

微孔发泡高分子材料的应用研究

彭健锋 陈玉祥 王 霞 刘多容

(西南石油大学材料科学与工程学院, 成都 610500)

摘要 以美国麻省理工学院 N.P.Suh 教授等研制开发的微孔发泡塑料为主线, 简述了微孔发泡高分子材料优异的力学性能、热性能及加工性能, 较详细地介绍了该材料在工业生产中的应用现状, 并指出了微孔发泡高分子材料发展的方向。

关键词 微孔发泡 高分子材料 性能 应用

微孔发泡高分子材料是以聚合物为基本组分并含有大量气泡的材料, 因此也可以说是以气体为填料的高分子复合材料。20 世纪 80 年代初期, 美国麻省理工学院的 N. P. Suh 教授首先提出并成功研制了微孔发泡塑料^[1-2], 他将微孔发泡塑料定义为泡孔直径小于 $10\ \mu\text{m}$ 、泡孔密度在 $10^9 \sim 10^{15}$ 个/ cm^3 的一种新型泡沫材料^[3-4]。笔者主要介绍了微孔发泡高分子材料的性能, 同时归纳了微孔发泡高分子材料的应用领域。

1 微孔发泡高分子材料的性能

与未发泡的塑料相比, 微孔发泡塑料密度可降低 5% ~ 98%, 冲击强度可提高 5 倍, 韧性提高 5 倍, 刚性质量比高 3 ~ 5 倍, 疲劳寿命延长 5 倍, 介电常数和热导率大幅下降^[5]。由于这些独特的性能, 使得微孔发泡塑料的应用领域非常宽广^[6]。微孔发泡塑料主要表现出优异的力学性能、热性能及加工性能。

1.1 力学性能

通过力学性能试验可以获得材料在各种加载情况下的应力-应变曲线, 应力-应变曲线精确地反映了材料力学行为的特点, 是研究材料力学性能特点的重要手段。

虽然微孔发泡塑料具有很多优良的性能, 但是与未发泡的塑料相比, 微孔发泡塑料的几项主要力学强度较低。比如微孔发泡塑料的拉伸强度、压缩强度、剪切强度和弯曲强度都有明显的降低。王培宜^[7]对发泡聚氯乙烯(PVC)的力学性能进行了研究, 发现硬质低发泡 PVC 与未发泡硬质 PVC 塑料相比, 拉伸强度由 45 MPa 下降到 18 MPa, 下降了 60%; 弯曲强度由 70 MPa 下降到 45 MPa, 下降了 35.7%。

尽管微孔发泡塑料的主要力学性能低, 但它的比强度高^[8]。徐辉等^[9]对采用超临界 CO_2 快速升温

法制备出的聚丙烯(PP)发泡材料进行力学性能测试, 结果表明, 同纯 PP 相比, 超临界 CO_2 发泡 PP 的拉伸强度降为 0.86 MPa, 断裂伸长率降为 0.08%, 弯曲强度降为 0.89 MPa, 冲击强度却有显著提高, 为纯 PP 的 2.41 倍。

张纯等^[10]利用二次开模微孔发泡注射成型方法获得 PP 微孔发泡塑料。测试结果表明, PP 发泡塑料的综合性能比纯 PP 的好。虽然拉伸强度下降了 24.8%, 但缺口冲击强度提高了约 125%, 弯曲强度提高了 19.6%。

卢子兴等^[11]对聚碳酸酯(PC)微孔发泡塑料的拉伸性能进行了研究。研究表明, 微孔发泡塑料与实体 PC 塑料相比, 其拉伸应力-应变曲线具有如下特性: ①应力-应变曲线不存在明显的屈服点。②应力-应变曲线不存在实体塑料拉伸时的流动变形阶段。③从宏观变形来看, 微孔发泡塑料的拉伸变形是均匀的, 不存在实体 PC 拉伸时的颈缩变形或局部化变形阶段。

1.2 热性能

据资料^[12]报道, 微孔发泡 PP 能耐 120℃ 的高温, 且在 120℃ 的温度下放置 22 h 后其尺寸收缩率小于 2%。因此微孔发泡 PP 可用于温度超过 100℃ 的环境。由于其热导率不会因潮湿而受影响, 因此可用作高级隔热保温材料。

