

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.007

硅烷偶联剂改性酚醛泡沫塑料的制备和性能研究^{*}

崔旭,张立博,侯瑞斌,赵宝华,李东风

(长春工业大学化学与生命科学学院,长春 130012)

摘要:以硅烷偶联剂 KH-560 作为增韧剂,制备了 KH-560 改性酚醛泡沫塑料,研究了 KH-560 含量对酚醛泡沫塑料性能的影响。结果表明,添加 KH-560 制备的改性酚醛泡沫塑料的性能得到明显提高,当 KH-560 质量分数(相对于参加反应苯酚的质量)为 7% 时,改性酚醛泡沫塑料的压缩强度、冲击强度和阻燃性均达到最大值,同纯酚醛泡沫塑料相比,分别提高了 37%,68% 和 3.8%。当 KH-560 质量分数为 5% 时,改性酚醛泡沫塑料的粉化率最小,为 1.6%。热失重分析结果表明,改性酚醛泡沫的热稳定性仅稍有降低,500℃ 时的质量保持率较纯酚醛泡沫塑料提高 1%~3%,仍然保持优良的热稳定性。

关键词: KH-560; 酚醛泡沫塑料; 韧性; 力学性能; 热稳定性; 阻燃性

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)11-0033-05

Preparation and Properties of Phenolic Foam Plastics Modified by Silane Coupling Agent

Cui Xu, Zhang Libo, Hou Ruibin, Zhao Baohua, Li Dongfeng

(School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: Phenolic foam plastics modified by silane coupling agent(KH-560) as toughening agent were prepared. The influences of KH-560 concent on properties of phenolic foam plastics were investigated. The resules show that the properties of the modified phenolic foam plastics are significantly improved. When the mass fraction of KH-560(relative to the mass in the reaction of phenol) is 7%, the compression strength, impact strength and limiting oxygen index reaches the maximum values, are improved by 37%,68%,3.8% respectively, compared with pure phenolic foam plastics. KH-560, when the addition amount of 7% of the modified phenolic foam reach maximum compression strength, impact strength and flame retardancy, the pulverization rate has minimum value(1.6%) when the mass fraction of KH-560 is 5%. Thermogravimetric analysis indicated that the thermal stabilities of the modified phenolic foam plastics is slightly decreased, the weight residuals increase 1%~3% at 500℃, compared with pure phenolic foam plastics. The modified phenolic foam plastics still keep excellent thermostability.

Keywords: KH-560; phenolic foam plastic; toughness; mechanical property; thermostability; flame retardance

酚醛泡沫塑料有“保温材料之王”的美誉,其隔热、耐高温性能好,是第三代防火保温隔热材料^[1]。由于其具有导热系数低、防火、隔热、轻质、绝缘等突出的特点,具有广阔的应用前景。然而,由于酚醛泡沫塑料脆性大、易粉化掉渣、韧性差等缺点,严重制约了它的应用范围和使用寿命。因此,科研人员对酚醛泡沫塑料改性进行了许多研究。Lei Shiwen 等^[2]研究发现,采用纳米孔结构可以显著改善酚醛泡沫塑料的压缩强度和保温性能。Maria L. 等^[3]优化了环氧树脂改性酚醛泡沫塑料的方法,研究了环氧树脂改性酚醛泡沫塑料的组成和结构之间的关系及环氧树脂改性酚醛泡沫塑料的力学性能和阻燃性能。笔者以硅烷偶联剂(KH-560)作为增韧剂,制备了 KH-560 改性酚醛泡沫塑料,研究了 KH-560 用量对性酚醛泡沫塑料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯酚、37% 甲醛溶液、硅烷偶联剂(KH-560)、吐温-80、正戊烷:均为分析纯,市售;

6 mol/L 盐酸溶液、49% 硫酸溶液、20% 氢氧化钠溶液:自制。

1.2 主要仪器与设备

电子天平:CP-114 型,奥豪斯仪器(上海)有限公司;

