

泡·沫·塑·料·丛·书



丛书主编 [美] 李绍棠 S.T. Lee

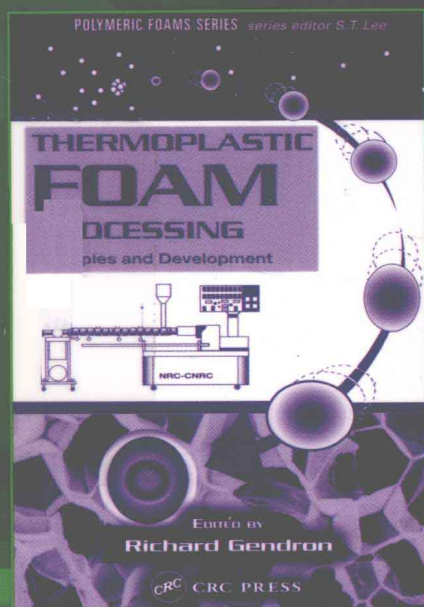
 **CRC Press**
Taylor & Francis Group

热塑性聚合物发泡成型 ——原理与进展

Thermoplastic Foam Processing Principles and Development

[加] 理查德·让德龙 主编
Richard Gendron

王向东 张玉霞 译



化学工业出版社

泡·沫·塑·料·丛·书



丛书主编 [美] 李绍棠 S.T. Lee



CRC Press
Taylor & Francis Group

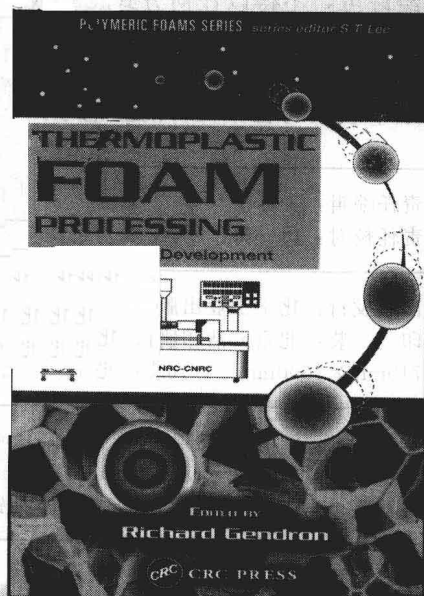
热塑性聚合物发泡成型 ——原理与进展

Thermoplastic Foam Processing Principles and Development

[加] 里查德·让德龙 主编

Richard Gendron

王向东 张玉霞 译



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

热塑性聚合物发泡成型——原理与进展/[加] 让德龙 (Gendron, R.) 主编; 王向东, 张玉霞译. —北京: 化学工业出版社, 2012. 4

(泡沫塑料丛书)

书名原文: Thermoplastic Foam

Processing: Principles and Development

ISBN 978-7-122-13665-7

I. 热… II. ①让…②王…③张… III. 热塑性塑料-塑料成型 IV. TQ325

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 031222 号

Thermoplastic Foam Processing: Principles and Development, edited by Richard Gendron

ISBN 978-0-8493-1701-9

Copyright© 2009 by Taylor&Francis Group LLC (CRC). All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by Taylor&Francis Group LLC (CRC)

本书中文简体字版由 Taylor&Francis Group 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。

本书封面贴有 Taylor&Francis 公司防伪标签, 无标签者不得销售。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2010-6014

责任编辑: 王苏平

文字编辑: 林 丹

责任校对: 边 涛

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: 北京云浩印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 14¼ 字数 246 千字 2012 年 8 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

献词

献给亲爱的 Ariane 和 Corinne，我可爱的女儿，
以及本书合作者的子女们，
将来他们的世界一定会更加精彩。

前言

聚合物泡沫已经存在近半个世纪了，但是关于泡沫成型加工的一些科学文献直至最近才出现。为什么人们需要对此过程进行认识和理解？作为工业界的一员，我和我的同事采用传统的试验和误差系统获得了一些结果，但问题是从这样的体系中获得的结果是不确定的。而在此系统里为了得到有价值的结果，我们花费了多少时间，精力和金钱？我们浪费了多少机遇？

1993 年，我访问国家研究委员会所属的工业材料研究所（National Research Council's Industrial Materials Institute, IMI），我带去了我的一些工业经验以及在工艺发展过程中的一些专业知识。但更为重要的是我脑海里一直存在这样的一些疑问。

