

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.01.028

聚合物基隔热泡沫材料的制备及其研究进展

杨亚光^{1,2}, 吴超^{1,2}, 郑骏驰^{1,2}, 孟征^{1,2}

(1.北京航天凯恩新材料有限公司,北京 1000742; 2.北京航天试验技术研究所,北京 100074)

摘要:以聚合物为基体的多孔材料即聚合物泡沫材料具有比强度高、隔热优良、质量轻、隔音性能好、性价比高等优势。简述了聚合物基隔热泡沫材料的制备方法的发展历史。对聚合物泡沫材料的导热机理进行了归纳,汇总了近些年聚合物基隔热泡沫材料的相关研究,概述了聚合物基泡沫材料结构与导热性能之间的关系。分析了目前常用隔热泡沫材料制备方法的优缺点,指出超临界流体发泡技术由于环保、无毒等优点被广泛应用在隔热聚合物泡沫材料的制备中,且可通过调整温度、压力和外场等对泡孔的尺寸、发泡倍率等进行调控。

关键词:隔热材料;泡沫材料;聚合物;纳米填料;超临界流体

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)01-0177-06

Research progress in preparation of insulation polymer foams

YANG Yaguang^{1,2}, WU Chao^{1,2}, ZHENG Junchi^{1,2}, MENG Zheng^{1,2}

(1. Beijing Aerospace Kaen New Material Co. Ltd., Beijing 100074, China;

2. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract : Polymer foams have the advantages of high specific strength, excellent thermal insulation, light weight, good acoustic performance and cost effectiveness. The history of the development of the preparation methods of polymer-based thermal insulation foams was briefly described. The thermal conductivity mechanism of polymer foam materials was summarized, and the relevant research on polymer-based thermal insulation foam materials in recent years is summarized, and the relationship between the structure and thermal conductivity of polymer-based foam materials was outlined. The advantages and disadvantages of the commonly used methods for the preparation of thermal insulation foams were analyzed. It was pointed out that supercritical fluid foaming technology was widely used in the preparation of thermal insulation polymer foams due to the advantages of environmental protection and non-toxicity, and the size of the cells and the foaming expansion ratio can be adjusted by adjusting the temperature, pressure, or external field.

Keywords : thermal insulation ; foam ; polymer ; nano-filler ; supercritical fluid

2020年11月,国际能源署发布了题为《转型时期的可再生能源政策:供热和制冷》的文章,指出目前采暖与制冷占据了全球能源消耗的49%,其中化石能源等不可再生能源占据了消耗量的77.7%,由化石能源引发的能源短缺和环境污染问题已经成为全世界共同关注的问题,提出能够显著减少化石能源使用的方案迫在眉睫^[1-2]。从源头和使用两个途径解决化石能源消耗问题是最为合理且可行的策略。隔热材料基本涉及到了能源的转换、运输和储存的每个过程,可有效降低各环节能量的不必要损耗,因此隔热材料可极大提高能源的利用率^[3]。目前隔热材料在越来越多的行业得到应用,生活中最常见的取暖保温和制冷保温,航空航天的对低温液

氧、液氮等的需求,都需要优良的隔热材料来维持相应的温度,否则不仅无法达到需要的低温,对能源的消耗也是巨大的。如何制备出具有优异隔热性能的材料是提高能源利用率的关键^[4-5]。

1 聚合物基隔热泡沫材料

隔热材料又称热绝缘材料,其性能主要与其材料类型和微观结构有关。热绝缘材料除部分玻璃纤维、石棉、硅酸盐等本征低热导率材料外,按照不同隔热机理主要分为三种,分别是热反射材料^[6]、真空隔热板材^[7]和多孔材料^[8]。

多孔材料由于其制备方便、适用场景广泛而备受欢迎。多孔材料主要由泡孔与固体支撑结构构成,因其泡孔尺寸相

通信作者: 杨亚光,工程师,主要从事特种高分子材料改性技术研发与超临界二氧化碳发泡材料研究

收稿日期: 2023-11-05

引用格式: 杨亚光,吴超,郑骏驰,等. 聚合物基隔热泡沫材料的制备及其研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(1): 177-182.

YANG Yaguang, WU Chao, ZHENG Junchi, et al. Research progress in preparation of insulation polymer foams[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1): 177-182.

