

有机硅泡沫材料的制备及性能研究进展

张贤珍^{1,2}, 姜其斌², 颜渊巍^{2*}, 陈琪²

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007; 2. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要:有机硅泡沫材料因独特的无机-有机杂化结构使其具有良好的阻燃性能、耐高低温性能、化学稳定性, 又因含有大量泡孔结构而具有缓冲减震、质量小、隔音隔热、吸声等优良特性, 被广泛应用于生物医学、航天航空、电子设备等领域。有机硅泡沫材料的制备方法有化学发泡法(内发泡法和外加发泡剂法)、物理发泡法(3D打印法、溶析成孔法和惰性气体法)、模具法、辐射交联法、混合发泡法等多种方法。随着对有机硅泡沫材料研究的不断深入, 绿色化、功能化和低成本将是其未来研究的重要方向。

关键词:有机硅泡沫材料; 制备方法; 阻燃性能; 减震性能; 声学性能; 耐热性能; 电性能; 研究进展

中图分类号: TQ333.93; TQ336.4⁺6

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)01-0073-07

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.01.0073



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

有机硅材料是以Si—O键重复单元为主链, 硅原子上直接连接有机侧基的聚合物, 其分子通式为 $[R_nSiO_{4-n/2}]_m$ (R为有机基团), 因此其兼具无机材料以及有机材料的特性, 如突出的憎水防潮性、良好的耐高低温性、优异的电绝缘性和化学稳定性等^[1-3]。泡沫材料由于独特的性质, 如缓冲性能优良、质量小、浮力大、隔热隔音性能良好和成本低等特点, 在减震、保温、吸声等方面有着非常广泛的应用。

有机硅泡沫材料又称为聚有机硅氧烷泡沫材料, 集有机硅材料与泡沫材料的特性于一体^[4-6], 被普遍应用于生物医学、航天航空、电子设备等领域, 但由于成本较高使得其应用范围受到一定的限制。制备性能优异且成本较低的有机硅泡沫材料成为科研人员广泛关注的课题。

1 有机硅泡沫材料的制备方法

有机硅泡沫材料发泡形式有化学发泡和物理发泡两种。

1.1 化学发泡法

化学发泡法是通过材料间的化学反应或发泡

剂分解释放气体达到发泡目的的方法, 同时伴随着材料之间的交联反应, 其中发泡剂是一种能够使材料形成海绵状或微孔结构的物质^[7], 在制备有机硅泡沫材料时应用非常广泛。

制备有机硅泡沫材料的化学发泡法分为内发泡法(如脱氢缩合反应和Piers-Rubinsztajn反应)和外加发泡剂法。

1.1.1 内发泡法

内发泡法是通过材料组分之间的化学反应释放气体(氢气或烷烃气体)以达到发泡目的的方法, 发生的化学反应包括交联反应和发泡反应。如脱氢缩合反应是将含有Si—H键的含氢硅油与含有Si—OH键的羟基硅油反应生成的氢气用于发泡, 并同时与含有Si—CH=CH₂基的乙烯基硅油发生交联反应, 最终形成一种带孔状结构的发泡弹性体材料。E. Piperopoulos等^[8]以聚二甲基硅氧烷和含氢硅油为基料, 加入填料碳纳米管, 以锡为催化剂, 以化学反应释放的氢气为发泡剂制备出可重复使用的硅氧烷泡沫材料, 其中添加的碳纳米管使得材料的力学性能有所增强。卜斌等^[9]以 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷及乙烯基硅油和含氢硅油等为基料, 并向其中加入适当的填料, 利用脱氢缩合反应制备出一种泡孔结构均匀的闭孔型硅橡胶泡棉材料。

此外还可以通过Piers-Rubinsztajn反应制备

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB1200902-02)

作者简介: 张贤珍(1994—), 女, 安徽淮北人, 湖南工业大学在读硕士研究生, 主要从事有机硅泡沫材料的研究。

*通信联系人(yyw8816@vip.qq.com)

有机硅泡沫材料。Piers-Rubinsztajn反应是以材料之间化学反应释放的烷烃气体作为发泡剂来制备有机硅泡沫材料。J. B. Grande等^[10]使用催化剂三(五氟苯基)硼 $[B(C_6F_5)_3]$,通过氨基封端聚二甲基硅氧烷与交联剂烷氧基硅烷间的化学反应释放的烷烃气体进行发泡,制备出密度及泡孔结构均不同的有机硅泡沫材料。

