

泡·沫·塑·料·丛·书



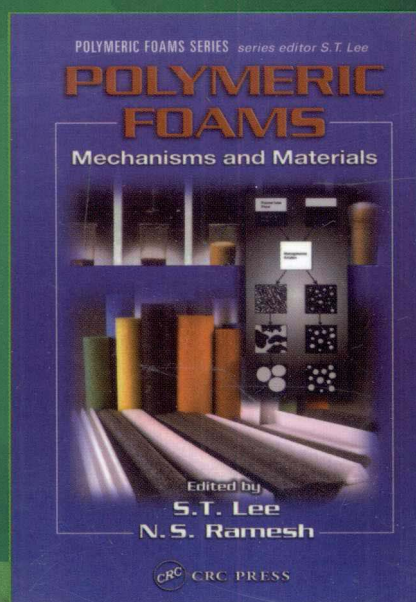
泡沫塑料

——机理与材料

Polymeric Foams Mechanisms and Materials

[美] 李绍棠 拉梅什 主编
S.T. Lee N.S. Ramesh

张玉霞 王向东 译



化学工业出版社

泡 · 沫 · 塑 · 料 · 丛 · 书



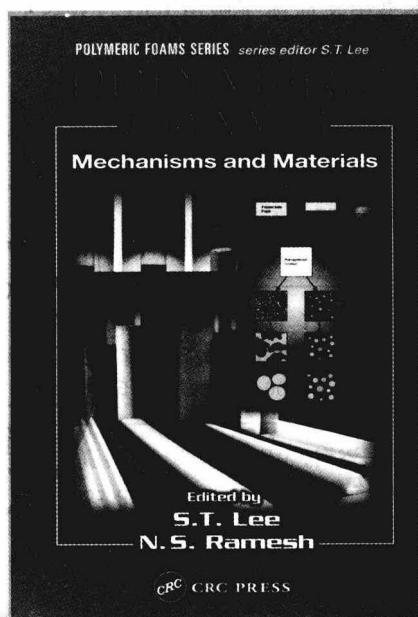
泡沫塑料

—机理与材料

Polymeric Foams Mechanisms and Materials

[美] 李绍棠 拉梅什 主编
S.T. Lee N.S. Ramesh

张玉霞 王向东 译



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

泡沫塑料——机理与材料/[美] 李绍棠 (S. T. Lee), [美] 拉梅什 (Ramesh, N. S.) 主编; 张玉霞, 王向东译. —北京: 化学工业出版社, 2011. 11

泡沫塑料丛书

书名原文: Polymeric Foams Mechanisms and Materials

ISBN 978-7-122-12351-0

I. 泡… II. ①李…②拉…③张…④王… III. 泡沫塑料
IV. TQ328

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 192150 号

Polymeric Foams Mechanisms and Materials/by S. T. Lee, N. S. Ramesh

ISBN 978-7-122-12351-0

Copyright© 2004 by CRC Press LLC. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by CRC Press LLC

本书中文简体字版由 CRC Press LLC. 授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分, 违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2010-6012

责任编辑: 王苏平

文字编辑: 王 琪

责任校对: 蒋 宇

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 14 1/4 字数 290 千字 2012 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

前言

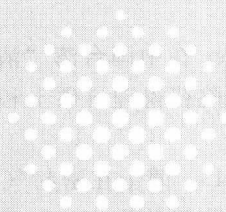
自第二次世界大战以来，泡沫塑料已经成为聚合物工业非常重要的一部分，几乎影响了我们日常生活的各个方面。泡沫塑料行业之所以发展迅速，得益于其性能优势，如质轻、隔声和节省材料等，广泛用于保护性包装、保温材料和坐垫等。为满足和探索新的应用，研究人员已经开发出泡沫塑料所特有的性能、工艺和技术。因此，泡沫塑料行业相当多元化。

发泡本身是一种动态而且复杂的过程，涉及科学原理和控制加工工艺的工程参数。本书的主要目的之一是要透彻理解泡沫塑料的基本机理和材料性能。第1章介绍了泡沫塑料的机理和所用材料。基本机理似乎对所有泡沫塑料都适用，因为泡沫塑料都是通过发泡制得的，其中涉及泡孔成核、长大和稳定等机理。第3章和第5章专门讨论了上述机理。

