

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.02.026

耐高温热固性树脂泡沫材料研究进展

马红磊, 张琳琪, 彭进, 郭星宇

(河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要:介绍了近年来国内外在耐高温热固性树脂泡沫材料方面的研究进展,包括环氧树脂、酚醛树脂、有机硅树脂、聚异氰脲酸酯树脂以及双马来酰亚胺树脂和热固性聚酰亚胺树脂等。着重介绍了环氧树脂发泡材料的不同制备方法对其材料性能的影响,得出化学发泡法是生产环氧树脂泡沫材料时较为常用的方法。从材料改性的角度简述了酚醛、有机硅树脂等耐高温泡沫材料经过改性后的综合性能提升效果,经过分析表明,多种耐高温热固性树脂泡沫材料经过改性后可扩大其应用领域。最后对耐高温热固性树脂泡沫材料未来的发展趋势和研究重点进行了展望。

关键词: 耐高温; 热固性树脂; 泡沫材料; 材料改性; 研究进展

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)02-0171-07

Research Progress of High Temperature Resistant Thermosetting Resin Foam Materials

Ma Honglei, Zhang Linqi, Peng Jin, Guo Xingyu

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : The research progress of high temperature resistant thermosetting resin foam materials at home and abroad in recent years was introduced, including epoxy resin, phenolic resin, silicone resin, polyisocyanurate resin, bismaleimide resin and thermosetting polyimide resin, etc. Focusing on the influence of different preparation methods of epoxy resin foam materials on their material properties, and it was concluded that chemical foaming method was more common in the production of epoxy resin foam materials. From the perspective of material modification, the comprehensive performance improving effects of phenolic, silicone resin and other high temperature resistant foam materials after modification were briefly described, and the analysis showed that a variety of high temperature resistant thermosetting resin foam materials could expand their application fields after modification. Finally, the future development trend and research focus of high temperature resistant thermosetting resin foam materials were prospected.

Keywords : high temperature resistance ; thermosetting resin ; foam material ; material modification ; research progress

大多数发泡材料的允许使用环境温度在150℃以下,在一些特殊环境和工作条件下不能满足使用性能要求。而耐高温泡沫塑料能够在150~200℃以上的高温环境下长期连续工作,有的瞬时耐热可高达540℃。环氧泡沫塑料、酚醛泡沫塑料、聚异氰脲酸酯泡沫塑料、热固性聚酰亚胺泡沫塑料、双马来酰亚胺泡沫塑料、有机硅泡沫塑料等耐高温泡沫塑料已作为高性能材料在航空航天、高速列车、舰船、军事及其它特殊领域发挥不可替代的作用^[1]。

环氧泡沫塑料具有耐热性好、长期使用温度可达200℃,不需要长时间固化、能就地发泡,固化时不需要加热,黏结力强、力学性能、电性能良好,尺寸稳定性好,具有能自熄等特性,可以用作特殊场合的保温隔热材料、受热结构

件的夹芯材料以及飞机吸声材料等,常用于宇航工业,生产飞机导航部件等,是一种极为重要的耐高温泡沫材料,对其进行研究对我国工业发展具有重要意义。

酚醛泡沫塑料被称为“保温之王”,早期应用于导弹和火箭头的保温。该种材料具有耐热、难燃自熄、耐火焰穿透等优点,随着近些年来工业的发展,对酚醛泡沫塑料的热稳定性和耐燃性提出了严格要求,使得酚醛泡沫塑料得到更快速地发展。

聚异氰脲酸酯泡沫塑料是由异氰酸酯自身的三聚反应产生异氰酸酯环而制得的,从而具有优良耐热性、耐寒性及阻燃性以及导热系数小、耐候性强等特点,既可预制成型,也可现场浇注成型,广泛应用于炼油厂、化工厂、乙烯、化肥等

基金项目: 河南省科技攻关项目(212102210643)

通信作者: 张琳琪,副教授,主要研究方向为有机磨具、热固性树脂合成和改性

收稿日期: 2022-11-24

引用格式: 马红磊,张琳琪,彭进,等.耐高温热固性树脂泡沫材料研究进展[J].工程塑料应用,2023,51(2):171-177.

Ma Honglei, Zhang Linqi, Peng Jin, et al. Research progress of high temperature resistant thermosetting resin foam materials[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(2): 171-177.

管道的深冷绝热工程和建筑业绝热保温以及集中供热供水管道的保温工程等。

有机硅泡沫材料是一种低密度、高耐热的泡沫材料,它通常用作减震、阻尼、隔音和电绝缘包装的材料。在航空航天中,它被用作航天器和火箭的轻质、耐高温和防潮材料,也可以作为填充材料应用到航天器的推进器、机翼和舱室中。因此,有机硅泡沫作为一种高耐热的泡沫材料,在航空航天等重要领域引起了特别关注。

聚酰亚胺发泡材料作为聚酰亚胺材料家族的一员,自20世纪70年代由NASA兰利研究中心和Unitika America首次开发以来,已有近40年的历史,并在美国、英国、德国和日本等国家进行了大量研究。双马来酰亚胺是聚酰亚胺树脂体系派生的另一类树脂体系,是以马来酰亚胺为活性端基的双官能团化合物,并且双马来酰亚胺具有比较好的耐热性、阻燃性等优势而被普遍应用在航空航天、电子等高端领域。聚酰亚胺泡沫是聚合物中热稳定性最好的泡沫之一,具有长期耐250~300℃的温度和短期耐400~500℃的高耐热性。由于其具有良好的隔热性、隔音及隔振性能等功能,现已广泛应用于飞机、轮船、火车、汽车等领域。但是目前聚酰亚胺泡沫主要用于军事和高科技等高精尖领域。

