硼酸锌;

- [0041] 所述增韧剂为TPE、POE或SBS中的一种或者多种；
- [0042] 所述石墨衍生物为天然鳞片石墨、合成石墨、石墨烯或可膨胀石墨中的一种；
- [0043] 所述多孔材料为活性炭、有机硅藻土或多孔二氧化硅中的一种；
- [0044] 所述结晶促进剂为透明剂3988系列、NX8000K系列或A-931系列中的一种；
- [0045] 所述其他助剂包括甘油和柠檬酸。
- [0046] 优选的，所述结晶促进剂为透明剂3988系列或NX8000K系列。
- [0047] 优选的，所述螺杆挤出机的混炼区温度为220-235℃。当螺杆挤出机为双螺杆挤出机时，加工的温度参数可适当的降低，以防止聚烯烃树脂在混炼过程中出现降解。
- [0048] 步骤二：采用超临界CO<sub>2</sub>作为发泡剂，将聚烯烃树脂微粒加入发泡釜内，同时加入水和分散剂，然后对反应釜加热加压，达到135-160℃的发泡温度和1.0-3.0MPa的发泡压力后，瞬间将微粒从反应釜内释放至大气中，得到密度为35-150g/L的一次发泡聚烯烃珠粒；
- [0049] 发泡聚烯烃珠粒的DSC曲线，其特征为以10℃每分钟的速率将珠粒从室温升温至180℃，曲线中存在一个低温吸热峰和一个高温吸热峰，其总热焓值为50-80J/g，优选为65-75J/g最佳，高温峰的热焓值为15-23J/g，优选为18-21J/g；此时，一次发泡后的聚烯烃珠粒的大分子链段，可以自由运动，在进行二次发泡时，聚烯烃珠粒更易“涨大”，形成低密度的珠粒。同时，此种珠粒在成型时，珠粒间的熔结性也较好。而较低的高温峰热焓值，珠粒的闭孔率会极大程度上降低，对材料的性能影响较大；与之相反的是，较高的高温峰热焓值，虽然珠粒的闭孔率会有所提高，但是此时珠粒的硬度较大，二次发泡时难以形成低密度的珠粒，同时成型时，珠粒间的熔结性也较差。
- [0050] 另外，发泡压力达到2.6-3.0MPa时，一次发泡珠粒密度可达到35-40g/L，但是发泡压力越高，珠粒的内部的孔结构易被破坏，降低了珠粒的闭孔率。因此，发泡压力控制在2.0-2.4MPa最佳，此时发泡密度为42-45g/L；
- [0051] 聚烯烃树脂微粒在釜压式发泡过程中，其温度由发泡温度突变为室温，环境温度差大，此环境不利于聚烯烃树脂的结晶，与此同时，溶入聚烯烃树脂微粒内部的二氧化碳，形成聚烯烃/CO<sub>2</sub>复合体系，由于温度的突然降低，该复合体的热力学状态趋势变大，内部CO<sub>2</sub>以较快的速度从聚烯烃树脂中析出，从而降低珠粒的闭孔率。而在配方中添加的结晶促进剂，可以在聚烯烃中提供更多的晶核，将有助于诱导聚烯烃分子链在较高温度下开始结晶，从而降低聚烯烃的结晶速率及提高聚烯烃中β晶的含量，最终提高聚烯烃球晶的稳定性，降低CO<sub>2</sub>“逸”出的速率，从而提高发泡珠粒的闭孔率；
- [0052] 同时，聚烯烃珠粒在发泡时，通过在出料管道上增加加热夹套，控制管道内的温度在60-120℃之间，以此来降低聚烯烃/CO<sub>2</sub>复合体的降温速率，低的降温速率能够使得聚烯烃在结晶时的结晶峰向高温方向移动且结晶峰会变窄，这能够让聚烯烃分子链存在充分的时间重排，从而提高其结晶度。优选的，管道控制温度为80-100℃最佳。
- [0053] 步骤三：将一次发泡聚烯烃珠粒注入载压罐中，并向罐中通入压缩空气，待载压完成后，将一次发泡聚烯烃珠粒注入发泡机内，采用水蒸气加热的方式进行发泡，发泡温度控制在60-115℃，得到密度10-34g/L的所述发泡聚烯烃珠粒。
- [0054] 优选的，所述发泡温度控制在70-80℃。
- [0055] 将步骤三中得到的所述发泡聚烯烃珠粒再次载压，模压成型后采用发泡板材切割机切割，即可得到所述发泡聚烯烃板材。

[0056] 为了保证成型体的板材具有较好的韧性,成型时,需要适当提高蒸汽的压力,以保证珠粒间的熔结性好,一般为2.4-3.2bar。

[0057] 所述发泡聚烯烃板材用于建筑楼板的保温隔声系统,所述保温隔声系统包括楼地面、竖向隔声片和混凝土保护层,所述发泡聚烯烃板材设置在楼地面的上侧。

[0058] 所述发泡聚烯烃板材之间采用胶带进行拼接,以防止混凝土振捣时水泥砂浆向下渗漏,破坏聚烯烃的保温隔声性能的整体性。

[0059] 根据上述具体实施方式,提出实施例1-6和对比例1-4,并对根据实施例1-6和对比例1-4制备出的发泡聚烯烃珠粒进行性能测试,具体制备参数和性能结果如表1所示:

[0060] 表1制备参数及性能测试表

[0061]

