

T/CIPR

团 体 标 准

T/CIPR 063-2022

PBAT 发泡体

PBAT foaming body

2022-06-11 发布

2022-07-11 实施

南安市知识产权协会 发布



中维司

ZHONGWEISI

技术转移和标准化中心

全国团体标准信息平台

声 明

本文件由提出单位负责对标准具体技术内容进行解释。

本文件由北京中维司知识产权管理中心负责编写，版权归属编写单位。除非有其他规定，否则未经许可，此发行物及其章节不得以其他形式或任何其他手段进行复制、再版或使用，包括电子版，影印件，或发布在互联网。使用许可需向编写单位获取。

联系方式：189 6555 6212

部 门：标准质量部

地 址：北京市丰台区榆树庄1号(国家数字出版基地文化创意及科技产业办公区)D09-013

目 录

前 言	1
引 言	2
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 术语和定义	3
3.1	4
聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯 Polyadipic acid / butyl terephthalate	4
3.2	4
成核剂 nucleator	4
3.3	4
扩链剂 chain extender	4
3.4	4
发泡剂 aerating powder	4
3.5	5
架桥剂 Bridge agent	5
3.6	5
活性剂 active agent	5
3.7	5
氧化锌 nihil album	5
4 技术要求	5
4.1 生物降解	5
4.2 扩链剂	6
4.3 氧化锌	8
4.4 活性剂	8
4.5 发泡剂	9
5 方法步骤	9
附录 A	11
技术方法	11
附录 B	13
技术效益	13

前 言

本文件按照 GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由福建凯基高分子材料股份有限公司提出。

本文件由南安市知识产权协会归口。

本文件起草单位：福建凯基高分子材料股份有限公司、泉州彬琪能源科技有限公司、泉州闽高环保科技有限公司、晋江森溢新材料科技有限公司、厦门靖龙贸易有限公司。

本文件主要起草人：张文俊、于宏亮、张文显、王经逸、李百进。

本文件首次发布。

归口单位联系信息如下：

单位：南安市知识产权协会

电话：153 922 63488

地址：国家大学科技园福建分园南安市霞美镇创新路创新大厦6楼

邮编：362302

引 言

乙烯醋酸乙酯共聚物 (简称 EVA), 是将 EVA 原材料予以均匀混合, 经过密炼机组高压密炼造粒制得发泡母粒, 通过管道射出到模具, 继而在模外发泡得到的产品和融炼出片通过平板硫化机上硫化得到制品, 公知的一般乙烯与醋酸乙酯共聚物 (EVA) 发泡体材料在绝大多数鞋材尤其是运动鞋的中底或鞋垫、体育用品辅材、箱包材料等工业生产中有着广泛的应用, 这得益于它们的具有很好的可塑性、弹性、可加工性, 发泡后材料密度小、力学性能好等优点。

一般 EVA 存在不降解, 对土壤环境不利, 对石油依赖等缺点, 对后续的环境, 农业生产, 生活有很大的不利影响, 因此期待着一种环保可降解, 发泡性能和力学性能优, 发泡倍率高, 气泡均匀, 质量轻, 耐热性好, 拉伸性能良好, 抗冲击性能优, 应性好, 具有更广阔的耐高温变形性能, 可以对环境友好的发泡体。

本技术提供一种可生物降解, 耐热性好的一种 PBAT (聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯) 发泡体。

PBAT 发泡体

1 范围

本文件规定了 PBAT 发泡体技术规范，包含术语和定义、技术要求、技术指标、一般要求，并描述了技术方法和技术效益。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 41010-2021 生物降解塑料与制品降解性能及标识要求

GB/T 20197-2006 降解塑料的定义、分类、标识和降解性能要求

HG/T 4229-2011 聚氨酯扩链剂 HER

HG/T 4228-2011 聚氨酯扩链剂 HQEE

HG/T 4230-2011 聚氨酯扩链剂 MCDEA

GB/T 33091-2016 聚氨酯筛板

T/CSTM 00508—2021 扩链剂 苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物

HG/T 2097-2017 发泡剂 偶氮二甲酰胺（ADC）

GB/T 26388-2011 表面活性剂中二噁烷残留量的测定 气相色谱法

GB/T 4372.6-2014 直接法氧化锌化学分析方法 第 6 部分：金属锌的检验

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯 **Polyadipic acid / butyl terephthalate**

