

泡沫塑料研究进展

王宝春 郑 威 袁秀梅

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 从传统泡沫塑料改性和新型泡沫塑料研究两个方面综述目前泡沫塑料高性能化的主要途径和研究方法,着重介绍聚氨酯、聚氯乙烯泡沫塑料等的改性方法及聚酰亚胺、聚甲基丙烯酸酯亚胺泡沫塑料等新型泡沫塑料的研究进展,并展望了泡沫塑料未来的应用前景和发展趋势。

关键词 泡沫塑料 高性能 研究进展

泡沫塑料自 20 世纪 40 年代问世以来,由于具有诸多优异的性能,如能量吸收性能好、密度小、吸声性能好等,在金属电极、吸附材料、结构材料、能量吸收材料等领域获得广泛的应用。随着航空、航天等特殊领域对泡沫塑料性能要求的不断提高,传统的泡沫塑料已不能满足这些领域对材料强度、刚度及耐热性等特殊要求。因此,高性能化已成为泡沫塑料研究的新方向和热点。

目前随着研究的深入,人们对于泡沫塑料高性能化的研究途径主要有:①用其它材料对传统泡沫塑料进行改性,或通过特殊的发泡工艺改善泡孔、泡体结构及气泡核在聚合物中的分散情况,以提高其物理、化学性能;②研制具有更为合理分子链结构的新型泡沫塑料。笔者主要从传统泡沫塑料高性能化的改性研究和新型泡沫塑料的研究两个方面阐述国内外泡沫塑料的研究进展。

1 传统泡沫塑料研究进展

1.1 聚氨酯(PUR)泡沫塑料的改性研究

1.1.1 玻璃纤维(GF)增强

GF 增强硬质 PUR 泡沫塑料微观结构形态的研究表明,硬质 PUR 泡沫塑料泡体是框架结构形式,每一个泡孔是多面体,多面体的棱为树脂细纤,多面体的面由树脂薄膜构成,树脂细纤与薄膜紧密相连,形成一个封闭的泡孔。经 GF 增强的 PUR 泡沫塑料其拉伸弹性模量与屈服应力均高于未增强的 PUR。其原因在于纤维增强泡沫塑料体系中,纤维贯穿若干个泡孔,一定范围内的泡孔以纤维为核心,联成了一个较大的柱体,承受载荷时纤维的存在减少了树脂细纤及薄膜的弯曲扭转变形,相应提高了其破坏应力及模量。纤维增强泡沫塑料的拉伸应力破坏过程是树脂细纤和薄膜被破坏及纤维拉出或拉断的综合效应^[1]。

徐涛^[2]用短玻璃纤维(SGF)增强 PUR 泡沫塑料,观察了 SGF 与 PUR 间的界面,分析了不同偶联剂对 SGF 增强 PUR 泡沫塑料力学性能的影响。研究发现,在无 SGF 存在处已有规整的六边形 PUR 典型泡孔形成,而在有 SGF 存在处未能形成泡孔。这是因为 SGF 表面上偶联剂膜厚度不均匀,偶联剂和 PUR 反应速率不同,形成的界面不均匀,影响了 SGF 附近泡孔的形成。同时,SGF 附近易形成应力集中点,只有获得良好的界面强度才能避免泡沫塑料在 SGF 附近发

生局部性破坏和 SGF 被拔出。他还发现经过偶联剂表面处理的 SGF 使 PUR 泡沫塑料的压缩性能高于未加 SGF 的和未对 SGF 进行表面处理的 PUR 泡沫塑料,但 SGF 对 PUR 泡沫塑料的增强效果尚不显著。

王建华^[3]研究了 GF 含量和长度对 PUR 泡沫塑料力学性能的影响。结果发现,GF 增强 PUR 泡沫塑料的压缩弹性模量和压缩强度随 GF 含量的增加而提高,且压缩弹性模量随 GF 长度在 3 ~12 mm 内的增加而提高。

J. J. Engblom 等^[4]对 GF 增强 PUR 泡沫塑料拉伸性能的研究表明,当 GF 长度小于临界纤维长度时,在拉伸载荷作用下,泡沫内的裂纹扩展,裂纹遇到 GF 终止、转向,直至最终 GF 被拔出、树脂被拉断破坏。

1.1.2 无机填料增强

芦艾^[5]用超声波震荡法将微米 CaCO_3 粉末分散到 PUR 中,然后发泡,获得了微米 CaCO_3 增强 PUR 硬质泡沫塑料。结果表明,微米 CaCO_3 能够提高 PUR 泡沫塑料的压缩强度和压缩弹性模量;同时使泡沫塑料韧性的降低有一 CaCO_3 含量的临界值,当 CaCO_3 含量超过临界值后, CaCO_3 对泡沫塑料有一定的增韧作用,并使 PUR 硬质泡沫塑料的拉伸性能略有下降。

周秋明等^[6]在用空心玻璃微珠增强硬质 PUR 泡沫塑料的研究中发现,空心玻璃微珠用量越大,泡沫塑料的耐压性能提高越多。研究还发现,空心玻璃微珠的加入使泡沫塑料的泡体结构变小。这是因为微小的玻璃微珠在发泡过程中起到了成核剂的作用,增加了泡孔密度,减小了泡孔直径。

