聚合物吸能材料改性方法研究进展

张文武[1]，周若零[2]，曹贤明[1]，王朝辉[2]，张丹[2]
（1.山东高速集团有限公司，济南 250098；2.长安大学 公路学院，西安 710064）

摘要：目的 进一步提升聚合物吸能材料的吸能性能，促进聚合物吸能材料的研究与推广应用。**方法** 在对常见聚合物吸能材料进行分类的基础上，研究国内外聚合物吸能材料的改性效果，系统梳理不同类型聚合物吸能材料的改性方法，明确改性过程中存在的主要问题，对比分析不同改性方法的优缺点。**结论** 现有聚合物吸能材料在改性剂、制备工艺和改性方法上存在不足，对于改性剂的使用，需针对特定性能选择不同功能的改性剂，并添加合适的相容剂，以解决相容性差的问题。将来还需进一步加强对改性剂和基体相互作用机理的了解，研发新型功能化材料；对于改性方法的选择，需针对不同的加工条件和生产数量选择合适的制备工艺和方法，未来还应探索更多新技术和改性方法，以提高工业化生产速度。

关键词：聚合物；吸能材料；泡沫塑料；改性方法
中图分类号：TB383 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2023)05-0244-11
DOI：10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.05.031

Research Progress on Modification Methods of Polymer Energy Absorbing Materials

ZHANG Wen-wu[1], *ZHOU Ruo-ling*[2], *CAO Xian-ming*[1], *WANG Chao-hui*[2], *ZHANG Dan*[2]
(1. Shandong Hi-Speed Group Co., Ltd., Ji'nan 250098, China;
2. School of Highway, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

ABSTRACT: The work aims to further improve the energy absorption performance of polymer energy absorbing materials and promote the research, popularization and application of polymer energy absorbing materials. Based on the classification of common polymer energy absorbing materials, the modification effect of polymer energy absorbing materials commonly used in China and abroad were comprehensively investigated. The modification methods for different types of polymer energy absorbing materials were systematically combed. The main problems in the modification process were identified. The advantages and disadvantages of different modification methods were compared and analyzed. The existing modification of polymer energy absorbing materials have some shortcomings in modifiers, preparation process and modification methods. For the use of modifiers, it is necessary to select modifiers with different functions according to the specific performance to be improved and add appropriate compatibilizers to solve the problem of poor compatibility. In the future, it is necessary to further strengthen the understanding of the interaction mechanism between modifiers and matrix, and develop new functional materials. For the selection of modification methods, appropriate preparation processes and methods should be selected according to different processing conditions and production quantities. In the future, more new technologies and modification methods should be explored to improve the speed of industrial production.

KEY WORDS: polymer; energy absorbing materials; plastic foam; modification methods

收稿日期：2022−05−28
基金项目：陕西省创新能力支撑计划（2022TD−07）
作者简介：张文武（1981—），男，工学硕士，高级工程师，主要研究方向为道路结构与材料。
通信作者：王朝辉（1980—），男，博士，教授，主要研究方向为功能性道路材料。

聚合物吸能材料具有质轻、相对密度低、比强度高和缓冲减振性能优良等特点，被广泛应用于工业、农业、建筑和运输等领域[1-2]。聚合物吸能材料在使用过程中存在一些缺陷，如冲击强度低、抗拉强度低、发泡率低、泡孔分布不均匀、韧性差、承载能力差、抗冲击性能差等，限制了其发展空间。

为了扩大应用领域，提高聚合物吸能材料的性能，国内外学者对其改性方法进行了广泛研究，通过交联改性、共混改性或共聚改性等方法处理后，显著提高了聚合物吸能材料的各项力学性能或发泡性能。不同材料采用的改性方法各异，改性程度有所差别，改性过程中的影响因素繁多，需进一步整理和调查。文中系统梳理了不同聚合物吸能材料的改性方法，明确改性过程中存在的主要问题，对比分析不同改性方法的优缺点，最后对聚合物吸能材料未来改性方向进行展望，以期为聚合物吸能材料的进一步研究与推广应用提供借鉴。

1　聚合物吸能材料能量吸收性能

吸能材料是当物品受到冲击撞击时，可将能量吸收并减少物体损伤的材料。常见的聚合物吸能材料主要指以聚合物为基础、内部具有无数气泡的微孔泡沫塑料，也可以视为以气体为填料的复合材料。

1.1　聚合物吸能材料类型

泡沫塑料的分类方法有 3 种：按泡孔结构，可分为开孔泡沫塑料和闭孔泡沫塑料；按硬度，可分为软质、硬质和半硬质泡沫塑料；按密度，可分为低发泡、中发泡和高发泡泡沫塑料。聚合物吸能材料主要包括 4 种泡沫塑料：聚氨酯泡沫塑料（EPU）、聚丙烯泡沫塑料（EPP）、聚乙烯泡沫塑料（EPE）、聚苯乙烯泡沫塑料（EPS）。其中，以 EPU 最为常见。作为一种力学性能优良的能量吸收材料，聚合物吸能材料被广泛用于各种防撞缓冲的减震包装、衬垫材料和轻质结构材料[3-4]。

与其他泡沫塑料相比，EPU 具有无臭、透气、气泡均匀、耐温、耐老化、抗有机溶剂侵蚀等特点，且聚氨酯分子链由软段和硬段交替形成，便于通过改变工艺来获得不同硬度、密度和性能的泡沫塑料制品[5-6]。EPS 具有成本低廉的特点，发展迅速，目前其世界产量已居泡沫塑料第 2 位，仅次于 EPU，但这类材料质轻、体积大，极易造成严重的白色污染，破坏生态环境，目前其替代品由于生产工艺复杂、成本高等因素尚未得到广泛应用[7-8]。

1.2　聚合物吸能材料能量吸收机制

聚合物吸能材料内部存在气体，当受到冲击负荷时气体被压缩，并吸收冲击能量，最后恢复形变，因此具有优异的缓冲减震性能[9-10]。当聚合物吸能材料承受压缩载荷时，施加于其上的作用力会对材料做功，称为材料对外界能量的吸收。应力−应变曲线可以反映缓冲材料或结构在外力作用下的变形过程，以及能量的传递和变换，可分为 3 个阶段，即弹性阶段、屈服平台阶段和密实化阶段[11-13]。在泡沫塑料变形至应变 ε 的过程中，聚合物吸能材料吸收的能量为其应力−应变曲线中直至 ε 时曲线与应变轴围成的面积。不同密度材料的应力−应变曲线（见图 1[14]）具有基本相同的趋势，且密度越大，其总能量吸收和比吸能越大，抗压强度越好。

研究者发现，泡孔开闭状态、发泡倍率和泡孔尺寸极易影响泡沫塑料的力学性能，一个典型的聚合物发泡材料结构见图 2[15]。随着泡孔开孔率的增大，泡体的压缩强度明显下降，因此可通过改性手段提高泡孔开孔率，制备高压缩强度的泡沫塑料；随着发泡倍率的增大，泡体的拉伸强度、弯曲强度、热变形温度等会下降，制品的成型收缩率增加。当被压缩时，大泡孔泡沫塑料泡体呈非等量压缩，小泡孔泡沫塑料呈等量压缩，即泡体的内外泡孔可均匀吸收外加压缩能量，因此小泡孔泡沫塑料的压缩性能优于大泡孔泡沫塑料[16-17]。

