



轻质高强交联聚苯乙烯泡沫的软模板法制备——从块材到选择性透过膜材料

王佩, 何怡楠, 罗艳彦, 彭军霞, 房喻*

陕西师范大学应用表面与胶体化学教育部重点实验室, 陕西师范大学化学化工学院, 西安 710119

*通讯作者, E-mail: yfang@snnu.edu.cn

收稿日期: 2024-07-30; 接受日期: 2024-09-23; 网络版发表日期: 2024-10-08

国家自然科学基金(编号: 22132002, 21273141, 91027017, 20773083)资助项目

摘要 轻质高强高分子泡沫材料具有隔音降噪、保温节能、缓冲减震等突出性能, 在高端制造领域应用广泛。然而, 品种少、制备技术门槛高等突出问题的存在严重制约了其应用。本文在回顾已有轻质高强高分子泡沫材料品种和制备工艺的基础上, 重点介绍了作者团队在过去十几年里发展起来的软模板基轻质高强交联聚苯乙烯泡沫(STPS)材料的制备工艺和材料特点, 以及从高载荷承力块材到选择性透过膜材料的实现策略。在此基础上, 对比了STPS膜材料与膨体/烧结聚四氟乙烯(PTFE)膜的制备工艺和性能特点, 展望了凝胶乳液模板法工艺与STPS泡沫材料的未来发展趋势。

关键词 高分子泡沫, 凝胶乳液, 软模板基交联聚苯乙烯泡沫, 选择性透过膜

1 引言

轻质高强高分子泡沫材料具有突出的隔音降噪、保温节能、缓冲减震等^[1]性能, 在无人机、风电叶片、高铁车体、船舶汽车和水下潜器制造, 以及海岛工程和高寒地区基础设施建设中具有重要的应用。市售高分子泡沫材料虽然种类繁多, 但主要是一些技术含量低、附加值不高的常规泡沫材料。在实践中, 高品质高分子泡沫材料生产和应用存在诸多问题^[2-4]: 一是品种少, 迄今商品化的仅有聚甲基丙烯酸酯亚胺(PMI)、硬质聚氯乙烯(PVC)、聚酰亚胺(PI)、聚苯乙烯-丙烯腈(SAN)等高分子泡沫材料和以环氧树脂为主体成分的固体浮力材料等; 二是制备工艺单一, 固体浮

力材料以空心玻璃微珠填充实现减重, PMI、PVC、PI、SAN等泡沫材料的制备则主要经由化学发泡或者物理发泡实现; 三是器壁效应、重力效应、温度效应等导致的反应不均一性使得材料的泡孔大小、泡孔分布极难控制, 因此产品普遍存在密度可调范围窄, 大尺寸(尤其是厚度)、高密度($>0.2 \text{ g/cm}^3$)结构均一材料规模化制备较难。这些问题的存在使得高端泡沫材料价格居高不下, 严重制约了其实际应用。因此, 亟需发展新型高品质高分子泡沫材料和新的材料制备技术。

苯乙烯来源广泛、价格低廉、聚合产物无毒。商品聚苯乙烯泡沫主要包括膨化聚苯乙烯泡沫(Expanded Polystyrene Foam, EPS)和挤塑聚苯乙烯泡沫(Extruded Polystyrene Foam, XPS)。尽管综合力学性能

引用格式: Wang P, He YN, Luo YY, Peng JX, Fang Y. Soft template-based preparation of light-weight and high-strength cross-linked polystyrene foams—from monoliths to selective permeable membranes. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1663–1669, doi: [10.1360/SSC-2024-0171](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0171)

的闭孔结构导致分散相去除困难,尤其在以潜热高、环境友好的水为分散相时,这一问题的解决更为困难.为了实现高强度高分子泡沫材料的凝胶乳液模板制备,作者团队通过发展高性能稳定剂,比较好地解决了相反转引起的模板乳液稳定性问题;通过引发剂筛选和复配、聚合温度控制、不同区域聚合反应启动时序调整、反应器/模具结构优化等措施比较好地解决了聚合热管控问题;通过调整马兰戈尼效应与奥斯特瓦尔德熟化效应平衡,引入微小孔吼,降低了水分子逃逸能垒,提高了材料干燥效率,由此就出现了以小分子胶凝剂为稳定剂的非常规凝胶乳液.