电动搅拌器:JJ-1B 型,金坛市科技仪器有限公司;

^{*} 吉林省科技厅资助项目(20110333)

联系人:李东风,教授,博士生导师,主要研究方向为高分子材料改性、有机电致发光材料研究

收稿日期:2014-08-22

恒温水浴锅:DF-101S型,巩义市予华仪器有限公司;

旋转蒸发器:RE52-98型,上海亚荣生化仪器厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum One型,美国Perkin Elmer公司;

电子万能试验机:WSM-5 KN型,长春市智能仪器设备有限公司;

悬臂冲击试验机:XJU-22型,承德建德检验仪器有限公司;

极限氧指数(LOI)测定仪:JF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5500 LV型,日本电子株式会社;

热失重(TG)分析仪:Diamond TG/DTA型,美国Perkin Elmer公司。

1.3 实验方法

在装有搅拌器、温度计、冷凝管的三口烧瓶中加入180 mL苯酚、270 mL 37%甲醛溶液(苯酚与甲醛的物质的量之比为1:1.8),在转速300 r/min下搅拌,使油浴升温到40℃,加入20%氢氧化钠溶液,调节pH值为9~10,升温到60℃反应30 min。之后加入质量分数为1%~11%(相对于参加反应苯酚的质量)的KH-560,再以2℃/min的升温速率升温到95℃,反应50 min,反应完成后迅速冷却,用6 mol/L的盐酸中和至pH为7左右。然后,用旋转蒸发器减压蒸馏至一定黏度,即得改性酚醛树脂^[4]。

用塑料烧杯称取100 g改性树脂,按一定质量比先后加入吐温-80 4~5 mL、正戊烷8~10 mL、49%硫酸溶液3~4 mL,迅速搅拌均匀,倒入模具中,置入70℃电热恒温箱中发泡、固化,即得改性酚醛泡沫塑料。最终所得改性酚醛泡沫塑料的密度为 $(45 \pm 5) \text{ kg/m}^3$ 。

1.4 性能测试

FTIR分析:扫描波数范围为4000~400 cm^{-1} ,KBr压片涂膜测试。

压缩强度按GB/T 1041-2008测试。

冲击强度按GB/T 1043.1-2008测试。

粉化率按GB/T 3960-1983测试,采用粒径为75 μm 砂纸和100 g砝码。

LOI按GB/T 10707-2008测试。

SEM分析:加速电压为0~3 kV,分辨率为

3.0 nm。

TG分析:空气气氛,升温速率为10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 KH-560的水解

图1为KH-560的水解过程。

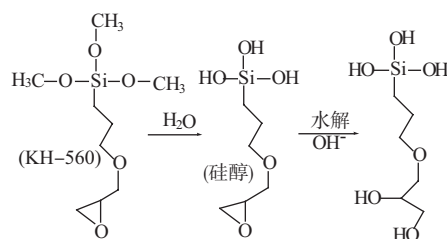


图1 KH-560的水解

由图1可知,KH-560发生水解反应生成硅醇,并释放出甲醇,在一定温度下可进行缩聚反应生成硅氧烷。环氧环亦可以在碱性条件、一定温度下发生开环反应,产生端羟基醇。说明KH-560水解可以产生带有活性基团的长柔性链。有利于进一步和酚醛树脂预聚物结合成树脂大分子。

