

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.01.023

网状聚氨酯泡沫性能、应用与发展趋势探讨^{*}

蒋洋¹,郭洁²,战仁军¹,刘转宁²

(1. 武警工程大学装备工程学院,西安 710086; 2. 武警工程大学军交运输系,西安 710086)

摘要:概述了网状聚氨酯泡沫的结构与性能,介绍了其在防爆填充材料、过滤材料、催化剂、泡沫镍基体等方面的应用现状,并展望了其未来的发展趋势。

关键词:网状聚氨酯泡沫;应用现状;发展趋势

中图分类号: TQ328.3.O63-0 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)01-0096-04

Discussion on Performance, Application and Development Trend of Reticulated Polyurethane Foam

Jiang Yang¹, Guo Jie², Zhan Renjun¹, Liu Zhuanning²

(1. Equipment Engineering College, Engineering University of CAPF, Xi'an 710086, China;

2. Military Transportation Department, Engineering University of CAPF, Xi'an 710086, China)

Abstract : The structure and performance of reticulated polyurethane foam were summarized. The status quo of applications in explosion-proof filling materials, filtration materials, catalysts, and nickel foam matrix were presented, and the future development trend was expected.

Keywords : reticulated polyurethane foam ; application status quo ; development trend

网状聚氨酯(PUR)泡沫塑料(简称PUR网泡)是一种全开孔软质PUR泡沫塑料,由美国斯科特纸品公司于20世纪60年代初研制成功^[1]。PUR泡沫最初研发的目的是用于军事。美国、前苏联相继将其填充在飞机、舰船和坦克等军用装备的燃油箱中,以起到抑制火焰及爆炸传播扩散的作用。随着研究者和使用者对PUR网泡的熟悉,人们愈来愈发现了这种材料的优越性能和广泛用途。近些年来,PUR网泡被用作骨架材料来生产网状陶瓷^[2]、网状金属、网状碳等,还被用作吸附材料、过滤材料、吸音材料等,已成为塑料行业重要的新型材料,影响着许多相关行业的应用与发展。

1 网泡的结构与性能

1.1 结构特征

PUR网泡是由普通的软质、开孔PUR泡沫经过特殊的网化处理,即在发泡结束时,泡孔打开,孔膜吹到孔架上,再通过氢气爆炸工艺或碱液浸润将残存孔膜去除或熔到孔架上,从而形成全网络状开孔结构。其微观结构是五边形十二面体,经络间的薄膜由于网化处理而消失,仅由相互连接的经络构成立体骨架的网状结构。这使得PUR网泡材料具有比普通PUR泡沫更优异的性能,这类材料不仅保留了普通PUR泡沫原有的柔顺性、可塑性,较高的抗拉抗撕裂强度等特点,经网化后又具有密度低,比表面积大,流通过阻力小等优异特点,且具有97%以上的空隙率^[3]和较好的透气性,尤其是具有优异的抑制火焰传播和扩散的能力。

1.2 性能

(1) 力学性能好。

PUR网泡比普通泡沫的拉伸强度及伸长率要大,而压缩强度与密度均低^[4],详见表1。

表1 聚醚型与聚酯型PUR泡沫性能对比

项目	聚醚型PUR泡沫		聚酯型PUR泡沫	
	普通泡沫	网状泡沫	普通泡沫	网状泡沫
孔数/[个·(25 mm) ⁻¹]	40	40	40	40
表观密度/(g·cm ⁻³)	0.028	0.027	0.25	0.024
25%压缩硬度	15	12	12	9
拉伸强度/MPa	0.15	0.20	0.10	0.14
伸长率/%	350	500	150	200
50%压缩永久变形/%	10	10	5	5

通过对原料配方、制备工艺流程的控制调节可以获得不同性能的泡沫,例如PUR网泡的制备可采用聚醚或聚酯两种多元醇进行发泡,其中聚醚型网状泡沫塑料较聚醚型具有较强的压缩强度、拉伸强度和伸长率;也可在发泡时通过增加单位长度上的孔数,提高其拉伸强度与伸长率^[5],详见表2。

(2) 孔隙率高。

PUR网泡通常具有97%以上的开孔率,与普通的泡沫相比,对水和湿气有更高的吸收能力,对气体和蒸汽有更高

^{*} 国家自然科学基金项目(51143007)

