

高
分
子
译
丛

泡沫塑料

上海市轻工业研究所主编

第 一 輯

上海市科学技术编译馆

高 分 子 译 丛
泡 沫 塑 料
第 一 輯

上海市輕工业研究所主編

*

上海市科学技术編译館出版
(上海南昌路59号)

中华书局上海印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 787×1092 1/32 印張 7 12/32 字數 280,000
1966年4月第1版 1966年4月第1次印刷
印數 1—4,500

編号 15·375 定价(科七) 1.05 元

目 录

发泡剂	1
泡沫塑料的制备和应用的发展	15
超柔软聚氨酯泡沫的工艺	27
模制一步法软聚醚聚氨酯泡沫的改进	42
锡催化剂对聚氨酯泡沫物理性能的影响	55
改良的半软性聚氨酯泡沫	69
硬聚氨酯泡沫的原料, 配方和阻燃性之间的关系	74
聚苯乙烯泡沫	98
可发性聚苯乙烯发泡的理论基础	108
用可发性珠粒制成聚苯乙烯泡沫结构的组成	116
自熄性聚苯乙烯可发珠粒	126
N-氨基与 N-亚硝基化合物作为增效剂加强溴化物 对聚苯乙烯的自熄作用	146
多孔性苯乙烯树脂薄片或薄膜的制造方法	157
超轻型聚苯乙烯泡沫的制造和其性能	161
直接法由单体连续制备聚苯乙烯泡沫	170
聚苯乙烯泡沫纸的加工	177
以针织布为基材的泡沫聚氯乙烯人造革的制法	184
新型聚氯乙烯泡沫体 ——维尼特克斯和维尼福姆——	189
低密度硬泡沫塑料用作结构材料时的弹性行为	200
承重结构用泡沫塑料夹层板构件的研究	215

发 泡 剂

Henry R. Lasman

多孔性塑料的制法有許多种,这些制法可以分成三类基本发泡法,即机械法、物理法和化学法。所有这三类方法中有一道工序是相同的,就是要使待发泡的組成物变成处在一定粘度范围内的液态或塑性状态,并且要形成泡孔,需使用“发泡剂”;所謂“发泡剂”,就是指能够产生泡孔结构的任何物料(不論是固体、液体、还是气体),或者是几种物料的混合物。

发泡剂的类型

机械发泡

强烈地搅动树脂的乳液、悬浮液或溶液,使产生泡沫,然后使之胶凝和稠合或固化,便能得到塑料泡沫。起初用来生产胶乳泡沫的方法^[1],現已作为聚乙烯醇缩甲醛^[2]、聚醋酸乙烯^[3]、聚氯乙烯溶胶^[4]、脲醛树脂^[5]和聚丙烯酰胺乳液^[6]等发泡之用。新近公布的Vanderbilt方法,是在聚氯乙烯塑料溶胶中加入一种专门配制的泡沫形成剂^[7],并用胶乳发泡的设备来使聚氯乙烯起泡沫。

物理发泡

作为物理发泡法的泡孔形成剂的,是那些在发泡操作时改变其物理状态的物料,例如压缩气体、挥发性液体或可溶性固体。虽然物理发泡法用的发泡剂价格低廉,但却需要比較昂貴的、专门为一定用途而设计的设备。发泡剂可以从无臭、无毒和无腐蚀性的物质中选择。发泡后应不会留下残渣,因此,就不会对泡沫的物理和化学性能有不利的影响。

在某一最早期的橡胶制法中^[8],在高压釜内用氮气在3000磅/吋²压力下处理塑料的弹性体。气体处理之后,便进行預硫化,然后再放到

一个密闭的模子中，在压力下进行硫化。有些专利已提出用实质上相同的操作方法来生产泡沫聚氯乙烯^[9]、多孔性聚乙烯^[10]和聚丙烯^[11]。

在某些新近发表的发泡法^[12]中已采用元素气体，特别是氮气，作为发泡剂。这些方法都利用专门设计的挤压机，熔融的塑料(例如聚乙烯)为氮气所浸渗，当塑料离开模子孔时就开始发泡。

