



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105646930 B

(45)授权公告日 2018.10.26

(21)申请号 201610123572.8

C08L 75/04(2006.01)

(22)申请日 2016.03.04

C08K 3/34(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B29C 44/34(2006.01)

申请公布号 CN 105646930 A

B29C 44/42(2006.01)

(43)申请公布日 2016.06.08

(73)专利权人 郑州大学

地址 450001 河南省郑州市高新技术产业
开发区科学大道100号

(72)发明人 王心超 刘春太 张娜 王小峰

韩健 董斌斌 曹伟

(74)专利代理机构 郑州德勤知识产权代理有限
公司 41128

代理人 黄军委 白毅明

(56)对比文件

CN 202927028 U,2013.05.08,

CN 103608158 A,2014.02.26,

CN 101007437 A,2007.08.01,

Xin-chao WANG, et al..Study of

Microstructure and Properties of Thermal
Polyurethane Nanocomposite Foams.《JOURNAL
OF NETSHAP FORMING ENGINEERING》.2016,第8
卷(第1期),第43-49、78页.

审查员 张亨

(51)Int.Cl.

C08J 9/30(2006.01)

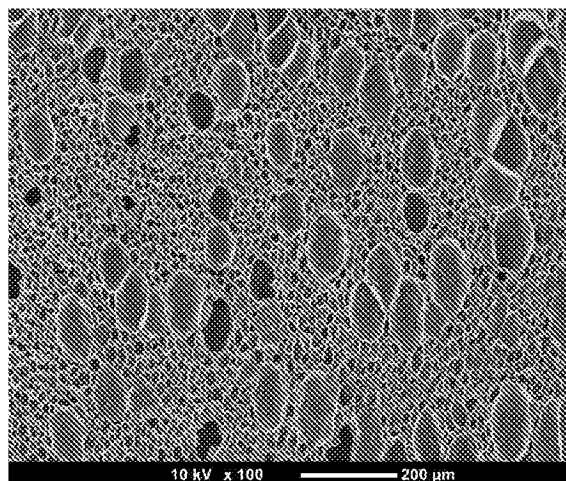
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料
及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料及其制备方法,包括以下步骤:首先将热塑性聚氨酯材料与黏土进行混合,经混炼造粒后得到混合颗粒;然后将所述混合颗粒进行热熔得到混合颗粒溶胶,并向所述混合颗粒溶胶中通入超临界发泡气体,经混炼形成混合气体溶胶;最后将所述混合气体溶胶注射到模压可控成型模具型腔中进行保压定型,冷却后开模制得黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料。本发明提供的黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料的制备方法环保无污染,制备过程耗时短,所得产品无化学残留、发泡倍数高,且具有较高的弹性强度和较好的缓震性能。



1. 一种黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将热塑性聚氨酯材料与黏土进行混炼造粒处理后得到混合颗粒;

(2) 将所述混合颗粒进行热熔处理得到混合颗粒溶胶,然后向所述混合颗粒溶胶中导入超临界发泡气体进行混炼,得到混合气体溶胶;

(3) 控制模压可控成型模具温度为 $20^{\circ}\text{C}\sim 135^{\circ}\text{C}$,然后向所述模压可控成型模具型腔中注入占所述混合气体溶胶质量 $30\%\sim 80\%$ 的混合气体溶胶,随着发泡过程连续调节所述模压可控成型模具型腔的体积,使得型腔内部压力维持在 $0.5\text{ MPa}\sim 5\text{ MPa}$ 的恒压,保压定型 $0.05\text{ min}\sim 0.5\text{ min}$,制得黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料,其中,模具型腔的体积调节范围为所述混合气体溶胶每次注射体积的 $2\sim 7$ 倍。

2. 根据权利要求1所述的黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述黏土为纳米级黏土,所述黏土质量与所述热塑性聚氨酯材料的质量比为 $(1\sim 3):20$ 。

3. 根据权利要求1所述的黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述超临界发泡气体为二氧化碳、氮气中的一种气体或两种气体任意比例组成的混合气体。

4. 根据权利要求3所述的黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述超临界发泡气体的气体压力为 $4\sim 23\text{ MPa}$;所述超临界发泡气体的导入速度为 $40\sim 80\text{ cc}/\text{s}$;所述超临界发泡气体的持续导入时间为 $0.5\text{ s}\sim 2\text{ s}$ 。

