

轻质隔热纳米孔结构耐烧蚀酚醛材料

王晓鹏¹ 罗振华¹ 张勃兴¹ 匡松连² 赵彤¹

(1 中国科学院化学研究所,北京 100190)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 在一定温度下,通过改性剂组分与热固性钡酚醛树脂之间热共聚反应,制备了改性酚醛树脂。采用模压工艺制备出具有目标尺寸和形状的改性酚醛树脂固化物,对该样品分别进行了400和700℃的炭化处理,得到了相应的酚醛炭化样品,并测试其密度、失重率、收缩率等特征参数。研究改性剂用量对碳化物特征参数和性能的影响,如密度、失重率形貌、比表面积、隔热性能、压缩强度等。SEM研究表明,700℃炭化后样品形成了“珊瑚状”碳结构,形成了30~150 nm纳米孔。比表面积测试(BET)结果表明其比表面积可达464 m²/g。隔热性能与力学性能的测试结果表明,相对于未改性酚醛树脂碳化物,改性酚醛碳化物的热导率降低了45.57%,并且保持了较好的压缩强度。

关键词 酚醛树脂,纳米结构,低密度,低热导率

中图分类号:TQ316.6+3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.01.017

Preparation and Properties of Ablation-Resistant Phenolic Resin With Low Density, Heat Insulation and Nanopores

WANG Xiaopeng¹ LUO Zhenhua¹ ZHANG Boxing¹ KUANG Songlian² ZHAO Tong¹

(1 Institute of Chemistry of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Modified phenolic resin was prepared using thermal prepolymerization between barium-phenolic resin and modifier. The cured modified phenolic resin with regular size and shape was prepared using the technology of compress molding, and then, it was carbonized at the temperature of 400℃ and 700℃ to prepare the carbonized samples, which was used to measure density, weight loss, and shrinkage ratio. The influence of modifier on the morphology, surface area, thermal insulation properties and compression strength was also studied. The results of scanning electron microscope (SEM) showed that after calcinations at 700℃, the “coral-like” carbon structure was observed with the nanopores in a range of between 30 to 150 nm and a relatively high Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area of 464 m²/g. Compared to the carbonized sample from unmodified phenolic resin, the test of insulation properties and mechanical properties showed that the thermal conductivity of modified phenolic resin was reduced by 45.57%, but still retained good compression strength.

Key words Phenolic resin, Nanostructure, Low density, Heat insulation

0 引言

酚醛树脂具有价格低廉、合成简单、耐热性好、残碳率高等优点^[1]。但缺点是抗氧化性能较差,而且其残碳率和工艺性能都有待进一步提高^[2]。

随着宇航技术的飞速发展,临近空间飞行器成为世界各国研究的重点,热防护材料面临着长时间、有氧条件下新的烧蚀环境的挑战。在新的烧蚀环境下,如果继续采用传统的烧蚀酚醛树脂作为基体,会导致

收稿日期:2013-10-30

基金项目:国家重大科学研究计划支持项目(2012CB933201)

作者简介:王晓鹏,1988年出生,博士,主要从事耐高温高分子的相关研究。E-mail:xiaopengwang@iccas.ac.cn

隔热层成倍增厚、增重,降低飞行器的有效载荷,影响其性能。因此,发展轻质、隔热、高强的耐烧蚀基体树脂是烧蚀材料研究的重要方向。

本文介绍了一种新型的改性酚醛树脂,该树脂固化物在炭化过程中能原位形成纳米结构,赋予酚醛树脂的轻质、隔热的特点,有望实现材料的烧蚀、隔热一体化。

1 实验

1.1 原料

酚醛树脂(实验室合成);改性剂(自制);丙酮、无水乙醇(分析纯,北京化学试剂厂)。

1.2 酚醛树脂与改性剂共混物的制备

以乙醇和丙酮(体积比2:1)为溶剂,通过机械搅拌制备不同比例的酚醛树脂和改性剂共混物(质量比2:1;3:1;5:1)。油浴控制温度55℃,搅拌时间8~10 h。室温下,将酚醛树脂和改性剂的均匀共混物在表面皿中放置12 h,除去大部分乙醇和丙酮。将表面皿置于120℃烘箱恒温2~3 h,尽量除去共混物中的溶剂。以相同的步骤制备纯酚醛树脂,作为对照实验。当酚醛树脂与改性剂的质量比为2:1时,制备的树脂标记为BP2-1,依次类推其他树脂依次标记为BP3-1;BP5-1;酚醛树脂标记为BP。

