

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.04.003

短切芳纶纤维增强酚醛泡沫性能的研究^{*}

孙洁,李华强,冯古雨,钱坤,曹海建

(江南大学生态纺织教育部重点实验室,江苏无锡 214122)

摘要: 为了改善酚醛泡沫的性能,选用短切芳纶纤维作为增强材料,考察了不同短切芳纶纤维用量对酚醛泡沫压缩强度、压缩弹性模量、泡孔结构以及热稳定性能的影响。结果表明,短切芳纶纤维可以有效地增强酚醛泡沫的压缩性能。随着短切芳纶纤维用量的增加,酚醛泡沫的压缩强度和压缩弹性模量呈现先增加后减小的变化趋势。当短切芳纶纤维用量为 4 份时,酚醛泡沫的压缩强度比未添加短切芳纶纤维的酚醛泡沫提高约 38%。短切芳纶纤维用量影响酚醛泡沫的泡体直径及其分布。当短切芳纶纤维用量为 8 份时,短切芳纶纤维在酚醛泡沫中的分布很不均匀,酚醛泡沫脆断截面上泡体破损现象较为严重,集束分布的短切芳纶纤维对酚醛泡沫的结构和力学性能带来不利影响。添加短切芳纶纤维可以明显提高酚醛泡沫在高温条件下 ($> 400^{\circ}\text{C}$) 的热稳定性。

关键词: 酚醛泡沫;短切芳纶纤维;增强;压缩性能;热稳定性

中图分类号: TQ328.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)04-0012-05

Research on Properties of Chopped Aramid Fiber Reinforced Phenolic Foams

Sun Jie, Li Huaqiang, Feng Guyu, Qian Kun, Cao Haijian

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

Abstract : In order to improve the performance of phenolic foams, chopped aramid fibers were chosen as padding material to prepare chopped aramid fiber reinforced phenolic foams. The influences of fiber loading on the compression performance, microstructure and thermal stability of the phenolic foams were investigated. The compression behaviors of the phenolic foams can be effectively improved by adding chopped aramid fibers. The compression strength and compression elastic modulus of the phenolic foams increased with the fiber loading at first and then dropped afterwards. When the fiber content is 4 phr, the compression strength of the phenolic foams can be enhanced by 38% with respect to the control one. The foam cell size and its distribution varied with different fiber loading. When the fiber content is 8 phr, it can be seen in the SEM images that fibers are distributed quite inhomogeneously and the cell collapse phenomena become worse, which show that the randomly distributed clustered fibers have a side effect on the phenolic foams structure and properties. In addition, adding chopped aramid fibers can improve the high temperature ($> 400^{\circ}\text{C}$) thermal stability of the phenolic foams obviously.

Keywords : phenolic foam ; chopped aramid fiber ; reinforcement ; compression property ; thermal stability

酚醛泡沫具有许多优异性能,如价廉、化学稳定性好、导热率低、阻燃、耐热、燃烧时发烟率低、毒性小且无熔滴等,因而又被称为“保温材料之王”,应用范围十分广泛^[1-3]。然而,由于酚醛泡沫结构中酚羟基和亚甲基易氧化,延伸率低,导致普通酚醛泡沫脆性大,极易掉渣粉化,这大大限制了其在很多领域的应用^[4]。因此对酚醛泡沫进行改性以提高其强度和韧性十分必要,学者们在该领域做了大量的探索研究^[5-6]。填充纤维增强体是提高泡沫材料物理力学性能的有效途径之一,这一度成为学者们关注的热点^[7-10]。如高卫卫等^[10]向酚醛树脂中加入短切玻璃纤维然后发泡,结果表明,经偶联剂处理的短切玻璃纤维能够有效提高酚醛泡沫的强度、韧性和

尺寸稳定性。然而,现有研究多集中在采用刚性相对较大的玻璃纤维作为增强填料,却很少有报道采用相对柔韧的芳纶纤维作为增强体。Shen Hongbin 等^[11]在探讨纤维增强酚醛泡沫的研究中,最早提出将短切芳纶纤维作为增强材料,并对比分析了短切芳纶纤维和短切玻璃纤维在增强效果上的差异,结果显示,与短切玻璃纤维相比,添加少量短切芳纶纤维便能够显著改善酚醛泡沫的抗剥离强度。短切芳纶纤维之所以能够达到较好的效果,原因之一在

^{*} 国家自然科学基金青年基金项目 (51302110), 中央高校基本科研业务费专项基金项目 (JUSRP1044, JUSRP1045)