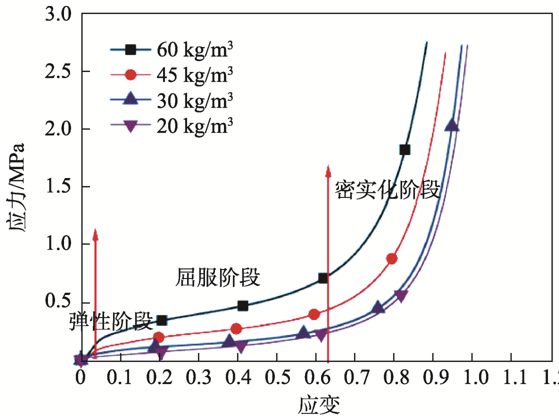


图 1　不同密度材料的应力−应变曲线[14]
Fig.1 Stress-strain curves under different density[14]

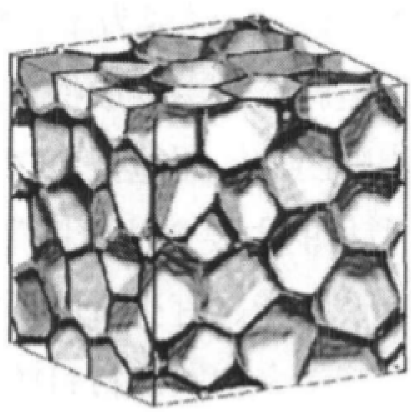


图 2　聚合物发泡材料结构示意图[15]
Fig.2 Structural diagram of polymer foam material[15]

2 聚合物吸能材料改性方法

作为吸能材料，4 种泡沫塑料在使用前需提升其压缩性能、抗冲击性能和发泡性能等，以满足实际生活中对塑料产品的吸能需求。由此，研究者们常通过各种改性方法控制泡孔尺寸、开孔率或密度，以改善其性能，并研发先进的发泡工艺来提高发泡质量和效率。

2.1 聚氨酯泡沫塑料改性方法

目前 EPU 的生产工艺较为成熟，但仍存在某些缺陷，如耐水性差、耐热性差、冲击强度低和抗拉强度低等，因此需要进行一系列改性研究，主要方法包括纤维改性和纳米改性等。

2.1.1 纤维改性

纤维改性主要通过添加纤维，使其与高分子基体完美分散融合，制得强度高且表面质量好的复合材料。目前，玻璃纤维（GF）的使用最为广泛，一些学者通过研究 GF 增强 EPU 材料发现，其含量、长度和分散状况等因素对增强效果均有一定的影响。

采用 GF 改性需确定最佳含量，当含量较低时，EPU 可以将外界荷载的应力均匀传递到 GF 上；当含量过高时，PU 基体无法将 GF 完全黏接为整体，使复合材料的变形性降低，刚性增加。赵庆波等[18]制备了 GF 增强 PU 复合材料，并通过分析 SEM 微观形貌发现，当材料断裂时，被拔出的 GF 表面 PU 树脂的黏附效果良好（见图 3）。Gu 等[19]制备了不同玻璃纤维含量的硬质聚氨酯泡沫塑料（PURF），发现与纯 PURF 相比，采用 GF 改性 PURF 具有更精细和更均匀的单元结构，泡孔可均匀吸收外加压缩能量，因此 PURF 的抗压强度显著增大（见图 4）。在 GF 的质量分数为 1.4%时，其抗压强度达到最大值，由改性前的 0.17 MPa 提高到 0.24 MPa，细胞结构好且气泡数量多。当 GF 的质量分数超过 1.4%时，抗压强度开始下降，原因是过多的 GF 使得胞体结构不均匀。

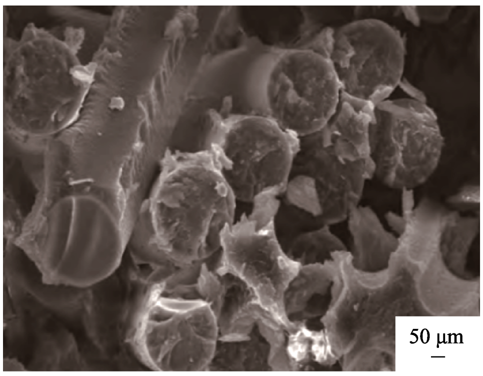


图 3 GF 增强 PU 复合材料 SEM 断面图[18]
Fig.3 SEM cross-sectional image of GF reinforced PU composite[18]

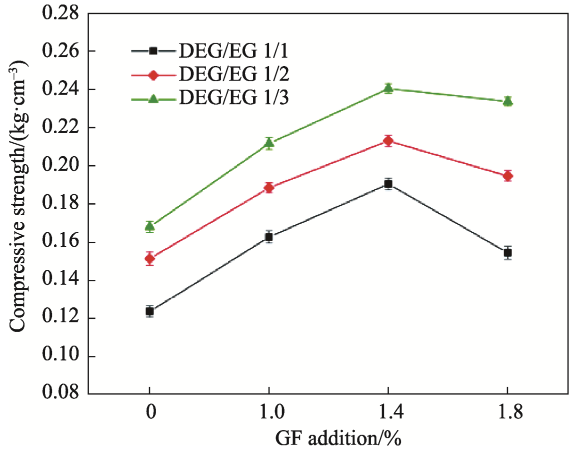


图 4 添加不同 GF 的 PURF 的抗压强度[19]
Fig.4 Compressive strength of PURF with different contents of GF[19]

GF 的长度会影响增强效果，当长度过短时，GF 无法抵抗材料受压后的形变；当 GF 的长度过长时，会发生弯曲成团，导致局部应力集中，难以改善其力学性能。赵珊等[20]考察了 GF 长度对 EPU 的影响，研究发现，当 GF 较短时，所制复合材料的开孔率较高，对压缩性能的改善效果最佳。如，当 GF 的长度为 3 mm 时，EPU 的开孔率高达 96%。当 GF 过长时，发泡倍率较低，泡孔形态较差，开孔率显著下降，压缩强度反而下降。

除含量与长度外，GF 的分散状况也会对 EPU 的性能产生显著影响。周秋明等[21]研究了不同特性 GF 的分散状况对硬质 EPU 的影响。结果表明，当 GF 在体系中呈单丝分散时，材料内部会出现较多的大泡孔，使其力学性能变差，测得其压缩模量和冲击强度分别约为 595 MPa 和 0.27 J/cm^2；以小束纤维分散时，均匀性较好，力学性能较高，测得其压缩模量和冲击强度最大值分别约为 725 MPa 和 0.42 J/cm^2；以大束纤维分散时，泡孔结构改变，在外部载荷冲击下易导致基体泡沫破坏，力学性能较差，测得其压缩模量和冲击强度分别约为 630 MPa 和 0.28 J/cm^2。