笔者以上述耐高温热固性树脂泡沫材料为代表,简要概述了这几类泡沫材料在发泡过程的影响因素,介绍了不同的发泡方法所制备的泡沫材料结构及性能的区别,综述了耐高温泡沫材料相关的新技术研究进展。

1 环氧树脂

环氧树脂是最重要、应用最广泛的热固性高分子材料之一,其泡沫材料的研发有着悠久的历史,美国壳牌公司在20世纪40年代末就研制出了环氧泡沫。并且环氧发泡材料以其热稳定性好、力学性能好、绝缘性能好、隔热性能好、质量轻、成本低等优点,已广泛应用于保温、电子、航空、船舶等重要领域。

根据环氧树脂的特点,一般采用自由发泡或模压发泡的成型方法来制备环氧树脂基发泡材料。根据发泡剂的不同,环氧树脂发泡材料的制备方法主要有化学发泡法、超临界CO₂发泡法和空心微球填充法。前两种方法适用于制备强度高、使用温度高的低密度和中密度环氧泡沫塑料,而高密度发泡材料多采用最后一种方法制备。下面以不同发泡方法介绍环氧树脂基发泡材料的研究进展。

1.1 化学发泡法

王毅等^[2]通过添加不同含量的化学发泡剂,制备了较小密度(<0.5 g/cm³)的环氧树脂基微孔发泡材料,研究了发泡剂含量(0.25%~2%)对环氧复合发泡材料发泡行为的影响,并讨论了材料的力学性能及隔热性能的变化规律。结果显示,对环氧树脂泡沫材料的泡孔结构影响较大的是发泡剂的含量,结构的变化进而会影响发泡材料的整体性能。另外,实验所制备的试样表观密度随着发泡剂含量的不断增加而逐渐降低,最低可到0.169 g/cm³,泡孔尺寸逐渐增大导致泡

孔密度逐渐降低,当发泡剂含量大于0.75%时,平均泡孔尺寸都低于100 μm,此时泡孔形状变得不规则。发泡材料的隔热性能随着发泡剂含量的增加而不断升高。

Gao等^[3]将可作为光引发的化学发泡剂(CFA)引入到环氧树脂中,通过紫外光引发的方法制备了亚微米到纳米级的环氧树脂基微孔材料。研究表明,通过该方法保证了整个体系在发泡过程中相对稳定的固化程度,泡孔尺寸在1 mm至10 nm之间,并且泡孔尺寸随预固化时间的变化而变化。另外,紫外光引发的发泡有可能制备具有特定泡孔形态的多孔热固性树脂,满足学术和工业领域的要求。

刘颖^[4]以固态环氧树脂为基体,双氰胺为固化剂,4,4'-氧代双苯磺酰肼为化学发泡剂,通过化学发泡法制备了固态环氧树脂发泡材料,对固态环氧树脂在固化发泡过程中黏度不可控的问题进行了研究。结果表明,当双氰胺用量为14%时整个体系的交联程度最大,环氧体系在140℃温度条件下预固化110 min左右时体系黏度明显增加,材料的泡孔形态最好,泡孔大小基本一致且分布均匀。后固化时,在180℃条件下固化发泡20~30 min效果最佳,这在一定程度上改善了固态环氧树脂在发泡过程中黏度不可控的问题;通过在环氧树脂中加入经硅烷偶联剂处理的玻璃纤维使复合发泡材料体系的冲击强度分别提高了18.3%和37%,另外玻璃纤维也能够增加体系的黏度,从而改善了环氧树脂基体在加工过程中黏度不可控的问题;苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)橡胶的加入也改善了材料的发泡性能,提高了材料的韧性,与加入玻璃纤维进行改性的体系相比,环氧树脂/SBS发泡材料的冲击强度和弯曲强度分别提高了10.75%和63.5%。

刘颖等^[5]采用“两步升温”的方法通过化学发泡法合成了固态环氧树脂泡沫材料,研究了体系的流变性能和发泡性能。结果显示,当固化剂双氰胺用量为14%时能够有效改善整个体系的发泡性能,并且能够获得平均泡孔尺寸最小为272.3 μm,泡孔密度最大为0.69×10²个/cm³的发泡材料,还能够改善固态环氧树脂在加工过程中的黏度不可控难题。

鲁桂林等^[6]以双酚A环氧树脂为基体,铝粉和氢氧化钠作为发泡剂,聚酰胺作为固化剂以及填料为研究对象,采用低温法制备环氧树脂泡沫。分析不同原料配比对材料密度的影响以及对微孔结构的影响。结果表明,以5 g环氧树脂、0.2 g发泡剂、1.6 g固化剂和0.1 g填料的比例所制得的产品性能较好,拉伸应力为5.5 MPa、压缩应力为3.6 MPa、弯曲应力为35 MPa。

Fan等^[7]通过两步法制备了一种新型的氰酸酯树脂/环氧树脂(CE/EP)泡沫塑料。对双酚A二氰酸酯预聚体(BADCy)/双酚A二缩水甘油醚(DGEBA)/二月桂酸二正丁基锡(DBTDL)反应体系进行了稳态和动态剪切流变性测定。研究了CE/EP泡沫塑料的组成、结构与性能之间的关系,包括分子结构、泡孔形态、热性能、力学性能等。结果表明,该体系的最佳预固化温度为140℃,最佳预固化时间为53 min;CE/EP泡沫塑料具有紧密的泡孔结构,泡孔结构均匀。随着