1.3 共混物块体固化物的制备

将处理后的酚醛树脂和改性剂共混物置于模具中,按照120℃加压固化30 min,升温至150℃固化30 min,180℃固化5 h的升温程序升温固化。待样品冷却到一定温度之后,脱模取出块体。以相同的方案处理纯酚醛树脂。

1.4 共混物块体炭化处理

在氩气气氛中炭化处理,管式炉升温程序如下:

(1)400℃炭化处理程序

$\xrightarrow{0.5^\circ\text{C}/\text{min}} 350^\circ\text{C}/1\text{ h}$ $\xrightarrow{0.5^\circ\text{C}/\text{min}} 400^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 自然冷却
降至室温(目标是制备具有介孔结构的酚醛固化物块体)。

制备出的碳化物分别标记为BP2-1-400,依次类推其他树脂依次标记为BP3-1-400、BP5-1-400、BP-400。

(2)700℃炭化处理程序:

$\xrightarrow{0.5^\circ\text{C}/\text{min}} 400^\circ\text{C}/10\text{ min}$ $\xrightarrow{0.5^\circ\text{C}/\text{min}} 500^\circ\text{C}/1\text{ h}$
 $\xrightarrow{0.5^\circ\text{C}/\text{min}} 600^\circ\text{C}/1\text{ h}$ $\xrightarrow{0.5^\circ\text{C}/\text{min}} 700^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 自然冷却
降至室温;目标是制备具有介孔结构的酚醛碳化物。

制备出的碳化物分别标记为BP2-1-700,依次类推其他树脂依次标记为BP3-1-700;BP5-1-700;BP-700。

1.5 分析测试与表征

(1)表观密度测试:用样品的质量除以样品的体积(样品为用于热导率测试的标准圆柱体,高为30 mm,直径为50 mm)。

(2)比表面积测量:采用美国麦克公司(Micromeritics Instrument Corp.)的ASAP 2020型比表面分析仪。吸附前,所有样品均在200℃下脱气5 h。

(3)压缩强度测试:根据GB/T 1041—2008,采用Instron-1122万能材料试验机进行测试。将共混物在高为25 mm,直径为10 mm的圆柱模具中180℃下固化5 h,之后脱模取出,分别在经过400和700℃炭化,然后测量尺寸用于压缩测试,每组测试5个平行试样,取平均值。

(4)微观形貌扫描电镜观察:在观察前对样品进行表面喷金处理,采用日立S-4800F扫描电镜在15 kV的加速电压下观察样品的形貌。

(5)TGA:采用Netzsch STA409PC测试样品;测试气氛为N₂气氛或空气气氛,流速为50 mL/min;升温速率为10℃/min,扫描范围为25~1 000℃。

(6)热导率测试:采用瑞典Hot Disk有限公司的Hot Disk热常数分析仪,样品为标准圆柱,直径为50 mm,厚度为30 mm。

2 结果与讨论

2.1 改性酚醛树脂固化物及碳化物的特征参数

酚醛树脂固化物在高温处理的过程中,会发生进一步交联固化、分解、炭化、收缩等一系列的化学和物理变化,从而引起材料的密度、体积、孔隙率等特征参数的变化。这些特征参数的变化对于材料的宏观性能具有重要的影响,如材料的强度及其烧蚀性能等。首先采用模压工艺制备了未改性和改性酚醛树脂的标准样块($\Phi 50\text{ mm}\times 30\text{ mm}$),测试了样品的密度、尺寸、孔隙率等特征参数;然后将样品在400和700℃氩气氛围下高温处理,研究改性剂用量和温度对样品的特征参数的影响,结果如表1所示。固化后的酚醛树脂改性前后的表观密度非常相近,样品很致密。

