

塑料成型加工新技术丛书

泡沫塑料 成型新技术

齐贵亮 主编

 机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



塑料成型加工新技术丛书

泡沫塑料成型新技术

主 编 齐贵亮
副主编 贾洪旭 韦 涛
王鲁飞 孙 丽



机械工业出版社

本书首先概要性地介绍了泡沫塑料的分类、发泡方法和基本原理、性能及影响因素、应用领域等基本知识。在此基础上详细介绍了近年来国内外新兴的泡沫塑料成型加工技术,如微孔发泡技术、超微孔泡沫塑料成型技术、反应注射发泡技术、旋转模塑发泡技术、结构发泡注射成型技术、低发泡挤出成型技术、吹塑发泡成型技术、NIR 技术、动态释压和冷却(DDC)技术等;还介绍了特殊泡沫塑料成型技术,如耐高温泡沫塑料、阻燃泡沫塑料、抗静电泡沫塑料、可降解泡沫塑料以及木塑复合材料的发泡成型技术;另外还介绍了泡沫塑料高性能化的技术途径。

本书可供从事泡沫塑料成型加工的工程技术人员参考,也可作为生产一线的技术工人的培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

泡沫塑料成型新技术/齐贵亮主编. —北京:机械工业出版社,2010.12
(塑料成型加工新技术丛书)
ISBN 978-7-111-32004-3

I. ①泡… II. ①齐… III. ①泡沫塑料-塑料成型 IV. ①TQ328.06

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第186923号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:曲彩云 责任编辑:曲彩云

版式设计:霍永明 责任校对:张晓蓉

责任印制:李妍

唐山丰电印务有限公司印刷

2011年1月第1版第1次印刷

169mm×239mm·16印张·309千字

0001-3000册

标准书号:ISBN 978-7-111-32004-3

定价:33.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

策划编辑:(010) 88379782

电话服务

网络服务

社服务中心:(010) 88361066

门户网:<http://www.cmpbook.com>

销售一部:(010) 68326294

教材网:<http://www.cmpedu.com>

销售二部:(010) 88379649

读者服务部:(010) 68993821

封面无防伪标均为盗版

从 书 序

市场是新技术的孵化器，由于消费市场对塑料制品性能要求的不断提高，促使传统加工技术的革新不止，一些看似“老旧”的工艺融入了高科技含量，已不可同日而语。此外，随着高新技术在塑料工业中应用步伐的加快，塑料材料研究、制品设计、成型技术、工装设备制造技术均得到快速发展，塑料制品的质量和档次也有了明显的提高，市场上种类繁多、形态各异、色彩斑斓的塑料制品不断满足人们的日常生活需要，在工程和高尖端工业领域，塑料制品的用量也不断增大，应用领域逐步拓展。这些都充分展示了作为新材料、新工艺、新设备等高新技术在塑料成型技术中的强劲的发展势头。在这一系统工程中，除了塑料成型设备、材料外，很大程度上都取决于对塑料制品成型工艺的研究。

为了宣传和推广近年来塑料成型技术的研究成果，我们在广泛收集国内外文献的基础上，结合多年来的研究与实践经验，组织编写了《塑料成型加工新技术丛书》，全面介绍塑料成型加工的新技术、新工艺、新材料、新设备。

本套丛书注重先进性、实用性和可操作性，理论叙述从简，实际操作内容从详，用实例和实用数据说明问题，全面反映了塑料成型加工的现代技术水平，并具体介绍了各种成型的工艺技术方法，新颖、实用且内容翔实，数据准确，语言简练，图文并茂，通俗易懂，不仅是塑料成型加工和制品设计人员良好的指导教材，更是塑料及塑料制品企业、皮革企业、薄膜生产企业、石化企业、化工企业、塑料机械厂、材料厂、包装材料厂、塑料研究机构等从业人员的参考书。相信本丛书的出版发行对我国的塑料加工业的发展，将具有积极的指导作用。

丛书编委会

前 言

随着科学技术的飞速发展，泡沫塑料已迅速成为现代塑料工业的重要材料之一。由于其具有密度小、比强度高、能量吸收能力强、隔声隔热性能好、美观实用以及成型工艺简单等一系列特点，已在工业、农业、建筑、交通运输、军工、航空航天、日用品等领域获得了广泛应用，并发挥了积极的作用。近年来随着人们对泡沫塑料认识的进一步加深，以及高新技术在泡沫塑料成型工艺中的应用，发泡技术得到长足的发展，泡沫塑料制品的种类层出不穷，新的发泡工艺不断出现，使这一技术得到了高速发展，呈现出广阔的发展前景。