Coodssr 等^[7]研究发现,微米 CaCO_3 的加入使硬质 PUR 泡沫塑料的拉伸性能稍有下降。这是因为 CaCO_3 的加入引入了一些缺陷,拉伸对缺陷敏感,但在泡沫体系中缺陷相对于泡孔显得很微小,所以只引起拉伸强度稍有下降。他们还发现,随着 CaCO_3 含量的增加,密度较高的泡沫塑料的压缩强度提高得更明显。这是因为硬质 PUR 泡沫塑料承受压缩应力的主要部分是泡孔间的支柱,在密度较高的泡沫塑料中支柱所占比例也较大,所以压缩增强效果体现得更为明显。

最近由美国 Foamex 国际公司研发的一种新型 PUR 泡沫

塑料问世,它可以替代传统的硅氧烷、表氯醇弹性体和其它弹性体来生产激光打印机、复印机下辊。该创新产品表面电阻范围宽,为 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^9 \Omega$,特别适用于数字成像设备的辊部分。此外,即使在长时间欠电压的情况下,该材料仍然能够保持相对稳定的表面电阻系数。另外,在电阻和力学性能方面可以根据不同的要求作调整,从而满足客户的不同需求。

1.1.3 阻燃改性

PUR 泡沫塑料由于含可燃的碳氢链段、密度小、比表面积大,未经阻燃处理的 PUR 是可燃物,遇火会燃烧并分解,产生大量有毒烟雾,给灭火带来困难^[8]。

目前针对 PUR 泡沫塑料阻燃性的研究主要有以下 2 个方面:①采用添加型阻燃剂;②采用反应型阻燃剂。

卤代双磷酸酯是 PUR 泡沫塑料常用的液态低挥发阻燃剂,耐水解性和热稳定性较好,尤其适用于 PUR 软泡的阻燃。典型的产品有四(2-氯乙基)二亚乙基醚二磷酸酯,含磷 12%、氯 27%,日本进口产品牌号为 CR505;四(2-氯乙基)亚乙基二磷酸酯,含磷 13%、氯 30.5%,美国进口产品牌号为 Thermolin01。其它产品如四(1,3-二氯-2-丙基)-2,2-(氯甲基)-4,3-亚丙基二磷酸酯、四(1,3-二氯-2-丙基)-亚乙基二磷酸酯、四(2,3-二溴丙基)-4,2-亚乙基二磷酸酯,在 PUR 泡沫塑料特别是在软泡中具有良好的阻燃效果。相对于 100 份聚醚多元醇,在配方中加入 12 份上述阻燃剂中的一种,可使软泡的氧指数(LOI)大于 23%,软泡的水平燃烧速率降低到原来的 50% 以下,可使软泡自熄;添加量为 20 份时,水平燃烧速率下降了 64%。

聚磷酸铵(APP)是一种白色微细粉末阻燃剂,德国 Clariant 公司开发了粉末状 APP,APP 在多元醇中的稳定的触变性分散体、微胶囊包复的 APP,APP 与含氮协效剂的混合物等形式的 Exolit AP 系列阻燃剂,多用于 PUR 硬泡,也用于 PUR 软泡。红磷也可用作 PUR 泡沫塑料的阻燃剂,例如 Exolit RP 652 是一种以红磷为基体以蓖麻油为载体的触变性分散体。山西省化工研究所研制的一种复合固态阻燃剂 Tu-1,是以红磷为核心、与具协调作用的其它阻燃剂复配而成的非卤复合型阻燃剂,外观为深红色固体粉末,可用于 PUR 泡沫塑料制品,具有良好的阻燃效果。它在泡沫塑料配方中用量为 9 份时,可使 LOI 达到 26.4%,阻燃等级达到 UI94 V-0;与多种常用阻燃剂如磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、甲基磷酸二甲酯(DMMP)、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等有协同作用。

含磷、氮或(和)卤素的多元醇及异氰酸酯等都是 PUR 的反应型阻燃剂。含阻燃元素的多异氰酸酯很少使用。反应型阻燃剂作为一种反应成分参与反应,对材料性能影响小,它稳定地结合到 PUR 基体中,使 PUR 本身含有阻燃成分,不会在长期使用过程中析出而降低阻燃性能^[9]。

Solvay 公司的一种阻燃聚醚 Ixol B251,其溴的质量分数为 32%、氯的质量分数为 6.8%,由它制得的 PUR 硬泡的 LOI 可达 30%。

国内有不少单位从事过阻燃多元醇的开发工作,例如黎明化工研究院在国内较早开展了阻燃聚醚多元醇的研制与开发,研制成功含氯的阻燃聚醚多元醇系列品种,具有燃烧时制品不滴液,保持形状,烟密度小等优点。江苏省江阴友邦化工有限公司开发的接枝型难燃聚醚多元醇,系在高活性聚醚中引入聚合物结构单元而制成,不含卤素、磷、锑等元素,外观为乳白色粘稠液体,粘度约 $2000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,酸值低,可用于配制组合聚醚,贮存期大于 6 个月,用其制成的 PUR 泡沫塑料制品的 LOI 可达 26% ~28%,最高可达 30% 以上,燃烧时气味小,发烟量低,烟密度 $\leq 60\%$,可应用于有阻燃需求的各种座椅、家具及包装材料。

