

酚醛泡沫的高温制备工艺

王志才 匡松连 缪长礼 郭梅梅 赵伟栋 潘晓行

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

摘要 研究了酚醛泡沫高温制备工艺及配方,结果表明,在模具温度 90℃条件下保温 2 h,再升温至 170℃固化,可制备出性能优良的酚醛泡沫。当发泡剂 HH-3 质量分数为 3%,表面活性剂 Tw-80 质量分数为 5% 时,酚醛泡沫的力学性能较好,闭孔率较高,泡孔均匀细密,热导率较低。

关键词 酚醛泡沫 高温发泡 制备工艺 性能

随着高层建筑、交通运输、舰船、航空、空间技术等方面对泡沫塑料的需求,酚醛泡沫得到广泛关注和迅速发展。酚醛泡沫是一种性能优异的材料,与常用的聚氨酯、聚苯乙烯等隔热泡沫材料相比,其在耐燃烧性、发烟量、气体毒性方面优势明显^[1]。制备酚醛泡沫可采用高温加热固化及在酸性条件下固化两种方法,笔者采用高温加热固化的方法制备了酚醛泡沫,高温加热固化的原理是利用可发性树脂液中含有的易挥发性物质在高温下分解气化的同时树脂间发生缩聚反应,使树脂在发泡的同时交联固化,形成酚醛泡沫^[2]。采用高温加热发泡不像在酸性条件下固化酚醛泡沫那样匆忙,具有发泡时间可控的特点^[3],由于这一特点,比较适于制备纤维织物等增强体增强的酚醛泡沫复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

酚醛树脂: B30S,固含量 79%,高碑店铜山化工厂;

发泡剂: HH-3,蚌埠鑫奥橡塑科技有限公司;

聚山梨酸酯 80 (Tw-80): 北京市海淀区会友精细化工厂。

1.2 主要仪器、设备

电热鼓风干燥箱: DGF30006 型,重庆银河试验仪器有限公司;

流变仪: DV-III + 型,美国 Brookfield 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-1 型,美国 Perkin Elmer 仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM): S440 型,德国莱卡公司;

闭孔率测试仪: AccuPyc 1330 型,美国 Micromeritics 仪器公司;

电子万能试验机: WD4050 型,长春科新试验

仪器有限公司。

1.3 试样制备

首先称取一定量的可发性酚醛树脂,将称量好的发泡剂 HH-3、表面活性剂 Tw-80 加入到树脂中,电动搅拌约 30 min 左右,使其混合均匀,此时体系颜色发生变化,由红棕色逐渐变浅,呈淡黄色,然后将配好的树脂倒入发泡模具中,再将发泡模具放入烘箱中,按设定的升温程序进行加热发泡,最终得到酚醛泡沫。

1.4 性能测试

黏度采用 DV-III + 流变仪测试;

压缩强度按 GJB 1585A-2004 测试,试样形状为圆柱体,尺寸为 $\phi 25 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$;

弯曲强度按 GB/T 8812-1988 测试,试样形状为长方体,尺寸为 $(120 \pm 1.2) \text{ mm} \times (25 \pm 0.25) \text{ mm} \times (20 \pm 0.20) \text{ mm}$;

泡沫体的微观形貌采用 SEM 观察,试样形状为薄片,试样的尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。

开孔与闭孔体积百分率按 GB 10799-1989 测试,试样的形状为长方体,尺寸为 $50 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$;

热导率测试按 GB/T 10295-2008 测试,试样形状为圆柱体,尺寸为 $\phi 25.4 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 酚醛泡沫高温加热制备工艺的确定

酚醛树脂的黏度对所制备泡沫的性能影响明显^[4]。当其黏度小于 $2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时,树脂不能包住发泡剂产生的气体;当黏度大于 $8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时,物料在发泡时,在泡沫体内出现较大的空洞^[5]。加热温度的高低及保温时间的长短对树脂黏度的变化有明显影