尽管发泡是一种不稳定的、具有动态复杂性的相分离过程，但材料强度对决定泡沫塑料的发泡程度和泡孔结构起着决定性的作用。第2章专门讨论了材料强度，因为材料强度对热塑性塑料的挤出发泡非常重要。第4章、第6章和第7章深入讨论了不同泡沫塑料的制备工艺，其中包括热塑性泡沫塑料、热固性软质和硬质聚氨酯泡沫塑料。我们希望本书能深入全面地分析泡沫塑料的机理、材料性能及其之间的相互关系。

我们承认，随着理解的不断深入，未知因素也逐渐增多。我们希望本书对正在进行基础和应用研究的工业界和学术界的科学家、化学家和工程师们透彻理解发泡机理和材料性能有所帮助，促使其取得更大成绩。本书也可以用作硕士研究生的教科书和大学泡沫塑料课程的参考书。我们相信本书会对开发泡沫塑料加工领域的新工艺、新技术和新应用产生巨大影响。

S. T. Lee
N. S. Ramesh



致 谢

编辑要感谢在本书的准备和修改过程中共同努力的所有撰稿者和审稿者。通过本书的编写而形成的团队精神也极具价值。2003 年从美国密封气体公司退休的 Nelson Malwitz、加拿大研究院的 Richard Gendron 和东京大学的 Masahiro Ohshima 教授在审稿时提出了宝贵意见，使本书更具专业性。对新泽西州理工大学的 Michael (Chien-Yuen) 博士的投入也深表谢意。我们还要感谢密封气体公司的支持，尤其是 Kevin Lee 和 Jenny Jun 长时间在其计算机上精益求精的工作。对 Mjau-Lin Lee 夫人和 Malathi Ramesh 夫人无私支持的感激之情难以言表。最后，感谢上帝使我们获得经验并赐予我们力量，使我们能够在过去艰苦的 3 年中坚持下来。

编辑

S. T. Lee 在中国台湾“清华大学”化学工程系获得经济学学士学位，在斯蒂文斯理工学院获得理科硕士和博士学位。他从事发泡和泡沫塑料研究工作已有 20 多年。

目前，Lee 博士在密封气体公司工作，与其妻子 Mjau-Lin 和三个孩子居住在新泽西州。到目前为止，Lee 博士的出版物超过 80 项，其中包括 20 项美国专利。Lee 博士是 CRC 出版社出版的 *Foam Extrusion*（《挤出发泡》）一书的编辑。他也是美国塑料工程师协会的会员。

N. S. Ramesh 是密封气体公司聚烯烃泡沫分部研发室主任。他在马德拉斯大学获得工程学硕士学位，在克拉克森大学获得化学工程理科硕士和博士学位。他参加过麻省理工学院夏季流变学项目和密歇根大学安娜堡分校以及南卫理公会大学考克斯商学院执行管理项目，并获得证书。

Ramesh 博士从事泡沫塑料工作已有 15 年，由于其在泡沫塑料方面的开拓性工作而获得美国塑料工程师协会颁发的 2 项最佳论文奖。其出版物超过 50 项，其中包括 15 项美国专利和 2 本书中的一些章节。Ramesh 博士曾经担任过 1998 年和 2000 年国际泡沫塑料会议的技术主席。2002 年，他被选为美国塑料工程师协会的会员。

作者

P. Berthevas

The Dow Chemical Company

Midland, Michigan

J. Bicerano

Corporate R&D

The Dow Chemical Company

Midland, Michigan

R. van den Bosch

Polyurethanes R&D

Dow Benelux B. V.

Terneuzen, The Netherlands

M. Brown

The Dow Chemical Company

Midland, Michigan

F. Casati

The Dow Chemical Company

Midland, Michigan

C. P. Christenson

The Dow Chemical Company

Midland, Michigan

P. Clavel

Polyurethanes R&D

Dow Europe GmbH

Meyrin, Switzerland

R. D. Daussin

Polyurethanes R&D

Dow North America

Freeport, Texas

M. J. Elwell

Corporate R&D

The Dow Chemical Company

Midland, Michigan

W. Farrissey

The Dow Chemical Company

Midland, Michigan

J. Fosnaugh

The Dow Chemical Company

Midland, Michigan

R. de Genova

The Dow Chemical Company

Midland, Michigan

H. J. M. Grünbauer

Polyurethanes R&D

Dow Benelux B. V.