类别		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4
配 方	聚烯烃 树脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	成核剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	抗氧剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	阻燃剂	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4
	增韧剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	石墨衍 生物	3.5	3.5	3.5	3	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	多孔材 料	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5
	其他助 剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
结晶促 进剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	
参	总热焓	70.41	68.96	72.57	70.43	68.55	74.22	72.02	70.37	60.42	73.33

[0062]

数 指 标	值										
	高温峰 热焓值	19.22	19.38	19.98	19.48	18.41	20.69	20.61	19.89	15.39	20.03
	出料管 道内温 度	90	90	90	90	90	90	90	90	90	80
	一次发 泡密度	42	43	42	42	43	42	43	42	42	43
	二次密 度	14.1	13.4	13.8	14.2	13.6	14.8	13.2	13.9	14.1	14.0
	成型体 密度	15.2	14.7	15.0	15.3	14.9	15.3	14.4	14.9	15.0	15.0
	蒸汽压 力	2.2	2.3	2.4	2.2	2.3	2.4	2.2	2.3	2.4	2.4
	性 能 指 标	珠粒外 观	○	○	○	○	○	○	○	○	△
成型体 外观		○	△	○	○	○	○	○	○	○	○
成型体 柔韧性		○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
计权标 准化撞 击声压 级(dB)		58	59	57	60	59	60	58	60	60	57

[0063]

绝热性能	0.028	0.029	0.028	0.034	0.032	0.029	0.036	0.035	0.031	0.032
阻燃性能	B1	B1	B2	B1						

[0064] 其中,珠粒外观评价,采用肉眼观察发泡粒子成型体的表面,利用以下标准进行评价:

[0065] ○:熟化后的发泡粒子表面光滑,皱粒子比例不超过10%;

[0066] △:熟化后的发泡粒子表面较为光滑,皱粒子比例不超过40%;

[0067] ×:熟化后的发泡粒子皱粒子比例60%以上。

[0068] 成型评价,采用肉眼观察成型体的表面,利用以下标准进行评价:

[0069] ○:成型体表面珠粒饱满,熔结良好,收缩率正常;

[0070] △:成型体表面珠粒间存在少量空隙,熔结良好,收缩率稍大;

[0071] ×:成型体表面珠粒间空隙多,熔结一般,收缩严重;

[0072] 成型体柔韧性评价,直接将一定厚度的板材进行对折,观察板材是否折断:

[0073] ○:成型板材对折后,板材无断裂现象;

[0074] ×:成型板材对折后,板材出现断裂现象。

[0075] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

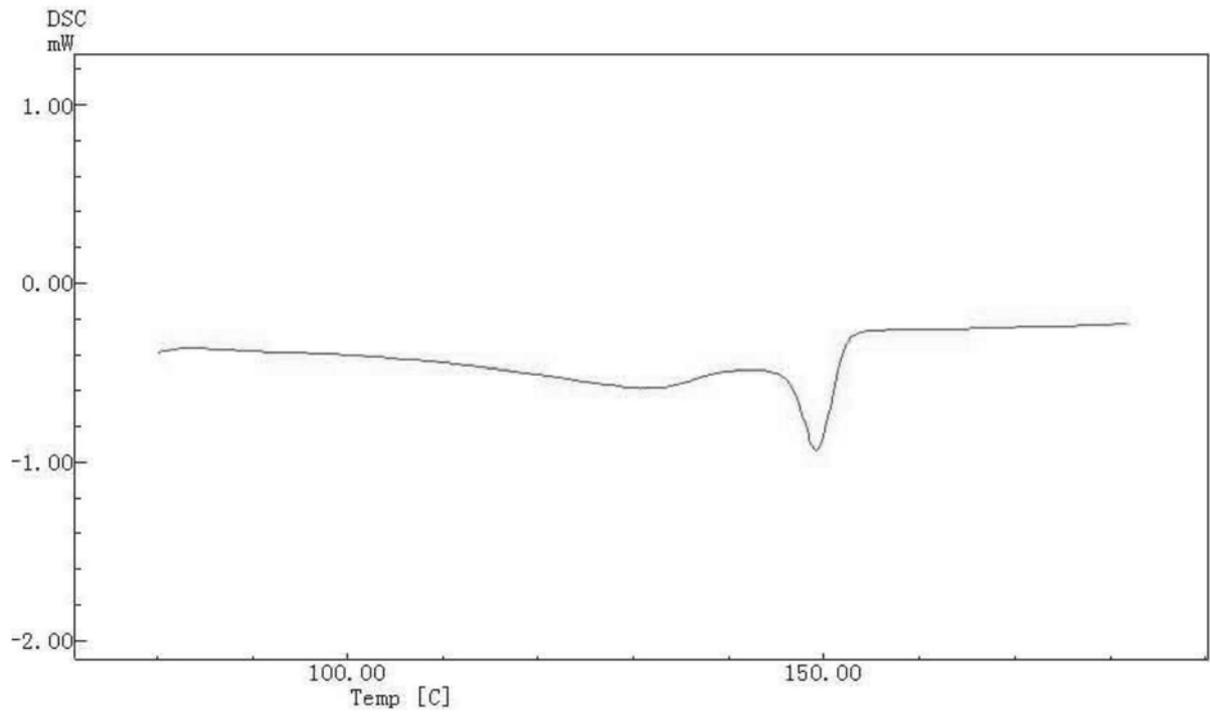


图1