联系人:蒋洋,硕士研究生,主要研究方向为高分子聚合物

收稿日期:2012-11-09

表2 网状PUR泡沫力学强度和孔数关系

项目	孔数/[个·(25 mm) ⁻¹]				
	8	13	20	30	50
表观密度/(g·cm ⁻³)	0.027	0.027	0.027	0.026	0.026
25%压缩硬度	11.0	11.0	11.0	11.5	11.0
拉伸强度/MPa	0.15	0.20	0.20	0.25	0.30
伸长率/%	300	320	350	450	550
50%压缩永久变形/%	10	10	10	10	12

的渗透性,对热或电有更低的绝缘性,还有更好的吸收和阻尼声音的能力^[6]。

(3) 透气性强。

透气性能是气流通过多孔泡沫体的能力大小,与多孔泡沫体的开孔率、孔径大小及厚度有关。普通的开孔PUR泡沫也能透气,但由于在泡沫孔上残留有微孔的薄膜,则透气的阻力大,透气性能降低;而PUR网泡开孔率极高,且其经络间的薄膜由于网化处理而消失,使得网状泡沫材料的透过性能很好,在较低的压力梯度下具有良好的流体透过性。

(4) 耐化学药品腐蚀。

网状泡沫有良好的耐化学药品性,能够做到不与之发生化学反应、不变质。在常温下,水、油、脂、洗涤剂对PUR网泡没有影响,而且经过表面涂层处理后,还能防止强酸、强碱和氯气的侵蚀。

(5) 吸音性好。

普通PUR泡沫由于存在泡壁,故吸音性并不理想,而PUR网泡经络间的薄膜经过网化处理基本消失,只剩下立体的骨架网状结构,这种特殊的结构能够使入射到材料表面的声波能通过泡孔传递到材料内部,通过摩擦作用使声能变成热能而消耗,因而使其具有优良的吸音性能。尤其是对中高频的吸声系数高,但低频的吸声性能较差,可通过控制板材厚度和后背空腔的深度来提高低频吸声性能^[7]。

(6) 防霉效果好。

普通泡沫材料的防霉菌性能较差,故在制备PUR网泡的配方中通常添加一定的防霉剂,例如,1-羟基-2-吡啶硫酮化合物。通过添加这种防霉剂制成的PUR网泡,防霉效果显著。

2 PUR网泡的应用现状

美国于1968年开始研制用于填充油箱的PUR网泡抑爆材料,此后,比利时、前苏联、日本等国相继开始研制成功并加以使用,PUR网泡由此开始被各国广泛研制与应用。起初PUR网泡主要应用于军事领域,用作军用车辆、坦克、飞机及舰船等燃料油箱的防火抑爆填充材料,随着技术的发展和应用的进步,PUR网泡材料以其优越的性能逐渐被广泛应用于国防民用各个领域,如过滤材料、催化剂领域、泡沫镍基体、吸音材料等,且逐渐实现了商品化生产。

2.1 防爆填充材料

美国最早将PUR网泡用作于军用飞机燃油箱防火抑爆填充材料,使其在遭受射弹(弹片)打击、雷击、碰撞、静电等特殊情况下延缓甚至避免火灾及爆炸事故发生。此后美国在C-130运输机F-4S,F-5S,F-14S,F-15S,F-18S,A-10S,A-37S,T-1A以及俄罗斯在苏-27等飞机燃油箱均填充了这类材料^[8]。PUR网泡防火抑爆机理是:PUR泡沫孔单元的网状结构用于填充燃油箱,充当了三维的防火屏蔽,将点火限制在点火源附近极小的范围内,从而防止链式反应发生,同时点火源外的泡沫材料缓解了火焰前锋和压力波,因而可避免爆炸事故的发生。且网状泡沫材料的经络骨架具有阻尼作用,减少了燃油的晃动,从而防止了静电的产生和积聚,使燃油的流动平缓,当飞机在转向或做其它机动飞行时,可减少燃油晃动避免局部缺油,便于飞机的操作和控制。

除用作燃油箱防火抑爆填充材料外,PUR网泡也可以作为大型燃油储罐的填充材料。它发挥着燃油稳定添加剂的作用,填充在燃油储罐中的PUR网泡材料能够吸附并中和燃油中的游离性物质,大大减少了燃油中导致沉淀发生的物质,使得燃油中的酸、铜离子、硫酮及芳香族的含量保持在较低的水平,明显改善燃油的贮存环境,提高了燃油的贮存期限。

