

# 抗事故包装箱用酚醛泡沫制备及其性能评价

马晓雄 何 斌 胡新媛 杨 勇

(湖南省高分子材料应用技术重点实验室,长沙 410001)

**摘要** 以液态酚醛树脂为主体,添加发泡剂、泡沫稳定剂、改性树脂、无机粉末、玻璃纤维,发泡获得密度  $70 \sim 650 \text{ kg/m}^3$  的抗事故包装箱用酚醛泡沫;对酚醛泡沫材料的性能进行了测试和评价,并与国外同类产品进行了对比。结果表明,自制的酚醛泡沫强度高、吸水率低、残留酸性弱,已基本达到预期的目标。

**关键词** 抗事故包装箱 酚醛泡沫 吸水率 模量 密度

放射性物质广泛应用于能源、医药、农业等多个领域,但其运输过程可能由于意外事故而面临潜在风险。抗事故包装箱可用于放射性物质的包装、储存、运输,防止内装物质在碰撞、火烧、高温等特殊环境下发生危险,保障人员和环境的安全<sup>[1]</sup>。抗事故包装箱的主体结构为金属夹层桶,夹层之间为中密度的防火缓冲层,桶内有缓冲内衬。木材作为金属夹层之间的防火缓冲材料应用于早期的包装<sup>[2~4]</sup>,如道化学公司研制的 6M。酚醛泡沫由于具有阻燃性和形状适应性好、密度和性能可调等优点,在国外的 FL10、21PF 等新型包装中陆续获得应用<sup>[5~8]</sup>,如英国 CROFT 公司研制的 SAFKEG 包装的不锈钢桶夹层之间就为酚醛泡沫,桶内采用复合软木内衬。

包装设计师对于酚醛泡沫材料的性能要求包括密度、力学性能、防火性能、隔热性能、化学稳定性等多个方面。关于酚醛泡沫材料研究的国内文献通常以低密度隔热材料为目标<sup>[9]</sup>,缺乏综合性能数据。应用户要求并获国家立项支持,湖南省塑料研究所研制了抗事故包装箱用防火隔热缓冲酚醛泡沫材料,已通过了有关鉴定。现将该材料的制备工艺作一介绍,测试并评价其综合性能,并与国外同类材料进行了对比。

## 1 酚醛泡沫的制备

### 1.1 酚醛树脂的合成

#### (1) 原材料

苯酚:工业级,市售;

甲醛:工业级,市售;

磷酸:工业级,市售;

氢氧化钠:化学纯,市售;

氢氧化钡:化学纯,市售;

硼酸:化学纯,市售。

#### (2) 酚醛树脂合成

加热苯酚、甲醛混合物,边搅拌边加入碱性催化

剂;继续搅拌,反应放热升温,采用夹套水温控制混合物温度;反应一定时间后加酸中和、真空脱水,出料获得热固性液体酚醛树脂。

### 1.2 酚醛泡沫的制备

#### (1) 原材料

泡沫稳定剂:吐温 80,市售;有机硅泡沫稳定剂,江苏省化工研究所;

发泡剂:二氯甲烷,化学纯,市售;戊烷及环戊烷,工业级,广东顺德市美龙环戊烷化工有限公司;

催化剂:硫酸,工业级,含量 98%,市售;磷酸,工业级,含量 85%,市售;对甲苯磺酸,工业级,上海罗泾染料化工有限公司;另含少量其它活性成分;

改性树脂:环氧树脂 E-44,岳阳巴陵石化有限公司;液体丁腈橡胶,兰化公司合成橡胶厂;聚醚多元醇 ZS-1808,南京钟山化工有限责任公司;

玻璃纤维:短纤维长度  $4 \sim 6 \text{ mm}$ ,用于试验和间歇生产;连续纤维用于连续生产、自动切割,均为市售;

无机粉末:氢氧化铝,郑州轻金属研究院;漂珠,湘潭电厂。

#### (2) 配方

经广泛探索获得的配方为:酚醛树脂 100 份,泡沫稳定剂  $1.5 \sim 3.0$  份,低沸点液体发泡剂  $3 \sim 15$  份,混合酸溶液催化剂  $6 \sim 10$  份,改性树脂  $6 \sim 12$  份,玻璃纤维  $6 \sim 10$  份,无机固体粉末  $2 \sim 6$  份。