兼具 PBA 和 PBT 的特性，既有较好的延展性和断裂伸长率，也有较好的耐热性和冲击性能；此外，还具有优良的生物降解性，是生物降解塑料研究中非常受欢迎和市场应用最好降解材料之一。

3.2

成核剂 **nucleator**

适用于聚乙烯、聚丙烯等不完全结晶塑料，通过改变树脂的结晶行为，加快结晶速率、增加结晶密度和促使晶粒尺寸微细化，达到缩短成型周期、提高制品透明性、表面光泽、抗拉强度、刚性、热变形温度、抗冲击性、抗蠕变性等物理机械性能的新功能助剂。

3.3

扩链剂 **chain extender**

又称链增长剂，是能与线型聚合物链上的官能团反应而使分子链扩展、分子量增大的物质。常用于提高聚氨酯、聚酯等产品的力学性能和工艺性能。

3.4

发泡剂 **aerating powder**

发泡剂是使对象物质成孔的物质，它可分为化学发泡剂和物理发泡剂和表面活性剂三大类。化学发泡剂是经加热分解后能释放出二氧化碳和氮气等气体，并在聚合物组成中形成细孔的化合物；物理发泡剂就是泡沫细孔是通过某一种物质的物理形态的变化，即通过压缩气体的膨胀、液体的挥发或固体的溶解而形成的化合物。发泡剂均具有较高的表面活性，能有效降低液体的表面张力，并在液膜表面双电子层排列而包围空气，形成气泡，再由单个气泡组成泡沫。

3.5

架桥剂 **Bridge agent**

架桥剂学名：封闭型水性固化剂（非离子型交联剂）别名：架桥剂、固化剂、交联剂、固色剂、接着剂、增进剂、补强剂、牢度提升剂。主成分：封闭多异氰酸酯。该系列固化剂常温下可与水性树脂（水性聚氨酯、水性丙烯酸酯、氟乳液、有机硅乳液等）长期稳定共存，热处理时该固化剂释放出的异氰酸酯（-NCO）基团与水性树脂分子链上羟基、羧基、氨基等基团反应形成交联结构，可显著改善水性树脂性能。

3.6

活性剂 **active agent**

能增加有机促进剂的活性，使之充分发挥效能，从而减少促进剂用量或缩短硫化时间的物质。

3.7

氧化锌 **nihil album**

氧化锌是一种无机物，化学式为 ZnO ，是锌的一种氧化物。难溶于水，可溶于酸和强碱。氧化锌是一种常用的化学添加剂，广泛地应用于塑料、硅酸盐制品、合成橡胶、润滑油、油漆涂料、药膏、粘合剂、食品、电池、阻燃剂等产品的制作中。氧化锌的能带隙和激子束缚能较大，透明度高，有优异的常温发光性能，在半导体领域的液晶显示器、薄膜晶体管、发光二极管等产品中均有应用。

4 技术要求

4.1 生物降解

4.1.1 生物降解性能要符合：“GB/T 41010-2021 生物降解塑料与制品降解性能及标识要求”。

4.1.2 光降解应符合：“GB/T 20197-2006 降解塑料的定义、分类、标识和降解性能要求”。见图 1

暴露方式	光降解塑料性能变化的评价			试验方法
	拉伸断裂伸长率保留率(纵/横)/(%)	且重均相对分子质量下降率/(%)	且光降解后重均相对分子质量<10 000的分子百分含量/(%)	
自然曝晒	≤5	≥80	≥20	见 6.3
或氙灯人工加速老化箱内曝晒	≤5	≥70	≥10	见 6.3

