

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.11.019

酸固化剂对酚醛泡沫材料性能的影响^{*}

马玉峰,张伟,王春鹏,储富祥

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所,生物质化学利用国家工程实验室,国家林业局林产化学工程重点开放性实验室,
江苏省生物质能源与材料重点实验室,南京 210042)

摘要:以多聚甲醛代替部分甲醛溶液制备高固体含量可发性酚醛树脂,在70℃发泡制备酚醛泡沫塑料。研究了酸固化剂的种类对酚醛泡沫塑料的密度、固化速度、力学性能、易碎性能、阻燃性能、热稳定性和微观结构的影响。结果表明,以盐酸、磷酸、对甲苯磺酸、水复配的酸固化剂基本符合酸固化剂的选择标准,制备的酚醛泡沫塑料性能较优,密度为51.82 kg/m³,初始分解温度为155℃,900℃时的质量保持率为52.6%,弯曲及压缩强度分别为0.2, 0.355 MPa,掉渣率为25.7%,氧指数为48.5%,孔径分布在100~200 μm的范围内。

关键词:酚醛泡沫塑料;酸固化剂;力学性能;阻燃性能;微观结构

中图分类号: TQ328.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)11-0077-05

Effect of Acid Curing Agents on Properties of Phenolic Foams

Ma Yufeng, Zhang Wei, Wang Chunpeng, Chu Fuxiang

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Nanjing 210042, China)

Abstract: Paraformaldehyde was used to instead of formaldehyde to prepare high solids content and expandable phenolic resins, and phenolic resins were used to prepare phenolic foams at 70℃. The influence of acid curing agents on the densities, curing velocity, mechanical properties, fragility, flame resistance, thermal stability and microstructure of the foams was investigated. The results showed that the blended acid curing agent (hydrochloric acid/phosphoric acid/para-toluenesulfonic acid/water) gave best properties of phenolic foams, according to selection criteria of the curing agent for the phenolic foams. The phenolic foams with density of 51.82 kg/m³, initial decomposition temperature of 155℃, quality retention of 52.6% at 900℃, bending and compression strength of 0.2 MPa and 0.355 MPa, dregs rate of 25.7%, oxygen index of 48.5%, bubble pore size distribution within the range of 100~200 μm was obtained.

Keywords: phenolic foam; acid curing agent; mechanical properties; flame resistance; microstructure

酚醛泡沫塑料是由可发性酚醛树脂在表面活性剂、酸固化剂、发泡剂等作用下,通过化学发泡或物理发泡而得到的一种泡沫材料。在酚醛泡沫塑料的成型和定型过程中需要添加表面活性剂、发泡剂、酸固化剂等多种助剂,影响因素极多,有些影响因素又相互交错影响。因此,酚醛泡沫塑料的成型和定型过程比普通泡沫塑料的成型和定型过程要复杂得多^[1]。

近年来,对酚醛泡沫塑料的研究主要集中在改善泡沫的韧性、强度、阻燃性等方面^[2-8],而对酚醛泡沫塑料制备中的影响因素研究很少。酸固化剂在泡沫制备过程中,其不仅是酚醛树脂交联反应的催化剂,也因其引发反应的放热效应促使发泡剂发挥发泡作用。酸固化剂常用的无机酸有硫酸、盐酸、磷酸、氢溴酸、硼酸等,有机酸可用苯磺酸、对甲苯磺酸、醋

酸、萘磺酸等^[9]。采用无机强酸的特点是固化诱导期短,发泡迅速,固化彻底,不易产生塌泡及尺寸不稳定缺陷,但对生产设备的强腐蚀性及对人体健康的危害使其应用受到影响;采用有机酸的优缺点正好与采用无机酸相反。所以制备酚醛泡沫塑料多采用混合酸作为固化剂,从而既可降低腐蚀性,又可保证发泡剂性能的要求^[10]。因此,研究酸固化剂对酚醛泡沫塑料性能的影响具有十分重要的意义。