响,适当控制树脂黏度的变化情况有利于制备性能优异的泡沫材料。图1为在80、90、100℃条件下酚醛树脂黏度随时间的变化曲线。

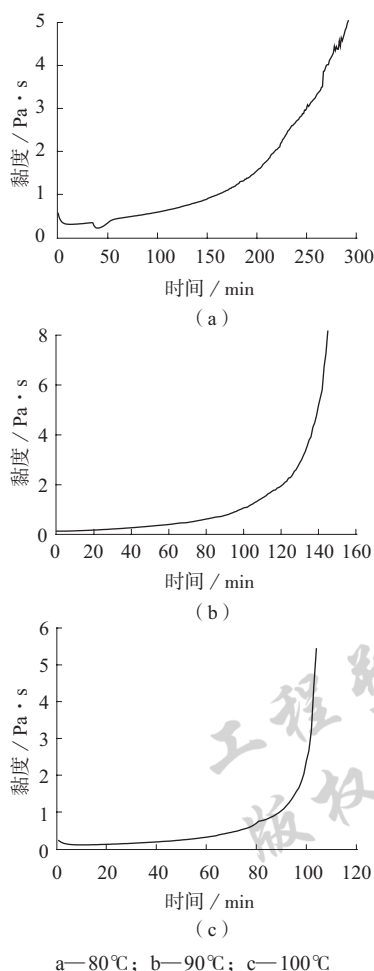


图1 不同温度下酚醛树脂的黏度随时间变化的曲线

在80℃条件下保温时,黏度由2 Pa·s增加到5 Pa·s所用时间相对较长,在100℃条件下保温时,黏度由2 Pa·s增加到5 Pa·s所用时间又太短,这两种情况均不易与发泡剂达到分解温度所用的时间相匹配。在90℃条件下保温时,黏度由2 Pa·s增加到5 Pa·s所用时间为20 min,时间长短适中。实验表明,在90℃条件下保温2 h后再升温,树脂黏度的变化所用时间与发泡剂达到分解温度所用时间相匹配。

图2为酚醛树脂及发泡剂HH-3的DSC曲线。由图2可以看出,酚醛树脂的固化放热峰所对应的温度为170℃左右,发泡剂HH-3的分解温度为125~128℃。

综合以上因素,将装有酚醛树脂的模具由室温升至90℃保温2 h再升温至170℃保温4 h的工艺

条件较好,实验表明,该工艺条件下所制备的酚醛泡沫泡孔均匀细密。

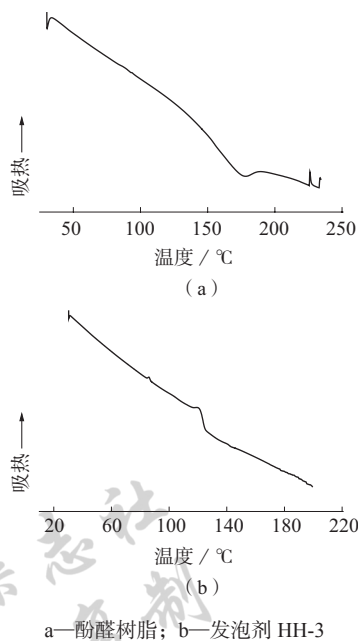


图2 酚醛树脂及发泡剂HH-3的DSC曲线

2.2 发泡剂用量对酚醛泡沫性能的影响

(1) 压缩强度

图3为发泡剂用量对泡沫压缩强度的影响曲线。从图3可以看到,泡沫压缩强度随着发泡剂用量的增大而增大,这是因为随着发泡剂用量的增大,泡沫体中发泡剂发泡倍率高,当得到泡沫的表观密度基本不变时,则泡孔更加致密,使泡沫更细腻,泡孔结构规整、均匀,压缩强度也随之增大,因此压缩强度一直在升高。当发泡剂质量分数从1%增大到3%时,泡沫压缩强度增加速度较快,当发泡剂质量分数从3%增大到5%时,泡沫的压缩强度增加速度放慢。

