

开孔型聚合物发泡材料的研究及应用进展

Research and application progress of
open-cell polymeric foams

陈 振¹, 张增志^{1,2}, 丛中卉¹, 王立宁¹, 吴浩平¹

(1 中国矿业大学(北京) 机电与信息工程学院, 北京 100083;

2 中国矿业大学(北京) 生态功能材料研究所, 北京 100083)

CHEN Zhen¹, ZHANG Zeng-zhi^{1,2}, CONG Zhong-hui¹,

WANG Li-ning¹, WU Hao-ping¹

(1 School of Mechanical Electronic & Information Engineering,

China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083,

China; 2 Research Institute of Ecological and Functional

Material, China University of Mining and Technology

(Beijing), Beijing 100083, China)

摘要: 聚合物泡沫塑料以其优异的性能成为人们生活中必不可少的物品。开孔型聚合物发泡材料因独特的三维骨架形态被广泛应用于吸音材料、生物医药材料、光学材料和导电材料等领域。特别是聚合物纳米复合材料, 为现代医学生产抗菌治疗、组织工程、癌症治疗、医学成像、牙科应用、药物传递等产品提供了新的机遇。本文综述了开孔发泡材料的制备方法、发泡机理及其应用领域, 以及最近几年开孔发泡材料新的发展。最后, 对材料制备和应用过程中存在的主要问题总结并对未来采用聚合物共混、形成微纳米复合材料、涂覆高阻隔材料和聚合物改性等手段制备高性能开孔聚合物发泡材料的发展趋势进行展望。

关键词: 聚合物发泡材料; 开孔型; 纳米复合材料; 发泡机理; 制备方法

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000308

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)03-0001-09

Abstract: Polymeric foams have become essential items due to their excellent properties. Open-cell foams are widely used in the fields of sound-absorbing, biomedicine, optics, conduction, *etc.* In particular, polymer nanocomposites offer modern medicine new opportunities for generating products for antibacterial treatment, tissues engineering, cancer therapy, medical imaging, dental applications and drug delivery, *etc.* In this paper, the preparation methods, foaming mechanism and application fields of open-cell foams were described, as well as new developments in recent years. Finally, the main problems in the process of material preparation and application were summarized and the future development trend of polymer blending, formation of micro-nano composites, coating of high-barrier materials and polymer modification for the preparation of high-performance open-cell polymer foams was forecasted.

Key words: polymeric foam; open-cell; nanocomposite; foaming mechanism; preparation method

如今, 在我们的日常生活中随处可见聚合物发泡材料。这种多孔型聚合物被广泛应用在家具或椅子的缓冲垫、分离过程中的膜、生物支架、包装材料以及电子和微电子工业的多孔电极等方面^[1-3]。在聚合物中加入泡沫的想法可以追溯到麻省理工学院的 Suht 在 1980 年的研究工作^[4], 介绍了以氮气为发泡剂的微孔

聚苯乙烯的制备, 该发明在当时是为了减少食品和胶片包装公司对聚合物的使用量。最近几十年里, 聚合物发泡材料由于其质量轻、承载强度与质量比高、导热系数低、冲击能量耗散大等优点, 在不同领域得到了迅猛发展。

随着发泡处理技术的发展, 聚合物发泡材料的种

类也逐渐增多。根据发泡材料的不同特征有不同的分类方法,最常用的是由 Lee 等^[5]根据泡孔尺寸和泡孔密度提出的分类方法。在这个结论下,将聚合物发泡材料分为^[6]:常见发泡材料(泡孔尺寸 $>300\text{ }\mu\text{m}$,泡孔密度 $<10^6\text{ 个/cm}^3$)、细孔发泡材料(泡孔尺寸 $10\sim 300\text{ }\mu\text{m}$,泡孔密度 $10^6\sim 10^9\text{ 个/cm}^3$)、微孔发泡材料(泡孔尺寸 $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$,泡孔密度 $10^9\sim 10^{15}\text{ 个/cm}^3$)和纳米发泡材料(泡孔尺寸 $<0.1\text{ }\mu\text{m}$,泡孔密度 $>10^{15}\text{ 个/cm}^3$)。另外,根据泡孔的形态,又可将发泡材料分为开孔型发泡材料和闭孔型发泡材料。一般来说,聚合物及其发泡剂在高温、高压下的性能对所制备的发泡材料的泡孔形态和性能有很大影响,聚合物发泡材料泡孔大小和形态的改善,在降低材料成本、材料消耗和减重的同时,材料的热性能和力学性能也随之改善^[7-8]。

聚合物泡孔形态在很大程度上决定了泡沫材料的性能以及应用领域,开孔发泡材料是一种物相和气相都连续的发泡材料,基体材料以连续的泡孔壁存在,其独特的三维开孔结构具有优异的吸收和穿透性能,因此在许多领域具有巨大的潜在应用价值^[9-11]。近年来,闭孔发泡材料的制备研究取得了许多成果^[12-13],而关于开孔发泡材料的研究报道相对少些。本文主要综述了开孔型聚合物发泡材料的制备方法、成型机理以及应用的最新研究进展,分析其中存在的主要问题并对开孔型聚合物发泡材料的发展趋势进行了展望。

1 开孔发泡材料的制备方法

随着聚合物开孔发泡材料的迅猛发展,其制备方法也呈现出多样性,目前常见的开孔发泡材料制备方法有粒子浸出法^[14]、相分离法^[15-16]、拉伸法^[17]、热分解法^[18]、超声波法^[19-20]以及微孔发泡法^[21]等。在这些方法当中,由于存在有害溶剂、后处理昂贵和适用材料范围小等问题,使得超临界流体技术成为制备开孔结构材料普遍选择的方法。该方法的主要优点是使用清洁溶剂、适用于大部分聚合物并且能够连续性生产。本文主要总结了以下几种开孔发泡材料的制备方法。