笔者以多聚甲醛代替部分甲醛溶液制备高固体含量可发性酚醛树脂,在70℃发泡制备酚醛泡沫

^{*} 林木资源化学深加工关键技术研究及示范项目(2012BAD24B04)、浙江省省院合作林业科技项目(2009SY01)

联系人:储富祥,研究员,博士生导师,主要从事乳液聚合、胶黏剂及生物质材料的研究工作

收稿日期:2012-08-20

塑料,通过测试酚醛泡沫塑料的密度、固化速度、力学性能、易碎性能、阻燃性能、耐热性能和微观结构等,研究无机强酸、有机酸及有机酸和无机酸复合等酸固化剂对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、氢氧化钠、磷酸、盐酸(36%)、对甲苯磺酸:分析纯,南京化学试剂有限公司;

甲醛溶液(37%)、多聚甲醛:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

氧化钙、石油醚:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

聚山梨酯-80:上海申宇医药化工有限公司。

1.2 主要仪器、设备

氧指数测定仪:JF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

微型控制电子万能试验机:CMT4304型,深圳新三思材料检测有限公司;

硬质泡沫易碎性测试仪:HB72型,江苏省化工研究所;

旋转流变仪:HAAKE MARS型,德国哈克公司;

热重分析(TGA)仪:NETZSCH STA 409型,德国耐驰公司;

电子扫描显微镜(SEM):日立3400-I型,日本日立公司。

1.3 试样制备

(1)可发性酚醛树脂的合成

在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计的500 mL四口烧瓶内加入一定量的苯酚、甲醛溶液和氧化钙,多聚甲醛从第二阶段开始分2批逐次加入,氢氧化钠溶液从第二阶段开始分3批逐次加入。第一阶段,升温至85℃开始计时,反应时间为30~40 min;第二阶段,温度维持在85℃,反应时间为50~70 min;第三阶段,温度维持在85℃,反应时间为50~70 min;第四阶段,温度维持在75℃,反应时间为30~40 min,将反应产物冷却至40℃以下出料。所得树脂的固体含量为79.25%,黏度为2560 mPa·s(25℃)。

(2)酸固化剂的种类

选用盐酸、磷酸、对甲苯磺酸以及复配的混合酸作为固化剂,分别为1#:盐酸溶液/水;2#:对甲

苯磺酸;3#:盐酸/磷酸/水;4#:盐酸/对甲苯磺酸/水;5#:磷酸/对甲苯磺酸/水;6#:盐酸/磷酸/对甲苯磺酸/水。

(3)酚醛泡沫塑料制备

在可发性酚醛树脂中依次加入表面活性剂、酸固化剂,并充分搅拌,然后加入发泡剂,并迅速混合均匀,最后将混合物倒入模具中,并在70℃下起泡固化。

1.4 性能测试

压缩强度按GB 8813-2008测试;弯曲强度按GB 8812-2007测试;密度按GB/T 6343-2009测试;易碎性按GB/T 12812-2006测试;氧指数按GB/T 2406-1993测试。

2 结果与讨论

2.1 酸固化剂对酚醛泡沫塑料固化速度的影响

酸固化剂具有引发和促进树脂交联的作用^[11]。酸固化剂的酸性越强,树脂交联的速度越快,固化所需时间越短。但是酸固化剂酸性过大易导致树脂提前完成固化过程,酚醛泡沫塑料的表观密度增大,泡孔较小且致密。相反,酸固化剂的酸性较弱时,易导致树脂固化速度较慢甚至无法固化,此时会出现泡孔收缩、凝结、倒泡等问题。酚醛树脂的发泡过程和固化过程是同时进行的,因此酸固化剂的种类和用量的选择应使固化速度与发泡速度相匹配,能在气泡发生、膨胀到所需要的程度时完成固化。这就要求选择的酸固化剂的固化速度能在很宽的范围内变化,固化反应能在较低的温度下进行^[9]。在固定酸固化剂用量,初始温度为30℃,以5℃/min的升温速率升温至70℃,而后维持(70±0.5)℃的情况下,考察不同的酸固化剂对酚醛泡沫塑料固化过程中黏度的变化,通过黏度的变化来间接反应不同的酸固化剂对酚醛泡沫塑料固化速度的影响,结果见图1。