5. 一种由权利要求1~4任一项所述的黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料的制备方法制备的黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料,其特征在于,所述黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料的空隙率大于 80% ,密度大于等于 $0.2\text{ g}/\text{cm}^3$ 。

黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子发泡材料制备技术领域,具体的说,涉及了一种黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 近几年,多孔纳米复合材料的研究及其潜在应用,越来越得到人们的重视,多孔纳米复合材料,它是指在聚合物基体中引入了纳米级的异相界面,通过发泡技术得到多孔纳米复合材料,其中的纳米级的异相界面可以显著地降低发泡时的成核势垒,并使得获得的泡孔密度高、泡孔直径分布均匀且泡孔直径达到微米级别或纳米级别。

[0003] 其中,热塑性聚氨酯多孔纳米复合材料是一种新型的高分子纳米复合材料,由于其机械强度高能广泛采用注射、压延及溶解成溶液型树脂等成型方式,具有耐磨性优异、耐臭氧性极好、硬度大、强度高、弹性好、耐低温、有良好的耐油、耐化学药品和耐环境性能,广泛应用于航空航天、轿车内饰、体育用品和医疗器械等领域。

[0004] 目前,制备热塑性聚氨酯多孔纳米复合材料多采用化学发泡技术,制备过程中,因在化学反应过程中会产生大量反应产物并滞留在制品内部,加速了制品老化速度,降低使用寿命;同时,化学反应生成的气体在发泡完成后会释放到大气中,对环境造成污染;另一方面,反应发泡的生产效率较低,制备工艺复杂且一般需要数小时。此外,作为基体的热塑性聚氨酯材料对压力的敏感度较高,发泡过程会出现因压力不均致使产品不同位置膨胀、收缩不均出现产品精度低,甚至导致产品破裂等现象,增加了热塑性聚氨酯多孔纳米复合材料的制造成本,制约了该材料的推广应用。

发明内容

[0005] 由鉴于此,本发明确有必要提供一种掺杂了纳米黏土成分作为纳米级的异相界面的热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料的制备方法。

[0006] 为了实现上述目的,本发明所采用的技术方案是:一种黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1)将热塑性聚氨酯材料与黏土进行混炼造粒处理后得到混合颗粒;

[0008] (2)将所述混合颗粒进行热熔处理得到混合颗粒溶胶;然后向所述混合颗粒溶胶中导入超临界发泡气体,经混炼得到混合气体溶胶;

[0009] (3)控制模压可控成型模具温度为 $20^{\circ}\text{C}\sim 135^{\circ}\text{C}$,然后向所述模压可控成型模具型腔中注射入占所述混合气体溶胶质量 $30\%\sim 80\%$ 的混合气体溶胶,随着发泡过程连续调节所述模压可控成型模具型腔的体积,使得型腔内部压力维持在 $0.5\text{ MPa}\sim 5\text{ MPa}$ 的恒压,保压定型 $0.05\text{ min}\sim 0.5\text{ min}$,制得黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料。其中,模具型腔的体积调节范围为所述混合气体溶胶每次注射体积的 $2\sim 7$ 倍,结合模具型腔内部压力维持在 $0.5\text{ MPa}\sim 5\text{ MPa}$ 的恒压,使得制得的黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料生长定型受压力波动影响较小,保证了其受压均匀性和产品尺寸的精度。

[0010] 基于上述,步骤一中所述黏土为纳米级黏土,所述黏土质量与所述热塑性聚氨酯材料的质量比为(1~3):20。

[0011] 基于上述,步骤二中所述超临界发泡气体为二氧化碳、氮气中的一种气体或两种气体任意比例组成的混合气体。

[0012] 基于上述,步骤二中所述超临界发泡气体的气体压力为4~23MPa;所述超临界发泡气体的导入速度为40~80ccm/s;所述超临界发泡气体的持续导入时间为0.5s~2s。

[0013] 本发明还提供一种由上述制备方法获得的黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料,所述黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料的空隙率大于80%,密度大于等于0.2g/cm³。

[0014] 具体地,所述模压可控成型模具包括:型腔内部压力检测与调节系统、精确调节模腔体积的开/合模动作系统、协调型腔内部压力和型腔体积的微处理系统、温控系统、快速泄压系统。其控制所述模压可控成型模具型腔内部压力为恒定值步骤包括:当所述模压可控成型模具通过所述精确调节型腔体积的开/合模动作系统进行调节型腔体积时,所述型腔内部压力检测与调节系统检测到因型腔体积变化引起的压力变化信号,并将该信号传送至所述协调型腔内部压力和型腔积的微处理系统,所述信号经处理后,启动压力调节系统对型腔内部进行增压或减压,从而制备出泡孔直径达到微米级或纳米级尺寸的黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料。