2.2 非常规凝胶乳液

在结构上,传统凝胶乳液是高分散的双液相体系.即两种互不相溶的液体或溶液,因为稳定剂的存在使得界面能降低,分散相得以在高分散条件下相互拥挤使体系失去流动性,从而形成貌似凝胶的乳液.经由简单的几何计算,不难发现,只有当分散相体积分数大于74%时,此类体系才有可能失去流动性,形成貌似凝胶的乳液.

早在本世纪初,作者团队就开始从事分子凝胶研究工作,先后合成了以包含胆固醇结构或脲基为特征单元的上百种小分子胶凝剂(图2).在溶液中,这些小分子胶凝剂依靠分子间氢键、 π - π 堆积、范德华力、

静电以及主客体作用等,缔合形成三维网络结构,继而再经由表面张力、毛细作用等使体系失去流动性,形成凝胶.通过小分子胶凝剂创新,作者团队实现了高孔隙率荧光敏感薄膜材料的创制^[27-29]和晶体的控制生长^[30-32].重要的是,以这些小分子胶凝剂为稳定剂制备得到的凝胶乳液在结构上与传统凝胶乳液不同,连续相往往以凝胶形式存在,分散相被物理包夹其中.换言之,此类凝胶乳液不是传统的液-液体系,而是凝胶-液体,甚至凝胶-凝胶体系,与常规凝胶乳液结构有本质的不同.不难想象,只要连续相凝胶足够稳定,相反转就将难以发生,体系抵抗聚合热释放对材料结构破坏的能力也将大大增强.因此,打破了小分子胶凝剂稳定的凝胶乳液分散相体积分数74%的限制^[33].这种特殊结构带来的超常规稳定性为高强度高分子泡沫材料的凝胶乳液模板制备奠定了基础^[34-36],也为经由马兰戈尼效应^[37]与奥斯特瓦尔德熟化效应^[38]平衡的移动实现材料通孔率的精细调控创造了条件.

2.3 轻质高强交联聚苯乙烯泡沫

基于上述思想,作者团队以苯乙烯为连续相,水为分散相,选取恰当的交联剂,经由小分子胶凝剂稳定的凝胶乳液模板法,成功制备了一系列密度跨度大、力学性能优异的交联聚苯乙烯泡沫^[39-42].为了与已知聚苯乙烯泡沫材料和制备工艺区别,作者团队将该类材

