

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.02.006

PDMS-OH 嵌段 PF 对 PF 泡沫压缩及热学性能的影响^{*}

王梦蕾,俞科静,钱坤

(江南大学生态纺织教育部重点实验室,江苏无锡 214122)

摘要:引入不同质量分数的端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS-OH)对酚醛(PF)泡沫进行共混改性。从两相聚合物相容的角度,分析PDMS-OH对PF泡沫压缩及热学性能的影响。通过宏观沉淀实验,分析发泡用PF/PDMS-OH共混体系的相容性及稳定性。采用动态热力学分析表征改性的PF树脂样条的玻璃化转变温度,分析PDMS-OH与PF的相容效果。通过压缩性能测试分析PDMS-OH对PF泡沫压缩性能的影响及机理。通过热失重分析仪分析PF泡沫复合材料的热稳定性。结果显示,加入15%的PDMS-OH在一定程度上增加了体系的交联密度,相容效果最佳,压缩强度和压缩弹性模量分别提高了280%和285%,表现出最优的热稳定性。

关键词:端羟基聚硅氧烷;酚醛泡沫;相容性;压缩性能;热稳定性

中图分类号:TQ323.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2017)02-0027-05

Effect of PDMS-OH Modified PF on Compression and Thermal Properties of PF Foam

Wang Menglei, Yu Kejing, Qian Kun

(Key Laboratory of Eco-Textile of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi, 214122, China)

Abstract : The phenolic foams (PF) were modified by different content of terminal hydroxyl dimethyl-polysiloxane (PDMS-OH). The effect of PDMS-OH on compression and thermal properties of PF were analyzed according to the compatibility of polymers. The compatibility and stability of PDMS-OH/PF blends were studied by sedimentation experiment. The temperature of glass transition (T_g) was measured through dynamic mechanical analyzer to explain the impact on compatibility of PF and PDMS-OH. The compression property and mechanism were discussed from the data of compression test. The thermal property were obtained from thermal degradation analyzer to compare the thermal stability of PF composites. The results show that the phenolic blend with the 15% PDMS-OH has the increased cross-link density, better compatibility and outstanding thermal stability. The compression strength and modulus are improved by 280% and 285% respectively.

Keywords : terminal hydroxyl dimethyl-polysiloxane ; phenolic foam ; compatibility ; compression property ; thermal stability

酚醛(PF)泡沫是一种节能、隔音、导热系数低、应用广泛的轻质复合材料,主要涉及建筑、交通、航空等领域^[1]。PF泡沫一般通过热固性PF树脂经化学发泡的方法得到。而PF树脂固化后脆性大、易掉渣,酚羟基和亚甲基极易氧化,热稳定性差,限制了其在工程塑料方面的应用^[2-3]。针对这些缺陷,常见的改性方法是从PF树脂基体入手,通常有两种:一种是内增韧,先对苯酚进行增韧改性,然后用改性苯酚与甲醛缩聚而成增韧PF树脂,再通过发泡制备成增韧PF泡沫塑料;二是外增韧,通过活性基团与酚羟基和羟甲基发生化学反应,在PF树脂分子上接枝柔性链段,从而得到增韧改性的PF树脂^[4-5]。而一般PF树脂的合成温度较低,具有活性的低聚物很难参与到PF树脂的缩聚反应中。形成互穿聚合物网络(IPN)是外增韧改性的一种表现形式,该结构是由两种或两种以上高分子链相互缠结

而形成的一种网络拓扑结构,在受到外力作用时,IPN网络结构能通过形变和恢复将大量的机械能转化为热能而损耗,有效改善材料的性能,广泛应用在树脂改性上。因此笔者采用外增韧法,使用端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS-OH)增韧改性PF泡沫^[6-7]。PDMS-OH是由硅氧键(Si—O—Si)连接成主链,两端携有活性羟基的一种高分子材料,不仅含有柔性链段,其活性端羟基可以与PF树脂中的羟甲基进行反应,通过两者的强迫互容,在发泡固化过程中形成整体性更强的网络互穿结构,从而实现PF泡沫的增韧,得到一种有良好耐热、韧性较高、耐烧