CE/EP 泡沫塑料密度比的增加,泡沫塑料的平均泡孔直径从 141.7 μm 增加到 220.8 μm ,并且所制备的复合泡沫具有良好的热稳定性,800 $^{\circ}\text{C}$ 时的初始降解温度、最大降解速率温度、最大降解率和残炭率分别为 320 $^{\circ}\text{C}$,415 $^{\circ}\text{C}$,0.81%/ $^{\circ}\text{C}$ 和 21.6%。

化学发泡法应用较为广泛,因为在一定条件下,任何能释放气体的物质都可以用作化学发泡剂,并且化学发泡剂相对便宜,使用量较小,可以选择不同的分解温度发泡剂,以匹配不同的环氧固化系统。

1.2 超临界 CO_2 发泡法

范晓龙等^[8]采用超临界 CO_2 为物理发泡剂的固态间歇发泡技术制备了环氧树脂微孔材料,研究和分析了影响环氧树脂微孔材料综合性能的因素。结果显示,当制备微孔材料的环氧树脂片材预固化度达到一定数值时,所得到的泡沫材料气孔排列紧密且分布均匀。与未发泡材料相比,环氧树脂微孔材料的断裂伸长率和冲击强度分别提高了 43% 和 39%,介电常数降低了 42%,介电损耗降低了 50%。

Ling 等^[9]以超临界 CO_2 为发泡剂,采用直接快速降压发泡法成功地制备了微孔环氧泡沫塑料。研究发现,固化反应和 CO_2 扩散都是控制泡孔形态的关键因素。实验和分子模拟结果表明,较高的 CO_2 压力总是促进固化反应,而 CO_2 扩散在低固化度时对压力更敏感,但受高固化度的限制。发泡实验结果表明,存在一个合适的固化度范围,在该范围内,不饱和 CO_2 浓度和固化度都有利于形成良好的泡孔结构。当固化度为 85%, CO_2 压力为 22 MPa 时,制得的微孔环氧泡沫塑料的平均泡孔直径为 14.6 μm ,泡孔密度大于 109 个/ cm^3 ,体积膨胀率为 14.5。

Fan 等^[10]将功能化多壁碳纳米管(f-MWCNTs)和液体端羧基丁二烯-丙烯腈共聚物(CTBN)分别加入到环氧树脂中,用超临界 CO_2 发泡的方法制备了热固性环氧树脂复合材料,讨论了泡沫材料的发泡性、导电性和电磁屏蔽效能。结果表明,由于碳纳米管的异相成核作用,得到了平均泡孔尺寸为 400 nm、泡孔密度为 10^{12} 个/ cm^3 的环氧树脂泡沫材料,具有良好的发泡性能。在泡孔生长过程中的双向拉伸促进了 f-MWCNTs 的排列,形成了 2D 导电网络,导致了电学性能的改善。当 f-MWCNTs 质量分数为 5.0% 时,复合泡沫的电磁屏蔽效率(EMI-SE)为 22.90 dB,比 EMI-SE 为 37.54 dB/($\text{g}\cdot\text{cm}^3$),这主要归因于其 0.43 S/m 的高电导率和使电磁波从一个泡孔多次反射到另一个泡孔并被导电填料衰减的泡孔形态。

Lyu^[11]等以超临界 CO_2 为发泡剂,采用升温间歇发泡法,制备了由双酚 A 二缩水甘油醚和间二甲胺组成的环氧树脂泡沫塑料。研究了 CO_2 在预固化环氧树脂中的溶解和扩散行为,以及 CO_2 饱和过程和发泡过程参数对环氧泡沫材料性能的影响。结果表明,对于 CO_2 饱和的环氧树脂样品,通常会得到合并和破裂的气泡形态。随着不饱和样品中 CO_2 质量从 0.021 g 增加到 0.061 g 时,泡孔尺寸从 170.2 mm 增大

到 262.6 mm,泡孔密度从 6.8×10^5 个/ cm^3 减小到 3.1×10^5 个/ cm^3 。当发泡温度从 60 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 120 $^{\circ}\text{C}$,溶解 CO_2 浓度为 0.021 gCO_2/g 环氧树脂的样品泡孔尺寸从 172.7 mm 增加到 369.0 mm,而泡孔密度则先从 6.8×10^5 个/ cm^3 增加到 7.3×10^5 个/ cm^3 后降低到 3.5×10^5 个/ cm^3 。随着发泡时间从 5 min 延长到 20 min, CO_2 浓度为 145.3 g/g 环氧树脂的样品泡孔尺寸从 145.3 mm 增大到 180.5 mm。

Gao 等^[12]将经过聚醚胺(M2070)和有机硅烷(KH560)表面修饰的 f-MWCNTs 作为填料混合到环氧树脂基体中,采用超临界 CO_2 间歇发泡法制备了环氧/f-MWCNTs 微孔泡沫塑料。研究表明,经过表面修饰的 f-MWCNTs 在环氧树脂中的分散更加均匀,f-MWCNTs 作为增塑剂还降低了环氧/f-MWCNTs 复合材料的玻璃化转变温度,提高了复合材料对 CO_2 的吸附能力,从而大大提高了环氧/f-MWCNTs 复合材料的发泡性能。加入质量分数 20% 的 f-MWCNTs 后,平均泡孔尺寸从 46.32 μm 减小到 0.21 μm ,泡孔密度从 2.70×10^7 个/ cm^3 增加到 2.74×10^{13} 个/ cm^3 。此外,制备的环氧/f-MWCNTs 微孔泡沫塑料的电导率提高到 5.2×10^{-4} S/m,电磁屏蔽效能提高到 22.73 dB,压缩强度提高到 26.46 MPa。

