

一种含硅芳炔树脂泡沫的制备及性能

魏 杨 邓诗峰 李登同 杜 磊

(华东理工大学,特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室,上海 200237)

文 摘 以含硅芳炔树脂为基体,偶氮二甲酰胺(AC)为发泡剂,脲素为助发泡剂,通过树脂在固化的同时进行发泡,制备出工艺简单、结构基本可控的泡沫材料。研究表明,当泡沫材料密度约为 0.578 g/cm^3 时,泡孔直径约 $300 \mu\text{m}$,压缩强度为 6.32 MPa ,热导率为 $0.112 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$,介电常数为 1.7 左右。

关键词 含硅芳炔树脂,偶氮二甲酰胺,脲素,导热性能

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.03.011

Preparation and Properties of Silicon-Containing Arylacetylene Resin Foam

WEI Yang DENG Shifeng LI Dengtong DU Lei

(Key Laboratory for Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology, East China University of Science and Technology, Ministry of Education, Shanghai 200237)

Abstract The silicon-containing arylacetylene resin foam with controllable structure was prepared from silicon-containing arylacetylene resin as matrix resin, azodicarbonamide(AC) as blowing agent and urea as co-blowing agent by foaming while the resin is curing. Experimental results revealed that a silicon-containing resin foam which had a density of 0.578 g/cm^3 has a cell diameter of $300 \mu\text{m}$, a compression strength of 6.32 MPa , a thermal conductivity of $0.112 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, and dielectric constant of 1.7.

Key words Silicon-containing arylacetylene resin, Azodicarbonamide, Urea, Thermal conductivity

0 引言

航空航天飞行器在高速飞行过程中,飞行器的透波罩或窗口会受到苛刻的气动加热,并且承受高温的时间会更长,为阻止外部热量通过透波窗口或罩体传入机体内,同时满足飞行器的正常飞行以及正常通讯的要求,必须使用具有高温隔热和透波功能的高效隔热材料^[1]。高温透波材料是指对波长在 $1 \sim 1000 \text{ mm}$ 、频率在 $0.3 \sim 300 \text{ GHz}$ 的电磁波在足够高的温度下的透过率 $< 70\%$ 的材料^[2],通常具有导流、防热、透波、承载等多种功能^[3]。一般情况下,在此频率范围内,透波材料适宜 ε 为 $1 \sim 4$, $\tan\delta$ 为 $10^{-1} \sim 10^{-3}$,这样才能获得理想的透波性能与较小的插入损失^[4]。常见的高温透波材料体系主要有:陶瓷基复合材料与聚合物基复合材料。

隔热材料是指具有绝热性能、对热流可起屏蔽作用的材料或材料复合体^[5],通常具有质轻、疏松、多

孔、热导率小的特点^[6]。多孔隔热材料作为一种节能降耗的复合材料而广泛应用于建筑、航天、机械等各个领域。目前应用较多的是硬质聚氨酯泡沫塑料(PURF)、聚苯乙烯泡沫塑料(EPS)和酚醛泡沫塑料^[7]。但是常见的PURF使用温度不到 180°C ^[8],抗压强度为 $0.2 \sim 0.3 \text{ MPa}$ ^[7]。酚醛泡沫持续耐温为 170°C ^[9],且强度很低。这些材料无法满足航空航天的要求。通常使用的石英陶瓷(SCFS)^[10],其热导率不能满足长时间高温飞行隔热要求^[11]。含硅芳炔树脂作为一种新型材料,在航空航天领域具有广阔的应用前景。用其制备成的泡沫具有质量轻、强度高、耐高温、介电常数低等特点,使用温度可达 500°C 以上,可作为航天航空等领域理想的隔热透波材料。