图 1

4.1.3 降解标注应符合：“GB/T 20197-2006 降解塑料的定义、分类、标识和降解性能要求-4.2 标示”。见图 2

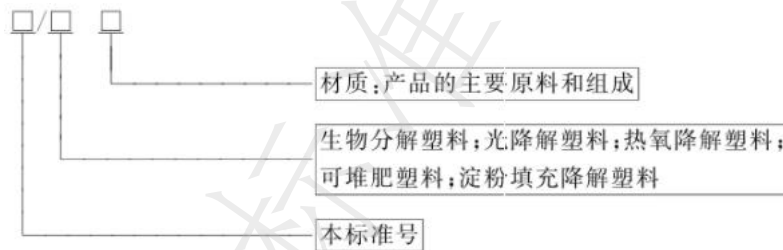


图 2

4.1.4 有机成分(挥发性固体)含量按 GB/T9345.1--2008 中方法 A 进行测试,测试温度为 650°C。

4.1.5 降解环境条件主要有淡水环境、堆肥化、土壤、海洋环境、污泥厌氧消化、高固态厌氧消化等环境。有关降解性能的标识,应按照降解环境条件进行标识,并按“GB/T 41010-2021 生物降解塑料与制品降解性能及标识要求”相应的检验方法。

4.2 扩链剂

4.2.1 符合：“HG/T 4229-2011 聚氨酯扩链剂 HER”技术要求,见表

项目	指标
外观	白色粉末
初熔点/°C	83.0
水分/%	0.10
纯度 ^a (GC)/%	98
羟值/(mgKOH/g)	555±5

表 2

4.2.2 符合：“HG/T 4228-2011 聚氨酯扩链剂 HQEE”技术要求，见表 2

项目	指标
外观	白色粉末
初熔点/°C	98.0
水分/%	0.10
纯度 ^a (GC)/%	98
羟值/(mgKOH/g)	555±5

表 3

4.2.3 符合：“TCSTM 00508—2021 扩链剂 苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物”技术要求，见表 4

项目	指标
外观	白色粉末
加热减量/%	2.0
重均分子量 M_w	6500~7200
环氧当量/(g/mol)	270~330
10%热失重温度/°C	280
红外光谱定性分析	与红外光谱图匹配

表 4

4.3 氧化锌

4.3.1 氧化锌应符合：“GB/T 4372.6-2014 直接法氧化锌化学分析方法 第6部分：金属锌的检验”要求。

4.3.2 试样

4.3.2.1 称取 10.0g 试样。

4.3.2.2 将试样置于干燥的玻璃皿中，加入 0.10g 蒽醌(3.1)用玻璃棒搅拌均匀。加入 13mL~15 mL 氢氧化钠溶液(3.2)，立即用玻璃棒调成糊状，置于水浴上加热 2min。

4.3.3 判定

4.3.3.1 如没有可辨认的红色斑点存在，则判为无金属锌存在。

4.3.3.2 如有可辨认的红色斑点时，立即数清表层的斑点数，斑点总数大于或等于 50 个斑点时应判为有金属锌存在，少于 50 个斑点仍判为无金属锌存在。

4.4 活性剂

4.4.1 色谱应符合：“发泡 GB/T 26388-2011 表面活性剂中二噁烷残留量的测定 气相色谱法”要求。

4.4.2 色谱条件的选择取决于所用的仪器，可对下面所给出的条件进行一定的变更，以便为测定混合物提供合适的分离条件。

下面的条件适用于气相色谱：

--火焰离子化(GC/FID)毛细管柱分离；

--进样口温度 200℃；

--色谱柱：50mx0.53mm(id)熔融硅毛细管柱(膜厚度：5.0um)，用 5%苯基硅酮和 95%甲基硅酮作固定相或相当者；

--柱设置如下：

- 1)初始温度 60℃保持 3min;
- 2)初始升温速率为 4℃/min 到中间温度 80℃;
- 3)最后升温速率为 30℃/min 到最终温度 300℃;
- 4)保持最终温度 5min;

--载气: N₂ 或 He, 流速 10mL/min;

--检测器温度 325℃;

--顶空进样条件应按仪器供应商推荐进行优化, 试样在 70℃下平衡 30min;