发泡剂的工作原理是什么？它与聚合物是如何相互作用的？

发泡剂/聚合物混合物的黏度受到怎样的影响？黏度能否测量而非通过一些经验参数进行推测？

在发泡过程中，在什么样的条件下气泡开始形成？

我们能否采用这些因素来改进加工设备，尤其是改进混合装置和挤出机机头？

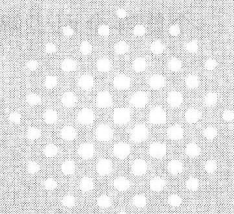
当时 IMI 的研究者虽然在聚合物挤出和配混方面具有丰富的经验，但是发泡并不是他们的研究热点，因此这些问题并没有得到确切的答案。然而，这个具有挑战性的成型工艺激起了国家研究委员会的兴趣，创建了 FoamTech 技术团队，于发泡工业中开展了长达 10 年的研发工作，取得了诸多有价值 and 独特的成果。

作为一个介绍聚合物泡沫加工成型各类问题和这个研究团队的早期工业合作伙伴之一，我非常有幸向读者介绍这本书。这本书囊括了从事聚合物发泡艰苦研究工作十多年的诸多专注研究者的知识，这些知识涵盖了探索性工作以及学术界与工业界的合作。

从事生产、研究、开发的泡沫从业人员虽然从这本书中不能直截了当地找到他

们每天所面临的问题以及长久以来困扰他们问题的答案，但是本书能够作为一个实用的工具，一个能够全面了解泡沫成型加工的工具，可以帮助他们解决许多实际的问题。

Louis Michel Caron
Valotech 公司
科技开发部副主席



序 言

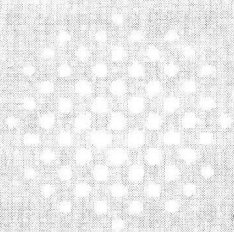
1996 年 9 月 25 日, FoamTech 技术小组在加拿大国家研究委员会 (NRC) 的工业材料研究所 (IMI) 正式成立, 泡沫工业从业者以及研究开发 (R&D) 专家聚集于此召开了第一次会议。这个小组的成立也是对工业上寻找消耗臭氧的发泡剂替代品的一种响应, 多学科的研究团队为工业合作伙伴提供了科学的专业知识和实验条件。除了 IMI, 建筑研究所 (IRC) 和化学工艺与环境技术研究所 (ICPET) 也加入其中。

研究与开发的核心工作根据当时的需求确定下来。新型的发泡配方、良好的力学性能以及对于与挤出发泡相关的流变学的细致的理解显而易见是 FoamTech 项目组中的 NRC 研究者所优先关注的事情。很明显, 开发新型物理发泡剂以及验证其与聚合物结合的可行性需要有关溶解度和扩散系数的准确信息, 同时又要对发泡的机理 (成核和增长) 有非常清晰的理解, 尤其是发生在实际生产过程中的机理。在线监控技术是对离线技术的一种补充。研究者应该强调黏弹性的重要性, 而以前仅仅注重热力学原理的重要性。IMI 开展的一些研究工作关注开发一些可以表征热塑性泡沫塑料挤出发泡过程的方法, 如已经开发的基于超声传感器的一种新型的在线监测技术。该技术可以对相分离动力学, 一个控制形成气泡的关键参数进行良好的表征。另外一个例子是直接安装在挤出发泡线上的在线流变仪的应用, 可以对聚合物-发泡剂混合物的流变行为进行直接表征, 而采用传统的离线方式由于发泡剂的挥发性无法进行测量。

NRC 研究者的研究工作, 在他们著名的工业合作伙伴的验证下得以不断提高。Leistritz, 3M, Dow, Owens-Corning, Sealed Air, AtoFina 和 Pactiv 是首批的一些合作伙伴, 长久以来他们对研究工作大力支持, 并且从这些在 NRC 实验室完成的研究工作中获益匪浅。

本书的一些章节与 IMI 开展泡沫塑料研究以来的一些核心工作密切相关。因此, 它们反映了 NRC 专家过去所谈及的一些问题, 当然也包括一些尽管我们付出了艰苦努力却依然无法回答的疑问。这本书不会对过去 10 年来的问题给出全面的

答案，但它可能对实际的研究问题给出一些有趣的解决途径。这本书由两类专家撰写：Jekyll 博士提供严谨的学术背景，Hyde 先生分享了他自己所熟知领域的经验，涉及了一些大型加工装备的经验。书中的一些实验兼具理论与实践，因为 NRC 的研究人员与工业联系非常紧密。不过，他们专心撰写此书还想为读者提供诸多对泡沫开发有用的工具，以及一些新颖的和创新的思路，这些思路仍然需要专注的努力开发，而这些正是未来 10 年所要开展的工作……



