

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.03.026

注塑微发泡制品表面质量和发泡形貌的研究进展*

胡瑞生^{1,2}, 王毅^{1,2}, 张翔², 蒋团辉², 龚维^{1,2}, 何力^{1,2}

(1. 贵州大学材料与冶金工程学院, 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要: 综述了近几年来国内外注塑微发泡制品研究进展。重点阐述了反压压力、模具温度、注塑工艺、无机填料和聚合物共混对注塑微发泡制品表面质量和发泡形貌的影响。最后对该领域以后的发展方向进行了展望。

关键词: 注塑; 微发泡; 表面质量; 发泡形貌

中图分类号: TQ328 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)03-0135-06

Research Progress on Surface Quality and Foam Morphology of Microcellular Injection Molded Parts

Hu Ruisheng^{1,2}, Wang Yi^{1,2}, Zhang Xiang², Jiang Tuanhui², Gong Wei^{1,2}, He Li^{1,2}

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: The research progress on microcellular injection molded parts at home and abroad was reviewed in recent years. It was focused on the effects of gas counter pressure, mold temperature, injection molding process, inorganic fillers and polymer blending on the surface quality and foam morphology of the microcellular injection molded parts. At last the development trend of this field was presented.

Keywords: injection molding; microcellular foaming; surface quality; foam morphology

微发泡制品通常定义为泡孔尺寸小于10 μm, 泡孔密度大于1×10⁹个/cm³的多孔聚合物制品^[1-2]。20世纪80年代, 美国麻省理工学院利用超临界流体(SCF)作为发泡剂成功开发了微孔发泡技术。20世纪末, Trexel公司将微发泡注射成型技术商业化应用, 并注册商标为MuCell[®]。微孔发泡技术可在不明显降低制品力学性能的前提下, 实现降低成本、减轻质量、提高隔热隔音性能及尺寸精度等目的, 在汽车、电子电器、生活用品和医疗等领域有着不可或缺的作用^[3-4]。

注塑微发泡技术是指采用注塑的方式在料筒内形成气相和熔融聚合物的单相溶液, 再由快速的压力降和温度变化引起溶液的热力学不稳定性, 引发大量泡孔成核。与传统的注塑工艺相比, 该技术具有优异的尺寸精度、较短成型周期并能够有效地减少制品的翘曲和残余应力^[5-6]。国内外很多学者对其进行了大量的研究, 注塑发泡制品表面质量和发泡形貌正得到越来越多的关注。微发泡制品的性能受到发泡质量的影响, 但传统注塑工艺下的泡孔仍存在分布不均、泡孔出现较大变形、泡孔密度过低等问题; 另外, 微孔发泡制品表面粗糙, 存在大量的银纹带也限制了其发展和应用。笔者从表面质量和发泡形貌出发综述了国内外最新的研究情况。

1 注塑微发泡制品表面质量和发泡形貌形成机理及过程

根据经典的泡孔成核理论^[4], 均相成核时形成一个稳定的泡孔所需克服的临界自由能垒为 ΔG_{hom}^* , 其计算公式如

下:

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(p_G - p_L)^2} \quad (1)$$

式中: σ ——气液表面张力;

p_G ——泡孔内部压力;

p_L ——泡孔外部熔体压力。

由式(1)可知, 注塑过程中熔体在经过喷嘴或浇口处, 泡孔所受熔体压力快速降低, 临界成核自由能垒降低, 从而诱发大量气体成核。J. S. Colton等^[7]在经典成核理论的基础上进一步推导出成核速率 N 的大小。其式如下:

$$N = C f \exp(-\Delta G^* / KT) \quad (2)$$

式中: C ——气体在聚合基体的浓度;

f ——气体进入气核的频率因子;

K ——玻尔兹曼常数;

T ——体系温度。

由此可以看出, 成核速率的大小与压力降、温度和气体含量有着很大的联系。L. M. Matuana等^[8]研究了挤出发泡的成核过程, 结果表明, 较低的加工温度提高了聚合物熔体

* 黔重大专项(2012)6023号, 黔科合人才团队[2014]4006号, 白科合同[2013]40号, 黔科合人字(2015)29号, 白科合同(2014-82)号
联系人: 龚维, 教授, 博士, 主要研究方向为高分子结构与性能
收稿日期: 2015-12-19

