

聚酰胺改性酚醛树脂及泡沫性能

缪长礼 匡松连 张宗强 王志才

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 为了改善酚醛泡沫的韧性,采用聚酰胺对酚醛树脂进行了改性,并通过化学发泡法制备了不同含量聚酰胺改性酚醛泡沫,借助 DSC 曲线、凝胶化时间、弯曲强度、SEM 照片等表征方法研究了聚酰胺对酚醛树脂及泡沫性能的影响。结果表明:聚酰胺与酚醛树脂发生了共固化反应;酚醛树脂的反应活性随着聚酰胺含量的增加逐渐降低;加入的聚酰胺有效的改善了酚醛泡沫的韧性;酚醛泡沫弯曲强度随着聚酰胺含量的增加呈现先增加后减小的趋势,当聚酰胺含量为 10wt% 时,弯曲强度达到最大,比未改性的提高了约 81%;酚醛泡沫 SEM 照片显示少量聚酰胺可以改善泡沫的泡孔结构,当聚酰胺加入量为 10wt% 时,酚醛泡沫泡孔结构最好,泡孔大小均匀,平均直径约为 400 μm 。

关键词 聚酰胺,改性,酚醛树脂,泡沫

Polyamide Modified Phenolic Resin and Phenolic Foam Properties

Miao Changli Kuang Songlian Zhang Zongqiang Wang Zhicai

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research

Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The phenolic resin was modified by polyamide for improving the toughness of phenolic foam, and was foamed by chemical method. The effect of polyamide on the properties of phenolic resin and foam was studied with the analytical methods including DSC, gel-time, bending strength, and SEM. The results showed that the co-curing between polyamide and phenolic resin happened, the reactivity of phenolic resin decreased with the increasing of polyamide, the polyamide improved the toughness of phenolic foam effectively, the bending strength of phenolic foam presented the trend of up first and down second with the increasing of polyamide, and attained the most enhancing about 81% than the unmodified when the content is 10wt%, the bubble structure of phenolic foam is improved from the SEM images by adding a little of polyamide, when adding 10wt% it is best and the bubble size is symmetrical in which the average diameter is about 400 μm .

Key words Polyamide, Modify, Phenolic resin, Foam

0 引言

随着飞行器的发展,为了提高突防能力和命中精度以及有效载荷比,适应深空探测器超长时间及超远距离飞行的需要,现有酚醛树脂基防热材料因密度较大已无法满足其使用要求,需进一步探讨降低现有材料密度的可行性,以开发出新型轻质防热材料。降低树脂基体密度是降低复合材料密度的有效途径,酚醛发泡又是降低树脂基体密度的有效方法,因此酚醛泡沫的研制具有重要意义,有助于开发出一种新型轻质防热材料,即纤维增强酚醛泡沫复合材料。

酚醛泡沫一般是由可发性酚醛树脂在发泡剂、固化剂、表面活性剂、改性剂等助剂的存在下,经过适宜

的条件发泡形成的^[1]。普通酚醛泡沫延伸率低、质脆、硬度大、不耐弯曲,这大大限制了酚醛泡沫的应用,所以对酚醛泡沫的增韧改性十分必要。酚醛泡沫的增韧方法主要分为物理、化学和原位聚合增韧法。增韧常用的改性剂有丁腈橡胶^[2]、丁苯橡胶、聚乙烯醇^[3]、聚乙二醇^[4]、聚砜、聚醚、聚酰胺(PA)^[5]、邻苯二甲酸二辛酯等^[6]。

本文采用 PA 对酚醛树脂进行改性,并通过化学发泡法制备了不同含量 PA 改性酚醛泡沫,借助 DSC 曲线、凝胶化时间、弯曲强度、SEM 照片等表征方法研究了 PA 对酚醛树脂及泡沫性能的影响,以期纤维增强酚醛泡沫复合材料的制备奠定基础。