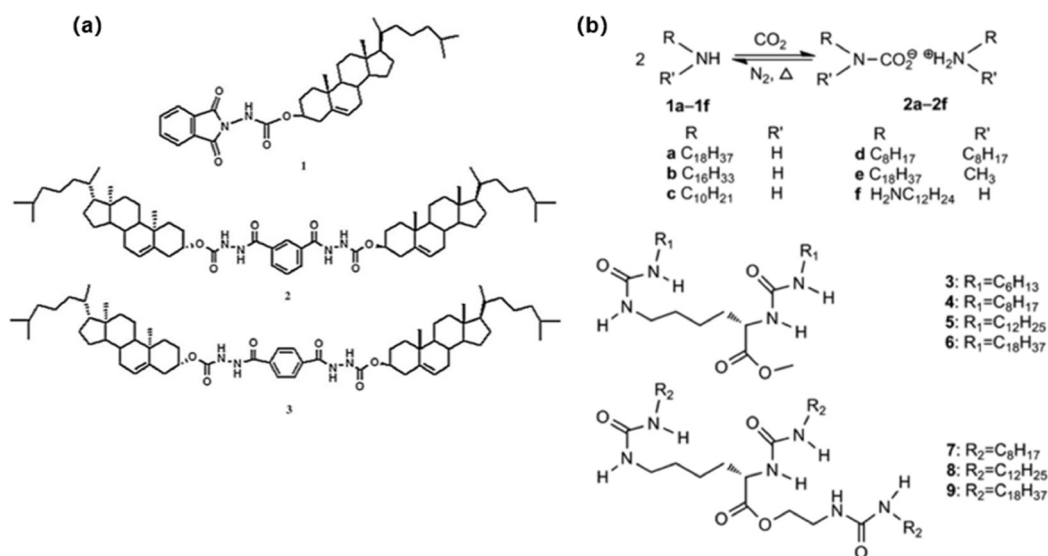


图2 代表性小分子胶凝剂结构: 胆固醇类衍生物(a)和脲类衍生物(b)

Figure 2 The representative structures of low-molecular mass gelators, cholesterol derivatives (a), and urea derivatives (b).

料命名为软模板基聚苯乙烯泡沫(Soft Template-based Polystyrene Foam, STPS泡沫)。

图3对比了部分STPS泡沫与市售高端高分子泡沫的压缩强度、拉伸强度、弯曲强度和剪切强度。很显然, STPS泡沫材料的可制备密度范围更大, 且在相同密度下, 除了拉伸性能稍显逊色外, 其余力学性能已经完全跻身高端泡沫材料之中。更为可喜的是, STPS泡沫可耐受除氯制剂及苯系物以外的几乎所有有机溶剂和常见酸、碱、盐的侵蚀, 热变形温度也可达160℃。这些性能充分说明, STPS确实已经成为高端高分子泡沫材料家族一个新的成员。

STPS泡沫的凝胶乳液模板法制备工艺具有可铸造、可3D打印、兼容性好、条件温和、放大效应相对较小等诸多优势, 所获材料结构均一(图4)。此外, 基于工艺的兼容性, 可以经由有机-有机、有机-无机复合等途径赋予材料阻燃、抗冲击、抗切割、耐磨损、

着色、吸波等性能。

2.4 STPS结构调控与应用探索

凝胶乳液常因分散相液珠的移动、聚集而发生宏观相分离, 从而导致模板应用的失败。分散相液珠的移动能力取决于液珠大小、两相密度差、重力场, 以及体系粘度等诸多因素, 具体关系参见方程1、2^[43]。在方程1中, v 代表液珠移动速度, D 代表液珠直径, $\Delta\rho$ 为两相密度差, g 为重力加速度, η 为连续相粘度。方程2中A和B均为与物质本性有关的常数, T 为绝对温度。

