

柔性酚醛泡沫塑料的制备

钟 远¹, 季永新¹, 朱殿奎², 李 晴²

(1. 南京林业大学化学工程学院, 江苏 南京 210037;

2. 江苏建筑科学研究院有限公司, 江苏 南京 210008)

摘要:研究了端氨基聚醚改性酚醛树脂,并制备了柔性酚醛泡沫塑料。讨论了氨基聚醚用量对泡沫密度、掉渣率、压缩强度和吸水率的影响。结果表明相对分子质量5 000的氨基聚醚改性效果优于相对分子质量2 000的氨基聚醚。当T5000质量分数为8%时(相对酚醛树脂的质量),固化剂加入16%,匀泡剂加入3%,发泡剂加入10%进行发泡,泡沫掉渣率比未改性泡沫减少41.6%,压缩强度提高29.1%,吸水率降低23.7%。电子扫描显微镜显示氨基聚醚改性酚醛泡沫的泡孔直径较小,孔与孔分布更紧密、均匀,闭孔率较高。

关键词:酚醛泡沫;氨基聚醚;改性

中图分类号:TQ328.06

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)05-0060-03

Modification of phenolic foam with amine-terminated polyether

ZHONG Yuan¹, JI Yong-xin¹, ZHU Dian-kui², LI Qing²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. Jiangsu Research Institute of Building Science Co., LTD., Nanjing 210008, China)

Abstract: In order to improve the brittleness of phenolic foam to adapt the great scale and continuous production, some amine-terminated polyether is used to modify the phenolic foam. The effects of amine-terminated polyether contents on the apparent density, weight loss, compressive strength and water absorption is discussed. The results show that the modification effect of T5000 is better than that of D2000. When an 8% content (the mass ratio to the pure resin) of amine terminated polyether (T5000) is used to modify, with 16% of acid catalyst, 3% of surfactant and 10% of blowing agent, the weight loss of phenolic foam can decrease by 41.6%, the compressive strength can increase by 29.1%, and water absorption can go down by 23.7%. It is detected by phase differential microscopy that the modified foam has more of homogenous close-cell framework than pure foam.

Key words: phenolic foam; amine-terminated polyether; toughness

酚醛泡沫在阻燃方面具有特殊的优良性能,其耐热性好、难燃、自熄、低烟雾、耐火焰穿透、遇火无滴落物,受到广泛重视^[1],但其固有的脆性使其应用受到限制。降低脆性、提高其韧性和机械强度是酚醛泡沫改性较为活跃的研究领域,如烷基酚、聚氨酯改性等^[2-5]。端氨基聚醚是一类氨基封端的聚氧丙烯化合物,主要用于喷涂聚脲弹性体和环氧树脂固化剂等^[6-7]。利用氨基聚醚对酚醛树脂进行改性还未见文献报道。笔者针对酚醛泡沫的脆性问题采用氨基聚醚对酚醛树脂进行改性,利用氨基与羟甲基反应,接入柔性长碳链,实现减少泡沫掉渣率、提高韧性的目的。

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

苯酚、多聚甲醛、对甲苯磺酸、乙酸、磷酸、氢氧化钠,均为分析纯;匀泡剂 AK8811,中国南京德美世

创化工有限公司;氨基聚醚,相对分子质量(2 000、5 000)。美国 Nicolet 公司 60SXRFT 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR);荷兰 FEI 公司 Quanta 200 型环境扫描显微镜(SEM)。

1.2 树脂合成工艺及泡沫制备

在装有搅拌器、冷凝管和温度计的四口烧瓶内加入一定量的熔融苯酚,升温到 50℃,然后加入质量分数 20% 氢氧化钠溶液并搅拌 10 min,再加入一定比例的多聚甲醛(F/P 为 1.7),升温至 70~90℃反应 2 h,降至室温,用乙酸调节 pH 至 6~7,生成酚醛树脂。