为了帮助广大读者比较全面地了解该领域的理论发展与技术进步，我们在参阅大量文献资料的基础上组织编写了《泡沫塑料成型新技术》一书。该书比较详细地介绍了近年来国内外新兴的泡沫塑料成型加工技术，如微孔发泡技术、超微孔泡沫塑料成型技术、反应注射发泡技术、旋转模塑发泡技术、结构发泡注射成型技术、低发泡挤出成型技术、吹塑发泡成型技术、NIR 技术、动态释压和冷却（DDC）技术等；还介绍了特殊泡沫塑料成型技术，如耐高温泡沫塑料、阻燃泡沫塑料、抗静电泡沫塑料、可降解泡沫塑料以及木塑复合材料的发泡成型技术；另外还介绍了泡沫塑料高性能化的技术途径。对每一种新技术均介绍了其关键技术、参数控制和典型实例，语言精炼，通俗易懂，且图文并茂，可供从事泡沫塑料成型加工的工程技术人员和生产一线的技术工人阅读。

本书内容编写时参阅了部分近年发表在国内外主要期刊的研究论文和技术资料，同时还参阅了本行业许多资深专家的专著，在此向文献的作者表示衷心感谢！

参加本书编写工作的还有梁振河、宋秀敏、杜厚波、付广慧、孙健等同志，在此一并表示感谢。

由于水平所限，书中不足之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编 者

目 录

丛书序

前言

第1章 概述 1

1.1 泡沫塑料的分类 1

1.2 发泡方法与基本原理 2

1.3 泡沫塑料的成型方法 5

1.4 泡沫塑料的性能 5

1.5 影响泡沫塑料性能的因素 6

1.6 泡沫塑料的用途 7

第2章 特殊工艺发泡成型

新技术 8

2.1 微孔发泡技术 8

2.1.1 微孔泡沫塑料的成型原理 8

2.1.2 微孔泡沫塑料的发泡剂 9

2.1.3 微孔泡沫塑料成型技术 11

2.1.4 微孔泡沫塑料成型过程中的 关键步骤 33

2.1.5 微孔泡沫塑料成型技术的 难点 37

2.1.6 微孔泡沫塑料应用前景 37

2.1.7 超微孔泡沫塑料成型技术 38

2.2 反应注射发泡技术 41

2.2.1 关键技术 42

2.2.2 参数控制 62

2.2.3 典型实例——聚氨酯微孔 弹性体汽车挡泥板 65

2.2.4 增强反应注射成型和结构 反应注射成型 68

2.3 旋转模塑发泡技术 71

2.3.1 关键技术 71

2.3.2 工艺控制 74

2.3.3 典型实例 78

2.3.4 液态反应树脂成型旋转模塑 发泡工艺 78

2.4 结构发泡注射成型技术 81

2.4.1 关键技术 82

2.4.2 参数控制 88

2.4.3 典型实例——PP 板材结构 发泡注射成型 91

2.5 低发泡塑料的挤出成型技术 91

2.5.1 关键技术 92

2.5.2 参数控制 105

2.5.3 典型实例——硬聚氯乙烯结皮 低发泡钢塑复合异型材挤出 成型 110

2.6 喷涂发泡成型技术 112

2.6.1 关键技术 113

2.6.2 参数控制 114

2.6.3 常见缺陷及解决措施 115

2.7 其他发泡成型新技术 116

第3章 特殊泡沫塑料成型

新技术 118

3.1 耐高温泡沫塑料 118

3.1.1 聚异氰脲酸酯泡沫塑料 118

3.1.2 有机硅泡沫塑料 125

3.1.3 聚酰亚胺泡沫塑料 130

3.1.4 聚甲基丙烯酸酯亚胺泡沫 塑料 136

3.2 阻燃泡沫塑料 142

3.2.1 塑料的燃烧 142

3.2.2	塑料的阻燃	143
3.2.3	常用塑料阻燃剂	146
3.2.4	阻燃剂配方设计原则	151
3.2.5	阻燃聚氨酯泡沫塑料	152
3.2.6	阻燃聚乙烯泡沫塑料	161
3.2.7	新型阻燃技术	171
3.3	抗静电泡沫塑料	174
3.3.1	关键技术	175
3.3.2	抗静电性能的主要影响因素	184
3.3.3	典型实例——抗静电半硬质 聚氨酯泡沫塑料的制备	186
3.4	可降解泡沫塑料	188
3.4.1	淀粉类降解泡沫塑料	189
3.4.2	植物纤维类降解泡沫塑料	198
3.4.3	木质素在开发泡沫塑料方面的 应用	202
3.4.4	生物高分子类降解泡沫 塑料	205
3.5	木塑复合材料发泡成型技术	208
3.5.1	木塑复合材料发泡成型 原理	208
3.5.2	发泡木塑复合材料的配方 体系	209
3.5.3	木塑复合材料连续挤出发泡 成型技术	211
3.5.4	木塑复合材料注射发泡成型 技术	217