^{*}江苏省产学研联合创新资金-前瞻性联合研究项目(BY2015019-33),江苏省研究生培养创新工程(KYLX15-1182),江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

联系人:王梦蕾,硕士,主要从事复合材料方面研究

收稿日期:2016-12-01

蚀的材料。但 PDMS-OH 链段与 PF 树脂大分子链之间具有较大的化学性质差异,所以在形成 IPN 网络结构的过程中易出现相分离,因此两者相容性的问题对改性研究极其重要。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PDMS-OH: $M_n=28\ 000$, $\eta=1.2 \sim 1.6\ \text{Pa} \cdot \text{s}$, 济南国邦化工有限公司;

可发性 PF 树脂: $\eta=6.0 \sim 6.5\ \text{Pa} \cdot \text{s}$, 苏州美克斯科技发展有限公司;

固化剂: 65% 的苯酚磺酸溶液, 自制;

正戊烷: 99%, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

苯酚磺酸: 99%, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

动态热力学分析 (DMA) 仪: Q800 型, 美国 TA 公司;

热失重 (TG) 分析仪: TG 209 型, 德国耐驰公司;

电子万能材料试验机: 3385H 型, 美国 Instron 公司。

1.3 试样制备

第一步为模具的准备。将模具的杂质除去, 然后使用清洁剂将模具清洗至表面光洁, 再用脱模剂擦拭模具, 易于泡沫材料的脱模。最后将该模具放入 75℃ 烘箱中预热。

第二步为可发性 PF 树脂共混体系的制备。按质量份 PF 树脂 100 份, PDMS-OH 为 10, 15, 20 份分别称取。将 PF 树脂与不同质量份数 (0, 10, 15, 20 份, 即质量分数为 0, 10%, 15%, 20%) 的 PDMS-OH 混合液于冰水浴中于 1 500 r/min 转速下搅拌 20 min 制备混合体系, 即纯 PF, PF / 10% PDMS-OH, PF / 15% PDMS-OH, PF / 20% PDMS-OH, 分别标记为 1[#], 2[#], 3[#], 4[#], 再向混合体系中加入正戊烷 15 份于 2 500 r/min 转速下搅拌 8 s, 接着迅速加入固化剂 10 份于相同转速下搅拌 8 s, 随后将该混合液倒入模具中密封置于 75℃ 烘箱中, 30 min 后取出脱模。工艺流程图如图 1 所示。

1.4 性能测试

采用 DMA 仪测试 PDMS-OH 改性 PF 树脂样条的动态热力学性能。测试条件: 选用弯曲夹具, 测试频率为 1 Hz, 温控条件为 30 ~ 200℃, 升温速率为 2℃ / min。

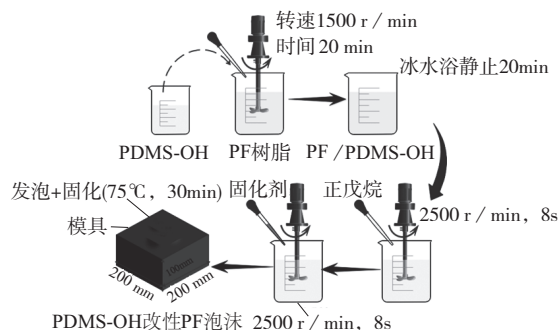


图1 PF泡沫复合材料制备的工艺流程图

采用 TG 分析仪测试 PF 泡沫样品的热稳定性, 测试条件: 在 20 mL/min 流速的 N_2 氛围下, 以 10℃ / min 的升温速率从室温升至 800℃。

