

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.03.025

超临界流体微孔发泡塑料的研究进展

李静莉^{1,2}, 罗世凯¹, 沙艳松^{1,2}, 杨海波^{1,2}, 刘涛¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900; 2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

摘要: 将超临界流体技术与微孔发泡技术结合, 阐述了制备微孔发泡塑料常用的几种方法(间歇成型法、连续挤出法及注射成型法), 比较了几种方法各自的优缺点。同时, 介绍了微孔发泡塑料的研究现状及发展趋势, 最后分析了利用超临界流体作为发泡剂的优势及两种技术结合后所带来的成果及挑战。

关键词: 微孔发泡; 连续挤出成型; 注射成型; 超临界流体

中图分类号: TQ328.06 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)03-0109-05

Research Process of Microcellular Foams Prepared by Supercritical Fluid Technique

Li Jingli^{1,2}, Luo Shikai¹, Sha Yansong^{1,2}, Yang Haibo^{1,2}, Liu Tao¹

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 2. Material Science and Engineering College, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Combining microcellular foaming and supercritical fluids technology, various common methods of preparing microcellular foaming plastic including intermittent molding process, continuous extrusion process and injection molding process were expounded, then their advantage and disadvantage were compared. Meanwhile, the study status and development tendency of microcellular foaming plastic were introduced. At last, the advantage of supercritical fluids as foaming agents and the achievement and challenge with combining microcellular foaming and supercritical fluids technology were analyzed.

Keywords: microcellular foaming; continuous extrusion foaming; injection molding; supercritical fluids

20世纪80年代初期, 美国麻省理工学院的 N. P. Suh 教授等首先提出并成功研制了微孔发泡塑料^[1-2], 他将微孔发泡塑料定义为泡孔直径小于 10 μm 、泡孔密度在 $10^9 \sim 10^{15}$ 个/ cm^3 的一种新型塑料^[3-4]。相对于未发泡塑料, 微孔发泡塑料的独特结构使其在冲击强度、韧性和抗疲劳等方面具有优良的性能, 热稳定性高, 介电常数低, 热导率低, 同时具有比强度高, 可改善光学、隔热和隔音性能等优点。这些独特的优点均是普通发泡料所无法比拟的, 因此微孔发泡塑料是一种具有极大应用价值和开发潜力的新型材料, 被称为 21 世纪新型材料。

1 微孔发泡塑料成型原理

微孔发泡塑料的研究目的为在不降低其性能的前提下, 尽量减少材料的用量, 其设计思想主要有两点: 当微孔发泡塑料中泡孔尺寸小于塑料内部的裂纹时, 微孔的存在将不会降低塑料的力学性能; 同时, 微孔的存在将使塑料中原来存在的裂纹尖端钝化, 有利于阻止裂纹在应力作用下扩展, 从而使塑料的性能得到提高^[5]。

制备微孔发泡塑料的基本要素为利用热力学不稳定作用产生很高的泡孔成核率, 且成核速率要远远大于泡孔生长的速率^[6]。这样在泡孔开始生长之前就可以产生大量的泡

孔核^[7], 并且泡核尺寸较小, 在气体扩散的发泡过程中, 所有泡核以几乎相同的速率增长, 这样就得到泡孔分布均匀、尺寸均匀的微孔发泡塑料。

微孔发泡塑料的成型一般要经过三个阶段: 聚合物/气体均相体系的形成、气泡成核、泡孔的长大和控制, 如图 1 所示。首先, 聚合物/气体均相体系形成, 气体必须经过机械混合或者渗透作用扩散到聚合物中并达到热力学平衡, 形成均相体系; 然后, 突然降低压力或升高温度, 聚合物/气体均相体系在热力学不稳定作用下成核; 最后, 随着体系内的过饱和气体不断扩散进入泡核, 泡孔逐渐长大, 然后通过控制压力和温度进而控制泡孔的增长, 冷却定型得到所需的泡孔结构^[8]。