1.1.2 外加发泡剂法

外加发泡剂法是通过向聚合物中加入发泡剂并加热使其分解释放气体的发泡方法,常见的发泡剂有N,N-二亚硝基五亚甲基四胺(发泡剂H)、偶氮二甲酰胺(发泡剂AC)、碳酸氢钠等。丁国芳等^[11]以硅橡胶为基料,通过向其中添加发泡剂H制备出硅泡沫材料,研究发现当使用相同质量的气发泡剂H与发泡助剂尿素配合时,两者在发泡过程中具有良好的匹配性。李卫卫等^[12]通过向甲基乙基硅橡胶和气相法白炭黑混合物中加入羟基硅油、发泡剂AC、发泡助剂尿素,制备出发泡硅橡胶。

外加发泡剂法要合理地控制发泡速率及交联速率,若发泡速率过快,在材料尚未充分交联时气体会溢出,使制得材料的泡孔坍塌;若交联速率过快,则产生的气体不足以使材料充分发泡。合理调控发泡速率和交联速率是制备有机硅泡沫材料的关键。

1.2 物理发泡法

物理发泡法是有机硅泡沫材料的另一种制备方法,其中包括3D打印法、溶析成孔法、惰性气体法等。

1.2.1 3D打印法

3D打印是一种新兴的数字化制造技术,它将制造技术与信息数据技术融合在一起,被媒体称为是“工业革命重大意义的制造技术”^[13]。有机硅泡沫材料领域也开始尝试这种技术,A. S. Wu等^[14]利用3D打印技术制造出逐层有序的多孔结构,并利用此种方法制备出具有形状记忆功能的有机硅泡沫材料。吴宇涵等^[15]采用自制氧化锌晶须增强的硅橡胶墨水,通过3D打印技术打印出规整、压缩力学性能可控、开孔且具有均匀泡孔结构的有机硅泡沫材料,并且实现了材料交联和发泡

过程的分离。

1.2.2 溶析成孔法

溶析成孔法是将可溶性固体颗粒(如硝酸钠、氯化钠、方糖等)或可膨胀微球等成孔剂添加到基料中,通过使用溶剂去除可溶性固体颗粒或者加热增大可膨胀微球使基体发泡,以此制备有机硅泡沫材料的方法^[16]。郑丽等^[17]以凡士林为成孔剂,采用干法相分离工艺成功制备出添加纳米银抑菌剂的微孔硅橡胶材料。张强等^[18]采用溶析成孔法,以氯化钠为成孔剂制备出液体硅橡胶微孔材料。王少华等^[19]通过硅氧烷单体在碱性条件下水解-聚合反应,制备出可通过乙醇洗涤除去的单分散乳液模板,依据此模板制备出有机硅微球。

可膨胀微球是一种通过高分子聚合物(如丙烯酸树脂、聚碳酸酯等)外壳包裹低沸点液体或者惰性气体形成的物质。在加热的条件下,可膨胀微球外壳首先受热逐渐软化,然后内部的低沸点液体或者惰性气体气化释放,使得可膨胀微球膨胀增大^[20]。J. Gao等^[21]通过压缩成型的方法向基料中填充不同用量和不同粒径的中空微球而制备出硅橡胶泡沫材料,研究发现当中空微球添加量和粒径增大时,硅橡胶泡沫材料的热导率、密度、硬度、拉伸强度均增大。黄远红等^[22]将中空微球填充到室温硫化的有机硅橡胶中,通过调节硅橡胶与中空微球的质量配比制备出泡孔结构完整、均匀的有机硅复合泡沫材料,制备流程如图1所示。X. Zhao等^[23]使用可膨胀微球作为发泡剂,成功制备了具有良好保护性能的新型硬化凝胶/聚甲基乙基硅氧烷混合泡沫材料。

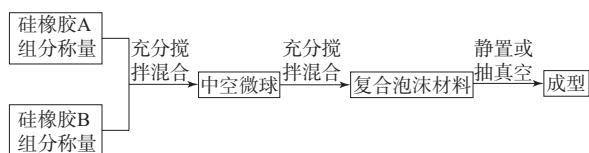


图1 有机硅复合泡沫材料制备流程示意

1.2.3 惰性气体法

惰性气体法是将惰性气体(如氦、氩、二氧化碳等)通过加压或搅拌的方式加入待发泡的材料中混合均匀,然后对其进行降压或加热处理,使惰性气体膨胀或将气体除去,最终产生泡孔的方法。L. Song等^[24]以甲基乙基硅橡胶、羟基硅油、