[0015] 本发明提供的黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料的制备方法的原理为:在热塑性聚氨酯混合颗粒热熔成型过程中,将超临界发泡气体注入到混合颗粒溶胶中进行混炼形成混合气体溶胶;然后将所述混合气体溶胶导入到模具型腔或口模中,使所述混合气体溶胶产生巨大的压力降,从而使其内部析出形成大量的气泡核;在随后的冷却成型过程中,所述混合气体溶胶内部的气泡核不断长大成型,最终获得黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料。

[0016] 同时,在制备黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料过程中,通过利用所述模压可控成型模具对所述黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料进行定型和保压,使得整个制备过程中的模腔内部压力恒定,解决了由于黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料对压力的敏感度较高出现的产品不同位置膨胀、收缩不均产生的产品精度低,甚至导致产品破裂等现象,确保了制备产品尺寸的精度。制得的黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料经ISO845表观密度测试标准测试表明其具有较高的发泡倍率;所述黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料经ISO844压缩强度测试标准测试表明其具有较高的弹性强度和较好的缓震性能。

[0017] 本发明相对现有技术具有突出的实质性特点和显著的进步,具体的说,本发明通过利用微孔发泡技术来制备黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料,制备过程采用超临界发泡气体作为发泡剂,无需使用化学发泡剂,制备过程环保无污染且发泡倍数高、制备过程耗时短。进一步讲,在制备过程中,通过利用模压可控成型模具对黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料进行定型和保压,使得整个制备过程中的模腔内部压力恒定,保证了所述黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料生长定型受压均匀性,进而确保了制备产品尺寸的精度。

附图说明

[0018] 图1为实施例1所述的制备方法制得的产品内部泡孔形态扫描电镜 (SEM) 图。

[0019] 图2为实施例2所述的制备方法制得的产品内部泡孔形态扫描电镜 (SEM) 图。

具体实施方式

[0020] 下面通过具体实施方式,对本发明的技术方案做进一步的详细描述。

[0021] 表征方法如下:按照ISO845标准测试得到黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料的表观密度,可以计算得到黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料的发泡倍率,具体计算公式为:

[0022] $R_{ex} = \rho_{polymer} / \rho_{foam}$,

[0023] 其中, R_{ex} 代表发泡倍率,

[0024] $\rho_{polymer}$ 代表未发泡聚合物的密度,

[0025] ρ_{foam} 代表黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料的表观密度。

[0026] 将黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料经液氮淬断,断面喷金,采用扫描电镜 (SEM) 考察发泡材料内部的泡孔结构,测量泡孔尺寸并计算出泡孔密度,具体计算公式为:

[0027] $N = (n/A)^{3/2} \times R_{ex}$

[0028] 其中, N 代表泡孔密度,单位为个/ cm^3 ,

[0029] n 代表扫描电镜照片上的泡孔数,

[0030] A 代表扫描照片的实际面积,单位为 cm^2 ,

[0031] 按照ISO844标准测得黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料的压缩强度。

[0032] 实施例1

[0033] 本实施例提供一种黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料的制备方法,具体步骤包括:

[0034] (1) 向1000g热塑性聚氨酯材料中加入其重量50g的黏土进行混合,经双螺杆挤出机混炼造粒后得到混合颗粒。

[0035] (2) 采用注塑机对所述混合颗粒进行热熔处理得到混合颗粒溶胶,控制所述注塑机的料筒从料斗一侧至喷嘴位置的温度以 $160^{\circ}C \sim 220^{\circ}C$ 的升温排布趋势逐渐升高;然后以 $40cm/s$ 的气体导入速度持续向所述混合颗粒溶胶中导入气体压力为 $4MPa$ 的二氧化碳超临界发泡气体,持续时间为 $2s$,经注塑机混炼得到混合气体溶胶。