黏度,有利于挤出口快速压力降的建立,有效地提高了泡孔的成核速率,泡孔密度增多。

泡孔成核后,在长大的过程中易受到型腔内部复杂压力场和温度场的影响,泡孔结构变化较大。Dong Guiwei 等^[9]制备了不同射胶量下的发泡制品,通过观察不同区域的泡孔形态来推测注塑不同阶段的泡孔形成过程。他们发现在平行于流动方向上泡孔形貌出现明显的分界,距离熔体流动前沿一定范围的泡孔变形严重,而其余区域泡孔呈现较为规整的圆形。他们认为熔体充模过程中所受压力不同使得发泡发生在充模中和充模后两个阶段,充模过程中形成的泡孔变形较大主要是因为泡孔受到了型腔内部剪切力的影响。有学者对进入型腔内部熔体的压力进行测试发现,浇口到流动前沿的压力依次递减,在某个阶段熔体压力超过饱和压力充模过程中无气泡的生成,反之熔体则会在充模中进行发泡^[10]。对于泡孔形貌来说,充模中泡孔的长大受到垂直于流动方向的剪切力和流动前沿泉涌效应的影响,泡孔出现明显剪切变形,而芯层中心泡孔剪切速率近似为零,形貌较为规整。并且由于冷却收缩,充模后仍有熔体进行发泡,因为不再受到型腔内部剪切力的影响,这部分泡孔变形较小^[11]。同样发泡制品皮层的形成同样受到两个阶段的控制,充模中实体皮层的形成主要是由于泡孔受到剪切和挤压重新溶解所引起的;充模后,发泡制品的皮层则由熔体接触型腔壁冷却固化而形成,皮层到芯层的温度梯度曲线光滑,使得皮层和发泡芯层之间往往存在有较小泡孔尺寸和泡孔密度的过渡层^[12]。

发泡制品常常存在表面粗糙和银纹带等问题。许多学者对此进行了研究,他们认为主要有以下两个方面的原因:一是流动前沿的泡孔易受到泉涌效应影响被拉至型腔壁甚至破裂;二是熔体和型腔壁裹挟的气体在拉伸剪切作用下发生拖拽拉伸。许多研究者运用气体反压抑制充模中熔体发泡来改善制品的表面质量,进一步验证了表面质量的产生原因^[13,17]。

2 注塑发泡制品表面质量的改善方法

2.1 充模过程中反压压力的控制

表面缺陷主要由充模过程中流动前沿泡孔破裂和界面剪切位移引起。增加充模中流动前沿的熔体压力,泡孔成核的自由能垒升高,将有效地抑制充模过程中泡孔的成核速率,使熔体在充模后发泡,从而起到改善表面缺陷的作用。

S. C. Chen 等^[14]研究了气体反压的建立以及对注塑聚苯乙烯(PS)发泡制品表面质量的影响。熔体进入模具前使型腔内部压力达到设定的气体反压值,熔体注入型腔后保持压力到一定时间,然后快速释放压力使熔体发泡。研究发现:反压压力升高到 10 MPa 时,表面粗糙度可以降低 90% 以上,并且随着压力的进一步增加,发泡制品皮层厚度增加;

熔体注入型腔后的保压时间对芯部泡孔的作用比较明显,在 10 MPa 的压力和 10 s 的反压时间内发泡完全被抑制,制品表面光滑明亮。

Li Shuai 等^[15]通过施加相对低的气体反压来改善注塑制品的发泡形貌。结果表明:随着气体反压压力的升高,泡孔密度降低,表面光滑程度增加。从发泡形貌和表面质量两方面考虑,充模过程中气体反压值应尽量介于 P_a 和 P_b 之间[其中 P_a 是充模中泡孔破裂的压力临界值; P_b 是充模中发泡被完全抑制时的压力临界值($P_a < P_b$)],此时制品表面无银纹带的产生且有效保持了材料的减重。通过实验发现选用 4.5 MPa 的气体反压和 2.5 s 的反压时间可以获得泡孔密度为 1.13×10^5 个/cm³ 且表面光滑的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)医疗外壳。