过氧化二异丙苯、气相法白炭黑为原材料制备出硅橡胶混合物,对其进行处理后浸泡于超临界二氧化碳中,最后固化加热制备出硅橡胶泡沫材料,在此过程中可以通过调节压力和温度来改变泡孔结构。白建伟等^[25]以甲基乙烯基硅橡胶、含氢硅油等为基料、以超临界二氧化碳为发泡剂,加入碳纳米管及导电炭黑制备复合泡沫材料,制备时将发泡剂填充于基料中,待其饱和一定时间后利用快速卸压法将其释放,以此方法制备出的复合泡沫材料具有优良的导电性能。黎展宏^[16]以甲基乙烯基硅橡胶、羟基硅油、过氧化二异丙苯、二氧化碳气体和气相法白炭黑为原材料,经过混炼胶的制备、预硫化压片以及胶料发泡、硫化、加热处理等过程制得硅橡胶泡沫材料。

与上述方法有所不同,T. Metivier等^[26]通过动态交联方法使甲基乙烯基二甲基硅氧烷弹性体与氟硅氧烷弹性体相容,并利用二氧化碳对该混合物进行发泡而制备出泡沫材料,此种方法与采用超临界二氧化碳制备的有机硅泡沫材料具有相同的性能。T. Liu等^[27]采用超临界二氧化碳制备了微孔硅橡胶/二氧化硅/多面体低聚倍半硅氧烷泡沫塑料,通过对泡沫细胞形态进行分析,提出了一种新的模型来解释硅橡胶泡沫的细胞形成过程,模型中,硅橡胶泡沫的细胞固结是在细胞减小过程中完成,因为二氧化碳在热塑性基体的细胞固结过程中迅速逸出。

1.3 其他方法

除化学发泡法和物理发泡法之外仍具有其他的方法制备有机硅泡沫材料,如模具法、辐射交联法、聚乙二醇原位接枝法、混合发泡法、乳液法等。邵雯等^[28]采用模具法,以110-2甲基乙烯基硅橡胶为基料,将在开炼机上制得的混炼胶装入垫有脱模材料且预热的模具中,经硫化、冷却脱模后处理,即制得所需硅橡胶泡沫材料。研究显示通过使用模压成型的方式制备出的硅橡胶泡沫材料表面规整,且泡孔结构致密均匀。与传统发泡材料制备过程中交联和发泡同时进行有所不同,P. Liu等^[29]用发泡剂AC在热空气中分解释放气体对材料进行发泡,并采用电子束辐照交联的方法制备出硅橡胶泡沫材料,此方法使得交联与

发泡过程相互分离,再次对泡沫材料进行辐照可以稳定泡沫结构,提高了泡沫材料的力学性能。史平安等^[30]通过化学发泡法与溶析成孔法相结合的方法(即混合发泡法)制备出泡孔结构为球形的有机硅泡沫材料,与溶析成孔法制备的有机硅泡沫材料进行对比发现,后者的压缩性能相对较好。

2 有机硅泡沫材料的性能

2.1 阻燃性能

相比于传统的高分子材料,有机硅泡沫材料具有特殊的有机-无机杂化结构,其无机硅氧烷主链为不可燃成分,赋予了有机硅泡沫材料良好的阻燃特性,但有机侧链为可燃成分,并且有机硅泡沫材料富含大量的泡孔结构,与空气的接触面积较大,因此仅仅靠无机硅氧烷主链不可燃成分来达到阻燃的目的已经不能满足使用要求。