物理性能范围较宽的乙烯泡沫，能够以塑料溶胶用 Elastomer 化学公司法^[13]或 Dennis 法^[14]来生产。两种方法的共同点是用 CO₂ 作发泡剂。在美国^[15]和英国^[16]的专利文献中都已提到对这些吸收方法的改进。

多孔性聚苯乙烯的制取，是把如氯代甲烷、丙烯和丁烯^[17]等气体剂料、碳氟化合物^[18]或挥发性液体^[19]在压力下溶入聚合物中。近来某些美国专利也有以成核剂连同挥发性液体一起作为发泡之用的^[20]。

当有戊烷^[21]、季戊烷^[22]或石油醚^[23]存在时，苯乙烯的聚合会产生可发性聚苯乙烯珠粒。用含有戊烷作为发泡剂的聚苯乙烯，以挤压的方法能制得适于包装用的泡沫聚苯乙烯板材^[24]。在苯乙烯聚合之前，可以加入四甲基硅烷，作为该聚合树脂的潜发泡剂^[25]。

某些专利^[26]已提出，要使聚乙烯发泡，挥发性碳氟化合物是较好的发泡剂。在生产多孔性醋酸纤维素^[27]、泡沫苯乙烯-丙烯腈^[28]和乙烯-丙烯共聚物^[29]时，也利用类似的发泡技术。某些美国和英国专利推荐用碳氟化合物发泡乙烯基塑料溶胶物^[30]和某些碳氟化合物的聚合物^[31]。目前一段时期，碳氟化合物已很有利地用于制造软质和硬质聚氨酯泡沫^[32]；并且，新近已有人成功地证明^[33]，对泡沫环氧树脂，碳氟化合物也很有用。

有些专利也提議用物理发泡法制造热固性泡沫，例如，对酚醛和脲醛树脂，用氯代甲烷或二氟二氯甲烷^[34]以及二异丙醚^[35]或其他挥发性液体^[36]作发泡剂。某西德专利也宣称，可用挥发性溶剂作环氧树脂发泡之用^[37]。

有些专利提出，可用迅速蒸发水分的方法，来生产透气性聚氯乙烯薄膜^[38]、微孔聚氯乙烯板^[39]和聚苯乙烯泡沫^[40]。

某一新近公布的专利^[41]，叙述了用湿度很高的空气来发泡聚乙

烯。

在某一个新的发泡方法^[42]中，推荐用吸附有气体（例如 CO₂、乙烷）的合成铝-硅酸盐（沸石），作为聚合物的发泡剂。

形成多孔物料的一个比较价廉的方法，便是把水溶性无机盐混合在塑料卷材中，然后把它们浸提洗除^[43]。与此相仿，水溶性聚合物，例如聚乙烯醇^[44]或有机溶剂^[45]，也能够用来制成非纺织的多孔织物或透气的塑料薄膜。浸提法已巧妙地应用在 ESB-Reeves 法^[46]中，以生产微孔聚氯乙烯或聚乙烯板材，系采用淀粉作为成孔剂^[47]。

某美国专利^[48]宣称，要制成氯乙烯聚合物的多孔物品，可用临时有机填料，加热后，便可把填料从聚合物中除掉。某些美国专利^[49]提出，用滑石粉掺在硬脂酸锌中，来制造多孔聚乙烯。