收稿日期:2011-09-30

作者简介:缪长礼,1985 年出生,硕士,主要从事树脂基防热复合材料研究。E-mail:micmiao@126.com

1 实验

1.1 原材料

酚醛树脂,高碑店铜山化工厂;HH系列发泡剂,蚌埠鑫奥橡塑科技有限公司;吐温80(Tw-80),北京市海淀区会友精细化工厂;固化剂,自制;PA,天津燕海化学有限公司。

1.2 制备工艺

首先称取一定量的可发性酚醛树脂,将称量好的发泡剂、表面活性剂、固化剂、PA等加入到树脂中,电动搅拌约30 min,使其混合均匀,然后将其倒入到发泡模具中,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PA改性酚醛泡沫。

1.3 性能测试

酚醛树脂凝胶时间依照GJB 1059.4—1990进行测试。采用美国Perkin Elmer仪器公司Pyris1型差示扫描量热仪对酚醛树脂的固化行为进行研究,样品量为10~20 mg,升温速率为10℃/min, N₂气氛。按照GB8812—1988测试酚醛泡沫的弯曲强度,试样尺寸为(120±1.2) mm×(25±0.25) mm×(20±0.20) mm。微观形貌采用扫描电子显微镜S-440观察。按照GB/T12812—1991测试酚醛泡沫的掉渣率。

2 结果与讨论

2.1 PA对酚醛树脂的影响

2.1.1 不同含量PA改性酚醛树脂DSC曲线

图1为不同含量PA改性酚醛树脂的DSC曲线。

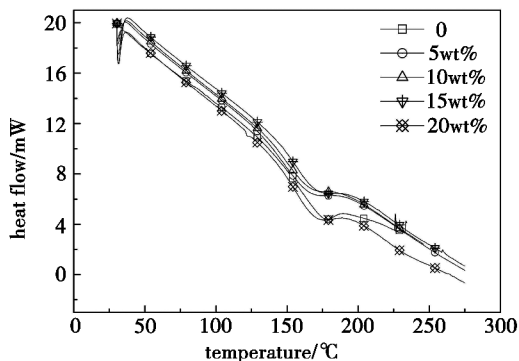


图1 不同含量PA改性酚醛树脂的DSC曲线
Fig.1 DSC curves of phenolic resin with different contents of PA

可以看出,PA改性酚醛树脂的DSC曲线与未改性酚醛树脂的DSC曲线没有较大的差异,都是在170℃左右有一个固化放热峰,只是峰的形状有点差异。未改性酚醛树脂的DSC曲线上可以看出一个比较完整的向下凸起的固化放热峰,而改性酚醛树脂的DSC曲线上固化放热峰比较平缓。这些结果表明PA和酚醛树脂发生了共固化反应,反应过程中可能伴随着吸热反应,与酚醛树脂的固化放热反应交叠在一起,使反应峰呈现平缓的状态。

2.1.2 不同含量PA改性酚醛树脂凝胶化时间

图2描述了不同含量PA对酚醛树脂凝胶化时间

的影响,可以看出,随着PA含量的增加,酚醛树脂凝胶化时间呈现逐渐增大的趋势,表明随着PA含量的增加,酚醛树脂的反应活性在逐渐降低,原因可能为PA活泼的异氰酸酯基很容易与酚醛树脂分子结构上的羟甲基发生化学反应^[7],从而减少了羟甲基的数量,因此酚醛树脂的活性降低了。

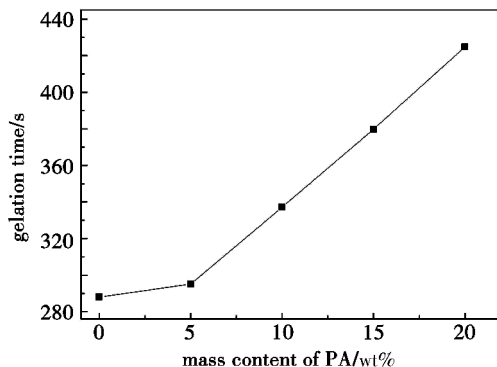


图2 不同含量PA对酚醛树脂凝胶化时间的影响
Fig.2 Influence of different contents of PA on the gelation time of phenolic resin