--进样时间 1min, 进样 1mL。

4.5 发泡剂

4.5.1 发泡剂为偶氮二甲酰胺、碳酸氢钠中的一种或者按比例混合而成。

4.5.2 二甲酰胺应符合: “HG/T 2097-2017 发泡剂 偶氮二甲酰胺(ADC)” 要求。

5 方法步骤

5.1 本技术提供的一种 PBAT(聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯)发泡体包括 PBAT (聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯)、成核剂、扩链剂, 发泡剂、架桥剂、活性剂和氧化锌。

成核剂为二氧化钛、碳酸钙、高岭土、滑石粉中的一种或多种混合;

扩链剂为热塑性工程塑料的反应基团(羟基、羧基、氨基、硫醚基)发生链接反应, 在合成、加工、重复加工和回收过程中重新偶合降解的分子链, 提高重均分子量, 从而提高材料的性能;

发泡剂为偶氮二甲酰胺、4, 4'-氧代双苯磺酰肼、对甲苯磺酰肼、碳酸氢钠、微球发泡剂中的一种或多种混合, 优选 4, 4'-氧代双苯磺酰肼;

架桥剂选自过氧化二异丙苯 (DCP) 二、硫磺和双叔丁基过氧化物二异丙基苯中的一种或多种混合，优选双叔丁基过氧化物二异丙基苯；

活性剂选自硬脂酸、硬脂酸钙和硬脂酸锌中的一种或多种混合，优选硬脂酸；

氧化锌选自活性氧化锌目数 1000--3000 目、碳酸锌中的一种或多种混合，优选氧化锌；

PBAT（聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯）、成核剂、扩链接、发泡剂、架桥剂、活性剂和氧化锌的质量比为 30-100，5-40，0.1-5，1-15，0.2-1.25，0.5-2，1-2.5，优选 30-90，5-35，0.1-4，1-12，0.2-10，0.5-1.5，1-2，更优选 20-80，5-30，0.1-3，5-10，0.2-0.8，0.5-1，1-1.5。

本技术提供的制备发泡体的方法，包括如下步骤：将前述各组分进行混合后塑炼造粒或出片备用，硫化成型，得到发泡体。

该方法硫化步骤中，温度为 165-210℃，优选 175-189℃，更优选 180℃，时间为 3-45min，优选 5-30min，更优选 7min。

另外，为了使各组分混合得更加均匀，制备发泡体的方法，如下步骤：将材料 PBAT（聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯），成核剂、扩链剂、发泡剂、架桥剂、活性剂和氧化锌一起下密炼机中继续混炼，密炼机温度 110-150℃，密炼时间 10-20min 倒出，上双滚轮开炼，温度 90-110℃翻滚 5-10 min，打三角包 3-5 次，造粒或压成片料备用，165℃-210℃时间为 5-25 min，在硫化机或通过管道射出到模具内，继而在模外发泡制得发泡体。

附录 A
(规范性附录)
技术方法

方法一：

将 10-90 重量份的商品名为 PBAT(聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯)、20-30 重量份的商品名成核剂粒径为 500-5000 目粉体投入密炼机中混炼，同时将 0.2-0.8%重量份的商品扩链剂(ADR)、3-20%重量份的商品名为 4, 4'-氧代双苯磺酰肼发泡剂(OBSH)、0.7-1%重量份的双叔丁基过氧化物二异丙基苯(BIPB)、0.6-0.8%重量份的活性剂硬脂酸和 1.2-1.5%重量份的活性氧化锌投入密炼机中混炼，混炼过程中，混炼温度为 100-150℃，混炼时间为 10-18min；开炼机温度 90-110℃开炼打三角包 3-5 次，开练完毕后将所有原料于 90℃ -110℃在开炼机进行排料，束薄，然后出片降温后，备用；

通过平板硫化机，设硫化温度为 165-195℃，在模具中硫化时间为 7-30 min，打开模具后在模外瞬间发泡得到本技术的各种倍率的 PBAT(聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯)发泡体。