把聚氯乙烯、聚乙烯和其他聚合物的细粒加热和加压进行熔结，可制得这些热塑性塑料的多孔性板材和薄膜^[50]。某些专利^[51]公布了一些新方法，其基础就是熔结法。

适合于制造自动上墨的印章和印盒的多孔聚氯乙烯，可以由加热一种含有染料溶液的塑料溶胶来制得^[52]；染料应溶在载色剂中，载色剂应不与熔融的该塑料溶胶相结合。

“伸张”用非纺织的、聚氯乙烯涂盖的尼龙“网布”拉伸^[53]，能制成一种皮革代用品，其内部有连通的气孔网路。

顺式立构泡沫（Syntactic foams）虽然与其他所有类型的塑料泡沫不同，但基本上是物理发泡法的产品。其多孔性结构是用预先制成的微细小球而得到的；小球中充以氮气或其他惰性气体，由酚醛^[54]、脲醛^[55]、或聚苯乙烯^[56]树脂所制成。当小球与液体环氧树脂或聚酯树脂混合时，就形成一种灰浆似的、重量很轻的粘浆，待粘合剂（即环氧树脂或聚酯树脂）固化后即成为一硬质的多孔结构。在某文献^[57]中，叙有用这些微微气球和液体硅橡胶做成发泡的多孔性化合物。

化学发泡

在化学发泡法中，发泡的气体是“就地”发生的，也就是从聚合物的基体中发生出来。形成泡孔的气体，可以作为聚合物链伸展或交联时的副产品而放出，例如在制造聚氨酯泡沫时，当带有羧基的醇酸树脂与异

氰酸盐起反应时，或者有异氰酸端基的聚氨酯树脂与水起反应时^[58]，都会放出 CO_2 。同样，苯酚和甲醛缩合成酚醛树脂时，能得到水为副产品；水在成蒸汽状态时，能够使缩合的酚醛树脂发泡。在树脂硬化剂（例如，一种酸）和各种添加剂（例如碳酸氢钠^[59]或金属粉末^[60]）起反应时，也可以放出发泡的气体。

有一种巧妙的聚乙烯发泡方法^[61]是使热的聚合物受到离子辐射，氩气自聚乙烯中放出，这种反应会造成树脂的发泡。

某英国专利^[62]宣称，氯乙烯和叔丁基丙烯酸酯的共聚物为一自发泡塑料。要使聚酰胺发泡，某美国专利^[63]提出用羧酸酯和羟基烷基二胺的混合物，与多元胺形成物（制成聚酰胺的物质）一起，组成这一聚合物的基块。

使含有硅氧烷的氩气与羟基化硅氧烷树脂起作用，能得到一氩气发成的、固化的硅泡沫^[64]。同样，在室温下并有羧酸的季铵盐存在时，可制成有机聚硅氧烷泡沫^[65]。

另外还有一种以热敏性添加剂（即化学发泡剂）作为发泡气体来源的化学发泡法，将在下面加以详述。

化学发泡剂

化学起泡剂在塑料工业中通常称为发泡剂，它是一种无机或有机物料，在热的作用下，分解而产生至少一种气体产物。化学发泡剂最明显的特性便是发生气体时的温度。实际上，分解温度决定了一种发泡剂在某一塑料中的效用，并且也限制了发泡加工时的条件。在一般的橡胶和塑料设备的加工方法中，都可以采用化学发泡剂，这是它的主要优点，因而便有了商业用途。

从发酵粉一直到炸药，都属于可能的起泡剂的范围。的确，过去四十年来，至少有一千种以上的不同产品被人提出可作为化学发泡剂之用。其中，约一打左右，在某些时候在商业上较为重要。更好、更有效和更多能的发泡剂正在继续探索中，以期有一天能发现一种理想的物料。这种理想发泡剂应满足表 1 所列的全部要求^[66]。因为发泡剂的分解必须在一个较窄的温度范围内发生（就是当一种热塑性树脂到达一