J. Lee 等^[16]利用经典成核理论推导出注塑过程中成核速率与气体的过饱和程度的自然对数成反比,通过控制气体在聚合物熔体的过饱和程度可以控制或者延缓充模中熔体流动前沿成核的发生。随着气体含量的增加,泡孔直径降低,泡孔密度增加,制品收缩率减少。低密度聚乙烯(PE-LD)在含有质量分数为 0.173% 的超临界氮气时,相比传统的注塑工艺可以多减重 8%,制品尺寸稳定性和表面质量较好。

2.2 充模过程中模具温度的控制

在充模过程中,如果模具保持较高的温度可以有效减缓聚合物熔体的冷却速率,使熔体保持在较高的温度范围内;一方面充模中产生的泡孔在高温高压下可以再次溶解于聚合物熔体中;另一方面温度过高聚合物熔体的流动性较好,与型腔表面的粘结力小,有效地降低了界面之间剪切力的作用。

S. W. Cha 等^[17]研究了模具温度和表面漩涡痕的关系。他们发现对于结晶性和无定形聚合物发泡制品,当模具温度分别升高到结晶温度(T_c)和玻璃化转变温度(T_g)以上时,表面的漩涡痕可以被消除。在实际过程中,温度在 T_c 和 T_g 以下时,也可以消除漩涡痕的存在。这是因为溶解气体的塑化效应,使得 T_c 和 T_g 相应降低。

Wang Guilong 等^[18]指出每种聚合物都存在一个临界型腔表面温度,熔体充模前使型腔表面达到临界温度,将有效地提高制品的表面质量。对于改善表面粗糙度和光泽度来讲,临界表面温度通常低于聚合物维卡软化点 10~15℃;而表面“焊接痕”的临界表面温度处于聚合物维卡软化点以上;并且对于多相共混体系和共聚物来说,由于不同组分的冷却缩减程度不同容易造成表面粗糙问题,型腔表面温度升高,表面的多相结构逐渐变为单相结构有助于改善表面粗糙。

S. C. Chen 等^[19]利用电磁感应加热和水冷却联合使用

的办法控制模温制备聚碳酸酯(PC)发泡材料,缩短热循环周期。研究表明较高的熔体温度和注射速度有利于降低发泡制品的表面缺陷,在160℃时表面粗糙度由25 μm下降到5 μm。超过160℃表面漩涡痕完全消失。

J. J. Lee等^[20]从成本角度考虑将聚四氟乙烯(PTFE)聚合物薄膜贴于型腔的内表面。一方面聚合物薄膜导热率低,可以有效地减缓熔体温度的冷却速率;另一方面PTFE薄膜表面光滑,有效地改善了型腔内表面的质量,减少了界面之间的粘结作用。薄膜表面温度与薄膜厚度成正比关系,在175 μm的厚度下,PE-LD熔体温度为221℃时,薄膜表面温度为90℃,发泡制品可以观察到较好的表面质量。

为了进一步研究模温控制以及气体反压对发泡制品的影响,S. C. Chen等^[21]分别采用单独的模温控制、气体反压以及两者联合使用的办法使PS进行发泡。实验发现:随着模温的升高,发泡皮层厚度减少,泡孔尺寸变大;气体反压对于发泡制品的影响与模温的作用相反;将两者联合使用,在模温为60℃下,施加适当的气体反压,获得了皮层较薄、泡孔尺寸小且表面光滑的发泡制品。

除此之外,还有研究者尝试用水作为物理发泡剂,并加入成核剂微盐颗粒^[22]、采用共注射法、加工高质量表面的模具和优化加工工艺等也取得了很好的改善效果。

3 注塑发泡制品的发泡形貌的改善方法

发泡制品的性能依赖于基体材料的本征特性、发泡材料的相对密度和泡孔的结构特征。对于泡孔结构而言,增加泡孔尺寸分布的均匀性和减少泡孔尺寸是增强发泡制品性能的关键因素。有学者对此进行研究发现:在相同的密度条件下,泡孔尺寸越小,分布越均匀,发泡材料的拉伸性能越高;材料的减重幅度增大,拉伸性能降低;发泡制品的冲击强度跟相对密度以及皮层厚度有很大的联系等^[23-25]。对于注塑发泡制品来说,其发泡形貌受到温度、剪切力、型腔压力等的多重影响。注塑过程中工艺条件设置、添加纳米粒子、聚合物共混等对于获得较好发泡质量的制品有着很大的促进作用。

