

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.03.025

微孔泡沫塑料制备工艺及其研究进展^{*}

许星明¹, 秦升学², 刘琰³, 刘凯红⁴(1. 山东科技大学机电工程, 山东泰安 271019; 2. 山东科技大学机械电子工程学院, 山东青岛 266590;
3. 中国联合网络通信集团有限公司泰安市分公司, 山东泰安 271000; 4. 中国重汽济南铸锻中心锻造二部, 济南 250000)

摘要:介绍了微孔泡沫塑料的制备工艺,详细讨论了目前最常用的超饱和气体法中的间歇成型法、连续挤出成型法和注射成型法等3种成型工艺及研究现状。最后指出控制泡孔形态和尺寸是制备微孔泡沫塑料的关键,如何制备出泡孔尺寸小、泡孔密度大、泡孔均匀的微孔泡沫塑料是目前微孔发泡研究工作的主要目标。

关键词:微孔泡沫塑料;超临界流体;超饱和气体法

中图分类号: TQ328.06 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)03-0116-04

Research Progress on Preparation Processes of Microcellular Foam Plastic

Xu Xingming¹, Qin Shengxue², Liu Yan³, Liu Kaihong⁴(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shandong University of Science and Technology, Tai'an 271019, China;
2. College of Mechanical and Electronical Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China;
3. China United Network Communications Limited, Tai'an 271000, China; 4. Sinotruk Jinan Casting & Forging Center, Jinan 250000, China)

Abstract: Preparation processes of microcellular foam plastic were introduced, three kinds of forming processes of super saturated gas method including batch forming, continuous extrusion forming and injection forming and their research status were discussed in detail. Then, it was pointed out that controlling cell morphology and size are the key technology for preparing microcellular foam plastic, preparation of microcellular foam plastic with smaller cell, high foamable density and cell well-distribution is the main aim of the research work. for microcellular foaming.

Keywords: microcellular foam plastic; supercritical fluid; super saturated gas method

微孔泡沫塑料是以树脂为主体、内部有许多微小泡孔的泡沫塑料,具有密度小、比强度高、隔热、吸振等优于一般塑料的性能,广泛应用于建筑、包装、汽车、日用、航空及电器等领域^[1-2]。微孔泡沫塑料的泡孔直径介于1~10 μm ,可用于制造截面厚度小于1 mm的薄壁制件,如微电子线路绝缘层、导线包皮和内存条密封层等,因而扩大了传统泡沫塑料的应用范围^[3]。另外,超饱和气体法制备的微孔泡沫塑料采用无公害、易回收的 CO_2 和 N_2 作为发泡剂,因而微孔泡沫塑料也被称为“21世纪的新型材料”^[4]。

微孔泡沫塑料的制备过程复杂,涉及到聚合物与超临界流体之间的相互作用及相转变、泡孔的形成和控制,以及体系的流变特性等方面。微孔泡沫塑料发泡工艺过程复杂,气泡长大过程极快,影响气泡尺寸和形态的因素较多,而发泡过程中各工艺参数又相互影响,制备泡孔尺寸更小、泡孔密度更高、泡孔尺寸分布更均匀的微孔泡沫塑料,成为近年来聚合物微发泡研究关注的焦点。通过研究微孔发泡工艺,灵敏调控各个发泡工艺参数,达到改善泡孔微观形态、提高宏观力学性能的目的,这对最终获得具有最佳泡孔形态和良好力学性能的微孔泡沫塑料具有重要的意义。

1 微孔泡沫塑料制备工艺

微孔塑料的制备工艺一般有4种:相分离法、单体聚合法、超临界流体沉析法、超饱和气体法^[5-8]。前3种制备工艺都存在一定的缺陷或局限性^[9]。目前,在微孔泡沫塑料的制备工艺中超饱和气体法最为常用。该工艺利用气体在聚合物中溶解度对压力和温度的依赖关系,即使聚合物在高压(一般为6~30 MPa)下被惰性气体(常用的为 CO_2 和 N_2)所饱和,形成聚合物-气体的均相体系,再通过控制温度和压力,降低气体在聚合物中的溶解度,产生超饱和态,从而得到微孔聚合物。超饱和气体法按照成型方法又可分为如下3种。