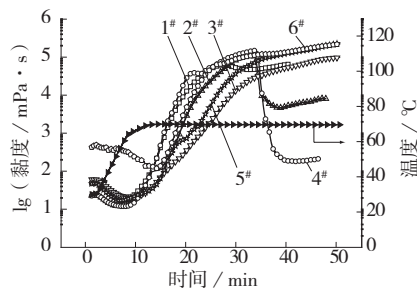


图1 酸固化剂对酚醛泡沫塑料固化速度的影响

由图1可以看出,6种酸固化剂在酚醛泡沫固化过程中对黏度变化的影响趋势基本相同,但对固

化速度的影响明显不同。酸固化剂的固化速度由快到慢依次为4[#],1[#],6[#],2[#],5[#],3[#]。其中1[#]酸固化剂大约在28.3 min后黏度略微减低,而后基本维持不变,说明其固化过程已经基本结束。2[#],4[#]酸固化剂分别在32.8,33.8 min时黏度突然降低,说明此时树脂已经完全固化,并且树脂与检测器的接触面出现脆化粉化现象,导致黏度突变。3[#],5[#],6[#]酸固化剂分别约在32,30,25 min之后,树脂的黏度变化趋于缓慢,说明此时树脂并未完全固化,而存在一个后固化的过程,同时也说明3[#],5[#],6[#]酸固化剂的固化范围很宽。尤其是6[#]酸固化剂的固化速度相对较快,并且固化范围也很宽,基本符合酸固化剂的选择标准。

2.2 酸固化剂对酚醛泡沫塑料表观密度的影响

密度对于泡沫塑料的性能和经济性很重要,因为它反映了泡沫塑料内气体含量和聚合物含量的比例。常规等级的酚醛泡沫塑料的密度一般在25~70 kg/m³,添加填料、阻燃剂等的酚醛泡沫塑料一般密度会高一些^[10]。酸固化剂对酚醛泡沫塑料表观密度的影响如图2所示。由图2可以看出,6种酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的表观密度基本为50 kg/m³左右。1[#],4[#],6[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的表观密度都大于50 kg/m³,而2[#],3[#],5[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的表观密度都小于50 kg/m³。说明1[#],4[#],6[#]酸固化剂固化速度较快,故制备的酚醛泡沫塑料的表观密度较大;2[#],3[#],5[#]酸固化剂的固化速度较慢,酚醛泡沫塑料的表观密度较小。

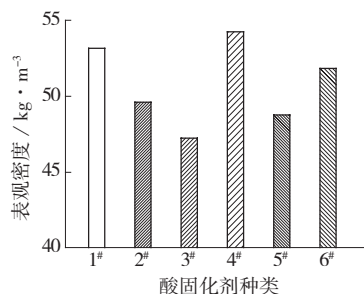


图2 酸固化剂对酚醛泡沫塑料表观密度的影响

2.3 酸固化剂对酚醛泡沫塑料力学性能的影响

笔者制备的酚醛泡沫塑料是低密度硬质泡沫塑料,泡沫受压时,产生的应力能否有效分散,直接影响压缩强度^[12]。韧性较好的泡沫塑料的泡孔变形能力较强,在受到压缩力时,能有效地将力分散到泡沫塑料内,而韧性差的则相反^[13]。泡沫塑料弯曲

变形时,同时受到压缩和拉伸应力的作用,故而酚醛泡沫塑料的弯曲强度由其基体的强度和连接程度决定。酸固化剂对酚醛泡沫塑料力学性能的影响如表1所示。由表1可以看出,1[#],4[#],6[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的力学性能较其他3种酸固化剂制备的要好,并且以6[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的力学性能为最优。说明1[#],4[#],6[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的韧性较好,承受压力和变形能力都较强,其中6[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的韧性最好,承受压缩应力和变形能力最强。