$$v = \frac{D^2 \Delta \rho g}{18 \eta} \quad (1)$$

$$\eta = Ae^{\frac{B}{T}} \quad (2)$$

很显然, 在基于小分子胶凝剂的凝胶乳液中, 连续相的粘度因胶凝而趋于无穷大, 因此, 分散相液珠几乎

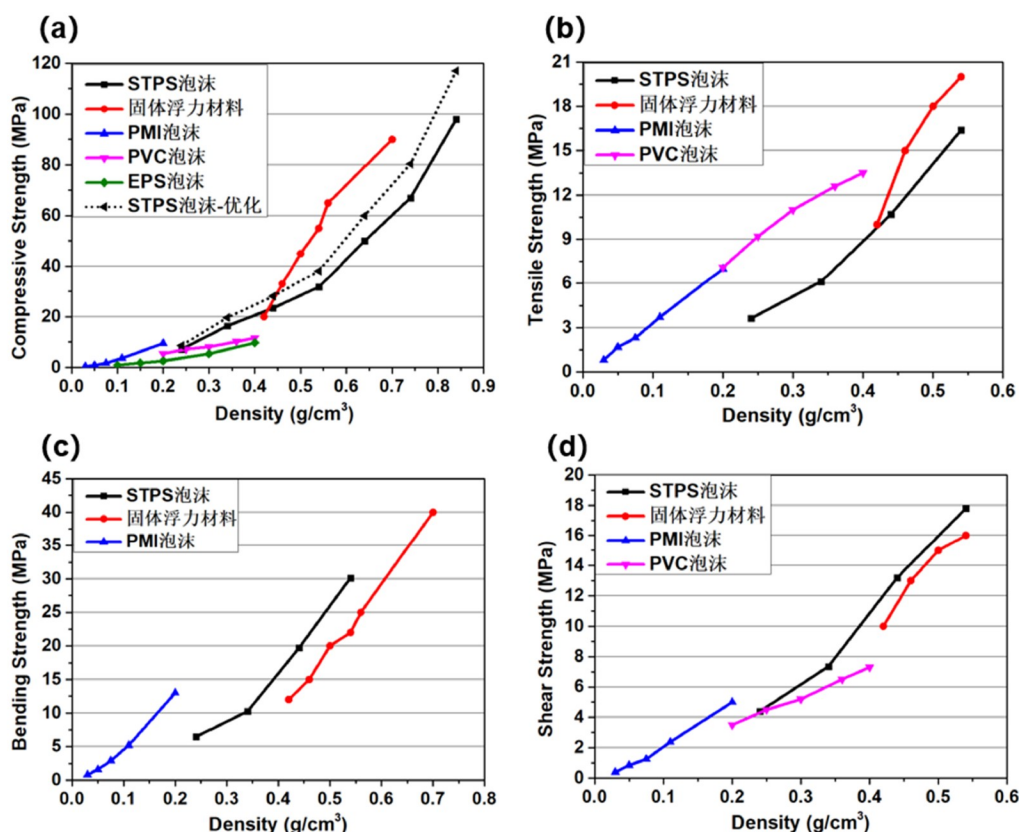


图3 (网络版彩图)STPS材料与典型市售高端高分子泡沫材料压缩强度(a)、拉伸强度(b)、弯曲强度(c)、剪切强度(d)的密度依赖性对比

Figure 3 (Color online) Comparisons of the density-dependent compressive strength (a), tensile strength (b), bending strength (c), and shear strength (d) of the STPS foams as created in the author's laboratory with those of representative known high-performance polymer foams.

完全被固定, 宏观相分离难以发生, 分散相体积分数因之也可以大范围调整, 由此就使得经由聚合可以得到不同密度的高分子泡沫材料. 更为重要的是, 在本质上以小分子胶凝剂稳定的凝胶属于超分子凝胶. 该类凝胶是典型的刺激响应性凝胶, 温度、剪切力等的作用均可大幅度改变体系的粘度, 甚至相态, 由此可以实现马兰格尼效应促进的闭孔化与奥斯特瓦尔德熟化促进的开孔化平衡调控, 从而得到具有不同内相孔结构特点的交联聚苯乙烯高分子泡沫材料. 借助这一思想, 作者团队不仅制备了不同密度、不同强度的STPS泡沫材料, 而且还开发了一系列疏水拒油(水接触角 160° , 8级拒油)、透气率可调($0\sim 350\text{ mL/min/cm}^2@2.5\text{ kPa}$, $0\sim 1000\text{ mL/min/cm}^2@7.0\text{ kPa}$, 厚度: 0.3 mm)、力学性能优异的选择性透过膜材料(图5), 实现了在药物缓释和传感器防护等方面的应用.