Terneuzen, The Netherlands

R. Herrington

The Dow Chemical Company

Midland, Michigan

J. Hicks
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

K. Hinze
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

K. Hock
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

D. Hunter
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

L. Jeng
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

H. Kawabata
Polyurethanes R&D
Dow Chemical Japan, Ltd.
Gotemba, Japan

H. Kramer
Polyurethanes R&D
Dow Benelux B. V.
Terneuzen, The Netherlands

D. D. Latham
Polyurethanes R&D
Dow North America
Freeport, Texas

D. Laycock
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

S. T. Lee
Sealed Air Corporation
Saddle Brook, New Jersey

W. Lidy
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

C. W. Macosko
Professor of Chemical Engineering
and Materials Science
Director of I PRIME, The Industrial
Partnership for Research in
Interfacial and Materials
Engineering
University of Minnesota
Minneapolis, Minnesota

C. A. Martin
Polyurethanes R&D
Dow North America
Freeport, Texas

H. Mispereuve
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

R. Moore
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

S. E. Moore
Polyurethanes R&D
Dow North America
Freeport, Texas

L. Nafziger
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

R. A. Neff
BASF Corporation
Wynadotte, Michigan

M. Norton
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

B. C. Obi
Polyurethanes R&D
Dow North America
Freeport, Texas

V. Parenti
Polyurethanes R&D
Dow Italia S. R. I.
Corregio, Italy

D. Parrish
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

R. Priester
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

N. S. Ramesh
Director of R&D
North America Polyolefin Foam
Division
Sealed Air Corporation
Grand Prairie, Texas

A. K. Schrock
Polyurethanes R&D
Dow North America
Freeport, Texas

K. Skaggs
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

L. Stahler
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

F. Sweet
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

R. Thomas
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

R. Turner
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

H. A. de Vos
Polyurethanes R&D
Dow Benelux B. V.
Terneuzen, The Netherlands

H. R. van der Wal
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

G. Wiltz
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

T. Woods
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

M. Xanthos
Otto H. York Department of
Chemical Engineering and
Polymer Processing Institute
New Jersey Institute of Technology
Newark, New Jersey

M. Yamaguchi
TOSOH Corporation
Yokkaichi Research Laboratory
Yokkaichi, Japan

Q. Zhang
Center for Biomaterials &
Advanced Technologies—
Medical Devices Group
A division of Ethicon, Inc.
A Johnson & Johnson Company
Somerset, New Jersey

X. D. Zhang
Unilever Research
Edgewater, New Jersey

目录

1	简介: 泡沫塑料、机理及所用材料	1
	<i>S. T. Lee</i>	
1.1	简介	1
1.2	发泡技术	3
1.3	发泡机理	5
1.4	材料	10
	参考文献	11
2	聚烯烃的熔体弹性: 弹性对泡沫加工的影响	13
	<i>M. Yamaguchi</i>	
2.1	简介	13
2.2	熔体弹性	14
2.2.1	弹性	14
2.2.2	弹性响应的测量	18
2.2.3	长支链的作用	20
2.2.3.1	典型聚合物	20
2.2.3.2	低密度聚乙烯	20
2.2.4	新型聚烯烃的熔体弹性	22
2.3	熔体弹性的改进	23
2.3.1	加工史的影响	23
2.3.1.1	剪切改性的机理	23
2.3.1.2	通用加工设备的加工史	28
2.3.2	聚合物共混改性	30
2.3.2.1	背景	30
2.3.2.2	与弱凝胶的共混物	31
2.3.2.3	可发泡性	38
2.4	结论	41
	参考文献	41

N. S. Ramesh

3.1 简介	47
3.2 发泡过程	47
3.3 泡孔成核研究	48
3.4 成核模型和实验	50
3.4.1 经典成核理论	50
3.5 泡孔均相成核	50
3.6 泡孔异相成核	52
3.7 剪切对异相成核的影响	53
3.8 微孔成核	54
3.8.1 成核机理	54
3.8.2 成核模型	55
3.8.3 结果与讨论	57
3.9 粒子数量对成核的影响	58
3.10 橡胶粒子尺寸对成核的影响	58
3.11 聚氨酯泡沫的成核	59
3.11.1 泡孔成核	60
3.11.2 聚氨酯泡沫的泡孔长大模型	60
3.12 泡沫在聚合物中的长大	62
3.12.1 泡孔长大模型	62
3.12.1.1 单泡孔长大模型 (1917~1984 年)	63
3.12.1.2 泡孔模型 (1984~1998 年)	63
3.13 挤出发泡模拟	64
3.13.1 泡孔长大方程	65
3.13.2 边界条件	66
3.13.3 理论值与实验值的比较	67
3.14 结论	68
参考文献	70