对较小,可以有效限制泡孔内气体的热对流,因此可以大大降低固体材料的热导率,从而被广泛应用。相比较热反射材料,多孔材料可以作为填充支撑体,并且不会使表面温度过高;相比较真空隔热板材,多孔材料的体积更加灵活可控,可以在任意体积下使用而不会影响隔热性能。另外,热反射涂层和真空隔热板材一般都需要配合多孔材料来使用,以保证更优异的隔热性能,因此,多孔材料在隔热材料领域是不可或缺的存在,制备具有超低隔热性能的多孔材料是更经济、更环保地实现材料隔热的有效途径。目前,多孔材料已经被应用于航空航天、交通运输和电子信息等领域^[9-10]。

聚合物为基体的多孔材料即聚合物泡沫材料由于其比强度高、隔热优良、质量轻、隔音性能好、性价比高,逐渐从多孔材料里脱颖而出^[4,9]。目前聚合物多孔材料已经被应用于生物医药、交通运输和航空航天等多个领域,根据聚合物特性的不同,适用场景也不同,例如聚氨酯泡沫多被用在汽车座椅、沙发靠背,隔音降噪室和健身场所^[11];酚醛树脂泡沫则多用在航空、航天、建筑等极端应用场景^[12];聚苯乙烯泡沫则多用作快递包装、建筑保温层等场景。

2 聚合物基隔热泡沫材料的热绝缘机理

聚合物泡沫材料主要包括固相区、泡孔内的气相区以及泡孔壁与固相区的边界。以超临界二氧化碳发泡的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)泡沫材料举例,其固相区为PMMA固体,气相区为CO₂气体,界面一般认为没有厚度。泡沫材料的热传输主要包括热辐射和热传导两种热传输方式,热对流与样品的Grashof数(G_r)有关。热传递中的 G_r 如公式(1)所示,只有当泡沫材料的Grashof数(G_r)大于1 000时,才有可能发生热对流。

$$G_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot \Delta T \cdot d^3 \cdot \rho_g}{\eta^3} \quad (1)$$

其中: g 是重力加速度常数(9.81 m/s²), α 是气体的体积膨胀系数, ΔT 是各个泡孔的温度差, d 是泡孔直径, ρ_g 和 η 分别代表气体的密度和动态黏度。根据公式(1)可知,在一个大气压下,当 G_r 大于1 000时,此时要求泡孔尺寸大于10 mm,因为一般泡沫材料的泡孔尺寸为微米级或更小,气体的对流被限制,基本不会对泡沫材料热导率做出贡献^[13]。

聚合物泡沫材料的热传导主要包括两部分,一种是固体区依靠分子振动的热传导,一种是气体分子碰撞带来的气体热传导。固体中的分子振动只可依靠其平衡位置振动,具有最小能量的振动称为声子,声子在固体中的传输特性决定了材料的热导率。根据公式(2)可知固体热导率与孔隙率和泡孔直径成反比^[14]。

$$k_s = (1 - \Pi) \cdot k_{s,0} \cdot \left(1 + \frac{2\Lambda_{s,0}}{d + \delta}\right)^{-1} \quad (2)$$

其中: Π 为孔隙率, $k_{s,0}$ 为固体实体热导率, $\Lambda_{s,0}$ 为固体的体积比热, δ 为泡孔间固体区的直径, d 为泡孔直径。

如图1所示,当泡孔间的固体区域逐渐减小时,声子的传播路径逐渐变窄,声子的传播也更困难,泡沫样品的固体

热导率部分也逐渐降低,从而整体泡沫样品的热导率减小^[15]。

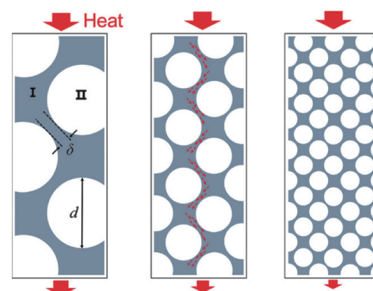


图1 热量在固体区中传导示意图(图中I为固体区,II为气体区, δ 为泡孔间固体区的直径, d 为泡孔直径)^[15]

Fig. 1 Schematic of heat conduction in a solid phase of foam^[15](I is the solid region, II is the gas region, δ is the diameter of the solid region between the cells and d is the diameter of the cells in the figure)