致 谢

本书是在我的好友兼前同事 Louis E. Daigneault 博士的参与下完成的，没有他这本书不可能完成。Louis 是 IMI 开始热塑性泡沫研究活动之后的领袖和研究主力。非常感谢他在这些挑战性项目上给我提供的机遇，而这些项目促使了一些非凡能力的形成。我也特别感谢 S. T. Lee 博士，他提供给我们这样一个重要的机会，使我们得以构建自己的思路，从而能够在发泡机理上与其他的同行们进行分享。

我个人非常感谢为本书撰写付出努力的所有撰稿人，大家相互鼓励，提出中肯的批评。我要尤其感谢那些为我们指出大量错误，并帮助修改手稿的评阅人。我还非常感谢过去 10~12 年内从事过诸多泡沫项目研究的 NRC 的员工、学生和访问学者。我还要诚挚地感谢 NRC 的管理者们，尤其是 Drs. Michel Dumoulin, Mike Day 和 Blaise Champagne，她们始终信任这些研究工作，尤其这本书的撰写。

最后，我要感谢在过去十多年里的全部研究者和朋友们，大家以这样或那样的方式合作，从具有挑战性的讨论到在发泡试验中进行合作，目的只有一个：尝试揭开隐藏在热塑性泡沫背后神秘的面纱。非常感谢 Drs. Paul Handa, Chul Park, N. S. Ramesh, Vipin Kumar, Wen Wu 及其他的很多很多人。在此，希望将来有一天我们所有的共识能够共享。

最后，我要特别感谢我的妻子 Lucie，她要处理她的丈夫每天花费很多时间面对电脑而无暇顾及的家庭事务，也要感谢我的两个女儿，Ariane 和 Corinne，很多次，她们自己玩任天堂游戏机，而让她们的爸爸能够有更多的时间来完成这本书。

编著者

Martin N. Bureau 加拿大魁北克市，加拿大国家研究委员会，工业材料研究所 (Industrial Materials Institute, National Research Council of Canada, Quebec, Canada)

Michel F. Champagne 加拿大魁北克市，加拿大国家研究委员会，工业材料研究所 (Industrial Materials Institute, National Research Council of Canada, Quebec, Canada)

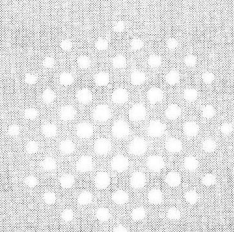
Richard Gendron 加拿大魁北克市，加拿大国家研究委员会，工业材料研究所 (Industrial Materials Institute, National Research Council of Canada, Quebec, Canada)

A. Victoria Nawaby 加拿大安大略省，加拿大国家研究委员会，化学工艺与环境技术研究所 (Institute for Chemical Processes and Environmental Technology, National Research Council of Canada, Ontario, Canada)

Jacques Tatibouët 加拿大魁北克市，加拿大国家研究委员会，工业材料研究所 (Industrial Materials Institute, National Research Council of Canada, Quebec, Canada)

Caroline Vachon 加拿大魁北克市，加拿大国家研究委员会，工业材料研究所 (Industrial Materials Institute, National Research Council of Canada, Quebec, Canada)

Zhiyi Zhang 加拿大安大略省，加拿大国家研究委员会，国家测量标准研究所 (Institute for National Measurements Standards, National Research Council of Canada, Ontario, Canada)



目 录

第 1 章 溶解度与扩散系数 1

1.1 简介	1
1.2 理论与机理	1
1.2.1 玻璃态及橡胶态	2
1.2.2 影响溶解的其他因素	4
1.3 预测模型	8
1.3.1 Fickian 扩散	9
1.3.2 非 Fickian 扩散	10
1.4 测试方法	11
1.4.1 渗透	11
1.4.2 吸附	14
1.5 对发泡过程的影响与泡沫性能	20
1.5.1 增塑	21
1.5.2 溶解度与相分离	21
1.5.3 泡孔密度	22
1.5.4 成核和气泡增长	23
1.5.5 扩散和应用	24
1.6 逆转行为	25
1.7 结论	27
缩写语	27
参考文献	28