定的粘度或热固性塑料呈现所需的交联程度时), 所以很明显, 沒有一种发泡剂, 甚至沒有一种理想的发泡剂, 能适合于多种树脂和彈性体的普遍使用。

表 1 理想化学发泡剂的性能

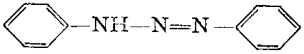
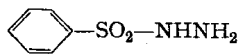
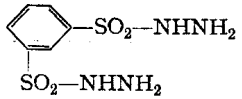
-
1. 放出气体的温度范围必須一定, 并且这范围应較窄。
 2. 放出气体的速率必須能控制, 而且应合理地快速。
 3. 放出的气体不应有腐蚀性 (例如 NO_2), 最好是氮气, 虽然在某些地方允許是 CO_2 。
 4. 发泡剂应能很快地分散到材料中去, 并且最好是溶解。
 5. 发泡剂应价廉。
 6. 发泡剂在貯藏时应稳定。
 7. 殘渣不应有不良的气味。
 8. 殘渣应无色, 且不会沾污衣物。
 9. 发泡剂和殘渣应无毒。
 10. 发泡剂在分解时不应大量放热。
 11. 发泡剂不应影响固化或稠合速率。
 12. 发泡剂在密封的模子中应同样好地起作用, 亦即压力对分解速率应无影响。
 13. 殘渣对要发泡的塑料的物理和化学性能应无影响。
 14. 殘渣对要发泡的塑料应能相混, 亦即不会发生殘渣起霜现象。
-

簡單盐

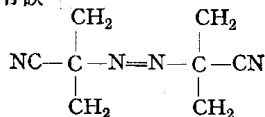
簡單的无机和有机盐, 諸如碱金属的碳酸盐、碱金属的碳酸氢盐或乙二酸脲酯, 在塑料工业中都較少应用。这些化学品一般不溶解于增塑剂和有机溶剂中, 极难分散在塑料中; 它們放出的气体是可凝結的, 分解速率很大地受压力所影响。除了价格低廉之外, 它們沒有什么显著的优点。碳酸盐 (常常与酸硬化剂一起应用) 用来制造酚醛^[59]和脲醛^[67]、聚酰胺^[68]、以及氯磺化聚乙烯^[69]等泡沫, 而乙二酸脲酯則作为聚氯乙烯^[70]和橡胶^[71]的发泡剂。

有人提議以氫硼化鈉作为硬質聚氯乙烯^[72]和彈性体^[73]的发泡剂。在酸性介质內和有水存在时, 氫硼化鈉在室溫下立刻分解放出氫气。反

表 2 有机发泡剂商品的

化 学 名 称	结 构 式	商 业 名 称
A. 偶氮化合物		
1) 偶氮二甲酰胺 (偶氮二羰酰胺)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$	Kempore Celogen AZ Genitron AC Porofo ADC Lucel ADA
2) 偶氮二异丁腈	$\text{NC}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{N}=\text{N}-\overset{\text{CH}_3^*}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CN}$	Genitron AZDN Porofo N Vazo
3) 二偶氮苯胺		DAB Porofo DB
B. 亚硝基化合物		
4) N, N'-二甲基-N, N'-二亚硝基对苯二酰胺	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{NO}}{\text{N}}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\underset{\text{NO}}{\text{N}}-\text{CH}_3$	Nitrosan (前称 BL-353)
5) N, N'-二亚硝基五次甲基四胺	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{ON}-\text{N} \quad \text{CH}_2 \quad \text{N}-\text{NO} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2 \end{array}$	Opex 40, PL-80 Unicel ND, NDX Vulcace BN
C. 磺酰肼		
6) 苯磺酰肼		Genitron BSH Porofo BSH
7) 苯-1,3-二磺酰肼		Porofo B-13
8) 二苯磺-3,3'-二磺酰肼	$\text{SO}_2 \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_2 \text{SO}_2-\text{NHNH}_2$	Porofo D-33
9) 二苯磺-4,4'-二磺酰肼	$\text{O} \left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NHNH}_2 \right)_2$	Gelogen Genitron OB Porofo DO44

* 原文有誤



——編者注

結構式、貨源和分解数据

制造厂①	在空气中的 分解温度 (°C)	在塑料中的 分解温度 范围 (°C)	在标准温度和 压力下气体 体发生量 (毫升/克)	参 考 文 献
NPI NC W B L	195~200	160~200	220	BIOS Final Report 1150, 23 German Patent 871835
W B DP	115	90~115	130	German Plastics Practice, DeBell-Richardson p. 456 (1946) German Patent 899414
ACC B	103	95~100	115	U. S. Patent 2 299593
DP	105	90~105	126 (70%有效)	U. S. Patent 2754326
NPI DP	195	130~190	100 (40%有效) 200 (80%有效)	U. S. Patent 2491709
ICI				
W B	103	95~100	130	German Patent 821423 U. S. Patent 2626933
B	146	115~130	170	German Patent 821423 U. S. Patent 2026933 German Patent 829423
B	148	120~130	110	German Patent 821423 U. S. Patent 2 626933 German Patent 829423
NC W B	150	120~140	125	German Patent 821,423 U. S. Patent 2 626933 German Patent 829423 U. S. Patent 2 552065