改性酚醛树脂经过400℃高温处理后,主要是改性剂发生了分解,而酚醛基体少量分解。炭化后,BP2-1-400,BP3-1-400,BP5-1-400和BP-400的失重率逐渐降低,表观密度逐步升高,这与改性剂的含量逐步减少相一致。改性后的酚醛碳化物的表观密度较未改性酚醛树脂的碳化物有较大的降低,BP2-1-400的表观密度仅为BP-400的74.13%。随着改性剂用量的增加,样品的孔隙率依次增加,BP2-1-400的孔隙率达到了35.7342%,较BP-400提高了约6倍左右,表明改性酚醛经400℃处理后形成了多孔结构,实现了材料的轻质化。

表1 试样基本参数¹⁾

Tab. 1 Characteristic parameters of samples

样品编号	表观密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	失重率 /%	真密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	孔隙率 /%
BP2-1	1.2375	-	1.2491	-
BP3-1	1.2267	-	1.2478	-
BP5-1	1.2312	-	1.2370	-
BP	1.2425	-	1.2636	-
BP2-1-400	0.8726	45.6782	1.3578	35.7342
BP3-1-400	0.9530	39.5822	1.2695	24.9311
BP5-1-400	1.0136	35.0825	1.2571	19.3700
BP-400	1.1771	14.4750	1.2339	5.9901
BP2-1-700	0.8638	62.2486	1.8875	49.8490
BP3-1-700	1.1150	57.4221	1.7404	35.9343
BP5-1-700	1.1498	52.0516	1.7087	32.7091
BP-700	1.3626	34.1571	1.6675	19.0405

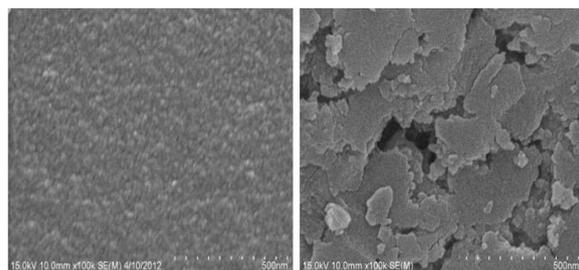
注:1)孔隙率是由表观密度与真密度计算得出。

改性树脂经过 700℃ 炭化处理之后,由于酚醛树脂主体的深度分解,导致材料的失重率进一步升高,孔隙率进一步增大。样品密度的测试结果表明,相对于 400℃ 而言,酚醛样品在 700℃ 炭化处理后,样品的密度略有增加,未改性酚醛样品密度增加的幅度要大于改性酚醛样品。一般而言,酚醛树脂的热解峰值温度约为 550℃,主要热分解区域为 450 ~ 600℃,经过主分解阶段后,会发生稠环化转变,使材料表现出较为明显的炭化收缩,导致其表观密度增加^[3]。但是,如表 1 所示,尽管酚醛树脂存在稠环化过程,改性酚醛树脂碳化物仍然保持了低密度的特点,尤其是 BP2-1-700 样品的表观密度仅为是 BP-700 的 63.39%,表明本研究成功制备了低密度的多孔酚醛碳材料。

2.2 改性酚醛树脂固化物及碳化物的微观形貌和比表面积分析

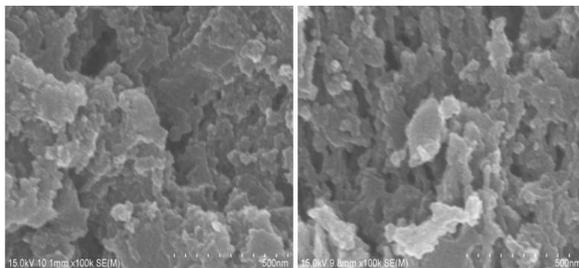
采用扫描电镜和氮气吸附技术研究样品中孔径大小和分布特征,结果分别如图 1 和图 2 所示。如图 1(a) 所示,经过 400℃ 下的高温处理,未改性酚醛树脂仍保持致密的固化物结构,而改性酚醛树脂呈“珊瑚状”的形貌特征,样品中形成了纳米级的孔,但是孔径大小并不十分均匀,孔径为十几纳米至上百纳米;改性剂用量不同,样品的形貌差别不大,均为“珊瑚状”结构[图 1(b) ~ (d)],但是,随着改性剂的用