2.2 PA对酚醛泡沫的影响

2.2.1 PA含量对酚醛泡沫掉渣率的影响

图3给出了酚醛泡沫掉渣率随PA含量的变化关系,可以看出,酚醛泡沫掉渣率随着PA含量的增加而逐渐减小,表明在酚醛树脂中加入PA可以有效降低其泡沫掉渣率,从而间接证明了加入PA可以有效改善酚醛泡沫的韧性。

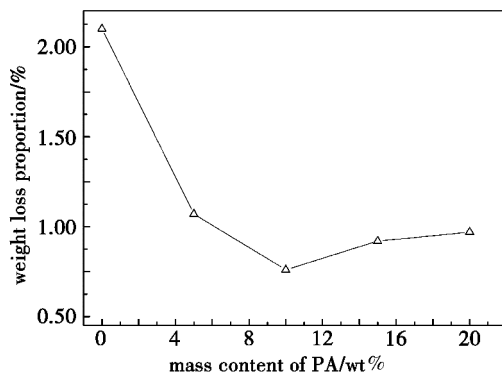


图3 不同含量PA对酚醛泡沫掉渣率的影响
Fig.3 Influence of different contents of PA on the weight loss of phenolic foams

2.2.2 PA含量对酚醛泡沫弯曲强度的影响

图4为不同含量PA对酚醛泡沫弯曲强度的影响曲线,可以看出,酚醛泡沫弯曲强度随着PA含量的增加呈现先增加后减小的趋势,当PA含量为10wt%时,弯曲强度达到最大,比未改性的提高了约81%。结果表明在酚醛树脂中加入少量的PA可以显著提高酚醛泡沫的弯曲强度,原因主要是加入的PA提高了酚醛树脂的韧性,上述酚醛泡沫掉渣率的数据也间接说明了这一点。

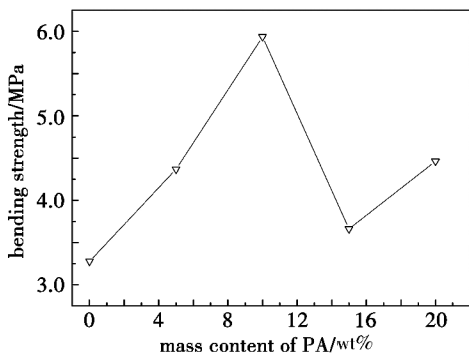


图4 不同含量 PA 对酚醛泡沫弯曲强度的影响
Fig.4 Influence of different contents of PA on the bending strength of phenolic foams