- ① NPI—美国, 国家聚合化学品公司。
 NC—美国, 橡胶公司脑格特克化学分公司。
 W—英国, 惠分父子有限公司。
 B—西德, 拜耳染料公司。
 L—美国, 华莱士和梯南公司, 路西多尔分公司。
 ACC—美国, 联合化学公司, 国家苯胺公司。
 DP—美国, EI 杜邦公司。
 ICI—英国, 帝国化学工业有限公司。

应非常迅速,但是显然已有一种能控制气体放出的方法^[74]。

放氮剂

放出的气体中以氮气为主要成分的有机化合物,过去曾在并且目前仍继续在化学发泡剂范围中占优势地位。关于商业上采用的此类化合物,請參閱表 2。

在塑料的化学发泡剂中,偶氮二甲酰胺(以下简称 ABFA)是最引人注意的。ABFA 和它的殘渣都是无毒、无臭、不会污染和不会褪色。ABFA 的貯藏稳定性是无比优越的。与其他已知的有机发泡剂不一样,ABFA 并不助燃,并会自动熄灭。虽然 ABFA 并不溶于普通溶剂和增塑剂中,但它却很易分散在所有弹性体和塑料中。ABFA 的顆粒大小分布,能靠加工整理来适合某些特殊需要^[75]。由于 ABFA 的发气量在全部現有供应的有机发泡剂中是最高的,所以使用它是经济的。虽然 ABFA 在空气中的分解点(溫度)很高,但能被很多种添加剂所活化(这些添加剂加在塑料中原来并不是为了活化的目的)。含有鉛、鋅和(或)錳的乙烯基稳定剂是 ABFA 的有效活化剂。有些兼有活化发泡剂和稳定聚氯乙稀的作用的特种接触剂^[76],在市場上正有供应。如能細心地选择这些物料,ABFA 的分解溫度能够調整在 300~400°F 之間。这一分解溫度范围使它特別适用于乙烯基化合物(參閱表 3)和聚烯烴(參閱表 4)的发泡。

ABFA 在弹性体和塑料中的用途繁多。ABFA 已广泛地用为天然和合成橡胶的发泡剂^[77,78]。原来曾經設想^[79],由于 ABFA 的分解点較高,所以如不加大量多元醇(例如二乙二醇)活化,这种发泡剂便不能用于弹性体上^[80]。不过現在已經发现,顆粒較細而且顆粒大小范围較窄的 ABFA,在通常硫化条件下,沒有这些活化剂也会很快分解^[81]。用 ABFA 加压发泡的乙烯基泡沫,在航运和浮标设备方面应用。近来,在用塑料溶胶涂覆^[82]和压延后发泡^[83]两种技术制造泡沫乙烯基織物时,ABFA 是最广泛使用的发泡剂。ABFA 制成的乙烯基泡沫的其他用途有:挤压成的低密度墊料和高密度花鍵(Splines)、小型低压模塑物件、抗潮不吸水的电綫套管、可发泡油墨、地毯垫层和地板覆面、体育用品中的垫子、搪塑的絕緣靴^[84]、以及其他搪塑^[85]和注