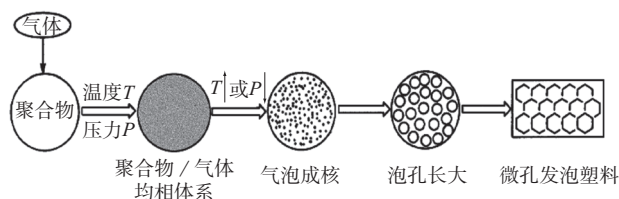


图1 微发泡过程示意图

联系人: 刘涛, 硕士, 主要从事特种高分子材料加工的研究
收稿日期: 2011-12-12

2 微孔发泡塑料成型方法

2.1 间歇成型法

超临界流体是指温度和压力都在临界点(临界温度、临界压力)以上的一种流体。超临界流体的密度与液体相近,介电常数随压力的增大而增大,有利于溶解一些低挥发性物质;同时黏度近似于气体,扩散系数较大,有较好的流动性、渗透性和传递性能^[9-10]。基于超临界流体的诸多优点,超临界流体技术被广泛应用于微孔发泡技术。

将间歇成型法与超临界技术相结合制备微孔发泡塑料,其成型原理与早期的间歇法相似^[11]。间歇成型法可分为升温法和降压法,两者的区别主要在于升温法是利用温度梯度实现热力学不稳定状态;而降压法是利用压力差实现热力学不稳定状态^[12-16]。

研究发现,超临界 CO₂ 可以降低聚合物体系的表面张力,对聚合物熔体有很好的增塑作用,同时可以降低聚合物的玻璃化转变温度(T_g)及熔体的黏度,提高熔体流动性,降低挤出温度^[17],是十分理想的物理发泡剂。A. Salerno 等^[18]利用超临界 CO₂ 对聚己丙酰胺(PCL)及 PCL/羟基磷灰石(HA)纳米复合材料进行发泡。结果证明利用超临界 CO₂ 作微发泡剂,可以在相对较低的温度下使 PCL 和 PCL/HA 纳米复合材料内部形成均一的泡孔形态。吴清锋等^[19]利用聚二甲硅氧烷(PDMS)对聚丙烯(PP)进行共混改性,同时采用马来酸酐接枝 PP 作为增容剂来提高 PP 与 PDMS 的相容性,最后对 PP 进行连续挤出发泡,并研究了口模温度与 CO₂ 浓度对微孔发泡塑料制品膨胀比及泡孔结构的影响。研究发现,口模温度升高,膨胀比及泡孔密度均先增大后减小;CO₂ 浓度增大,PP 及其 PDMS 共混物的膨胀比和泡孔密度均增加。Han Xiangmin 等^[20]采用单螺杆挤出机连续挤出聚苯乙烯(PS)微孔发泡塑料,并研究了 CO₂ 浓度与机头温度对泡孔结构的影响。结果表明,在溶解极限以下,随着 CO₂ 浓度的升高,平均孔径减小,泡孔密度增大,升高机头温度与增大 CO₂ 浓度具有同等效应。

2.2 连续挤出法

近几年,有关微孔发泡塑料的研究重点已经转到微孔发泡塑料连续成型方面^[21]。连续挤出法是将聚合物加入到挤出机中,经熔融、均化后,气体通过机筒的主入口注入到聚合物熔体中。注入的气体和聚合物熔体随即被混合形成气液两相混合物。在机筒内剪切混合场的作用下,两相混合物中的气体完全扩散进入聚合物熔体,形成聚合物/气体均相体系。最后均相体系被输送进发泡机头,进行微孔发泡^[22]。S. Martial 等^[23]研究了以超临界 CO₂ 为发泡剂和增塑剂的连续挤出发泡过程。将两种技术联用扩大了连续挤出法在微孔发泡领域中的应用范围。C. Nikitine 等^[24-25]研究了聚合

物熔体在单螺杆挤出机中的停留时间分布。研究发现,挤出机螺杆转速及机筒内温度越高,聚合物熔体在挤出机内的停留时间越短。

2.3 注射成型法

微孔发泡成型法中另一种比较常用的方法是注射成型法,其形成聚合物熔体/气体均相体系的原理与挤出成型法类似,不同之处在于与注塑机结合可直接成型各种形状的微孔发泡塑料件。微孔注射成型一般通过改变温度成核,与改变压力法相比,前者更易控制。微孔注射成型法能够更有效地减轻塑料件质量,泡孔一般均匀地分布在塑料件中^[26-27]。