1.1 间歇成型法

间歇成型法又分为分步升温法和快速降压法。分步升温法是在压力容器中使聚合物在低于玻璃化转变温度(T_g)下被高压气体所饱和,然后释放压力,产生超饱和态,再升高温度到 T_g 以上使塑料发泡。其基本装置如图1所示。K.N.Lee

^{*} 青岛市科技计划基础研究项目 [12-1-4-6-(6)-jch]

联系人: 许星明, 博士, 主要从事聚合物成型工艺的理论研究

收稿日期: 2012-12-17

和 C.M.Stafford^[10-11] 等提出的快速降压法,目前在研究中也得到广泛采用。快速降压法的装置与分步升温法相同,基本步骤与分步升温法的区别在于聚合物饱和之后在很短的时间内快速卸压,直接得到微孔泡沫塑料而不需要再采用甘油浴升温到聚合物的 T_g 之上的步骤。

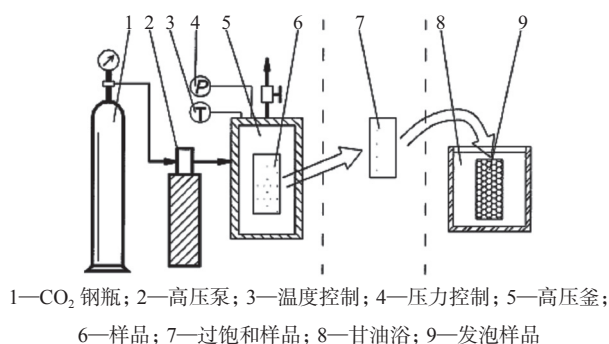


图1 分步快速升温法示意图

1.2 连续挤出成型法

由于间歇法的周期较长,不能连续生产,效率低,20世纪90年代 D.F.Baldwin 等^[12] 成功开发了连续挤出成型法,从而大大提高了生产效率,为微孔泡沫塑料的工业化生产提供了可能。微孔发泡连续挤出装置如图2所示。具体的成型过程为首先使聚合物在挤出机中熔融,再用高压泵向机筒内注射适量的超临界气体,利用挤出机良好的混合作用和超临界气体的扩散性,快速得到聚合物-气体均相体系;然后使熔体经过特殊的口模,快速降低均相体系的压力,使均相体系达到过饱和态,引发气泡核的形成;最后降低成型口模的温度,抑制泡孔增大,得到微孔泡沫塑料。