聚合物泡沫中的气体热传导主要取决于泡孔内气体分子的碰撞和泡孔与固体界面间的碰撞。根据公式(3)、(4)和(5)可知,气相区的热导率与气体本征热导率成正比,与平均分子自由程和泡孔直径相关。气体分子的运动与泡孔的尺寸有很大关系,当泡孔尺寸小于平均分子自由程时,气体分子的运动受到抑制,无法将热量进一步传递,可以使泡沫材料的热导率进一步降低^[16-17]。

$$k_{g,eff} = \frac{k_{g,0}}{1 + \frac{\Lambda_{g,0}}{d}} \quad (3)$$

其中: $k_{g,0}$ 为本征热导率, $\Lambda_{g,0}$ 为平均自由程^[17]。

$$k_{g,0} = \frac{1}{3} \cdot C_{g,0} \cdot \nu_{g,0} \cdot \Lambda_{g,0} \cdot \varepsilon \quad (4)$$

其中: $C_{g,0}$ 为体积比热, $\nu_{g,0}$ 为气体分子的均方根速度, ε 为校正因子。

$$\Lambda_{g,0} = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot P \cdot l^2} \quad (5)$$

其中: P 、 T 和 k_B 分别为气体压力、温度和玻尔兹曼常数, l 为气体分子尺寸。气相区的热导率与泡孔尺寸息息相关,当泡孔尺寸小于气体分子的平均自由程时,则会产生克努森效应,显著降低气相区的热导率,当泡孔尺寸处于毫米级时,气相区热导率基本固定为气体的本征热导率^[18]。

综合可知,泡沫材料的热导率为气相热导率与固相热导率的总和,按照泡孔尺寸可分为两种情况。当泡孔尺寸小于70 nm时,气相区的热导率大幅下降,但泡孔尺寸减小往往会使固相区增加,此时泡沫材料固相区的热导率起主导作用,因此高发泡倍率的纳米级泡孔样品是实现超低热导率的有效解决办法^[19]。而当泡孔大于70 nm时,此时气相区的热导率基本固定为气体的本征热导率,若想实现较低的导热系数,则需要尽可能减少固相区导热系数的占比,也就是需要增加泡沫样品的孔隙率,尽可能使泡沫样品的热导率接近气体的本征热导率,这也是大多数泡沫材料的现状^[15]。

3 聚合物基隔热泡沫材料的制备方法

聚合物泡沫材料具有良好的隔热性能、机械灵活性、耐久性和低成本的特点,因此开发聚合物泡沫材料至关重要。聚合物泡沫材料的制备方法包括化学发泡和物理发泡两种。

3.1 化学发泡法制备聚合物基隔热泡沫材料

化学发泡法是将发泡剂与聚合物进行共混,升温使发泡剂分解产生一种或多种气体,使聚合物膨胀稳定成聚合物泡沫材料,这种方法适用于大多数聚合物。常见的化学发泡剂有偶氮二异丁腈、偶氮二甲酰胺(AC)等。化学发泡法操作简单,常温稳定,可用于多种场景下的发泡应用如挤出成型发泡、注塑成型发泡等,对设备要求小。然而,化学发泡的制品中可能存在化学发泡剂残留,这一方面影响制品的使用寿命,另一方面对环境污染相对较大。此外,化学发泡剂由于成本高昂,很少用于制备大发泡倍率的聚合物泡沫材料。

Yang等^[20]采用AC作为发泡剂,研究了AC发泡剂的对高熔体强度聚丙烯的挤出发泡行为的影响。在高熔体强度聚丙烯的发泡过程中引入了超声波振荡来提高发泡能力。系统地研究了超声波振荡功率、AC发泡剂含量和滑石粉含量对高熔体强度聚丙烯多孔材料的泡孔形态、泡孔尺寸、表面密度、成核密度和发泡倍率的影响。当在高熔体强度聚丙烯中引入超声波振荡及滑石粉,使得泡孔密度更大,泡孔尺寸分布均匀,从而得到了优异的泡沫材料。当超声功率为100 W时,高熔体强度聚丙烯泡沫材料的隔热性能最优,达到了55 mW/mK,利用超声波和AC发泡剂有利于实现快速制备导热系数低的聚合物多孔材料。

Wang等^[21]以木纤维(WF)与聚乳酸(PLA)为原料,利用AC发泡剂,使用热压发泡法制备了具有可再生、低密度、高比强度和优异保温性能的轻质WF/PLA复合材料。该材料在WF添加量为20%时,泡孔形态优异,大小均匀,发泡倍率达到最大值3.42倍,导热系数达到110~148 mW/(m·K),综合性能优异,可取代传统木材用于建筑领域。