第4章 泡沫塑料高性能化

新技术	219
4.1 纤维增强泡沫塑料	219
4.1.1 玻璃纤维增强	219
4.1.2 有机纤维增强	222
4.1.3 天然纤维增强	222
4.1.4 其他纤维增强	222
4.2 无机粒子增强泡沫塑料	223
4.2.1 CaCO_3 增强	223
4.2.2 空心玻璃微球增强	224
4.3 聚合物合金泡沫塑料	225
4.4 聚合物纳米复合材料发泡成型 技术	226
4.4.1 纳米填料	226
4.4.2 聚合物纳米复合材料的发泡 方法	228
4.4.3 纳米填料的加入方法	230
4.4.4 纳米填充剂对聚合物体系发泡 的影响	231
4.4.5 典型实例——PP/纳米 CaCO_3 发泡板材的成型	233
4.5 新型泡沫塑料	236
4.6 新型原料配方	237
4.6.1 新型发泡聚合物	237
4.6.2 新型发泡剂	238
4.6.3 发泡功能母料	238
参考文献	240

第 1 章 概 述

泡沫塑料也称多孔塑料，是指以树脂为主体，内部含有无数微小泡孔的塑料。由于泡沫塑料由大量的泡孔构成，泡孔内又充满气体，故又称以气体为填料的复合塑料。通常用于制造泡沫塑料的树脂有聚苯乙烯（PS）、聚氨酯（PU）、聚氯乙烯（PVC）、聚乙烯（PE）、脲甲醛（UF）、酚醛（PF）、环氧（ER）、有机硅、聚乙烯缩甲醛、醋酸纤维素和聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚丙烯（PP）、聚碳酸酯（PC）、聚四氟乙烯（PTFE）、尼龙（PA）等，其中最为常用的为前 5 种。用不同的原料（配方）或不同的成型工艺，可制得不同性能的泡沫塑料。泡沫塑料是目前用量最多的塑料品种之一，在塑料工业中占有重要的地位。

1.1 泡沫塑料的分类

泡沫塑料的分类方法较多，常见的有以下 3 种：

1. 按泡孔结构分类

按照泡孔的结构不同，可将泡沫塑料分为开孔泡沫塑料和闭孔泡沫塑料两种。

开孔泡沫塑料的孔与孔之间是相通的，发泡体中气体相与聚合物相间呈连续相，流体可从发泡体内通过。流体通过的难易程度与聚合物本身特性和开孔程度有关。

闭孔泡沫塑料的每个泡孔是独立的，均匀地分布在发泡体内，互不连通，气泡完整无破碎，泡孔壁形成发泡体的连接相。

真正的泡沫塑料不是完全开孔或闭孔的。开孔结构的泡沫塑料体内带有闭孔结构，闭孔结构的泡沫塑料体内带有开孔结构，只能从其主要倾向来进行区分。如果开孔结构占 90% ~ 95%，则称此泡沫塑料体为开孔结构泡沫，反之则称为闭孔结构泡沫。通常某些塑料制成泡沫塑料的方法不止一种，所以它们既可制成开孔泡沫塑料，也可制成闭孔泡沫塑料。必要时，闭孔结构的泡沫塑料还可凭借机械施压法或化学法使其成为开孔结构。开孔泡沫塑料具有良好的吸声性能和缓冲性能，闭孔泡沫塑料则具有较低的导热性和吸水性。

2. 按硬度分类

根据软硬程度的不同，可将泡沫塑料分为软质泡沫塑料、半硬质泡沫塑料和

硬质泡沫塑料三种。在 23℃ 和 50% 的相对湿度下, 泡沫塑料的弹性模量小于 70MPa 的称为软质泡沫塑料; 弹性模量大于 700MPa 的称为硬质泡沫塑料; 弹性模量介于 70MPa 和 700MPa 之间的泡沫塑料称为半硬质泡沫塑料。