严玉等^[31]以107硅橡胶、端乙烯基硅油、含氢硅油为基料,以铂为催化剂,加入氢氧化铝、多元醇、石英砂制备出硅橡胶泡沫材料,研究发现当氢氧化铝的用量为15份时,有机硅泡沫材料的阻燃效果最好。李洋等^[32]以甲基乙烯基硅橡胶为基料,以氧化石墨烯为阻燃剂和增强剂制备出有机硅复合泡沫材料,研究发现随着氧化石墨烯用量的增大,材料的极限氧指数不断增大;当氧化石墨烯用量达到5份时,与纯甲基乙烯基硅橡胶相比,复合泡沫材料的极限氧指数增大4.2%,并且其在燃烧过程中未发生发烟和熔滴现象。刘思阳等^[33]通过脱氢缩合法,以甲基乙烯基硅橡胶、含氢硅油为基料,以铂配合物为催化剂,并向其中加入成瓷填料玻纤粉,制备出高温条件下可陶瓷化的防火发泡硅橡胶。J. Deng等^[34]通过室温下脱氢缩合反应,以铂化合物、超细氢氧化铝、超细碳酸钙的协同配合成功制备出阻燃性能优良的有机硅泡沫材料,研究发现仅添加质量分数为0.006的铂化合物,有机硅泡沫材料的极限氧指数为29.6%,最大烟雾密度为6.5%;在添加了超细氢氧化铝和超细碳酸钙后,材料的极限氧指数增大至35.2%,最大烟雾密度降低45.0%,并表现出最佳的烟雾抑制性能、阻燃性能、力学性能和热稳定

性能。

除了向基料中添加阻燃材料之外,还可以在泡沫材料表面涂覆涂层以达到阻燃的目的。S. B. Deng等^[35]通过层层自组装方法在聚硅氧烷泡沫材料表面成功制备出了壳聚糖/多磷酸铵以及壳聚糖/蒙脱土纳米涂层,该涂层在不影响材料加工和泡孔结构的基础上赋予材料良好的阻燃性能和抑制烟雾性能,研究显示,当涂覆7层壳聚糖/多磷酸铵时,材料的极限氧指数增大3.6%,同时最大放热速率及总排烟量分别减小27.6%和42.0%;涂覆7层壳聚糖/蒙脱土时,材料的总排烟量减小12.0%。

2.2 减震性能

有机硅泡沫材料因具有多孔结构使其在减震方面有着广泛的应用。X. Liao等^[36]以端乙烯基聚甲基乙烯基硅氧烷和羟基硅油为基料,以超临界二氧化碳为发泡剂,通过添加沉淀法白炭黑制备出有机硅泡沫材料,研究了二氧化硅含量、饱和温度及压力对有机硅泡沫材料粘弹性能的影响,同时揭示泡孔结构与粘弹性能之间的关系,为后续制备减震性能优良的有机硅泡沫材料打下基础。沙艳松等^[37]采用溶析成孔法制备出具有不同交联网络的开孔硅橡胶泡沫材料,研究显示当过氧化苯甲酰用量不断增大时,材料的应力-应变曲线平台区先升高随后稍有降低;在应变为40%的条件下,当氧化苯甲酰用量为3.5份时,材料的缓冲减震性能最优。

相对于传统发泡技术具有泡孔结构不可控等缺陷,3D打印技术可以实现对泡孔结构的调控,从而更有利于提高有机硅泡沫材料的减震性能。吴宇涵等^[15]通过3D打印技术制备出氧化锌晶须增强的有机硅泡沫材料,研究发现影响有机硅泡沫材料力学强度的主要因素包括氧化锌晶须用量和打印结构(打印间距和打印层数):氧化锌晶须质量分数为1%时,材料的弹性模量和屈服应力最高,同时应力松弛率最低;打印间距为0.8 mm、打印层数为14时,硅泡沫材料的力学性能最佳,材料的缓冲减震性能突出。朱晓伟^[38]利用3D打印技术制备出泡孔结构规整的多孔硅橡胶材料,通过调控打印结构分析了弹性屈服应力、平台段区域长度、弹性

模量等力学性能的影响因素,制备的多孔硅橡胶材料在减震方面有着广阔的应用前景。

2.3 声学性能

随着社会的进步,各类机械已经渗透各行各业,随之而来的噪声污染不仅影响周围的环境,更干扰了人们的生活。有机硅泡沫材料因具有大量的泡孔结构,具有优良的隔音性能。但目前对有机硅泡沫材料声学性能的研究仍较少。