3.1 注塑工艺对发泡形貌的影响

(1) 注塑条件的影响。

对于发泡材料来讲,泡孔的成核和长大是控制发泡形貌的关键因素。成核速率与压力降速率有关,而注射速率参数直接决定了压力降速率的大小。充模过程中,较高的注射速率缩短了充模时间,使得熔体各区域温度差降低,模内压力得到均匀释放。泡孔的长大受到熔体温度和熔体压力的限制。熔体温度对表面张力、熔体黏度和气体的溶解度产生影响,进而影响气体的扩散和长大;射胶量影响着充模后型腔的熔体压力,探索合适的射胶量和熔体温度对于泡孔形态

控制至关重要。

Wang Guilong等^[11]认为注射速率的影响主要针对充模中形成的泡孔,在未注满和恰好注满型腔时,注射速率的增大有利于泡孔数目的增多;如果射胶量过大,充模过程中生成的泡孔会重新溶解在熔融的树脂基体中,大部分泡孔的生成主要由冷却收缩造成,注射速率对发泡形貌的影响很小,而最终形貌的定型主要依赖于充模结束后的熔体压力和温度。

Liu Tao等^[26]和Li Jingli等^[27]研究了注塑条件对纯聚醚酰亚胺(PEI)和PEI/聚丙烯(PP)共混发泡行为的影响。实验结果表明射胶量是控制减重和泡孔直径的重要因素。两者的减重都随射胶量的增加而降低;但泡孔直径随射胶量的变化呈现不同的趋势。纯PEI成核能力较弱,发泡空间起到了限制泡孔增大的作用,泡孔直径随着射胶量的增加而降低;而PEI与PP共混后成核能力增强,过大的射胶量易使泡孔发生合并变大。他们指出对于成核能力较弱的熔体,应尽量增大其射胶量限制发泡空间;对于成核能力较强的熔体,应提供一定的发泡膨胀空间以便获得较小的泡孔尺寸。注射速度的提高有助于泡孔尺寸的降低,在120℃的模温和100 mm/s注射速度下,可以制得直径为18.2 μm的泡孔,模温继续升高,熔体强度不断降低,泡孔直径变大,发生并泡。

J. F. Gómez gómez等^[28]用物理发泡方法对乙烯-丙烯共聚物进行注塑发泡。研究发现,提高注射速率可以增大孔隙率,降低泡孔直径。射胶量对于泡孔密度的影响更为明显,在较高的射胶量下,泡孔密度可以降低3~4个数量级,他们对此的解释为在高的射胶量下,每单位聚合物所含的气体含量减少,发泡形貌变差。模具温度的影响相对较小。

刘阳夫等^[29]研究了欠注方式下射胶量和熔体温度对PP发泡形貌的影响。结果表明:射胶量过大,熔体所受压力增加容易导致泡孔直径的快速增加和泡孔密度的急剧降低;同时熔体温度过高,基体的黏度下降,抵抗泡孔变形的能力降低,泡孔直径较大且形状不规则。

S. A. M. Rezavand等^[30]研究了注塑压力和模具温度对发泡制品皮层厚度和泡孔密度的影响。他们指出注塑压力的增大和较高的模温控制有助于增加泡孔密度,降低皮层厚度。一方面充模时间缩短,熔体进入型腔后仍具有较高的温度,使得发泡时间延长皮层厚度降低;另一方面熔体在通过喷嘴时,压力降速率增大诱发了大量的气体成核,泡孔密度增加。

(2) 发泡工艺的影响。

微发泡注塑工艺一般是指单相熔体射入一定体积的型腔中,射入的单相熔体体积小于型腔体积以提供多余的空间

进行发泡。这种发泡工艺操作简单,但由于受到型腔内部剪切流和温度的影响,气体损失较大,泡孔结构不一致而造成力学性能的损失。

为了解决上述泡孔问题, Huang Hanxiong 等^[31]研究了一种新型的发泡工艺——注压发泡。其步骤是单相熔体首先注入到一个部分打开的型腔中,利用多余空间发泡后在很短时间内依靠锁模力压缩至所需的试样厚度。从平行于流道方向上观察可发现,矩形试样在靠近型腔表面出现较大泡孔变形的区域降低了 25%,且泡孔尺寸偏差明显降低。这是由于熔体填充完毕后,施加压力使得型腔内部熔体压力增大,临界成核半径增大,制品内部泡孔尺寸重新分布且趋于一致。