1.2 聚氯乙烯(PVC)泡沫塑料的改性研究

1.2.1 弹性体改性

周琼等^[10]采用 PVC/丁腈橡胶(NBR)共混比为 84/16,发泡剂 DDL 105 用量为 8 ~16 份,硫化体系组成为硫磺 0.8 份、ZnO 2.1 份,促进剂 N-环乙基-2-苯并噻唑硫酰胺(CZ) 0.25 份和二硫化双二甲基硫代氨基甲酸(TMTD) 0.06 份,补强剂 CaCO_3 用量为 40 份配合并在 $150^\circ\text{C}/7 \sim 9 \text{ MPa} \times 9 \text{ min}$ 条件下硫化制备的泡沫塑料,具有胶料硫化与发泡速度匹配、发泡剂利用率高、密度和硬度小及泡孔均匀等特点。汪艳等^[11]对 PVC/NBR 泡沫塑料进行了研究,得到密度低于 $0.15 \text{ mg}/\text{cm}^3$ 的高发泡泡沫塑料,该泡沫塑料具有柔软、密度小、导热系数低和耐老化性能好等优良性能。张军等^[12-13]研究了阻燃型 NBR 改性 PVC 软质泡沫塑料及化学交联模压一步法制备 PVC 泡沫塑料,发现以化学交联模压一步法制得的改性 PVC 泡沫塑料密度小、回弹性较好;电镜照片分析表明,NBR 改性 PVC 泡沫塑料的泡孔结构均匀,孔径约在 100 ~200 μm 。陈学武等^[14]以液体丁腈橡胶(LNBR)与 PVC 糊状树脂进行共混,制备了 LNBR 改性 PVC 泡沫塑料,发现 LNBR 可明显改善 PVC 泡沫塑料的低温手感和弹性,并使材料的拉伸强度和断裂伸长率增加,同时还发现随着填料 CaCO_3 用量增加, LNBR 改性 PVC 泡沫塑料的拉伸强度和断裂伸长率下降,纵向发泡倍率则在 CaCO_3 用量为 20 份时达到最大;在 LNBR 改性 PVC 糊中使用邻苯二甲酸二辛脂(DOP)增塑剂,随着 DOP 用量增加, PVC 泡沫塑料柔软性变好,断裂伸长率增大,但拉伸强度下降。

钱军民等^[15]通过对乙丙橡胶(EPR)改性 PVC 泡沫塑料吸声性能的研究发现, EPR 可显著改善 PVC 泡沫塑料吸声性能,随着 EPR 用量的增大, PVC 泡沫塑料低频吸声性能得到显著提高,而高频吸声性能略有下降;发泡剂 AC 用量的增大可明显改善泡沫塑料的中高频吸声性能,低频吸声性能有所降低;材料厚度的增大可提高高频段吸声性能,低频吸声性能的提高更为显著;随着发泡温度的升高,低频吸声性能提高,中高频吸声性能则有所下降。张俊扬^[16]以(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)和乙烯三元共聚物 Elvaloy 作为增容剂,通过交联、发泡之间的匹配,优化混炼及发泡设备、工艺,从而生产出物理、力学性能良好的(乙烯/丙烯/二烯)

共聚物(EPDM)改性PVC的微孔软质泡沫体,此泡沫体具有“宏观不分层,微观相分离”的结构。

1.2.2 无机填料增强改性

在泡沫塑料中加入无机粒子主要是为了改变其性能和降低成本,由于无机粒子和树脂间存在界面粘结,当粘附力足够大时,粒子对泡沫塑料就能起到增强的作用。此外,由于粒子在泡沫塑料中往往能够起到热点成核剂的作用,使硬质泡沫塑料的泡孔更加细密均匀,从而提高泡沫塑料性能。

钱军民等^[17]以PVC等聚合物和无机纤维为主要原料,用化学发泡方法制成了一种新型泡沫吸声材料。它具有质轻、阻燃、强度高、成本低等特点,尤其是它在中低频范围内具有优异的吸声性能,克服了一般多孔性吸声材料在低频段吸声性能欠佳的缺陷。

汪洪洋等^[18]发现,以超细度 CaCO_3 填充改性PVC软发泡制品可以提高其回弹性及拉伸强度,且填充量较大时,对制品的硬度、密度及其它性能影响较小,有利于降低成本。

张薇等^[19]对气相法 SiO_2 、轻质 CaCO_3 、滑石粉、玻璃微珠等不同填料在PVC树脂发泡过程中的行为进行了研究,发现不同填料对发泡体系的粘度和泡沫容重的影响是不同的。除玻璃微珠使体系粘度稍减,其它几种填料均使体系粘度上升。而气相法 SiO_2 的添加量范围很小,却对体系粘度影响极大;并且在发泡过程中,适量添加能使泡沫容重减小很多。