A. Kumar等^[39]以单组分室温硫化硅橡胶和孔隙发生器(水和矿物油混合物)为原材料,采用介质内相乳液模板技术,通过优化混合条件制备了一种全面、可伸缩的大孔吸声硅橡胶材料。研究发现,大孔吸声硅橡胶材料的表层[如图2(a)所示]可以保护其不受环境污染;通过扫描电子显微镜和光学显微镜对材料的微观结构进行研究,发现材料表层具有3个不同区域[如图2(b)所示]的独特结构,结合声学特性(吸声系数、传输损耗、插入损耗)证明了大孔硅橡胶材料在降噪方面的有效性,并由此发现泡孔结构(开孔或闭孔)、泡孔尺寸、孔隙率对材料的声学性能至关重要。

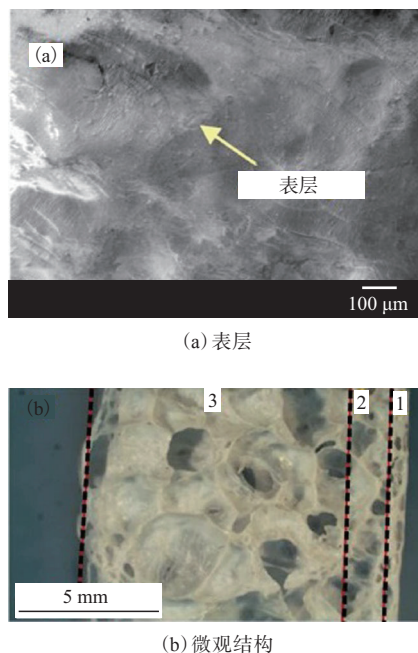


图2 大孔硅橡胶材料表层及微观结构

A. Abbad等^[40]探讨了采用双组分硅树脂制备泡沫塑料的工艺、微观结构与声学性能之间的关系,研究发现组分比例以及固化温度等参数对材

料的吸声性能均有影响。

2.4 耐热性能

由于主链Si—O键键能高(高达 $450\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),有机硅泡沫材料表现出远高于其他有机泡沫材料的热稳定性,使其具有良好的耐寒和耐热性能,长期使用温度范围达 $-90\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$,并可在 $315\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下持续使用,甚至可在 $2\ 760\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下短期使用^[41]。

宋昌清^[42]通过化学发泡法制备出发泡硅橡胶,通过向基料中添加不同种类耐热填料、导热填料以及自制合金组分羟基封端聚甲基硅氧烷等,研究发泡硅橡胶的耐热性能,研究发现尽管耐热填料的加入在一定程度上提高了材料的耐热性能,但部分填料如合金组分会影响其发泡效果,同时加入耐热填料氧化铁也会对材料的力学性能产生一定影响。C. Zhang等^[43]以乙烯基硅油、含氢硅油、羟基硅油为基料,以铂为催化剂,通过脱氢缩合反应制备出羟基改性蒙脱土和乙烯基改性蒙脱土增强的聚有机硅氧烷纳米复合泡沫材料,通过对两种材料热性能的对比发现,乙烯基改性蒙脱土增强的有机硅泡沫材料具有更规整的泡孔结构和隔热性能。C. Zhang等^[44]通过控制端羟基聚二甲基硅氧烷的链长提高聚硅氧烷泡沫塑料的隔热性能和稳定性能,结果表明端羟基聚二甲基硅氧烷的链长变化可使泡孔的平均尺寸从 $932\text{ }\mu\text{m}$ 减小到 $220\text{ }\mu\text{m}$,泡孔密度从每立方厘米 4.92×10^6 个增大到每立方厘米 1.64×10^8 个,而泡孔尺寸的减小和泡孔密度的增大被认为是热导率降低的主要影响因素。

2.5 电性能

为了满足越来越广泛的使用需求,研究人员通过向有机硅泡沫材料中添加导电填料,通过填料形成导电网络使得有机硅泡沫材料具备一定的导电性能。

白建伟等^[25]以甲基乙烯基硅橡胶、含氢硅油等为基料,以超临界二氧化碳为发泡剂,添加碳纳米管以及导电炭黑制备出一种具有良好导电性能的有机硅复合泡沫材料,研究发现填料用量、二氧化碳饱和温度、二氧化碳饱和压力、泡孔结构均对材料的导电性能有一定影响。当泡孔均匀、孔径较小、泡孔密度较大时,有机硅复合泡沫材料的电阻率较低。