除 GF 外，碳纤维和天然纤维也是 EPU 的良好增强材料[22]。继这 3 种常用纤维后，蔡军锋等[23]还研究了一种第 3 代高能纤维——超高分子量聚乙烯（UHMWPE）纤维，测得经 5、15、25 mm 的 UHMWPE 纤维增强后，EPU 对冲击波的衰减系数分别为 0.265、0.290、0.273，适用于冲击波防护领域。

2.1.2 纳米改性

纳米微粒尺寸小、比表面积较大和表面能较大，可以同时增强发泡材料的强度和韧性。如果纳米微粒的含量过高，则会出现团聚现象，造成不均匀分散，反而会对材料的综合性能产生负面影响[24]。目前研究最多的是无机纳米材料改性，包括纳米二氧化硅（SiO_2）、碳纳米管（CNT）和纳米二氧化钛（TiO_2）等。

耿皓[25]研究了纳米 SiO_2 增强硬质 EPU，研究发现，随着纳米 SiO_2 的添加，EPU 的压缩强度和冲击强度显著提高，在添加量为 7%（体积分数）左右时达到最高值，分别提高了 20%以上和 25%左右。钟发春等[26]利用落锤试验机测试了纳米 SiO_2 增强 EPU 材料在不同条件下的抗冲击性能，得到不同密度和硬度的抗冲击泡沫材料样品在不同温度（23 ℃和−10 ℃）下、不同冲击能量作用下的防护结果（见图 5）。在常温条件下，泡沫材料具有非常优异的抗冲击吸能特性，在更高的冲击能量下高密度样品的抗冲击性能更好。在低温条件下，低密度泡沫样品具有更好的冲击吸能特性，高密度样品由于硬度较高，因此变形小，抗冲击吸能显著下降。

CNT 具有比强度高、长径比大等特点，能够显著提高 EPU 强度。徐新宇等[27]制备了表面羟基化多壁碳纳米管（MWCNT）接枝 EPU 复合材料，研究发现，当 MWCNT 的质量分数小于 0.4%时，PU 泡孔的形态稳定、分布均匀、尺寸较小；当 MWCNT 的质量分数大于 0.6%时，泡孔尺寸明显变大，甚至出现塌陷。Yan 等[28]也用 MWCNT 作为 PU 硬泡的增强填料，研究发现，当添加质量分数为 0.3%的 MWCNT 时，硬泡的压缩强度和压缩模量分别增加了约 16%和 25%。

纳米 TiO_2 也是被广泛关注的纳米粒子，能够提高 EPU 的力学性能。高四等[29]制备了纳米 TiO_2 增强的硬质 EPU，研究发现，当纳米颗粒的质量分数为 7%~10%时，EPU 的压缩强度和冲击强度与添加前相比，分别提高了 20%和 30%以上。

综上可知，EPU 的改性方法主要包括纤维改性和纳米改性等，改性后其压缩强度、冲击强度和发泡性能得到显著提升。对于纤维改性，当前的研究主要集中在玻璃纤维上，未来还可开发更多种类的增强材料，如纤维–粒子混杂改性、天然纤维等；采用纳米改性，使泡沫的力学性能得到全方位提高，但粒子含量过高，易导致不相容问题，因此要加深对 PU 与纳米粒子相互作用机理的了解，开发新型功能化纳米材料，达到绿色环保无污染的目的。

2.2　聚丙烯泡沫塑料改性方法

PP 的熔体强度较低、发泡温度范围较窄，因此 EPP 材料通常具有发泡率低和泡孔分布不均匀等缺点。生产 EPP 材料一般要对其进行改性，目前常见的方法包括交联改性、共混改性，以及直接制备高熔体强度聚丙烯等。

2.2.1　交联改性

交联改性可分为辐射交联和化学交联等。交联改性后形成的网状结构可以阻碍链段滑移，显著提高 EPP 的熔体强度和熔体黏度，并增强材料的力学性能，但易造成环境污染，不利于长期发展[30]。

辐射交联主要指在电子辐射，以及 X、γ 等射线辐照作用下的交联。Yang 等[31]研究了辐射交联 PP 的发泡行为，结果表明，辐照显著提高了 EPP 的熔体强度，从交联前后的 SEM 照片（见图 6）可以看出，交联 EPP 的细胞结构得到改善，细胞分布更加均匀，胞体尺寸小于非交联 EPP 的胞体尺寸，压缩性能更佳，测得辐照最佳吸收剂量为 30 kGy。

化学交联主要指在有机过氧化物(如过氧化二异丙苯)作用下的交联。朱贤兵[32]加入主交联剂过氧化二异丙苯(DCP)和助交联剂三烯丙基异三聚氰酸酯(TAIC)制备了高熔体强度聚丙烯(HMSPP)，得到发泡样品的发泡密度、平均泡孔直径及泡孔壁厚度随 DCP 用量的变化情况，如图 7 所示。随着 DCP 用量的增加，发泡样品泡孔分布由宽变窄再变宽，发泡样品的密度先下降再上升，平均泡孔直径均由大到小再到大。证明适当的交联可以提高 PP 的发泡质量，交联作用造成 PP 容纳了更多的气体，并控制其膨胀，形成的泡孔结构优良，从而提高了样品的压缩强度和吸能性能。最后测得在 DCP 的质量分数为 0.2%、TAIC 的质量分数为 3%时，制备的复合材料的挤出发泡特性最佳。