3. 按密度分类

按制品密度不同, 可将泡沫塑料分为低发泡、中发泡和高发泡泡沫塑料。密度大于 0.4g/cm^3 , 气体 - 固体发泡倍率小于 1.5 的称为低发泡泡沫塑料; 密度在 $0.1 \sim 0.4\text{g/cm}^3$ 之间, 气体 - 固体发泡倍率介于 1.5 ~ 9.0 之间的称为中发泡泡沫塑料; 密度小于 0.1g/cm^3 , 气体 - 固体发泡倍率大于 9 的称为高发泡泡沫塑料。

1.2 发泡方法与基本原理

泡沫塑料生产中, 由于所采用的发泡方法及流程的不同, 泡沫形成的原理也不尽相同。目前, 工业生产中采用较多的是气发泡泡沫塑料的成型, 下面仅对气发泡泡沫塑料的发泡方法和泡孔的形成原理进行简述。

1. 气发泡方法

气发泡泡沫塑料品种繁多, 发泡方法也各有所异, 最常用的有物理发泡法、化学发泡法和机械发泡法 3 种。

(1) 物理发泡法 这种方法是运用物理原理实现发泡。用物理的方法产生气体有以下 3 种途径:

1) 用储气装置将压缩气体减压后释放气体。在压力下将不活泼气体溶于已熔融的聚合物熔体中或糊浆状物料中, 然后升温或减压释放出已溶解的气体使其逃逸、膨胀发泡。此法所要求的压力大, 设备较复杂、价格高, 但发泡气体不会残留在基体中, 故不会对泡沫体有不良影响。

2) 用低沸点液体物质在超过沸点温度时蒸发产生气体, 即可发性珠粒法。先将低沸点的液体与聚合物充分混合, 或在一定压力下加热使其溶渗到聚合物颗粒内, 然后加热软化使液体汽化发泡。此法早已用于聚苯乙烯和交联聚乙烯等泡沫塑料的制备。常用的低沸点液体发泡剂及性能见表 1-1。此外还可使用脂肪烃、芳香烃类, 以及醇、酮、醚和醛类作为发泡剂。

3) 用带有微孔的填料填入到塑料中, 使塑料中带泡孔。将中空微球(玻璃微球、塑料微球和弹性体微球等) 加入树脂中再模塑成型, 制品固化后即成为泡沫塑料。

(2) 化学发泡法 将发泡剂混合到原料中, 在成型加工中因发生化学反应而发泡。用化学的方法产生气体有以下两种途径:

表 1-1 低沸点液体发泡剂及性能

发泡剂名称	沸点/℃	相对密度 (25℃)	相对分子质量
丙 烷	-42.5	0.531	44
丁 烷	-0.5	0.599	58
戊 烷	30~38	0.616	72.15
己 烷	60~70	0.658	86.17
一氯甲烷	-23.76	0.952	50.49
二氯甲烷	40	1.325	84.94
二氯四氟乙烷	3.6	1.440	170.90
三氯氟甲烷	23.8	1.476	137.38
三氯二氟乙烷	47.6	1.565	187.39
二氯二氟甲烷	-29.8	1.311	120.90

1) 用化学物质在高温下分解产生气体。将发泡剂加入树脂中经加热、加压分解出气体而发泡,这是最常用的发泡办法。所用发泡剂见表 1-2。这种发泡剂应具备下列特点:

- ① 热分解温度要稳定且范围窄。
- ② 气体释放速度可控制,加速不受压力影响,且发气量大。
- ③ 热分解过程中不能产生大量的热量。
- ④ 在物料中具有优良的分散性。
- ⑤ 无毒、无味、无腐蚀、难燃。
- ⑥ 便于储存、运输,且价格低廉。

表 1-2 常用化学发泡剂的特性

发泡剂名称	缩写	分解温度/℃	分解气体	发气量 (mL/g)	适用塑料
偶氮二甲酰胺	ADCA	165~200	氮气和氨气	220	PVC、ABS、PE、PS
偶氮二异丁腈	ABIN	110~125	氮气	135	PVC
1,3-苯二磺酰肼	BSH	150~160	氮气	300	橡胶
苯磺酰肼	BSH	90~100	氮气	130	PVC、PE
N,N'-二甲基 N,N'-二亚 硝基对苯二甲酰胺		90~105	氮气	126	
N,N'-亚硝基五次甲基四胺	DPT 或 DNPT	130~190	氮气、水蒸气	265	