贾亚兰等^[45]以甲基乙烯基硅橡胶、含氢硅油等为基料,超临界二氧化碳为发泡剂制备出微孔多壁碳纳米管/硅橡胶泡沫材料,研究发现当微孔多壁碳纳米管用量为4份时,微孔多壁碳纳米管/硅橡胶材料发泡前后的介电常数降低了49,介电损耗降低了51,微孔多壁碳纳米管在材料中形成了更加完善的导电网络。

3 结语

有机硅泡沫材料因其优异的阻燃性能、减震性能、声学性能、耐热性能、电性能、化学稳定性以及质量小等优点被广泛应用于生物医学、航空航天、电子设备、建筑等领域。其制备方法有化学发泡法(内发泡法和外加发泡剂法)、物理发泡法(3D打印法、溶析成孔法和惰性气体法等)、模具法、辐射交联法、混合发泡法等多种方法。

我国对有机硅泡沫材料的研究起步较晚,虽然已经取得了一定的进步,但随着有机硅泡沫材料应用范围地不断扩大,对其研究仍将是一个巨大的挑战。随着对有机硅泡沫材料研究的不断深入,绿色化、功能化和低成本将是其未来研究的重要方向。

参考文献:

- [1] 来国桥. 有机硅产品合成工艺及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2010:312-314.
- [2] 王广克,吕运强,聂京凯,等. 镀覆工艺对镀镍铝粉/硅橡胶复合材料电磁屏蔽性能的影响[J]. 橡胶工业, 2019, 66(10): 750-753.
- [3] 张素文,邱秀菊,孟建文,等. 医用硅橡胶导管的表面改性及其亲水性和抗菌性研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(8): 611-614.
- [4] 周宁琳. 有机硅聚合物导论剂[M]. 北京:科学出版社, 2000:227-236.
- [5] 王天强,闫宁,周静,等. 硅橡胶泡沫材料的研究进展[J]. 橡胶工业, 2017, 64(5): 315-319.
- [6] 赵敏. 一种可瓷化阻燃硅橡胶泡沫材料及其制备方法[J]. 橡胶工业, 2018, 65(12): 1401.
- [7] 山西省化工研究所. 塑料橡胶加工助剂[M]. 第2版. 北京:化学工业出版社, 2002:605-662.
- [8] Piperopoulos E, Calabrese L, Mastronardo E, et al. Synthesis of Reusable Silicone Foam Containing Carbon Nanotubes for Oil Spill Remediation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(14): 46067.
- [9] 卜斌,万炜涛,陈田安. 硅橡胶泡棉材料的制备[J]. 有机硅材料, 2019, 33(2): 110-114.