#### (3) 发泡工艺

酚醛树脂发泡有间歇式和连续式两种方式。其中间歇式适用于试验及小批量生产,分别称量各种组分,依次加入容器中,混合搅拌后浇入模具,闭模,放入烘箱加热发泡,固化,冷却后脱模。连续式适合大批量连续生产,在专用酚醛发泡计量、输送、混合

机上同时计量酚醛树脂、发泡剂和固化剂 3 个液体组分、2 个粉状固体组分、1 个纤维组分,并混合搅拌均匀、浇注到模具中,设备可以编程记录多组发泡配方及产品浇注量。

根据使用要求的不同,产品有 3 种不同形态:第一种,金属模具中涂脱模剂,浇注、发泡、固化、脱模后获得复杂形状、带有结皮的泡沫产品;第二种,先对金属构件的内部进行表面处理,再灌注发泡混合物,发泡、固化、冷却后不脱模,获得泡沫与金属构件粘合为一体的复合产品,国外的 21PF、SAFKEG 等包装使用该方式制造;第三种,用大型模具发泡获得大块泡沫,再切割成为泡沫板材。

2 性能测试与评价

研制的酚醛泡沫材料,经用户及其指定机构测试,获得表 1 所示性能数据。

表 1 用户指定性能的测试数据<sup>1)</sup>

| 项 目                        | 低密度产品                       | 中密度产品                       | 测试标准          |
|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|
| 压缩强度/MPa                   | 0.62(99.4)                  | 11.2(505)                   | GB 8813-1988  |
| 压缩弹性模量/MPa                 | 33.9(99.4)                  | 689.4(505)                  | GB 8813-1988  |
| 冲击强度/kJ·m <sup>-2</sup>    | 0.203(80.1)                 | 2.37(507.5)                 | GB 1043-1979  |
| 导热系数/W·(m·K) <sup>-1</sup> | 0.041(77.7)                 | 0.077(509.0)                | GB 10295-1988 |
| 比热/J·(kg·K) <sup>-1</sup>  | 2774(77.7)                  | 1940(509.0)                 | GB 10295-1988 |
| 氧指数/%                      | 45(99.29)                   | 48(471.6)                   | GB 2406-1993  |
| 闭孔率/%                      | 15.60(76.5)                 | 68.44(509.8)                | GB 10799-1989 |
| 吸水率/%                      | 4.86(220)                   | 3.64(450)                   | GB 8810-1988  |
| 损耗因子                       | 0.0421(100)                 | 0.0457(500)                 |               |
| 线胀系数/K <sup>-1</sup>       | 1.04×10 <sup>-5</sup> (100) | 2.78×10 <sup>-5</sup> (500) | GB 1036-1989  |

注:1) 括号内为酚醛泡沫的实测密度,单位 kg/m<sup>3</sup>。

2.1 外观与密度

(1) 泡孔

酚醛泡沫的孔径对于制品外观、力学性能、隔热性能都具有重要影响,是一项重要的基本性能。控制树脂性能、发泡配方和发泡工艺,可以获得细密、均匀的泡孔。

(2) 结皮

表面结皮可以改进外观、提高强度、降低吸水率、改善隔热性。通过对模具、配方、工艺的控制,还可以使酚醛泡沫的表面结皮稍厚或稍薄。

(3) 密度

密度关系到包装箱的总重,并影响材料的强度、模量、导热系数等关键性能。调整发泡剂用量和投

料量,使密度可以在 60 ~800 kg/m<sup>3</sup> 之间调控;泡沫脱模以后,低分子物质缓慢挥发,使密度逐渐降低到初始密度的 85% ~90%。

2.2 力学性能

包装用酚醛泡沫在非事故环境中需要承受负荷、维持形状与尺寸的稳定性;在事故环境下发生压缩变形,吸收冲击能量<sup>[9]</sup>。用户要求的力学性能主要包括压缩强度、压缩弹性模量和冲击强度。

将酚醛泡沫样品制成棱长 25 mm 的立方体,测试密度后再进行压缩性能测试,读取应变小于 10% 的最大负荷计算压缩强度,还可由负荷上升曲线的斜率计算出压缩弹性模量。对测试数据进行回归分析,获得幂函数型的经验方程,可以大致表征泡沫的压缩强度、压缩弹性模量、冲击强度与密度之间的关系:

$$\sigma = 0.2623 \rho^{1.6852} \tag{1}$$

$$E_c = 0.02444 \rho^{1.5454} \tag{2}$$

$$\sigma_i = 0.9662 \rho^{1.2976} \tag{3}$$

式中:σ——压缩强度, kPa;

ρ——密度, kg/m<sup>3</sup>;