与市售高性能PTFE(聚四氟乙烯)防水透气膜(烧结PTFE膜和膨体PTFE膜)相比较, 作者团队开发的选

择性透过膜材料具有两个突出优势: 一是工艺创新. 烧结PTFE膜经由均匀细小PTFE树脂颗粒的高温加压成型而获得, 最后经切削获得膜材料, 相关工艺条件苛刻, 原料品质要求高, 导致价格居高不下; 膨体PTFE膜通过将PTFE树脂与助剂混合, 高温预成型挤出, 双向拉伸和高温烧结等工艺获得膜材料, 生产过程中的拉伸倍率、拉伸速率及温度控制等对孔结构及膜厚度都有严重的影响. 与之不同, STPS防水透气膜制备条件温和, 原料立足常规化学品, 成本低. 二是产品性能突出. PTFE防水透气膜为软质膜、易刺破, 保形能力差, 导致使用困难, 且性能易受外部环境的温度和压力变化影响. STPS膜则可由组分改变, 实现从硬质到硬韧, 再到柔韧膜的连续调控, 膜力学性能、透气性能均可大范围改变, 而且环境温度、压力改变均不会显著影响膜透气性能. 产业界考核试验表明, 此类新型防水透气膜综合性能优异, 有望在诸多领域获得应用.

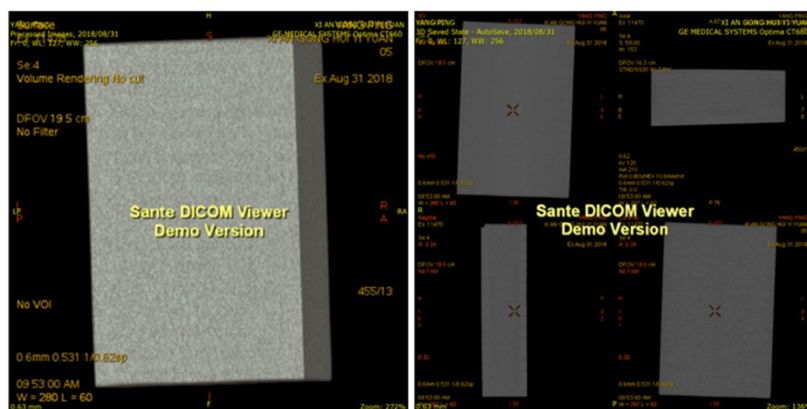


图 4 (网络版彩图)典型STPS泡沫材料的CT图像

Figure 4 (Color online) The CT pictures of representative STPS foams.

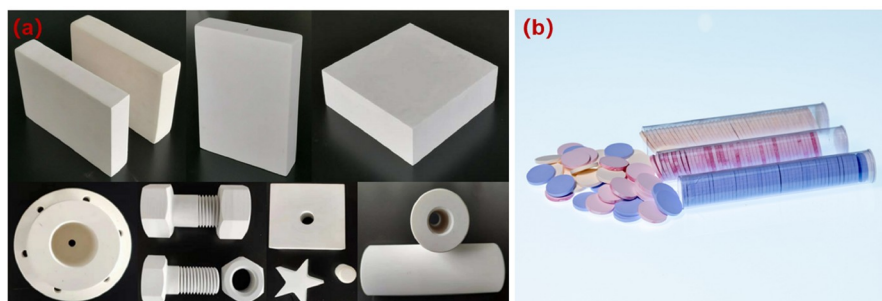


图 5 (网络版彩图)代表性STPS泡沫加工件(a)和选择性透过膜材料(b)照片

Figure 5 (Color online) Images of some representative STPS foams (a) and selective permeable STPS membranes (b).