2.2 FTIR分析

图2是KH-560的FTIR谱图。

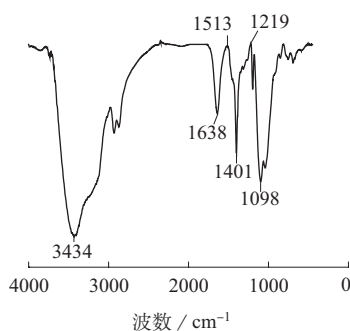


图2 KH-560的FTIR谱图

由图2可知,在3434 cm^{-1} 处是硅醇上的羟基的特征吸收峰,2940 cm^{-1} 处是 CH_2 —不对称伸缩振动吸收峰,1638 cm^{-1} 处是 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰,1513 cm^{-1} 处是 $\text{C}=\text{C}$ 的特征吸收峰,1401 cm^{-1} 处是 $\text{C}-\text{O}$ 的特征吸收峰,1219 cm^{-1} 处是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的特征吸收峰,1098 cm^{-1} 处是 $\text{Si}-\text{CH}_2$ 的特征吸收峰,1000 cm^{-1} 处是硅醇发生缩聚反应生成的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 特征吸收峰,699 cm^{-1} 处是端羟基—OH面外变形振动吸收峰。由此可知,KH-560发生水解产生硅醇,部分发生缩聚,并且环氧开环生成端羟基醇。

图3为KH-560改性酚醛泡沫塑料的FTIR谱图。

由图3可以看出,在1461 cm^{-1} 和1627 cm^{-1} 处为苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 双键的振动吸收峰,756 cm^{-1} 和821 cm^{-1} 处为苯环上亚甲基— CH_2 —的弯曲振动特征吸收峰,2881~2944 cm^{-1} 处为KH-560连接到

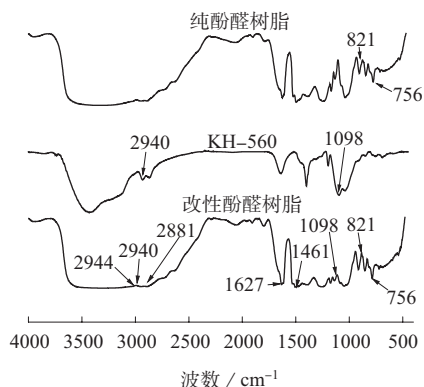


图3 KH-560 改性酚醛树脂的 FTIR 谱图

酚醛树脂上的亚甲基中 C—H 的伸缩振动吸收峰,在 1110 cm^{-1} 处是 C—O—Si 的吸收峰, 2940 cm^{-1} 处亚甲基的存在和烷氧基硅烷的形成证实了偶联剂通过化学键稳定地连接到酚醛树脂大分子上。偶联剂水解产生的柔性链连接到酚醛树脂大分子上,使树脂分子中亚甲基的刚性结构相对减少,柔性基团增加,致使树脂在发泡固化过程中的韧性增加。

2.3 KH-560 与酚醛树脂反应机理

酚醛树脂的合成反应以 20%NaOH 溶液作为催化剂,如图 4 所示。第一步反应是苯酚与甲醛的加成反应,由于苯酚芳环上有着不同的活性点,反应的产物也各不相同,但是在碱性条件下,一般产物多为二聚体或少量三聚体,主要进行加成反应,加成产物为多羟甲基苯酚;第二步再进行缩合,得到羟甲基含量较多的二聚体或三聚体。进而二聚体或三聚体聚合成树脂分子。

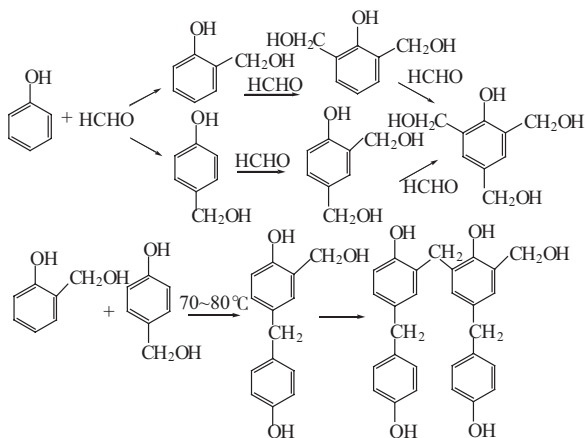


图4 酚醛树脂合成反应

加入 KH-560 后, KH-560 水解产生硅羟基,环氧环开环产生端羟基,羟基在与二聚体或三聚体发生聚合反应时替代部分亚甲基,在缩聚的网状大分子中引入长的柔性链,使树脂中刚性基团和柔性基