联系人: 孙洁, 讲师, 博士, 主要从事轻量化功能材料的研究工作

收稿日期: 2015-02-02

于芳纶纤维表面的酰胺键与酚醛树脂基体中的酚羟基具有良好的化学相容性^[11-12],纤维与树脂之间形成良好的界面结合对材料整体力学性能的提升起到积极作用。此外,芳纶纤维还具有优异的耐热稳定性和阻燃性能,理论上是一种比较理想的增强填料,对酚醛泡沫综合性能的提高非常有益。然而已有的报道对芳纶纤维增强酚醛泡沫的研究还不够系统全面,尤其是在材料的压缩性能和热学性能方面的探讨较少。针对这一研究现状,笔者制备了添加不同用量短切芳纶纤维增强的酚醛泡沫,并通过压缩性能测试及酚醛泡沫微观形貌和热稳定性等表征手段,分析探讨了短切芳纶纤维对酚醛泡沫的改性效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

可发性酚醛树脂:苏州美克思科技发展有限公司;

Tween80:分析纯,阿拉丁试剂有限公司;

正戊烷、硅油:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

苯酚磺酸:化学纯,南京大唐化工有限责任公司;

短切芳纶纤维:芳纶1414,长度为2~3 mm,细度为3.4 D,使用前用乳化剂溶液作预分散处理后烘干,待用,烟台泰和新材料股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

恒温磁力搅拌器:H97-A型,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;

电热鼓风干燥箱:W1A-4S型,南京沃环科技实业有限公司;

数控超声波清洗器:KH-300DB型,昆山禾创超声仪器有限公司;

万能材料试验机:3385H型,美国Instron公司;

扫描电子显微镜(SEM):SU1510型,日本Hitachi公司;

热重(TG)分析仪:TA Q500型,美国TA仪器公司。

1.3 试样制备

制备密度为65 kg/m³左右的酚醛泡沫。按表1配方,准确称量可发性酚醛树脂、表面活性剂(Tween80和硅油)、固化剂(苯酚磺酸)、发泡剂(正戊烷),然后将可发性酚醛树脂、表面活性剂先倒入烧杯,用搅拌器搅拌均匀,再向烧杯中加入一定比

例的短切芳纶纤维,用搅拌器搅拌均匀,最后向混合物中加入发泡剂、固化剂,用搅拌器搅拌均匀后,迅速倒入预加热的模具,放入75℃烘箱中发泡固化30 min,冷却脱模,制得短切芳纶纤维用量分别为0,2,4,6,8份的短切芳纶纤维增强酚醛泡沫试样。

表1 短切芳纶纤维增强酚醛泡沫的配方

材料	用量/份
可发性酚醛树脂	100
发泡剂(正戊烷)	5
固化剂(苯酚磺酸)	14
表面活性剂(Tween80和硅油)	6
短切芳纶纤维	0,2,4,6,8

1.4 性能测试与表征

(1) 压缩性能。

根据ASTM D1621-2010,切割试样尺寸为50.8 mm×50.8 mm×25.4 mm,使用万能材料试验机对试样进行压缩性能测试,压缩速率为2.5 mm/min,压缩至原试样的90%时停止。

(2) 微观形貌。

采用SEM观察短切芳纶纤维增强酚醛泡沫,观察短切芳纶纤维在泡孔中的分布、泡孔尺寸及结构。

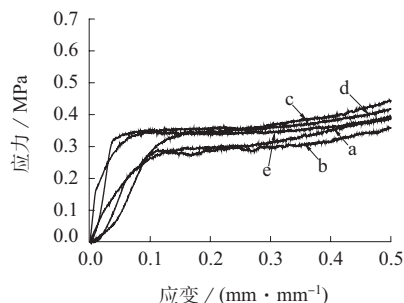
(3) TG分析。

采用TG分析仪对短切芳纶纤维增强酚醛泡沫进行TG分析,温度范围为30~900℃,氮气氛围,升温速率为10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 压缩性能

不同用量的短切芳纶纤维增强酚醛泡沫的压缩应力-应变曲线如图1所示。



短切芳纶纤维用量:a—0份;b—2份;c—4份;d—6份;e—8份

图1 短切芳纶纤维增强酚醛泡沫的压缩应力-应变曲线

与普通泡沫的压缩受力变形类似,短切芳纶纤维增强前后的酚醛泡沫应力-应变曲线可分为3个区域,即弹性区、屈服区(平台区)和压实区^[13-14]。从图1可以看出,在加载变形初期,应变随应力的增加呈近线性增长,酚醛泡沫泡体壁及其增强纤维发