H. Hidetomo 等^[28]利用注射成型技术对以聚乙烯(PE)离子交联聚合物为基体的纳米复合材料进行微孔发泡,并通过这项技术对经典的成核理论进行了验证。S. S. Hwang 等^[29]在用注射成型法微孔发泡尼龙(PA)6/纳米蒙脱土(MMT)复合材料时发现注塑机螺杆的转速对发泡塑料的力学性能有很大的影响。结果表明,螺杆的转速越大,纳米复合材料的拉伸强度就越大。但注射成型法比较容易产生塑料件表面粗糙、表面有气流痕迹等问题。L. Jungjoo 等^[30]通过控制气体溶解进入聚合物后的气体浓度从而控制了泡孔的成核速率,基本解决了表面缺陷的问题。一般情况下,随着气体用量的增加,泡孔尺寸逐渐减小,泡孔密度逐渐增大,但当气体用量达到某一极限值时,泡孔的成核速率就会高到足以产生表面缺陷^[31]。因此在用注射成型法制备微孔发泡塑料的过程中,选择适当的气体流量十分重要。

2.4 三种方法优缺点的比较

通过对相关文献综述的总结归纳,分别对上述三种微孔发泡成型方法的优缺点进行了比较,如表 1 所示。

表 1 间歇法、挤出法及注射成型法优缺点的比较

	优点	缺点
间歇成型法	控制参数少,气泡生长速度慢,易于控制泡孔尺寸,易于分析观察加工过程对泡孔结构和性能的影响	生产周期长,生产效率低,不适合工业化生产
连续挤出法	节省材料、缩短生产周期、提高尺寸稳定性及精度、减少废品率,生产成本相对较低 ^[32]	发泡工艺及挤出发泡成型机理的研究还没有重大突破,产业化还有一定距离
注射成型法	可以降低材料消耗、缩短成型周期、减小翘曲和残余应力,降低机械损耗和生产成本,增加尺寸稳定性和准确性,适用于大多数塑料	料头或锐边料流区有黯区、表面光泽不均,易出现空隙、气泡、白点、溢边及收缩等表面粗糙,或表面有气流痕迹等表面破坏

3 微孔发泡技术的研究现状

由于微孔发泡塑料具有诸多优异的性能,使其成为国内外学者研究的焦点。笔者从改变泡孔形态的途径入手,简要介绍目前微孔泡沫材料的研究现状。

3.1 纳米填料对泡孔的影响

近年来研究人员常在微孔发泡的过程中,将聚合物与

纳米粒子复合形成复合材料后再进行微孔发泡,得到了很好的泡孔结构。纳米填料包括一维、二维和三维的纳米粒子,其中纳米粘土使用最多。纳米填料具有小的尺寸和大的比表面积,在聚合物发泡过程中可以提供大量的成核点,诱导异相成核,从而加强泡孔的成核^[33]。

Han Xiangmin 等^[34]研究了微孔 PS/ 纳米粘土复合材料。采用超临界 CO₂ 连续挤出发泡,工艺参数为机头温度 200℃、螺杆转速 10 r/min、CO₂ 质量分数 4%,得到的泡孔结构非常好,只有极少的泡孔合并,并且塑料件表面平整光滑。同时发现,泡孔密度会随粘土含量的增大和降压速率的增加而呈线性增加。而在粘土含量和降压速率较低时,泡孔直径会随粘土含量和降压速率的增加而迅速下降,但粘土含量和降压速率增大到一定程度时,泡孔直径几乎不再变化。另外,随着温度的升高,粘土含量低的聚合物泡孔密度降低,粘土含量高的聚合物泡孔密度几乎不变,但质量及密度均呈下降趋势。

S. S. Hwang 等^[35]利用微孔发泡注射成型法制备了聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/ 纳米 MMT 复合材料。结果表明,当纳米 MMT 的质量分数为 1% 时,复合材料的拉伸强度、耐磨性及泡孔密度均达到最大。另外,纳米 MMT 还提高了复合材料的热稳定性。

Chen Limeng 等^[36]将多壁碳纳米管(MWNTs)添加到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中,并用超临界 CO₂ 作为发泡剂进行微孔发泡。研究发现,MWNTs 的质量分数为 1% 时,微孔发泡塑料的拉伸弹性模量增加了 82%,拉伸强度增加了 104%。同时,MWNTs 可以从增强 PMMA 基体的压缩性能和减小泡孔尺寸两个方面提高微孔发泡 PMMA/MWNTs 复合材料的压缩性能。