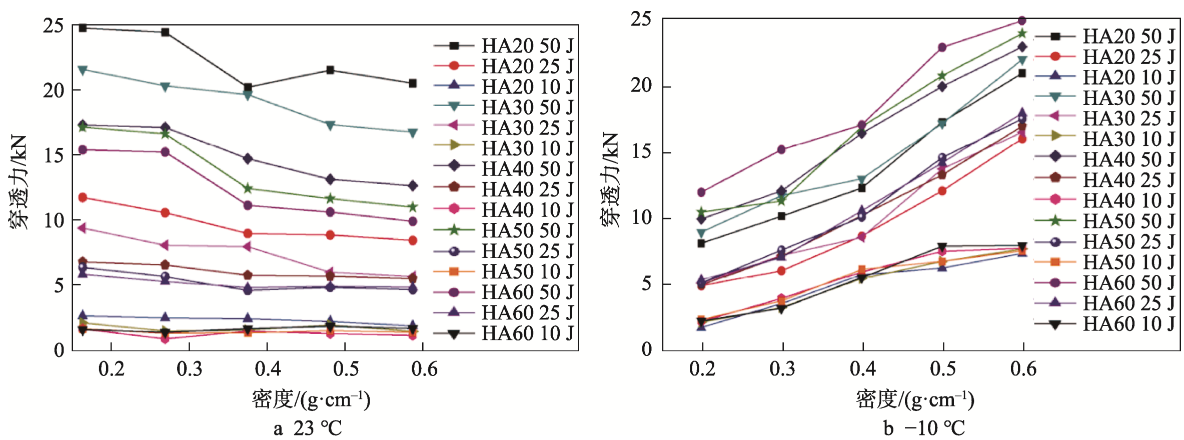
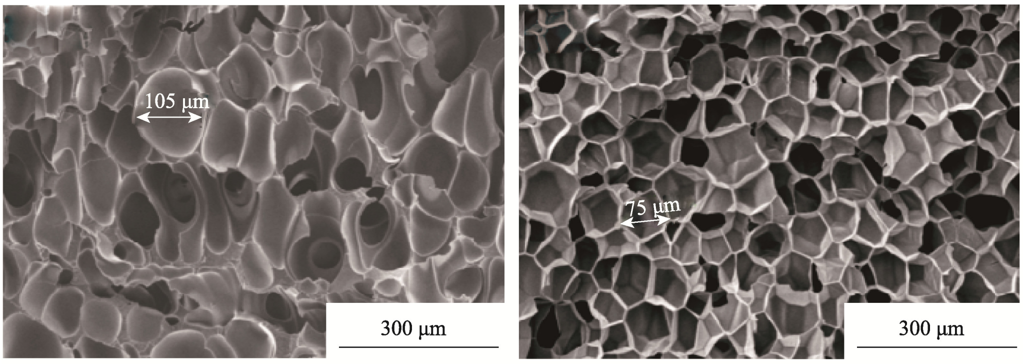
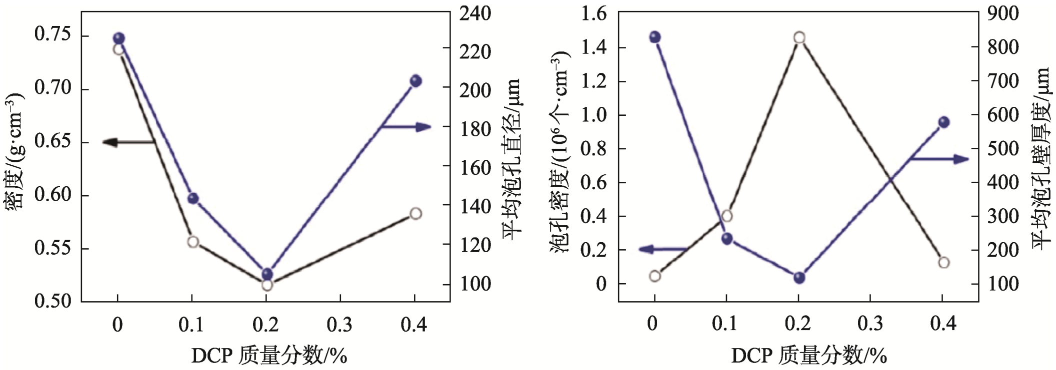


图 5　不同温度下泡沫材料的落锤冲击吸能随密度和硬度的变化趋势[26]
Fig.5 Trend of drop hammer impact energy absorption of foams varying with density and hardness at different temperature[26]



a 交联前 b 交联后

图 6 辐射交联前后 EPP 的 SEM 形貌[31]
Fig.6 SEM morphology of EPP before and after radiation crosslinking[31]



a 密度和平均泡孔直径 b 泡孔密度和平均泡孔壁厚度

图 7 不同 DCP 含量时发泡样品的密度、泡孔密度、平均泡孔直径及平均泡孔壁厚度[32]
Fig.7 Foam density, cell density and mean cell diameter as well as mean cell wall thickness of the samples with different DCP contents[32]

2.2.2 共混改性

共混改性是将 2 种或 2 种以上的物质共混，使所制备的材料同时满足多种性能要求，共混体系在宏观上是均匀的，但在微观上是非均匀的[33]。共混改性具有成本低、操作简易、生产周期短等特点，适合生产批量小或要求多变的产品，可以提高其材料强度和耐冲击性。

闫文静等[34]通过熔融共混法制备了聚丙烯/氧化石墨烯（PP/GO）共混发泡材料，研究发现，GO 的添加可以改善 PP 的发泡性能，显著提高泡孔的成核效率，如图 8 所示。当 GO 的质量分数为 8%时，平均泡孔尺寸达到最小值（约为 8.4 μm），平均泡孔密度达到最大值（约为 7.9×10^9 个/cm^3），泡孔的生长更为同步和均匀。当 GO 的质量分数超过 8%时，容易发生团聚现象。王苏炜等[35]分别采用聚烯烃弹性体（POE）和高密度聚乙烯（HDPE）与 PP 进行共混改性和发泡处理，研究发现，HDPE 的添加导致气泡合并或塌陷，但材料的刚性较高。POE 的添加可以改善试样的熔体强度，显著提高其韧性，降低泡孔尺寸，提高泡孔密度。当 POE 与 PP 的质量比为 4∶6 时，试样的冲击强度最高，较共混前提高了约 84%。由此可见，共混改性可以通过改善泡孔生长过程来提高压缩强度和冲击强度，改善吸能性能。

2.2.3 直接制备高熔体强度聚丙烯

HMSPP 是一种含有长支链 PP（见图 9），可有效提高材料的黏度、熔体强度及热成型性。在受到拉伸时，普通 PP 总是从结构中最弱或最热的部位开始变形，成型效果较差。HMSPP 的应变硬化能力可以达到均匀变形的效果，因此在其他条件相同时，其屈服强度和弯曲模量均高于普通 PP[36]。郭鹏等[37]研究发现，含有较多高分子量的 HMSPP 的熔体强度值高达 0.4 N 左右，是普通 PP 的 3 倍以上，且采用 HMSPP 制备的发泡珠粒具有更高的泡孔密度和更均匀的泡孔分布。Zhou 等[38]将大单体乙烯基聚二甲基硅氧烷（VS）和苯乙烯（St）成功接枝到等规聚丙烯（iPP）上，制备了 HMSPP，其熔体强度由原始 iPP 的 0.022 N 增至 0.29 N，且 HMSPP 具有更小的泡孔尺寸和更高的泡孔密度，表现出优异的发泡性能。目前，国外 HMSPP 生产技术呈多样化发展趋势，产品可满足多种应用领域的不同需求，而国内产品仍处于研究探索阶段，产业化程度较差。

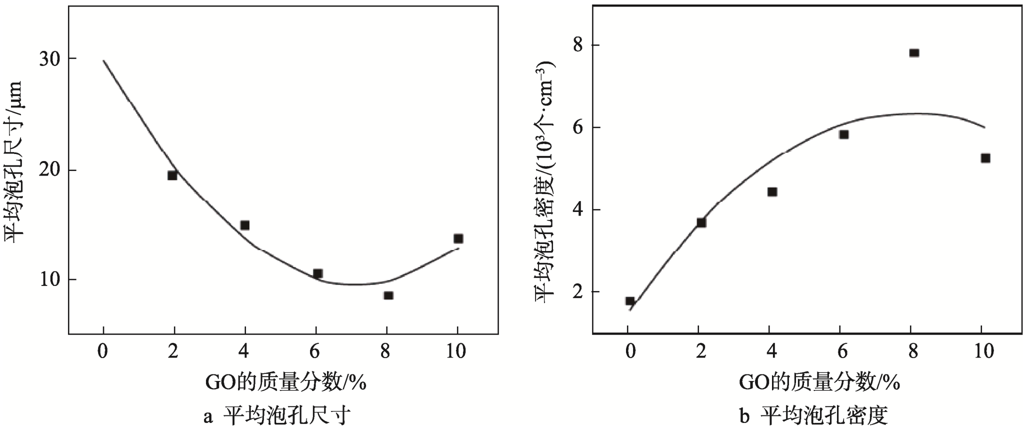


图 8　PP 和 PP/GO 共混物的平均泡孔尺寸和平均泡孔密度随 GO 含量变化的曲线[34]