生弹性变形,材料处于弹性区;随着载荷的进一步增加,大部分泡体开始失稳,材料进入屈服区,泡壁结构的薄弱区如纤维穿孔处将发生破裂,此外,伴随着增强纤维与树脂界面的脱粘,泡壁产生裂纹并继续扩展,从而消耗载荷能量;随着泡体壁和增强纤维进一步被压垮,材料最终进入应力随应变增长较快的压实区。

从图 1 还可以看出,不同用量短切芳纶纤维增强酚醛泡沫的压缩应力-应变行为的影响主要体现在屈服点(从弹性区转为屈服区的临界点)出现的位置上。当短切芳纶纤维用量为 2 份时,材料的压缩性能曲线与未加纤维的酚醛泡沫相差不大(见图 1 中曲线 b 和 a),均在应力约为 0.26 MPa、应变为 10% 左右出现屈服。随着短切芳纶纤维用量的增加,材料屈服点处对应的应力明显增加,而应变减小至 5% 以内(见图 1 中曲线 c 和 d),这表明小负荷作用下材料抵抗变形的能力得到增强。可见,该条件下分散于酚醛泡沫结构中的短切芳纶纤维能够较好地与酚醛树脂基体共同承担载荷。当短切芳纶纤维用量继续增加至 8 份时,材料的屈服应力有一定回落,而屈服应变回增至 10% 左右(见图 1 中曲线 e),可见短切芳纶纤维用量过多反而会对材料的压缩力学性能带来不利影响。

短切芳纶纤维用量对酚醛泡沫压缩强度和弹性模量的影响分别如图 2 和图 3 所示。

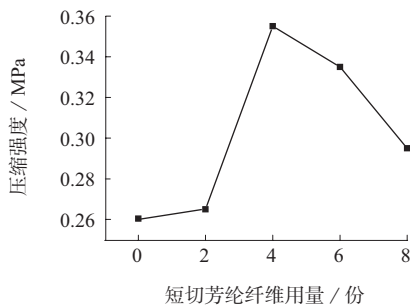


图 2 短切芳纶纤维用量对酚醛泡沫压缩强度的影响

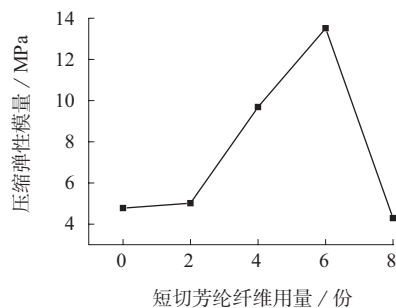


图 3 短切芳纶纤维用量对酚醛泡沫压缩弹性模量的影响

由图 2 和图 3 可以看出,未加短切芳纶纤维时,

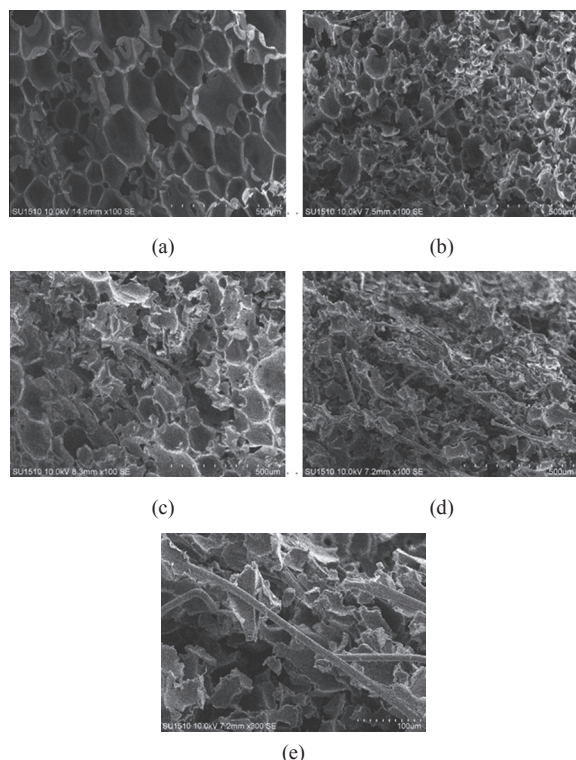
酚醛泡沫的压缩强度约为 0.26 MPa,压缩弹性模量约为 5 MPa。添加短切芳纶纤维后,酚醛泡沫的压缩强度和弹性模量随着短切芳纶纤维用量的增加呈现先增加后减小的变化趋势,当短切芳纶纤维用量为 4 份时,压缩强度达到最大值约为 0.36 MPa,比未加短切芳纶纤维时酚醛泡沫的压缩强度提高了约 38%。压缩弹性模量的最大值约为达 13.5 MPa,比未加短切芳纶纤维时酚醛泡沫的压缩弹性模量提高约 1.7 倍。继续增加短切芳纶纤维用量至 8 份时,酚醛泡沫的压缩强度和弹性模量均回落,其压缩弹性模量甚至低于未加短切芳纶纤维时酚醛泡沫的压缩弹性模量。