Ito 等^[13]以不同相对分子质量的低聚物组成的环氧树脂(双酚 A 型环氧树脂/2-乙基-4-甲基咪唑)为研究对象,采用 CO_2 恒温物理发泡法进行发泡。研究了凝胶含量和交联物相对分子质量对微孔环氧泡沫塑料泡孔形态的影响。实验阐明了允许 CO_2 气泡成核的阈值:当交联点之间的距离超过气泡成核的临界尺寸时,可以在环氧树脂中诱导 CO_2 气泡成核。在此基础上,将微孔环氧泡沫塑料的表观摩尔分数保持在 104 g/mol 以上,复数模数保持在 6×10^8 Pa。

利用超临界 CO_2 间歇发泡法制备环氧树脂泡沫材料弥补了传统物理发泡法的缺点(如制备的发泡材料泡孔尺寸比较大、泡孔分布不均匀、发泡剂对环境造成污染等),并且可以制备出泡孔尺寸可调控的环氧微孔发泡材料,但间歇发泡法难以实现工业化生产。

2 酚醛树脂

酚醛树脂最重要的特征是耐高温性及阻燃性,即使在非常高的温度下,也能保持其结构的整体性和尺寸的稳定性。正因为这个原因,酚醛树脂被应用于一些高温领域,例如耐火材料、摩擦材料、黏结剂和铸造行业。由纯酚醛树脂制备的材料比较脆,这会影响材料的性能,因此通常会在合成酚醛树脂泡沫材料的过程中加入增韧剂(橡胶弹性体、热塑性树脂、小分子物质及短切玻璃纤维)对其进行增韧改性来制备得到所需要的材料性能。

惠涛等^[14]从乳化剂、发泡剂、固化剂、增韧剂等的角度,研究了酚醛树脂发泡的最佳配比。结果表明,当酚醛树脂(工业级)用量为 60 g、乳化剂、发泡剂、固化剂分别为酚醛树脂质量的 6.4%,1%,10% 时,所制备的酚醛树脂介孔材料性能最好。添加占酚醛树脂质量 1.5% 的玻璃纤维对基体进行增韧可以有效提高材料的韧性。

郑梓璇等^[15]以硼化酚醛树脂为碳源、聚氨酯泡沫为基体,通过液相浸渍烘干、氧化稳定化等方法制备了网状玻璃碳泡沫(RVC)材料,分析了不同质量浓度的碳源对RVC材料性能的影响。结果显示,通过此方法制备的RVC材料微孔直径分布均匀,为200~500 μm ,材料的密度比较低(0.041~0.065 g/cm^3);孔径大小可根据碳源浓度进行调节,当碳源浓度在20%~50%变化时,材料的有效残碳率从32.6%增加到49.5%,密度从0.041 g/cm^3 增加到0.065 g/cm^3 ,材料收缩率从20%减小到5%。该复合材料具有较好的高温隔热性能和良好的静态压缩性能。

Zhang等^[16]用硅烷偶联剂对硅晶须的纤维结构和功能结构进行了改性,将它们与酚醛树脂、木质素、发泡剂混合,成功制备了硅晶须与木质素改性酚醛泡沫塑料(LWSPF)。结果表明,LWSPF中硅氧键的形成改善了泡沫塑料的性能。此外,硅晶须和木质素的引入使泡沫泡孔变得更小、更均匀,硅晶须改性木质素基酚醛树脂的成炭率(55.6%)比酚醛树脂提高了约27%。当硅晶须和木质素含量分别为0.6%(以酚醛树脂质量计)和10%(以苯酚质量计)时,复合材料的力学性能最佳。与酚醛树脂相比,LWSPF的抗弯强度和抗压强度分别提高了80.5%和81.1%。

Ge等^[17]以对苯二甲醇为改性剂,在酸性和碱性条件下对苯酚进行改性,得到不同分子结构的改性苯酚,随后,将改性后的苯酚在碱性环境中与多聚甲醛发生反应,经过发泡和固化后,得到了高耐热老化性能的改性酚醛泡沫塑料。结果表明,在不同的酸碱条件下,可以成功制备出两种不同结构的酚醛树脂。对改性后的酚醛泡沫塑料进行了热重分析。此外,改性酚醛泡沫塑料具有优良的性能。热老化24 h后,酸催化改性酚醛泡沫塑料的质量损失率低至4.5%,粉化率仅提高3.2%,吸水率提高0.77%,是酚醛泡沫塑料的1/3。与酚醛泡沫塑料相比,改性酚醛泡沫塑料具有更好的耐热老化性能。

Ge等^[18]以乙酰乙酸乙酯封端的聚醚为改性剂,成功地将聚醚骨架插入到酚醛树脂结构中。将聚醚酚醛树脂与碱性酚醛树脂按45:55的比例进行交联固化,形成性能优异的互穿网络结构改性酚醛泡沫塑料,在增韧酚醛泡沫塑料的同时提高其强度。当端乙酰乙酸乙酯聚醚的用量为苯酚用量的16%时,改性泡沫塑料的韧性最好,比基础酚醛泡沫塑料的韧性提高了3倍以上。泡孔结构分析表明,改性酚醛泡沫塑料具有更加规则致密的网络结构,泡孔直径主要分布在60~100 μm 范围内,比未改性酚醛泡沫塑料减小了36.3%,分布更加均匀,形成了比未改性酚醛泡沫塑料更致密的网络结构。抗折强度提高了0.85 MPa,粉碎率低至1.3%。