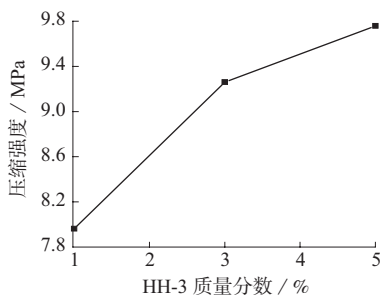


图3 发泡剂用量对泡沫压缩强度的影响

(2) 弯曲强度

图4为发泡剂用量对泡沫弯曲强度的影响曲线。从图4可以看出,泡沫的弯曲强度随着发泡剂用量的增加先增加后减小,当发泡剂质量分数为3%

时,泡沫的弯曲强度最大,当发泡剂用量大于3%后,泡沫的弯曲强度下降。其原因可能是,发泡剂质量分数增加到3%时,泡孔致密均匀,闭孔率高,泡沫材料受到弯曲变形时,能承受更大的载荷,即弯曲强度更大。当发泡剂质量分数超过3%时所得到的泡沫材料由于泡孔开孔率高,此时泡孔结构因素对弯曲强度的影响比较大,因此弯曲强度下降。

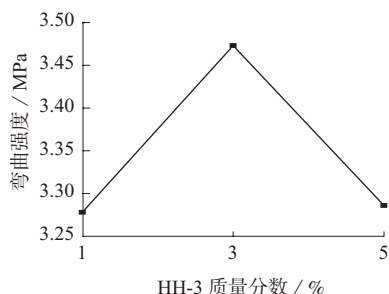


图4 发泡剂用量对泡沫弯曲强度的影响

(3) 闭孔率

图5为发泡剂用量对泡沫闭孔率的影响曲线。从图5可以看出,闭孔率随着发泡剂用量的增加先升高后降低,当发泡剂质量分数增加到3%时,泡沫的闭孔率最高,继续增加发泡剂的质量分数,泡沫的闭孔率又下降。其原因可能是,随着发泡剂用量的增加,发泡倍率增大,泡孔致密度增加,泡孔更加均匀,闭孔率升高,但发泡剂的质量分数大于3%后,由于表面活性剂用量不变,发泡倍率增大后产生的大量泡孔中开孔的数量增加较多,又导致闭孔率下降。

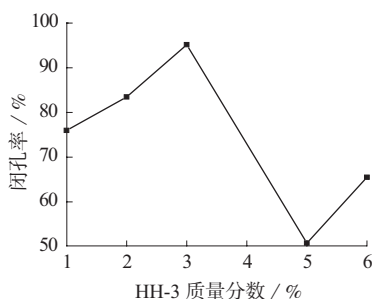
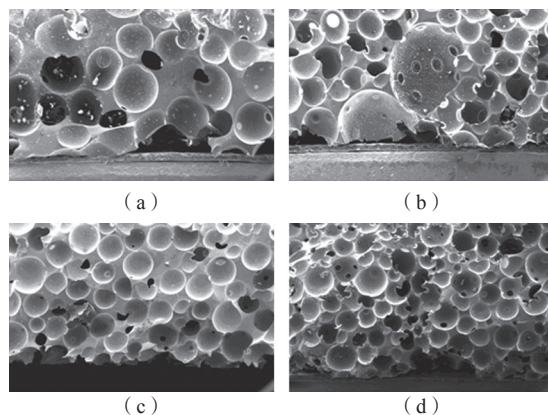


图5 发泡剂用量对泡沫闭孔率的影响

(4) 微观形貌

图6为加入不同用量的发泡剂所制备的酚醛泡沫的SEM照片。从图6可很清晰地观察到,随着发泡剂用量的增加,泡孔尺寸减小,更加致密,泡孔形状呈现为圆形泡孔。当发泡剂质量分数为3%时,泡孔均匀,破裂的孔较少,闭孔率高。当发泡剂质量分数为6%时,泡孔均匀性变差,相邻泡孔易合并,泡孔形成大孔,同时发生穿孔现象,破裂的孔较多,

开孔率高,导致闭孔率下降。



HH-3 质量分数: a—1%; b—2%; c—3%; d—6%

图6 加入不同用量的发泡剂所制备的酚醛泡沫的SEM照片

2.3 表面活性剂用量对酚醛泡沫闭孔率的影响

图7为表面活性剂用量对泡沫闭孔率的影响曲线。由图7可知,随着表面活性剂用量的增加,酚醛泡沫的闭孔率增大,当表面活性剂质量分数从1%增加至5%时,酚醛泡沫的闭孔率提高的速度最快,当表面活性剂的质量分数超过5%后,酚醛泡沫的闭孔率的提高趋势趋于缓和,保持在一个较高的水平。