Fig.8 Curves of average cell size and average cell density of PP and PP/GO blends with GO content[34]

图 9　普通 PP 和 HMSPP 树脂分子链结构示意图[36]

Fig.9 Structural diagram of molecular chain of ordinary PP and HMSPP resins[36]

综上可知，通过交联改性可以提高 EPP 的熔体强度和熔体黏度，但易造成环境污染，不利于长期发展；共混改性可以提高材料的强度和耐冲击性，操作简单，但不适合规模化生产；HMSPP 的应变硬化效应可以有效提高 PP 的熔体强度和黏度，有利于泡孔结构的控制，但国内研究还处于成长期，希望未来能在 HMSPP 生产技术方面实现突破。另外，由于 PP 材料的局限性，我国的 EPP 量产和工业化程度较低，应把重点放在研究 PP 连续挤出发泡上，以提高产业化速度。

2.3　聚乙烯泡沫塑料改性方法

EPE 制品通常具有硬度低、韧性差和承载能力差等缺点，因此使用前需对其进行改性处理，主要分为化学改性和物理改性 2 种方法。

2.3.1　化学改性

化学改性主要包括接枝改性和交联改性等。化学改性是将新的官能团引入，以置换聚乙烯（PE）分子链上的取代基。

1）接枝改性是在 PE 主分子链上接枝具有某些功能的极性单体或基团[39]。常用的接枝单体有丙烯酸、马来酸酐、马来酸盐和活性硅油等，方法主要包括光接枝法、熔融法、溶液法和固相法等。其中，光接枝改性法的成本较低，且能连续操作；熔融法的改性效率更高，方便连续生产。

2）交联改性可分为辐射交联和化学交联，是通过 PE 分子链之间的化学键合使主链发生交联反应。经过交联改性的 PE 制品的泡孔结构更均匀，应用范围更广泛。辐射交联是通过高能射线在 PE 内部形成交联的三维网络结构，不需要添加另外的引发剂，简单易行，但其纵向厚度受限，可能出现分子链在辐照中断裂的情况[40-41]。王伟等[42]研究发现，当达到最佳辐照剂量时，制得的发泡材料泡孔均匀，表面柔软，力学性能最佳，压缩强度（25%）为 0.05 MPa，压缩永久变形为 5%，且发泡倍率越高的产品，最佳辐照剂量越少。化学交联是使用助剂引起 PE 分子链之间的交联，此方法限制少、效率高，但需要引入新的化学物质，其交联过程不受控制，难以保证制品质量。李环环等[43]采用化学交联方法改性 EPE 材料，发现在相同的发泡剂含量下，随着交联剂 DCP 含量的增加，发泡倍率先增大后减小，材料回弹性略微增大；随着改性剂 EVA 含量的增加，发泡倍率先增大后减小，拉伸强度增大。经最佳配方改性后，产品的泡孔大小均匀、表观良好，密度为 0.022 2 g/cm^3，拉伸强度为 0.305 MPa。

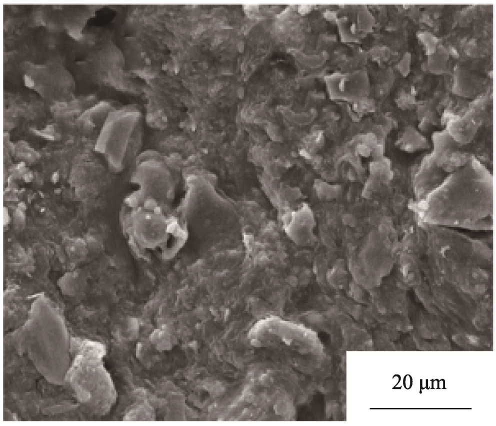
2.3.2　物理改性

物理改性不会改变分子链结构，通常分为共混改性和填充改性。

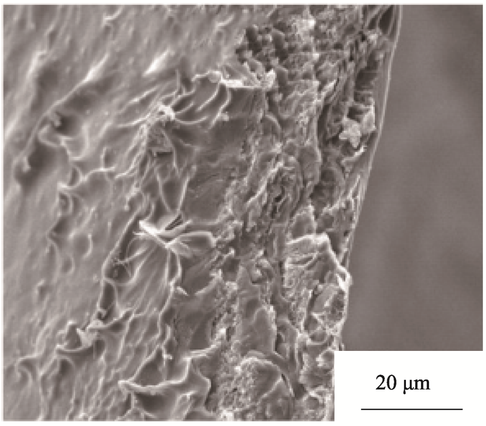
1）共混改性指在 PE 树脂中加入各种塑料或橡胶弹性体等高分子聚合物，可以同时满足对多种性能的需求，但在加工上有一定难度。共混物两组分的熔融指数与熔体黏度必须相近，才能实现性能上的互补。PE 与聚丙烯共混，可以提高韧性和耐环境应力开裂性能；PE 与乙烯−醋酸乙烯共聚物共混，可以提高韧性、延展性和透气性；将 PE 与橡胶类物质共混，可以提高其韧性、热稳定性和耐环境应力开裂性能[44-46]。当共混物两组分难以相容时，必须解决 PE 和高聚物的界面问题，此时需加入界面相容剂来增强改性效果，如用沙

林树脂（Surlyn）等改善 PE 与尼龙共混后的相容性。Reyes-Lozano 等[47]以 Surlyn 为增容剂，用尼龙 6（PA6）与高密度聚乙烯（HDPE）混合制备了 HDPE/PA6 泡沫共混物，研究发现，共混材料的比冲击强度随着形变率的增大而减小，且只有添加增容剂的样品才会产生良好的泡沫结构和均匀分布的闭孔，冲击强度也更高。

2）填充改性是在 PE 基体中填充无机粒子或有机物。研究表明，大部分无机填料既能大幅降低材料成本，又能提高其强度、耐热性和尺寸稳定性等，如碳酸钙、石墨、二氧化硅和滑石粉（见图 10）等。有机填料可以提高材料的力学性能和热稳定性等[48-49]。作为非极性化合物，PE 在填充改性过程中与无机粒子的结合作用较差，因此需要考虑填料与 PE 界面的接触性和结合程度等问题。



a 二氧化硅和滑石粉



b 滑石粉

图 10 不同 PP 复合材料的 SEM 照片[49]
Fig.10 SEM images of different PP composites[49]

EPE 的化学改性方法包括接枝、交联等。物理改性方法包括共混、填充等，经改性后其压缩强度、冲击强度、发泡倍率及热稳定性得到提升。在接枝和交联改性时，操作方法各有优劣，需综合考虑生产条件、生产数量、生产成本、难易程度及效率等方面。在共混和填充改性时，不同共混物或填充物对性能提升的种类和程度差异较大，且应注意选择合适的相容剂，防止高分子链被破坏。

2.4 聚苯乙烯泡沫塑料改性方法

由于侧苯基的存在，聚苯乙烯（PS）主链骨架上的氢原子易氧化生成过氧化物，导致其易脆化、低温抗冲击性能较差，因此限制了其发展空间。在实际生产中，常通过共混改性和共聚改性等方法处理。