本文制备了含硅芳炔树脂泡沫材料,并通过SEM观察了其结构,测试了其压缩强度、导热和介电性能。

收稿日期:2016-02-03

作者简介:魏杨,1991年出生,硕士,主要从事耐高温树脂研究

通讯作者:邓诗峰,1965年出生,博士,副教授,研究方向为耐高温树脂合成及复合材料制备。E-mail:sfdeng@ecust.edu.cn

1 实验

1.1 主要原料

含硅芳炔树脂 (PSA), 自制; 偶氮二甲酰胺 (AC), 纯度 97%, Adamas; 脲素 (Urea), 分析纯, 江苏永华精细化学品有限公司。

1.2 仪器设备

旋转流变仪 (RS600), 德国哈克公司; 电子天平 (PL402-L) 及密度组件 (ME204E), 上海梅特勒-托利多国际股份有限公司; CMT4204 万能材料力学试验机, 深圳新三思材料检测有限公司; S-4800 高倍场发射扫描电镜, 日本日立公司; SDTQ 600 型热失重分析仪, 美国 TA 公司; TC3000 导热系数测量仪, 西安夏溪电子科技有限公司; S914 介质损耗测试装置, 上海速雷电力仪器有限公司。

1.3 测试与表征

树脂动态流变性能测试, 测试温度 170℃, 等温时间扫描频率固定应变幅度为 1%, 固定剪切速率为 1 rad/s。依照 GB/T 6343—1995, 测定泡沫材料表观密度。依照 GB/T 1041—1992, 测试泡沫材料压缩强度。采用高倍场发射扫描电镜观察泡沫材料的微观形貌。采用热失重分析仪测试泡沫材料的热失重 (TGA)。采用导热系数测量仪测试泡沫材料的热导率。依照 GB/T 1409—2006, 测试材料的介电常数, 使用频率为 7.95 MHz。

1.4 含硅芳炔树脂泡沫的制备

将 PSA 置于 160℃ 烘箱中预聚 15~30 min。向预聚体中加入 2wt%~8wt% 的 AC 和脲素, 将树脂和发泡剂混合均匀后趁热倒入模具中, 按照: 150℃/5 h → 180℃/0.5 h → 210℃/0.5 h → 250℃/2 h 进行固化, 固化结束脱模即得到 PSA 泡沫。

2 结果与讨论

2.1 PSA 树脂的黏时流变曲线

PSA 的黏时流变曲线见图 1。从图中可以看出, PSA 在 160℃ 下 0~30 min 黏度曲线缓慢增加, 在 35 min 后其黏度急剧上升, 开始凝胶。通过对不同预聚时间下发泡结果比较可以发现: 不做预聚处理的 PSA 发泡效果不理想, 泡孔尺寸分布较宽、泡孔分布不均匀, 塌陷泡孔较多。当预聚时间小于 15 min 时, 泡孔塌陷减少, 主要是因为预聚处理的 PSA 树脂熔融的起始黏度增大, 有利于形成的泡孔稳定, 但泡孔尺寸分布仍较宽且不均匀。当预聚时间达到 15 min 时, 泡孔很少出现塌陷, 尺寸分布均匀, 形成的泡孔稳定, 发泡效果较理想。当预聚时间超过 24 min, 树脂黏度过大, 使泡孔在树脂基体内部的移动受阻, 泡孔成长受到影响, 发泡效果反而不好。预聚时间为 15~24 min 较佳。

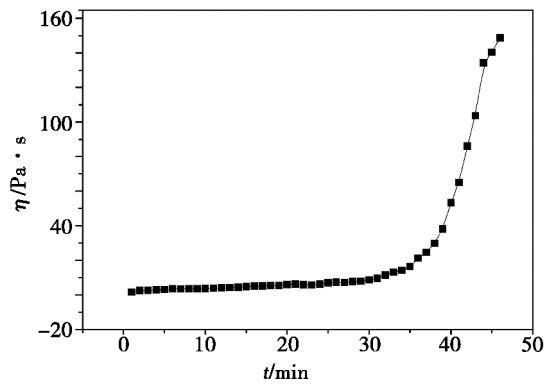


图 1 PSA 树脂黏时流变曲线

Fig.1 Sticky flow curve of PSA resin

2.2 泡沫材料的结构表征

图 2 是在 160℃ 下预聚 15 min, 加入 2wt% AC 和 2wt% Urea 的条件下制备 PSA 的 SEM 图片。可以看出, 泡孔较均匀地分布在 PSA 树脂基体内, 泡孔结构光滑, 无局部堆积过密或泡孔现象, 其孔径为 250~350 μm, 为高闭孔率的泡沫。根据文献 [12], 可知, 闭孔泡沫塑料的压缩强度高于相同情况下的开孔泡沫, 据此, PSA 泡沫应具有较高的强度。