3.2 共混聚合物对泡孔影响

将聚合物共混后再进行微孔发泡以加强泡孔成核是提高微孔发泡塑料泡孔质量的另一种方法。N. S. Ramesh 等^[37]发现在相同的发泡条件下,PS/ 橡胶共混物的泡孔尺寸只有纯 PS 的 1/5~1/4。除了加强泡孔成核外,共混的作用还包括增加应变硬化和改善流变行为、改善聚合物对发泡剂的吸收及调控发泡材料的开孔率等。S. C. Tan 等^[38]将聚苯并双噻唑(PBZT)与聚醚酮酮(PEKK)共混发泡,将刚性棒状结构的液晶聚合物 PBZT 与热塑性 PEKK 共混,可以提高微孔发泡塑料的力学性能和热学性能,尤其在提高极限强度、最大压缩系数、抗冲击能力等方面有良好的效果。

A. R. R. Jose 等^[39]利用超临界 CO₂ 及间歇成型法微孔发泡 P(MMA-BA-MMA)三嵌段共聚物,发现控制泡孔尺寸和密度的重要参数是卸压时间。即卸压时间越长,泡孔孔径越大、密度越小,同时材料的热导率随密度的降低而下降。

A. R. R. Jose 等^[40]还利用超临界 CO₂ 并辅以亲 CO₂ 的纳米级嵌段共聚物发泡无定形态聚合物,当嵌段共聚物与 PS 或 PMMA 共混后,无论是在泡孔尺寸的控制还是在减小孔径大小方面都比传统方法有更多的优势。尤其是三嵌段共聚物以其纳米尺寸存在于无定形态聚合物基体中时,就会形成纳米级的分散相,为异相成核提供成核位点,可以形成超微孔或纳米孔的发泡塑料。

为了更有效地提高泡孔质量,研究人员还尝试将纳米填料添加到共混聚合物中,得到了更为理想的实验结论。黄汉雄等^[41]曾用间歇法在 PP/ 高密度聚乙烯(PE-HD)共混物中添加纳米粒子并对其进行微孔发泡,发现 PP 发泡塑料中有极少的泡孔存在,而在相同工艺下发泡的 PE-HD 共混物中存在着大量微小泡孔,但泡孔分布不均匀,加入纳米粒子后泡孔结构得到进一步改善,随着纳米粒子含量的增加,泡孔的分布趋于均匀。继续研究发现,当纳米粒子的质量分数为 5% 时,两相中泡孔形态的差别基本消除。同时,加入纳米粒子可以提高泡孔的密度,减小泡孔的平均直径,但当纳米粒子的含量增加到一定值时,由于纳米粒子的团聚作用,泡孔直径开始增大。

Zhu Bin 等^[42]用超临界 CO₂ 作为发泡剂发泡 PS/ 纳米层状硅酸盐复合材料,比较纯 PS、(PS/ 2- 乙烯基吡啶)嵌段共聚物(PS-b-P2VP),以及分别加入纳米层状硅酸盐粒子形成复合材料后的泡孔直径和泡孔密度。在没有加入纳米粒子时随着 PS 摩尔质量的增加,泡孔密度逐渐增大,泡孔孔径逐渐减小(从 6.6 μm 减小到 5.7 μm),PS 嵌段共聚物也有同样的趋势,但泡孔孔径减小得更加明显,从 6.0 μm 减小到 3.7 μm,同时,随着加入的纳米粒子的含量增加,泡孔孔径会逐渐减小。

3.3 聚合物自身结构对泡孔影响

对于结晶聚合物而言,晶区对其微孔发泡的成核过程主要有两个方面的影响:①提高成核速率,因为相对于非晶区域,晶区/ 非晶区界面具有更低的成核能垒。晶区的作用相当于外加的成核剂,但晶区诱导的异相成核往往导致宽的泡孔尺寸分布;②减小对超临界流体的吸收,因为结晶区域不吸收发泡剂。晶区的实际作用取决于晶区尺寸和结晶度。小的晶区尺寸、大的结晶密度加强泡孔成核,从而减小泡孔尺寸,提高泡孔密度;而大的晶区尺寸则对泡孔成核不利,甚至导致泡孔无法成核。

Jiang Xiulei 等^[43]用超临界 CO₂ 作为发泡剂,研究在全同立构 PP(iPP)微孔发泡过程中,结晶结构对泡孔形态的影响。结果表明,iPP 晶体中的球粒结构对泡孔形态有很大的影响。在相对较低的压力下,泡孔会最先出现在 iPP 球晶中心,随后泡孔会出现在 iPP 球晶结构边界和球晶层间的无定