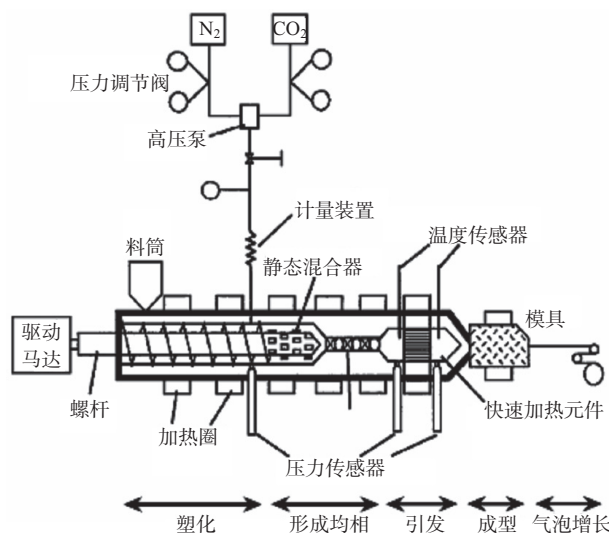


图2 连续挤出发泡装置示意图

1.3 注射成型法

注射成型技术是制备微孔泡沫塑料的新工艺,能一次成型外形复杂且尺寸精确的微孔发泡塑料制品,是微孔泡沫塑料加工的突破性进展。其工艺过程如图3所示。具体的

成型过程为将聚合物及各种助剂混合均匀后加入注塑机,然后通过螺杆的机械摩擦和加热器的加热使粒料熔融为聚合物熔体,超临界气体则通过计量装置注入机筒内的聚合物熔体中,与熔体混合均匀,形成聚合物-气体均相体系;达到一定的注射量时,注射柱塞快速前移将熔体注入模腔,饱和气体由于压力的突降从熔体中离析出来形成气泡核,泡体在模腔中膨胀成型并冷却定型得到制品^[13-14]。

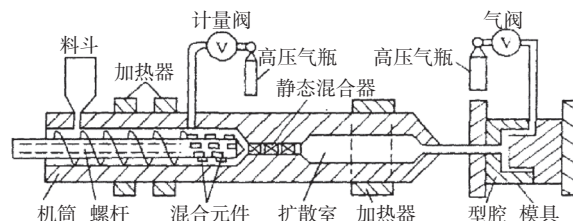


图3 微孔泡沫塑料注射成型系统示意图

2 超饱和气体法成型工艺研究现状

在比较温和的实验条件下制备泡孔尺寸更小、泡孔密度更高、泡孔尺寸分布更均匀的微孔泡沫塑料是近年来聚合物微发泡研究关注的焦点。微孔泡沫塑料的形态一般包括泡孔密度、泡孔尺寸及其分布。根据发泡理论,通过加强泡孔成核和控制泡孔增长可以改善微孔泡沫塑料的泡孔形态,即增加泡孔密度、减小泡孔尺寸及均化泡孔尺寸分布。

2.1 间歇成型法

Wang Dong^[15] 采用快速升温法研究了聚合物的转移时间和发泡温度对气泡形态的影响。结果发现,当被超临界流体饱和的聚合物从高压釜转移到甘油浴的时间从40 s减少到20 s时,气泡的密度明显增大。发泡温度升高,有利于气泡成核,但由于升温导致的聚合物黏度降低又加速了气泡的长大。孙兴华等^[16] 通过对4种降压和冷却模式的比较,初步研究了快速降压法微孔发泡的气泡成核及增长过程,并得到了几种新颖结构的微孔,如具有过渡层结构及直径呈双峰分布的微孔等。龚鹏剑^[17] 研究了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)结晶形态对泡孔结构的影响。分别采用无定形及结晶度为34.4%和42.71%的3种结晶形态的PET进行实验,结果表明3种结晶形态对泡孔成核和生长的影响并不大,而溶胀时间对泡孔结构影响较大,对无定形PET短时间溶胀后快速卸压发泡,可得到孔密度大、孔径小、泡孔均匀分布的PET微孔发泡材料。张平^[18] 将滑石粉加入聚丙烯(PP)/高密度聚乙烯共混体系中进行发泡实验,滑石粉的加入使体系的熔体强度提高,发泡材料的泡孔结构变得更均匀,随着滑石粉用量的增加,泡孔尺寸减小,泡孔密度增加。A.R.R.Jose等^[19] 利用超临界CO₂及间歇成型法制备了(甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯)三嵌段共聚物微孔发泡材料,发现控制泡孔尺寸和密度的重要参数是降压时间,即降压时间越长,泡孔孔径越大、密度越低,同时材料的热导率随密度

的降低而下降。刘涛等^[20]对聚碳酸酯(PC)微孔泡沫塑料的成核机理进行了研究,发现间歇式超临界流体微孔发泡法的初始成核位置在PC基体的表层,微孔泡沫塑料的表层约有70 μm 厚度的区域未实现发泡。在间歇式超临界流体微孔发泡过程中,PC微孔泡沫塑料制品结构由初始的多层结构转变为最终的层芯结构。Xu Zhimei等^[21]研究了降压速率对泡孔形貌的影响。当降压速率较低时,在泡孔长大过程中相邻泡孔不会产生干扰,泡孔自由长大呈现球形结构。随着降压速率的加快,泡孔直径与泡孔密度均增加,泡孔的间距减小,相邻泡孔在长大过程中会产生相互干扰作用形成多面体结构。再进一步加快降压速率可使泡孔直径减小、泡孔密度增大。