T. Ishikawa 等^[32]利用特殊装置对退芯释压发泡成型进行了可视化研究。结果发现:退芯前,熔体注射进入型腔动作结束后,基体内没有泡孔的生成;泡孔的生成在退芯后进行;并且泡孔的尺寸和密度与退芯速率密切相关。退芯速率增大,压力降速率增大,泡孔个数增多,泡孔尺寸减小,泡孔从开始生长到泡孔长大结束的时间缩短。有学者利用退芯成型和气体反压联合应用制备发泡材料。研究发现:在厚度方向上,由于退芯和气体反压的施加使得泡孔的尺寸分布偏差明显减少(少于 5%),表面质量得到改善^[10]。

A. Ameli 等^[33]采用延时二次开模方法对结晶型聚乳酸(PLA)复合材料进行发泡。熔体注满型腔后延迟 9 s 使动模在厚度方向上打开到所需厚度,释放空间进行发泡,发现 PLA 复合材料的结晶度增加。早期晶体的形成,使的晶体周围气体浓度升高,促进了泡孔的成核。添加粘土后制备出了泡孔直径为 50 μm 和孔隙率为 55% 的泡孔结构均匀的 PLA 发泡制品。

3.2 聚合物共混对发泡形貌的影响

聚合物共混对于调控发泡形貌具有重要的意义,通过共混,材料在保持自身性能的同时,还可以通过协同效应提供额外的性能。例如:增大气体在基体中溶解度、扩散系数和提高熔体黏度等。

Liu Tao 等^[26]研究了 PEI/PP 接枝马来酸酐 (PPMA) 共混注塑体系的发泡行为。对共混后的相形貌进行观察发现,相比未接枝的 PP,马来酸酐极性基团的引入,与 PEI 的氨基发生了反应,接枝后的 PP 以更小的尺寸分布在基体中,增强了两相之间界面效应,且相界面之间存在大量的气体通道,气体扩散的能力提高。注塑发泡后,泡孔密度增加,泡孔尺寸减少;在含有 10% 的 PPMA 时泡孔质量最好。

Sun Xiaofei 等^[34]通过实验发现调控 PP 和高密度聚乙烯 (PE-HD) 共混比例可以使相形态发生变化,且分散相以亚微米级尺寸存在于连续相时,发泡效果最佳。这是因为

PP 与 PE-HD 以某种质量比共混时,呈现海岛状分布,界面处成核能垒较低,熔体容易成核;分散相以较小尺寸分散,界面面积增大,成核点增多。实验发现,在 PP/PE-HD 质量比为 75/25 时,PE-HD 以微米级尺寸分散在基体中,泡孔结构最好,韧性得到成倍的提高。

Gong Pengjian 等^[35]研究了界面相容性对聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)/PC 共混发泡体系泡孔形貌的影响。结果表明:PET 和 PC 共混后采用不同时间的退火工艺,增强了聚合物之间的酯交换反应,界面之间生成了新的共聚物,有效地提高了两相界面的相容性。通过扫描电子显微镜观察发现, PET 和 PC 以质量比 10/90 共混,随着退火时间的增加,酯交换反应程度增加,在 10 h 的退火时间下,相界面变得模糊,发泡后泡孔分布和泡孔尺寸趋于一致且 PET 微粒在基体中形成了相互连通的微纤的结构。

Lei Yajie 等^[36]在 PEI 中加入了弹性体乙烯丙烯酸酯甲基丙烯酸缩水甘油酯 (EAGMA)。EAGMA 和 PEI 共混后具有很好的相容性,泡孔分布比较均匀;随着 EAGMA 含量的增加,泡孔尺寸先减小后增大,在 PEI/EAGMA 质量比为 95/5 时最小。这是由于一方面共混后熔体强度增加,泡孔合并减少,泡孔尺寸降低;另一方面,共混后使得 N_2 的溶解度降低,增加了气体的扩散量,更多的气体导致泡孔合并和尺寸的增加。