Xu等^[19]以聚氨酯预聚体(PUP)和 H_3BO_3 为原料,合成了一种新型的共改性酚醛泡沫塑料。研究了不同PUP用量对酚醛泡沫塑料的力学性能、泡沫微观结构和粉碎率的影响。结果表明,当PUP质量分数为8%时,制得的酚醛泡沫塑料(PFPUP₈)的力学性能最好。泡沫塑料具有细小规则的泡孔

结构,粉碎率比原始酚醛泡沫塑料降低80%。同时,随着 H_3BO_3 用量的增加,酚醛泡沫塑料的阻燃性能也有不同程度的提高。当 H_3BO_3 质量分数为10%时,酚醛泡沫塑料的峰值放热率、总放热率和总发烟量分别比PFPUP₈降低了35.4%、42.4%和45.2%,并且 H_3BO_3 的加入对PFPUP₈的力学性能和粉碎率没有不利影响,这些结果为进一步扩大酚醛泡沫的应用提供了新的思路。

3 聚异氰酸酯树脂

许乾慰等^[20]研究了异氰酸酯三聚体对聚异氰酸酯泡沫塑料的阻燃作用,通过一系列表征手段得出以下结果:异氰酸酯三聚体对聚异氰酸酯泡沫的热稳定性有显著提高,相比于聚氨酯泡沫的成炭率,三聚体明显使聚异氰酸酯泡沫的成炭率提高,形成更为致密的炭层从而显著提高材料的阻燃性能。另外为了制备低发烟率和高阻燃的聚异氰酸酯泡沫塑料,可以在合成聚异氰酸酯泡沫塑料的过程中加入膨胀石墨和9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)基阻燃聚酯多元醇,伍毓强等^[21]研究发现,加入石墨和DOPO后,材料的阻燃性得到很大提高,发烟量也得到了降低。

聚异氰酸酯泡沫塑料的耐热性取决于分子结构中的异氰酸酯环,其数目越多,聚异氰酸酯的耐热性越好,但其脆性较大的缺点也会逐渐展现出来。梁成刚等^[22]制备了双酚A环氧树脂改性聚异氰酸酯泡沫塑料,在其结构中引入异氰酸酯环和噁唑烷酮环,从而使泡沫塑料具有较高的热稳定性、阻燃性、耐火焰贯穿性等优势。

随着社会的发展进步,在房屋建筑等外墙保温所用到的材料大都是有机泡沫类,如EPS等,虽然它们都有较好的保温性能,但都有一个致命的缺点——阻燃性差,并且近些年来也报道了大大小小的房屋建筑火灾事件,这就引起了社会各界对这一材料安全性的考究。赵春英等^[23]将有机泡沫材料和纳米无机材料复合,制备了硬质聚异氰酸酯/硅气凝胶复合绝热材料,进一步提高了聚异氰酸酯的阻燃性能。丁晓晨^[24]概述了保温屋面系统中的聚异氰酸酯,其防火性能十分突出。美国工厂互保研究中心认为聚异氰酸酯保温材料是可以直接应用于金属屋面板的唯一泡沫保温材料。

聚异氰酸酯泡沫塑料除了作为阻燃材料和保温材料外,还可以作为绝热材料在管道绝热方面发挥很大优势,目前我国天然气能源已成为主要能源之一,那么在液化天然气运输方面就提出了更高要求,聚异氰酸酯泡沫塑料作为天然气管道中起到绝热作用的关键性材料,势必会在发展中更多地引起研究者的兴趣,进而使更高性能的聚异氰酸酯泡沫得到加速研发^[25]。

4 有机硅树脂

美国Magnifoam Technology公司生产的MF1有机硅泡沫材料用于航空航天工业的减震、阻燃、绝缘及垫圈等。其中MF1 Bunstock用于缓冲、填充及绝缘等,如用于BBJ700/800, CHALLENGER 600/601/604, COMMANDER 690等航

行器上的绝缘系统;MF1 Rollstock 用于某些系统上的高温垫圈、密封材料等,如用于 CESSNA CITATION II (550), CITATION III 等航行器上的耐高温材料。

传统的有机硅树脂由于其优异的热氧化稳定性、电绝缘性能和突出的耐候性而作为绝缘漆应用到电机、变压器线圈上,作为耐热、耐候的防腐涂料及金属保护涂料应用到电子、电气和国防工业上。为了扩大有机硅树脂的应用领域,可在合成有机硅树脂的过程中加入发泡剂制得有机硅泡沫塑料,而其由于具有质轻、优异的耐高温及抗湿性等性能,可作为航天器、火箭中的填充材料及高温绝热体。

Zhang 等^[26]在三乙氧基乙烯基硅烷存在下,通过简单的自组装反应合成了多壁碳纳米管(MWNTs)和氧化石墨烯(GO)组成的功能性纳米碳基填料(FG-M)。以 FG-M 为填充剂,制备了有机硅泡沫复合材料(SI/FG-M),并对其电学、热学和力学性能进行了研究。结果表明,与单一填充体系(SI/GO 和 SI/MWNTs)相比,FG-M 能有效提高复合材料的电性能、热性能和力学性能。特别是当 MWNTs 与 GO 的质量比接近 1:1 时,复合材料的电学、热学和力学性能表现出最佳的协同效应。此外,还研究了填料的种类和含量对复合材料的流变性能和密度的影响。结果表明,SI/FG-M 体系具有良好的触变性和发泡性,FG-M 填料在制备高性能有机硅复合材料方面具有良好的应用前景。