方荃等^[13]对模压法制备的微孔发泡 PC 片材进行了热性能及力学性能测试。结果表明, 微孔发泡 PC 片材性能优异, 可以应用在隔热、隔音、绝缘抗震等领域。

1.3 加工性能

微孔发泡 PP 在室温下具有 300% 的高断裂伸长率, 在 120℃ 时, 其断裂伸长率可达 1000%, 因此

微孔发泡 PP 制件可在 120℃ 下进行二次加工^[12]。

2 微孔发泡高分子材料的应用现状

由于微孔发泡塑料具有以上各种优点。加之其泡孔极小,允许发泡塑料制件很薄(0.1~1.0 mm),因此微孔发泡塑料十分适合制造包装件、薄壁罩、电和热绝缘件,可应用于包装箱、盒、片,大型壳体件,建筑材料,汽车内装饰件,家电产品,运动器材,信息工程用品,医疗卫生用品等。此外,开孔型微孔发泡塑料在化工上可以实现低能耗的非均相分离,在医药上能将复杂的药物分离提纯,在能源方面可以广泛地应用于蓄电池隔板隔膜,可使铅酸蓄电池免除维护,并大大提高冷起动性能。近年来,国外又开发了泡孔更加细密的超微孔发泡塑料,其泡孔直径为 0.1~1.0 μm、泡孔密度达 $10^{12} \sim 10^{15}$ 个/cm³。由于超微孔发泡塑料的泡孔直径已小于可见光的波长,故可制成透明泡沫塑料,扩大了泡沫塑料的应用范围。

2.1 在食品包装上的应用

在食品包装市场上,微孔发泡 PP 的优势是对氧的阻隔性好,软化点较高,比较适合微波炉中使用,密度较低,具有成本优势。微孔发泡 PP 片材因其特殊的热稳定性和热绝缘性而可能成为未发泡片材在高级食品包装中的替代品^[14]。

2.2 在缓冲包装上的应用

缓冲包装要求最重要的性能是能量吸收性。微孔发泡 PP 制品^[15]可承受高载荷,所以其可用于计算机、高级医疗器具、精密仪器、声像材料、照相机、玻璃、陶瓷、工艺品、各种家用电器等的防震缓冲包装,使其在颠簸的运输过程中免遭损伤和破坏,且具有可直接回收、质地柔软不会损伤被包装物品表面的优点^[16]。

2.3 在热绝缘材料上的应用

微孔发泡高分子材料的热导率低,绝热性好,因此可作为高级隔热保温材料。日本古河电气公司使用交联发泡 PP 作为太阳能水加热器上的铜管和橡胶软管的保温材料。此外蒸汽管的保温材料正开始使用发泡 PP,而作为空调管的保温材料也正在研究^[12]。微孔发泡高分子材料还可用作石油化工管道的保温材料、自来水管防冻保温套及热水管、暖房、储藏室的热绝缘材料等。

2.4 在汽车零部件上的应用

近年来,微孔发泡高分子材料在汽车零部件上的应用日趋广泛。微孔发泡高分子材料除具有高耐

热性、高冲击能量吸收能力、良好的回弹性和热成型性外,可回收再生也是个重要因素。这使得用微孔发泡高分子材料制造零部件的方案得到实施^[17]。

由于聚烯烃发泡塑料表现出优异的抗冲击、高吸能等特性,所以可作为保险杠的吸能组成部分^[18]。聚烯烃发泡塑料还具有耐水、耐潮湿、保温、隔热、隔音等性能,广泛用于汽车中制作门内衬、顶棚内衬、行李箱内衬及部分防震吸能材料。

2.5 在合成木材上的应用

合成木材是一种纤维增强的硬质发泡塑料,作为一种代木使用的重要工业材料在国外获得了迅速的发展。合成木材由于具有一系列优于木材和塑料的特殊性能而备受关注。特别是聚乙烯(PE)/木纤维、PVC/木纤维、PP/木纤维、聚苯乙烯(PS)/木纤维^[19],现已在建筑结构材料、汽车内饰、航天、物流、园林、室内装潢等方面得到了极为广泛的应用。

2.6 在微孔滤材上的应用

为克服以前过滤材料在强度、精度、流量、耐药性等方面的不足,20 世纪 80 年代以来,国内外出现了不少具有多种功能的新型高分子滤材。

通过烧结制成的刚性高分子微孔过滤管主要应用在粉末活性炭精密过滤、催化剂过滤、天然药汁过滤及生产工业中循环液过滤等方面^[20]。

杨英^[21]针对我国高科技产业所需的优质滤材多数依赖进口的情况,研制了以聚乙烯醇和甲醛为主料,配以成孔剂、催化剂和其它助剂的高分子微米级过滤材料。该滤材具有树枝状连续微孔,微孔率 90%,在强度、精度、流量、耐药性等方面都得到了很大的提高,可用于过滤空气或其它气体,也可过滤水溶液、非水溶液、悬浊液及胶体溶液等。