1.3 聚丙烯(PP)泡沫塑料的改性研究

PP为结晶性聚合物,当温度超过熔点后,熔体粘度迅速下降,熔体强度很低,发泡成型非常困难,故难以得到细密而较均匀的泡沫塑料,且往往由于泡孔的聚集而使泡孔结构易于破裂。为了提高PP的熔体强度可采用共混改性发泡^[20],在PP树脂中掺混其它塑料、橡胶或热塑性弹性体、填料等达到改善PP发泡性能的目的。

在共混改性发泡方面,日本积水塑料公司报道了采用合适熔体强度的PP与聚丁烯混合树脂挤出成型高发泡PP的工艺。日本住友化学采用共聚PP与聚乙烯(PE)树脂掺混,提高了熔体强度,并制成发泡材料;日本报道了一种PP与低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)和EPR的共混物,用其可得到挤塑发泡材料。有研究者通过试验发现,在PP中分别混入EPDM及E/VAC,结果都能提高PP的熔体强度;还有人在PP中混入PE及填料,结果证明PE和填料都不同程度地提高了PP的熔体强度。

郑君里等^[21]研究了PP/淀粉泡沫塑料的配方和发泡工艺。PP/淀粉复合物在加入助剂条件下,采用挤出发泡的方法,可制得易于降解的泡沫塑料。他们研究发现,由PP/淀粉复合物制得的可降解泡沫塑料,在自然气候暴露的条件下具有良好的降解性能;PP/淀粉复合物用适宜的其它聚合物进行共混改性,可以改善发泡性能。用EPDM进行共混改性,对发泡性能的改善最好,用线性低密度聚乙烯(LLDPE)进行共混改性,则其降解性能较用EPDM和E/VAC的要好。

1.4 酚醛(PF)泡沫塑料的改性研究

PF泡沫塑料具有制造工艺简单、价格便宜等特点。近年来,随着建筑、石油化工、船舶等产业的快速发展,质轻、防火、低毒的材料逐渐受到重视。在常用的隔热泡沫塑料中,PF泡沫塑料更具有其它泡沫塑料无法比拟的优势。PF泡沫塑料适用温度范围为 $-150 \sim 150^\circ\text{C}$ 。长期使用温度一般可达 $140 \sim 150^\circ\text{C}$ 。PF泡沫塑料的突出特点是LOI高,其LOI一般为35%~50%。PF泡沫塑料高温尺寸稳定,变化率小,在使用温度范围内,尺寸变化率小于1%。但是PF泡沫塑料的缺点是脆性大,粉化程度高,强度、导热系数受密度的影响较大。

1.4.1 国外研究进展

1974年瑞士A. C. Ciba-Geigy开发成功PF泡沫塑料闭孔率高达67%^[22]。荷兰B. V. BHT等生产密度为 0.038 g/cm^3 的低密度PF泡沫塑料,闭孔率高达95%,而压缩强度高达 $150 \sim 240 \text{ kPa}$ 。Daljit Singh^[23]发现醛与酚原料的摩尔比为1.2,在中温($70 \sim 72^\circ\text{C}$)反应生成的PF固含量高,容易发泡,且形成均匀细致泡沫,在PF反应过程中,质量分数为90%的甲醛在开始的30 min反应完毕。他用折光指数表示固含量,得到固含量增加折光指数增大的规律,简便了PF固含量的测定,还发现随发泡温度的升高,表观密度、压缩强度逐渐增大。

G. K. Rickle^[24]研究PF泡沫塑料导热率高、开孔率高等原因。发现含水量低于7%(质量分数,下同)的PF泡沫塑料闭孔率高,粘度增大,流动性差,充模困难,最理想粘度是 $3000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。粘度的变化可以通过聚乙烯醇溶液调节。含水量低于8%的PF泡沫塑料具有低的导热系数。当PF泡沫塑料含水量降到5%,导热系数最低,约为 $0.18 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 。

K. R. Denslow^[25]研究表面活性剂对PF泡沫塑料的影响。发现表面活性剂降低PF泡沫塑料的表面张力,但影响PF泡沫塑料稳定性的因素主要是液膜的排液速度,而不是表面张力降低得多少。研究发现在发泡的过程中,表面活性剂浓度必须大于临界胶束的浓度,方可生成均匀的低密度泡沫塑料。B. Vongdara^[26]以虫胶(木材中)为填充物,考察PF泡沫塑料的强度等性能的变化。发现虫胶经球磨机处理后,质量分数的80%~85%溶于乙醇中,与发泡剂、固化剂、表面活性剂等混合,在恒温箱放置24 h。实测的表观密度比计算的共混物密度小,可见在虫胶相内形成新的气孔,在发泡的过程中发生了化学反应。添加质量分数30%的虫胶和2%的催化剂铝粉的PF泡沫塑料有很好的表观质量,当添加质量分数20%虫胶时使PF泡沫塑料断裂强度有较大的提高,降低了其吸水性。