表 3 用 ABFA 发泡的典型乙烯基泡沫

发 泡 方 法	后期发泡(即二步发泡)			常 压 发 泡		高压发泡
加 工 方 法	挤 压	压 延	涂 布	挤 压	注 塑	在压力下注 塑和稠合
配方						
PVC悬浮树脂, EP	100.0 ^①	100.0	—	100.0	—	—
PVC乳液树脂	—	—	100.0	—	100.0	100.0
苯二甲酸二辛酯	50.0	80.0	—	40.0	—	85.0
苯二甲酸丁辛酯	30.0	20.0	50.0	20.0	90.0	—
环氧豆油增塑剂	—	5.0	5.0	—	5.0	5.0
聚合性增塑剂 (中粘度)	—	—	15.0	—	—	30.0
己二酸二癸酯 (增塑剂)	—	—	25.0	—	—	—
二-碱式亚磷酸铅	5.0	—	—	5.0	—	—
钡-镉皂稳定剂 (含抑制剂)	—	2.0	—	—	—	—
液状钡-镉-锌稳定 剂(含抑制剂)	—	—	3.0	—	3.0	3.0
硬脂酸钙	0.5	0.5	—	0.5	—	—
发泡剂 Kempore 125	5.0 190.5	7.0 214.5	2.0 200.0	0.7 166.2	3.0 201.0	20.0 243.0
发泡温度, °C	215	180	190	170	180	170
表观密度, 磅/呎 ³	11	11	36	50	15	4~5

① 表中数字均为重量比

表 4 用化学发泡剂发泡的典型聚烯烃泡沫

发 泡 方 法	在大气压力下直接发泡*			加压交** 联发泡
加 工 方 法	挤 压			压缩模塑
支鏈型聚乙烯 (熔融指数 1.7, 190°C)	100.0	—	—	100.0
綫型聚乙烯 (熔融指数 0.7, 190°C)	—	100.0	—	—
聚丙烯 (熔融指数 0.7, 230°C)	—	—	100.0	—
硬脂酸	—	—	—	0.5
氧化鋅	—	—	—	2.0
二氧化鈦 (顏料)	—	—	—	5.0
发泡剂 Varox	—	—	—	3.0
发泡剂 Celogen	1.5	—	—	—
发泡剂 Kempore 125	—	1.0	0.75	0.75
发泡温度, °C	152	200	200	168
表观密度, 磅/呎 ³	31	37	28	4 1/2

* 即常压发泡——譯者注

** 即高压发泡——譯者注

塑物品。用直接挤压法^[86, 87]做泡沫聚丙烯时, ABFA 是最适当的发泡剂。这种类型的泡沫, 正在日益增长地用作通訊电綫的初层絕緣^[88]。交联的、由 ABFA 发泡的聚乙烯, 收縮很小, 压缩固化的性能甚佳, 已有人提出可作为密封材料、垫料、隔热材料和絕緣材料^[89]之用。

其他脂肪族偶氮化合物中, α, α' -偶氮异丁腈在塑料工业中有一定的重要性。由于它的殘渣四甲基丁二腈 (tetramethylsuccinonitrile) 是有毒的, 所以它很少作为发泡剂使用, 不过在欧洲和南美洲仍用它作为聚氯乙烯和聚苯乙烯的发泡剂。新近有些专利^[90]对 AZDN (即偶氮

异丁腈的一种商业名称)重新发生兴趣,把它作为自由基聚合引发剂。

制造厚截面乙烯基泡沫方面的问题之一,是由于大部分有机发泡剂的分解放热很高,使泡沫内部的聚合物产生必然的降解作用。二亚硝基对苯二酰胺(简称 DNTA)的显著特点便是分解放热低,因此特别适用于截面厚度在 6 吋以下的乙烯基塑料的发泡^[91](参阅表 5)。因为 DNTA 的分解温度低,所以它仅能用于只允许在 140°F 以下加入发泡剂的物系中。有些专利把 DNTA 用来发泡乙烯基塑料溶胶化合物^[92]、液体聚酰胺树脂^[93]和硅橡胶^[94]。也有人推荐把它用来制造乙烯基泡沫织物^[95]和乙烯基型材^[96]。制造后一种时需要专门设计的挤塑头和整套压模,包括一个发泡室,使挤出的已发泡的型材能在压力下受到冷流体的冷却^[97]。