彭绪勇等^[22]针对胜利油田东辛采油厂部分出砂井高含水、地层砂分选程度差,采用化学方法防砂和绕丝筛管砾石充填防砂不经济的状况,研制成一种新型高分子材料防砂管。这种防砂管采用特殊成型工艺制成,具有防腐、防垢、强度高及憎水亲油的显著特点。经 22 口井的试验,取得了较好的效果。

2.7 在扬声器折环上的应用

由于微孔发泡高分子材料中均匀分布的尺寸极小的微孔类似橡胶增韧塑料中的橡胶颗粒,能引发大量银纹和剪切带以达到吸收能量的目的,非常符合扬声器折环材料的要求。

王如义等^[23]根据微孔发泡高分子材料良好的吸声性能,首次提出将微孔发泡高分子材料应用在

扬声器折环上的思想, 并从微孔发泡高分子材料吸声机理论证了其应用的可行性。随后, 浙江天乐集团有限公司^[24]以丁腈橡胶和炭黑为主料, 初步制得了用在扬声器折环上的微孔发泡材料。

2.8 在鞋底上的应用

聚氨酯(PUR)微孔弹性体鞋底材料于 20 世纪 60 年代末期在欧洲实现了工业化, 80 年代起在全球得到了迅猛发展。用 PUR 微孔弹性体制作的鞋底具有强度高、弹性好、舒适、耐磨、耐折、耐油、耐腐蚀、质轻和防滑等特点, 对地面的冲击具有缓冲作用, 可制成各种颜色、不同品种的鞋底^[25]。

梅灿华等^[26]根据安全鞋的特殊要求和功能, 以 PUR 树脂为主要原料, 采用微孔发泡技术研制了 PUR 鞋底, 解决了目前国内普通 PUR 鞋底容易脱胶、断底等问题。并且通过增加各种添加剂, 使 PUR 鞋底在耐磨、耐油性、电绝缘、防静电和耐酸碱性等方面都有了很大的提高。

2.9 在轮胎胎面上的应用

橡胶的摩擦性能在汽车轮胎性能的研究中具有重要的地位。应用于冬季轮胎的橡胶, 其摩擦性能具有特殊性。刘畅等^[27]以丁腈橡胶为对象研究了发泡橡胶在冬季轮胎胎面中的应用机理和提高轮胎、冰面之间摩擦力的机理, 以及发泡橡胶的微孔结构对拉伸性能、动态力学性能和摩擦性能的影响, 为发泡橡胶的实际应用提供了理论基础。

3 微孔发泡高分子材料的发展前景

综上所述, 微孔发泡高分子材料具有较好的综合性能, 并已在石油化工、电子、汽车等领域得到应用。但微孔发泡高分子材料作为一种新型的改性热塑性高分子材料, 其应用范围很广, 还有很多应用领域有待于进一步开发。主要表现在以下几个方面: ①航空、航天、航海、电子等领域的微孔发泡高分子材料。②发展环境友善材料和微孔结构材料。③纳米微孔发泡高分子材料及其在光电纳米器件上的应用。

参考文献

[1] Martini J E, Waldman F A, Suh N P. The production and analysis of microcellular thermoplastic foams [C]. SPE ANTEC Tech Papers, 1982(28): 674 - 676.

[2] Martini J E, Suh N P, Waldman F A. Impact of microcellular plastics on industrial practice and academic research[J]. Macromolecular Symposia, 2003, 201(1): 187 - 202.

[3] Seeler K A, Kumar V. Tension-tension fatigue of microcellular poly-carbonate: Initial results [J]. Rein Plast Comp, 1993(12):

359 - 376.

[4] Kumar V, Vander Wel M, Weller J E, et al. Experimental characterization of the tensile behavior of microcellular polycarbonate foams [J]. Eng Mater Tech, 1994, 116(4): 439 - 445.

[5] Waldman F A. The processing of microcellular foam[D]. S M Thesis, Dept Mech Eng MIT, 1982.

[6] 王进, 程兴国, 何嘉松, 等. 超临界 CO₂ 在聚合物制备中的应用[J]. 高分子通报, 2001(6): 8 - 17.