在树脂中加入计量的氨基聚醚,升温至 40℃,搅拌反应 20 min。然后在改性的酚醛树脂中加入匀泡剂 AK8811,搅拌 5 min,再加入发泡剂正己烷并搅拌 2 min,最后加入固化剂(质量分数为 82%的对甲苯磺酸水溶液与磷酸复配),剧烈搅拌 30 s,迅速注入模具,置于 80℃的烘箱中发泡,待其完全固化后

脱模即可。

1.3 泡沫性能测试及泡沫形态观察

密度按照 GB/T 6343—1995 进行测试;压缩强度按照 GB/T 8813—1988 进行测试,泡沫为 5.0 cm × 5.0 cm × 5.0 cm;吸水率按照 GB/T 8810—2005 进行测试。将 360 目砂纸固定,取大小为 3.0 cm × 3.0 cm × 3.0 cm 泡沫。在泡沫上加一个 100 g 的砝码,用人力水平拉动泡沫 30 次,计算泡沫前后质量变化的百分率,此即泡沫掉渣率。

2 结果与讨论

2.1 氨基聚醚改性酚醛树脂的红外光谱图分析

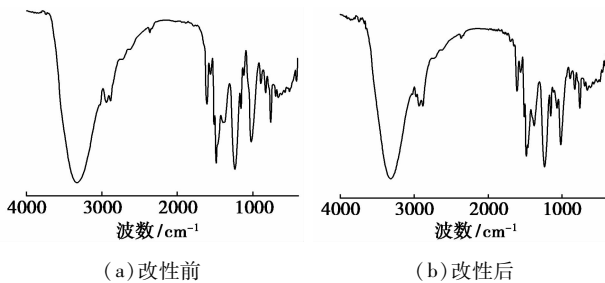


图 1 酚醛树脂改性前后的红外光谱图

图 1 是酚醛树脂改性前后的红外光谱图。酚醛树脂改性前后在 3325.39 cm^{-1} 处均有很强的吸收峰(羟基的伸缩振动),此外改性树脂除了在 2937.03 cm^{-1} 处有强的吸收峰(亚甲基的不对称伸

缩振动),还在 2968.68 cm^{-1} 出现氨基聚醚中甲基的 C—H 键伸缩振动峰;在 1065.60 cm^{-1} 出现 C—N 键的伸缩振动峰,说明氨基聚醚与酚醛树脂发生了化学交联反应,且随着氨基聚醚的加入,树脂黏度变大,进一步说明氨基聚醚改性时伴有反应发生。

2.2 氨基聚醚对酚醛泡沫性能的影响

如图 2(a) 所示,在固化温度、固化剂和发泡剂用量相同的情况下,随着氨基聚醚用量的增加,泡沫密度呈下降趋势。这是由于端氨基聚醚含有氨基,可以与羟甲基反应,同时未反应掉的氨基会中和部分固化剂,导致固化速度降低,与发泡速度不匹配,泡沫密度减少。当质量分数超过 4%,泡沫密度又呈上升趋势,这是由于随着氨基聚醚用量的增加,树脂越黏稠,发泡倍率减小。

如图 2(b) 所示,分别采用 2 种分子质量的氨基聚醚(D-2000 和 T-5000)与酚醛树脂发生了交联反应,随着氨基聚醚用量的增大,掉渣率减少;且在相同聚醚含量下,随着聚醚分子质量的增大,泡沫掉渣率越小,改性效果越明显。但质量分数超过 8% (相对酚醛树脂的质量,以下均同),树脂较黏稠,不利于发泡。