2.2 过滤材料

PUR网泡的用途十分广泛,其中最普遍的用途为过滤材料。由于网泡空隙率高、阻力小、耗能低、压降少,容易清洗且可反复利用,而且可根据应用领域的不同,从10PPI到100PPI的范围内选择相应的孔径大小,因此是一种多功能而又经济的过滤材料,广泛用于汽车、空调和吸尘器等空气过滤器,以及防尘面罩、麦克风和汽车排气管等许多装置和设备,还可用于回收废油、过滤污水。此外,以PUR网泡为基体制备而成的陶瓷过滤材料,可应用在钢铁和有色金属铸件浇料时对熔融金属净化过滤,除去高温金属液体内的矿渣等微粒、气泡,降低废品率和成本,提高产品质量。

2.3 催化剂领域

由于PUR网泡具有良好的三维网络结构,化学稳定性好、比表面积大、耐化学药品腐蚀性强,将其应用于化工、石油化工的催化剂载体等领域,可增加催化剂的表面积从而提高催化效果。目前,俄罗斯化工技术大学研究者以PUR网泡为基体制备出了比镍粉末催化剂催化效果更好的多孔镍固体催化剂。相关研究表明,PUR泡沫浸泡呋喃树脂后,经高温网化处理,制得比表面积很大的网状多孔碳结构,耐热腐蚀性能很好,也可用作化学反应的催化剂载体、电瓶电极材料。

2.4 泡沫镍基体

目前 PUR 网泡最具前景的用途就是用作泡沫镍生产的基体材料。泡沫镍是一种空隙率高、具有三维网状结构的金属材料,主要用作镍-氢电池和镍-镉电池的电极基板,是二次电池的主要材料之一^[9]。随着传统能源的不断枯竭,电动汽车有逐步代替石油燃料汽车的趋势,镍-氢电池作为电动汽车最有使用价值的电池,必将导致泡沫镍的需求量逐渐增大。

2.5 其它用途

PUR 网泡具有诸多优良的性能,不仅仅在以上几个领域得以应用,而且在其它众多领域也有很大的用途。PUR 网泡是一种有效的多孔型吸音材料,吸声系数高、阻燃性能优良、密度小,可用来制作吸音隔音材料,且其不影响频率而不使声音失真,也可用于传声器和麦克风部件等^[10];同时该材料质轻柔软、亲水性好、保暖性强、拉伸强度和撕裂强度良好,能熔合、胶合、塞缝和滚压,可以切割成任何大小的尺寸和形状,在家具、服装行业也得以广泛应用;PUR 网泡还可以作为优良的储运材料装运和储存有毒、易燃、易腐蚀等危险化学品,特别在储运油料方面,因其具有阻燃抑爆、缓冲减震、防静电的作用,可提高储运的安全性和可靠性,值得普遍推广。

3 发展趋势

PUR 网泡经历半个多世纪的发展,其性能不断得到改善提高^[11],用途日益广泛。在当前全球能源枯竭、资源短缺、环境恶化形势下,PUR 网泡将向着保护环境、节能减排、节约资源、新型材料、绿色能源等方向发展^[12]。

3.1 环保型 PUR 网泡^[13]

随着日益严重的能源危机和人们对环保意识的增强,采用生物基发泡材料替代石油原料技术,减少能源资源的消耗和二氧化碳的排放,成为近些年来研究的热点。这项技术主要是利用可再生资源如植物油(大豆油、棕榈油、花生油、葵花籽油)、植物纤维、淀粉或二氧化碳等为原料,生产绿色环保型的可生物降解 PUR 泡沫塑料,其对环境的低污染性,使之成为未来 PUR 网泡发展的必然趋势^[14]。同时,解决传统氟利昂发泡剂破坏大气臭氧层,寻找零臭氧消耗潜值(ODP)、低地球变暖潜值(GWP)的替代发泡剂^[15],如采用 HFC-245fa、全水发泡、二氧化碳^[16]、戊烷系列发泡剂等新型发泡剂,亦成为研究的热点之一^[17]。

PUR 网泡将在环境保护方面发挥巨大作用。目前清华大学化工系新型分离教研室研制的木质素 PUR 网泡^[18],可初步应用于污水处理,美国的 Jarrel 等人制得疏水性 PUR 泡沫,吸油性能最高可达自重的 100 倍,这都表明 PUR 网泡用于污水处理、废油回收等是很有推广价值的;作为一种性能