Zhao Haibin 等^[37]将 PLA 和聚羟基丁酸戊酸共聚酯 (PHBV) 共混以改善发泡形貌。利用动态扫描流变仪发现随着 PHBV 含量的升高,熔体在低频区的储存模量得到极大的提升,但损耗模量的变化较小;共混物中 PHBV 的结晶度随着其含量的增加而增大, PLA/PHBV 质量比为 55/45 时达到最大。晶体的形成起到了物理缠结点的作用,提高了其弹性恢复能力,有效地抑制了泡孔的变形和长大,泡孔结构最好。

3.3 无机填料对发泡形貌的影响

区别于均相成核,无机填料的加入会引发泡体系异相成核从而改善发泡形貌。其具体的作用可以归纳为如下:明显降低体系成核的临界自由能垒;增加体系的成核点;增加熔体的黏度,产生应变硬化的效果,有效抑制泡孔的长大和合并。目前可供使用的无机填料种类有很多,如纳米碳酸钙、纳米粘土、 SiO_2 以及碳纳米管等,其中纳米粘土的应用最为广泛^[38]。

无机填料尺寸、形状以及分散状态不同对于发泡效果的影响也是不同的。许多研究表明,添加纳米颗粒后,泡孔尺寸可以降低 1 个数量级,泡孔密度可以增加 2~3 个数量级^[39]。

Li Jingli 等^[27]研究了多壁碳纳米管、纳米蒙脱土和滑

石粉 3 种填料对 PEI 发泡材料的影响。结果表明:多壁碳纳米管的分散性好,其对 PEI 泡孔的改善效果明显;纳米蒙脱土存在团聚现象,效果最差。对多壁碳纳米管进一步研究发现随着其含量的升高,泡孔尺寸先降低后升高,当多壁碳纳米管质量分数为 1% 时,泡孔尺寸达到了最小的 16.7 μm ,发泡试样力学性能达到最好。

龚维等^[40]选取微米级直径的针状 MgSO_4 晶须、片层状云母粉和粒状 SiO_2 加入到 PP 中进行注塑发泡。实验发现 3 种无机材料的加入均促进了气体的异相成核,有效地降低了泡孔的尺寸分布。其中以片状云母粉发泡效果最佳,粒状 SiO_2 次之,针状 MgSO_4 晶须稍差。他们给出的解释是不同材料的比表面积和相容特性不同。云母粉的比表面积最大,成核点最多,效果最好。

S. S. Hwang 等^[41]用马来酸酐接枝乙烯-乙酸乙烯共聚物 (EVAc) 和有机蒙脱土 (OMMT) 共混制得了具有剥离结构的纳米复合材料,发现相比未接枝的 EVAc/OMMT 插层复合材料,接枝的 EVAc/OMMT 复合材料表现出更好的泡孔形貌和力学性能。

Wang Xinchao 等^[42]研究了纳米粘土对热塑性聚氨酯 (PUR-T) 复合材料发泡的结晶行为、微孔结构和力学性能的影响。研究表明:纳米粘土的加入,有效地提高了 PUR-T 硬段起始的结晶温度,加快了结晶速率,提高了晶体周围泡孔成核速率;随着纳米粘土含量的增多,插层粘土颗粒尺寸逐渐减小,在基体中发生了取向,有效地阻碍了气体的扩散,孔隙率降低。当纳米粘土质量分数为 10% 时,发泡形貌和力学性能最佳。

N. Najafi 等^[43]对比了线型 PLA 和环氧扩链 PLA (LCB-PLA) 纳米复合发泡材料的形貌和力学性能。结果表明:线型 PLA 由于较低的熔体黏度和剪切力下的热降解,发泡形貌较差,并且芯层出现较大的气窝;随着纳米粘土含量的增加,线型 PLA 结晶度提高,异相成核点增加,泡孔尺寸降低,相对密度降低。通过向 PLA 中引入长支链,使熔体黏度增加,导致注塑压力降和压力降速率增大,发泡形貌得到进一步的提升,并且芯层中部已没有较大气窝的存在。在纳米粘土质量分数为 0.5% 时,发泡质量和力学性能最好,相对密度最低。

Zhao Haibin 等^[44]利用 SCF 挤出发泡制得 PLA/ 纳米粘土复合预发泡微球,在 X 射线衍射仪下观察发现衍射峰向小角度移动,这说明预发泡过程增大了粘土片层之间的距离,提高了聚合物基体插入片层之间的几率,使得粘土与基体接触的面积增大,异相成核点增多。注塑发泡后,相比未预发泡纳米复合材料,预发泡纳米复合材料的泡孔分布更加均匀,泡孔密度明显增加且泡孔变形较小。