量减少,相应的孔的数量变少。



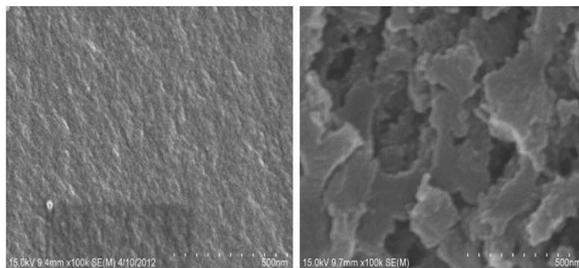
(a) BP-400

(b) BP5-1-400



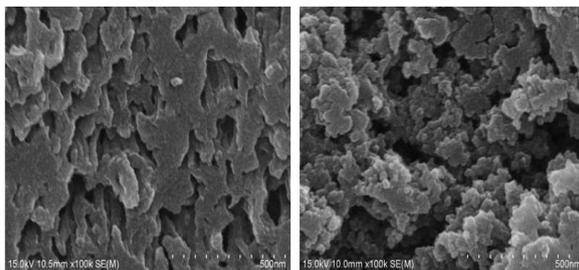
(c) BP3-1-400

(d) BP2-1-400



(e) BP-700

(f) BP5-1-700



(g) BP3-1-700

(h) BP2-1-700

图 1 改性和未改性酚醛树脂经炭化处理之后的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of modified phenolic resin after calcinations

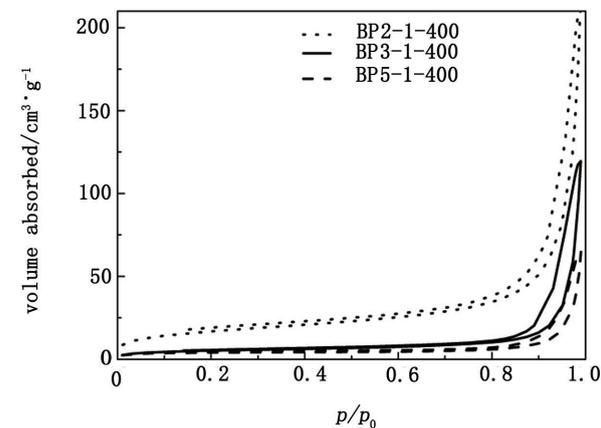
700℃ 炭化处理之后,如图 1(e) 所示未改性酚醛树脂碳化物结构仍为致密的,改性酚醛炭化样品[图 1(f) ~ (h)]仍然保持了“珊瑚状”的碳结构,但是孔的结构较 400℃ 更加清晰而且与 400℃ 处理之后的变化规律相似,随着改性剂用量的减少,孔的数量减少。

在形貌分析的基础上,采用 BET 氮气吸附测试表征了改性酚醛样品形成的多孔样品的比表面积和孔径分布情况,结果如图 2 所示。不同改性剂含量的树脂样品经过 400℃ 处理之后,其吸附-脱附曲线皆为 IV 型等温线,出现了 H_3 滞后环,氮气吸附量在较高比压处出现突跃,表明样品中形成了在介孔结构,

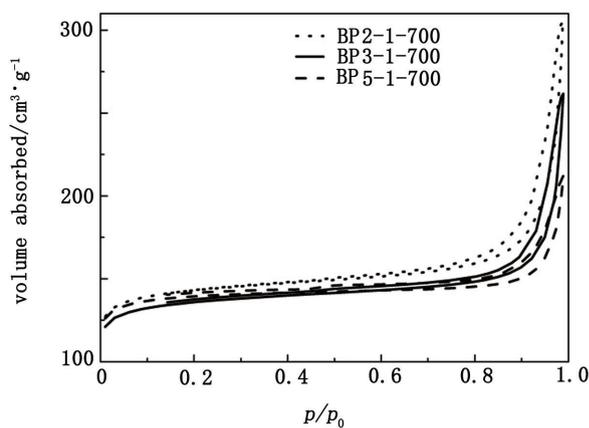
且孔径略大。图 2c 表明,所有的样品的孔径分布较宽,为 20~80 nm 之间。随着改性剂的量的增加,气体吸附量增加,它们的比表面积也相应增大,BP2-1-400,BP3-1-400 和 BP5-1-400 的比表面积分别为 61.652 0、19.195 4、14.369 2 m^2/g 。