按照 ASTM D1621-2010 标准, 采用电子万能材料试验机进行 PF 泡沫样品的压缩性能测试。测试条件: 试验尺寸为 50 mm × 50 mm × 25 mm, 将 PF 泡沫样品置于室温, 相对湿度为 65% 的环境下平衡 24 h, 加载速率 (夹头下降速率) 为 2.5 mm/min。

2 结果与讨论

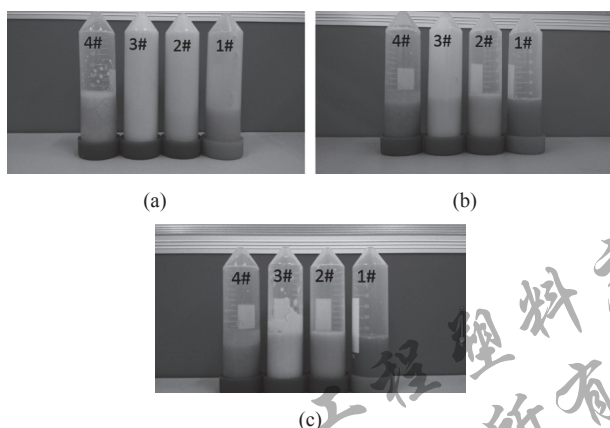
2.1 PF / PDMS-OH 共混体系的宏观沉淀实验

关于两相聚合物的相容性, 可以用 Schneier^[5] 提出的混合热焓 ΔH_m 来进行定性分析, 见下式。

$$\Delta H_m = \sqrt{\overline{x}_1 M_1 \rho_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \left(\frac{\overline{x}_2}{(1 - \overline{x}_2) M_2 \rho_2 + (1 - \overline{x}_1) M_1 \rho_1} \right)^2}$$

其中 $\overline{x}_1, \overline{x}_2, M_1, M_2, \rho_1, \rho_2, \delta_1, \delta_2$ 分别为共混体系中两相聚合物的质量分数、结构单位分子量、密度、溶解度参数。 ΔH_m 有一临界值, 处于临界值之上为完全不相容体系, 而处于临界值之下为完全相容体系, 与临界值相交则为部分相容体系。从混合热焓公式可以看出, 共混体系的相容性与组分有关, 对于 PF / PDMS-OH 共混体系来说, PF / 10% PDMS-OH, PF / 15% PDMS-OH, PF / 20% PDMS-OH 三者的 $M_1, M_2, \rho_1, \rho_2, \delta_1, \delta_2$ 均相同, 而组分的质量分数 $\overline{x}_1, \overline{x}_2$ 不相同, PDMS-OH 的质量分数超过一定值时, 两者为不能相容。将刚制备的不同 PF / PDMS-OH 共混体系立即倒置于试验台上, 观察其静置状态, 如图 2 所示。各体系静置 10 min 得到的共混体系中, PF / 20% PDMS-OH (4[#]) 液体很快流下来, 无挂壁现象, PF / 15% PDMS-OH (3[#])、PF / 10% PDMS-OH (2[#]) 挂壁现象严重, 其中 3[#] 样品基本无沉淀现象; 30 min 后, 4[#] 样品中 PDMS-OH 与 PF 树脂分层现象已经明显, 而 3[#] 样

品试管壁上液体仍然没有完全流下,2[#],1[#]已基本稳定在试验管底部,且2[#]样品中无分层现象;60 min后,从下方的局部放大图中可以看出,4[#]样品下层的树脂中也呈现出明显的相分离现象,而3[#]样品仍存在少量的挂壁现象,1[#],2[#]样品无明显变化。由此可以看出,PF/20%PDMS-OH共混体系中,由于质量分数过多的PDMS-OH与树脂不能很好的相容,同时PDMS-OH的润滑剂作用使得体系倒置时几乎无挂壁现象,且PDMS-OH与树脂出现分层,而PF/15%PDMS-OH中两相体现出最好的相容性,体系黏性变大,较难流下,挂壁现象较PF/10%PDMS-OH明显,状态更加稳定。