团比例适中,从而通过化学改性增加酚醛泡沫塑料的韧性,如图 5 所示。

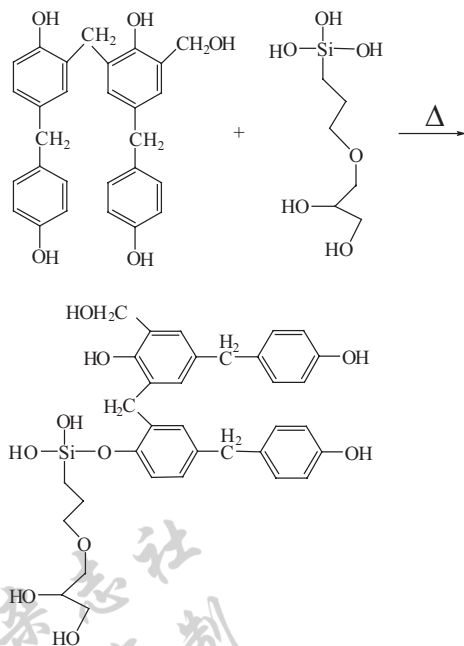


图5 KH-560 改性酚醛树脂合成反应

2.4 压缩强度测试

图 6 为 KH-560 含量对改性酚醛泡沫塑料压缩强度的影响。

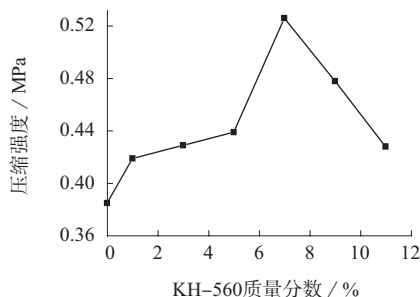


图6 KH-560 含量对改性酚醛泡沫塑料压缩强度的影响

由图 6 可以看出,加入 KH-560 可提高改性酚醛泡沫塑料压缩强度,当 KH-560 质量分数为 7% 时,压缩强度达到最大值,为 0.528 MPa 同纯酚醛泡沫塑料的 0.385 MPa 相比,提高了 37%。这是因为在酚醛泡沫塑料的刚性结构上引入了柔韧性好的 KH-560 分子链,承受力的韧性能力变强,继续增加 KH-560 的含量,改性酚醛泡沫塑料的压缩强度开始下降,但仍高于未改性酚醛泡沫塑料。这是因为过多的未反应偶联剂会发生自身缩聚,从而影响酚醛树脂发泡固化。

2.5 冲击强度测试

图 7 为 KH-560 含量对改性酚醛泡沫塑料冲击

强度的影响。

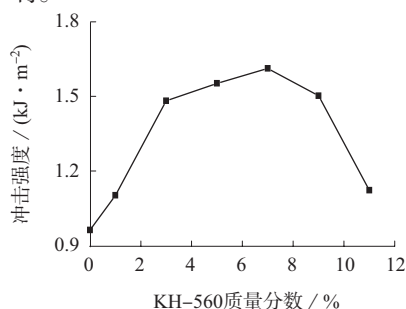


图7 KH-560含量对改性酚醛泡沫冲击强度的影响

由图7可以看出,在酚醛树脂分子中引入KH-560柔性链,可使改性酚醛泡沫塑料的韧性得到改善,提高抗冲击能力。当KH-560质量分数为7%时,冲击强度达到最大值,为1.61 kJ/m²,同纯酚醛泡沫塑料的0.96 kJ/m²相比,提高了68%;随着KH-560含量的继续增加,改性泡沫塑料的冲击强度出现下降趋势,这与压缩强度的变化规律较为相似,过多的偶联剂缩聚而影响改性酚醛树脂发泡固化,造成冲击强度下降,但其冲击强度仍然高于纯酚醛泡沫塑料的冲击强度。