从上述压缩性能结果可以看出,加入短切芳纶纤维可以起到对酚醛泡沫增强的效果,但是需注意添加比例。当比例合适时,由于分布在泡壁中的短切芳纶纤维的压缩强度和弹性模量比酚醛树脂基体高出很多,可以使泡体壁得到增强,能在树脂基体没有破坏之前吸收更多的能量,因而提高了酚醛泡沫抵御压缩变形的能力^[7]。而添加比例超过了一定范围时,一方面,酚醛树脂基体的相对含量变小,导致相对较少的酚醛树脂包裹在纤维周围^[14],另一方面,短切芳纶纤维过多很难在酚醛树脂基体中得到均匀分散,从而影响发泡效果,造成泡壁薄厚不均,纤维成束集结处很有可能成为一种初始缺陷,不利于与树脂基体形成良好的粘结,影响受力的分担和传递载荷,因而会出现随短切芳纶纤维用量继续增加,压缩强度和压缩弹性模量反而下降的现象。

2.2 微观形貌

为了分析加入短切芳纶纤维对酚醛泡沫微观形貌结构的影响,采用 SEM 观察试样的脆断截面,如图 4 所示。

由图 4a 可以看出,未添加短切芳纶纤维的酚醛泡沫的泡孔呈现近六边形结构,泡壁之间紧密相连,且大部分为闭孔结构,泡体孔径大小不均匀,主要分布在 100~130 μm 范围内,个别较大的泡孔分布在 200~300 μm 范围内。由图 4b 可以看出,当添加 4 份短切芳纶纤维后,泡体直径变小且尺寸分布的均匀性较未添加短切芳纶纤维的酚醛泡沫有所提高,主要分布在 100 μm 左右。由图 4b 可以观察到局部有少量单根纤维一端从泡壁断口伸出,整个截面上泡体破损情况较未添加短切芳纶纤维的酚醛泡沫明显,这可能是由于在制备 SEM 观测试样时,试样在作用力下发生脆断的过程中,相对柔韧的纤



a——未添加短切芳纶纤维的酚醛泡沫;
b—添加 4 份短切芳纶纤维的酚醛泡沫;
c—添加 8 份短切芳纶纤维的酚醛泡沫中残存的完整泡孔;
d—添加 8 份短切芳纶纤维的酚醛泡沫断面严重破损区域;
e—d 图局部放大 300 倍

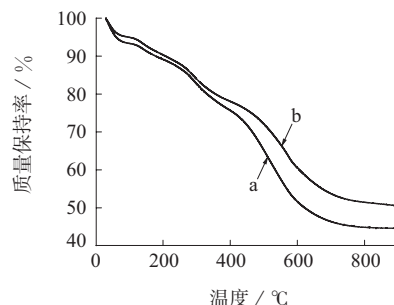
图 4 不同短切芳纶纤维含量的酚醛泡沫脆断面 SEM 图

纤维趋向于沿着受力方向微移取向,而包裹在纤维周围脆硬的树脂基体无法适应这种变化,从而导致纤维从树脂基体中脱粘拔出,同时泡壁破损^[11]。当继续增加纤维的用量至 8 份时,酚醛泡沫脆断面上泡体的破损现象更为显著,纤维在酚醛泡沫基体中的分布很不均匀,纤维集束出现或密集分布在酚醛泡沫局部。其中,纤维分布较少的区域,泡孔破损情况相对较轻,从残存的完整泡孔看(见图 4c),其孔径较图 4b 有所增大且尺寸分布均匀度下降;而在纤维密集出现的区域,几乎看不到完整泡体(见图 4d)。纤维在长度方向上可能贯穿若干个泡体,当脆断受力发生“重新取向”时,会牵动这些泡体壁发生坍塌,载荷沿着杂乱分布的纤维传递,还造成酚醛泡沫纵深方向上裂纹的产生,这在局部放大的图 4e 中可以明显观察到。可见,纤维用量过多反而会对酚醛泡沫的力学性能产生不利影响,这一结果与压缩性能的实验结果一致。