1.4.2 国内研究进展

PF树脂的粘度、乳化程度、温度等对泡沫体性能的影响明显^[27]。粘度小于 $2000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 时,树脂不能包住发泡剂,气泡破裂,粘度大于 $8000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 时,物料在发泡时出现“烧心”即在泡沫体内出现大的空洞。表面活性剂用量大,乳化

时间长,乳化程度好,发泡稳定,泡沫体均匀,可达到预期表观密度。物料和模具温度应控制在 40°C 左右,以达到泡沫塑料内外侧表观密度一致。成型时采用中低温固化($60\sim 70^{\circ}\text{C}$),泡沫体细致、均匀。选用导热系数小的聚苯乙烯(PS)泡沫塑料模具比玻璃等模具保温性好,泡沫体均匀且不收缩。

在PF中期缩聚产物中用PUR对PF泡沫塑料进行改性,PUR质量分数为3%~13%时,PF泡沫塑料的粉化度降低22.5%~65.3%,复合体内形成较均匀的交联网络结构^[28]。用咪唑类化合物作为催化剂,有效改善了PF/PUR复合体系的脆性^[29]。在反应开始时加入质量分数1.5%~3.0%的分子中含有羟基的聚乙烯醇,反应中酚核带有了支链,泡沫体韧性得到改善^[30]。在发泡体系中加入质量分数10%的乙二醇,可降低粘度,增强操作性,提高压缩强度。由红外光谱图可知,乙二醇生成甘油醇类的衍生物,从而提高体系的韧性。添加硅藻土等填料,使泡沫体均匀,泡沫塑料强度增大,并且降低成本^[31]。

2 新型泡沫塑料的研究

2.1 聚酰亚胺(PI)泡沫塑料

PI泡沫塑料以其质轻、耐热、不燃、耐辐射、发烟率低、环保等优点而日益受到重视。PI泡沫塑料长期可耐 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$,短时可耐 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 高温,是聚合物中热稳定性最好的材料之一^[32]。弹性PI泡沫塑料可耐极低温,在 -269°C 的液态氮中仍不会脆裂,且具有很好的力学性能。PI泡沫塑料主要应用于下列几种材料:①透波材料。如用热熔加工成型PI泡沫塑料和石英布制成夹芯结构用作雷达天线罩电磁窗透波材料,使用温度达 230°C 。②阻尼材料。如开孔弹性PI泡沫塑料用作保护头盔的冲击吸收垫,被连接在头盔硬外壳的内部,高度阻燃,放气量少。这种头盔可在太空飞行器生活舱内和高真空环境下使用。③耐高温材料。如硬闭孔PI泡沫塑料用于飞机走廊结构材料,受热后膨胀,不会燃烧;用作飞机油箱防火抑爆填料;用作航天飞机外舱的后舱壁上的附加喷涂绝热层,可提高有效负载量;粘在铝板上可用作航天飞机表面低温区的绝热板,当表面温度为 330°C 时,板的内壁温度能降到 225°C 。④低放气材料。可用作座垫、壁板、地板填料等。⑤低温材料。如用作航天飞行器(如航天飞机、空间站、火星探测器、登月舱)液氢液氧箱绝热层。⑥介电材料。PI泡沫塑料在微电子工业广泛用作介电材料,可以加快信号的传输速度,减少信号干扰和感应耦合,便于器件的小型化和密集化。

刘俊英等^[33]研究了PI先驱体和发泡温度等工艺参数对PI泡沫塑料结构的影响。他们研究发现,先驱体的发泡温度应在 150°C 左右,随着发泡温度的升高,泡沫塑料的密度降低;泡体具有突出的开孔特性,开孔率高达93%以上;泡沫塑料的密度主要取决于泡沫孔数和泡孔壁厚。

美国INSPEC公司生产的Solimide PI泡沫塑料已被15个国家采纳用于海军船舶的隔热隔声体系,美国海军已把PI

泡沫塑料用作所有水面战舰和潜艇的隔热隔声材料。由于涉及军事和高科技领域,国外许多PI泡沫塑料研究报告密不宣人,其技术和产品也限制对中国出口。国内有关PI泡沫塑料的报道也极少,系统研究和产品开发才刚刚起步^[34]。

2.2 聚甲基丙烯酸酞亚胺(PMI)泡沫塑料

PMI泡沫塑料最早由德国德固赛公司于1972年开发出来,目前已经发展出多个不同用途和不同性能的产品系列。PMI可制成用于轻质夹层结构的闭孔刚性发泡塑料,通过加热甲基丙烯酸/甲基丙烯腈共聚板发泡制造。发泡过程中共聚物转变成聚甲基丙烯酸酞亚胺。发泡温度在 170°C 以上,根据密度和型号不同而不同。PMI泡沫塑料不含氟里昂和卤素,具有良好的防火性能,燃烧时无毒、低烟雾密度、不释放有害物质,与热固性树脂(如聚酯、环氧树脂、双马来酞亚胺)及热塑性树脂[如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、尼龙(PA)]相容性好,比强度和耐疲劳性能高,再加工和树脂固化过程中具有很好的抗压蠕变性能,热变形温度高,100%闭孔,各向同性,可机械加工。