2.6 粉化率测试

图8为KH-560含量对改性酚醛泡沫粉化率的影响。

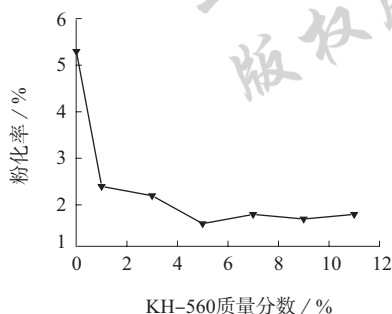


图8 KH-560含量对改性酚醛泡沫塑料粉化率的影响

由图8可以看出,加入质量分数1%的KH-560,KH-560改性酚醛泡沫塑料的粉化率显著下降,继续增加KH-560的含量,改性酚醛泡沫塑料的粉化率变化不大。当KH-560质量分数为5%时,改性酚醛泡沫塑料的粉化率最小,为1.6%。说明添加KH-560能显著改善改性酚醛泡沫塑料的韧性。这是因为在酚醛泡沫塑料的刚性结构上引入了柔韧性好的KH-560分子链,使酚醛树脂大分子的刚性基团较少,柔性基团增加,在摩擦过程中改性酚醛泡沫塑料可以吸收更多的力而不能被轻易地破坏。

2.7 LOI测试

图9为KH-560含量对改性酚醛泡沫塑料LOI

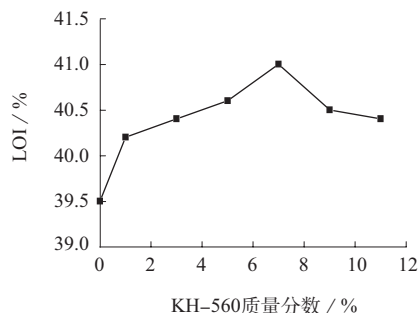


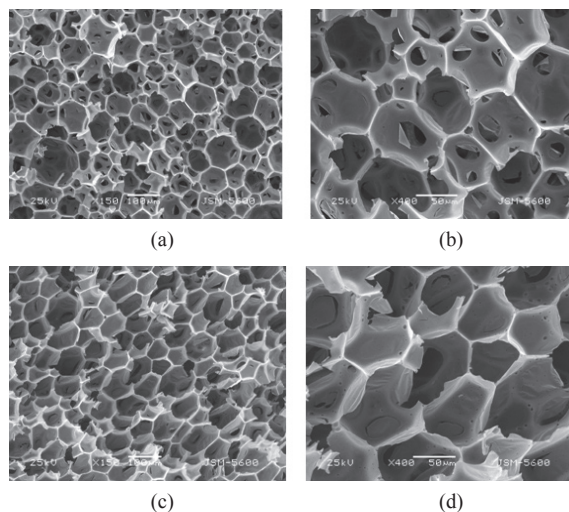
图9 KH-560含量对改性酚醛泡沫塑料LOI的影响

的影响。

由图9可以看出,偶联剂KH-560的加入提高了改性酚醛泡沫塑料的阻燃性。当KH-560质量分数为7%时,改性酚醛泡沫塑料的LOI达到最大值,为41%,比未改性酚醛泡沫塑料的39.5%提高了3.8%。由于酚醛树脂在发泡固化过程中形成交联的蜂巢网状结构,含有Si—O—C键而使泡沫塑料的阻燃性有所升高,但是,KH-560中还存在一定数量易燃的亚甲基基团,所以整体上对泡沫的阻燃性提升不大,说明偶联剂KH-560改性酚醛泡沫塑料能保持高效的阻燃性能。

2.8 SEM分析

图10为纯酚醛泡沫塑料和KH-560质量分数为7%时改性酚醛泡沫塑料的SEM照片。



a—纯酚醛泡沫塑料 (×150); b—纯酚醛泡沫塑料 (×400);
c—改性酚醛泡沫塑料 (×150); d—改性酚醛泡沫塑料 (×400)