第 2 章 与挤出发泡相关的流变行为 35

2.1 简介：流变学在发泡成型中的作用	35
2.2 基本的流变学概念	36

2.2.1	动态流变学	37
2.2.2	剪切流变学	39
2.2.3	拉伸流变学	40
2.2.4	流变学模型	44
2.3	各种可发聚合物的拉伸行为	45
2.3.1	聚苯乙烯	45
2.3.2	聚烯烃	47
2.3.3	聚氯乙烯	49
2.3.4	聚对苯二甲酸乙二醇酯	51
2.3.5	聚碳酸酯	52
2.3.6	适宜于发泡的流变性能	53
2.3.7	控制应变硬化特性	54
2.4	物理发泡剂对流变行为的影响	57
2.4.1	剪切黏度的降低	57
2.4.2	物理发泡剂对拉伸流变性能的影响	61
2.5	失效与破裂	62
2.5.1	均匀形变: Considère 准则	64
2.5.2	从液态到类玻璃态的行为	64
2.5.3	温度、分子量和形变速率对聚苯乙烯样品 屈服的影响	66
2.6	结论	70
	缩写词	71
	参考文献	72

第 3 章

发泡成型中的聚合物共混技术

78

3.1	简介	78
3.2	聚合物共混基础原理	78
3.2.1	相容性	79
3.2.2	聚合物共混体系的设计	80
3.2.3	共混特性	83
3.3	聚合物共混发泡的加工与应用	87
3.3.1	应变硬化和可发性	88
3.3.2	成核、增长和泡沫密度	90
3.3.3	开孔/闭孔率	92

3.3.4 物理发泡剂亲和力	93
3.3.5 尺寸稳定性和可发性珠粒配方	94
3.3.6 其他物理和机械性能	95
3.4 结论与展望	100
缩写词	100
参考文献	103

第4章

可替换发泡剂的研究

108

4.1 简介	108
4.1.1 历史回顾	108
4.1.2 命名法则	110
4.1.3 物理发泡剂的一般要求	111
4.2 物理发泡剂	112
4.2.1 碳氢发泡剂	113
4.2.2 惰性气体发泡剂	114
4.2.3 氢氟烃发泡剂	118
4.2.4 其他物理发泡剂	121
4.2.5 复合物理发泡剂	122
4.3 化学发泡剂	123
4.3.1 一般性能	123
4.3.2 使用化学发泡剂进行发泡	125
4.4 物理发泡剂的作用途径	126
4.4.1 气体-熔体体系的监测	126
4.4.2 泡沫的表征	129
4.5 发泡剂加工工艺	131
4.5.1 增塑	131
4.5.2 溶解度	135
4.5.3 泡孔成核及增长	137
4.6 结语	144
缩写词	144
参考文献	145

第5章

发泡工艺的研究

151

5.1 简介：了解挤出发泡成型加工	151
5.2 理解挤出发泡的工艺	151

5.2.1	简介	151
5.2.2	溶解度	152
5.2.3	增塑	153
5.2.4	成核	153
5.3	超声波技术	154
5.3.1	声波在聚合物中传播的基础知识	155
5.3.2	脱机实验方法	156
5.3.3	在线实验方法	157
5.4	超声波技术在泡沫成型中的应用	159
5.4.1	溶解度	159
5.4.2	增塑	163
5.4.3	成核	164
5.4.4	螺杆构型对 PFA 溶解度的影响	172
5.4.5	化学发泡剂的分解 (脱机)	174
5.5	结论——未来展望	176
	缩写词	177
	参考文献	177

第 6 章

热塑性泡沫形态与力学性能的关系

182

6.1	简介	182
6.2	经典力学方法	183
6.2.1	标准力学测试	183
6.2.2	经典方法	184
6.3	文献回顾	186
6.3.1	微孔泡沫	187
6.3.2	常规低密度泡沫	188
6.4	泡沫的形态描述	191
6.4.1	泡沫密度	191
6.4.2	泡沫结构	191
6.4.3	泡孔尺寸分布	191
6.4.4	泡沫的各向异性	192
6.4.5	微观结构密度参数	193
6.5	泡沫的形态与力学性能的关系	195
6.5.1	聚苯乙烯泡沫的力学性能与单一参数泡孔	

尺寸的关系	195
6.5.2 单一参数方法对聚烯烃泡沫的验证	199
6.5.3 单一参数法对各向异性聚烯烃泡沫的验证	202
6.5.4 讨论	207
6.6 概要与结论	210
缩写词	211
参考文献	212