DNTA 商业上的出路有:制作加压发泡的乙烯基泡沫在漂浮材料方面的使用、制作低压模塑泡沫物件、以及可注性聚氨酯橡胶的发泡^[98]。

表 5 厚截面 PVC 泡沫^[91]的常压发泡

配 方	重 量 比
聚氯乙烯树脂 Geon 121 (或 Exon 654)	100.0
增塑剂 RC-TG 9	20.0
增塑剂 Paraplex G-50	20.0
增塑剂 Admex 710	20.0
增塑剂 Flexol CC-55	20.0
己二酸二癸酯	20.0
稳定剂 Stabelan HR paste	3.0
氧化钙	1.0
Dupanol ME	1.6
中性石油酸钙	3.6
发泡剂 Nitrosan	12.0
	221.2
在 100°C 发泡,随后在 170°C 稠合	
表观密度,磅/呎 ³	6.2
潘达氏(Pandux)硬度	43

另一种亚硝基化合物，二亚硝基五次甲基四胺（简称 DNPT），是橡胶工业中最广泛使用的发泡剂，但却很少使用于泡沫塑料，因为它分解放热很高，并且残渣气味很不好。有一个专利^[99]宣称，可以用尿素和硼酸来除掉这种不良的气味（特别在聚氯乙烯中的）。

化学工业所提供的许多磺酰肼之中，在美国只有一个二苯醚-4,4'-二磺酰肼（简称 OBSH）在商业上较有地位。OBSH 有时用在：挤压多孔性聚乙烯作电线绝缘^[100]，注塑聚氯乙烯泡沫以及就地发泡环氧树脂和酚醛树脂^[101]。其最大的用途是在制造合成橡胶和热塑性树脂掺和成的隔热材料。有一个专利^[102]报道，利用 OBSH 的独特性能，可同时发泡和交联聚合物，而不必用任何其他习用的固化剂。其他磺酰肼和磺酰叠氮化物的作用与 OBSH 相似，只不过在固化速率方面大有区别。例如，有些美国专利宣称，4,4'-二苯二磺酰叠氮化物可作为聚乙烯^[103]和聚苯乙烯^[104]的发泡兼交联剂。

新的发泡剂

由于高温用途的重要性，已出现了新的塑料。这些塑料的软化点较高，熔融指数较低，故对适用的发泡剂有新的要求。目前已制成三种新的实验性发泡剂，可用来使高熔点的聚合物发泡。这三者按分解温度高低顺序为：Expandex 177^[105]，240°C；Genitron THT^[106]，235°C；和 Celogen BH^[107]，210°C。这些发泡剂在高熔点聚合物如聚丙烯^[108]、线型聚乙烯、硬质和半硬质乙烯基、ABS（丙烯腈、丁二烯、苯乙烯共聚体）、聚酰胺以及聚碳酸酯等的发泡时，加工安全性较高。要使高熔点聚酰胺树脂发泡，某一美国专利曾提出可用草氨酸及其衍生物。

Celogen BH 是最近专利^[110]的磺酰氨基脲一类新型化学发泡剂中的代表。在偶氮羧酸的盐类中，只有偶氮羧酸钼^[111]比 ABFA 分解点为高。偶氮羧酸钠分解温度较低，某比利时专利提议把它用于液体聚硫化物弹性体方面^[112]。

某些专利宣称^[113]，弹性体和塑料的发泡剂可用 N-5 氨基替-1,2,3,4-噻三唑（N-Substituted 5-amino-1,2,3,4-thiatriazoles）。这一类中的一种化合物，Porofor TR，是 5-噁啡酚的衍生物^[114]，在西

德已小規模地用來生產乙烯基泡沫織物和其他如 PVC 等塑料溶膠的發泡。這種發泡劑在 112°C 時分解，放出氮氣，並雜有少量的硫。其母體化合物 5-氨基噻三唑 (5-aminothiaziazole)^[115] 卻從未在商業上得到重視。

一些新種類的化學發泡劑，例如亞硝基磺酰胺^[116]、磺酰叠氮化物^[117]、尿素的硝基衍生物^[118]和有關的某些化合物^[119]，新近都已請得專利，但它們是否能比目前的产品有更顯著的優點，現在還不明瞭。