陈一民等^[35]以甲基丙烯酸、甲基丙烯腈和甲基丙烯酸酞胺为主要单体原料,在适当的发泡剂存在下,以过氧化物为引发剂,制得PMI泡沫塑料。研究表明,共聚物在发泡的同时发生环化反应生成酞亚胺结构,而且所制得的PMI泡沫塑料在高温后处理过程中可进一步发生环化反应,从而提高泡沫塑料的耐温性能。

目前,市场上供应的PMI泡沫塑料主要有德国德固赛公司生产的ROHACELL和日本积水化学公司生产的FORMAC两种类型^[36]。PMI泡沫塑料一般用作夹层结构复合材料的芯层^[37]。因为泡孔尺寸远小于蜂窝孔尺寸,使复合材料表面更加平整,可以减少面板铺层的厚度。PMI泡沫塑料力学性能和耐热性能优异、加工成型容易、成本低,使它得到了广泛的应用。航空上,PMI泡沫塑料制备的结构复合材料被用到了法国“海豚”直升机的尾翼^[38]、欧洲“虎式”武装直升机^[39]、欧洲EH101中型直升机的悬翼、空客客机的起落架舱门、空客A340-500/600飞机客舱气密隔板等^[40]。

航天上,PMI泡沫塑料已经应用到美国德尔塔(Deltall)运载火箭的载荷段整流罩、级间段、中间体、隔热罩和组推器鼻锥结构等^[41]。交通运输上,PMI泡沫塑料目前已经应用到日本新干线E4列车的列车头、欧洲快速列车车头、瑞士Schindler Technic公司自承载式货车车体、德国Duewag公司的有轨电车车体中段、意大利法拉利跑车、F1赛车的车体等^[42]。PMI泡沫塑料还应用于西门子等公司医疗床板、Vestas公司的风力发电机叶片、挪威高速表面效应巡逻艇的艇体等。

2.3 聚醚酰亚胺(PEI)泡沫塑料

PEI泡沫塑料由PEI/聚醚砜(PESU)发泡而成,其优点是力学性能和尺寸稳定性良好,使用温度很高,阻燃性能良好,可以用在有高温结构要求和防火要求的部位;其缺点是制备工艺复杂,成本很高,难以推广应用。

2.4 微孔泡沫塑料

微孔泡沫塑料是指泡孔尺寸微小($C 10 \mu\text{m}$)且泡孔均匀,具有很高的泡沫密度($1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{15}$ 个/ cm^3)的发泡塑料。微孔泡沫塑料的发展最早源于1982年美国Eastman Kodak公司提出的在保证制品的物理性能(塑料韧性)和外观不变差的基础上节约原料、降低成本的需求^[43-44]。麻省理工学院以PS为研究对象进行微孔泡沫塑料的研究,并将其最终扩大到工业化规模^[45]。相比非发泡聚合物材料和一般的泡沫塑料,微孔泡沫塑料具有以下几点优势:其一,节约原料,因为气相微孔的存在,减小了塑料的用量,通常可节约5%~95%;其二,可以制成透明的泡沫塑料,因为有些微孔泡沫塑料的泡孔尺寸能小于光的波长;其三,具有优异的冲击韧性和抗疲劳性能,因为微孔尺寸小于聚合物原有的缺陷、裂纹,且球状的泡体钝化了裂纹,缓解了应力集中;其四,因为微孔泡沫塑料特殊的成型方法,使得一些难以用常规的方法发泡的高性能材料[例如聚醚醚酮(PEEK)、聚苯硫醚(PPS)等]能够制备成高性能的微孔泡沫塑料^[46-47],微孔泡沫塑料发明至今,人们已经开展了大量卓有成效的研究工作。微孔泡沫塑料也已经在汽车、电子等领域开始应用。

微孔发泡技术的研究涉及多个学科,因此具有广阔的理论研究前景^[48]。微孔泡沫塑料具有的优异性能,使其有广泛的应用范围和经济价值。但由于工艺和技术的成熟,所以制备出的材料性能并不稳定,且存在较大的分散性。另外,我国对这项技术的研究尚处于起步阶段,与国外相比,差距较大,特别是离产业化还相距甚远,因此还需要在此方面做很多基础性的工作。

3 结语

随着科学技术的不断进步,泡沫塑料在国民经济各个领域的作用越来越显著,对泡沫塑料也提出了越来越高的要求。泡沫塑料在各种技术上的改进,以及新型的发泡材料及配方研制必将长期成为泡沫塑料研究的热点和前沿。随着泡沫塑料性能的不断提高,泡沫塑料必将在航空、航天、航海、电子等领域发挥越来越重要的作用。