表1 酸固化剂对酚醛泡沫塑料力学性能的影响

酸固化剂种类	压缩强度 / MPa	压缩弹性模量 / MPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa
1 [#]	0.180	5.73	0.326	2.66
2 [#]	0.135	4.18	0.258	1.54
3 [#]	0.143	4.03	0.290	1.57
4 [#]	0.193	6.13	0.358	3.16
5 [#]	0.168	5.14	0.263	0.620
6 [#]	0.200	7.52	0.355	0.410

2.4 酸固化剂对酚醛泡沫塑料易碎性能的影响

易碎性能是低密度泡沫塑料的一个很重要的性能,是通过泡沫塑料表面磨损和冲击破坏而产生的质量损失即掉渣率来表征的。掉渣率是将泡沫塑料试样在硬质泡沫易碎性测试仪中,以一定速度旋转,泡沫塑料试样与测试仪中的橡木方块相互碰撞,在规定的时间内发生的质量损失。对于密度低于100 kg/m³酚醛泡沫塑料而言,较高的易碎性能在其生产和应用中都是非常严重的问题,因此酚醛泡沫塑料也在很多领域被限制应用^[14]。酚醛泡沫塑料的易碎性能一般被认为是由其自身的脆性引起的,因此一个解决酚醛泡沫塑料易碎性的简单方法就是提高其韧性。韧性较好的泡沫塑料,其抗磨损和冲击的能力较强,相应泡沫塑料的易碎性较差,即掉渣率较低。酸固化剂对酚醛泡沫塑料的易碎性能的影响如图3所示。

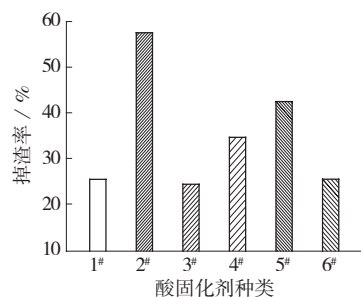


图3 酸固化剂对酚醛泡沫塑料易碎性能的影响

由图3可以看出,1[#],3[#],6[#]酸固化剂制备的酚

醛泡沫塑料的掉渣率较其他3种酸固化剂制备的要低。这说明1[#],3[#],6[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的韧性较好,其抗磨损和冲击的能力较强,故其制备的酚醛泡沫塑料的易碎性能较低。而2[#],4[#],5[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的易碎性较高。

2.5 酸固化剂对酚醛泡沫塑料阻燃性能的影响

氧指数用于表征材料的阻燃性能,指在规定的条件下,材料在氧氮混合气流中进行有焰燃烧所需的最低氧浓度,以氧所占的体积百分数来表示。氧指数越大,越不易燃烧;反之,氧指数越小,越易于燃烧。一般认为氧指数<22%属于易燃材料,氧指数在22%~27%之间属可燃材料,氧指数>27%属难燃材料^[12]。酚醛泡沫塑料中碳原子的比例高,在高温环境下分解时,能生成CO,CO₂等气态产物,其不仅能冲稀燃烧区可燃气及氧气的浓度,而且具有覆盖作用(毯子效应)^[15]。酚醛泡沫塑料在高温下分解也可形成多种交联产物,其本身的成炭率甚高,一般而言,阻燃塑料的成炭率与其阻燃性(如氧指数)间存在一定的定量关系。成炭率越高,阻燃性越好^[16]。酸固化剂对酚醛泡沫塑料阻燃性能的影响如图4所示。由图4可以看出,6种酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的氧指数都大于27%,这说明制备的酚醛泡沫塑料都属于难燃材料。5[#]和6[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的氧指数较高,其中6[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的氧指数最高。这说明5[#]和6[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的阻燃性能较其他酸固化剂制备的要好,其中以6[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的阻燃性能为最优。