2.2 连续挤出成型法

M.Sauceau等^[22]采用单螺杆挤出机进行了挤出发泡实验,研究了冷却速度、模具温度和 CO_2 浓度对气泡的影响。结果发现,快速冷却可以加快气泡固化。模具温度升高加快气泡长大速率,同时也增加了气泡合并的几率。 CO_2 浓度对气泡的影响并不明显。王明义等^[23]研究了PP/聚二甲硅氧烷(PDMS)共混物的挤出发泡成型过程,研究了口模温度和发泡剂用量对发泡试样膨胀率、泡孔密度及口模压力的影响,发现PP/PDMS发泡使用的最终膨胀率与口模温度的关系呈山峰状分布。余忠等^[24]对微孔泡沫塑料连续挤出成型中的销钉螺杆进行三维瞬态模拟,分别研究3种销钉螺杆在不同浓度不同流量及不同温度下的混合指数分布情况,研究表明在低浓度低流量和较高温度下,销钉螺杆对混合物料的混合能力最强。赵强等^[25]比较了纳米滑石粉和纳米 SiO_2 对聚苯乙烯(PS)挤出发泡的影响,发现纳米 SiO_2 有明显的团聚现象,对发泡的泡孔形貌没有影响。但纳米滑石粉在PS发泡过程中明显提高了发泡倍率及泡孔密度,降低了表面密度和平均泡孔直径。蔡业彬等^[26]研究了熔体温度对微孔物理发泡塑料泡孔结构的影响。结果发现,熔体温度影响了气泡成核和长大时的几乎所有参数,因而熔体温度对泡孔尺寸和泡孔密度的影响非常复杂。提高熔体温度可以促进气泡成核,但将使泡孔尺寸增大,泡孔合并加剧,不利于泡孔密度的提高。降低熔体温度可以使体系黏度增加及表面张力增大,将使泡孔尺寸变小,减少了泡孔合并的现象,有利于泡孔密度的提高。

2.3 注射成型法

上世纪80年代,C.D.Han等^[27]发现聚合物在注塑发泡过程中,注射速率对泡孔成核有显著的影响。J.Biesenberger等^[28]把这种现象称为剪切成核。Gao Changyun等^[29]研究了稳态剪切、振荡剪切及剪切速率对泡孔成核的影响。S.S.Hwang等^[30]对聚对苯二甲酸丁二酯/纳米蒙脱土

(MMT)复合材料进行微孔发泡实验。结果表明,当纳米MMT的质量分数为1%时,复合材料泡孔结构最好,其拉伸强度、耐磨性最大。纳米MMT还提高了复合材料的热稳定性。丁立波^[31]采用理论分析和试验研究相结合的方法,研究了微孔发泡注射成型工艺问题。结果表明,过饱和压力越高,气泡稳定膨胀所需的临界气泡半径越小,均相成核率越高,气泡长大越快。气体含量越高,成核速率越大,气泡成长速率降低,尺寸减小。李静莉^[32]采用超临界 N_2 作为发泡剂研究了模具流道长度、 N_2 含量、聚苯硫醚(PPS)熔胶量位置对PPS微孔泡沫塑料泡孔特性、相对密度、力学性能及介电性能的影响。结果发现,随着模具流道的延长,微孔泡沫塑料的泡孔孔径逐渐变大,泡孔密度降低; N_2 含量对泡孔孔径、力学性能及介电性能影响不大。随着熔胶量位置的降低,PPS微孔泡沫塑料的泡孔孔径增大,泡孔密度降低,力学性能及介电常数也相应降低。