Q. Zhang and M. Xanthos

4.1 简介	72
4.2 材料性能在挤出发泡中的重要性	74
4.3 物理发泡剂	75
4.3.1 种类与性能	75
4.3.2 发泡剂的溶解度	76
4.3.2.1 影响发泡剂溶解度的主要因素	76

4.3.2.2	发泡剂溶解度的测量	77
4.3.2.3	气体在发泡挤出机内的溶解	80
4.4	树脂性能	81
4.4.1	黏弹性的重要性	81
4.4.2	树脂改性, 增强可发泡性	83
4.5	结论	86
	致谢	87
	参考文献	87

5 软质聚氨酯泡沫塑料的稳定性

91

X. D. Zhang, R. A. Neff, and C. W. Macosko

5.1	简介	91
5.2	聚氨酯泡沫基础	92
5.3	泡孔开孔机理	93
5.3.1	水样泡沫	94
5.3.1.1	液膜破裂机理	94
5.3.1.2	短期稳定性的影响因素	95
5.3.2	所提出的软质聚氨酯泡沫的泡孔开孔机理要览	97
5.3.2.1	脉沉积(固体颗粒脱泡)	97
5.3.2.2	表面活性剂相分离(不相容的液滴脱泡)	98
5.3.2.3	泡沫基体黏度增大	99
5.3.2.4	瞬时液膜破裂	99
5.3.2.5	拉伸变薄和破裂	99
5.4	控制软质聚氨酯泡沫中的泡孔开孔	103
5.4.1	硅烷表面活性剂: 表面流变效应	104
5.4.2	其他配方组分: 本体流变效应	109
5.5	总结	110
	参考文献	111

6 软质聚氨酯泡沫塑料

113

J. Bicerano, R. D. Daussin, M. J. A. Elwell, H. R. van der Wal, P. Berthevas, M. Brown, F. Casati, W. Farrissey, J. Fosnaugh, R. de Genova, R. Herrington, J. Hicks, K. Hinze, K. Hock, D. Hunter, L. Jeng, D. Laycock, W. Lidy, H. Misprenue, R. Moore, L. Nafziger, M. Norton, D. Parrish, R. Priestester, K. Skaggs, L. Stahler, F. Sweet, R. Thomas, R. Turner, G. Wiltz, T. Woods, C. P. Christenson, and A. K. Schrock

6.1	历史背景	113
6.1.1	应用和市场	114

6.2	化学反应基础	115
6.2.1	概述	115
6.2.2	聚合反应	116
6.2.3	气体产生反应	116
6.3	泡沫组分	117
6.3.1	多元醇	118
6.3.2	共聚物多元醇的深入研究	119
6.3.3	异氰酸酯：综述	120
6.3.4	异氰酸酯：TDI 生产工艺的深入阐述	121
6.3.4.1	简介	121
6.3.4.2	甲苯硝化得到 DNT	122
6.3.4.3	DNT 氢化得到 TDA	122
6.3.4.4	TDA 光气化得到 TDI	123
6.3.5	预聚物	124
6.3.6	异氰酸酯指数	125
6.3.7	填料	125
6.3.8	水	125
6.3.9	表面活性剂	126
6.3.10	催化剂	126
6.3.11	添加剂	127
6.4	发泡基础	127
6.4.1	简介	127
6.4.2	泡孔成核	127
6.4.3	泡孔长大	128
6.4.4	泡孔压缩	129
6.4.5	泡孔开孔	131
6.5	经典物理形态学	132
6.5.1	软质聚氨酯泡沫的多相性	132
6.5.2	软质聚氨酯泡沫的表征分析方法	134
6.5.3	形态学的经典物理图形基础	136
6.6	微观结构与性能的研究前沿	137
6.6.1	概要	137
6.6.2	反应过程中形态演变的主要影响因素	138
6.6.3	反应动力学：共聚反应的理解	139
6.6.4	相分离动力学：聚合物相态演变理解	140
6.6.5	固化：相分离抑制的理解	141
6.6.6	后反应分析：终端产品应用性能的理解	143
6.6.7	总结：聚合物微观结构和形态演变概述	143