2) 利用聚合物两组分之间的化学反应产生气体。通过原料配制,使原料各组分之间相互反应放出不活泼气体(对塑料原料而言,如 N_2 和 CO_2)而使物料

发泡。为使聚合（交联）反应与发泡反应平衡进行，最好加入适量的催化剂和泡沫稳定剂。此法常用于聚氨酯泡沫塑料的生产。

（3）机械发泡法 利用机械搅拌使空气卷入树脂体系中而发泡，然后再经物理或化学变化使之稳定成为泡沫塑料。

无论是物理发泡法、化学发泡法还是机械发泡法，其共同的特点都是待发泡的树脂必须处于液态或处于粘度较低的塑性状态方可实施发泡。因为只有通过添加发泡剂，或添加能产生泡孔结构的固体、液体或气体，才能生成泡孔结构，故对泡沫塑料的原料配制、工艺条件和加工方法选择较为严格。由于各种用途对泡沫塑料的性能要求各有不同，以及各种树脂自身特性均有差异，上述3种发泡方法不一定都适用于同一种树脂。

2. 气泡形成原理

气发泡沫塑料中泡孔的形成，是将气体溶解在液态聚合物中或将聚合物加热到熔融态，同时产生气体并形成饱和溶液，然后通过成核作用形成无数的微小泡核，泡核增长而形成气泡。

发泡及泡沫塑料的形成大体可分为三个阶段：气泡的形成、气泡的增长和气泡的稳定。

（1）气泡的形成 把化学发泡剂（或气体）加入到熔融塑料或液体混合物中，经过化学反应产生气体（或加入的气体）就会形成气-液溶液，随着生成气体的增加，溶液成为饱和状态，气体就会从溶液中逸出形成气泡核。此时除聚合物的液相外，还产生了气相，分散在聚合物液体中，成为泡沫，溶液中形成气-液两相。若同时还存在很小的固体粒子或很小的气泡，即第二分散相，就会有利于这一过程的形成。气-液溶液中形成气泡核的过程称为成核作用。成核有均相成核与异相成核之分。在实际生产中常加入成核剂（即有利于气泡形成的物质），以利于成核作用能在较低的气体浓度下发生。成核剂通常是细的固体粒子或微小气孔，如果不加入成核剂就有可能形成粗孔。

（2）气泡的增长 气泡形成之后，由于气泡内气体的压力与半径成反比，气泡越小，内部的压力就越高。当两个大小不同的气泡接近时，气体从小气泡扩散到大气泡而使气泡合并，并通过成核作用增加了气泡的数量，加上气泡的膨胀扩大了泡孔的直径，泡沫得到增长。由此可知，促进气泡增长的因素主要是溶解气体的增加、温度的升高、气泡的膨胀和气泡的合并。

在气泡增长过程中，聚合物溶液的表面张力和粘度是阻碍气泡增长的主要因素，这两种因素的作用程度要适当。在发泡过程中，由于温度的升高，塑料的熔体粘度降低。此时，因局部区域过热（一般称为热点），或由于消泡剂的作用，使局部区域的表面张力降低，都会促使泡孔壁膜减薄，甚至造成泡沫塑料的崩塌。在实际生产中要竭力避免这种情况。

(3) 气泡的稳定 在泡沫形成过程中, 由于气泡的不断生成和增长, 形成了无数的气泡, 使得泡沫体系的体积和表面积增大, 气泡壁的厚度变薄, 致使泡沫体系不稳定。一般采用两种方法来稳定泡沫。一种是配方中加入表面活性剂, 如硅油, 有利于形成微小的气泡, 减少气体的扩散作用来使泡沫稳定; 另一种是提高聚合物的熔体粘度, 防止气泡壁进一步减薄以稳定泡沫。在实际生产中, 物料的冷却或固化交联均有助于提高物料粘度, 从而达到稳定泡沫的目的。

1.3 泡沫塑料的成型方法

泡沫塑料的成型方法有多种, 常规的塑料成型工艺, 如挤出、注射、模压、压延、浇铸和涂覆等方法均可用来成型各种泡沫塑料。近年来, 随着聚合物加工技术和应用领域的不断扩大和延伸, 发泡技术得到长足的发展, 新的发泡材料也不断出现, 泡沫制品的种类层出不穷。在传统发泡工艺的基础上形成了一些新技术, 其中主要有微孔发泡技术、超微孔发泡技术、反应注射发泡技术、旋转模塑发泡技术、结构发泡注射成型技术、低发泡挤出成型技术、吹塑发泡成型技术、NIR 技术、动态释压和冷却 (DDC) 技术等。

1.4 泡沫塑料的性能

由于泡沫体都是由泡孔组成的, 泡孔内又都充满着空气, 因此泡沫塑料均具有下列性能:

1. 密度小

泡沫塑料中有大量气泡存在, 其密度非常小, 比同品种塑料的密度要小几倍, 甚至几十倍。

2. 吸收冲击载荷性好

泡沫塑料在受到冲击载荷时, 泡孔中的气体受载荷作用而压缩, 产生一种滞流现象。这种压缩、回弹和滞流现象会消耗掉冲击载荷能量, 表现出优异的减震缓冲能力。

3. 隔热性优良

由于泡沫塑料中有大量泡孔, 泡孔内有气体, 而气体的热导率比塑料低约一个数量级, 故泡沫塑料的热导率低。此外, 泡沫塑料的气孔具有防止空气对流的作用, 有利于提高泡沫塑料的隔热性。如聚苯乙烯泡沫塑料的密度为 0.65g/cm^3 时, 其热导率是非发泡聚苯乙烯的 $1/2$ 。

4. 隔声效果好

泡沫塑料的隔声效果, 一是通过吸收声波能量, 使声波不能反射传递; 二是

通过消除共振,减少噪声。当声波到达泡沫塑料泡体壁时,泡体受声波冲击,使泡体内气体压缩,并出现滞流现象,将声波冲击能消耗散逸掉。另外泡沫塑料可通过增加泡体刚性,消除或减少泡体因声波冲击而引起的共振及产生的噪声。

5. 比强度高

比强度是指材料强度与相对密度的比值,它代表材料的物理特性。由于泡沫塑料密度低,比强度自然要比非发泡塑料高,但泡沫塑料的力学强度随发泡倍数增加而下降,一般认为微孔或小孔发泡的泡沫塑料强度高。但从总体来看,泡沫塑料的比强度要比其他材料高得多。

1.5 影响泡沫塑料性能的因素

1. 加工因素

影响泡沫塑料性能的加工因素甚多,主要有设备、工艺过程的控制和加工人员的经验。泡沫塑料在加工过程中特别是在发泡膨胀过程中,由于料流的拖力或外界拉力作用,会使所生成的气泡变形,即不呈圆形,而呈椭圆形和细长形气泡。这样泡壁沿膨胀方向拉伸,致使泡沫塑料呈现各向异性。也就是说,沿拉伸方向取向的力学性能增大(即纵向强度增大),而垂直于取向方向的强度变低。泡孔的拉伸度愈大,相应的压缩应力比和模量比也愈大,即泡沫塑料的各向异性程度也愈大。压缩应力是指泡体被压缩 25% 时所产生的相对应力。作为泡沫塑料应尽量避免各向异性,除非应用中有特殊要求。

2. 泡孔结构因素

泡孔的开或闭会影响泡沫塑料泡体的性能。开孔率升高,其压缩强度明显下降。压缩强度是衡量泡沫塑料性能的主要指标之一。要制取高压缩强度的泡沫塑料,应使闭孔率高,反之则应保持高的开孔率。

3. 泡孔尺寸因素

泡孔尺寸大小是影响泡沫塑料压缩强度的重要因素之一。用光谱显微镜对两种泡孔大小不同的泡沫塑料泡体所做的压缩试验表明,大泡孔(0.5 ~ 1.5mm)泡沫塑料泡体被压缩 10% 时,外层泡孔肋架开始弯曲;当被压缩 25% 时,外层泡孔崩塌,而泡体内层的泡孔则开始弯曲,泡体中心的泡孔才开始变形。这说明,大泡孔(0.5 ~ 1.5mm)的泡沫塑料泡体呈非等量压缩,而小泡孔(0.025 ~ 0.075mm)泡沫塑料泡体被压缩时所有泡孔呈等量压缩,即泡体的内外泡孔可均匀地吸收外加压缩能量,故认为小泡孔泡沫塑料压缩性能优于大泡孔泡沫塑料。

另外,泡孔的大小还会影响其吸水率,泡孔直径愈大,吸水率就愈大。

此外,泡沫塑料的性能还取决于树脂性能、配方、泡体密度等因素,这些因

素又与成型条件有直接关系。随着发泡倍率的增大，泡体的拉伸强度、弯曲强度、热变形温度等均随之下降，而制品的成型收缩率增加。其中，泡孔的结构、形态和尺寸与成型工艺关系更紧密。了解了这一关系有助于控制、调节泡沫塑料加工中的各工序，生产出满足应用要求的泡沫塑料制品。

1.6 泡沫塑料的用途

目前几乎可以把所有品种的树脂都加工制成泡沫塑料。泡沫塑料已经成为塑料成型加工工业的一个重要产品。由于结构上的不同，泡沫塑料有着各种不同的用途，如可用于成型日用品、包装材料、建筑材料、隔声材料、保暖材料、农用制品、电器材料、医疗用品、机械零件等（见表1-3）。