E<sub>c</sub>——压缩强度, MPa;

σ<sub>i</sub>——冲击强度, kJ/m<sup>2</sup>。

为了获得用户指定的力学性能,自制配方中玻璃纤维用量较大,但这对工艺操作不利,加大了材料性能的分散性。实测数据与推算数据有 ±(10% ~ 20%) 的误差。

据推算,密度 400 kg/m<sup>3</sup> 的自制泡沫的压缩强度为(6.36 ±1.27) MPa;而 SAFKEG 包装夹层中的相同密度 TISAF 酚醛泡沫的压缩强度为 1.52 MPa,研制材料的压缩强度明显高于国外同类材料。

2.3 热性能

面临火灾或高温环境时,酚醛泡沫材料处于隔氧状态,碳化吸热并阻隔热量传递,保护内装物质。为此,要求材料具备高氧指数和低导热系数。

(1) 氧指数

测试数据显示,低密度与中密度酚醛泡沫样品的氧指数分别为 45% 和 48%,具有较高的阻燃性能。

(2) 差热曲线和热重曲线

研究酚醛泡沫样品的差热曲线和热重曲线发现,从室温到 1000℃ 曲线表现为弱的吸热峰,只有低分子物挥发或其它形态的相变,以及热分解等吸热过程,没有氧化放热过程发生。受热过程中样品

以基本均匀的速率热解。抗事故包装箱需要承受的最高温度环境为 800℃, 在该温度下样品的残重为 21%。

但相对于实际应用环境, 热分析实验条件更为苛刻, 样品数量极少并呈粉末状, 其传热、挥发、分解等物理过程和化学过程都进行得非常迅速而彻底; 在包装箱实际应用环境中, 材料隔绝氧气, 并且有金属外壳, 外层泡沫及其炭化层为内层泡沫提供保护, 从而延缓了材料的分解失重过程。

据 Philip 的报告介绍, 填充在 SAFKEG 包装夹层中的酚醛泡沫在温度超过 550℃时残重一直稳定在 45%, 其高温残重显著高于自制样品, 原因在于 SAFKEG 用酚醛泡沫中含有大量的硫酸钙等无机填料, 笔者认为这也是其压缩强度较低的原因所在。

2.4 其它性能

(1) 残留酸性

由于使用酸性催化剂加速固化交联反应, 酚醛泡沫中会有残留酸性。20 世纪 80 年代美国的放射性物质包装容器曾出现金属腐蚀问题, 如 21PF 包装中接触酚醛泡沫的金属发生腐蚀并引起泄漏, 进入 90 年代后, 改进材料性能和包装设计的 21PF 获得了美国政府认可。从 21PF 和 SAFKEG 等包装中可以归纳出以下防止腐蚀的对策: 避免使用盐酸作为酚醛发泡催化剂; 密闭酚醛泡沫所在的空间, 防止吸潮, 避免产生酸性渗出液; 改进金属材料及其焊缝的防腐性能。

对自制酚醛泡沫样品进行了如下测试: 取大约 25 cm<sup>3</sup> 的酚醛泡沫样品, 粉碎, 置于杯中, 加入刚好淹没样品的少量蒸馏水, 放置 12 h, 用试纸测得该浸出液的 pH 值为 4.0~4.5。而 SAFKEG 包装夹层中使用的酚醛泡沫在浸泡 6 h 后的 pH 值为 2.2。这表明自制泡沫具有相对较低的残留酸性。

为减少残留酸性, 在配方和工艺中采取了多种措施, 包括提高树脂本身的反应活性、添加中性的有机活性物质加速交联反应、降低催化用酸的强度和用量、使用两性化合物缓慢发挥中和作用等, 取得了明显的效果。梅启林等<sup>[11]</sup>介绍了类似措施及其效果。本课题组研制的某酚醛泡沫定型产品, 其内部接触钢壁, 外表面用钢丝绳捆扎, 应用至今已达 10 a, 未发生过金属腐蚀问题。

(2) 吸水率

按 GB 8810-1988 规定的方法测试了几种不同密度酚醛泡沫的体积吸水率, 结果见表 2。由表 2

可看出, 密度低的样品吸水率较高, 带皮样品的吸水率明显低于去皮样品。

表 2 酚醛泡沫的体积吸水率

| 密度 /kg · m <sup>-3</sup> | 体积吸水率 /% |          | 备注                               |
|--------------------------|----------|----------|----------------------------------|
|                          | 浸水 96 h  | 浸水 264 h |                                  |
| 220.0                    | 4.86     | 10.09    | 去皮; 标准尺寸                         |
| 422.4                    | 4.30     |          | 去皮; 标准尺寸                         |
| 450.0                    | 3.64     |          | 去皮; 标准尺寸                         |
| 531.5                    | 1.08     | 2.66     | 带皮; 内径 54 mm、<br>外径 82mm、长 164mm |

