

纳米孔径酚醛树脂基泡沫碳前驱体的隔热性能

雷世文^{1,2} 郭全贵¹ 史景利¹ 宋进仁¹ 刘朗¹

(1 中国科学院山西煤炭化学研究所,太原 030001)

(2 中国科学院研究生院,北京 100039)

文 摘 采用热塑性酚醛树脂为原料,通过液相低压发泡工艺制备得到具有纳米孔径的酚醛树脂基泡沫碳前驱体。研究了前驱体的隔热机理和纳米孔径结构对热导率的改善以及材料的热导率随体积密度和测试温度的变化规律。结果表明,由于具有均匀分布的纳米孔径结构,前驱体的隔热性得到改善和提高。前驱体的热导率随体积密度的增大存在一个最佳密度点,此时热导率取得极小值。200℃以前,前驱体的热导率随测试温度的升高先增后减,200℃以后热导率变化甚少,高密度的前驱体出现极大值拐点的温度比低密度前驱体延缓 20℃。

关键词 酚醛树脂,泡沫碳前驱体,纳米孔径,热导率

Insulation Property of Phenolic-Based Carbon Foam Precursor With Nanometer Pore

Lei Shiwen^{1,2} Guo Quanguai¹ Shi Jingli¹ Song Jinren¹ Liu Lang¹

(1 Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(2 Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract Phenolic-based carbon foam precursor with nanometer pore structure was prepared with thermoplastic phenolic resin through liquid phase foaming technology under low-pressure. The insulation mechanism, the improvement of nanometer pore structure on the insulation properties and the change laws of the effective thermal conductivity of the precursor material with the bulk density and temperature were studied. The results show that the insulation properties of phenolic-based carbon foam precursor are improved by nanometer pore structure. As bulk density increasing, there is an optimum density value in which the effective thermal conductivity of the carbon foam precursor has the lowest value. The effective thermal conductivity of the carbon foam precursor first increased and then decreased as temperature increasing before 200℃. The turning temperature of the thermal conductivity of the carbon foam precursor with bigger volume density is higher than that with lower volume density.

Key words Phenolic resin, Carbon foam precursor, Nanometer pore structure, Thermal conductivity

1 前言

树脂基泡沫碳具有热导率低、密度小、比强度高等特点,因此在航空航天、通讯电子和建筑等领域的应用前景十分看好,是一种极有潜在用途的功能材料^[1~3]。

从酚醛树脂投入生产以来,这种树脂就在各种领域得到广泛的应用^[4]。具有高残炭率的酚醛树脂是制备树脂基泡沫碳的前驱体材料^[5~6]。采用酚醛树脂为原料制得的泡沫碳具有结构致密、比表面积大、吸附性优良、线胀系数低、隔热性优异及抗压性良好等特点,在热控材料、双电层电容器、催化剂载体、高温隔热和航空航天等领域中均有广泛的应用前景。酚醛树脂基泡沫碳的结构与性能主要取决于前驱体

的结构与性能^[7~8]。研究酚醛树脂基泡沫碳的隔热性,首先要研究泡沫碳前驱体的隔热性能,为其研究提供一定的理论依据。本文以热塑性酚醛树脂为原料,采用新的液相低压发泡工艺制备出具有纳米孔径结构的酚醛树脂基泡沫碳前驱体,并研究这种前驱体材料的隔热机理和纳米孔结构、体积密度和测试温度对其热导率的影响及规律。

2 试验

2.1 原料

采用苯酚和甲醛(摩尔比 1:0.8)在草酸做催化剂的作用下缩聚,然后过滤,蒸馏提纯后制得的热塑性酚醛树脂作原料,原料的性能指标见表 1。天津大学化工试剂厂的六次甲基四胺作为固化剂和安整理

收稿日期:2008-09-22;修回日期:2009-05-11

作者简介:雷世文,1972 年出生,博士研究生,主要从事新型碳材料的研究。E-mail:leishiw705@sxicc.ac.cn

生物有限公司的无水乙醇作为溶剂,两种试剂都为分析纯试剂。

表1 热塑性酚醛树脂(自制)的基本性能指标

Tab.1 Fundamental properties of thermoplastic phenolic resin

数均分子量	固含量/%	游离酚含量/%	软化点温度/℃
800~1000	≥95	≤3	130~170

2.2 泡沫碳前驱体的制备

将热塑性酚醛树脂粉末加入10%(质量分数)的

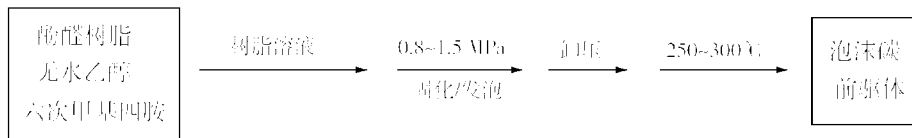


图1 酚醛树脂基泡沫碳前驱体的制备工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of preparation process of phenolic-based carbon foam precursor

2.3 分析测试

(1) 微观结构分析:用JSM-6700型冷场发射扫描电镜(SEM)分析测试样品的微观结构。

(2) 密度和孔结构测试:用自动压汞仪(Autopore Iv 9500)测定样品的堆积密度、孔径和孔径分布。

(3) 热性能测试:用HOT DISK公司的热常数测试仪(TPS 2500)测试样品的热导率。样品的直径25 mm,厚度30 mm。探头型号为C7577,探头半径2.001 m。