3.2 物理发泡法制备聚合物基隔热泡沫材料

物理发泡法主要依靠液体的挥发或汽化,压缩气体的高温(和/或)高压释放等方法来实现泡孔的成核及生长。常见的物理发泡剂包括氢氯氟烃(HCFC)、烃类化合物和惰性气体等。

(1) HCFC及烃类发泡剂制备隔热泡沫材料。

HCFC由于本身具有低的热导率,填充至泡孔内可以制备热导率更低的隔热泡沫材料。王宏伟^[22]早在1995年就综述了HCFC替代氯氟烃CFC的相关应用。HCFC发泡剂是当时PU的最佳发泡剂,在与部分烃类、水或固体颗粒共混后,可显著降低多孔材料的导热系数。但这几类发泡剂对臭氧层破坏较大,在2008年初被禁止使用。烃类化合物如环戊烷、正丁烷、异丁烷、戊烷等成本低、对臭氧层无破坏,工业中依然被大规模使用,常见的聚氨酯泡沫和发泡聚苯乙烯均是采用此类发泡剂,但烃类物质易燃是无法规避的问题。罗玉梅^[23]通过分子结构设计,在硬质聚氨酯泡沫塑料的原料多

元醇中引入超支化结构,利用其高官能度使泡沫塑料基体的交联度增大,增加基体中硬段的含量,提高硬质聚氨酯泡沫塑料的耐温性能和力学性能,并且利用超支化聚合物低黏度的特点,降低多元醇组分的黏度,有利于发泡反应;再将改性后的硬质聚氨酯泡沫塑料应用于水泥净浆中,制备复合多孔材料,实现了最低31 mW/(m·K)的导热系数,隔热性能优异。

熊辰邯^[24]发现碳酸氢铵是一种较为优良的且对环境没有污染的化学发泡剂,并且在添加补强材料疏水性白炭黑的情况下,能制备出的硅橡胶泡沫复合材料。以可膨胀微球作为物理发泡剂时,探究了发泡时间、微球添加量与白炭黑添加量等对制备的硅橡胶泡沫复合材料的影响。最后,结合了物理发泡法与化学发泡法的方式,制备出了一种新型的混合孔的硅橡胶泡沫复合材料,同时研究了发泡剂的配比对硅橡胶泡沫复合材料的泡孔结构、发泡倍率、密度、隔热性能以及力学性能的影响,此时材料的发泡倍率能达到4.92,密度低至0.242 g/cm³,导热系数能达到64.3 W/(m·K),拥有非常优秀的保温性能与力学性能,其中最大拉伸强度为908 kPa,压缩至50%时的压缩强度为689 kPa,所制备的硅橡胶泡沫复合材料的热稳定性较为完美继承了纯硅橡胶材料的热稳定性,初始分解温度高至354 °C。

(2)利用超临界二氧化碳(scCO₂)和N₂制备具有纳米泡孔的隔热泡沫材料。

CO₂和N₂等惰性气体既不会污染环境,也不易燃,并且在一定的温度和压力下能够进入临界状态,此时CO₂扩散速率和气态接近同时会拥有液态的密度和溶解度^[25],CO₂在超过31.3 °C和7.31 MPa条件时进入临界状态。scCO₂发泡法因操作简单、环境友好和成本低廉等因素而得到快速推广。超临界状态下的CO₂会在饱和过程中逐渐溶解于聚合物中,随后在热力学不稳定状态发生情况下(如:温度升高或压力降低等),溶解的气体得到快速释放,从而泡孔成核、生长得到聚合物泡沫材料,此方法可以通过调控温度和压力进而实现控制聚合物泡沫材料的泡孔尺寸和泡孔密度,使其更适合聚合物的应用场景^[26]。

克努森效应的存在导致了具有纳米级泡孔的聚合物具有超低的导热系数,并且超临界CO₂发泡得到的泡孔具有极大的灵活性,因此有许多研究者致力于制备具有纳米泡孔的聚合物隔热泡沫材料。Sundarram等^[27]利用理论和经验模型预测了聚合物的导热系数,结果表明,孔径对材料导热性有着显著影响,当孔径减小到纳米级时,纳米泡孔的导热系数显著降低,当泡孔直径为86 nm、孔隙率为80%的二氧化碳填充泡孔时,成功将聚醚酰亚胺泡沫材料的热导率降低至了15 mW/(m·K),这说明纳米泡孔对降低热导率产生了有益效果。