极佳的吸音材料,在减少城市交通、工业噪音污染方面也是未来应用的重要方面。PUR 网泡在节能减排方面的潜力也是不容忽视的,高性能网状陶瓷板材用于各种类型的炉灶内,能进一步提供能源利用率,节约能源资源可达 20%;充分利用其密度小的特点,应用于飞机、铁路、汽车上,可减轻机体、车体的质量,减少能源消耗;其作为催化剂载体对汽车尾气、工业废气进行处理,更是期待各国政府的大力推广。

3.2 “绿色能源”趋势

石油、煤炭等传统能源的不断枯竭,使寻找可持续发展的绿色能源成为人类所面临的重大课题。PUR 网泡将在泡沫镍基体和太阳能利用上发挥重要作用。

泡沫镍用基体材料是 PUR 网泡最有前景的应用,国家现已将镍氢电池产业化作为高新技术项目列入“863”计划。以其作为电池电极材料特别用于 NiMH 电池,可广泛应用于手提电脑、手机、电动踏板车、电动自行车、混合动力汽车。未来对电池性能的要求,特别是对容量、安全性、使用寿命、充电效率以及记忆性等性能要求越来越高,其生产制造技术是当今各国研究的重点。同时泡沫镍的研究与应用也将在燃料电池、催化剂材料、吸声材料、过滤器材料,处理流体中磁体粒子的磁流导体,储氢媒介、热交换媒介等方面不断开展。

PUR 材料在太阳能新能源领域的应用是实现新能源的主要技术途径之一,已受到国内外高度重视^[19]。PUR 材料与开发太阳能新能源有着密切关系,包括太阳能电池用 PUR 薄膜新材料、太阳能光伏组件背板与垫板用 PUR 材料。PUR 网泡作为一种特殊的高性能 PUR 材料,可在开发太阳能新能源中进行大胆尝试,研发更有效的太阳能板,以更好地吸收利用太阳能。

3.3 在农业上的应用

普通 PUR 泡沫在农业上的应用是多方面的,如作为储藏蔬菜粮食的保温材料、容器的密封材料以及应用于节水灌溉^[20]等,PUR 网泡在农业上的应用也在不断探索中。可利用其多孔性和透气性,用于农作物栽培^[21],填埋于土壤可改造土壤,疏松土质,吸着肥料,调控肥料的释放,提高肥料利用率;更有应用前景的是作为植物培养的基体材料来代替土壤,在 PUR 网泡塑料里,加入水和合成肥料,实现无土栽培。

3.4 在医学卫生上的应用

在医学聚合物中,唯有 PUR 合成材料可做人造心瓣、人造血管、人造肾脏等与血液直接接触的人造器官,不会引起血凝、血栓等现象^[22]。这是因为 PUR 具有良好的组织相容性和血液相容性能。PUR 网泡材料亦具有这种生物相容性和血液相容性,其网泡经硅化处理可用于血液的消泡和过滤。目前,国内正在展开心血管支架表面构建仿生细胞外基

质结构的 PUR/(羧甲基壳聚糖/壳聚糖)_n 层涂层的研究,以提高支架生物相容性^[23],随着研究的进展,有望将其用于制造长期植入的医用装置及人工器官。

3.5 网状新材料领域

网状新型材料更是一个方兴未艾的领域。PUR 网泡是一种性能极好的基体材料,目前已经以 PUR 网泡材料作为骨架生产出网状陶瓷^[24]、网状金属、网状碳及网状有机硅^[25]、医用生物材料过滤膜等多种新型网状材料,可广泛应用于冶金工业的过滤材料、耐火节能材料和汽车尾气净化装置的催化剂载体等多个领域。未来将研制衍生出种类更多性能更加优良的新材料,这些制品兼具网泡的特点和其自身的优良特性,将在众多领域发挥巨大作用。

3.6 降解、回收利用

传统泡沫塑料在自然条件下不会降解,燃烧又会释放出有害气体,给生态环境造成了难以治理的污染。为了消除“白色污染”,各国科学家开始研制具有光-生物降解性和生物降解性的泡沫材料。以淀粉、植物纤维等天然高分子的生物基发泡材料,即是一种很好的生物降解发泡材料,在细菌作用下可分解成二氧化碳和水。同时废弃泡沫材料的回收再资源化也是减少资源浪费、合理利用能源、进行环境保护的重要途径。因此,各国的废旧泡沫材料的资源化再利用技术和废旧回收塑料发泡技术将得到进一步探索。