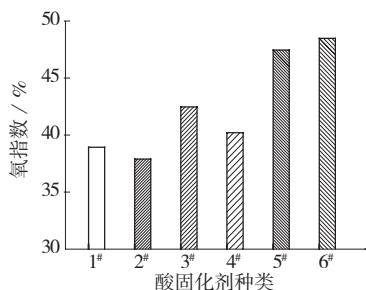


图4 酸固化剂对酚醛泡沫塑料氧指数的影响

2.6 酸固化剂对酚醛泡沫塑料耐热性能的影响

初始分解温度是衡量材料热稳定性的一个常用参数,是TGA曲线开始偏离基线点的温度。材料的初始分解温度越高,说明该材料的热稳定性越好^[17-20]。图5为不同酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的TGA曲线。由图5可以看出,1[#],2[#],3[#],4[#],5[#]和

6[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的初始分解温度依次为152,185,149,155,152,155℃。由此说明其热稳定性由大到小依次为2[#]>4[#]>6[#]>5[#]>1[#]>3[#]。6种酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料在高温时的热稳定性都比较高,在900℃时质量保持率都大于40%。其中6[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的热分解率最低,900℃的质量保持率为52.6%。5[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的热分解率最大,900℃的质量保持率为42.3%。其余1[#],2[#],3[#],4[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料在900℃时的质量保持率分别为49.9%,50.6%,51.6%,49.8%。说明除5[#]酸固化剂外,其余5种酸固化剂对酚醛泡沫塑料的热稳定性影响较小,质量保持率相差不大。

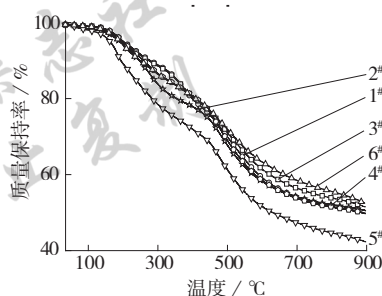


图5 不同酸固化剂制备酚醛泡沫塑料的TGA曲线图

2.7 酸固化剂对酚醛泡沫塑料微观结构的影响

在酚醛泡沫塑料的制备过程中,添加的固化剂为酸性固化剂,酸固化剂的酸性强弱对酚醛泡沫塑料的固化速度有着显著影响。酸性较强的酸固化剂,固化速度较快,泡孔增长不充分,泡沫塑料密度大,泡沫孔径较小;酸固化剂的酸性较弱时,固化速度慢,效率低,泡沫塑料的密度较小,泡沫塑料孔径较大,泡孔容易过度增长,且容易出现塌泡等现象。为了分析酸固化剂对酚醛泡沫塑料微观结构的影响,用SEM观察了泡孔的微观结构,结果如图6所示。由图6可以看出,不同酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料基本是闭孔泡沫,但也存在部分开孔的情况。孔径测量结果表明,1[#],3[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的孔径较小,泡孔分布较为均匀,但存在少量大泡孔,孔径分布在100~400μm的范围内。2[#],4[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料孔径较大且分布较为杂乱,孔径分布在250~700μm的范围内。5[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的泡孔较大,但孔径分布在400~600μm的范围内。6[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的泡孔最小,并且泡孔分布比较均匀,孔径分