参考文献

- [1] 刘新建,等. 聚氨酯工业,2006,21(1):8-11.
- [2] 徐涛. 含能材料,2002,10(2):6-7.
- [3] 王建华. 高分子材料科学与工程,2001,17(3):150-153.
- [4] Engblom J J, et al. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2000,19(16):1317-1328.
- [5] 芦艾. 中国塑料,2001,15(4):32-35.
- [6] 周秋明,等. 聚氨酯工业,2002,17(2):13-14.
- [7] Coodssr, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 68: 1045-1046.
- [8] 永肖华. 江西化工,2005,10(3):39-40.
- [9] 付步芳,等. 材料开发与应用,1998(4):44-47.
- [10] 周琼,等. 橡胶工业,2003,50(3):133-137.
- [11] 汪艳,等. 橡胶工业,2002,49(1):26-28.
- [12] 张军,等. 合成橡胶工业,2001,24(1):36-40.
- [13] 张军,等. 中国塑料,2000,14(7):55-60.
- [14] 陈学武,等. 特种橡胶制品,1999,20(1):5-7.
- [15] 钱军民,等. 橡胶工业,2001,48(8):33-36.
- [16] 张俊扬. 现代塑料加工应用,1995,7(1):15-19.
- [17] 钱军民,等. 高分子材料科学与工程,2001,37(4):145-148.
- [18] 汪洪洋,等. 中国塑料,1999,28(4):24-27.
- [19] 张薇,等. 聚氯乙烯,2000(6):39-58.
- [20] 张旭锋,等. 广东塑料,2005(8):53-56.
- [21] 郑君里,等. 合成材料老化与应用,2008,37(1):20-21.
- [22] 刘兴之. 中国塑料,1992,6(2):73-76.
- [23] Daljit Sing, J Appl Polym Sci, 1982,27(4):1191-1196.
- [24] Rickle G K. Journal of Celluar Plastic, 1988,24(1):70-78.
- [25] Denslow K R. Journal of Celluar Plastic, 1989,25(1):31-41.
- [26] Vongdara B. Journal of Cellular Polymer, 1991,10(3):132-136.
- [27] 李莹,等. 工程塑料应用,2000,28(4):14-15.
- [28] 蒋建华. 合成树脂及塑料,1987,4(3):19-23.
- [29] 梁命莉,等. 北京化工大学学报,2002,29(1):47-50.
- [30] 肖荣仁,等. 聚氨酯工业,1995,10(4):28-29.
- [31] 刘浩. 绝缘材料通讯,2000(2):12-14.
- [32] 赵飞明. 宇航材料工艺,2002(3):6-8.
- [33] 刘俊英,等. 化工新型材料,2008,36(2):47-49.
- [34] 赵明飞,等. 宇航材料工艺,2002,32(3):6-10.
- [35] 陈一民,等. 化工新型材料,2007,35(2):32-34.
- [36] 曹明法,等. 江苏船舶,2004,21(2):3-6.
- [37] McGarva L D. Composites: Part A, 1999,30:1171-1185.
- [38] 屈晓玲. 科技(科苑论坛),1999(4):104-106.
- [39] 胡培. 玻璃钢,2003(3):15-21.
- [40] 胡培. 玻璃钢,2003(2):9-17.
- [41] 余烨. 化工新型材料,2000(5):46-49.
- [42] Hermann F S. Reinforced Plastics January, 2000,44(1):36-38.
- [43] Kelvin Okamoto. 微孔塑料成型技术[M]. 张玉霞,译. 北京:北京化学工业出版社,2004.
- [44] James F Stvenson. 聚合物成型加工新技术[M]. 刘廷华,等,译. 北京:化学工业出版社,2004:86.
- [45] 鲁德平,等. 高分子材料科学与工程,2002,18(4):30-33.
- [46] Hongliu Sun, et al. European Polymer Journal, 2002,38:2373-2381.
- [47] Sun Hongliu, et al. Polymer, 2005,46(17):6623-6632.
- [48] 李开林,等. 现代化工,1998(6):11-14.

RESEARCH SITUATION OF FOAM PLASTIC

Wang Baochun, Zheng Wei, Yuan Xiumei

(CNGC Institute of 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The recent main research ways of developing high performance foam plastic, which contain modification of traditional foam plastics and development of new, type expandable materials were summarized. The methods to improve the performances of some traditional plastics, such as PUR, PVC and so on and the developments of developing new-type expandable materials such as PI, PMI and so on were introduced emphatically. The application and developing trends of foam plastic were also discussed.