1.1 共混法

共混法是将两种不同熔体强度聚合物共混,控制发泡条件,以低熔体强度聚合物(软相)为开孔剂,制备开孔结构。这种开孔型聚合物微发泡材料制备方法是 Derrick^[22]于1994年首先提出的,其基本原理是利用不相容的聚合物共混后形成的两相结构。研究者认为新相(气泡核)的形成在两相界面比在两相各自的内部

所需的自由能更低,因此当含饱和气体的聚合物在升高温度或降低压力的条件下,气体在聚合物中的溶解度降低,会首先在两相界面处形成气泡核,由于是不相容聚合物体系,因此两相界面之间的相互作用非常弱,随后气泡的生长会导致聚合物两相界面粘接的脱离,从而使微孔连通,形成开孔结构。

王舒生等^[23]以超临界二氧化碳为发泡剂,通过连续挤出发泡制备聚丙烯/线型低密度聚乙烯(PP/LLDPE)共混物开孔泡沫材料,并用于吸油性能研究。文中系统研究了发泡温度、原料配比和口模直径对PP/LLDPE泡沫开孔结构和吸油倍率的影响,结果表明:当发泡温度为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$,LLDPE的含量为 10% (质量分数,下同),口模直径为 0.5 mm 时,发泡样品的密度低、开孔率高、吸油倍率高。Yu等^[24]以超临界二氧化碳为发泡剂,制备了具有开孔结构的可生物降解聚乳酸(PLA)基聚丁二酸丁二醇酯(PBS)泡沫塑料,结果表明:PLA与PBS不混溶,PBS相在不同浓度下以小球或块状的形式分散。图1为PLA和PBS共混发泡过程中的开孔机理示意图。PBS的加入降低了共混物的黏度,在发泡过程中,PLA/PBS界面作为泡孔成核位点,熔体强度较低的PBS促进泡孔连接通道的形成,随着泡孔的长大并稳定,最终形成开孔型泡孔结构。通过对PBS含量和发泡温度的考察发现,PLA/PBS(80/20,份数比)在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下发泡,泡孔开孔率最高(96%)。在使用共混法制备开孔结构时也会遇到一定的问题,当共混物各组分之间的黏度比超出给定的范围后,很难制备出具有双连续相的共混物^[25-26]。此外,在泡沫形成之前的二氧化碳(CO_2)饱和阶段,由于双连续相是不稳定的,它们更趋向于演变。针对这一问题,Bao等^[27]选用聚丙烯(PP)和三元乙丙橡胶(EPDM)进行共混,PP是期望的基体材料,而EPDM是亲 CO_2 材料,在 CO_2 饱和过程中,由于EPDM的亲 CO_2 性质,最初的PP/EPDM(70/30,份数比)共混物的海岛形态或多或少演变成共连续形态。当 CO_2 减压时,发泡主要发生在EPDM相,导致泡孔连通,形成开孔结构。

1.2 复合发泡剂法

具有亲水性和疏水性嵌段的两亲性双嵌段共聚物,由于具备分离成微相的能力,是设计开孔泡沫体的合适候选材料^[28]。其中,主要成分构成泡孔的框架,次要成分形成开孔结构。双嵌段共聚物的优点是,由于两个嵌段之间的共价键作用,将两种聚合物的不同性能结合在一起,可以增强基体韧性^[29]。另一方面,聚合物相对于所应用的发泡剂的不同吸附能力。在两亲性双嵌段共聚物中,发泡剂的作用不同,导致不同的

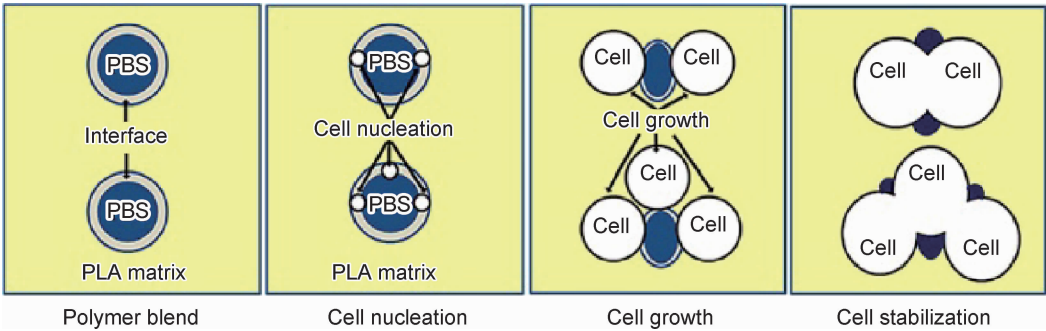


图 1 开孔机理示意图^[24]

Fig. 1 Schematic illustration of opening mechanism^[24]

发泡行为和泡孔结构^[30]。因此,采用两种发泡剂作为复合发泡剂可以有效提高其在聚合物熔体中的溶解度,从而产生具有纳米开孔结构的泡沫材料。Zhang 等^[31]在聚苯乙烯-聚(2-乙烯基吡啶)嵌段共聚物中,利用甲醇和 CO₂ 作为复合发泡剂,成功制备出纳米孔结构表明了这一效应。Handge 课题组^[32]以聚苯乙烯-聚(4-乙烯基吡啶)(PS-b-P4VP)和聚(4-甲基苯乙烯)-聚(4-乙烯基吡啶)(P4mS-b-P4VP)为例,研究了两亲性双嵌段共聚物制备开孔发泡材料的潜力,并采用二氧化碳和水作为环保型复合发泡剂,实现了多孔泡沫结构。图 2 为所制材料的剪切与伸长率的流变学测量