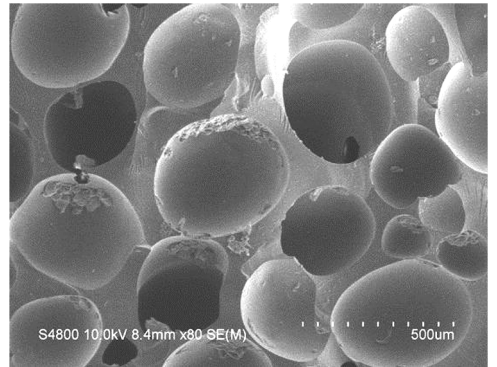


图 2 PSA 泡沫材料的 SEM 图 80×

Fig.2 SEM images of PSA foam

2.3 泡沫材料的性能

2.3.1 热性能

PSA 泡沫在氮气气氛下的热重分析曲线见图 3。

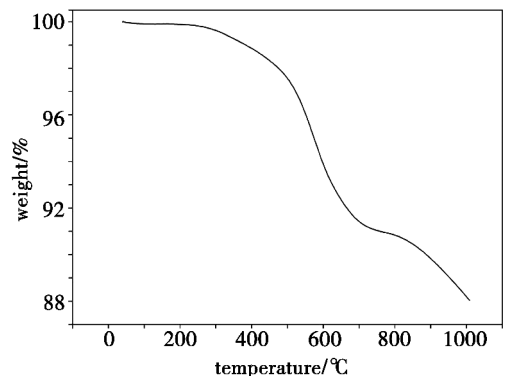


图 3 PSA 泡沫材料在氮气气氛下的热重分析曲线

Fig.3 TGA curve of PSA foam under nitrogen atmosphere

从图中可知泡沫的 T_g^5 约为 575°C , 800 和 1000°C 时残留率分别为 90.83% 和 88.04%, 与纯含硅芳炔树脂相近, 具有优异的热稳定性。

2.3.2 力学性能

一般隔热材料高温强度较低, 因此兼有优良隔热性能和高温强度的耐火隔热材料成为新的研究热点^[13]。160℃ 预聚温度, 加入 2wt% AC 和 2wt% Urea, 不同预聚时间条件下分别制备 5 个样品, 测试表观密度和压缩强度(表 1)。从表 1 可以看到, 随着表观密度的变大, 泡沫的压缩强度也随之增大。泡沫的比强度约为 $10\text{ kN}\cdot\text{m}/\text{g}$, 而常见的酚醛泡沫比强度约为 $5\text{ kN}\cdot\text{m}/\text{g}$ ^[14], 聚氨酯泡沫则更低。

表 1 表观密度-压缩强度关系

Tab.1 Relationship between apparent density and compressive strength

密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	压缩强度 / MPa	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	压缩强度 / MPa
0.396	3.89	0.578	6.32
0.51	4.50	0.629	6.70
0.54	6.06	0.826	7.40

2.3.3 介电性能

通常材料的介电常数越大, 则电磁波在空气与天线罩分界面上的反射就越大, 这将增加镜向波瓣电平并降低传输效率^[15], 透波性就越差。利用 S914 介质损耗测试装置联用 AS2051Q 表测试材料的介电常数。得到 160℃ 下预聚 15 min, 2wt% AC 和 2wt% Urea 添加量条件下制备的 PSA 的密度和介电常数(表 2)。由表 2 可知, PSA 介电常数在 1.7 左右(<含硅芳炔树脂的 2.85), 且随着密度的降低而减小。可见将其制成泡沫材料可以大幅降低其介电常数。