[7] 王培宜. 我国硬质 PVC 低发泡板材的现状与发展[J]. 塑料加工, 1999(增刊): 2 - 7.

[8] 吴舜英, 徐敬一. 泡沫塑料成型[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.

[9] 徐辉, 陈存社. 超临界 CO₂ 制备微孔聚丙烯及其力学性能研究[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2004, 22(3): 5 - 8.

[10] 张纯, 罗筑, 于杰, 等. 二次开模注射成型微孔发泡 PP 工艺及其性能研究[J]. 中国塑料, 2005, 19(8): 67 - 70.

[11] 卢子兴, 张慧. 聚碳酸酯微孔塑料的拉伸力学性能及本构关系[J]. 北京航空航天大学学报, 2004, 30(3): 202 - 205.

[12] 郭德光译. 发泡聚丙烯的特性和应用[J]. 树脂加工与应用, 1983(2): 36 - 40.

[13] 方荃, 向帮龙, 何荣军, 等. 微孔发泡聚碳酸酯片材的制备与性能研究[J]. 现代塑料加工应用, 2005, 17(3): 5 - 8.

[14] 张玉霞, 赵彦滨. 挤出发泡聚丙烯[J]. 现代塑料加工应用, 1996, 9(4): 53 - 55.

[15] 张玉霞, 袁明君. 聚丙烯发泡技术进展[J]. 塑料包装, 2000, 10(1): 15 - 24.

[16] 吴键, 李兵, 张焰. 超薄吸波结构材料的制备[J]. 中国塑料, 2003, 17(7): 45 - 48.

[17] 张师军. 汽车用发泡聚烯烃微孔材料的开发与应用[J]. 合成树脂及塑料, 2001, 18(4): 45 - 48.

[18] 王跃. 聚丙烯汽车保险杠的应用与开发进展[J]. 塑料, 2001, 30(3): 11 - 12.

[19] 温安华, 薛平, 贾明印. 微发泡木塑复合材料的研究进展[J]. 塑料工业, 2006, 34(6): 1 - 5.

[20] 宋显洪. 刚性高分子精密微孔过滤技术[J]. 河南化工, 2001(6): 43.

[21] 杨英. 微米级滤材的制备及性能[J]. 安徽化工, 2001(2): 17 - 18.

[22] 彭绪勇, 田荣恩, 戴新艺, 等. 高分子材料防砂管的研制与现场实验[J]. 石油机械, 2002, 30(7): 35 - 38.

[23] 王如义, 宋松, 刘英伦, 等. 扬声器折环用微孔发泡高分子材料[J]. 电声技术, 2003(8): 23 - 26.

[24] 彭国亮, 陈见悦. 发泡橡胶在扬声器折环中的应用[J]. 电声技术, 2004(2): 30 - 31.

[25] 韩怀强. 聚氨酯鞋底料发展状况和展望[J]. 聚氨酯工业, 2002, 17(4): 1 - 5.

[26] 梅灿华, 顾智世, 水寅刚, 等. 微孔发泡聚氨酯底系列安全鞋的研制[J]. 中国安全科学学报, 2005, 15(10): 66 - 70.

[27] 刘畅, 孙广平, 高桂天, 等. 发泡橡胶在冬季轮胎胎面中的应用机理及性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(3): 24 - 27.

STUDY ON THE APPLICATION OF MICROCELLULAR POLYMER MATERIAL

Peng Jianfeng, Chen Yuxiang, Wang Xia, Liu Duorong

(School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

ABSTRACT Based on the work of professor Suh of Massachusetts University, the excellent thermal characteristics, processing behavior and mechanical property in particular of the microcellular polymer material were described briefly. Application status of the material in industrial production was introduced in detail, and the development trend of the microcellular polymer material was pointed out.

KEYWORDS microcellular, polymer material, property, application

大庆石化塑料厂成功开发镀铝级 PP 流延膜专用料

近日,大庆石化塑料厂成功开发出镀铝级 PP 流延膜专用料,并试生产 300 t,创造利润 60.5 万元。由于该产品稳定剂加入量少,成本低,可应用于镀铝产品,完全替代现有通用流延膜专用树脂,市场前景十分宽广。有资料表明,国内流延 PP 薄膜生产厂家约 40 ~60 家,年生产能力约 40 万 t,60% 为通用型,30% 为蒸煮型,10% 为镀铝型。国产流延 PP 专用树脂只能满足 1/4 的市场需求。根据国内流延膜生产与市场现状,大庆石化塑料厂利用现有 PP 生产装置,以丙烯为主要原料,采用均聚法,加入专用助剂,生产满足用户需要的镀铝级流延膜 PP 专用树脂。(工塑网)