表 1-3 泡沫塑料主要用途

类 别	软质泡沫塑料		硬质泡沫塑料	
结 构	开孔型	闭孔型	开孔型	闭孔型
主要应用	隔声材料 日用品 坐垫材料 过滤材料 包装材料	隔热材料 绝缘材料 浮料 气垫 室内装饰材料	隔声材料 过滤材料	隔热材料 绝缘材料 结构材料 浮料

第2章 特殊工艺发泡成型新技术

2.1 微孔发泡技术

目前发泡工艺中,最为热门的前沿研究课题之一就是微孔发泡(包括超微孔发泡)工艺。

微孔泡沫塑料是指气泡直径为 $1 \sim 10\mu\text{m}$,泡孔密度为 $10^9 \sim 10^{12}$ 个/ cm^3 ,泡孔分布非常均匀的新型泡沫塑料。此类塑料是20世纪80年代初在美国麻省理工学院(MIT)实验室里研制成功的。微孔发泡工艺过程在1984年获得美国专利。其主要设计思想在于:当泡沫塑料中泡孔的尺寸小于泡孔内部材料的裂纹时,泡孔的存在将不会降低材料的力学性能,而且,微孔的存在将使材料原来存在的裂纹尖端钝化,有利于阻止裂纹在应力作用下的扩展,从而使材料的性能得到提高。因此,与未发泡的塑料相比,除密度可降低5%~95%外,微孔泡沫塑料还具有以下优点:冲击强度高(可达未发泡塑料的5倍);韧性高(可达未发泡塑料的5倍);比刚度高(可达未发泡塑料的3~5倍);疲劳寿命长(可达未发泡塑料的5倍);介电常数低;热导率低。因此,微孔泡沫塑料在汽车、飞机及各种运输器材领域具有特殊的应用价值。另外,它还可用于食品包装、生物医学、建筑材料、家电产品、信息工程及运动器材等方面,被誉为是21世纪的新型材料。随着加工技术的不断进步,现在又开发出泡孔直径为 $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ 、泡孔密度为 $10^{12} \sim 10^{15}$ 个/ cm^3 的超微孔泡沫塑料和泡孔直径仅为 $0.01 \sim 0.1\mu\text{m}$ 、泡孔密度高达 $10^{15} \sim 10^{18}$ 个/ cm^3 的极微孔泡沫塑料。这些微孔泡沫塑料可用做可染色的塑料用品和计算机芯片用的微小绝缘板,并且由于其泡孔直径小于可见光的波长,故可制成透明的泡沫塑料,大大扩展了泡沫塑料的应用范围。因此,开发微孔泡沫塑料具有非常广阔的空间。

2.1.1 微孔泡沫塑料的成型原理

微孔泡沫塑料的成型过程和一般泡沫塑料一样也要经过三个阶段:气泡核的形成、气泡核的膨胀和泡体的固化定型。气泡核的形成阶段直接决定泡孔的数量和分布,对微孔泡沫塑料的成型起着关键的作用。微孔泡沫塑料成型要求膨胀阶段时间极短,成核和膨胀紧密相连是技术难度的集中点,既要成型大量的气泡核,又不能使气泡超过极限尺寸,要克服这一矛盾,控制难度极大。下面对几种

常用的气泡成核机理进行阐述。

1) 利用高聚物分子中的自由空间为成核点。高聚物由许多大分子链堆砌而成,其中存在着“自由体积”(或称自由空间)。由于高聚物分子中存在的这种自由空间,物理发泡剂(气态或液态)在一定的工艺条件下能渗入这些自由空间,进而膨胀成气泡核。分子架成核理论即出于此机理。

2) 利用塑料熔体中的低势能点为发泡成核点。热点成核理论指出,当塑料熔体中同时出现大量过饱和气体和大量热点时就能形成大量气泡核,二者缺一不可。过饱和度达不到足够高度或热点达不到要求的温度也同样不能形成大量气泡核。热点处之所以能成为成核点,是由于热点处温度高,熔体粘度和表面张力下降所致。从微观上分析,温度升高使高聚物分子的动能增加、势能下降、形成低势能点,使不稳定的过饱和气体容易由此析出。目前采用加成核剂的方法以提高成核率,也是出于在成核剂与聚合物熔体间能形成势能较低的界面,以充当成核点的目的。