KEYWORDS foam plastics, high performance, research development

2010 年汽车内饰软泡需求量将达到 15.2 万 t

聚氨酯(PUR)在汽车中的应用领域越来越广泛,汽车将成为PUR需求增长点。在2009年9月10召开的汽车内饰产业链论坛上,来自普华咨询的分析师介绍,目前PUR材料在汽车领域的应用可以分为PUR材料种类、PUR弹性体材料种类、PUR其它材料种类这三大块。同时分别阐述了这三大类材料在汽车方面的具体应用情况。

普华咨询的分析师姚健奇表示,2008汽车内饰软泡需求量11.0万t/a,增长率为5%。到2009年汽车内饰软泡需求量12.9万t/a,增长率为17%。分析师姚健奇同时预计,到2010年汽车内饰软泡需求量将达到15.2万t/a,增长率将达到18%。(慧聪网)

九江石化紧跟市场需求多产高附加值聚丙烯

中国石化股份公司九江石化公司及时抓住当前国内塑料市场行情好转,聚丙烯(PP)市场需求量大的有利时机,紧跟市场需求,及时调整产品结构,多产高附加值PP产品。该公司主要生产膜料T36F、拉丝料T30S、涂覆料等PP专用料。

几年来,九江石化先后成功自主研发生产出市场发展前景看好、附加值高的医用透明PP、耐辐射透明PP、高耐热PP、高刚性PP、导电性PP、高抗冲高模量PP、避光PP等多种牌号专用料系列新产品。该公司新研发的PP涂覆料具有广阔的市场前景,适用于PP编织布涂层,广泛用于彩膜袋、纸塑袋、化工袋、粮食袋、食品袋、彩条布、水泥袋等涂层。

(汪学峰)

沙伯基础创新塑料阻燃性环保树脂 Noryl® 助力

Vestel 洗衣机达到 IEC 新标准

为确保其洗衣机产品在国际市场中的竞争地位,土耳其 Vestel White Goods 公司选用了沙伯基础创新塑料生产的阻燃性(FR)Noryl® NH6020树脂,这种材料符合国际电工委员会(IEC)针对无人值守电器新颁布的更加严格的60355标准。为了达到不得使用氯化或溴化阻燃性添加剂及严格的热丝点火(GWIT)可燃性试验这些新的IEC要求,Vestel公司选用Noryl NH6020树脂替代卤化阻燃性聚酰胺,用于制造洗衣机印刷电路板的安装座。此外,通过采用这种创新材料,Vestel提高了洗衣机部件质量并降低了报废率,从而降低了系统成本。通过主动获得IEC认证并确保实现无卤阻燃,沙伯基础创新塑料帮助像Vestel这样的客户赢得了竞争优势及拓展新市场的机遇。(龚秦艳)

未来中国车用尼龙市场潜力巨大

美国首诺公司亚太区市场经理詹益辉分析:受金融危机的冲击,全球尼龙(PA)66市场出现了萎缩,几大PA生产商

也进行了业务剥离和整合,有几家厂甚至已经停产。因此,国际PA66的来源相当有限,只有屈指可数的五六家企业。

目前,中国的PA66消费量和进口量在全球名列前茅。PA66的应用已由主要做轮胎帘子布发展到汽车零部件、电力和电子器件领域。现在德国生产的一部普通轿车,其机械部件所用PA66注塑件的质量达到13kg。这一数据还在增长,预计今后几年工程塑料产品用于汽车制造领域的增长率在20%左右。中国目前80%的PA66还是用于生产轮胎帘子布,未来市场不可限量。

中国一汽已经建立了PA66进气歧管的加工生产线,二汽也在筹建。随着汽车行业的技术进步,其他汽车厂也会相继采用PA66进气歧管。这样,PA66产品在汽车行业的使用量会有一个较大的增幅。除PA66外,随着中国汽车工业的发展,一些长碳链PA,如PA11、PA12的用量也在逐年增多,每年已超过3000t。这些产品还需依靠进口。(慧聪网)

抗冲韧性聚丙烯/木纤维复合材料

加拿大Delta的JER Envirotech International公司生产和营销复合配混料及其板材,用废弃纤维和副产品纤维材料(如木粉、稻壳)与热塑性塑料[聚丙烯(PP)或高密度聚乙烯(HDPE)]配混生产复合材料。该公司与加拿大全国研究协会和加拿大工业材料研究院合作研究开发新产品,产品应用领域为汽车、建材和运输工业。

JER公司新开发的回收PP/木纤维复合材料牌号EcoG Hi Impact Biocomposites特点是具有高韧性,缺口Izod(悬臂梁)冲击强度高达128.6J/m,而EcoG老牌号仅为26.6~37.3J/m,新产品应用开发目标为运动设备、婴儿玩具、花园软管、各种盘碟和刷柄。(中化网)

帝人与日本 Tanaka 联合推出生物塑料眼镜

总部设在东京的帝人公司发布新闻说,在其品质提升和市场拓展努力下,该公司已与日本鯖江市的Tanaka Foresight-Inc.公司合作开发出一种完全采用生物塑料的眼镜框,眼镜框采用的塑料零部件也全部都是生物塑料生产的。该技术全球领先,尚属首创。

此前,因为聚乳酸(PLA)材料耐热性不够高,眼镜腿和眼镜框中没有被采用,但是帝人表示已经改善了其Biofront材料的性能,使其与传统石油基塑料相当,熔点已达210℃。该材料还能抗菌、抗漂白,这是有些传统塑料眼镜框没有的优点。Tanaka公司在日本塑料眼镜框行业中生产60%的塑料件,估计每年能销售5~10万副生物塑料眼镜框。该公司将在10月份东京光学展上推出新品。帝人表示将大规模生产5000t Biofront材料。(中塑网)