3 结语

微孔泡沫塑料因其独特的微观结构而具有广泛的应用领域,被称为“21世纪的新型材料”。为了获得良好的泡孔形态和力学性能,国内外学者针对微孔发泡工艺已进行了大量的研究,得到了泡孔成核、泡孔长大和泡孔合并等过程的影响因素。随着研究的进一步深入,微孔泡沫塑料的制备技术会不断完善,逐步实现微孔泡沫塑料的产业化。

参考文献

- [1] 张玉龙,李长德.泡沫塑料入门[M].杭州:浙江科学技术出版社,2000.
Zhang Yulong, Li Changde. An introduction to foamed plastic[M]. Hangzhou: Zhejiang Science Press, 2000.
- [2] Beydokhti K K, et al. Iranian Polymer Journal, 2006, 15 (7):555-567.
- [3] Miller D, et al. Polymer 2009, 50:5 576-5 584.
- [4] 余坚,等.中国科学:化学,2010,40(1):1-15.
Yu Jian, et al. Science China: Chemistry, 2010, 40(1):1-15.
- [5] Aubert J H, et al. Polymer, 1985, 26:2 047-2 054.
- [6] Raj W R P, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 47(3): 499-511.
- [7] Dixon D J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 50(11): 1 929-1 942.
- [8] Falconer J W, et al. Journal Cellular Plastics, 1997, 33(2):127-139.
- [9] 刘涛,等.工程塑料应用,2008,36(5):78-82.
Liu Tao, et al. Engineering Plastics Application, 2008, 36(5):78-82.
- [10] Lee K N, et al. Polymer International, 2000, 49(7):712-718.
- [11] Stafford C M, et al. Macromolecules, 1999, 32(22):7 610-7 616.
- [12] Baldwin D F, et al. Polymer Engineering and Science, 1996, 36 (10):1 425-1 435.
- [13] Han S, et al. Journal of Cellular Plastics, 2003, 39:475-485.
- [14] Osorio A, et al. Polymer Engineering and Science, 2004, 44(12):

- 2274-2287.
- [15] Wang Dong, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111: 2116-2126.
- [16] 孙兴华,等. 高分子学报, 2004(1):93-97.
Sun Xinghua, et al. Acta Polymerica Sinica, 2004(1):93-97.
- [17] 龚鹏剑,等. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(4):71-74.
Gong Pengjian, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(4):71-74.
- [18] Hwang S S, et al. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2010, 37:1036-1043.
- [19] Jose A R R, et al. Polymer, 2011, 60(1):146-152.
- [20] 刘涛,等. 工程塑料应用, 2010, 38(4):5-8.
Liu Tao, et al. Engineering Plastics Application, 2010, 38(4):5-8.
- [21] Xu Zhimei, et al. Journal of Supercritical Fluids, 2007, 41(2):299-310.
- [22] Sauceau M, et al. Journal of Supercritical Fluids, 2007, 43:367-373.
- [23] 王明义,等. 塑料工业, 2010, 38(S1):99-103.
- Wang Mingyi, et al. Plastics Industry, 2010, 38(S1):99-103.
- [24] 余忠,等. 塑料, 2011, 40(2):109-111.
Yu Zhong, et al. Plastics, 2011, 40(2):109-111.
- [25] 赵强,等. 塑料, 2009, 38(5):1-4.
Zhao Qiang, et al. Plastics, 2009, 38(5):1-4.
- [26] 蔡业彬,等. 茂名学院学报, 2010, 20(4):27-31.
Cai Yebing, et al. Journal of Maoming University, 2010, 20(4):27-31.
- [27] Han C D, et al. Polymer Engineering Science, 1981, 21:518-533.
- [28] Biesenberger J, et al. ANTEC, 1986, 86:846-850.
- [29] Gao ChangYun, et al. Journal of Cellular Plastics, 2006, 42(3):191-206.
- [30] Hwang S S, et al. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2010, 37:1036-1043.
- [31] 丁立波. 工程与试验, 2011, 51(1):39-41.
Ding Libo. Engineering & Test, 2011, 51(1):39-41.
- [32] 李静莉,等. 中国塑料, 2012, 26(9):72-78.
Li Jingli, et al. China Plastics, 2012, 26(9):72-78.