静置时间: a—10 min; b—30 min; c—60 min

图2 PF及PF/PDMS共混体系搅拌后静置宏观照片

2.2 PF树脂样条的动态热力学性能

PF树脂共混体系的相容性同样可以通过固体物性的表征方法,其中包括DMA法^[8]。热固性树脂的动态力学性能的影响因素有两个方面:(1)聚合物主链上结构基团的种类、尺寸,比如一些杂环结构、苯环结构,会使聚合物基体表现出较高的硬度,相应的会表现出较高的玻璃化转变温度(T_g);(2)聚合物基体的交联密度越大材料的 T_g 越高。图3为固化后的不同PF树脂共混体系的损耗正切值($\tan\delta$)曲线,该曲线向上的峰对应的温度横坐标即为 T_g 。玻璃化转变峰的宽度也可反映出高分子材料的松弛特性;若峰宽,则反映链段运动的分散性较大,可说明不同组分之间相互作用及相容性较差^[9]。纯PF树脂的损耗正切值曲线有一个玻璃化转变峰,温度大约为143℃;随着PDMS-OH的加入(10%,15%),也是仅有一个转变峰,峰值基本无变化,而峰宽明显变小。通过红外分析可知,PDMS-OH自身可与PF树脂的酚羟基发生化学反应,网络互穿产生强迫互容,因此只有一个玻璃化转变峰,

加入了10%及15%的PDMS-OH后,体系的柔性链段增加,自由体积增加, $\tan\delta$ 值逐渐增大,而少量PDMS-OH对PF树脂本身的交联密度影响较小,同时PDMS-OH与PF树脂的交联增加了体系的交联密度,加入15%PDMS-OH的树脂体系峰宽明显变小,图中表现在较低温度下PF/15%PDMS-OH曲线与PF曲线不同,基本没有向纵坐标增大方向的发展趋势,侧面说明了该体系PDMS-OH与PF树脂的界面性能良好,半互穿网络结构使得体系的整体性更强^[10]。加入20%的PDMS-OH之后,由宏观沉淀照片可知,较多的PDMS-OH在PF树脂中不能很好地相容,大量游离的柔性分子不仅不能很好地与PF树脂交联,同时阻碍了PF树脂的自我交联。另外,PDMS-OH团聚导致体系内自由体积大大增加,柔性链段在较低温度下就能运动,使得 T_g 明显降低,且在高温区下仍有一个转变峰,说明体系出现了相分离。

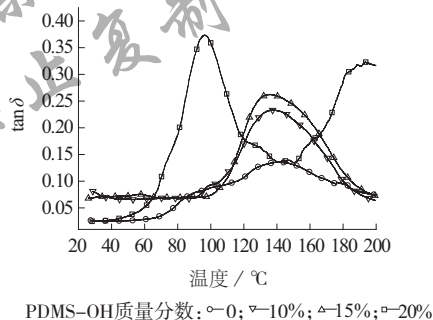


图3 含不同质量分数PDMS-OH的PF树脂样条的 $\tan\delta$ 曲线

2.3 PF泡沫复合材料的压缩性能

图4为PF泡沫的压缩行为图。PF泡沫的压缩变形主要有三个阶段:弹性变形,孔径被压缩;压缩后的应变硬化。压缩过程中的弹性变形阶段为主要研究对象。在闭孔的多孔材料中,线弹性由空心球棱面延伸所控制。压缩过程中,空心球孔穴棱边(泡棱)可以弯曲、延伸或者收缩,而形成孔面的膜(泡壁)则发生延展,对弹性模量产生贡献。当空心球完全坍塌,导致相对的球壁面相互接触,进一步地压缩使得基体本身压缩,得到最后的应力迅速增大区间。