结果。如图 2(a)所示,双嵌段共聚物在熔融状态下具有相似的应变软化行为。聚苯乙烯(PS)和聚(4-乙烯基吡啶)(P4mS)均聚物的流变行为与其发泡性能一致。PS 均聚物形成了均匀、封闭的泡孔结构(见图 2(b)),而均聚物则完全不发泡。由于熔体伸长率的应变软化,PS-b-P4VP 双嵌段共聚物在整个试样中产生均匀的开孔结构(见图 2(c)),而 P4mS-b-P4VP 双嵌段共聚物与致密区共存,形成部分开孔结构。这项研究表明,即使嵌段共聚物的主要组分分别产生均匀的闭孔结构或不发泡,二氧化碳和水的结合也会导致双嵌段共聚物形成开孔结构。

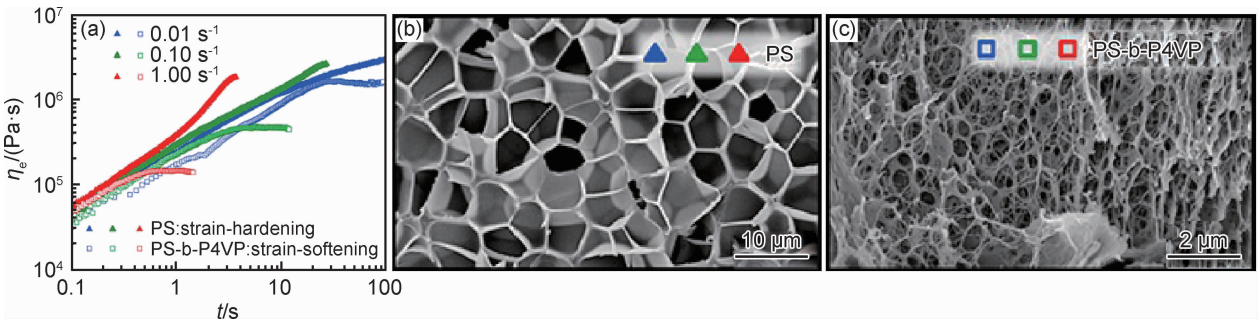


图 2 发泡材料测量结果^[32] (a)剪切与伸长率的流变学测量结果;
(b)具有均匀、封闭泡孔结构的聚苯乙烯;(c)具有均匀、开孔结构的聚(4-甲基苯乙烯)-聚(4-乙烯基吡啶)材料

Fig. 2 Measurement results of foaming materials^[32]

(a)rheological measurements in shear and elongation;(b)PS with homogeneous and closed cell structure;
(c)PS-b-P4VP diblock copolymer generated homogeneous, open-celled foams

1.3 其他方法

开孔率是决定开孔材料性能和应用的重要因素,因此学者们还提出了一些其他方法来制备高开孔率

1.3.1 多种技术协同作用

Kumar 课题组^[33]提出了一种新的制备 PLA 开孔材料的方法,即先用微孔发泡技术制备具有部分开孔结构的发泡材料,然后利用超声波脉冲对材料进行二次处理,经超声波处理后的材料开孔率明显提高,且对

材料的力学性能不产生明显影响,这种方法没有高温过程也避免了开孔剂残留问题,为开孔聚合物的制备提供了新的思路。Aurelio 等^[34]采用气体发泡和粒子析出相结合的方法制备了具有开孔结构的可生物降解泡沫聚己内酯(PCL)材料,并考察了粒子浓度、发泡温度和压降速率对泡沫组织的影响。结果表明,通过优化工艺参数,可以获得具有开孔网络结构的泡沫,通过调节粒子浓度可以很好地调控材料的孔隙率、孔径大小和结构互连性。

1.3.2 控制加工过程

Sabourian 等^[35]以聚乙烯醇、聚乙烯醇/聚乙烯吡咯烷酮共混物及其纳米复合材料为原料,采用清洁工艺制备了生物医用泡沫塑料。在共混过程中进行充分搅拌,使空气进入聚合物水溶液中,然后进行冻干。在不使用任何有害化学物质的情况下,通过伽马辐射交联稳定了泡孔结构,产生的亲水性生物相容泡沫体具有相互连通的开放泡孔结构,具有显著的吸水保水能力。Gong 等^[36]在加工过程中采用热退火的处理办法,成功制备了聚对苯二甲酸乙酯(PET)/聚碳酸酯(PC)共聚物开孔泡沫材料。将混合聚合物在 280 ℃退火处理,引起酯交换反应,增加了 PET 和 PC 之间的亲和力,同时降低了 PET 的结晶度,当 CO₂ 气体在两种聚合物的接触面上开始发泡时,会产生纤维状结构。当热处理条件最优时,可获得 PET/PC 泡沫材料的泡孔密度为 7×10^{11} 个/cm³,最小泡孔尺寸小于 2 μm,开孔率约为 100%。

1.3.3 添加无机粒子

实验研究表明,在聚合物熔体中添加无机粒子也能制得开孔发泡材料,其原理与共混法相似,都是通过界面剥离产生开孔结构,另外,无机粒子的加入还起到了异相成核的作用。Wu 等^[37]将可生物降解聚丁二酸丁酯(PBS)与高岭土纳米管(HNT)熔融复合,并以超临界二氧化碳为物理发泡剂成功制备出 PBS/HNT 纳米复合材料。泡孔形态结果显示,随着 HNT 的加入,泡孔密度和体积膨胀率均增大。在实验中使用的 HNT 含量为 5% 时泡孔尺寸最小,泡孔密度和体积膨胀率最高。另外,研究还发现,在饱和温度为 120 ℃ 时,PBS/HNT 纳米复合材料的泡孔形态由封闭孔向开放孔转变,开孔结构的形成主要是由于 HNT 颗粒在泡孔凝固过程中产生的应力所致。Khakhar 课题组^[38]采用未改性和有机改性蒙脱土,合成了柔性聚氨酯(PU)和刚性聚氨酯(PU)泡沫纳米复合材料。通过 X 射线衍射仪和透射电镜研究表明,未改性蒙脱土填充在基体材料中,而改性蒙脱土在泡孔体中脱落。研究了聚氨酯-黏土泡沫纳米复合材料中的开孔特征发现,在刚性泡沫和柔性泡沫中,黏土都是有效的泡孔开孔剂,随着黏土浓度的增加,开孔率增大,改性黏土比未改性黏土更能有效地促进形成开孔结构。