Grande 等^[27]开发了一种新的合成有机硅泡沫材料的方法,即在无水条件下的 Piers-Rubinsztajn 反应,在 $B(C_6F_5)_3$ 的催化下,将氢化聚二甲基硅氧烷与正硅酸乙酯等烷氧基硅烷交联剂相结合,得到了不同密度($0.08\sim 0.46\text{ g/cm}^3$)的有机硅泡沫塑料。研究发现,交联剂的反应性和浓度以及有机硅的相对分子质量可以有效地控制气泡的成核、聚并、黏度的建立,从而控制最终的泡沫密度和开孔或闭孔泡沫塑料的形成。并且 Piers-Rubinsztajn 反应还有比较快的诱导时间。该工艺改变了传统制备有机硅泡沫材料的工艺流程,能够快速、高产质地制备有机硅泡沫材料。

Zhao 等^[28]以可膨胀微球为发泡剂,将剪切硬化凝胶(STG)与聚甲基乙烯基硅氧烷(MVQ)混合,制备了一种新型杂化有机硅泡沫塑料。研究结果表明,当剪切频率从 0.1 Hz 增加到 100 Hz 时,STG/MVQ 复合泡沫塑料的储能模量从 0.045 MPa 增加到 0.38 MPa,表现出明显的剪切硬化特性。该杂化泡沫塑料的断裂伸长率高达 814%,且具有良好的自愈性能。总体而言,所制备的 STG/MVQ 复合泡沫在抗冲击和耗能方面具有良好的应用前景。

Métivier 等^[29]开发了一种基于乙烯基聚二甲基硅氧烷/氟硅橡胶共混物的新方法,来研究有机硅发泡过程的影响因素。研究发现,动态交联法是增容有机硅/氟硅共混物的一种有效方法,可提高潜在成核点的体积密度。将有机硅/氟硅橡胶共混物在氮气中采用一步间歇发泡工艺获得了平均泡孔尺寸为 $120\text{ }\mu\text{m}$ 的泡孔结构,随着饱和温度升高,成核率升高。

5 双马来酰亚胺树脂和热固性聚酰亚胺树脂

双马来酰亚胺树脂是由聚酰亚胺树脂体系派生的另一类树脂体系,是以马来酰亚胺为活性端基的双官能团化合物,具有与环氧树脂相近的流动性和可模塑性,且双马来酰亚胺树脂泡沫材料由于其十分突出的耐高温性及优良的物理力学性能被普遍应用到航空航天领域。NASA 兰利研究中心发现,热固性聚酰亚胺泡沫可以潜在地减少可重复使用的运载火箭上所需的热防护系统(TPS)集成结构的数量,以及所需的 TPS 总量。单一的双马来酰亚胺树脂存在熔点比较高、成型固化后的材料脆性大等缺点,因此对其进行增韧改性可扩大双马来酰亚胺树脂的应用范围^[30]。

刘晓丽等^[31]以偶氮二甲酰胺(AC)为发泡剂制备了改性双马来酰亚胺泡沫,研究了泡沫的泡孔密度、直径、孔径、发泡倍率等影响因素。结果表明,随着树脂黏度的升高,泡沫密度逐渐增加,泡孔直径逐渐减小,当树脂黏度为 $3.81\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时,泡沫密度为 248.8 kg/cm^3 ,泡孔直径为 0.319 mm ,泡孔的均匀性较好;当随着发泡温度的升高,泡沫密度逐渐降低、泡孔直径增大、泡孔分布的均匀性变差。随发泡剂 AC 含量的提高,泡沫密度降低,但 AC 含量超过 7%,泡沫密度反而增大;AC 含量提高,泡孔尺寸略有增大。

刘晓丽等^[32]还研究了发泡剂含量对双马来酰亚胺泡沫泡孔结构和性能的影响。结果表明,材料的泡沫密度随着发泡剂用量的变化而变化,说明发泡剂含量对材料的泡沫密度影响较大。对泡孔尺寸及分布均匀性影响较小,尺寸稳定性温度和压缩性能随着发泡剂含量增加而逐渐降低。当泡沫密度为 0.28 g/cm^3 时,泡沫材料的综合性能达到最佳,满足应用环境的条件。

赵道翔等^[33]以 4,4'-双马来酰亚胺二苯甲烷(BMI-1),BADCy 和酚酞型聚芳醚酮(PES-C)为原料,通过加入发泡剂制备了双马来酰亚胺/氰酸酯耐高温发泡胶。结果表明,所制备的发泡胶泡孔分布比较均匀,平均泡孔直径为 0.275 mm ,该发泡胶具有很高的耐温性,空气和氮气氛围下 10% 分解温度分别是 $393\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $412\text{ }^\circ\text{C}$,并且该发泡胶还具有优异的黏结性能和耐温性能,55,25 $^\circ\text{C}$ 和 150 $^\circ\text{C}$ 管剪切强度均大于 7 MPa,205 $^\circ\text{C}$ 管剪切强度不小于 4 MPa。总的来说,这种耐高温发泡胶具有优异的性能。

Zhang 等^[34]以二酐和二胺为原料,采用酯化法制备了 5 种聚酰亚胺泡沫塑料[以制备 3,3',4,4'-二苯甲酮四元酸二酐(BTDA)/二氨基二苯甲烷(MDA)泡沫(PI_{BM})为例,分别采用 BTDA/4,4'-氧基二苯胺(ODA),BTDA/4,4'-二氨基二苯胺(DDS),3,3',4,4'-氧基二苯二甲酸酐(ODPA)/DDS 和 (BTDA/ODPA)/(DDS/MDA)制备了 PI_{BO} 、 PI_{BD} 、 PI_{OD} 和 $\text{PI}_{\text{BO-DM}}$],并对材料的耐热性、耐火性、抗压强度、隔热性能和吸声性能进行了测试。结果表明,泡沫的泡孔尺寸为 $1\sim 1.5\text{ mm}$, PI_{BM} 和 PI_{BO} 泡沫泡孔边缘模糊,孔壁薄于 PI_{BD} 、 PI_{OD} 和 $\text{PI}_{\text{BO-DM}}$ 泡沫,5 种聚酰亚胺泡沫塑料表现出软质泡沫塑料的特点且都具有较高的分解温度,极限氧指数超过 40%,热扩散系数小于