2.3 热稳定性

为了分析添加短切芳纶纤维对酚醛泡沫热稳

定性能的影响,测试了添加 4 份短切芳纶纤维前后酚醛泡沫的 TG 曲线,如图 5 所示。



a—未添加短切芳纶纤维的酚醛泡沫;
b—添加 4 份短切芳纶纤维的酚醛泡沫

图 5 添加 4 份短切芳纶纤维前后酚醛泡沫的 TG 曲线

酚醛泡沫在 N_2 保护下受热分解的过程可以分为 3 个阶段^[15]:第一阶段大约是 $30 \sim 150^\circ C$,酚醛泡沫的失重速率较缓,主要是由于未反应的游离苯酚、甲醛、低聚物和游离水从酚醛泡沫中得到解离释放而引起的质量损失,酚醛泡沫失重率在 8% 以内;第二阶段大约是 $150 \sim 450^\circ C$,这一阶段酚醛泡沫开始发生热降解,主要是酚醛树脂固化过程中生成的醚键断裂形成更稳定的甲撑桥键,同时释放出水 and CO_2 ,导致酚醛树脂中的氧原子散失引起质量损失,酚醛泡沫的残留率在 75% 以上;第三阶段是 $450 \sim 900^\circ C$,是主要的热降解阶段,这一阶段酚醛树脂的大分子结构遭到破坏,发生脱氢并发生结构重排^[16],到 $800^\circ C$ 时酚醛泡沫失重基本稳定, $900^\circ C$ 时酚醛泡沫的残留率在 45% 以上,说明测试的酚醛泡沫均具有较好的热稳定性。从图 5 还可以看出,短切芳纶纤维增强酚醛泡沫的 TG 曲线位于未添加短切芳纶纤维的酚醛泡沫的上面,尤其是进入热分解的第三阶段,二者的 TG 曲线的差异愈发明显, $900^\circ C$ 时材料的残留率为 50%,比未添加短切芳纶纤维的酚醛泡沫高出 5%。这是由于短切芳纶纤维的热裂解温度高于 $400^\circ C$ ^[17],本身是一种热稳定性较好的材料,因此添加短切芳纶纤维对酚醛泡沫的热稳定性起到积极作用。

3 结论

(1) 通过在发泡过程中添加短切芳纶纤维,可以对酚醛泡沫的压缩强度和压缩弹性模量起到明显的增强效果。随着短切芳纶纤维用量增加,酚醛泡沫的压缩强度和压缩弹性模量均呈现先增加后减小的变化趋势,当短切芳纶纤维用量为 4 份时,酚醛泡沫的压缩强度约为 0.36 MPa ,比未添加短切芳纶纤维

的酚醛泡沫提高约 38%。当短切芳纶纤维用量为 6 份时,压缩弹性模量约为 13.5 MPa 比未添加短切芳纶纤维的酚醛泡沫提高约 1.7 倍。继续增加短切芳纶纤维用量,短切芳纶纤维在酚醛树脂基体中的分布不均,形成初始结构缺陷,影响载荷的传递,造成酚醛泡沫的压缩性能下降。

(2) 酚醛泡沫的泡孔呈现近六边形结构,大部分为闭孔结构。短切芳纶纤维用量对酚醛泡沫泡体直径及其分布产生影响。酚醛泡沫脆断截面表明,短切芳纶纤维在长度方向上贯穿若干泡体,在外力作用下易牵动其周围包裹的酚醛树脂基体发生破损,尤其在短切芳纶纤维用量较大时,会加剧酚醛泡沫的破坏。

(3) 酚醛泡沫具有较好的热稳定性,添加短切芳纶纤维有利于酚醛泡沫的热稳定性能进一步提升。在热失重过程中,添加 4 份短切芳纶纤维的酚醛泡沫,当加热至 900℃时,酚醛泡沫的残留率为 50%,比未添加短切芳纶纤维的酚醛泡沫高出 5%。