加 工

一般說來，可發性化合物的加工，是緊接着未發泡產品的製造程序之後的。因此對使發泡劑能均勻分布在塑料化合物中的方法，必須加以仔細考慮。要做到這一點是很方便的，只須把分散體的發泡劑，加到能与基體樹脂相混的媒液中^[120]。然後在常用的設備（攪乳器、膠體磨、三輥磨 Banbury 密煉機）中進行混和；設備的選擇取決於塑料化合物的粘度。有時，為取得均勻的分散體，在塑料樹脂的壓片上用轉鼓機包上一層發泡劑。不管用什麼方法，發泡劑必須在低於其分解溫度時和入，以免氣體可能在發泡之前就從塑料體中漏失。

多孔性塑料的性能，在很大程度上取決於發泡劑發生分解的那道工序。在這一點上，熱塑性樹脂必須具有適當的粘度或一定的交聯程度，以保留住所放出的氣體。然而，如果聚合物的熔融粘度或模數太高了，則可能要過多地抑制了發泡的程度。

主要成閉孔結構的多孔性塑料，是在壓力下用所謂“二步法”制得的，此法與用化學發泡法製造泡沫橡膠的加工法^[121]相似。發泡劑的分解和樹脂的熔化都在一緊閉的模子中受熱的作用而發生，這二種反應通常是同時進行的^[122]。待塑料體冷卻後，放掉壓力，把這半制成的多孔物放在熱空氣烘箱中進行後期發泡；然後，通常是予以退火，以增進泡沫的尺寸穩定性^[123]。軟質和硬質的熱塑性塑料泡沫^[124]，都可以用此法製造。對“二步法”提出的改進，都是針對着如何減除在冷卻和再熱循環上所耗費的時間。要做到這樣，可以用使該熱塑性樹脂進行化學交聯的方法，例如聚乙烯與過氧化物^[89]、聚氯乙烯與聚酰胺^[125]；也

可以用把硫化的彈性体摻入树脂的方法^[126]。在这些情况下,当多孔性物料尚热的时候,便可以放掉外压,而泡沫中的泡孔却不致有破裂的危险。

以热固性塑料为基的低密度泡沫,是用分解温度低于树脂最高固化温度的化学发泡剂制造的。例如,环氧树脂是用 AZDN^[127]、OBSh^[128]或过氧化氢^[129]发泡的,酚醛塑料是用重氮氨基苯^[130]发泡的。

高密度的闭孔泡沫塑料,是在成型操作时(例如在挤压机中^[131])将发泡剂分解而制得的。已经有人在用新的核晶理论去研究^[86],直接挤塑法发泡时形成小气泡的历程。

低密度的开孔泡沫塑料,是当塑料粘度尚低时,将发泡剂分解,然后随即在较高温度下使泡沫结构熔化而制得的^[132]。其他发泡方法,例如先是注塑^[133]、压延或挤压,然后在大气压力下作后期发泡等,所得的多孔性产品中既有开孔,也有闭孔^[134]。

近年来,利用化学发泡剂的連續发泡法占有很重要的地位。某美国公司已发表一种在液体介质内連續发泡和固化多孔性氯丁橡胶的新方法^[135];某美国专利^[136]叙述了一种在管道硫化器内制造海绵橡胶型材的方法。另一种新方法是在装有振动輸送带的热风烘道中連續硫化和发泡任何类似橡胶的物料^[137]。有些专利提出用类似的加工法来制造挤压型材、压延卷材^[138]、涂层^[140]和以热塑性塑料为基的油墨^[141]。然而,热塑性泡沫塑料都需要用硬质的中心筋(金属綫或絲)或承载体(帆布、不銹鋼篩布或皮帶),以便操作者能用它們来承載軟质塑料通过发泡烘道^[142]。

用 途

多孔性塑料具有固体和气体典型特性的組合,可以从这种无匹的特性来推想其可能的用途。多孔性物料中有气相存在,不論这气体是相互連通的还是互相分隔的,都对該物料的性能起一种明显的、通常是有利的影响。多孔性塑料的隔热、隔声、和絕緣性能均較固体塑料为

(下轉第 68 頁)