0.030 W/(m·°C)。另外,PI_{BO}、PI_{OD}和PI_{BO-DM}泡沫具有良好的吸声性能。

Farhan等^[35]采用本体模压技术制备了聚乙烯醇乙醚纤维(PVAF)增强烯丙基酚醛改性双马来酰亚胺(BAN)树脂复合材料。这些复合材料在1 000 °C下热解转化为泡沫炭,其孔结构和过量间隙由PVAF和交联剂的加入控制。与六亚甲基四胺(HTMA)相比,以过氧化二异丙苯(DCP)为固化引发剂的泡沫炭具有较好的物理性能和热性能,且孔结构发达,孔径分布相对均匀。在含碳泡沫的HTMA中,局部过度发泡会导致超大的空洞,从而降低了密度和弯曲强度。在初步实验中,含泡沫炭的孔道状孔的密度、孔隙率、孔容和平均孔径分别为0.53 g/cm³,75%,62%和15 μm。基于有机牺牲模板的泡沫炭的合成工艺相对简单,可用于创造新的孔结构,扩大潜在的应用范围。

二维材料本身具有好的各向异性,其柔韧性和表面活性比较高,并且泡沫塑料本身具有质量轻、弹性好、容易变形等特点,将两者结合起来能够更好地发挥两者优势,翟庆洪^[36]在聚酰亚胺泡沫中加入了氮化硼纳米片,得到的复合泡沫材料在力-电传感应用领域方面具有十分大的潜质。

6 结语

耐高温发泡材料由于自身优异的物理力学性能,在高精尖领域发挥着越来越不可替代的作用,并且由于品种多样,应用领域广泛,在航空航天、军工、船舶、高速列车等领域都可见到耐高温发泡材料的身影。但目前在制备发泡材料的过程中,发泡剂以及发泡参数对所制备的耐高温发泡材料的结构和性能影响较大。

在以往的发泡过程中使用的发泡剂大多会对环境产生较大污染以及破坏臭氧层,选择更加合适的发泡剂是未来研究的一个焦点,发泡剂的选择要向着更高效、更环保、更廉价的方向发展;其次是耐高温发泡材料发泡窗口的确定,即发泡参数的确定,发泡参数要趋向于生产效率高、原材料可选择范围广、工业化程度高的方向发展。总之,要持续深入探索最佳发泡方法,取长补短,不断完善发泡参数,继续开发出具有优良性能的树脂体系,进一步提升耐高温发泡材料的综合性能。

参考文献

- 何继敏. 新型聚合物发泡材料及技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- He Jimin. New polymer foam materials and technologies[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- 王毅, 等. 工程塑料应用, 2016, 44(10): 17–21.
- Wang Yi, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(10): 17–21.
- Gao F, et al. Materials Letters, 2019, 251(9): 69–72.
- 刘颖. 固态环氧树脂发泡材料的制备及其性能研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2019.
- Liu Ying. Preparation and properties of solid epoxy resin foam materials[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2019.
- 刘颖, 等. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(5): 79–85.
- Liu Ying, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2020, 36(5): 79–85.
- 鲁桂林, 等. 化学工程与装备, 2013(10): 23–25.
- Lu Guilin, et al. Chemical Engineering and Equipment, 2013(10): 23–25.
- Fan C C, et al. High Performance Polymers, 2016, 28(1): 96–109.
- 范晓龙, 等. 复合材料学报, 2016, 33(9): 1 915–1 921.
- Fan Xiaolong, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(9): 1 915–1 921.
- Ling Y J, et al. The Journal of Supercritical Fluids, 2022, 180. DOI: 10.1016/j.supflu.2021.105424.
- Fan X, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 121: 64–73.
- Lyu J X, et al. Journal of Cellular Plastics, 2016, 54(2). DOI: 10.1177/0021955x16681455.
- Gao Q, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 138. DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.106060.
- Ito A, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(12). DOI: 10.1002/app.40407.
- 惠涛, 等. 山东化工, 2018, 47(11): 36–39, 41.
- Hui Tao, et al. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(11): 36–39, 41.
- 郑梓璇, 等. 材料导报, 2022, 36(7): 227–233.
- Zheng Zixuan, et al. Materials Reports, 2022, 36(7): 227–233.
- Zhang N, et al. Journal of Dispersion Science and Technology, 2020, 41(3): 348–354.
- Ge T J, et al. Polymers, 2019, 11(8). DOI: 10.3390/polym11081267.
- Ge T J, Materials, 2019, 12(3). DOI: 10.3390/ma12030334.
- Xu W Z, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30(7). DOI: 10.1002/pat.4606.
- 许乾慰, 等. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(1): 74–80.
- Xu Qianwei, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2017, 33(1): 74–80.
- 伍毓强, 等. 聚氨酯工业, 2018, 33(4): 26–29.
- Wu Yuqiang, et al. Polyurethane Industry, 2018, 33(4): 26–29.
- 梁成刚, 等. 阴山学刊(自然科学版), 2009, 23(3): 35–37.
- Liang Chenggang, et al. Yinshan Academic Journal (Natural Science Edition), 2009, 23(3): 35–37.
- 赵春英, 等. 武汉理工大学学报, 2014, 36(8): 17–24.
- Zhao Chunying, et al. Journal of Wuhan University of Technology, 2014, 36(8): 17–24.
- 丁晓晨. 中国建筑防水, 2020(3): 59–60.
- Ding Xiaochen. China Building Waterproofing, 2020(3): 59–60.
- 肖丽红, 等. 聚氨酯工业, 2019, 34(5): 29–31.
- Xiao Lihong, et al. Polyurethane Industry, 2019, 34(5): 29–31.
- Zhang Y L, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(39). DOI: 10.1002/app.49191.
- Grande J B, et al. Polymer: The International Journal for the Science and Technology of Polymers, 2012, 53(15): 3 135–3 142.
- Zhao X F, et al. Reactive and Functional Polymers, 2019, 138(5): 114–121.
- Métivier T, et al. Polymer, 2018, 146(5). DOI: 10.1016/j.polymer.2018.05.028.
- 赵立伟, 等. 材料导报, 2022, 36(20): 262–268.
- Zhao Liwei, et al. Materials Reports, 2022, 36(20): 262–268.