- [10] Grande J B, Fawcett A S, McLaughlin A J, et al. Anhydrous Formation of Foamed Silicone Elastomers Using the Piers-Rubinsztajn Reaction[J]. *Polymer*, 2012, 53 (15): 3135-3142.
- [11] 丁国芳, 曹君, 张长生, 等. 发泡剂粒径对硅橡胶泡沫材料性能的影响研究[J]. *化工新型材料*, 2012, 40 (11): 120-122.
- [12] 李卫卫, 安秋凤. 发泡硅橡胶的制备及应用性能研究[J]. *中国胶粘剂*, 2018, 27 (10): 47-51.
- [13] 张萌. 3D打印的发展战略及对策研究[J]. *现代信息科技*, 2019 (9): 1-2.
- [14] Wu A S, Small IV W, Bryson T M, et al. 3D Printed Silicones with Shape Memory[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7 (1): 4664.
- [15] 吴宇涵, 杨建, 朱晓伟, 等. 3D打印制备氧化锌晶须增强有机硅泡沫[J]. *有机硅材料*, 2018, 32 (3): 161-166.
- [16] 黎展宏. 超临界二氧化碳制备微孔白炭黑/硅橡胶泡沫材料的研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2017.
- [17] 郑丽, 刘波, 徐瑞, 等. 干法相分离制备含银抗菌微孔硅橡胶膜[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31 (6): 133-137.
- [18] 张强, 邓建国, 纪兰香, 等. 液体硅橡胶微孔材料的制备及性能研究[J]. *有机硅材料*, 2008, 21 (5): 277-280.
- [19] 王少华, 张淑芬. 软模板法制备单分散中空有机硅微球[J]. *精细化工*, 2019, 36 (10): 2046-2051.
- [20] 夏乔琦, 李扬, 曹承飞, 等. 硅橡胶泡沫复合材料的制备、性能与应用[J]. *中国材料进展*, 2018, 37 (3): 168-177.
- [21] Gao J, Wang J, Xu H, et al. Preparation and Properties of Hollow Glass Bead Filled Silicone Rubber Foams with Low Thermal Conductivity[J]. *Materials and Design*, 2013, 46: 491-496.
- [22] 黄远红, 薛江, 赵一桐, 等. 有机硅复合泡沫材料制备及微观结构研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45 (6): 153-154, 157.
- [23] Zhao X, Zhang J. A Novel Composite Silicone Foam with Enhanced Safeguarding Performance and Self-healing Property[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 138 (5): 114-121.
- [24] Song L, Lu A, Feng P, et al. Preparation of Silicone Rubber Foam Using Supercritical Carbon Dioxide[J]. *Materials Letters*, 2014, 121: 126-128.
- [25] 白建伟, 廖霞, 李光宪. 用超临界二氧化碳技术制备硅橡胶/碳纳米管/炭黑复合导电泡沫材料[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33 (7): 155-160.
- [26] Metivier T, Cassagnau P. Foaming Behavior of Silicone/Fluorosilicone Blends[J]. *Polymer*, 2018, 146: 21-30.
- [27] Liu T, Lei Y, Zhang F, et al. Microcellular Crosslinked Silicone Rubber Foams: Influence of Nucleation Agent (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) on the Rheological, Vulcanizing, Cell Morphological Properties[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2018, 57 (16): 1623-1633.
- [28] 邵雯, 庞青涛, 鲁杰, 等. 硅橡胶发泡材料制备工艺对其性能的影响规律探究[J]. *化工时刊*, 2018 (5): 11-15.
- [29] Liu P, Liu D, Zou H, et al. Structure and Properties of Closed-cell Foam Prepared from Irradiation Crosslinked Silicone Rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113 (6): 3590-3595.
- [30] 史平安, 胡文军, 张长生. 制备工艺对硅泡沫材料微观结构和宏观力学性能的影响研究[J]. *功能材料与器件学报*, 2014, 20 (5): 93-100.
- [31] 严玉, 段佳巍, 郑家青, 等. 阻燃型RTV硅橡胶泡沫的制备[J]. *有机硅材料*, 2014, 28 (3): 153-156.
- [32] 李洋, 翟文涛, 张利华, 等. 氧化石墨烯增强有机硅橡胶复合泡沫材料的性能[J]. *合成橡胶工业*, 2016, 39 (2): 125-128.
- [33] 刘思阳, 陈屿恒, 黄科, 等. 高性能防火泡沫硅橡胶的制备[J]. *有机硅材料*, 2018, 32 (1): 8-15.
- [34] Deng J, Kang F R, Xiao Y, et al. Effects of Platinum Compounds/Superfine Aluminum Hydroxide/Ultrafine Calcium Carbonate on the Flame Retardation and Smoke Suppression of Silicone Foams[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136: 47679.
- [35] Deng S B, Liao W, Yang J C, et al. Flame-retardant and Smoke-suppressed Silicone Foams with Chitosan-based Nanocoatings[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2016, 55 (27): 7239-7248.
- [36] Liao X, Xu H, Li S, et al. The Effects of Viscoelastic Properties on the Cellular Morphology of Silicone Rubber Foams Generated by Supercritical Carbon Dioxide[J]. *RSC Advances*, 2015, 129 (5): 106981-106988.
- [37] 沙艳松, 张长生, 罗世凯. BPO交联硅橡胶泡沫材料性能研究[J]. *化工新型材料*, 2013, 41 (1): 54-56.
- [38] 朱晓伟. 一种新型硅橡胶基规则开孔材料的增材制备及其压缩性能研究[A]. 中国力学学会、北京理工大学. 中国力学大会——2017暨庆祝中国力学学会成立60周年大会论文集(A)[C]. 北京: 中国力学学会、北京理工大学, 2017: 6.
- [39] Kumar A, Mollah A A, Keshri A K, et al. Development of Macroporous Silicone Rubber for Acoustic Applications[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2016, 55 (32): 8751-8760.
- [40] Abbad A, Jaboviste K, Ouisse M, et al. Acoustic Performances of Silicone Foams for Sound Absorption[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2018, 54 (3): 651-670.
- [41] 区英鸿. 塑料手册[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991.
- [42] 宋昌清. 高耐热及导热多孔硅橡胶合金的制备与表征[D]. 西安: 西安科技大学, 2012.
- [43] Zhang C, Huang R, Hou J, et al. Effect of Surface-modified Clay on the Thermal Stability and Insulation of Polyorganosiloxane Foam[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2016, 32 (5): 867-871.
- [44] Zhang C, Qu L, Wang Y, et al. Thermal Insulation and Stability of Polysiloxane Foams Containing Hydroxyl-terminated Polydimethylsiloxanes[J]. *RSC Advances*, 2018, 18 (8): 9901-9909.
- [45] 贾亚兰, 向斌, 罗芳, 等. 多壁碳纳米管对微孔硅橡胶泡沫泡孔形貌及介电性能的影响[J]. *功能材料*, 2019, 50 (2): 2120-2128.