全生物降解共聚酯研究项目通过验收

日前,由北京化工研究院承担的“全生物降解共聚酯的小试及结构研究”项目通过中国石化科技开发部主持的验收。有关专家指出,这个项目不仅开辟了国内可降解塑料研制新领域,而且也会对中国石化绿色环保材料领域的开发起到积极推动作用。

专家认为,北京化工研究院研制的全生物降解脂肪—芳香族共聚酯,采用金属化合物作为复合催化剂,提高了催化剂性能,加快了反应速度,提高了聚合物的分子量。该聚酯不仅具有脂肪族聚酯良好的生物降解性,而且具备芳香族聚酯良好的力学性能及热稳定性,产品达到合同各项指标要求,具有很好的应用价值。所研制的全生物降解共聚酯不仅自身性能优异,可作为低密度聚乙烯的互补产品大范围推广使用,而且可作为其它可降解材料,如淀粉、聚乳酸的增韧改性剂。同时,该共聚酯与低密度聚乙烯的物理和加工性能相近,可在传统的聚乙烯加工设备上进行加工,聚酯合成可在现有的 PET 或 PBT 合成装置上改造即可实现,这也为聚酯行业的非纤化探索了一条可行之路,其原料成本具有很大的下降空间。据预测,在 2010 年前,世界生物降解塑料的市场需求每年增加 30%,将达到 130 万 t 左右。2005 年,我国难以回收利用的塑料废弃物达到 400 万 t,若其中有一半采用可降解塑料替代,则每年的需求量将达到 200 万 t。随着我国经济的持续发展和人们生活水平的提高,对于可降解塑料的需求量还将逐年持续增长。因此,全生物降解脂肪——芳香族共聚酯具有极为广阔的应用前景。

下一步,北京化工研究院将采用生物法原料为反应单

体,既可以大大降低聚酯制备成本,又符合生物基材料补充石油基材料的发展趋势。同时,为推进终端产品的开发,北京化工研究院还将与上海石化进一步合作,建立中试装置,加速全生物降解聚酯的实用化进程。(工塑网)

宁波“PHBV 生物炼制技术”项目获国家资助

以淀粉为原料,运用发酵工程等生物技术可生产出在自然界中比较容易降解的环保塑料。宁波天安生物材料有限公司正在大力推进的这一称为“PHBV(聚羟基丁酸—戊酸酯)的生物炼制技术”科技项目,近日被列入国家“863 计划”,获得国家经费资助达 840 万元。这是宁波市科技项目中迄今所获国家经费补助额最大的一个。

到目前为止,全球 PHA 类材料(聚羟基脂肪酸酯,一种生物高分子材料)实现产业化的只有宁波天安生物材料有限公司。天安公司用生物技术生产塑料的项目曾在 2002 年首次列入国家“863 计划”,并通过国家验收。这次再度列入国家“863 计划”,是对该项目研究的进一步深化并扩大产业化。(机电网)

中国科学家应用微生物合成原料制成工程塑料

微生物虽小,却极其神奇。在一种内含石油副产物——正烷烃的培养液中加入相关微生物,就能高效神奇地合成一种重要的化学原料——长链二元酸,进而可以制造出高级香料、高性能尼龙工程塑料、高级润滑油、高级油漆等。经过多年努力,我国微生物学家在长链二元酸生物发酵领域获得一系列突破,并成功实现产业化,不仅占领了这一生物合成技术的制高点,中国也因此成为全世界长链二元酸生物发酵的生产和出口大国。长期以来,长链二元酸只能通过化学方法合成,但化学方法需要高温高压,严重污染环境,成本高而产量低。从上世纪 70 年代起,日本、中国、美国、德国等国科学家尝试用微生物发酵进行生产。近 20 年来,陈远童发明了长链二元酸生物合成的新工艺新方法,一步步提高微生物发酵的“产”酸水平:每升培养液的“产”酸水平从数十克提高到 200 g 以上,处于国际领先水平。科学家还成功将这一技术在山东、江苏等地进行转化,先后有 4 家工厂建成投产,年生产能力超过 1 万 t,已创利税 6 亿多元,成为我国独有的绿色化工产业。值得一提的是,鉴于中国的产酸水平高、品种多、纯度高、质量好,以往通过化工合成长链二元酸的国际大公司已经开始向我国购买产品。(中化网)