2.4.1 共混改性

共混改性是提高 PS 韧性、耐热性和力学性能的常用方法，可分为熔融共混改性、溶液共混改性、原位共混改性 3 种方式。熔融共混法具有工艺简单、操作方便等特点，可快速改善 PS 的某些性能，需使用相容剂。当 PS 与刚性聚合物共混时，可提高其耐热性和机械强度，与柔性聚合物共混时可改善其冲击韧性。溶液共混法常需耗费大量溶剂和后续处理时间来提高其相容性，存在周期长、溶剂耗费大和环保性差等缺点，未能得到广泛普及与应用。原位共混法对改善冲击性能具有优势，但需要共混组分易溶胀或溶解于苯乙烯，耗费时间长，工业化开发困难。

目前，熔融共混法是较为常见和高效的改性方法。侯荣杰等[50]制备了低密度聚乙烯／聚苯乙烯（LDPE／PS）发泡粒子，研究发现，发泡粒子能同时具有 EPE 和 EPS 的优点，成孔性能较好，制得泡孔的直径为（225±25）μm，泡孔密度为 2.27×10^6 个/cm^3。康许科[51]制备了 PS/PP 共混发泡材料，发现 PP 相的存在，能够降低发泡共混物中 PS 相的泡孔尺寸，显著提高其冲击韧性，提高幅度相对于纯发泡材料，最高可达 110%，最佳产品的抗冲击强度为 8.3 kJ/m^2。

2.4.2 共聚改性

共聚改性通过 PS 与第二单体以无规、接枝及嵌段等方法进行共聚，不存在后期析出问题，改性效果较好。若共聚入刚性单体，可以提高其耐热性和机械强度。若共聚入柔性单体，可以提高其抗冲击性能[52]。王杰[53]通过传统的乳液自由基共聚合将绿色单体肉桂酸（CA）共聚入 PS 主链，成功合成了苯乙烯-肉桂酸无规共聚物（SCA），冲击强度提高了约 47.2%，熔体强度提高了约 1 个数量级，并改善了 PS 的发泡稳定性，有助于拓宽 EPS 的工业化应用。目前存在的主要问题是共聚改性合成工艺多为非环保型，从长远来看，采用绿色共聚单体和调整合成工艺等方面仍需进一步探究。

EPS 的改性方法包括共混改性和共聚改性等。经改性后材料的韧性和冲击强度得到提高，不同的共混或共聚物所改善的性能有所差别。在共混改性中，熔融共混法应用广、易操作，但需使用相容剂。共聚改性不存在后期析出问题，改性效果较好，但易造成环境污染。将来可以将研究重点放在复合改性上，它结

合了共混和共聚改性的优点，加工工艺简单，力学性能改善显著，环保优势明显。

综上可知，EPU 经过纤维改性和纳米改性，其压缩强度、冲击强度和发泡性能得到提高，将来还应开发更多增强材料，以提升其综合性能，开发新型功能化纳米材料解决机体不相容问题，以及加强对有机纳米粒子的研究，改性后可应用于缓冲防护领域。EPP 经过交联改性、共混改性，直接制备 HMSPP，其熔体强度、发泡效果和耐冲击性得到提高，将来应重点提升 EPP 量产和工业化速度，解决环境污染问题。EPE 经过接枝、交联、共混、填充等方法，其压缩强度、冲击强度、发泡倍率及热稳定性得到提升，但应针对不同用途的 EPE 选择相应的改性技术，今后需从优化操作方法和提高相容性两方面，开发经济、高效、无污染的改性方法。EPS 经过共混和共聚改性，其冲击韧性、熔体强度、发泡稳定性等得到提高，将来可重点研究复合改性，此方法改善力学性能显著，环保优势更明显。

3　结语

针对不同类型的聚合物吸能材料，选择合适的物理或化学改性方法，可以弥补材料的缺陷，改善各项力学性能或发泡性能，使其满足实际应用需求。某些改性方法仍存在一些问题，例如，改性剂含量过高反而使力学性能下降，共混或填充物难以与基体相容，部分制备工艺成本高且耗费周期长，操作方法易造成环境污染等。

对于改性剂的使用，需考虑其种类、含量和形态等多方面因素，针对需改善或提升的特定性能，选择不同功能的改性剂。还应注意添加合适的相容剂来解决改性过程中相容性差的问题。在将来的研究中，需进一步加强对改性剂和基体相互作用机理的了解，研发新型功能化材料，以改善其与基体之间的界面相容性问题，并提升聚合物吸能材料的综合性能。

对于操作方法的选择，需考虑其成本、难易程度、耗费周期及环保性等因素，针对不同的加工条件和生产数量来选择合适的制备工艺与方法。总体来说，我国目前工业化开发程度不高，未来还需探索更多新技术和改性方法来提高工业化生产速度，制备生产成本低且对环境无污染的绿色产品。

参考文献：

[1] 程玲，曹国荣，关元．EPE 缓冲性能测试及缓冲包装设计方法[J]．包装工程, 2016, 37(23): 18-22.
CHENG Ling, CAO Guo-rong, GUAN Yuan. EPE Cushioning Performance Test and Cushioning Packaging Design Method[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(23): 18-22.

[2] 霍银磊．低密度泡沫塑料的结构及其力学行为研究[D]．无锡：江南大学, 2008: 10-14.
HUO Yin-lei. The Study of Structure and Mechanics Behavior of Low Density Foamed Plastics[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008: 10-14.

[3] 宋秉坤，何小芳，康冬冬，等．发泡聚丙烯的改性及其应用研究[J]．化工新型材料, 2018, 46(2): 22-25.
SONG Bing-kun, HE Xiao-fang, KANG Dong-dong, et al. Research on Modification and Application of Foamed Polypropylene[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(2): 22-25.

[4] YANG Bao-hui, ZUO Yang-jie, CHANG Zheng-ping. Evaluation of Energy Absorption Capabilities of Polyethylene Foam under Impact Deformation[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2021, 14(13): 3613.

[5] KAUSAR A. Polyurethane Composite Foams in High-Performance Applications: A Review[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2018, 57(4): 346-369.

[6] 黄新杰，王纯洁，高金达，等．阻燃硬质聚氨酯泡沫制备及空气中热解特性[J]．塑料, 2019, 48(5): 43-46.
HUANG Xin-jie, WANG Chun-jie, GAO Jin-da, et al. Preparation and Thermal Decomposition Characteristics in Air of Fire-Retarded Rigid Polyurethane Foam[J]. Plastics, 2019, 48(5): 43-46.

[7] CASTIGLIONI A, CASTELLANI L, CUDER G, et al. Relevant Materials Parameters in Cushioning for EPS Foams[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 534: 71-77.

[8] 刘宇翼，从卫民，苏运河，等. EPS 材料减荷效应及工程应用评述[J]．中国材料进展, 2017, 36(9): 681-687.
LIU Yu-yi, CONG Wei-min, SU Yun-he, et al. Reviews of Load-Reduction Mechanism and Engineering Application of EPS Materials[J]. Materials China, 2017, 36(9): 681-687.