方法二：

将 65-85 重量份的商品名为 PBAT(聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯)、10-25 重量份的商品名成核剂粒径为 500-2000 目的粉体、投入密炼机中混炼，同时将 0.2-1.0%重量份的商品扩链剂(ADR)、2-10%重量份的商品名为 AC6000 的发泡剂偶氮二甲酰胺、0.6-0.9%重量份的双叔丁基过氧化物二异丙基苯(BIPB)、0.6-1.0%重量份的活性剂硬脂酸和 1-2%重量份的活性氧化锌投入密炼机中混炼，混炼过程中，混炼温度为 100-150℃，混炼时间为 7-20 min；开炼机温度 90-110℃开炼打三角包 3-4 次，开练完毕后将所有原料于 90℃ -110℃在开炼机进行排料，束薄，然后造粒干燥后，备用；

通过射出机注入模具硫化，硫化温度为 180℃ -200℃，时间为 12min，硫化后于模外发泡，得到本技术的各种形体 PBAT(聚己二酸 / 对苯二甲酸丁二酯)发泡体。

方法三：

将 95-85 重量份的商品名为 PBAT（聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯）、15-35 重量份的商品名成核剂粒径为 500-4000 目的粉体、投入密炼机中混炼，同时将 0.5-1.2%重量份的商品扩链剂（ADR）、5-16% 重量份的商品名为 AC3000 的发泡剂偶氮二甲酰胺、0.5-1.3%重量份的双叔丁基过氧化物二异丙基苯（BIPB）、0.8-1.5%重量份的活性剂硬脂酸和 1-2.5%重量份的活性氧化锌投入密炼机中混炼，混炼过程中，混炼温度为 100-145℃，混炼时间为 7-15 min；开炼机温度 90-110℃开炼打三角包 2-6 次，开练完毕后将所有原料于 90℃ -110℃在开炼机进行排料，然后拉条或出片干燥后，备用；

通过在平板硫化机上 165℃~210℃预硫化 2-10 min，后出模转移到烘烤箱 165℃~210℃常压硫化 10-30 min 得到 PBAT（聚己二酸 / 对苯二甲酸丁二酯）发泡体。

本技术提供的一种 PBAT（聚己二酸 / 对苯二甲酸丁二酯）发泡体不仅具有较轻重量的性能，还具有较佳的耐热性能，由其制成的发泡制品耐热性好，可适用于用作耐热性能要求较高的发泡制品。

附录 B (规范性附录)

技术效益

本技术提供的发泡体用于制备鞋材，拖鞋，箱包，车船材料，飞机材料，航天材料，家具材料，卫生医用材料，漂浮材料，填充材料，建筑装饰材料，泡沫轮胎，泡沫管材，保温材料，隔热材料，隔音材料，广告材料，户外用品，包装材料，服装材料，饰品材料，帽子材料，减震材料，儿童玩具，器乐辅助用品，生活日用品，各种体育用品辅材等制品，在发泡体为底的鞋底中亦具有广泛应用，其中鞋底为鞋中底或鞋大底，拖鞋。

本技术提供的一种 PBAT（聚己二酸 / 对苯二甲酸丁二酯）发泡体，不仅具有绿色环保，较轻重量的性能，发泡性能和力学性能优，发泡倍率高，气泡均匀，耐热性好，耐久性能好，拉伸性能良好，抗冲击性能优，还有很好的生物降解性，由其制品重量轻，可适用性能要求较高的制品。

本技术采用 PBAT（聚己二酸 / 对苯二甲酸丁二酯）为主体胶料，经混炼、造粒、射出硫化发泡制成。该 PBAT（聚己二酸 / 对苯二甲酸丁二酯）发泡体的比重轻，性能优，具有很好的耐热性和冲击性能。以该发泡体制备的鞋中底、质量轻、耐久性能佳，在竞技类和休闲类的鞋中底，鞋面成型件，拖鞋，鞋垫等，具有重要的环保应用价值，本发明涉及发泡体适用于各种鞋材，箱包，车船材料，飞机材料，航天材料，家具材料，卫生医用材料，漂浮材料，填充材料，建筑装饰材料，泡沫管材，保温材料，隔热材料，隔音材料，广告材料，户外用品，包装材料，服装材料，减震材料，儿童玩具，生活日用品，各种体育用品辅材等的应用。