样品经过 700 $^{\circ}\text{C}$ 处理之后,同样出现 IV 型等温线, H_3 滞后环,氮气吸附量在较高比压处出现突跃

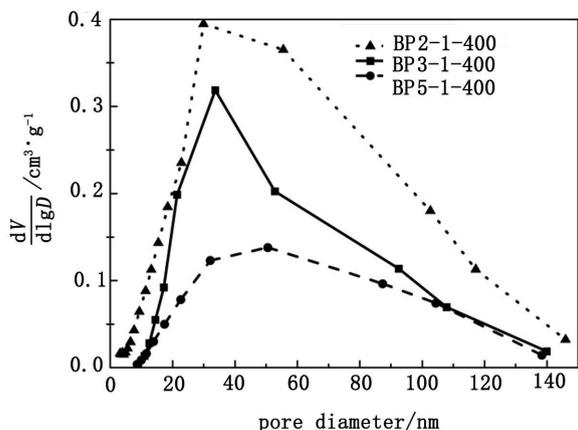
[图 2(b)],但是吸附量较 400 $^{\circ}\text{C}$ 处理之后的样品都有很明显的增加。这是由于酚醛树脂在 700 $^{\circ}\text{C}$ 炭化过程中发生了进一步分解,从而使样品的比表面积大幅增加,BP2-1-700,BP3-1-700 和 BP5-1-700 的比表面积分别为 464.365 3、443.539 4、446.020 1 m^2/g 。研究表明,改性酚醛树脂样品经过 700 $^{\circ}\text{C}$ 下的炭化处理形成了高比表面积的介孔碳结构。



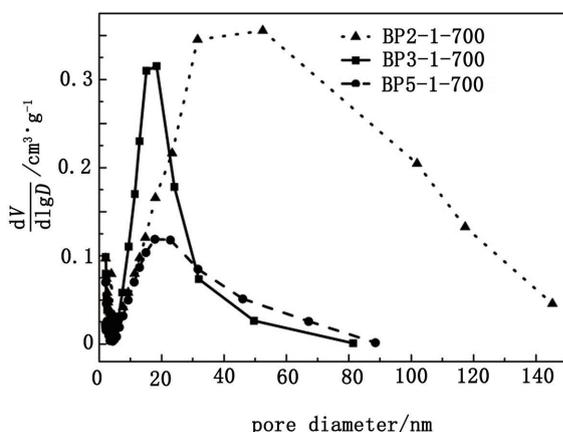
(a) 400 $^{\circ}\text{C}$ 炭化处理后的吸脱附曲线



(b) 700 $^{\circ}\text{C}$ 炭化高温处理后的吸脱附曲线



(c) 400 $^{\circ}\text{C}$ 炭化处理后的孔径分布曲线



(d) 700 $^{\circ}\text{C}$ 炭化处理后的孔径分布曲线

图 2 样品的氮气吸脱附曲线及孔径分布曲线

Fig. 2 N_2 isothermal adsorption and pore-size distribution of sample

2.3 碳化物的热导率测试结果分析

如上文所述,通过炭化处理之后,改性酚醛样品形成了纳米孔结构,这种结构有利于降低材料的热导率。采用 Hot Disk 热常数分析仪测试了改性酚醛和未改性酚醛样品经过 400 和 700 $^{\circ}\text{C}$ 处理后获得的样品的热导率,以评价材料的隔热性能。一般而言,多孔隔热材料的导热过程有 4 种,包括固相之间的传热、固相和气相之间的传热、气相的传热和辐射传热,材料的热导率取决于这四种传热的总和。A. Cunn-

ingham^[4]和张建可^[5]的研究表明,这种炭化样品的热导率由式(1)中各部分传热贡献组成:

$$\lambda = \lambda_r + \lambda_g + \lambda_s + \lambda_c \quad (1)$$

式中, λ 为总的热导率, λ_r 为辐射热导率, λ_g 为介孔内骨架与气体的热导率, λ_s 为碳化物介孔骨架的热导率, λ_c 为气体对流热导率。

由于在制备共混物时,采用了同一种热固性酚醛树脂,因此 λ_g 是基本不变的。当孔径小于空气分子平均自由程(70 nm)时,纳米孔隙中的气体分子发生碰撞传递能量受到极大限制, λ_c 将会大幅降低^[6]。