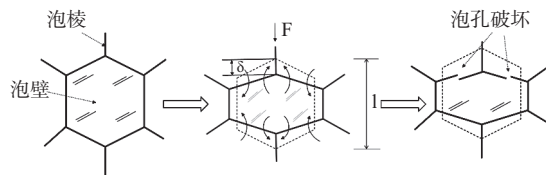


图4 PF泡沫的压缩行为图

图5为PF泡沫的准静态压缩应力应变曲线。

图6为PF泡沫的压缩性能。从图5可以看出,四种PF泡沫的压缩过程均有相同的三个阶段;结合图6所示,经PDMS-OH改性,PF泡沫的压缩性能得到明显提高,其中加入15%PDMS-OH的PF泡沫表现出更优的压缩性能,平均压缩强度及其弹性模量分别为0.38 MPa和7.17 MPa,比纯PF泡沫提高了280%和285%。从PF泡沫的压缩行为图可总结出,改性的PF泡沫在压缩性能上的提高主要有三个原因:一是PDMS-OH的加入,使得发泡用聚合物密度随着PDMS-OH量的增加而增加,因此压缩强度会随之增加;二是PDMS-OH与PF树脂在固化过程中形成半互穿网络结构,在一定程度上可以增加树脂的交联密度,同时PDMS-OH作为柔性增韧剂,使得基体的抗压性能增加;三是PDMS-OH提供了PF树脂更利于发泡的黏弹性,使得PF泡沫泡孔尺寸更小,结构更均匀完整,泡壁及泡棱密度增加,承力点增多,相应的压缩性能提高。

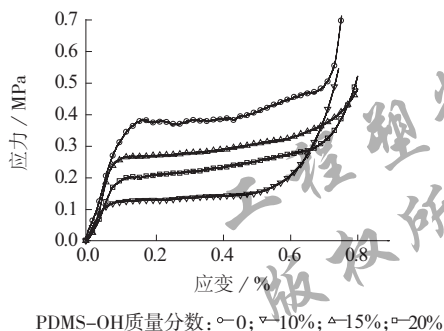


图5 PF泡沫的压缩应力应变曲线图

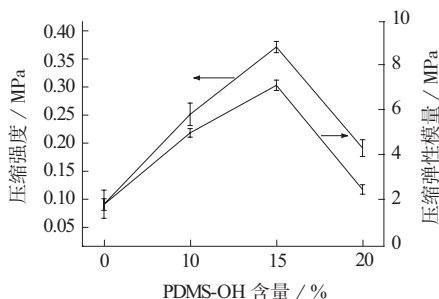


图6 不同PDMS-OH含量时的PF泡沫压缩性能

2.4 PF泡沫复合材料的热稳定性

PF泡沫材料的热稳定性是PF泡沫实际应用中的重要参数,可通过TG测试进行表征。图7、图8分别为PF泡沫复合材料的TG和DTG曲线。从TG曲线可以看出,25~300℃阶段,纯PF泡沫与加入PDMS-OH的PF泡沫有着几乎相似的趋势,但由于PDMS-OH带来的更多含氧基团使得PF泡沫在该温度区间表现出略多的失重现象;从文献[11-12]中可知,关于纯的PDMS-OH在400℃左右会出

现一个质量百分比陡降的趋势,可低至20%,而实验结果中,PDMS-OH改性的PF泡沫在失重50%时的温度 $T_{50\%}$ 已经大于700℃,侧面验证了PDMS-OH与PF树脂两相间通过化学交联作用改善了界面性能^[13]。