3 总结与展望

总之, 无论是从力学性能, 还是从热性能、溶剂耐受性能看, 软模板基交联聚苯乙烯泡沫(STPS泡沫)已经成为高端高分子泡沫材料家族一个新的成员。此外, 与传统化学发泡、物理发泡以及空心微珠填充不同, 凝胶乳液软模板法可以赋予材料更加多样的结构, 更宽的密度可调范围, 甚至有机-有机、有机-无机复合机遇。正如Hanabusa教授所言^[19], 作者团队研制的高强度STPS泡沫材料及其凝胶乳液软模板制备策略将在未来获得越来越广泛的应用。不过, 需要指出的是, 新发展的STPS泡沫虽然具有诸多优势, 但拉伸强度需

要优化, 大密度材料干燥困难等问题依然存在, 材料的其它功能应用研究也刚刚开始, 这些都需要在未来工作中予以重视。此外, 高强度STPS泡沫的成功制备表明基于连续相胶凝策略的凝胶乳液软模板法有望发展成为一种新的轻质高强高分子泡沫材料制备技术, 因此, 在未来工作中, 要加强这一技术在其它可聚合单体体系的应用研究, 以期发展新的性能更加优异的高分子泡沫材料, 不断满足经济社会发展对材料品种和性能的新要求。此外, 基于高强度STPS泡沫的功能化膜材料的放大制备和工业应用研究也需要进一步增强, 由此建立由国人原创, 不含氟原子的环境友好型高性能膜材料新家族。

参考文献

- Hasanzadeh R, Azdast T, Lee PC, Park CB. *Therm Sci Eng Prog*, 2023, 41: 101808
- Li L, Xu DW, Bai SB, Chen N, Wang Q. *J Polym Sci*, 2023: 1–15
- Williams MK, Weiser ES, Fesmire JE, Grimsley BW, Smith TM, Brenner JR, Nelson GL. *Polym Advan Technol*, 2005, 16: 167–174
- Reglero Ruiz JA, Vincent M, Agassant JF, Sadik T, Pillon C, Carrot C. *Polym Eng Sci*, 2015, 55: 2018–2029
- Compacfoam GmbH company. <https://www.compacfoam.com/>
- Lissant KJ, Peace BW, Wu SH, Mayhan KKG. *J Colloid Interf Sci*, 1974, 47: 416–423
- Zhang T, Sanguramath RA, Israel S, Silverstein MS. *Macromolecules*, 2019, 52: 5445–5479
- Mravljak R, Bizjak O, Podlogar M, Podgornik A. *Polym Test*, 2021, 93: 106590
- Foudazi R. *React Funct Polym*, 2021, 164: 104917
- Barby D, Haq Z. European Patent EP0060138A1, 1982
- Cameron NR, Sherrington DC. *Adv Polym Sci*, 1996, 126: 163–214
- Cameron NR. *Polymer*, 2005, 46: 1439–1449
- Cameron NR, Sherrington DC. *J Mater Chem*, 1997, 7: 2209–2212
- Barbetta A, Cameron NR. *Macromolecules*, 2004, 37: 3188–3201
- Cameron NR, Sherrington DC, Ando I, Kurosu H. *J Mater Chem*, 1996, 6: 719–726
- Zhang N, Zhong ST, Zhou X, Jiang W, Wang TH, Fu JJ. *Chem Eng J*, 2016, 298: 117–124
- Li TT, Liu HR, Zeng L, Yang S, Li ZC, Zhang JD, Zhou XT. *J Mater Chem*, 2011, 21: 12865–12872
- Tu SH, Zhu CX, Zhang LY, Wang HT, Du QG. *Langmuir*, 2016, 32: 13159–13166
- Hori K, Sano M, Suzuki M, Hanabusa K. *Polym Int*, 2018, 67: 909–916
- Wiese S, Spiess AC, Richtering W. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 576–579
- Silverstein MS. *Prog Polym Sci*, 2014, 39: 199–234
- Zhou MC, Foudazi R. *Langmuir*, 2021, 37: 7907–7918
- Dikella DGNV, Dalton E, Horvath J, Ayres N. *Polymer*, 2024, 301: 127030
- Castaldo R, Berezovska I, Silverstein MS, Gentile G. *ACS Appl Polym Mater*, 2023, 5: 6920–6931
- Sun GQ, Li ZF, Ngai T. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 2163–2166
- Hamann M, Quell A, Koch L, Stubenrauch C. *Mater Today Commun*, 2021, 26: 102087
- Liu Q, Liu TH, Fang Y. *Langmuir*, 2020, 36: 2155–2169
- Shang CD, Wang G, Liu K, Jiang QW, Liu FY, Chou PT, Fang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 8579–8585
- Huang RR, Liu TH, Peng HN, Liu J, Liu XG, Ding LP, Fang Y. *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 6960–6991