Costeux等^[28]通过使用scCO₂成功制备了具有纳米泡孔的热塑性聚合物,并证明通过添加纳米级添加剂(二氧化硅纳米颗粒或聚倍半硅氧烷)可以将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的泡孔成核密度提高三个数量级。将上述策略应

用于丙烯酸共聚物(PMMA-co-EMA)中时,由于PMMA-co-EMA的存在增加了CO₂的溶解度,对材料的后续成核更为有利。验证发现,在压力30 MPa以上和40 °C以下条件下发泡,并且引入低于0.5%的尺寸小于7 nm的纳米填料,可以制备得到孔隙率高达85%的纳米泡沫材料,其泡孔密度高达10⁶ cell/cm³。由此证明通过细致调控超临界CO₂的温度、压力以及泡孔的成核密度,可以实现高倍率的纳米泡沫材料。

Shi等^[29]提出了一种基于材料体系和发泡工艺设计制备纳米孔聚合物泡沫材料的方法,利用该方法实现了孔隙率70%以上,平均泡孔尺寸为287 nm的PMMA/聚偏氟乙烯(PVDF)泡沫材料的制备。研究者将PVDF与PMMA共混后,引入CO₂诱导PVDF结晶,大量均匀分散的PVDF微晶促进了泡孔的非均相成核并增强了聚合物强度,从而实现了纳米泡沫材料的制备,该材料可应用在保温隔热、吸附、过滤和催化等多个领域。

史展林^[30]提出以综合性能优异的PMMA/PVDF相容性共混物为发泡基体和以CO₂为发泡剂的绿色微孔发泡技术制备高性能聚合物发泡隔热材料的方案。研究者基于PMMA/PVDF共混物这一材料体系,分别从固态发泡、半熔融态发泡与熔融态发泡三种间歇式发泡工艺入手,系统研究了工艺条件与材料组分对共混物相形态演变、结晶熔融行为和流变行为的影响规律,设计与开展了三种工艺的发泡实验,揭示了共混物相形态演变、结晶熔融行为、流变行为与发泡行为之间的复杂关系,提出与建立了多种绿色高效制备高性能聚合物发泡材料的工艺方法与泡孔结构调控方法,阐明了材料组分与泡孔结构对发泡材料隔热性能、力学性能、疏水性与阻燃性能等的影响机制。提出了一种通过CO₂诱导PVDF微晶并结合高压固态发泡工艺制备高孔隙率纳孔发泡材料的新方法。研究发现,PVDF含量增加会减小共混物弹性模量,降低CO₂吸附量。共混物在经历CO₂吸附后会析出大量均匀分散的PVDF微晶。随吸附压力升高或PVDF含量增多,结晶相含量提高,熔点升高。PVDF微晶可促进泡孔异相形核,共混物发泡材料形核密度显著提高,泡孔合并也被有效抑制。在压力为13.8 MPa、PVDF含量为20%时,结合升温步骤可制备出孔隙率超过70%、孔径为287 nm的纳孔发泡材料。纳孔发泡材料热导率为81.56 mW/(m·K)。

Wang等^[31]报道了一种制备纳米泡孔可精确调控PMMA/热塑性聚氨酯(TPU)泡沫材料的新方法。通过采用升温发泡的方法,分别制备了不同TPU含量的PMMA/TPU复合材料,结果发现13.8 MPa、10%含量TPU的样品实现了205 nm的平均泡孔尺寸和8倍的发泡倍率。在引入TPU后,纳米泡孔的PMMA/TPU表现出的拉伸韧性和冲击韧性分别相比于PMMA提高了180倍和762%。TPU的引入不仅仅带来了纳米泡孔的改善,还极大促进了聚合物链的运动和剪切滑移,提高了发泡膨胀率,使材料导热系数低至24.8 mW/(m·K),实现了超低的隔热性能。这也证明了泡孔尺寸的降

低和高的发泡倍率,可以制备优良的纳米隔热材料。

综上,制备纳米泡孔的聚合物泡沫材料,最主要的就是要保证有足够的气体溶解度和足够多的泡孔成核位点,当泡孔密度足够大时,才能实现大倍率的具有纳米泡孔的聚合物泡沫材料,从而实现低于空气导热系数的优异纳米泡孔隔热泡沫材料。