而 SAFKEG 包装夹层中密度为 400 kg/m<sup>3</sup> 的酚醛泡沫浸水 96 h 后的吸水率为 46%, 明显高于自制样品。笔者认为这与其无机物含量高、开孔率高有关。

(3) 闭孔率

闭孔率影响吸水率, 从而间接影响可能发生的酸性液体浸出的几率; 此外, 闭孔率还影响隔热性能和力学性能。酚醛泡沫难以获得高闭孔率的原因在于其固化过程产生低分子挥发物, 破坏了孔壁。实测中密度样品的闭孔率为 68.44%, 明显高于低密度泡沫的 15.60%。

3 结论

以自制液体酚醛树脂为主体, 添加发泡剂、泡沫稳定剂、改性树脂、无机粉末、玻璃纤维, 发泡获得了密度为 70~650 kg/m<sup>3</sup> 的防火隔热缓冲酚醛泡沫。与国外 SAFKEG 包装夹层的酚醛泡沫相对比, 自制酚醛泡沫的强度高、吸水率低、残留酸性弱, 已基本达到包装设计师预期的目标, 具备必要的综合性能, 为抗事故包装箱的研制提供了良好的材料基础。

参考文献

[1] 王保乾. 有效载荷抗事故包装箱的环境和环境试验[J]. 环境技术, 1995(4): 7-10.

[2] 李明海, 翟贵立, 宋耀祖, 等. 抗事故包装箱热防护结构的设计及其性能分析[J]. 包装工程, 2000, 21(2): 5-8.

[3] 李明海, 任建勋, 罗群生, 等. 钢-木组合结构在火灾中的热响应数值模拟[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2001, 41(2): 68-71.

[4] 刘朝, 史光梅. 抗事故包装箱结构中木材层的非傅立叶热传导[J]. 工业加热, 2006, 35(2): 16-19.

[5] Barlow C R. Testing and evaluation of used UF<sub>6</sub> shipping packages [C] // Packaging and Transportation of Radioactive Materials (PATRAM86): Proceedings of an International Symposium, Davos, 1987: 669-678.

[6] Vaughan R A. SAFKEG——A modern family of packages [C] // PATRAM98: The 12th International Conference on the Packaging and Transportation of Radioactive Materials, Paris, 1998: 1803-1809.

- [ 7 ] Mclaughlin T P. Material loading analysis for SAFKEG packaging 2863B[ C ] //1991 Annual Meeting of the American Nuclear Society: Transactions of the American Nuclear Society, USA, 1991: 245 - 247 .
- [ 8 ] Vaughan R A. "SAFPAK" and "SAFKEG" packages——A new range of high integrity packages for Pu and U in solid or liquid form [ C ] //Packaging and Transportation of Radioactive Materials ( PATRAM 86 ) : Proceedings of an International Symposium, Davos, 1987: 55 - 60.
- [ 9 ] Bouchou A, Gontier C, Vinot C. Modeling the compression behavior of a phenolic foam[ J ] . Matériaux & Techniques, 1999, 87 ( 11 - 12 ) : 10 - 16 .
- [ 10 ] 李万利,李航昱,林强,等.酚醛泡沫塑料研究[ J ].塑料工业, 2003, 31 ( 4 ) : 50 - 53 .
- [ 11 ] 梅启林,黄志雄.低腐蚀酚醛泡沫及其改性研究[ J ].武汉化工学院学报, 2003, 25 ( 2 ) : 46 - 48 .

## PREPARATION AND PROPERTY EVALUATION OF PHENOLIC FOAM FOR ACCIDENT-RESISTANT PACKAGING

Ma Xiaoxiong, He bin, Hu Xinyuan, Yang Yong

( Applied Technology Key Laboratory of Polymer Materials of Hunan Province, Changsha 410001, China)

**ABSTRACT** Phenolic foam with density ranging from 70 to 650 kg/m<sup>3</sup> for accident-resistant packaging was manufactured. Its components contained liquid resol, blowing agent, foam stabilizer, modified resin, inorganic powder and glass fiber. The properties of phenolic foam was tested and compared with those of overseas similar product. The results showed that the selfmade phenolic foam had high strength, low water absorption and subacidity and it reached the anticipated aim.