收稿日期: 2019-11-20

Research Progress in Preparation and Properties of Silicone Foams

ZHANG Xianzhen^{1,2}, JIANG Qibin², YAN Yuanwei², CHEN Qi²

(1. Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China; 2. Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract: Silicone foams have flame retardancy, high and low temperature resistance and chemical stability due to their unique inorganic-organic hybrid structure. Because of large amount of cellular structure, they have excellent properties such as damping, light weight, sound insulation, heat insulation and sound absorption. They are widely used in biomedicine, aerospace, electronic equipment and other fields. The preparation methods of silicone foams include chemical foaming method (internal foaming and external foaming with addition of foaming agent), physical foaming method (3D printing, pores forming by solvent dissolution, and inert gas method), mold method, radiation crosslinking method, and mixed foaming method. With the deepening of research on silicone foams, development of green materials and process, functionalization and cost reduction are the important directions for future research.

Key words: silicone foam; preparation method; flame retardancy; damping; acoustic property; heat resistance; electrical property; research progress

一种生态环保回收橡胶制备超细胶粉的方法

由成都新柯力化工科技有限公司申请的专利(公开号 CN 107696334A, 公开日期 2018-02-16)“一种生态环保回收橡胶制备超细胶粉的方法”, 提供了一种利用回收橡胶制备超细胶粉的方法, 步骤为: (1) 对废旧轮胎橡胶进行分拣、粉碎; (2) 将橡胶颗粒、链终止剂和乳化剂在有机溶剂中分散得到分散液, 然后用研磨颗粒对分散液进行研磨得到分散乳液; (3) 将分散乳液送入柱塞式高压均质机中, 通过高压输送使物料对撞, 接着采用研磨颗粒继续将大颗粒胶粉研磨为微细胶粉, 经质阀进一步细化分散, 得到胶粉乳液; (4) 将胶粉乳液离心、干燥, 得到微米级胶粉。该发明通过在溶剂体系中将大颗粒胶粉研磨为微米级胶粉, 防止了橡胶颗粒在研磨过程中团聚, 制得的微米级胶粉粒径均匀。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种含橡胶复合工程塑料 由常州中源水处理科技有限公司申请的专利(公开号 CN 109836658A, 公开日期 2019-06-04)“一种含橡胶复合工程塑料”, 涉及的复合工程塑料配方

为: 高密度聚乙烯 80~100, 低密度聚乙烯 20~30, 橡胶 0.3~0.5, 有机锡 3~5, 硅烷偶联剂 4~8, 防老剂 2.5~3.5, 苯乙烯-马来酸酐共聚物 0.6~1.2, 云母粉 0.4~0.8, 纳米氢氧化镁 0.1~0.3, 三正丁基胺 1~2。该复合工程塑料具有密度低、强度高、绝缘性能好、价格低的优点。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种工业废水处置用输水管道 由镇江市和云工业废水处置有限公司申请的专利(公开号 CN 109854824A, 公开日期 2019-06-07)“一种工业废水处置用输水管道”, 涉及的输水管道包括圆形的管道及依次间隔设置在管道上的多个悬挂器。管道由内到外依次为圆环形的防刮层、聚丙烯塑料层、金属网层、玻璃纤维层和硬橡胶层; 悬挂器的框型内钢件内由上至下依次设有将其填满的上硬海绵块、柔性海绵块和下硬海绵块(方形块), 柔性海绵块中心处设有钢缆连接圈, 钢缆连接圈左右两侧设有弹簧, 具有一定的防风减振效果。

(本刊编辑部 赵 敏)