(3) 利用scCO₂和N₂制备高发泡倍率的隔热材料。

通过提高泡沫材料的孔隙率是降低泡沫材料热导率的一个有效的方法,泡沫的发泡倍率越大,导热系数就越接近气体的本征导热系数,许多研究者采用不同的方法促进了scCO₂对聚合物的发泡,期望得到更大发泡倍率的泡沫材料^[15]。Li等^[32]将碳纳米管(CNTs)作为异质成核剂添加进PMMA基体中,促进了PMMA的发泡倍率提升,实现了30倍的发泡倍率,将PMMA导热系数降低至35.8 mW/(m·K)。CNTs的加入有效阻挡了热辐射带来的导热系数的增加,并且CNTs的增加提高了PMMA泡沫材料的压缩强度和弹性模量。

Li等^[33]将聚丁二酸丁二酯(PBS)与聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT)共混,采用超临界CO₂发泡方法实现了平均泡孔尺寸小于40 μm、密度低于0.1 g/cm³的PBAT/PBS泡沫。该泡沫的热导率低至34 mW/(m·K),比压缩强度超过3 000 (N·m)/kg,可以在10天内完成97%材料的降解。该泡沫材料的性能实现主要是由于PBS加速了样品的降解并且PBS产生了部分微晶,提高了材料的强度,也为泡沫材料提供了足够的成核位点。

Shi等^[34]设计了一种PMMA与PVDF共混来改善发泡性能的方法,成功实现了更宽的发泡窗口并得到具有优异隔热、轻质、坚固和阻燃性能的泡沫材料。PMMA不仅可以改善CO₂的吸收和熔体的黏弹性,还可以阻止PVDF的结晶行为,当PMMA质量含量高于20%时,共混物中PVDF晶体出现了多重熔融行为。引入的PMMA显著改善了PVDF的发泡行为,发泡倍率从21.9倍提升至31.2倍,有效发泡窗口从3.6 °C提高到了17.4 °C,最佳发泡温度从158 °C降低到了148 °C,导热系数降低到了33.85 mW/(m·K),压缩强度得到了提高,达到了3.51 MPa,材料疏水性也得到了提高,疏水角达到了112.5°。混合泡沫表现出了良好的阻燃性能和热稳定性,这表明聚合物共混物也是一种提高发泡倍率改善泡沫材料性能的有效办法。

Li等^[35]在没有引入扩链剂和填料的情况下,分别采用低温高强度熔体和高温低强度熔体制备了闭孔和开孔PLA泡沫材料。利用超临界CO₂下PLA样品独特的结晶行为,成功制备了具有优异吸油性能和隔热性能的超高发泡倍率的PLA泡沫材料。通过上述方法得到的PLA闭孔泡沫材料发泡倍率高达60倍,其导热系数低至31.7 mW/(m·K),PLA闭孔泡沫也有43倍的发泡倍率,可实现10.9~31.2 g/g的吸油率。此外,降低发泡倍率和泡孔尺寸可以分别增加固相的体积分数和泡孔壁厚度,从而提高PLA泡沫的压缩强度和弹

性模量。特别是,通过减小泡孔尺寸,PLA泡沫的压缩强度和刚度可分别提高约900%和929%。该方法为结晶聚合物的超临界CO₂发泡提供了新思路 and 实施方法,可有效增加结晶聚合物泡沫的发泡倍率。

Wang等^[36]提供了提高PLA泡沫材料发泡倍率的全新策略,其引入天然纳米材料埃洛石纳米管(HNT)和立体配合物微晶(SC)到PLA基体中,并用超临界CO₂诱导结晶和发泡,成功制备了高抗压性能和隔热性能的左旋聚乳酸(PLLA)/右旋聚乳酸(PDLA)/HNT复合泡沫材料。该样品最大发泡倍率达到了36.7倍,同时热导率也降低至30.6 mW/(m·K), PLLA/PDLA/HNT泡沫的压缩弹性模量相比较不加HNT的泡沫提高了115%,在经历退火处理后,泡沫材料的结晶度显著提高,使压缩模量提高了72%,并且依旧保持着良好的隔热性能。该方法为制备绿色环保无污染的可降解聚合物泡沫材料提供了新思路。

Zhao等^[37]报道了一种简便、环保并且高效的方法制备具有微孔结构的多功能PP/CNTs复合泡沫材料,实现了极高的发泡倍率和超低的导热系数。该PP/CNTs复合泡沫材料具有50倍以上的发泡倍率,最大达到了55.5倍,并且平均泡孔尺寸小于30 μm。此样品的导热系数低至28.69 mW/(m·K),抗压强度为0.57 MPa,这主要是由于极低的泡沫密度和泡孔壁中形成的微/纳米结构导致了固体热导率大幅下降,另外CNTs的引入也使得样品的热辐射值出现明显下降,辐射热导率从未加CNTs的8.38 mW/(m·K)降低至了5% CNTs的1.38 mW/(m·K),这说明了CNTs的引入可以有效降低泡沫材料的热辐射占比。此外,CNTs作为异质成核剂促进了泡孔成核并抑制了泡孔塌陷,在合适的条件下可以增加泡沫材料的发泡倍率,从而得以实现超低的导热系数。该方法为拓宽聚合物泡沫材料的应用领域提供了良好的前景。