- 30 Gao S, Wang SS, Ma J, Wu Y, Fu XW, Marella RK, Liu KQ, Fang Y. *Langmuir*, 2016, 32: 12805–12813
- 31 Liu KQ, Gao S, Zheng Z, Deng XL, Mukherjee S, Wang SS, Xu H, Wang JQ, Liu JF, Zhai TY, Fang Y. *Adv Mater*, 2019, 31: 1808254
- 32 Shen CW, Han P, Zheng Z, Jiang WH, Gao S, Hua CX, Chen CL, Xia F, Zhai TY, Liu KQ, Fang Y. *Adv Sci*, 2022, 9: 2203662
- 33 Peng JX, Xia HY, Liu KQ, Gao D, Yang MN, Yan N, Fang Y. *J Colloid Interf Sci*, 2009, 336: 780–785
- 34 Liu KQ, He PL, Fang Y. *Sci China Chem*, 2011, 54: 575–586
- 35 Cai XQ, Liu KQ, Yan JL, Zhang HL, Hou XY, Liu Z, Fang Y. *Soft Matter*, 2012, 8: 3756–3761
- 36 Xu ZY, Peng JX, Yan N, Yu H, Zhang SS, Liu KQ, Fang Y. *Soft Matter*, 2013, 9: 1091–1099
- 37 Walstra P. *Chem Eng Sci*, 1993, 48: 333–349
- 38 Koroleva MY, Yurtov EV. *Russ Chem Rev*, 2021, 90: 293–323
- 39 Liu JF, Wang P, He YN, Liu KQ, Miao R, Fang Y. *Macromolecules*, 2019, 52: 2456–2463
- 40 Jing P, Fang XH, Yan JL, Guo J, Fang Y. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 10135–10141
- 41 Miao Q, Chen XL, Liu LL, Peng JX, Fang Y. *Langmuir*, 2014, 30: 13680–13688
- 42 Liu JF, Yang H, Liu KQ, Miao R, Fang Y. *ChemSusChem*, 2020, 13: 749–755
- 43 Davis RH, Acrivos A. *Annu Rev Fluid Mech*, 1985, 17: 91–118

Soft template-based preparation of light-weight and high-strength cross-linked polystyrene foams—from monoliths to selective permeable membranes

Pei Wang, Yinan He, Yanyan Luo, Junxia Peng, Yu Fang*

Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119

*Corresponding author, E-mail: yfang@snnu.edu.cn

Abstract: Light-weight, high-strength polymer foams have outstanding properties such as sound insulation, thermal insulation, energy saving, cushioning, shock absorption, and have found broad applications in high-end manufacturing. However, the limited varieties and high technical barriers in preparation severely restrict their practical applications. This feature article focused on the introduction of the characteristics and preparation process of a novel kind of light-weight, high-strength cross-linked polystyrene foams, as well as the implementation strategy from high-load bearing monoliths to high-performance membranes, where the porous materials are named as Soft Template-based Polystyrene Foams (STPS). Comparisons of the STPS membranes with the developed and commercially available high-performance expanded/sintered polytetrafluoroethylene (PTFE) membranes were made. In addition, perspectives on the future development of the STPS materials and the related preparation techniques were provided.

Keywords: polymer foams, gel emulsion, soft template-based cross-linked polystyrene foams (STPS foams), selective permeable membranes

doi: [10.1360/SSC-2024-0171](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0171)