形区域。无定形区域的范围越大,诱发泡孔成型所需的 CO_2 的过饱和压力就越低。在较高的 CO_2 饱和压力下,微孔开始出现在球晶的层间区域,层间的纤维桥键被拉开。同时,当 iPP 在较高的压力和较低的温度下发泡时,由于超临界 CO_2 极强的增塑作用,会引发 γ 晶型的产生。

M. J. Jenkins 等^[44]同样采用超临界 CO_2 作为发泡剂,研究半晶质 PCL 微孔发泡过程,经热力学分析,发现发泡区域的结晶度达到 70%,泡孔的内表面出现叶片状结构。

Wang Dong 等^[45]也在微孔发泡聚醚醚酮(PEEK)时发现,由于 PEEK 的半结晶特性,使得最终得到的发泡产物中存在大小相差较大的两种泡孔尺寸,即结晶对微发泡的聚合物形貌有较大的影响。

P. Srikanth 等^[46]用注射成型法对添加了环氧基链增长剂的聚乳酸(PLA)进行微孔发泡,链增长剂提高了 PLA 的分子量,但降低了 PLA 的结晶度,同时也减小了泡孔尺寸,提高了泡孔密度,随着链增长剂用量的增多,微发泡 PLA 的分解温度、拉伸强度、比强度、断裂伸长率等都有所提高。

M. C. Yves 等^[47]在利用超临界 CO_2 发泡 PLA 时发现,在挤出成型过程中,PLA 支链化的程度越高,微孔发泡的效果越好。

3.4 其它改进泡孔形貌的方法

黄师荣等^[48]将 ^{60}Co - γ 射线辐照和超临界 CO_2 发泡技术结合制备 PMMA 微孔泡沫塑料,研究了辐照剂量、饱和压力和温度对所得泡沫塑料的泡孔形貌和结构的影响。结果表明,所得泡沫均具有封闭的球形泡孔结构,泡孔尺寸比较均一;经 ^{60}Co - γ 射线辐照的试样孔密度均比未经辐照的高;随饱和压力的增大,平均孔径减小,泡孔密度增大。

Zhai Wentao 等^[49]将超声波辐照引入以超临界 CO_2 为物理发泡剂的 PS 发泡过程中,在发泡之初,用超声波处理 PS 试样,与未经处理的试样相比,泡孔密度明显增大,可增大 3 个数量级;泡孔膨胀率也可增大 1~3 倍。

Xing Zhe 等^[50]在发泡交联低密度聚乙烯(PE-LD)时,将在泡孔成型前进行射线辐照的泡沫塑料与泡孔成型后再进行射线辐照的泡沫塑料在泡孔尺寸分布、孔径大小、泡孔密度和体积膨胀率等方面作了对比。结果发现,前者在各个方面都优于后者,当射线辐照的剂量为 50 kGy 时,发泡的温度为 100°C ,泡孔的平均尺寸小于 $10\ \mu\text{m}$,密度的最大值可达到 10^{11} 个/ cm^3 。

研究还发现,在聚合物发泡过程中引入外力场也会加强泡孔成核。周南桥等^[51]以超临界 CO_2 作为发泡剂,用自行研制的电磁动态发泡模拟机,将振动力场引入到 PS 微孔发泡塑料成型过程中,初步研究了稳态剪切力场和动态剪切力场对微孔发泡塑料气泡成核的影响。结果发现,在振动力

场频率相同的情况下,增加振幅可使泡孔尺寸减小、泡孔密度提高,但效果不是十分明显。在振幅相同的情况下,振动频率越大,泡孔尺寸越小,泡孔密度越大。与提高振幅相比,提高振动频率对于减小泡孔直径、提高泡孔密度的效果更为显著。