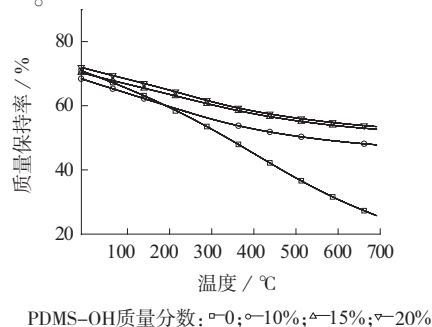


图7 PF泡沫/PDMS-OH复合材料的TG曲线

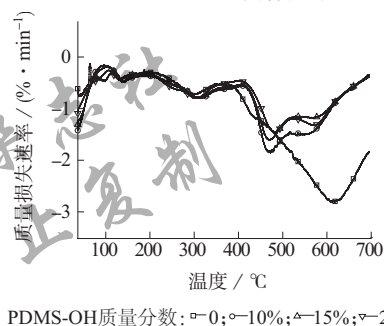


图8 PF泡沫/PDMS-OH复合材料的DTG曲线

根据DTG曲线的失重速率可将纯PF泡沫的热失重主要分为三个阶段:第一阶段(30~100℃)有少量的质量损失,是由于PF泡沫中残留水分的蒸发,第二阶段(100~400℃)的失重一方面是因为100~200℃有树脂体系的进一步脱水固化,另一方面由于表面活性剂的热解,甲醛、苯酚以及低聚物的挥发;第三阶段(400~700℃)为PF树脂的裂解和炭化,以及进一步加速分解成小分子质量产物^[14]。PF/PDMS-OH复合材料根据DTG曲线同样表现出相似的三个阶段。结合TGA及DTG曲线可以看出,在400~700℃之间,纯PF泡沫的质量损失速率远远比PDMS-OH改性后的PF泡沫大得多,其最大质量损失速率(D_{max})可达-2.78%/min,不同质量分数PDMS-OH改性PF泡沫的 D_{max} 分别为-1.82, -1.58, -1.44%/min, D_{max} 呈现出减小的趋势。同时比较在700℃时的残留量 R_{700} ,PDMS-OH改性的PF泡沫仍表现出较好的优势,纯PF泡沫的残留量为26%,而PDMS-OH改性PF泡沫的残留率可高达50%左右。这种现象是因为PDMS-OH通过端羟基与PF树脂的酚羟基发生酯化反应,在交联体系中引入具有高的键解离能的Si

—O 键,使 PF 泡沫的耐热性能大大提高。至于最大质量损失速率对应的温度 T_{dmax} , PDMS-OH 改性的 PF 泡沫表现出降低的趋势。这一现象可以解释为, PDMS-OH 与 PF 树脂的交联结构使得复合材料的炭化阶段提前,以保护 PF 泡沫在更高温度下内部结构不被破坏,起到了保护层的作用,侧面说明 PDMS-OH 的引入增加了 PF 泡沫的热稳定性^[15]。热失重曲线图对应的热解数据见表 1。

表 1 PF 及 PF/PDMS-OH 泡沫材料的热解数据

样品	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{dmax}/^{\circ}\text{C}$	$D_{max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$R_{700}/\%$
1 [#]	596	618	-2.78	26
2 [#]	650	470	-1.82	48
3 [#]	> 700	470	-1.58	53
4 [#]	> 700	484	-1.44	54

3 结论

PF/PDMS-OH 共混体系的宏观沉淀照片显示,加入 15% 的 PDMS-OH 与 PF 体系产生的强迫互容,相容效果最好,而 PF/PDMS-OH 20% 体系的稳定性最差,微观相分离易转变为宏观相分离。动态热力学性能显示,引入少量柔性链段 PDMS-OH 基本没有改变 PF 体系的 T_g ,说明 PDMS-OH 与 PF 的网络结构较为完整。压缩性能显示加入 15% 的 PDMS-OH 使 PF 泡沫的压缩强度和压缩弹性模量分别提高了 280% 和 285%。热失重分析显示, PF/PDMS-OH 15% 表现出最优的热稳定性。