电气工业塑料消耗数量占总消耗第三

电气工业用塑料领域是指在电气工程领域应用的塑料绝缘材料、导电塑料、压/热电塑料及其选材和制品的设计与制造。电气工业消耗塑料的数量占塑料总耗量的第三位,仅次于包装和建筑业。

电气设备类型繁多,要求各异,对绝缘塑料的要求也不尽相同。对于低压电气设备和线路结构中所使用的绝缘塑料,电性能不是关键指标,这是因为由介电性能直接引起的问题很少出现。然而,绝缘塑料的耐热性和环境适应性,如耐潮、耐油、耐溶剂和耐候等性能则显得格外重要。玻纤增强的PA、PBT和PC是常用的低压电器热塑性材料,多数用于壳体、内外装饰件等。低压电器有断路器、交流接触器、连接器、开关件、接线盒、插头、插座、各种接线柱等。中、高压(6 kV以上)条件下使用的绝缘塑料主要依赖于其电性能。一般常用的材料为热固性塑料。

变压器是重要的电气元件,它起着改变电压、传递电压、传递功率及阻抗匹配的作用。塑料在变压器中可用作骨架、接线板等。增强PBT、增强PPS等都是新型耐高温工程塑料。它们的共同特点是耐热性好,耐溶剂性好,强度高。

电气设备结构件主要包括传动部件(齿轮、凸轮、轴承)、固定件(支架、座盘、把手、铰链、螺钉等)和外观部件(如壳体、外框、罩、盘等)。过去这些部件均采用金属材料制成。由于工程塑料具有摩擦系数小、耐磨性好并有一定的机械强度的特点,塑料在耐磨和润滑零件中已得到了推广和应用。尤其是新型高模量和高强度碳纤维复合材料的出现,为塑料在结构零件中的应用提供了良好的条件。(慧聪网)

德国塑机行业销售额创新高但对中印销售下降

2012年德国塑料橡胶机械生产商的销售额攀升6%,创下历史新高。销售额达到65亿欧元的新高,超过了2011年

60亿欧元的最高纪录。

塑料橡胶机械协会VDMA的主席在2月11日说,大家正在见证传统市场的复兴,德国制造企业在美国乃至欧盟的销售额都高于平均增长水平。波兰已成为最大的出口市场。在东南亚,泰国和印度尼西亚的高增长水平尤为引人注目,而对中国和印度的销售有所下滑。总部位于德国法兰克福的VDMA估计,德国机械出口额将达到44亿欧元。

从2012整年来看,订单数相比上年减少了12%。但在最后几个月里下滑幅度有所减退,在2012年最后一个季度已经与上年的水平持平了。在一项年终调查中,该协会只有1/5的受访者抱怨因订单不够而导致生产问题。

有超过一半的机械生产商表示,在2012年下半年在德国本地进行了增员。虽然该协会对2013年的展望颇为乐观,但增长可能不如2012年强劲。2013年也就是即将举办下一届K展的年份,该协会预计销售增幅将为3%。

据VDMA最近对会员企业进行的调查显示,有38%的受访企业预计将在2013年上半年扩充人员,而40%的受访企业预计将保持现有员工数不变。受访企业对2013年上半年的订单增长前景都颇为乐观,但对西欧市场的隐忧仍未消退。(慧聪网)

红宝丽保温板项目第二条生产线试产成功

红宝丽3月5日盘后发布公告,公司“年产1500万 m^2 高阻燃聚氨酯保温板项目”第二条生产线近日试产成功,生产出合格的高阻燃聚氨酯保温板产品。该条生产线年生产能力为500万 m^2 。至此,年产1500万 m^2 高阻燃聚氨酯保温板项目已完成两条生产线的建设任务,形成年产750万 m^2 的生产能力。公司表示,在国家大力推行建筑节能政策环境下,该条生产线的试产成功,为新材料公司拓展建筑保温市场提供了重要的生产保障。(工程塑料网)