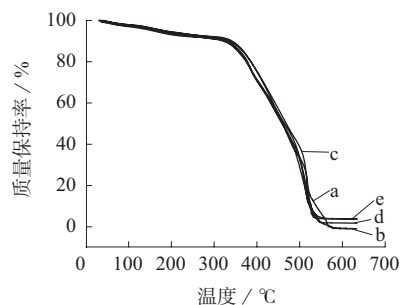
图10 纯酚醛泡沫塑料和改性酚醛泡沫塑料的SEM照片

由图10a、图10b可以看出,纯酚醛泡沫塑料的微观形态呈现为蜂窝状,泡孔直径大小不一,开孔率较高^[5];由图10c、图10d可以看出,加入KH-560对泡沫塑料的结构有较大影响,泡孔孔径均匀,为100 μm左右,泡孔的形状为近似六边形,具有较好

的闭孔率。

2.9 TG 分析

KH-560 改性酚醛泡沫塑料的 TG 曲线如图 11 所示。



KH-560 质量分数: a—0%; b—1%; c—3%; d—5%; e—7%

图 11 KH-560 改性酚醛泡沫塑料的 TG 曲线

由图 11 可以看出,改性酚醛泡沫塑料的 TG 曲线和纯酚醛泡沫塑料非常相似,在室温到 350℃ 区间主要是酚醛泡沫塑料中水分、游离酚和游离醛的挥发及部分酚醛泡沫塑料的降解,酚醛泡沫塑料的热降解主要发生在 350~550℃。自 350℃ 开始快速失重,到 550℃ 时泡沫塑料的质量保持率基本保持不变。与纯酚醛泡沫塑料的 TG 曲线相比,改性酚醛泡沫塑料的热稳定性仅稍有降低,550℃ 时的质量保持率较纯酚醛泡沫塑料提高 1%~3%,说明硅烷偶联剂 KH-560 改性酚醛泡沫塑料保持了优良的热稳定性,其耐高温性能没有明显下降。

3 结论

(1) FTIR 分析表明,偶联剂水解产生的柔性链连接到酚醛树脂大分子上。

(2) KH-560 改性酚醛泡沫塑料提高了改性酚

醛泡沫塑料的性能。当 KH-560 质量分数为 7% 时,改性酚醛泡沫塑料的压缩强度、冲击强度和 LOI 均达到最大值,同纯酚醛泡沫塑料相比,分别提高了 37%,68% 和 3.8%;当 KH-560 质量分数为 5% 时,改性酚醛泡沫塑料的粉化率降低到 1.6%。

(3) TG 分析表明,改性酚醛泡沫塑料的热稳定性仅稍有降低,550℃ 时的质量保持率较纯酚醛泡沫塑料提高 1%~3%,仍然保持优良的热稳定性。

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, Lyu Hu. 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] Lei Shiwen, Guo Quanguai, Zhang Dongqing, et al. Preparation and properties of the phenolic foams with controllable nanometer pore structure[J]. Journal of Applied Polymer Science,2010,117(6):3 545-3 550.
- [3] Steven M L, Zhao Lihua, Shen Hongbin, et al. Nutt. Flammability properties and mechanical performance of epoxy modified phenolic foams[J]. Journal of Applied Polymer Science,2007,104(3):1 399-1 407.
- [4] 位东,李永肖,李文军,等. 酚醛树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备及其泡沫的研究[J]. 化工新型材料.2011,39(10):42-46.
Wei Dong, Li Yongxiao, Li Wenjun, et al. Study on phenolic resin / montmorillonite nanocomposites and its foams[J]. New Chemical Materials.2011,39(10):42-46.
- [5] Zhao W, Pizzic A, Fierro V, et al. Effect of composition and processing parameters on the characteristics of Tannin based rigid foams. Part I: Cell structure[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010,122(1):178-182.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2014 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 15 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004~2014 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 350 元/套。

2. 2000~2014 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2014 年 15 本《论文集》的全部内容外,还包括约 2 900 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款单位:山东济南市田庄东路 3 号杂志社

邮 编:250031

电 话:(0531)85878223 85878057 85878278

传 真:(0531)85947355

银行汇款

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>