- [31] 刘晓丽,等.材料工程,2012,40(8):83-87.
Liu Xiaoli, et al. Journal of Materials Engineering, 2012, 40(8): 83-87.
- [32] 刘晓丽,等.材料工程,2016,44(5):42-46.
Liu Xiaoli, et al. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(5): 42-46.
- [33] 赵道翔,等.高分子材料科学与工程,2022,38(4):126-133.
Zhao Daoxiang, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2022, 38(4):126-133.

- [34] Zhang Y Z, et al. Cellular Polymers, 2010, 29(4). DOI: 10.1177/026248931002900401.
- [35] Farhan S, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, 125(5):328-334.
- [36] 翟庆洪.氮化硼纳米片/聚酰亚胺复合泡沫的制备与性能研究[D].天津:河北工业大学,2022.
Zhai Qinghong. Preparation and properties of boron nitride nanosheet/polyimide composite foam[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2022.

CHINAPLAS 2023 橡塑行业众创艺术装置 ——可持续共鸣体



可持续共鸣体由谁发起?

本项目是由CHINAPLAS国际橡塑展主办方及青年艺术家袁隆共同发起,联合原料Ingeo™ PLA赞助商——NatureWorks、生物基TPU赞助商万华化学、塑可丽赞助商锦湖日丽以及3D线材和打印服务赞助商——eSUN、PolymakerRaise3D、诺思贝瑞和创想三维一起,邀请全球塑料产业链上下游企业、组织机构和院校共同参与的共创型公益项目。



袁隆

中国新锐艺术家和策展人

英国伦敦艺术大学纯艺雕塑硕士,《塑料纪 Plastic Era》

可持续艺术项目发起人

致力于跨文化背景下,通过艺术关照生态和人文环境,十分擅长大型公共空间的艺术表现和跨媒体的艺术创作。

原料 Ingeo™ PLA赞助商



原料TPU赞助商



塑可丽赞助商



3D线材和打印服务赞助商



作品集可持续材料、3D打印工艺、科技和艺术为一体,向CHINAPLAS的所有与会人士传递可持续发展理念,共创塑料循环经济的美好未来!

为什么叫可持续共鸣体?

1. 我们使用的3D打印材料都是可持续材料,有

NatureWorks赞助的Ingeo™ PLA材料、万华化学赞助的生物基TPU材料,以及锦湖日丽赞助的免喷涂材料塑可丽。

2. 所有参与者所表达的声音内容,均是围绕“可持续发展”观点和愿景的。

如何体现共鸣?

整件装置的创作由上千名发声者,以自己独特的“声音”参与其中,每一片“声音单元”均独一无二。

当众多参观者进入装置,通过手机聆听声音时,就完成了“共鸣”的激发。

为什么要以声音作为载体?

众所周知,声波(声音)是思想的基本载体之一,大部分的交流、知识、情感、观念都是从声音传递开始的。

因此,以“可持续”为引,我们将无形之声波聚合,如同将大量情感、观念与态度聚集,通过参数化设计,视觉化地呈现出一个建筑感雕塑。我们称之为“共鸣体”。

当观众进入“共鸣体”的腔体中,激发每一件“声音单元”的声音,声音回荡,思想和观念亦在腔体内共鸣。

如何参与“可持续共鸣体”活动?

请从如下3个话题中任意选择一个发表您的观点,并将您的声音录制下来,录制时长尽量不超过15s。然后,您可以通过以下任一方式提交您的声音文件。

1. 直接将声音文件发送到邮箱 chinaplas@sh.adsale.com.hk

2. 直接扫码二维码,录音后上传即可。



温馨提示:您的参与代表您知晓并同意我们使用您提供的声音及个人信息(姓名/公司/职务/国家及地区),用于“可持续共鸣体”艺术装置。我们承诺不会将您的声音使用于任何与该艺术装置无关的领域或项目。

话题

1. 您对塑料/橡胶/您所在行业的可持续发展愿景是什么?
2. 我们如何才能拥有一个可持续的未来? 我们个人/整个行业需要做什么?
3. 发起一段倡导——倡导全社会共创可持续发展的美好未来。

我们由衷希望在这件作品中可以听到您的声音!
这份来自CHINAPLAS 2023 国际橡塑展的惊喜
期待与您,不期而遇

查询:

- 李冉女士 / 马玉慧女士
- (86) 21 33255648/ (86) 21 33255665
- chinaplas@sh.adsale.com.hk (CHINAPLAS)