[9] 陈谦，王朝辉，胡学亮，等．基于均衡调控的路用基础吸能材料制备及性能优化[J]．复合材料学报，2022, 39(7): 3356-3368.
CHEN Qian, WANG Chao-hui, HU Xue-liang, et al. Preparation and Property Optimization of Road Basic Energy-Absorbing Materials Based on Balanced Control[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(7): 3356-3368.

[10] MOHEBBI A, MIGHRI F, AJJI A, et al. Current Issues and Challenges in Polypropylene Foaming: A Review[J]. Cellular Polymers, 2015, 34(6): 299-338.

[11] 林玲，周雁红，张新昌．“齿形”结构 EPS 材料的等效厚度及静态缓冲性能研究[J]．塑料工业, 2019, 47(11):

87-91.
LIN Ling, ZHOU Yan-hong, ZHANG Xin-chang. Study on the Equivalent Thickness and Static Buffering Performance of "Tooth-Shape" Structure EPS Foam[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(11): 87-91.

[12] MANE J V, CHANDRA S, SHARMA S, et al. Mechanical Property Evaluation of Polyurethane Foam under Quasi-Static and Dynamic Strain Rates- an Experimental Study[J]. Procedia Engineering, 2017, 173: 726-731.

[13] 余天丹, 李志强, 袁亮, 等. EPE 的缓冲性能试验研究及缓冲包装设计[J]. 轻工科技, 2021, 37(2): 94-96.
YU Tian-dan, LI Zhi-qiang, YUAN Liang, et al. Experimental Study on Cushioning Performance and Cushioning Packaging Design of EPE[J]. Light Industry Science and Technology, 2021, 37(2): 94-96.

[14] 孙德强, 史英惠, 李国志, 等. 发泡聚丙烯的静态压缩性能[J]. 包装工程, 2018, 39(23): 75-80.
SUN De-qiang, SHI Ying-hui, LI Guo-zhi, et al. Static Compression Performance of Expanded Polypropylene Foam[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(23): 75-80.

[15] 王向东. 不同聚丙烯发泡体系的挤出发泡行为研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2008: 3-5.
WANG Xiang-dong. Extrusion Foaming Behavior of Different Polypropylene Foaming Systems[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008: 3-5.

[16] SHABANI A, FATHI A, ERLWEIN S, et al. Thermoplastic Polyurethane Foams: From Autoclave Batch Foaming to Bead Foam Extrusion[J]. Journal of Cellular Plastics, 2020: 0021955X2091220.

[17] 刘瑛. 泡沫塑料可压缩的塑性力学性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2006: 11-14.
LIU Ying. Investigations on Compressible Plastic Mechanical Properties of Foam Plastic[D]. Tianjin: Tianjin University, 2006: 11-14.

[18] 赵庆波, 赵春丽, 冯曼, 等. 连续玻纤增强聚氨酯树脂复合材料制备及性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2016, 31(3): 5-9.
ZHAO Qing-bo, ZHAO Chun-li, FENG Man, et al. Preparation and Performance of Polyurethane Composite Material Reinforced by Continuous Glass Fiber[J]. Polyurethane Industry, 2016, 31(3): 5-9.

[19] GU Xiao-hua, LUO Hong-xiang, XV K, et al. Preparation and Characterization of GF Modified Waste Rigid Polyurethane Foam[J]. Materiale Plastice, 2021, 57(4): 275-285.

[20] 赵珊, 郭学彬, 杨晓芳, 等. 聚氨酯泡沫的改性及其在臭气治理中的应用[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2436-2442.
ZHAO Shan, GUO Xue-bin, YANG Xiao-fang, et al. Polyurethane Foam Modification and Its Application for Odor Treatment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(9): 2436-2442.

[21] 周秋明, 王建华, 田春蓉, 等. 短切玻璃纤维的分散及其对硬质聚氨酯泡沫塑料性能的影响[J]. 化工新型材料, 2008, 36(4): 66-67.
ZHOU Qiu-ming, WANG Jian-hua, TIAN Chun-rong, et al. The Dispersion of Short Glass Fiber in Rigid Polyurethane Foam and Its Effect on Materials' Property[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(4): 66-67.

[22] HUSAINIE S M, KHATTAK S U, ROBINSON J, et al. A Comparative Study on the Mechanical Properties of Different Natural Fiber Reinforced Free-Rise Polyurethane Foam Composites[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(50): 21745-21755.

[23] 蔡军锋, 易建政, 续新宇, 等. UHMWPE 纤维增强聚氨酯泡沫对爆炸冲击波衰减性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(4): 119-122.
CAI Jun-feng, YI Jian-zheng, XU Xin-yu, et al. Shock Wave Attenuation Properties of UHMWPE Fiber Reinforced Polyurethane Foam Plastics[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(4): 119-122.

[24] DO T V V, LE V H V, THAI N U N, et al. The Influence of Nano-Silica on the Thermal Conductivity of Polyurethane Foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021: 50715.

[25] 耿皓. 纳米颗粒对包装材料硬质聚氨酯泡沫塑料力学性能的影响[J]. 包装工程, 2006, 27(4): 50-52.
GENG Hao. Influences of Manometer Granule on Mechanical Properties of Packaging Materials Rigid Polyurethane Foam[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(4): 50-52.

[26] 钟发春, 刘忠平, 朱珈庆, 等. 纳米微球增强聚氨酯泡沫的制备及抗冲击应用[J]. 包装工程, 2020, 41(1): 167-172.
ZHONG Fa-chun, LIU Zhong-ping, ZHU Jia-qing, et al. Preparation and Impact Protection Application of Nano-Microsphere Enhanced Polyurethane Foams[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(1): 167-172.

[27] 徐新宇, 谢淼, 于浩, 等. 羟基改性的多壁碳纳米管接枝聚氨酯泡沫的制备及性能研究[J]. 中国塑料, 2019, 33(5): 43-48.
XU Xin-yu, XIE Miao, YU Hao, et al. Preparation and Properties of Polyurethane-Based Soft Foams Grafted with Hydroxyl-Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes[J]. China Plastics, 2019, 33(5): 43-48.

[28] YAN Ding-xiang, XU Ling, CHEN Chen, et al. En-

hanced Mechanical and Thermal Properties of Rigid Polyurethane Foam Composites Containing Graphene Nanosheets and Carbon Nanotubes[J]. Polymer International, 2012, 61(7): 1107-1114.

[29] 高四，王军，王亦菲，等. 纳米二氧化钛增强硬质聚氨酯泡沫塑料的制备[J]. 材料工程, 2004, 32(2): 3-5.
GAO Si, WANG Jun, WANG Yi-fei, et al. Preparation of Nano Titanium Dioxide Reinforced Rigid Polyurethane Foam[J]. Journal of Materials Engineering, 2004, 32(2): 3-5.

[30] LIU Xiao-dong, GUO Jia, TANG Wu-fei, et al. Enhancing the Flame Retardancy of Thermoplastic Polyurethane by Introducing Montmorillonite Nanosheets Modified with Phosphorylated Chitosan[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 119: 291-298.

[31] YANG Chen-guang, WANG Mou-hua, ZHANG Ming-xing, et al. Supercritical CO_2 Foaming of Radiation Cross-Linked Isotactic Polypropylene in the Presence of TAIC[J]. Molecules (Basel, Switzerland), 2016, 21(12): 1660.