参考文献

- [1] 王翔,等. 国外建材科技,2002,23(1):10-12.
Wang Xiang, et al. Foreign Building Materials Technology, 2002, 23(1):10-12.
- [2] 赵增典,等. 山东理工大学学报:自然科学版,2007,21(3):46-49.
Zhao Zengdian, et al. Journal of Shandong University of Technology: Natural Science Edition, 2007, 21(3):46-49.
- [3] 田宏,等. 航空材料学报,2001,21(2):59-62.
Tian Hong, et al. Journal of Aeronautical Materials, 2001, 21(2):59-62.
- [4] 张仕飏,等. 河北科技大学学报,2004,25(4):14-19.
Zhang Shibiao, et al. Journal of Henan University of Science and Technology, 2004, 25(4):14-19.
- [5] 武琴,等. 现代化工,1991(6):49-51.
Wu Qin, et al. Modern Chemical Industry, 1991(6):49-51.
- [6] 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,2008:210-211.
He Jimin. New polymer bubble material and technology[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2008:210-211.
- [7] 钟祥璋,等. 音响技术,2011:21-24.
Zhong Xiangzhang, et al. Acoustics Technology, 2011:21-24.
- [8] 杨晓华,等. 河北省科学院学报,2007,24(3):59-61.
Yang Xiaohua, et al. Journal of Hebei Academy of Sciences, 2007, 24(3):59-61.
- [9] 王松,等. 材料科学与工程学报,2003,21(2):298-301.
Wang Song, et al. Journal of Materials Science and Engineering, 2003, 21(2):298-301.
- [10] 沈海琴. 黎明化工,1996(6):1-7.
Shen Haiqin. Daybreak Chemical Industry, 1996(6):1-7.
- [11] 褚洪杰,等. 高分子材料科学与工程,2012,28(5):157-159.
Chu Hongjie, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(5):157-159.
- [12] 翁汉元,等. 化学推进剂与高分子材料,2012,10(1):1-10.
Weng Hanyuan, et al. Chemical Propellants and Polymeric Materials, 2012, 10(1):1-10.
- [13] 胡文峰,等. 应用化工,2006,35(5):376-379.
Hu Wenfeng, et al. Application Chemical Industry, 2006, 35(5):376-379.
- [14] 伍胜利,等. 聚氨酯工业,2006,21(6):14-17.
Wu Shengli, et al. Polyurethane Industry, 2006, 21(6):14-17.
- [15] 朱永飞,等. 应用化工,2005,34(3):133-136.
Zhu Yongfei, et al. Applied Chemical Industry, 2005, 34(3):133-136.
- [16] 朱煜铎. 聚氨酯,2007(4):74-80.
Zhu Yuze. Polyurethane, 2007(4):74-80.
- [17] 叶青萱,等. 聚氨酯工业,2006,21(6):1-7.
Ye Qingxuan, et al. Polyurethane Industry, 2006, 21(6):1-7.
- [18] 韦丽玲,等. 聚氨酯工业,2007,22(2):17-20.
Wei Liling, et al. Polyurethane Industry, 2007, 22(2):17-20.
- [19] 刘云. 国外塑料,2011,29(5):29.
Liu Yun. Foreign Plastics, 2011, 29(5):29.
- [20] 王花,等. 甘肃农业,2009,7:53-55.
Wang Hua, et al. Gansu Agriculture, 2009, 7:53-55.
- [21] 方禹声,等. 聚氨酯泡沫塑料[M]. 北京:化学工业出版社,1994:788-792.
Fang Yusheng, et al. Polyurethane polyfoam[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1994:788-792.
- [22] 杨银,等. 化工新型材料,2008,36(12):4-6.
Yang Yin, et al. New Chemical Materials, 2008, 36(12):4-6.
- [23] 赵红,等. 大连理工大学学报,2010,50(2):194-197.
Zhao Hong, et al. Journal of Dalian University of Technology, 2010, 50(2):194-197.
- [24] 马战红,等. 河南科技大学学报:自然科学版,2012,33(4):6-9.
Ma Zhanhong, et al. Journal of Henan University of Science and Technology: Natural Science, 2012, 33(4):6-9.
- [25] 崔峰,等. 硅酸盐学报,2005,33(5):655-658.
Cui Feng, et al. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2005, 33(5):655-658.