3) 气液相混合直接形成气泡核。此类成核过程一般都是通过剧烈搅拌使气体与聚合物液体直接混合形成泡体。

微孔泡沫塑料的成核机理主要是前两种,目前还未见到以第三种机理成功成型出微孔泡沫塑料的报道。

2.1.2 微孔泡沫塑料的发泡剂

1. 超临界流体的定义和性能

在微孔泡沫塑料的研制中,最先采用的是不活泼气体(CO_2 和 N_2 等)作为发泡剂,20世纪90年代,随着超临界流体技术的兴起,超临界 CO_2 和 N_2 取代不活泼气体成为应用最广泛的物理发泡剂。超临界流体(Supercritical fluid, SCF)是指物质处于临界温度和临界压力以上的流体,兼有气体和液体的双重特性,如 SCF 具有近似液体的密度和近似气体的粘度,它可以像气体一样扩散,也能像液体一样溶解,因而它具有很强的溶解能力和良好的流动性及传递性。SCF 的扩散系数比液体大两个数量级,而且流体的密度和粘度等性能均可通过压力和温度的变化方便地进行调节与控制,因而在聚合物熔体中 SCF 的溶解性、流动性、扩散性等都好于普通的液体或气体。

2. 超临界 CO_2 的定义和特点

超临界 CO_2 是指温度高于 31.1°C 、压力大于 7.38MPa 的 CO_2 。 CO_2 很容易从气态或液态转化为超临界状态,所以超临界 CO_2 是目前最通用的物理发泡剂。超临界 CO_2 具有对多数聚合物溶解性能好、粘度低、扩散系数大、无毒、不燃、化学惰性、无溶剂残留、价廉易得、使用安全、不污染环境等独特优点。超临界 CO_2 能降低聚合物的玻璃化温度,兼作增塑剂,如超临界 CO_2 可以使聚合物的

玻璃化温度降低到室温, 并且聚合物的玻璃化温度随着其中 CO_2 含量的增加而降低。超临界 CO_2 具有协助渗透的功能, 即它能大幅度提高其他气体或小分子化合物在被其增塑后的聚合物中的扩散速度和溶解度, 而在 CO_2 解吸附过程中添加剂的解吸附却是非常缓慢的, 因此超临界 CO_2 也非常适合于某些需要添加成核剂和加工助剂的聚合物微孔发泡成型。

3. 超临界 CO_2 在聚合物成型中的应用

自从 1933 年在超临界状态下发现乙烯的聚合物, 超临界流体在聚合物的合成、改性、加工和再利用中都有用武之地, 特别是在聚合物聚合、制备微孔塑料及废旧塑料回收方面的研究正吸引着众多科技工作者。

超临界 CO_2 与不同聚合物的相互作用不同, 根据聚合物与溶剂的溶解度参数相近相溶原则, 溶度参数与超临界 CO_2 很接近的聚合物可以很好地溶解于超临界 CO_2 中。相反, 对其他大部分聚合物能溶胀, 但溶解性较小。

超临界 CO_2 技术具有以下优点:

1) 因超临界 CO_2 的溶剂强度随其温度和压力的变化而变化, 聚合物被溶胀的程度及渗透剂在基体聚合物和溶剂之间的分配, 均可通过调节温度和压力来控制。

2) CO_2 的增塑作用能大幅度提高渗透剂在溶胀后聚合物中的扩散速度, 也能提高单体在聚合物中的吸附溶解程度。

3) 在常温常压下 CO_2 是气体, 只要采用降压的方式就可使溶剂迅速从聚合物中逸出。

4) 超临界 CO_2 溶液表面张力很小, 当基体聚合物的湿润性较差时并不影响 CO_2 对其的溶胀程度和小分子的扩散吸附。

5) 超临界 CO_2 是一种适用范围广、对环境友好的反应介质, 不改变单体和渗透剂等小分子的性质, 所以可以利用聚合物与 CO_2 相互作用来制备微孔聚合物材料, 以及渗透小分子和进行超临界溶胀聚合等。图 2-1 是 CO_2 与聚合物相互作用及应用示意图。

超临界流体在聚合物中的应用主要有以下几种:

1) 超临界流体制备微孔聚合物材料。

2) 超临界流体制备聚合物微细粒子。

3) 利用超临界 CO_2 可以溶胀聚合物的特性, 可将有机或无机添加剂扩散在聚合物中。

4) 利用超临界 CO_2 溶胀聚合物制备附加值较大的功能性材料。

5) 将超临界 CO_2 溶胀渗透、有机金属化学和溶胀聚合物技术结合起来, 在聚合物中引入微量催化剂, 可较大地提高聚合速率。

6) 对聚合物进行分级。因为聚合物相对分子质量与溶解压力成正比, 所以