2 开孔发泡材料的机理

开孔发泡材料是指泡孔之间相互贯通,基体材料以泡孔壁的形式连续存在。在开孔发泡材料的制备过

程中,气泡破裂而不合并是形成开孔结构的理想状态。但由于成核时间短,细胞生长速率快,容易发生气泡合并和气体析出。对开孔理论的研究能够确定合适的加工条件参数用以指导实际生产。

2.1 开孔理论模型

目前关于超临界开孔发泡材料的理论研究,学者们主要提出了气体碰撞理论、泡孔壁表面波模型、两项共混理论、相转化理论以及气体浓度阈值理论等。Rodeheaver 等^[39]在经典闭孔发泡理论的基础上发展了新的开孔发泡理论,该理论整合了两个不同的开孔结构理论模型,即泡孔碰撞理论和泡孔并泡理论。开孔结构的形成一般要经历气泡成核、长大、碰撞和泡孔壁变薄破裂这几个步骤,泡孔生长的不同阶段需要用不同的理论来解释。将开孔发泡材料的制备划分为两个阶段,即泡孔成核、长大到碰撞阶段和泡孔壁变薄到破裂开孔阶段。在泡孔成核、生长到长大碰撞阶段,假设泡孔成核点都是均匀分布在基体材料中,而且形成的泡孔是孔径尺寸相等的球状。要保证他们向四周同向生长并最终碰撞在一起,就必须有足够的成核点,所以存在一个临界成核点密度。根据经典成核理论,成核密度是成核时间与成核速率的函数,通过实验验证表明此理论能够很合理地解释泡孔成核、生长到长大碰撞阶段的机理;在泡孔壁变薄直到开孔阶段,由于泡孔壁受泡孔内气体压力、范德华力和电子分散压力的作用,气泡有长大的趋势,气泡内压力总是使孔壁(薄膜)变薄并最终破裂,Rodeheaver 提出的泡孔合并理论就是根据薄膜破裂的动力学估算出薄膜变薄并破裂所需的时间。

2.2 工艺参数的确定

2.2.1 饱和压力与发泡温度的确定

根据 Rodeheaver 等提出的间歇微孔发泡制备开孔发泡材料的理论模型,在两个阶段运用不同的理论模型,预测了制备开孔发泡材料所需的必要条件和参数,并通过微孔发泡聚苯乙烯实验得以证实。在第一阶段,突然的压降导致聚合物-气体溶液中出现泡核,泡核的数目可用经典成核理论公式来预测^[40]。

$$N_{\text{hom}} = f_0 C_0 \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3kT(\Delta P_{\text{sat}})^2}\right) \quad (1)$$

式中: N_{hom} 为均相成核速率; f_0 为频率因子; C_0 为每立方厘米未发泡聚合物的均相成核位点; k 为玻尔兹曼常量; T 为发泡温度; ΔP_{sat} 饱和压力; γ 为聚合物与气体混合溶液的表面张力。成核密度可以利用成核速率乘以成核时间来计算^[39],即:

$$\rho = N_{\text{hom}} \cdot t_c \quad (2)$$

式中: t_c 为成核时间。由于泡孔碰撞阶段会形成六边

形密排结构,假设成核点的数目与最后形成泡孔的数目是相等的,那么可以由单个泡孔尺寸计算出成核密度 ρ 。该理论预测了成核密度随着饱和压力和发泡温度的升高而增加,并确定泡核压力与温度的范围。

2.2.2 发泡时间的确定

在成核阶段之后,泡孔迅速长大并碰撞,但泡孔合并并未出现,所以在这个阶段,泡核密度与成核密度相等。随着泡孔的碰撞,泡孔壁逐渐变薄最终破裂,两个泡孔合并成为一个,使泡孔体积增大。体积变化所需要的时间可用下式表示:

$$\Delta t = \left[\frac{2\sqrt{3}\sqrt{kT}}{V\sqrt{\gamma}} \right] \ln \left[\frac{h_0\sqrt{\gamma}}{2\sqrt{6kT}} \right] \quad (3)$$

式中:破裂时间(Δt)是关于玻尔兹曼常量(k)、发泡温度(T)、原始薄膜厚度(h_0)、聚合物-气体溶液表面张力(γ)和泡孔壁变薄速率(V)的函数,由此理论模型可预测制备开孔材料所需要的发泡时间。

2.3 理论模型的应用

Enayati 等^[41]在此理论模型基础上详细探讨了决定 PS/scCO₂ 间歇发泡体系中开孔发泡的过程参数,通过经典成核理论计算出成核时间和成核速率,从而推断出饱和压力和发泡温度,实验证明,在 PS/scCO₂ 体系中,在最低压力 13 MPa、最低温度 150 ℃。最少发泡时间为 6 s 的过程条件下才能得到开孔发泡材料,与理论预测基本吻合。由以上对开孔微孔塑料间歇成型过程中,气泡碰撞模型和气泡合并模型的分析可知,在运用开孔理论指导实际生产时,必须考虑材料的两个性质,即表面张力和黏度。表面张力影响成核密度,因此决定了所需的饱和压力,材料黏度影响气泡破裂的时间,因此决定了所需的发泡时间。