Yang等^[38]报道了一种制备超高发泡倍率和超低导热系数的聚苯乙烯(PS)/PMMA微孔泡沫材料的方法。研究者创新性地采用超声和水辅助超临界二氧化碳发泡技术,利用超声和水的协同作用使得PS/PMMA共混物的发泡倍率提高到了79.0倍,是目前报道的相关工作中最大的发泡倍率。同时,该样品具有低至26.79 mW/(m·K)的导热系数。认为单纯超声的引入对提高PS/PMMA样品的发泡倍率影响甚微,但水的引入为CO₂提供了共发泡剂,也为超声波能量提供了传输介质,促使空化效应的产生,使得PS/PMMA样品的发泡倍率提高了116%。另外也探究了超声对超临界二氧化碳发泡不同阶段的影响,同时也为实现超低隔热系数的聚合物基泡沫材料提供了新思路。

3.3 热致相分离法(TIPS)制备聚合物基隔热泡沫材料

除了常规的通过气体支撑泡孔的方法外,利用液体支撑制备泡孔的方法也可用来制备多孔材料,如TIPS法。TIPS法是指在高温下将聚合物溶于良溶剂中,随后在低温用不良溶剂析出聚合物,利用水将不良溶剂置换后采用冻干等方法稳定聚合物多孔的框架结构。该方法简单可控,可以得到具

有高孔隙率、孔径分布均匀的多孔材料。苏梦^[39]采用TIPS制备超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)多孔材料。另外,在此基础上引入光热性能良好的MXene纳米片,制备出具有光热性能的PE-UHMW/MXene多孔材料。通过TIPS法制备出具有超疏水性的PE-UHMW多孔材料,疏水角可达到152°,饱和吸油能力最高可达85 g/g。同时,该多孔材料具有稳定的耐腐蚀性和环境适应性,在持续循环使用中均能保持90%以上的分离效率。另外,多孔材料的导热系数低至11.62 mW/(m·K),在低温(0 °C)和高温(130 °C,表面温度仅为46.3 °C)环境下均具有良好的隔热性能,并且能维持长时间的温度稳定。此外,UHMWPE多孔材料具有光选择性,能够产生良好的降温效果,在辐射制冷领域有一定应用前景。

4 总结

综上所述,相比较传统制备聚合物基隔热泡沫材料的制备,超临界流体发泡技术是实现具有优异隔热性能聚合物泡沫材料的简单便捷的方法,该方法对环境友好、成本低廉。通过调控发泡时的温度、压力,灵活结合聚合物材料的基础性能,可以制备出具有纳米泡孔和高发泡倍率的聚合物泡沫材料。由于克努森效应,纳米泡孔的聚合物泡沫材料可以实现很低的导热系数。高发泡倍率的聚合物泡沫材料,由于其空气占比增加,可以实现轻质、低导热系数的隔热泡沫材料。目前也有许多研究者在尝试将传统发泡技术与超声场、剪切场等外加场结合,从而拓展了发泡技术的进步,得到更为优异的聚合物基隔热泡沫材料。未来,随着发泡设备及工艺的进步,通过更为精细调控泡孔尺寸、泡孔密度和发泡倍率,可实现具有低于空气本征导热系数[25 mW/(m·K)]同时具有高强度的聚合物基隔热泡沫材料。

参考文献

- [1] IRENA, et al. Renewable energy policies in a time of transition: heating and cooling[R]. REN21, 2020.
- [2] CHALLA R, et al. Journal of Environmental Management, 2022, 308. DOI:10.1016/j.jenvman.2022.114592.
- [3] WANG Bo, et al. The Journal of Supercritical Fluids, 2022, 186. DOI:10.1016/j.supflu.2022.105610.
- [4] GUO Fumin, et al. The Journal of Supercritical Fluids, 2021, 177. DOI:10.1016/j.supflu.2021.105344.
- [5] YAN Zhihui, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(43):19 244–19 251.
- [6] BRETZ S, et al. Atmospheric Environment, 1998, 32(1):95–101.
- [7] FRICKE J, et al. International Journal of Thermophysics, 2006, 27(4):1 123–1 139.
- [8] KITAGAWA S. Accounts of Chemical Research, 2017, 50(3): 514–516.
- [9] ZOU Fangfang, et al. Composites Science and Technology, 2021, 213(8). DOI:10.1016/j.compscitech.2021.108895.
- [10] HASANZADEH R, et al. Thermal Science and Engineering Progress, 2019, 9:21–29.
- [11] MORADI G, et al. Applied Acoustics, 2020, 164. DOI:10.1016/j.