从图 2(c) 看出,随着氨基聚醚(T5000)用量的增加,泡沫的压缩强度也随着增大。氨基聚醚质量

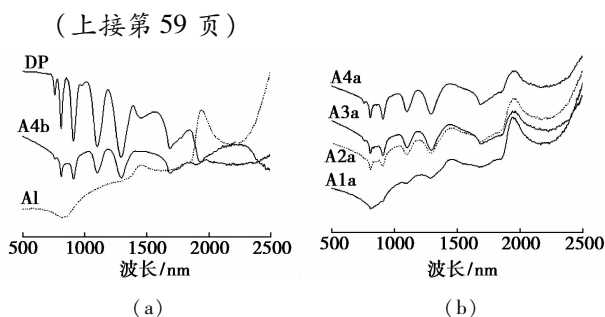


图 4 原料及复合颗粒的漫反射谱图

3 结语

通过非均相沉淀法成功制备了磷酸镉包覆铝粉的复合颗粒,在铝粉的外表面形成了致密的包覆层。当铝粉质量浓度为 16.67 g/L、硝酸镉和磷酸二氢铵的反应浓度为 0.014 mol/L、反应温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时制备得到的样品红外发射率最低,相比纯磷酸镉降低了 24%,而且在特定波段如 1100、1290 nm 等波段存在明显的特征吸收、低反射特性。通过改变反应

物中 Dy^{3+} 浓度可以有效调节复合颗粒的光学反射和红外发射特性。在本文研究的基础上可以研究其他稀土类光吸收功能材料与低发射率金属粉的复合,揭示复合规律以及复合性能。

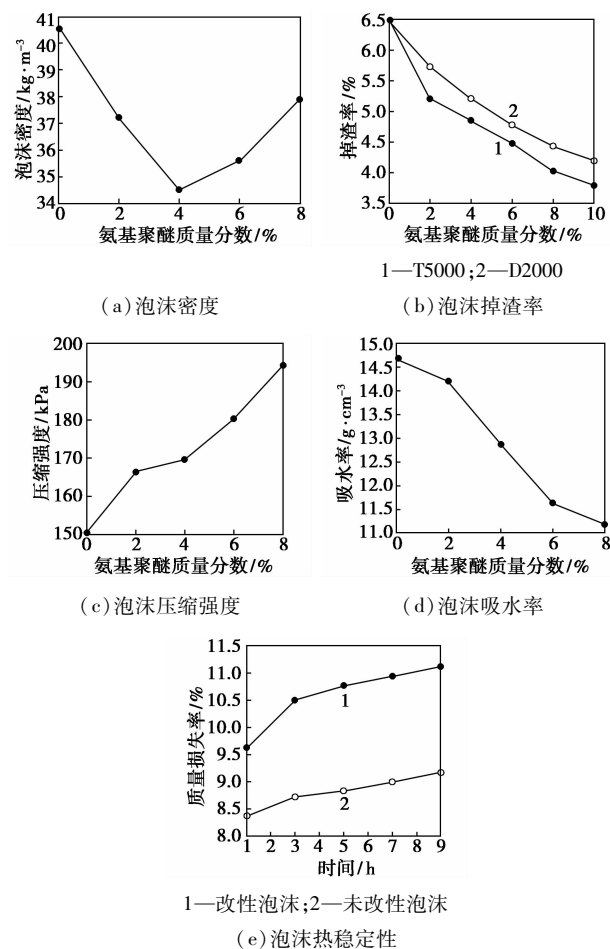
参考文献

- [1] 王自荣,余大斌,孙晓泉. 红外隐身涂料颜料发射率研究[J]. 上海航天,2000(1):24-26.
- [2] 王友军,吕绪良,胡江华,等. 红外隐身涂层发射率预测模型[J]. 红外与激光工程,2009,38(3):489-494.
- [3] 刘永峙,韩爱军,叶明泉. 均匀沉淀法制备 Al/ZnS 复合粒子[J]. 化工进展,2004,23(9):990-992.
- [4] 卢红霞,曾昭桓,侯铁翠,等. 纳米 Al 粉热反应特性的研究[J]. 人工晶体学报,2007,36(3):638-641.
- [5] LU Chun-hua, HU J, XU Zhong-zi, et al. Preparation and IR spectra study of rare earth orthophosphates[J]. J Rare Earths, 2007, 25: 273-276.
- [6] Hirai H, Masui T, Imanaka N. Characterization and thermal behavior of amorphous rare earth phosphates[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 374: 84-88. ■