参考文献

- [1] 王志才,白培康. 酚醛泡沫及其复合材料的研究与应用进展[J]. 工程塑料应用,2011,39(5):106-109.
Wang Zhicai, Bai Peikang. Progress on research and application of phenolic foam composites[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(5):106-109.
- [2] 周金堂. 酚醛泡沫及其复合材料的制备、改性与性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学,2014.
Zhou Jintang. Preparation, modification and performance of phenolic foam and its composites[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014.
- [3] Kosonen H, Ruokolainen J, Nyholm P, et al. Self-organized cross-linked phenolic thermosets: Thermal and dynamic mechanical properties of novolac / block copolymer blends[J]. Polymer, 2001, 42(23):9481-9486.
- [4] 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): 32-35,40.
Hua Xingyan, Wang Yuansheng, Zhao Peizhong, et al. Properties and structure of semirigid PU / ER interpenetrating polymer networks foams[J]. Journal of Materials Engineering, 2009(10): 32-35,40.
- [5] 赵培仲,魏华凯,戴京涛,等. 光固化碳纤维增强树脂基复合材料的研究[J]. 工程塑料应用,2015,43(9):26-30.
Zhao Peizhong, Wei Huakai, Dai Jingtao, et al. Study on carbon fiber reinforced resin matrix composites cured by UV radiation[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(9):26-30.
- [6] Choe J, Kim M, Kim J, et al. A microwave foaming method for fabricating glass fiber reinforced phenolic foam[J]. Composite Structures, 2016, 152: 239-246.
- [7] 汪波,黄赤,黄志雄,等. 不同偶联剂对空心玻璃微球 / 酚醛复合泡沫塑料界面性能的影响[J]. 材料研究学报,2016,30(3): 209-219.
Wang Bo, Huang Chi, Huang Zhixiong, et al. Effect of different coupling agents on interfacial properties of hollow glass microsphere / phenolic syntactic foams[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2016, 30(3): 209-219.
- [8] 李系蕴,张振家,乔向利. PVC / PES 相容性及对共混超滤膜性能的影响[J]. 环境科学与技术,2006,7(29):28-30,116.
Li Xiyun, Zhang Zhenjia, Qiao Xiangli. Compatibility properties of PVC / PES and its impact on co-blend ultrafiltration membrane[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 7(29):28-30, 116.
- [9] 赵孝彬,杜磊,张小平,等. 聚合物共混物的相容性及相分离[J]. 高分子通报,2001(4):75-81.
Zhao Xiaobing, Du Lei, Zhang Xiaoping, et al. Compatibility and phase separation of polymer blends[J]. Polymer Bulletin, 2001(4):75-81.
- [10] 王雁冰,黄志雄,张联盟. DMA 在材料研究中的应用[J]. 国外建材科技,2004,25(2):25-27.
Wang Yanbing, Huang Zhixiong, Zhang Lianmeng. The application of DMA in polymer materials[J]. Science and Technology of Overseas Building Materials, 2004, 25(2):25-27.
- [11] Na Meng, Zhou N L. Synthesis and properties of PDMS / montmorillonite-cetyltrimethylammonium bromide-heparin films[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 105(5):70-74.
- [12] Shunsuke T, Yuan Chao, Sadao A, et al. Pervaporation characteristics of pore-filling PDMS / PMHS membranes for recovery of ethylacetate from aqueous solution[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 348(1-2):383-388.
- [13] Hodlur R M, Rabinal M K. Self assembled graphene layers on polyurethane foam as a highly pressure sensitive conducting composite[J]. Composites Science and Technology, 2014, 90(10):160-165.
- [14] Li Qiulong, Chen Lin, Li Xiaohai, et al. Effect of multi-walled carbon nanotubes on mechanical, thermal and electrical properties of phenolic foam via in-situ polymerization[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 82:214-225.
- [15] Li Qiulong, Chen Lin, Li Xiaohai, et al. Effect of multi-walled carbon nanotubes on mechanical, thermal and electrical properties of phenolic foam via in-situ polymerization[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 82(3):214-225.