[0036] (3) 采用模压可控成型模具对所述混合气体溶胶进行成型;控制所述模压可控成型模具的温度为 $20^{\circ}C$,控制注射到所述模压可控成型模具型腔中的混合气体溶胶质量为所述混合气体溶胶总质量的 30% ,并随着发泡过程调节所述模压可控成型模具型腔体积使得模具型腔保持 $5MPa$ 的恒压,保压定型 $0.05min$ 冷却后开模即得黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料。其中,模具型腔的体积调节范围为所述混合气体溶胶每次注射体积的 2 倍。

[0037] 如图1所示,本实施例制备的黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料,泡孔均匀分布在黏土/热塑性聚氨酯基体中,利用上述表征方法测得产品发泡倍数为 2 ,泡孔密度为 6.1×10^9 个/ cm^3 ,空隙率为 85% ,密度为 $0.2g/cm^3$,经第一个压缩循环后材料的压缩强度为

0.356MPa,经第一百个压缩循环后材料的压缩强度为0.296MPa。

[0038] 实施例2

[0039] 本实施例提供一种黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料的制备方法,具体步骤包括:

[0040] (1)向1000g热塑性聚氨酯材料中加入其重量100g的黏土进行混合,经双螺杆挤出机混炼造粒后得到混合颗粒。

[0041] (2)采用注塑机对所述混合颗粒进行热熔处理得到混合颗粒溶胶,控制所述注塑机的料筒从料斗一侧至喷嘴位置的温度以160℃~220℃的升温排布趋势逐渐升高;然后以80cm/s的气体导入速度持续向所述混合颗粒溶胶中导入气体压力为15MPa的氮气超临界发泡气体,持续时间为1s,经注塑机混炼得到混合气体溶胶。

[0042] (3)采用模压可控成型模具对所述混合气体溶胶进行成型;控制所述模压可控成型模具的温度为90℃,控制注射到所述模压可控成型模具型腔中的混合气体溶胶质量为所述混合气体溶胶总质量的50%,并随着发泡过程调节所述模压可控成型模具型腔体积使得模具型腔保持0.5MPa的恒压,保压定型0.5min冷却后开模即得黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料。其中,模具型腔的体积调节范围为所述混合气体溶胶每次注射体积的5倍。

[0043] 如图2所示,本实施例制备的黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料,泡孔均匀分布在黏土/热塑性聚氨酯基体中,利用上述表征方法测得产品发泡倍数为5,泡孔密度为 5.5×10^9 个/cm³,空隙率为83%,密度为0.3g/cm³,经第一个压缩循环后材料的压缩强度为0.395MPa,经第一百个压缩循环后材料的压缩强度为0.301MPa。

[0044] 实施例3

[0045] 本实施例提供一种黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料的制备方法,具体步骤包括:

[0046] (1)向1000g热塑性聚氨酯材料中加入其重量150g的黏土进行混合,经双螺杆挤出机混炼造粒后得到混合颗粒。

[0047] (2)采用注塑机对所述混合颗粒进行热熔处理得到混合颗粒溶胶,控制所述注塑机的料筒从料斗一侧至喷嘴位置的温度以160℃~210℃的升温排布趋势逐渐升高;然后以50cm/s的气体导入速度持续向所述混合颗粒溶胶中导入气体压力为23MPa的氮气超临界发泡气体,持续时间为0.5s,经注塑机混炼得到混合气体溶胶。

[0048] (3)采用模压可控成型模具对所述混合气体溶胶进行成型;控制所述模压可控成型模具的温度为135℃,控制注射到所述模压可控成型模具型腔中的混合气体溶胶质量为所述混合气体溶胶总质量的80%,随着发泡过程调节所述模压可控成型模具型腔体积使得模具型腔保持3MPa的恒压,保压定型0.1min冷却后开模即得黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料。其中,模具型腔的体积调节范围为所述混合气体溶胶每次注射体积的7倍。

[0049] 本实施例制备的黏土/热塑性聚氨酯微孔发泡纳米复合材料利用上述表征方法测得产品发泡倍数为7,泡孔密度为 5.3×10^9 个/cm³,空隙率为80%,密度为0.35g/cm³,经第一个压缩循环后材料的压缩强度为0.401MPa,经第一百个压缩循环后材料的压缩强度为0.298MPa。

[0050] 最后应当说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对其限制;尽

管参照较佳实施例对本发明进行了详细的说明,所属领域的普通技术人员应当理解:依然可以对本发明的具体实施方式进行修改或者对部分技术特征进行等同替换;而不脱离本发明技术方案的精神,其均应涵盖在本发明请求保护的技术方案范围当中。