3 开孔发泡材料的应用研究进展

开孔聚合物发泡材料以其独特的相互连通的泡孔结构,具有广泛的性能,适用于许多微孔材料的应用。这种开孔结构允许粒子、液体、气体、声音穿过材料流动,可用作消音材料、过滤器或过滤膜材料、催化剂载体、药物输送材料等。

3.1 吸音材料

在日常生活生产中,消除噪音可有效地提高生活质量。声波在泡沫中的传播主要通过“黏惯性和热阻尼”而不是“黏弹性阻尼”来消除,因为泡沫材料中固体部分的体积比空气小得多^[42-43]。由于声音的阻尼机理,在不增加泡孔密度和泡沫材料厚度的情况下,通过对泡孔结构的控制和优化,可以很好地提升泡沫材料的吸声性能。影响发泡材料吸音性能的主要结构参数

有两个:泡孔大小和泡孔开放度。Park 等^[44]通过多尺度孔隙声学模拟,预测出了最佳的泡孔尺寸,并采用超声发泡法制备了具有最佳泡孔尺寸的聚氨酯泡沫材料,结果表明,超声波辐照的泡沫体内部泡孔结构尺寸比未辐照的泡沫体小 40% 左右,所得的平均泡孔直径与数值模拟中预测的开孔泡沫的最优值接近,可有效提高材料低频噪声阻尼。同一研究小组^[45]也尝试用模拟方法对优化后的泡孔开放度进行理论研究,他们从理论和实验两方面论证了聚氨酯泡沫的泡孔开放度与吸声性能之间的关系。通过调节发泡反应的流变性质,将聚氨酯泡沫塑料的泡孔开放度控制在理想范围内,对制备的聚氨酯泡沫塑料的孔结构进行观察,并用 B&K 型阻抗管对其吸声性能进行测试,结果表明,制备的泡沫塑料具有最佳的孔开放度,在所有实验情况下,泡孔的开放度为 15% 时,吸声效果最好。

另外,复合泡沫材料的制备也是提高吸声性能的另一种策略。Sung 等^[46]用氢氧化镁作为填料,通过反应釜法制备聚氨酯复合泡沫塑料,以改善其声学性能。填料的使用不仅增加了阻尼振动,而且增加了材料内部开孔结构的数量,从而提高了吸声效率。数据结果表明,在填料掺量为 1.0% 时,获得最佳孔隙率(0.63)和最大降噪系数(0.53)。然而,纳米复合材料的制造策略只关注材料的阻尼特性,而没有考虑泡沫材料吸声的主要机理。Youn 课题组^[47]通过在开孔聚氨酯泡沫塑料中嵌入闭孔聚苯乙烯泡沫,设计并提出了一种新型复合泡沫塑料(SHF)。采用周期的单个泡孔来表示泡沫塑料的微观结构,对其吸声性能进行数值模拟。仿真结果表明,SHFs 的声阻尼性能得到了明显改善。传热和结构分析表明,SHFs 具有较高的保温性能和机械鲁棒性,在开发具有优异吸声性、隔热性和机械刚度的先进材料方面有巨大潜力。

3.2 吸附材料

3.2.1 石油吸附材料

海上溢油和工业废油的排放带来了严重的生态环境问题,石油净化一直是全球环境保护和可持续发展中的一项紧迫任务^[48]。常用的清理方法包括围油栏、就地燃烧、生物降解、石油分散剂和石油吸附剂。在这些方法中,应用石油吸附剂已被证明是解决这一问题的有效和经济手段。石油吸附剂分为天然吸附剂和合成吸附剂。由于天然吸附剂的吸油能力低,不能回收利用,因此,传统的天然吸附剂逐渐被合成吸附剂所取代。Wang 等^[49]以超临界二氧化碳为发泡剂,采用连续挤出发泡法制备开孔型聚丙烯/聚烯烃弹性体(PP/

POE)共混泡沫塑料,制备可重复使用吸油材料。通过扫描电镜表征了其内部连通的开孔结构。通过接触角测量实验,泡沫材料表面对水和环己烷的吸附、对 CCl_4 和环己烷在水中的吸附、油水分离等实验,揭示了PP/POE开孔泡沫塑料的疏水性和亲油性。吸附实验表明,PP/POE泡沫塑料的吸油性能优于纯聚丙烯泡沫塑料。此外,循环压缩实验表明,与纯聚丙烯泡沫塑料相比,PP/POE开孔泡沫塑料具有良好的延展性和显著的可恢复性。在循环吸附-解吸实验中,从容量和饱和时间两方面研究了PP/POE泡沫的吸附动力学,结果表明,PP/POE泡沫在10个循环中保持了较大的吸附能力,具有较大的吸附速率和良好的可重用性。聚丙烯/POE开孔泡沫塑料具有开孔率高、疏水亲油性好、吸油能力强、可回收性好、吸附速率大、循环吸油性能优良等特点,在石油泄漏治理中具有良好的应用前景。