4 结语

注塑发泡由于自身的优点,在工业上具有很好的应用前景。但是注塑发泡成型泡孔受到复杂注塑环境的影响,往往不能得到理想的发泡制品,这也限制了其性能的提高。通过工艺条件的改进和材料的改性两个方面均可以有效地改善表面质量和发泡形貌。目前关于注塑过程中泡孔成核、长大和扩散的过程机理研究的还不够深入,对于发泡过程的分析大多停留在结果和理论的探讨上。未来一段时间内,注塑微发泡的研究可能集中在以下几个方面:(1) 可视化装置的设计,通过可视化装置的设计来直观的分析注塑发泡的动态过程,为正确分析不同加工参数对泡孔形态的影响提供指导;(2) 三维模拟软件的开发,通过软件模拟来量化分析不同的温度场和压力场对于发泡制品的影响;(3) 探索新的改性材料和方法,对聚合物之间、聚合物与填充颗粒之间的界面相容性以及对于泡孔成核和长大的影响进行进一步的深入研究。面对国内外资源的日益紧张和客户需求的提高,解决好表面质量和发泡形貌两个问题,注塑发泡加工工艺的研究必将成为今后的一个重点发展方向。

参考文献

- [1] Cvek J, et al. Journal of Cellular Plastics, 2013, 49(9):459-475.
- [2] Ma Zhonglei, et al. Polymer Composites, 2015:doi :10.1002 / pc.23443.
- [3] Yang Quan, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2015: doi:10.1002 / app.42576.
- [4] 李帅,等. 机械工程学报, 2015, 51(10):79-85.
Li Shuai, et al. Journal of Mechanical Engineering, 2015, 51(10): 79-85.
- [5] Elduque D, et al. Polymers & Polymer Composites, 2014, 22(8): 743-752.
- [6] Hayashi H, et al. Materials Science and Engineering, 2010, 30(1): 62-70.
- [7] Colton J S, et al. Polymer Engineering & Science, 1987, 27(7):500-503.
- [8] Matuana L M, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(5):2 186-2 193.
- [9] Dong Guiwei, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(12):383-390.
- [10] Reglero Ruiz J A, et al. Polymer Engineering & Science, 2015, 55(11):2 465-2 473.
- [11] Wang Guilong, et al. Polymer Engineering & Science, 2015, 55(4): 807-835.
- [12] Dong Guiwei, et al. Journal of Cellular Plastics, 2015:doi:10.1177 / 0021955X15577149.
- [13] Zhang Lei, et al. RSC Advances, 2015, 5(86):70 032-70 050.
- [14] Chen S C, et al. International Polymer Processing Journal of the Polymer Processing Society, 2011, 26(3):275-282.