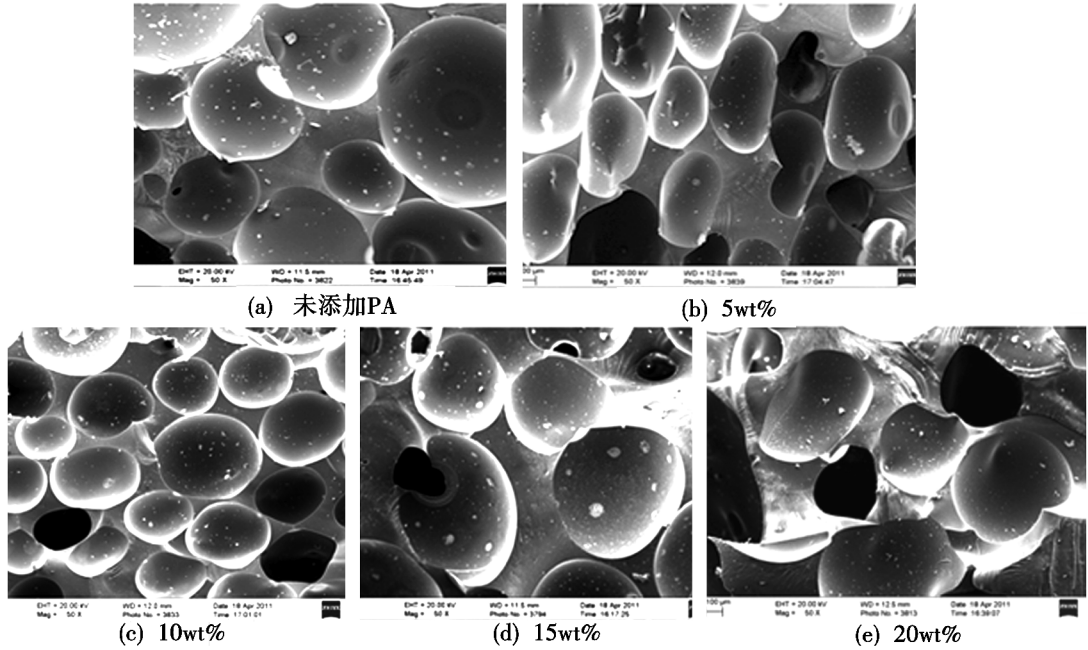


图5 不同含量 PA 改性酚醛泡沫的 SEM 照片
Fig.5 SEM images of phenolic foams with different contents of PA

3 结论

(1) PA 改性酚醛树脂 DSC 分析结果表明 PA 与酚醛树脂发生了共固化反应,反应过程中可能伴随着吸热反应,与酚醛树脂的固化放热反应交叠在一起,使反应峰呈现平缓的状态。酚醛树脂凝胶化时间随着 PA 含量的增加呈现逐渐增大的趋势,表明随着 PA 含量的增加,酚醛树脂的反应活性在逐渐降低。

(2) 酚醛泡沫掉渣率随着 PA 含量的增加而逐渐减小,表明在酚醛树脂中加入 PA 可以有效降低其泡沫掉渣率,进而表明了加入 PA 可以有效改善酚醛泡沫的韧性。酚醛泡沫弯曲强度随着 PA 含量的增加呈现先增加后减小的趋势,当 PA 含量为 10wt% 时,弯曲强度达到最大,比未改性的提高了约 81%,表明在酚醛树脂中加入少量 PA 可以显著提高酚醛泡沫的弯曲强度。

(3) 微观形貌的分析结果表明在酚醛树脂中加入少量 PA 可以改善其泡沫的泡孔结构,当 PA 加入

2.3 PA 改性酚醛泡沫的微观形貌

图 5 给出了不同含量 PA 改性酚醛泡沫的微观形貌,可以看出,在酚醛树脂中加入少量 PA 可以改善其泡沫的泡孔结构。当 PA 加入量为 10wt% 时,酚醛泡沫泡孔结构最好,泡孔大小均匀,平均直径约为 400 μm ;当 PA 加入量继续增大时,酚醛泡沫泡孔结构并没有得到改善,原因可能是大量 PA 的加入降低了酚醛树脂的活性,使其固化速率跟不上发泡剂的分解速率及泡孔生长速率,从而泡孔结构没有随着韧性的提高而继续改善。

量为 10wt% 时,酚醛泡沫泡孔结构最好,泡孔大小均匀,平均直径约为 400 μm 。

参考文献

- [1] 王富鑫. 酚醛泡沫塑料应用及制备[J]. 热固性树脂, 2002, 17(4): 36-38
- [2] 马克明. 酚醛塑料的增韧改性[J]. 沈阳航空工业学院学报, 1999(1): 36-40
- [3] 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
- [4] 葛东彪, 王书忠, 胡福增. 聚醚增韧酚醛树脂及其泡沫的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2003(6): 22-27
- [5] 胡子恒. 酚醛泡沫树脂的阻燃性及其增韧改性[J]. 广东建材, 2008(12): 8-9
- [6] 郑秀兰, 杨俊英, 杨进元. 酚醛泡沫塑料的研制[J]. 河南化工, 2000(1): 15-16
- [7] 赵小玲, 齐暑华, 杨辉, 等. 高性能化改性酚醛树脂的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(11): 63-66

(编辑 吴坚)