4 结语

微孔发泡技术与超临界流体技术的联合应用,无论是在实验上还是在工业应用中都存在很大的发展空间,但同时也存在着一定的问题:①微孔发泡塑料连续挤出成型中气泡核的形成需要大的压力降及压力降速率,这就使得发泡过程中必须保持机筒内的压力在一段时间内处于较高的数值,但高压使熔融的聚合物的结晶速率提高,片晶厚度增加,促进聚合物结晶,从而影响泡孔成核。②在将聚合物与纳米粒子共混制备微孔纳米复合材料的过程中,由于纳米粒子的存在,必定会同时引发均相成核及异相成核,选择适当的纳米粒子及含量,使泡孔在两种成核作用下保持尺寸均一,泡孔密度均匀,也是目前亟待解决的问题。另外,所添加的纳米粒子必须与聚合物基体有较弱的相互作用,其曲率半径要大于临界成核尺寸,并有均匀的粒子尺寸和表面性质,可以均匀地分布在聚合物集体中,同时必须能够在聚合物基体中大量存在,以保证理想成核剂所诱导的成核。③聚合物的结构同样也会影响微孔发泡的过程,聚合物的支链程度,交联度及聚合物熔体的黏度都会影响微孔发泡过程。同时,聚合物的结晶度对微孔发泡也有较大的影响。相对于无定形聚合物,结晶度较高的聚合物有较高的成核速率,但可能会导致较宽的泡孔尺寸分布,结晶性聚合物的结晶速率、结晶度和晶粒尺寸等会影响微孔发泡后的泡孔结构参数及泡孔在材料中的分布^[52]。对于不同的聚合物,其发泡行为会有所不同,因此选择适当的聚合物也是微孔发泡成功的关键。

参考文献

- [1] Martini J E, et al. SPE ANTEC Tech Papers, 1982, 28 : 674-676.
- [2] Martini J E, et al. Macromolecular Symposia, 2003, 201 (1) : 187-202.
- [3] Seeler K A, et al. Rein Plast Comp, 1993 (12) : 359-376.
- [4] Kumar V, et al. Eng Mater Tech, 1994, 116 (4) : 439-445.
- [5] 傅志红,等.塑料, 2003, 32 (4) : 46-52.
- [6] 张玉霞,等.现代塑料加工应用, 2002, 14 (2) : 2.
- [7] Goal S K, et al. AIChE Journal, 1995, 41 (2) : 357-367.
- [8] Xu Zhimei, et al. The Journal of Supercritical Fluids, 2007, 41 : 144-152.
- [9] Nalawade S P, et al. Prog Polym Sci, 2006, 31 : 19-43.
- [10] Saucieu M, et al. The Journal of Supercritical Fluids, 2007, 43 : 367-373.
- [11] 程博,等.中国塑料, 2010, 24 (12) : 14-19.

- [12] Falconer J W, et al. Journal Cellular Plastics, 1999, 33 : 127-139.
- [13] Matuana L M, et al. Cellular Polymers, 1998, 17 (1) : 1-16.
- [14] 邓小珍,等. 轻工机械, 2006, 24 (2) : 16-19.
- [15] Shibao M, et al. Polym Eng Sci, 1995, 35 : 1 387-1 395.
- [16] Matuana L M, et al. Polym Eng Sci, 1998, 38 : 1 862-1 872.
- [17] Lee Y H, et al. Journal of Cellular Plastics, 2005, 41 (5) : 487-501.
- [18] Salerno A, et al. The Journal of Science Fluids, 2011, 58 : 158-167.
- [19] 吴清锋,等. 塑料科技, 2009, 37 (2) : 39-42.
- [20] Han Xiangmin, et al. Polym Eng Sci, 2002, 42 (11) : 2 094-2 105.
- [21] Baldman D F, et al. Polym Eng Sci, 1996, 36 (10) : 1 425-1 435.
- [22] Rauwendaal C. Polymer extrusion [M]. München : Hanser Publishers, 2001.
- [23] Martial S, et al. Progress in Polymer Science, 2011, 36 : 749-766.
- [24] Nikitine C, et al. J Appl Polym Sci, 2010, 115 (2) : 981-990.
- [25] Nikitine C, et al. Chem Eng Res Design, 2009, 87 : 809-816.
- [26] Kelvin T, et al. Microcellular Processing [M]. German : Carl Hanser Verlag, 2003.
- [27] 彭响方,等. 材料导报, 2005, 19 (1) : 75-78.
- [28] Hidetomo H, et al. Materials Science and Engineering C, 2010, 30 : 62-70.
- [29] Hwang S S, et al. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2011, 38 : 1 219-1 225.
- [30] Jungjoo L, et al. Polymer, 2011, 52 : 1 436-1 446.
- [31] 郭广思. 注塑成型技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009.
- [32] Martial S, et al. Progress in Polymer Science, 2011, 36 : 749-766.
- [33] 翟文涛,等. 高分子通报, 2009 (3) : 1-10.
- [34] Han Xiangmin, et al. Polymer Engineering and Science, 2003, 43 (6) : 1 261-1 275.
- [35] Hwang S S, et al. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2010, 37 : 1 036-1 043.
- [36] Chen Limeng, et al. Polymer, 2011, 52 : 2 899-2 909.
- [37] Ramesh N S, et al. Polym Eng Sci, 1994, 34 (22) : 1 685-1 697.
- [38] Tan S C, et al. Journal of Materials Science, 2003, 38 : 4 013-4 019.
- [39] Jose A R R, et al. Polymer, 2011, 60 : 146-152.
- [40] Jose A R R, et al. The Journal of Supercritical Fluids, 2011, 58 : 168-176.
- [41] 黄汉雄,等. 功能高分子学报, 2008, 21 (1) : 1-5.
- [42] Zhu Bin, et al. Polymer, 2010, 51 : 2 177-2 184.
- [43] Jiang Xiulei, et al. The Journal of Supercritical Fluids, 2009, 48 : 167-175.
- [44] Jenkins M J, et al. European Polymer Journal, 2006, 42 : 3 145-3 151.
- [45] Wang Dong, et al. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2007, 45 (20) : 2 890-2 898.
- [46] Srikanth P, et al. Materials Science and Engineering C, 2009, 29 : 1 258-1 265.
- [47] Yves M C, et al. The Journal of Supercritical Fluids, 2011, 58 : 177-188.
- [48] 黄师荣,等. 化工新型材料, 2010, 38 (3) : 68-70.
- [49] Zhai Wentao, et al. Polymer, 2008, 49 : 2 430-2 434.
- [50] Xing Zhe, et al. The Journal of Supercritical Fluids, 2008, 47 : 281-289.
- [51] 周南桥,等. 中国塑料, 2004, 18 (11) : 63-66.
- [52] 余坚,等. 中国科学: 化学, 2010, 40 (1) : 1-15.