- apacoust.2020.107295.
- [12] YANG Yong, et al. *Materials Research Express*, 2019, 6(7). DOI: 10.1088/2053-1591/ab17bb.
- [13] GIBSON L J, ASHBY M F. *Cellular solids: Structure and properties* pergamon press[M]. London: Oxford Pergamon Press, 1989: 165–166.
- [14] SCHELLING P K, et al. *Physical Review B*, 2002, 65(14). DOI: 10.1103/PhysRevB.65.144306.
- [15] HU Feng, et al. *Advanced Materials*, 2019, 31(38). DOI: 10.1002/adma.201801001.
- [16] SCHIFFRES S Net al. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(24):5 251–5 258.
- [17] JEANS J, JEANS J H. *An introduction to the kinetic theory of gases*[M]. London: Cambridge University Press, 1940.
- [18] NOTARIO B, et al. *Polymer*, 2015, 56:57–67.
- [19] TOULOUKIAN Y S, LILEY P E, SAXENA S C. *Thermophysical properties of matter-the TPRC data series*[M]. Lafayette: Thermophysical and Electronic Properties Information Center, 1970.
- [20] YANG Mingtao, et al. *Polymer Engineering and Science*, 2018, 9(58):1 678–1 684.
- [21] WANG Baiwang, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 217(30):792–802.
- [22] 王宏伟. 聚氨酯工业, 1995, 2:3–7.
WANG Hongwei. *Polyurethane Industry*, 1995, 2:3–7.
- [23] 罗玉梅. 耐温绝热硬质聚氨酯泡沫塑料的制备和性能研究[D]. 重庆: 西南石油大学, 2020.
LUO Yumei. *Preparation and properties of rigid polyurethane foam plastics with Thermal resistance and heat insulation performance*[D]. Chongqing: Southwest Petroleum University Doctoral Dissertation, 2020.
- [24] 熊辰邯. 硅橡胶泡沫复合材料的制备及其性能的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2023.
XIONG Chenhan. *Preparation and performance study of silicone rubber foam composites*[D]. Nanchang: Nanchang University, 2023.
- [25] HUANG Erbo, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(3):1 810–1 818.
- [26] SHI Shaozhe, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(51):22 132–22 143.
- [27] SUNDARRAM S S, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2013, 53(9):1 901–1 909.
- [28] COSTEUX S, et al. *Polymer*, 2013, 54(11):2 785–2 795.
- [29] SHI Zhanlin, et al. *Materials & Design*, 2020, 195. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.109002.
- [30] 史展林. 大倍率PMMA/PVDF微纳多孔隔热材料微孔发泡制备方法及其性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2023.
SHI Zhanlin. *Investigation on the microcellular foaming preparation methods and performances of high-expansion pmma/PVDF micro-nanocellular foams for thermal insulation*[D]. Jinan: Shandong University, 2023.
- [31] WANG Guilong, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 325: 632–646.
- [32] LI Tingting, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(6). DOI: 10.1002/mame.201800789.
- [33] LI Yanting, et al. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2022, 181. DOI: 10.1016/j.supflu.2021.105512.
- [34] SHI Zhanlin L, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 230. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109554.
- [35] LI Bo, et al. *Advanced Sustainable Systems*, 2021, 5(5). DOI: 10.1002/adsu.202000295.
- [36] WANG Yao, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 236. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123961.
- [37] ZHAO Jinchuan, et al. *Composites Science and Technology*, 2020, 191. DOI: 10.1016/j.compscitech.2020.108084.
- [38] YANG Yaguang, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 169. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107527.
- [39] 苏梦. 超疏水UHMWPE及其MXene多孔材料的制备与应用探索[D]. 郑州: 郑州大学, 2022.
SU Meng. *Preparation and application exploration of superhydrophobic UHMWPE and its mxene porous materials*[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2022.