另外,多孔隔热材料中的固相之间的传热是通过隔热材料的固体骨架并且穿过单元体间的相互接触点或者面之间传递的热量。碳化物中的介孔结构减少了固体骨架中的接触点或者面,使得 λ_s 降低。

400℃炭化处理,改性树脂样品中纳米孔的孔径的最几分布为20~60 nm,所以 λ_s 和 λ_c 将明显低于未改性酚醛树脂。表2为400和700℃下制备的改性酚醛树脂与纯酚醛树脂碳化物的热导率随样品组成变化情况。可以看到,改性酚醛碳化物的热导率明显低于未改性的酚醛碳化物,其中BP2-1-400的热导率仅为BP-400的45.57%。随着改性剂的比例的减少,样品的孔隙率降低,其热导率逐渐升高。

经过700℃炭化处理的样品,其热导率的变化规律与400℃炭化样品的规律相同,其中BP2-1-700的热导率为BP-700的48.02%。但是,700℃炭化处理的样品,其热导率均高于相应的400℃炭化样品。这是因为样品由有机树脂转变为近似的碳材料,而碳材料的热导率明显变大,使得总体的热导率升高。

表2 炭化后样品的热导率与压缩强度分布

Tab.2 Thermal conductivities and compression strength of carbonized sample

样品	热导率/ $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	压缩强度/MPa
BP2-1-400	0.0979	9.41
BP3-1-400	0.1583	17.03
BP5-1-400	0.1696	14.66
BP-400	0.2148	14.89
BP2-1-700	0.3109	11.27
BP3-1-700	0.4184	32.61
BP5-1-700	0.4509	14.41
BP-700	0.6474	5.43

综上所述,经过高温炭化处理的改性酚醛树脂其热导率明显低于未改性的酚醛树脂样品,表面该材料有望成为一种高性能的轻质、隔热材料。

2.4 碳化物的力学性能分析

在实现酚醛材料轻质隔热的基础上,本部分研究工作通过测试样品的压缩强度,评价了该材料的力学性能,结果如表2所示。表2的结果表明,除纯酚醛之外,改性酚醛样品经过700℃炭化处理之后,其压缩强度高于或者接近400℃的炭化样品。其中酚醛树脂与改性剂质量比为3:1的样品经400和700℃处理后,其压缩强度皆高于相应的纯酚醛树脂的,表现出了良好的压缩性能。整体上讲,相对于纯酚醛树脂,改性酚醛树脂经过高温处理后,仍保持着较高的力学性能。

3 结论

采用热预聚的方法制备了改性酚醛树脂。该树脂经过氩气氛400和700℃处理后,可以获得孔径为30~150 nm的“珊瑚状”多孔碳结构,其比表面积可达到460 m^2/g ,热导率可降低到纯酚醛材料的45.57%,赋予了材料轻质、隔热的特征,而且保持了较好的力学性能。该材料有望实现酚醛材料的轻质、隔热、耐烧蚀多功能一体化。

参考文献

- [1] Louis Pilato. Phenolic resins: 100 Years and still going strong [J]. Reactive and Functional Polymers, 2013, 7(2): 270-277
- [2] 宋学智. 酚醛树脂烧蚀性能研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2003, 31(7): 69-71
- [3] 李崇俊, 马伯信, 金志浩. 酚醛树脂前驱体 C/C 复合材料研究——硼酚醛树脂理化性能分析及固化、热解过程研究 [J]. 新型炭材料, 2001, 16(1): 19-24
- [4] Cunningham A, Sparrow D J. Rigid polyurethane foam: what makes it the effective insulation [J]. Cellular Polymers, 1986, 5(5): 327-342
- [5] 张建可. 聚氨酯软泡沫塑料隔热性能分析研究 [J]. 真空与低温, 2006, 12(3): 180-185
- [6] 胡子君, 李俊宁, 孙陈诚, 等. 纳米超级隔热材料及其最新研究进展 [J]. 中国材料进展, 2012, 8(31): 25-31

(编辑 任涛)