塑料辅机继三类机械之后竞争市场份额

从世界范围看,塑料机械的品种主要由挤出机、注塑机、挤出吹塑机三大类产品组成,它们占到了塑料机械总产值的80%以上,其中塑料辅机在三类塑料机械之后逐步开始竞争市场份额。

塑料破碎机、干燥机、吸料机、塑料搅拌机、混料机、冷水机、上料机、模温机等辅助设备是塑料生产线上的重要一环,直接影响塑料制品的生产质量和生产效率,目前国内制造厂家的数量庞大,但品种规格基本在相同的范围内,技术上亦难与进口机抗衡,并且大部分进口塑料生产线在引进时已配有上述辅机,又使销量减少一部分,因此国产辅机市场竞争激烈。市场容量与企业数量不相匹配,势必造成这一局面。

塑料加工业良好的发展前景仍将是我国塑料机械制造业高速发展的源动力,2010年我国对塑料机械需求量为145亿元。我国塑料工业长远规划中,2006~2015年的年均增长率将达到8%,预计2015年塑料制品总产量翻一番,达到5 000万t。我国塑机行业的发展潜力很大,尤其是一些科技含量高、性能好、价格相对适中的机型,如特大型、精密、专

用注塑机,低温、大功率型单螺杆挤出机,用于生产高阻渗性和耐热性包装材料等的多层共挤吹塑机,生产工业制件(汽车配件等)吹塑机械等,都有很好的发展前景。

(工程塑料网)

2011年我国塑料革产量统计分析

2011年12月份,我国生产塑料人造革、合成革24万t,同比增长11.99%。2011年1~12月,全国塑料人造革、合成革的产量达240万t,同比增长9.57%。

从各省市的产量来看,2011年1~12月,浙江省塑料人造革、合成革的产量达106.39万t,同比增长9.14%,占全国总产量的44.28%。紧随其后的是福建、江苏和广东,分别占总产量的15.53%、13.44%和7.69%。

(中聚网)

亚马逊雨林真菌降解聚氨酯

美国耶鲁大学的一个学生研究小组在前往厄瓜多尔的途中发现了一种称为小孢拟盘多毛孢的真菌,并了解到它单靠以聚氨酯为食就能生存,因而能够降解聚氨酯。尤其重要的是,这个过程可以在厌氧环境下完成(这对适应垃圾堆填区的生态条件很重要)。

(改性塑料网)