- [15] Li Shuai, et al. Journal of Cellular Plastics, 2014, 50(5):415-435.
- [16] Lee J, et al. Polymer, 2011, 52(6):1 436-1 446.
- [17] Cha S W, et al. Polymer Plastics Technology and Engineering, 2005, 44(5):795-803.
- [18] Wang Guilong, et al. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013, 68(5-8):1 293-1 310.
- [19] Chen S C, et al. Advances in Polymer Technology, 2008, 27(4): 224-232.
- [20] Lee J J, et al. Polymer Engineering & Science, 2010, 50(7):1 281-1 289.
- [21] Chen S C, et al. International Communications in Heat & Mass Transfer, 2012, 39(8):1 125-1 131.
- [22] Peng Jun, et al. Polymer Engineering & Science, 2012, 52(7): 1 464-1 473.
- [23] Notario B, et al. Polymer, 2015, 63:116-126.
- [24] Yetgin S H, et al. Journal of Cellular Plastics, 2014, 50(6):563-576.
- [25] Gong Wei, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(5):2 907-2 914.
- [26] Liu Tao, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2015: doi:10.1002 / app.41443.
- [27] Li Jingli, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(6): 4 171-4 181.
- [28] Gómez gómez J F, et al. Advances in Polymer Technology, 2013, 32(S1):E692-E704.
- [29] 刘阳夫, 等. 塑料工业, 2015, 43(9):61-65.
Liu Yangfu, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(9):61-65.
- [30] Rezavand S A M, et al. Cellular Polymers, 2009, 28(6):405-428.
- [31] Huang Hanxiong, et al. Polymer Engineering & Science, 2014, 54(2):327-335.
- [32] Ishikawa T, et al. Polymer Engineering & Science, 2011, 51(8): 1 617-1 625.
- [33] Ameli A, et al. Composites Science & Technology, 2014, 90(2): 88-95.
- [34] Sun Xiaofei, et al. Polymer, 2015, 56:102-110.
- [35] Gong Pengjian, et al. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2012, 50(16):1 173-1 180.
- [36] Lei Yajie, et al. RSC Advances, 2014, 4(37):19 103-19 110.
- [37] Zhao Haibin, et al. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(7):2 569-2 581.
- [38] 郝明洋, 等. 塑料工业, 2014, 42(8):7-11.
Hao Mingyang, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(8):7-11.
- [39] 翟文涛, 等. 高分子通报, 2009(3):1-10.
Zhai Wentao, et al. Chinses Journal of Polymer Bulletin, 2009(3):1-10.
- [40] 龚维, 等. 工程塑料应用, 2012, 40(2):78-82.
Gong Wei, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(2):78-82.
- [41] Hwang S S, et al. International Communications in Heat & Mass Transfer, 2012, 39(3):383-389.
- [42] Wang Xinchao, et al. Polymer Engineering & Science, 2015: doi:10.1002 / pen.24257.
- [43] Najafi N, et al. European Polymer Journal, 2015, 73:455-465.
- [44] Zhao Haibin, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(28):7 122-7 130.

化工新材料品种即将站上投资风口

中国石化联合会参与组建的化工新材料产业投资基金正处于紧张筹备中。该基金将重点投资国内市场缺口大、具有自主知识产权、附加值高以及国家重点扶持的化工新材料项目,支持民营企业发展和化工新材料企业走出去。其目标是通过发挥基金的引导作用和倍乘效应,助推关键化工新材料品种的自给率在“十三五”时期达到 80% 以上。

中国石化联合会会长李寿生指出,目前我国已经能够生产十几个门类、数千个品种的化工新材料产品,广泛用于电子电气等多个关键领域,但与发达国家仍有较大差距,总体还处于低端水平,高性能产品和高端牌号大量依赖进口。数据显示,2014 年我国化工新材料自给率为 62%,其中工程塑料、高端聚烯烃塑料等产品自给率不到 50%。

业内人士指出,化工新材料加快发展,应成为“十三五”全行业结构调整优化、供给侧结构性改革的重点工作,而抓紧组建化工新材料产业投资基金是必选项。北京澜峰资本管理有限公司负责人认为,化工新材料产业是资金密集型产业,从产品研发到装置建设,再到市场培育和应用推广,均需要投入大量的资金,目前业内企业的资产负债率普遍较高,部分中小企业甚至超过 90%,严重制约了行业的快速健康发展。

展。

据不完全统计,截至 2014 年底,我国共有各类化工新材料生产企业上千家,其中民营企业数量超过 60%。由于化工新材料的专业性很强,且资金供求信息存在不对称性,部分企业的融资渠道较为单一。相对于国有企业,民营企业特别是中小民营企业很难从银行获得贷款,资金需求越来越大、来源越来越紧成为一个现实矛盾和棘手难题。相比银行贷款,产业投资基金提供资金的期限长,无需定期支付利息,属于长期股权投资,深受中小民营企业的青睐。

根据初步设计方案,基金总规模暂定为 50 亿元,将完全采用国际规范的基金管理模式进行管理,基金投向主要包括特种合成橡胶、工程塑料、高性能纤维、氟硅材料、可降解材料、功能性膜材料、功能高分子材料及复合材料等领域。

石油和化学工业规划院院长助理、材料化工处处长张方表示,在产业基金的引领和推动下,到 2020 年我国高性能树脂、特种橡胶、高性能纤维、功能性膜材料及电子化学品等产品的自给率有望分别达到 83%、80%、92%、75% 及 66%,整体达到 80% 以上。立足国内、实现自给,化工新材料将在“十三五”大放异彩,成为全行业转型升级的主引擎和由大变强的第一名片。

(中化新网)