6.7 泡沫制备	144
6.7.1 总论	144
6.7.2 泡沫块	146
6.7.3 模塑泡沫	147
6.7.4 地毯衬垫泡沫	148
6.8 泡沫基本性能的测试与分析	149
6.9 泡沫耐久性的测试与分析	150
6.10 噪声和振动控制	151
6.11 燃烧性	151
6.12 回收	152
6.13 可再生资源制备聚氨酯泡沫	153
6.14 结语、结论	154
参考文献	154

*H. J. M. Grünbauer, J. Bicerano, P. Clavel, R. D. Daussin,
H. A. de Vos, M. J. Elwell, H. Kawabata, H. Kramer, D. D. Latham,
C. A. Martin, S. E. Moore, B. C. Obi, V. Parenti, A. K. Schrock,
and R. van den Bosch*

7.1 简介	178
7.2 原材料	179
7.2.1 异氰酸酯	179
7.2.1.1 简介	179
7.2.1.2 生产	180
7.2.1.3 性能	181
7.2.1.4 产品	182
7.2.2 多元醇	182
7.2.2.1 简介	182
7.2.2.2 生产	183
7.2.2.3 性能	184
7.2.2.4 产品	185
7.2.3 发泡剂	185
7.2.4 添加剂	186
7.2.4.1 催化剂	186
7.2.4.2 表面活性剂	188
7.3 应用与市场	189
7.3.1 家电	189
7.3.1.1 简介	189
7.3.1.2 加工	190

7.3.1.3	新型发泡剂	192
7.3.1.4	氢氯氟烃	192
7.3.1.5	烃	192
7.3.1.6	真空隔热保温板	193
7.3.1.7	市场	193
7.3.2	建筑	194
7.3.2.1	简介	194
7.3.2.2	连续生产	195
7.3.2.3	非连续性生产	196
7.3.2.4	产品与应用	196
7.3.2.5	市场	197
7.4	发泡工艺	198
7.4.1	混合	198
7.4.2	成核	199
7.4.3	泡沫膨胀	201
7.4.4	流变性能	203
7.4.5	聚合物形态结构	205
7.5	物理性能	208
7.5.1	热导率	208
7.5.1.1	K系数的作用	208
7.5.1.2	冷凝	209
7.5.2	老化	210
7.5.2.1	气体扩散	210
7.5.2.2	尺寸稳定性	212
7.6	结论	213
	致谢	213
	参考文献	213

1

简介: 泡沫塑料、机理及所用材料

S. T. Lee

1.1 简介

泡沫是一种材料，发泡是一种现象，二者都涉及球壳致密相包封气相的问题。

气体存在于整个宇宙之中，是一种非常有意思的相，尤其是在地球上。气体对于有机生命来说是必不可少的。尽管气体是具有一定质量的物质，有时还有一定的形状（如火），但气体基本上是无形的。气体的光键合作用使其几乎无处不在，而有限空间内可能存在大量气体分子，巨大空间内也可能只有少量气体分子。当气体被包封于密实介质中就形成了一种有趣的现象或产品。软木塞、木材和浮石在性质上都属于这类产品。这些材料有的是实体包封空心，有的是气隙分散于实体中。竹子和软木塞中的空心空间就像是捆在一起的空心棍。但泡沫中的空心空间一般都是圆的^[1]。

微小空心是一种神奇的水分输送工具，将水从树根输送到树梢，这一过程称为毛细管效应。泡沫材料影响了几乎人类生活的各个方面。例如，加热时水分渗入米粒中，米粒膨胀，使其可以食用；面粉也是通过发酵产生气体。米饭和面粉都有泡孔结构，数千年来，作为食物适应于我们的消化器官。低表面张力的表面活性剂诱发的泡孔可以去除织物上的灰尘，这是另外一种有趣的现象。天然海绵具有开孔结构，是一种很有用的吸液和排液产品。表 1.1 为日用泡沫材料一览表^[2]。

表 1.1 日用泡沫材料一览表

类型	功 能	类型	功 能
肺	交换气体	苏打、啤酒	起泡
大米和面粉	产生泡孔可以食用	汽车坐垫	吸收能量、减震
爆谷物	产生泡孔可以食用	墙壁、地板	隔声、保温
调和蛋白	混合空气		

在大多数合成中，发泡都是将原材料转化为发泡产品的一种必需过程。本书的重点是泡沫产品及其发泡机理。

泡沫含有多孔结构，被看成是气隙被致密相所包围或者是气体-实体的复合材料