布在 100 ~ 200 μm 的范围内。

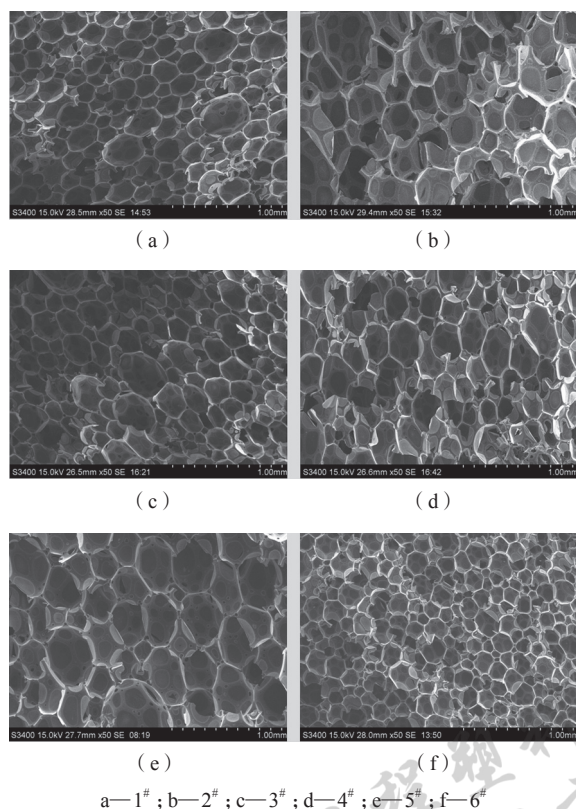


图6 不同酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料放大50倍的SEM照片

3 结论

研究了酸固化剂的种类对酚醛泡沫塑料的密度、固化速度、力学性能、易碎性能、阻燃性能、热稳定性和微观结构的影响。结果表明,以盐酸/磷酸/对甲苯磺酸/水复配的6[#]酸固化剂制备的酚醛泡沫塑料的密度、固化速度及耐热性能适中,力学性能、易碎性能、阻燃性能较好,泡孔致密且分布均匀。以其制备的酚醛泡沫塑料的密度为 51.82 kg/m³,初始分解温度为 155℃,900℃时的质量保持率为 52.6%,弯曲及压缩强度分别为 0.2,0.355 MPa,掉渣率为 25.7%,氧指数为 48.5%,孔径分布在 100 ~ 200 μm 的范围内。

参考文献

- [1] 吴舜英,徐敬一. 泡沫塑料成型[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 51.
- [2] 肖翠薇,程珏. 可发泡性酚醛树脂的合成研究[J]. 热固性树脂, 2003, 18(5): 1-4.
- [3] 宋谔光,王云,韩爽,等. 液体 NBR 增韧酚醛泡沫研究[J]. 塑料

工业, 2011, 39(2): 25-28.

- [4] Kim B G, Lee D G. Development of microwave foaming method for phenolic insulation foams[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 201(1-3): 716-719.
- [5] 钟远,季永新,朱殿奎,等. 柔性酚醛泡沫塑料的制备[J]. 现代化工, 2010, 30(5): 60-62.
- [6] 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.
- [7] 贾伟华,姚萍. 酚醛泡沫塑料的增韧改性对阻燃性的影响[J]. 消防科学与技术, 2006, 25(3): 373-375.
- [8] 殷锦捷,戴英华,崔享家. 新型增韧阻燃酚醛树脂泡沫塑料的研制[J]. 应用化工, 2010, 39(2): 247-250.
- [9] 黄荣发,万里强,李勇武,等. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 126-127.
- [10] 唐路林,李乃宁,吴培熙. 高性能酚醛树脂及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 458.
- [11] 庄晓伟,张伟,王基夫,等. 低温发泡制备酚醛泡沫材料及其表征[J]. 化工新型材料, 2010, 38(4): 144-148.
- [12] 王萃萃,戴震,许戈文. 硬段阻燃改性水性聚氨酯的研究[J]. 中国涂料, 2010(8): 57-60.
- [13] 陶宏志,姜志国,王海侨,等. 戊二醛改性酚醛树脂及对泡沫塑料性能的研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(3): 100-102.
- [14] Shen Hongbin. Toughening of phenolic foam[D]. United States: Faculty of the Graduate School University of Southern California, 2003: 79.
- [15] 欧育湘,李建军. 阻燃剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 244-249.
- [16] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 61-64.
- [17] Blanco I, Oliveri L, Cicala G, et al. Effects of novel reactive toughening agent on thermal stability of epoxy resin[J]. J Therm Anal Calorim, 2012, 108(2): 685-693.
- [18] Blanco I, Abate L, Bottino F A, et al. Hepta isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes (hib-POSS): a thermal degradation study[J]. J Therm Anal Calorim, 2012, 108(2): 807-815.
- [19] Blanco I, Abate L, Bottino F A, et al. Thermal degradation of hepta cyclopentyl, mono phenyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane (hcp-POSS) / polystyrene (PS) nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(6): 849-855.
- [20] Blanco I, Abate L, Bottino F A, et al. Thermal degradation of differently substituted cyclopentyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (CP-POSS) nanoparticles[J]. J Therm Anal Calorim, 2012, 107(3): 1083-1091.