参考文献

- [1] 亓波,郑超,吕虎,等. 酚醛树脂在外墙保温防火方面性能研究与应用[J]. 工程塑料应用,2012,40(2):28-30.
Qi Bo, Zheng Chao, Lü Hu, et al. Research and application of phenolic resin in the external thermal insulation and fire resistance composite system[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(2):28-30.
- [2] Zhou Jintang, Yao Zhengjun, Chen Yongxin, et al. Thermo-mechanical analyses of phenolic foam reinforced with glass fiber mat[J]. Materials & Design, 2013, 51(10):131-135.
- [3] 庄晓伟,张伟,王春鹏,等. 薄竹面竹纤维增强酚醛泡沫夹芯复合板制备研究[J]. 工程塑料应用,2013,41(6):10-14.
Zhuang Xiaowei, Zhang Wei, Wang Chunpeng, et al. Manufacturing of sliced bamboo veneer faced bamboo fiber reinforced phenolic foam sandwich panels[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(6):10-14.
- [4] Song S A, Oh H J, Kim B G, et al. Novel foaming methods to fabricate activated carbon reinforced microcellular phenolic foams[J]. Composites Science and Technology, 2013, 76:45-51.
- [5] Song S A, Chung Y S, Kim S S. The mechanical and thermal characteristics of phenolic foams reinforced with carbon nanoparticles[J]. Composites Science and Technology, 2014, 103:85-93.
- [6] Saz-Orozco B D, Alonso M V, Olier M, et al. Effects of formulation variables on density, compressive mechanical properties and morphology of wood flour-reinforced phenolic foams[J]. Composites Part B:Engineering, 2014, 56:546-552.
- [7] 卢子兴,邹波,李忠明,等. 玻璃纤维束增强聚氨酯泡沫拉压力学性能[J]. 北京航空航天大学学报,2009(1):36-39.
Lu Zixing, Zou Bo, Li Zhongming, et al. Tensile and compressive mechanical properties of polyurethane foam plastics reinforced by glass fiber bundles[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2009(1):36-39.
- [8] 上官倩英,蔡迎华. 玻璃纤维增强不饱和聚酯复合材料的力学性能[J]. 机械工程材料,2012,36(4):71-76.
Shangguan Qianqian, Cai Maohua. Mechanical properties of glass fiber reinforced unsaturated polyester composite[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2012, 36(4):71-76.
- [9] 张蔚,陈丰,张华,等. 低密度长玻璃纤维增强聚氨酯泡沫复合材料的力学性能[J]. 工程塑料应用,2011,39(2):24-29.
Zhang Wei, Chen Feng, Zhang Hua, et al. Mechanical properties of low density long glass fiber reinforced PUR composite[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(2):24-29.
- [10] 高卫卫,曹海建,钱坤. 玻纤增强酚醛泡沫的制备及性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2013(8):17-20.
Gao Weiwei, Cao Haijian, Qian Kun. Property and manufacture of glass fiber reinforced phenolic foam[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2013(8):17-20.
- [11] Shen Hongbin, Lavoie A J, Nutt S R. Enhanced peel resistance of fiber reinforced phenolic foams[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2003, 34(10):941-948.
- [12] Hartikainen J, Lehtonen O, Harmia T. Structure and morphology of polyamide 66 and oligomeric phenolic resin blends:Molecular modeling and experimental investigations[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(16):3 032-3 039.
- [13] Gibson L J, Ashby M F. Cellular solids:structures & properties[M]. Oxford:Pergamon Press, 1988.
- [14] 袁莉莉,顾铁卓,李敏,等. 羧基碳纳米管增强酚醛泡沫的压缩性能及热性能[J]. 复合材料学报,2013,30(5):14-20.
Yuan Lili, Gu Yizhuo, Li Min, et al. Compressive property and thermal performances of phenolic foam reinforced with carboxyl carbon nanotubes[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2013, 30(5):14-20.
- [15] Hu Lihong, Zhou Yonghong, Zhang Meng, et al. Development of phenolic compounds production via lignin oxidation degradation[J]. Biomass Chemical Engineering, 2012, 46(1):23-33.
- [16] 刘书萌,李晓文,邹华维,等. 酚醛泡沫在高温热处理过程中的结构和性能变化[J]. 塑料科技,2012,40(7):55-58.
Liu Shumeng, Li Xiaowen, ZouHuawei, et al. Changes of structure and properties of phenolic foam during heattreatment at high temperature[J]. Plastics Science and Technology, 2012, 40(7):55-58.
- [17] Zhao Huifang, Zhang Meiyun, Zhang Sufeng, et al. Influence of fiber characteristics and manufacturing process on the structure and properties of aramid paper[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineer, 2012, 51(2):134-139.