分数为 4% 时,压缩强度增幅明显。

根据 GB/T 8810—2005,将泡沫放入水中 1 d 进行测试。从图 2(d) 可看出,随着 T5000 用量的增加,泡沫吸水率呈下降趋势。由于氨基聚醚与酚醛树脂反应,使泡沫产生了交联网络,泡孔更小更致密,吸水率减少。与未改性泡沫相比,加入质量分数 8% 氨基聚醚泡沫吸水率降低了 25.9%。吸水率越低,闭孔率越高。

考察纯酚醛泡沫和改性酚醛泡沫在 75℃ 烘烤过程中的质量变化,改性泡沫的氨基聚醚质量分数为 8%。从图 2(e) 可见,前 3 h 内泡沫制品的质量变化明显,以后趋于平缓。这是由于氨基聚醚与酚醛树脂反应生成水,残留的小分子和水分比纯泡沫多的缘故。



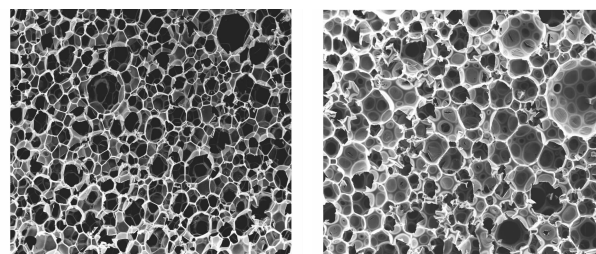
(b)、(c)、(d)、(e) 固定泡沫密度为 (40 ± 1) kg/m³

图 2 氨基聚醚用量对酚醛泡沫性能的影响

2.3 泡沫塑料泡孔结构

通过电子扫描显微镜可以看到,没有改性的酚醛泡沫泡孔直径大,孔与孔间较松散,而且大多

孔相通,闭孔率不高,如图 3(a) 所示;而氨基聚醚改性的酚醛泡沫泡孔直径较小,孔与孔分布紧密、均匀,而且闭孔率较高,如图 3(c) 所示。这也从微观解释了氨基聚醚改性泡沫韧性优于纯酚醛泡沫的原因。



(a) 未改性酚醛泡沫 (b) 改性酚醛泡沫

图 3 酚醛泡沫和改性酚醛泡沫的 SEM 照片 (放大 80 倍)

3 结语

氨基聚醚改性酚醛泡沫能够有效地减少泡沫的掉渣率和吸水率、提高泡沫的压缩强度。当氨基聚醚(5000)质量分数为 8% (相对酚醛树脂的质量) 时,泡沫掉渣率比未改性泡沫减少 41.6%,吸水率比未改性泡沫减少 23.7%,泡沫压缩强度比未改性泡沫提高 29.1%,氨基聚醚改性泡沫的泡孔直径较小,孔与孔分布紧密、均匀,且闭孔率较高。

参考文献

- [1] Valgin V D. Study on fire-resistant phenolic foams[J]. Euro-plastics Monthly, 1973, 46(7): 57-58.
- [2] Nirmal C, Maithi S N, Padmavathi T, et al. Studies on hydroxyl terminated polybutadiene toughened phenolic resin[J]. High Performance Polymers, 2006, 18(3): 57-59.
- [3] Zmihorska-Gotfryd A. Coating compositions based on modified phenol-formaldehyde resin and urethane prepolymers[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 49(12): 109-114.
- [4] Kim B G, Lee D G. Development of microwave foaming method for phenolic insulation foams[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008(21): 716-719.
- [5] 程珏, 梁明莉, 金关泰. 聚氨酯预聚物改性酚醛泡沫塑料脆性的研究[J]. 塑料工业, 2004, 32(1): 7-9.
- [6] Primeaux D J. Fast-curing polyurea spray elastomers rapidly spreading in commercial use [J]. Urethanes Technology, 2000, 17(4): 37.
- [7] 郁维铭. 端氨基聚醚的合成方法及其应用[J]. 聚氨酯工业, 2002, 17(1): 1-5. ■