**KEYWORDS** accident-resistant packaging, phenolic foam, strength, water absorption, density

### 朗盛新型玻纤增强尼龙 6 供应电子电气领域

近日,朗盛公司向市场推出含 30 ~60% 玻纤并具有优异流动性的尼龙 6 ( PA6 ) 产品,其商品名分别为 Durethan EasyFlow 和 Durethan Xtreme。朗盛公司此举是为了服务于目前正努力提高生产成本效率及生产安全部件设备的电子工程和电气工业。推出的新型材料能够制造更薄、更轻及不易扭曲的产品,这也让制造商们更容易制造小型化电子部件。加工可在较低的填充压力和温度下进行,循环周期也将会被大幅度缩短。甚至由于空腔压力和磨损的减少,设备维护费用也大大降低。在玻纤含量为 30% 的情况下这种 PA6 的流动性比标准 PA6 要优异 60%。(工程塑料网)

### 国内塑料添加剂产品需加速更新换代

从当前国内塑料添加剂市场来看,我国的高档、多功能助剂市场几乎全部被国外企业垄断。据了解,我国的塑料添加剂行业与国外存在较大的差距,在国外可以生产的近 600 种塑料添加剂中,我国能规模生产的仅有几十种;国外的添加剂产品研发投入多、产品更新速度快,能跟得上国际环保潮流,其通用品种形成了规模化生产,而国内塑料添加剂大多是小型作坊式生产,产品多为通用型低档产品,存在着产品质量不稳定、品种单一等问题,高性能添加剂只占极少数。现阶段,国内市场紧俏的塑料添加剂的研发还处于仿制阶段,研发能力弱,产品质量不稳定、品种单一。

当前,国内外都有的通用塑料添加剂的价差已不是很大,而国外独有的产品价格非常昂贵,一旦国内研发出来,价格立刻下降很多。比如说近十年来聚合型受阻光稳定剂进口产品的价格变化就是一个典型案例。

国际上塑料添加剂正呈现出绿色化、专用化的趋势,产品种类分类细、规格多、系列化。因此,有关专家认为,国内塑料添加剂产业要从目前的“内忧外患”的困局中突围,就

必须把发展具有中国特色的拥有自主知识产权的塑料添加剂产品和技术作为当前最紧迫的任务,抓紧进入;抢占高端特别是环保型产品市场,加速塑料添加剂产品与品种的更新换代,使塑料添加剂行业得以彻底“脱胎换骨”。否则,将一直处于市场低端,只能将高额利润拱手让人。(中色网)

### 茂名石化高抗冲聚丙烯汽车保险杠料研发成功

一种具有超高抗冲性能的聚丙烯汽车保险杠专用料 HHP8,日前在茂名石化化工分部(茂名乙烯)成功开发生产。目前,首批试产的 1 000 t HHP8 已获得客户认可,茂名乙烯将根据用户需求批量生产该产品。几年前,茂名乙烯与日本本田汽车公司联合开发生产出聚丙烯汽车保险杠专用料 HHP4,并一直被广州本田汽车采用。HHP8 是茂名乙烯根据市场需求和自身装置工艺特点,充分利用 47 万 t/a 聚丙烯装置的生产能力自主开发出的新型聚丙烯汽车保险杠专用料,其具有超强的抗冲击性和刚性,刚韧平衡性能领先于同类产品;加工性能好,结晶速度快;耐翘曲变形,脱膜性能好;耐腐蚀和耐热性能佳。(工程塑料网)

### 日本出光兴产计划在广州新建树脂工厂

日本出光兴产公司计划在广州新建一座树脂厂,以满足我国南方和东南亚市场需求的增长。据该公司称,广州工厂建成后每年将可生产 1 万 t 的聚碳酸酯(PC)、间规聚苯乙烯(SPS)和聚苯硫醚(PPS)。该工厂将于 2008 年 10 月开始动工兴建,预计 2009 年 10 月可建成投产。

据出光兴产公司称,公司计划在 2011 年将该工厂的产能扩大至 2 万 t/a,如果市场好的话,有可能扩大至 3 万 t/a。据悉,当前我国南方的 PC、SPS 和 PPS 复合物市场需求正在以年均 20% 的速度快速增长。其中 PC 需求增长主要是受液晶显示器和其它电子产品的带动,而 SPS 需求增长主要来自于汽车电子部件领域的发展。(中聚网)