3.2.2 废水处理材料

淡水资源短缺对人类社会的发展构成严重威胁。废水回收和再利用被认为是满足当前和未来淡水需求的最佳策略^[50]。去除水介质中的污染对工业和环境都具有重要意义,吸附法是废水处理中常用且主要的办法。聚氨基甲酸乙酯泡沫塑料(PUFs)由于具有极性基团和非极性基团,比表面积高,质量轻、多孔结构、稳定性高、成本低、机械强度优异等特性,是去除水介质中各种污染的优良吸附材料。Dorraj 等^[51]设计了一种利用镉离子合成开孔型聚氨酯泡沫塑料的新方法,用以废水处理。通过将镉离子转化成硫化镉(CdS)纳米粒子,把镉离子固定在开孔聚氨酯泡沫塑料上,生成含CdS纳米颗粒的开孔型聚氨酯泡沫塑料(PUF-CdS)。扫描电镜结果表明,不同于纯泡沫塑料,含纳米颗粒的聚氨酯泡沫塑料具有开放性泡孔结构。以活性橙122(RO122)为模型污染物,研究了PUF-CdS的吸附效果。与纯聚氨酯泡沫塑料相比,PUF-CdS由于具有开放性泡孔结构,比表面积大,表现出优良的吸附性能,在吸附实验中耗时75 min,染料去除率达到了90%,而对照组仅为60%。对于实际应用来说,可重复性的级别是非常重要的。对PUF-CdS纳米复合材料的吸附能力进行了3个循环的重复使用,结果表明,在经过3个周期的重复使用后,材料对污染物的去除率仍高达80%。

3.3 其他功能材料

开孔发泡材料因其独特的三维空间结构,为功能负载材料提供了良好的载体,以开孔发泡材料为载体的功能高分子材料逐渐拓展到光学材料^[52]、生物医药材料^[53-54]、导电材料^[55]等前沿领域。骨缺损是骨科和

牙科临床常见的顽固性疾病。由于天然骨移植面临获取受限、疾病传播、手术成本、供体部位疾病感染和免疫反应相关并发症等问题,因此开发合成重建材料至关重要。含无机填料的生物可吸收聚合物复合材料被广泛应用于骨组织工程中多孔纳米结构材料的制备^[56]。可生物降解和生物相容性的聚乳酸(PLA)因其具可持续生产、良好的加工性能和力学性能而备受关注,它得到了美国食品药品监督管理局(FDA)的批准,并已经证明了其在生物医学应用中的作用。Jasna 等^[57]采用超临界二氧化碳辅助发泡和原位合成氧化锌(ZnO)的工艺路线,成功制备了聚乳酸(PLA)和聚乳酸-聚己内酯(PLA-PCL)骨支架。将锌作为氧化锌的前驱体,固定在发泡后(发泡压力30 MPa;发泡温度110℃)的多孔生物聚酯基体上,制备流程包括3个关键步骤:(1)超临界流体与聚合物熔体的混合;(2)通过卸压使熔融共混物发泡;(3)原位合成氧化锌。通过傅里叶变换红外光谱证实了前驱体在基体上的沉积与合成,加工合成的骨支架具有微米级的孔结构(约20 μm),很高的开孔率(69%~77%)和稳定的抗压强度值(2.8~8.3 MPa)。PLA与PCL共混对骨支架的前驱体沉积、结晶速率和抗压强度均有积极影响,还改善了聚乳酸表面粗糙度和润湿性。氧化锌的加入改善了PLA骨支架的压缩性能,但对热稳定性没有显著影响。通过对生物聚酯-氧化锌骨支架的结构、热性能和力学性能分析,证明了该种复合材料作为骨支架的巨大潜力。

4 结束语

开孔型聚合物发泡材料以其独特的内部连通性和三维骨架结构,被广泛应用于吸音材料、石油吸附材料、废水或污水处理材料、光学材料、生物医药材料、导电材料、过滤薄膜材料等方面。特别是聚合物纳米复合泡沫材料,为现代医学生产抗菌治疗、组织工程、癌症治疗、医学成像、牙科应用、药物传递等产品提供了新的机遇。但目前开孔发泡材料的制备还主要以热分解法、拉伸法、相分离法和超声波法等传统手段,都面临着有害溶剂残留、生产工序复杂、成本昂贵等问题。超临界流体作为一种环保型物理发泡剂,在制备开孔发泡材料领域有很大潜力,但聚合物本身的支链程度、结晶度、交联度、熔体的黏度和加工工艺参数(发泡温度、发泡时间、饱和压力和开孔剂等)都会影响泡孔形态,所以需要在实验方法、理论模拟和开孔发泡机理模型等基础领域开展大量的工作;另外,提高开孔型聚合物发泡材料的力学性能,使其适应更加复杂的应用条

件,提高材料的泡孔密度,制备高膨胀率的泡沫塑料仍然存在一些挑战。在未来的研究中,通过研究多种聚合物共混、形成微纳米复合材料、涂覆高阻隔材料和聚合物改性等手段,有望为高性能开孔型聚合物发泡材料的制备和应用开辟新的机遇。