第1章

溶解度与扩散系数

A.Victoria和Zhiyi Zhang

1.1 简介

如今，塑料在我们的日常生活中扮演着重要的角色，从普通的商品到用做药物载体^[1,2]的非常复杂的泡沫，可谓是无处不在。通常泡沫可以通过机械、化学或物理的方法制备。然而，加工经济性提高的要求，臭氧消耗发泡剂（CFCs、HCFCs）的禁止使用以及使用有机溶剂作为发泡剂所带来的产品缺陷已经使人们采用CO₂和N₂气体来制备结构复杂和用途多样的发泡产品。

采用物理发泡剂制备泡沫是利用物理发泡剂在一定的温度和压力下与聚合物充分混合达到平衡饱和，随后，发泡气体与聚合物熔体的混合物经历热力学状态的突变（升温或降压），饱和的气体分子从熔体中逸出，得到具有一定泡孔尺寸和密度的泡体结构。在这个过程中，如果泡孔的壁面保持完整就能得到闭孔（硬质）泡沫；而如果泡孔壁面破裂的话，则得到开孔（软质）泡沫。此外，根据聚合物物理性能的不同，可以分为高密度硬质泡沫、低密度硬质泡沫、低密度软质泡沫和高密度软质泡沫，这些产品可以分别用于载荷材料、绝热保温材料、家具、汽车坐垫和吸能材料等^[3]。

本章将重点介绍气体在聚合物中溶解度和扩散系数的基本测量方法以及它们在发泡过程中所扮演的角色和重要性。主要内容包括理论、实验方法、预测模型、各种物理发泡剂，以及聚合物气体体系中的逆转行为等。更多关于气体在聚合物介质和薄膜中迁移过程的介绍请参看Crank和Park^[4]以及Paul和Yampol的著作^[5]。

1.2 理论与机理

基础的热力学和物理参数能够用于确定气体在聚合物及其在工业应用中的扩散

速率。不同的聚合物应用取决于聚合物的输送性能, 这些性能包括气体混合物的分离、低分子量组分在聚合物中的分离、化学添加剂在聚合物中的浸渍以及聚合物泡沫的制备。在这些方面, 溶解度和扩散系数受到介质的类别和形态(如橡胶态或玻璃态)以及结晶度的影响^[6]。

1.2.1 玻璃态及橡胶态

观察气体在薄膜中的渗透现象最早可以追溯到 1829 年, 而到 1831 年就已经有许多关于气体在橡胶中渗透行为的系统测试^[7]。有意思的是, CO₂ 几乎是所有研究中使用的测试气体。在 1866 年, 人们已经开始推测气体通过薄膜的渗透是溶解和扩散共同作用的结果^[7]。在这些年里, 除非克之外, 其他诸多研究者也致力于气体在薄膜中的渗透研究, 1879 年 Wroblewski 提出了聚合物-气体体系的理论。溶解表示气体被聚合物所吸收的量, 根据平衡与理想溶解的理论观点, 溶解度系数 (S) 是气体被每单位质量的聚合物所吸收的气体体积 (C) 和气体压力 (p) 的函数, 服从亨利定律:

$$S = \frac{C}{p} \quad (1.1)$$

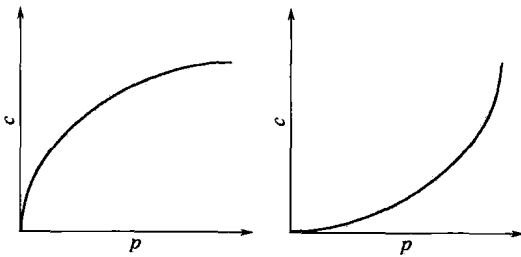


图 1.1 非理想溶解行为

但是, 在某些聚合物气体共混体系中, 溶解并非理想状态, 所以 S (也被称之为亨利常数) 也会随着 C 和 p 的增加而升高或者降低, 导致溶解度曲线呈现凹凸形状, 如图 1.1 所示。例如 N₂ 和 CO₂ 在 PS 中的溶解行为就不是理想情况, 聚合物的溶胀现象也比较明显^[8]。

通常认为有两种方法可以降低气体在聚合物中的溶解度: 降低压力和升高温度, 这些可以通过亨利定律 [方程 (1.1)] 和范霍夫方程加以解释:

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad (1.2)$$

式中 S_0 ——指前因子;

ΔH_s ——溶解热。

值得一提的是, 当升高温度时, CO₂ 在聚合物中的溶解度会下降, 而 N₂ 恰恰相反, 其溶解度随温度升高而升高, 如图 1.2 所示^[9]。