[32] 朱贤兵. 化学微交联聚丙烯的制备及其挤出发泡行为[D]. 武汉：湖北工业大学, 2013: 3-10.
ZHU Xian-bing. Preparation and Extrusion Foaming Behaviors of Polypropylene by Chemical Micro-Crosslinking[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2013: 3-10.

[33] LIU Bu-jin, JIANG Tuan-hui, ZENG Xiang-bu, et al. Polypropylene/Thermoplastic Polyester Elastomer Blend: Crystallization Properties, Rheological Behavior, and Foaming Performance[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32(5): 2102-2117.

[34] 闫文静，马卫华. 聚丙烯/氧化石墨烯共混体系的结晶行为与发泡性能[J]. 塑料, 2019, 48(5): 119-123.
YAN Wen-jing, MA Wei-hua. Crystallization Behavior and Foaming Performance of Polypropylene/Graphene Oxide Blend System[J]. Plastics, 2019, 48(5): 119-123.

[35] 王苏炜，徐凌秀，薛平，等. 共混改性对 PP 基发泡木塑复合材料性能的影响[J]. 塑料工业，2019，47(10): 124-129.
WANG Su-wei, XU Ling-xiu, XUE Ping, et al. Effect of Blending Modification on the Properties of PP Foamed Wood-Plastic Composites[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(10): 124-129.

[36] 杜雷. 聚丙烯改性及其发泡行为的研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学, 2009: 5-20.
DU Lei. Research on Modification and Foaming Behavior of Polypropylene[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009: 5-20.

[37] 郭鹏，徐耀辉，吕明福，等. 高熔体强度聚丙烯及发泡珠粒的制备与研究[J]. 化学通报，2015，78(2): 164-169.
GUO Peng, XU Yao-hui, LYU Ming-fu, et al. Fabrication and Investigation of High Melt Strength Polypropylene and Its Foams[J]. Chemistry, 2015, 78(2): 164-169.

[38] ZHOU Shuai, ZHAO Shi-cheng, XIN Zhong. Preparation and Foamability of High Melt Strength Polypropylene Based on Grafting Vinyl Polydimethylsiloxane and Styrene[J]. Polymer Engineering & Science, 2015, 55(2): 251-259.

[39] 于瑶瑶. 聚乙烯塑料的改性及应用研究[D]. 淄博：山东理工大学, 2020: 10-16.
YU Yao-yao. Study on Modification and Application of Polyethylene Plastics[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2020: 10-16.

[40] GŁUSZEWSKI W, STASIEK A, RASZKOWSKA-KACZOR A, et al. Effect of Polyethylene Cross-Linking on Properties of Foams[J]. Nukleonika, 2018, 63(3): 81-85.

[41] 夏碧华，徐文强，王珂，等. 交联聚乙烯发泡材料的研究进展[J]. 中国塑料, 2019, 33(3): 128-135.
XIA Bi-hua, XU Wen-qiang, WANG Ke, et al. Research Progress in Crosslinked Polyethylene Foaming Materials[J]. China Plastics, 2019, 33(3): 128-135.

[42] 王伟，王鹏飞，杨小兵，等. 辐射交联度对聚乙烯发泡材料性能的影响[J]. 现代塑料加工应用，2013，25(3): 28-31.
WANG Wei, WANG Peng-fei, YANG Xiao-bing, et al. Effect of Crosslinking Degree on Properties of Polyethylene Foaming Material[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2013, 25(3): 28-31.

[43] 李环环，王伟，王鹏飞，等. 高倍率化学交联聚乙烯发泡材料的制备[J]. 塑料, 2015, 44(5): 112-115.
LI Huan-huan, WANG Wei, WANG Peng-fei, et al. Preparation for High Ratio of Chemical Cross-Linked Polyethylene Foam Materials[J]. Plastics, 2015, 44(5): 112-115.

[44] 王军，罗筑，杨乐，等. 原位增容等规聚丙烯/高密度聚乙烯共混物的制备及性能研究[J]. 塑料科技，2021，49(6): 1-6.
WANG Jun, LUO Zhu, YANG Le, et al. Preparation and Property Research of In-Situ Compatibilization Isotactic Polypropylene/High-Density Polyethylene Blends[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49(6): 1-6.

[45] DAGMAR M, ALICE T, ALENA K. Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate and Ethylene Octene Copolymer/Clay Nanocomposite Films: Different Processing

Conditions and Their Effect on Properties[J]. Polymer Engineering & Science, 2019, 59(12): 2514-2521.

[46] 张宜瑞, 刘大晨. 超高相对分子质量聚乙烯表面改性及对天然橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2019, 42(3): 199-203.
ZHANG Yi-rui, LIU Da-chen. Surface Modification of Ultra-High Relative Molecular Mass Polyethylene and Its Effects on Properties of Natural Rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2019, 42(3): 199-203.

[47] REYES-LOZANO C A, GUDIÑO P O, GONZÁLEZ-NÚÑEZ R, et al. Preparation and Characterization of HDPE/PA6 Foam Blends[J]. Journal of Cellular Plastics, 2011, 47(2): 153-172.

[48] WU Ze-xiong, ZHANG Zi-shou, MAI Kan-cheng. Preparation and Thermal Property of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Composites Filled by Calcium Carbonate Modified with Long Chain[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2020, 33(4): 464-476.

[49] 李在华. 汽车工程用聚乙烯复合材料的改性处理及研究[J]. 塑料科技, 2021, 49(1): 70-74.
LI Zai-hua. Modification Treatment and Research of Polyethylene Composite in Automotive Engineering Plastics[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49(1): 70-74.

[50] 侯荣杰, 倪忠斌, 王天赋, 等. SEBS-g-MAH 对 LDPE/PS 复合材料性能的影响[J]. 塑料工业, 2018, 46(11): 19-23.
HOU Rong-jie, NI Zhong-bin, WANG Tian-fu, et al. Effect of SEBS-g-MAH on Properties of LDPE/PS Composites[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(11): 19-23.

[51] 康许科. 超临界 CO_2 发泡法制备 PS/PP 微发泡反射板[D]. 上海: 东华大学, 2014: 10-20.
KANG Xu-ke. Preparation of Microcellular Foam PS/PP Reflective Plate Using Supercritical Carbon Dioxide[D]. Shanghai: Donghua University, 2014: 10-20.

[52] 李佩华, 胡涛, 罗晶瑾, 等. 聚苯乙烯的机械性能与耐热性改性研究进展[J]. 高分子通报, 2018(7): 28-41.
LI Pei-hua, HU Tao, LUO Jing-jin, et al. Advances in Modification of Mechanical Properties and Heat Resistance of Polystyrene[J]. Polymer Bulletin, 2018(7): 28-41.

[53] 王杰. 肉桂酸共聚改性聚苯乙烯(SCA)及其 Zn 盐离聚物的形态与性能[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2020: 5-10.
WANG Jie. Morphology and Properties of Cinnamic Acid Copolymerization Modified Polystyrene(SCA) and Its Zn Salt Ionomer[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2020: 5-10.

责任编辑：彭颋