参考文献

- [1] LI Y, PEI X L, SHEN B, et al. Polyimide/graphene composite foam sheets with ultrahigh thermostability for electromagnetic interference shielding[J]. RSC Advances, 2015, 5(31): 24342-24351.
- [2] 赵静静,张晓黎,王喜焕,等. 微孔发泡聚合物基导电复合材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2017(3): 33-41.
ZHAO J J, ZHANG X L, WANG X H, et al. Research progress of microcellular foamed polymer-based conductive composites[J]. Polymer Bulletin, 2017(3): 33-41.
- [3] NOFAR M, AMELI A, PARK C B. Development of polylactide bead foams with double crystal melting peaks[J]. Polymer, 2015, 69(1): 83-94.
- [4] LEE S T, PARK C B, RAMESH N S. Polymeric foams: science and technology[M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.
- [5] LEE S T, PARK C B. Foam extrusion: principles and practice [M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 2000.
- [6] DAWSON R, COOPER A I, ADAMS D J. Nanoporous organic polymer networks[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 37(4): 530-563.
- [7] CHEN S C, LIAO W H, CHIEN R D. Structure and mechanical properties of polystyrene foams made through microcellular injection molding *via* control mechanisms of gas counter pressure and mold temperature[J]. International Communications in Heat & Mass Transfer, 2012, 39(8): 1125-1131.
- [8] SIRIPURAPU S, GAY Y J, ROYER J R, et al. Generation of microcellular foams of PVDF and its blends using supercritical carbon dioxide in a continuous process[J]. Polymer, 2002, 43(20): 5511-5520.
- [9] KUANG T, CHEN F, CHANG L, et al. Facile preparation of open-cellular porous poly (l-lactic acid) scaffold by supercritical carbon dioxide foaming for potential tissue engineering applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 1017-1025.
- [10] AGHELINEJAD M, LEUNG S N. Fabrication of open-cell thermoelectric polymer nanocomposites by template-assisted multi-walled carbon nanotubes coating[J]. Composites: Part B, 2018, 145: 100-107.
- [11] 张智嘉,韩晓军. 抗菌聚合物的研究进展[J]. 高分子通报, 2018(3): 1-11.
ZHANG Z J, HAN X J. Recent progress of antibacterial polymers[J]. Polymer Bulletin, 2018(3): 1-11.
- [12] 郑辉东,邱洪峰,郑玉婴,等. 负载纳米银 EVA 复合发泡材料的制备及其抗菌性能[J]. 材料工程, 2016, 44(7): 107-112.
ZHENG H D, QIU H F, ZHENG Y Y, et al. Preparation and antibacterial property of EVA composite foams supported by nano-silver[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(7): 107-112.
- [13] 花兴艳,王源升,赵培仲,等. 聚氨酯/环氧树脂互穿聚合物网络半硬泡沫的结构与性能[J]. 材料工程, 2009(10): 32-35.
HUA X Y, WANG Y S, ZHAO P Z, et al. Properties and structure of semirigid PU/ER interpenetrating polymer networks foams[J]. Journal of Materials Engineering, 2009(10): 32-35.
- [14] MOSANENZADEH S G, PARK C B, ATALLA N, et al. Development of polylactide open-cell foams with bimodal structure for high-acoustic absorption[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(7): 2113-2124.
- [15] GHASEM N, AL-MARZOUQI M. Effect of polymer extrusion temperature on poly (vinylidene fluoride) hollow fiber membranes: properties and performance used as gas-liquid membrane contactor for CO₂ absorption[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 99: 91-103.
- [16] SHEN X, ZHAO Y, CHEN L, et al. Structure and performance of temperature-sensitive poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membrane fabricated at different take-up speeds[J]. Polymer Engineering & Science, 2013, 53(3): 571-579.
- [17] GONG P J, TANIGUCHI T, OHSHIMA M. Nanoporous structure of the cell walls of polycarbonate foams[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(6): 2605-2617.
- [18] CARTER K R, DIPIETRO R A, SANCHEZ M I, et al. Nanoporous polyimides derived from highly fluorinated polyimide/poly (propylene oxide) copolymers [J]. Chemistry of Materials, 2016, 13(1): 213-221.
- [19] GUO G, MA Q, ZHAO B, et al. Ultrasound-assisted permeability improvement and acoustic characterization for solid-state fabricated PLA foams[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2013, 20(1): 137-143.
- [20] GANDHI A, ASIJA N, GAUR K K, et al. Ultrasound assisted cyclic solid-state foaming for fabricating ultra-low density porous acrylonitrile-butadiene-styrene foams [J]. Materials Letters, 2013, 94: 76-78.
- [21] 何跃,蒋团辉,刘阳夫,等. 橡胶粒子对微发泡聚丙烯复合材料发泡行为与力学性能的影响[J]. 材料工程, 2017, 45(2): 80-87.
HE Y, JIANG T H, LIU Y F, et al. Influence of rubber powders on foaming behavior and mechanical properties of foamed polypropylene composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(2): 80-87.
- [22] DERRICK T. Processing and analysis of microcellular open-cell foams[D]. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, 1994.
- [23] 王舒生,王坤,庞永艳,等. 聚丙烯/线型低密度聚乙烯开孔泡沫的制备及吸油性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(12): 133-138.
WANG S S, WANG K, PANG Y Y, et al. Preparation of open-cell polypropylene/linear low density polyethylene blend foams and the oil sorption performance[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(12): 133-138.
- [24] YU P, MI H Y, HUANG A, et al. Effect of poly(butylenes succinate) on poly(lactic acid) foaming behavior: formation of open cell structure[J]. Industrial & Engineering Chemistry Re-