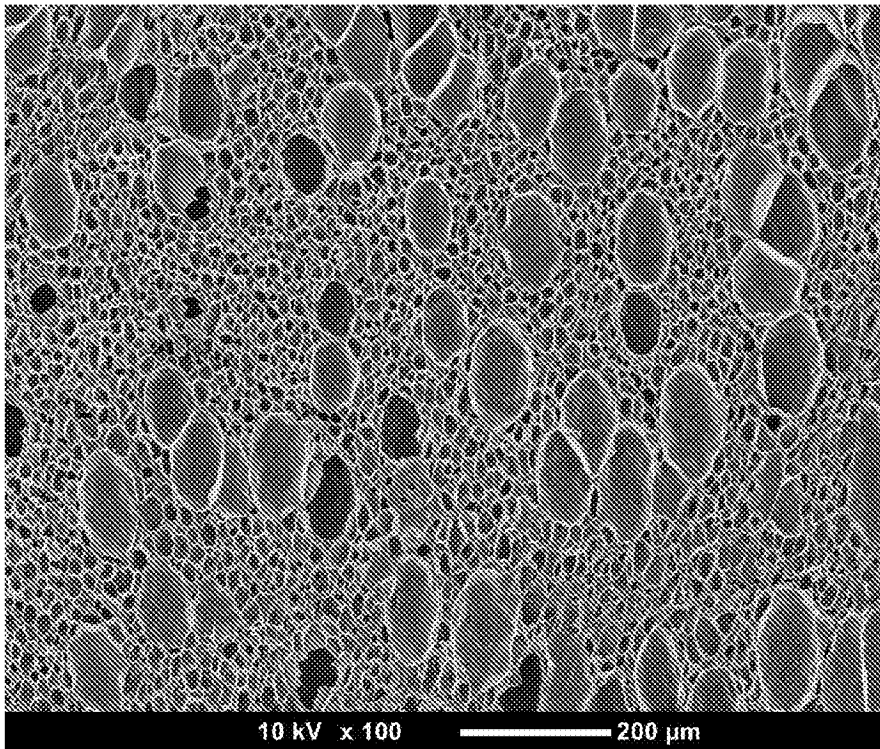


图1

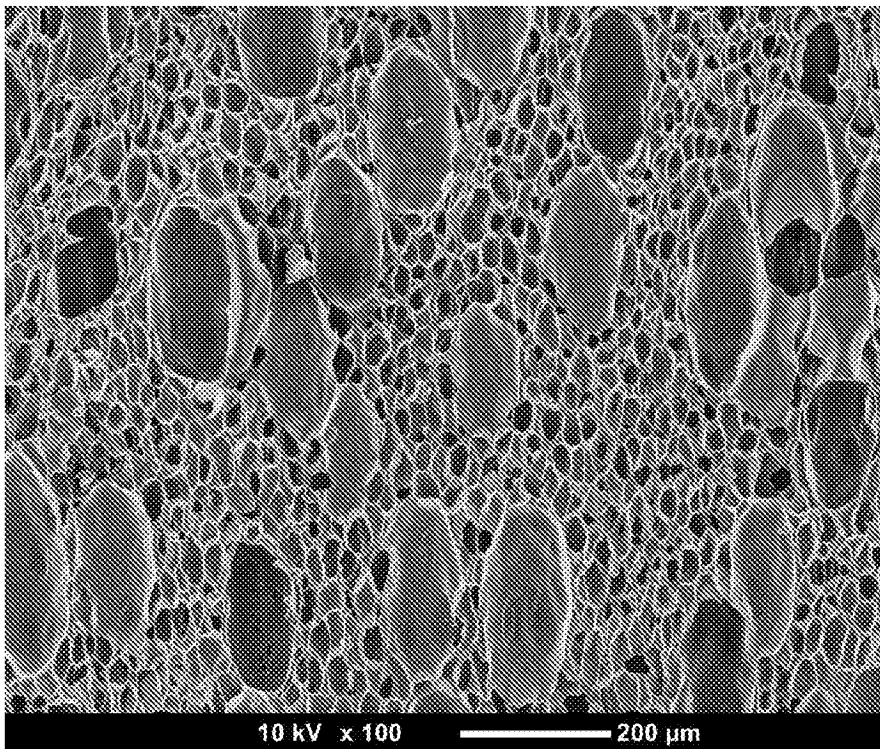


图2