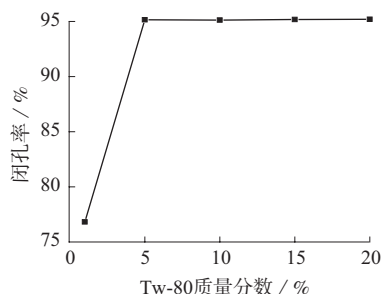


图7 表面活性剂用量对泡沫闭孔率的影响

2.4 酚醛泡沫的热导率

热导率是评价隔热材料的一个重要依据,表1列出所制备的酚醛泡沫的热导率。由表1可知,酚醛泡沫的热导率较低,50℃条件下的热导率为0.09 W/m·K,300℃条件下的热导率也仅为0.19 W/m·K,这说明酚醛泡沫具有良好的泡孔结构及分布,因此热导率较低,隔热性能良好。

表1 酚醛泡沫的热导率

温度 / °C	50	100	150	200	250	300
热导率 / W · (m · K) ⁻¹	0.09	0.11	0.13	0.15	0.17	0.19

3 结论

(1) 将加入发泡剂、表面活性剂的固含量为79%的酚醛树脂B30S倒入模具后,将模具由室温加热至90℃,保温2 h,再升温至170℃,保温4 h,

可制备出性能优良的酚醛泡沫。

(2) 发泡剂 HH-3 用量应控制在树脂质量分数的 3% 左右,表面活性剂 Tw-80 用量应控制在树脂质量分数的 5% 左右,按此配方所制备的酚醛泡沫的闭孔率达 95.15%,泡沫孔细密、均匀,压缩强度达 9.26 MPa,弯曲强度达 3.47 MPa。

(3) 按优化配方制备的酚醛泡沫 300℃ 时的热导率为 0.09 W/m·K,隔热性能优良。

参考文献

- [1] 黄发荣,焦扬声. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 24-25.
- [2] 耿紧紧,葛庆平,陈海松,等. 无腐蚀性酚醛泡沫的制备[J]. 新型建筑材料, 2010(4): 50-51.
- [3] 辛勇. 酚醛泡沫的制备[J]. 陕西化工, 1999, 28(3): 21-23.
- [4] 李莹,杨雪艳. 影响酚醛泡沫塑料成型加工的因素[J]. 工程塑料应用, 2000, 28(4): 14-15.
- [5] 王宝春,郑威,袁秀梅. 泡沫塑料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(10): 77-82.

RESEARCH ON PREPARATION OF PHENOLIC FOAM BY HIGH TEMPERATURE FOAMING

Wang Zhicai, Kuang Songlian, Miao Changli, Guo Meimei, Zhao Weidong, Pan Xiaoxing

(National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Material & Processing Technology, Beijing 100076, China)

ABSTRACT The processing conditions and formula of phenolic foam by the method of high-temperature foaming were researched. The results showed that phenolic foam with excellent performance could be prepared when the temperature of foaming mould keeping 90℃ for two hours, and then rised to 170℃ and keeping 170℃ for four hours. When the mass fraction of blowing agent HH-3 was 3 percent, surfactant Tw-80 was 5 percent, the phenolic foam with excellent mechanical properties, high closed cell rate, low thermal conductivity was prepared.

KEYWORDS phenolic foam, high-temperature foaming, preparation, property

优惠销售 2000~2011 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000~2011 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 12 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,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 300 元/套, 单册价格如下:

- 《2011 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 369 页, 50 元/册;
- 《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 371 页, 45 元/册;
- 《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 40 元/册;
- 《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 35 元/册;
- 《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 30 元/册;
- 《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 25 元/册;
- 《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 20 元/册;
- 《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 20 元/册;
- 《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元/册;
- 《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;
- 《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;
- 《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 200 元/盘。

本光盘除收录上述 12 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2400 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电 话: (0531) 85878057 85878223

85878278

传 真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

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>