表 2 PSA 泡沫材料密度和介电常数

Tab.2 Density and thermal conductivity of PSA foam

样品	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	介电常数
1 [#]	0.578	1.56
2 [#]	0.608	1.85

2.3.4 导热性能

对多孔固体隔热材料而言, 热传导主要由固相传热、固相与气相间的传热、气相传热和辐射传热组成^[16]。采用热线法进行热导率测试, 对在 160℃ 下预聚 15 min, 2wt% AC 和 2wt% Urea 添加量条件下制备的 PSA 进行热导率测试, 得出其平均热导率为 $0.112\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, <PSA 的 $0.25\sim 0.32\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。可见 PSA 泡沫的闭孔结构显著地减小了泡沫基体骨架间的固相传热效果, 提高了材料的隔热性能。

3 结论

以含硅芳炔树脂为基体, 偶氮二甲酰胺和脲素为混合发泡剂的化学发泡法制备了含硅芳炔树脂泡沫, 在 160℃ 预聚 15 min 后加入 2wt% 偶氮二甲酰胺和 2wt% 脲素进行固化发泡, 泡沫材料表观密度为 $0.578\text{ g}/\text{cm}^3$, 压缩强度为 6.32 MPa; 热导率为 $0.112\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 介电常数约为 1.7, T_g^5 约为 575°C , 具有良好的隔热和透波性能。

参考文献

- [1] 王亮, 冯坚, 姜勇刚, 等. 高温透波隔热功能一体化材料的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(19): 1-4.
- [2] 全毅, 周馨我. 微波透波材料的研究进展. 材料导报, 1997, 11(3): 1-5.
- [3] 黎义, 张大海, 陈英, 等. 航天透波多功能材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(5): 1-5.
- [4] FELLOWS B J. Investigation into the nature of bioactivity in the calcium phosphate system. In: Ceramics in Clinical Applications, 1986: 283-288.
- [5] 施伟, 谭毅, 曹作暄. 隔热材料研究现状及发展趋势[J]. 材料导报: 纳米与新材料专辑, 2012, 26: 344-347.
- [6] GHAZI WAKILI K, BINDER B, VONBANK R. A simple method to determine the specific heat capacity of thermal insulations used in building construction[J]. Energy & Buildings, 2003, 35(4): 413-415.
- [7] 杨震, 卿宁. 隔热材料的研究现状及发展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(5): 21-24.
- [8] ALLAN D, DALY J H, LIGGAT J J. Thermal volatilisation analysis of a TDI-based flexible polyurethane foam containing ammonium polyphosphate[J]. Polymer Degradation & Stability, 2014, 102(4): 170-179.
- [9] 王慧利, 邓建国, 舒远杰. 多孔隔热材料的研究现状与进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(12): 18-21.
- [10] 高冬云, 王树海, 潘伟, 等. 高速导弹天线罩用无机透波材料[J]. 现代技术陶瓷, 2005, 26(4): 33-36.
- [11] KUMAR S, REDDY K V V S M, KUMAR A, et al. Development and characterization of polymer-ceramic continuous fiber reinforced functionally graded composites for aerospace application[J]. Aerospace Science & Technology, 2013, 26(1): 185-191.
- [12] SHUTOV F A. Foamed polymers cellular structure and properties[M]. Industrial Developments. Springer Berlin Heidelberg, 1983: 155-225.
- [13] 张娜, 张玉军, 田庭艳, 等. 高温低热导率隔热材料的研究现状及进展[J]. 中国陶瓷, 2006, 42(1): 16-18.
- [14] 李少堂, 葛东彪, 王书忠, 等. 酚醛泡沫的增韧改性研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2004(4): 39-42.
- [15] 高冬云, 王树海, 潘伟, 等. 高速导弹天线罩用无机透波材料[J]. 现代技术陶瓷, 2005, 26(4): 33-36.
- [16] 黄剑清, 潘安健. 硼改性酚醛泡沫的耐高温性能[J]. 玻璃钢/复合材料, 2007(6): 26-28.