- search, 2015, 54(23): 6199-6207.
- [25] LEE J K, HAN C D. Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer[J]. *Polymer*, 1999, 40(23): 6277-6296.
 - [26] RAVATI S, FAVIS B D. Morphological states for a ternary polymer blend demonstrating complete wetting[J]. *Polymer*, 2010, 51(20): 4547-4561.
 - [27] KONG W L, BAO J B, WANG J, et al. Preparation of open-cell polymer foams by CO₂ assisted foaming of polymer blends[J]. *Polymer*, 2016, 90: 331-341.
 - [28] ABETZ V, SIMON P F W. Phase behaviour and morphologies of block copolymers[M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005.
 - [29] MACOSKO C W, JEON H K, HOYE T R. Reactions at polymer-polymer interfaces for blend compatibilization[J]. *Progress in Polymer Science*, 2005, 30(8): 939-947.
 - [30] SHINKAI T, ITO M, SUGIYAMA K, et al. Ordered and foam structures of semifluorinated block copolymers in supercritical carbon dioxide[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(21): 5811-5817.
 - [31] ZHANG R, YOKOYAMA H. Fabrication of nanoporous structures in block copolymer using selective solvent assisted with compressed carbon dioxide[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(10): 3559-3564.
 - [32] SCHULZE M, HANDGE U A, ABETZ V. Preparation and characterisation of open-celled foams using polystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine) and poly(4-methylstyrene)-*b*-poly(4-vinylpyridine) diblock copolymers[J]. *Polymer*, 2017, 108: 400-412.
 - [33] WANG X X, LI W, KUMAR V. A method for solvent-free fabrication of porous polymer using solid-state foaming and ultrasound for tissue engineering applications[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(9): 1924-1929.
 - [34] AURELIO S, SALVATORE I, NETTI P A. Open-pore biodegradable foams prepared *via* gas foaming and microparticulate templating[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2010, 8(7): 655-664.
 - [35] SABOURIAN P, FROUNCHI M, DADBIN S. Polyvinyl alcohol and polyvinyl alcohol/polyvinyl pyrrolidone biomedical foams crosslinked by gamma irradiation[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2017, 53(4): 359-372.
 - [36] GONG P, OHSHIMA M. Open-cell foams of polyethylene terephthalate/bisphenol A polycarbonate blend[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2015, 55(2): 375-385.
 - [37] WU W, CAO X W, LIN H, et al. Preparation of biodegradable poly(butylene succinate)/halloysite nanotube nanocomposite foams using supercritical CO₂ as blowing agent[J]. *Springer Netherlands*, 2015, 22(9): 177-187.
 - [38] HARIKRISHNAN G, PATRO T U, KHAKHAR D V. Polyurethane foam-clay nanocomposites: nanoclays as cell openers[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(21): 7126-7134.
 - [39] RODEHEAVER B A, COLTON J S. Open-celled microcellular thermoplastic foam[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2001, 41(3): 380-400.
 - [40] COLTON J S, SUH N P. Nucleation of microcellular foam; theory and practice[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1987, 27(7): 500-503.
 - [41] ENAYATI M, FAMILI M H N, JANANI H. Open-celled microcellular foaming and the formation of cellular structure by a theoretical pattern in polystyrene[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2013, 22(6): 417-428.
 - [42] HOANG M T, BONNET G, LUU H T et al. Linear elastic properties derivation from microstructures representative of transport parameters[J]. *Journal of the Acoustical Society of America*, 2014, 135(6): 3172-3185.
 - [43] SAGARTZAZU X, HERVELLA-NIETO L, PAGALDAY J M. Review in sound absorbing materials[J]. *Archives of Computational Methods in Engineering*, 2008, 15(3): 311-342.
 - [44] PARK J H, YANG S H, LEE H R, et al. Optimization of low frequency sound absorption by cell size control and multiscale poroacoustics modeling[J]. *Journal of Sound and Vibration*, 2017, 397: 17-30.
 - [45] JU H P, MINN K S, LEE H R, et al. Cell openness manipulation of low density polyurethane foam for efficient sound absorption[J]. *Journal of Sound & Vibration*, 2017, 406: 224-236.
 - [46] SUNG G, KIM J W, KIM J H. Fabrication of polyurethane composite foams with magnesium hydroxide filler for improved sound absorption[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 44: 99-104.
 - [47] PARK J, YANG S H, MINN K S, et al. Design and numerical analysis of syntactic hybrid foam for superior sound absorption[J]. *Materials & Design*, 2018, 142: 212-220.
 - [48] WEI Q F, MATHER R R, FOTHERINGHAM A F, et al. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil spill recovery[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46(6): 780-783.
 - [49] WANG S S, WANG K, PANG Y Y, et al. Open-cell polypropylene/polyolefin elastomer blend foams fabricated for reusable oil-sorption materials[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(33): 43812-43822.
 - [50] ZHANG Q H, YANG W N, NGO H H, et al. Current status of urban wastewater treatment plants in China[J]. *Environment International*, 2016, 92: 11-22.
 - [51] DORRAJI M S S, ASHJARI H R, RASOULIFARD M H, et al. Polyurethane foam-cadmium sulfide nanocomposite with open cell structure: dye removal and antibacterial applications[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2017, 34(2): 547-554.
 - [52] DEGHANI Z, NADAFAN M, MALEKFAR R, et al. Measurement of third order nonlinear optical susceptibility of polyurethane-containing silica nanocomposites by Z-scan method[J]. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2017, 47(9): 1342-1347.
 - [53] STIPNIECE L, NARKEVICA I, SOKOLOVA M, et al. Novel scaffolds based on hydroxyapatite/poly(vinyl alcohol) nanocomposite coated porous TiO₂ ceramics for bone tissue engineering[J]. *Ceramic International*, 2016, 42(1): 1530-1537.
 - [54] JING X, MI H Y, TURNG L S. Comparison between PCL/hydroxyapatite (HA) and PCL/halloysite nanotube (HNT)

composite scaffolds prepared by co-extrusion and gas foaming [J]. Materials Science & Engineering: C, 2017, 72: 53-61.

[55] JEDDI J, KATBAB A A. The electrical conductivity and EMI shielding properties of polyurethane foam/silicone rubber/carbon black/nanographite hybrid composites[J]. Polymer Composites, 2018, 39(10): 3452-3460.

[56] FELDMAN D. Polymer nanocomposites in medicine[J]. Journal of Macromolecular Science: Part A, 2016, 53(1): 55-62.

[57] IVANOVIC J, REZWAN K, KROLL S. Supercritical CO₂ deposition and foaming process for fabrication of biopolyester-ZnO bone scaffolds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(7):1-11.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50772131);国家高新技术研究发展计划项目(2011AA322100);教育部重点项目(106086);中央高校基本科研业务费专项资助项目(2010YJ05)

收稿日期:2019-04-03;**修订日期:**2019-11-11

通讯作者:张增志(1965—),男,教授,博士,主要从事生态功能材料的研究与开发,联系地址:北京市海淀区学院路丁 11 号中国矿业大学(北京)生态功能材料研究所(100083),E-mail:z. zengzhi@163. com

(本文责编:解 宏)