3 结果分析与讨论

3.1 前驱体的孔结构

图2是酚醛树脂基泡沫碳前驱体($0.27\text{g}/\text{cm}^3$)的SEM图。

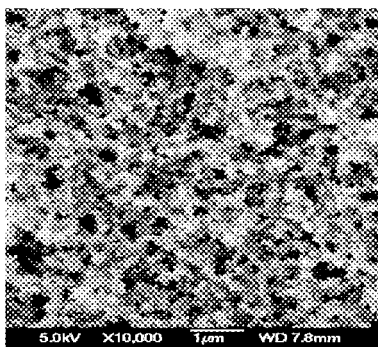


图2 酚醛树脂基泡沫碳前驱体的SEM图

Fig.2 SEM images of phenolic-based carbon foam precursor

可以看出,制备的泡沫碳前驱体具有均匀的纳米孔结构,结构致密,这种结构必然使前驱体的隔热性能得到较大的提高。同时通过控制发泡工艺可以制得不同密度和孔径结构的泡沫碳前驱体。图3是前驱体的孔径分布曲线图,前驱体的密度为 0.13 和 $0.27\text{g}/\text{cm}^3$ 时,平均孔径分别为 690 和 190nm 。从图3也可以明显看出,这种前驱体的孔径呈现单峰形的

六次甲基四胺作固化剂,充分溶解入无水乙醇溶剂中,配制得树脂溶液。将此树脂溶液放入高温高压釜中,通入氮气加压到 $0.8\sim 1.5\text{MPa}$,然后加热到 180°C 固化和发泡。在 180°C 恒温 1h 后,以 $0.2\text{MPa}/\text{h}$ 的速度缓慢地将釜内气压排放到常压,排气过程中釜内温度保持恒定在 180°C 。接着进一步加热处理到 $250\sim 300^\circ\text{C}$,恒温 $2\sim 4\text{h}$,最后自然冷却到室温得到酚醛树脂基泡沫碳前驱体。制备工艺如图1所示。

均匀分布,大部分孔集中分布在一个非常狭小的尺寸范围。随密度增大,前驱体的孔隙率减小,孔径尺寸减小,孔径分布更加趋于均匀集中。这种分布均匀的纳米孔径结构,赋予泡沫碳前驱体一个好的力学和隔热性能。同时由于前驱体结构均匀,在下一步的加热炭化处理中传热均匀,在一定程度上改善了样品在炭化中的开裂问题,有利于炭化处理,易得到结构完整的炭化品。

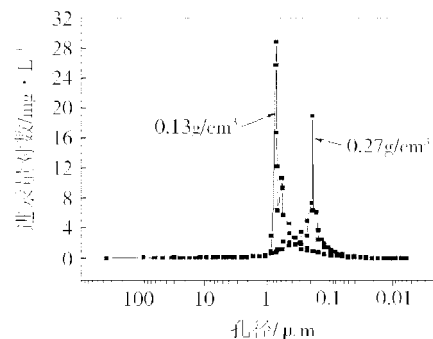


图3 酚醛树脂基泡沫碳前驱体的孔径分布曲线

Fig.3 Pore size distribution of phenolic-based carbon foam precursors

3.2 前驱体的隔热性

3.2.1 前驱体的传热机理

酚醛树脂基泡沫碳前驱体的传热示意图如图4所示。

多孔隔热材料的导热过程由固相之间的传热、固相和气相之间的传热、气相的传热和辐射传热四部分组成,材料的热导率应为这四部分对传热贡献的总和。参照A. Cunningham^[9]和张建可^[10]的研究,这种泡沫碳前驱体的热导率由式(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_r 为辐射热传导, λ_g 为泡孔内气体的热传导, λ_s 为泡孔骨架的热传导, λ_c 为气体对流传热。

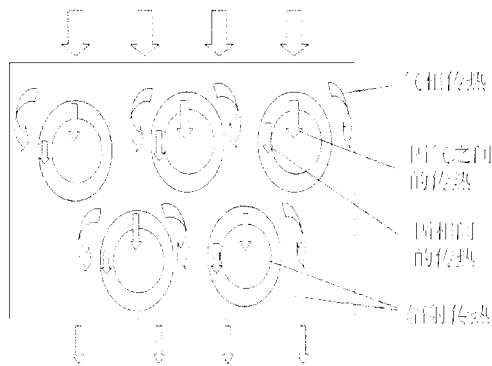


图4 酚醛树脂基泡沫碳前驱体的传热机理
Fig.4 Heat transfer mechanism of phenolic-based carbon foam precursor

采用同种酚醛树脂作原料制备酚醛泡沫体多孔材料,树脂骨架的热导率 λ_s 和填充相空气的热导率 λ_g 是基本相同的。从图2可知,酚醛泡沫孔结构为独立的微小发泡体,孔隙间的气体相互隔离,减少了气体中的对流传热。同时多孔隔热材料中的固体导热是指通过材料的固体骨架并穿过单元体间的接触点或面所传递的热量。酚醛泡沫体系孔结构为独立的微小泡体,减小了骨架之间的传热效果。前驱体中纳米尺度的孔径接近于 70 nm,大大降低了材料中包含的气体的导热能力。同时根据 W. M. Roshenow 建立的多孔隔热材料的简单非耦合模型^[11],这种多孔材料的热导率可用以下关系式计算。

$$\lambda = (1 - P)\lambda_s + P\lambda_g + 4d\sigma T^3 \quad (2)$$

式中, λ 、 λ_s 、 λ_g 分别为材料、气相和固相的热导率, d 为材料的孔径, P 为材料的孔隙率, σ 为玻尔兹曼常数 [$5.6688 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$], T 为材料使用的平均热力学温度。

在相同密度和温度下,酚醛树脂基泡沫碳前驱体的热导率与孔径大小成正比。孔径越小,分布越均匀,这种多孔材料的热导率就越小,隔热效果越好。上述几种综合效应将使纳米孔径结构的酚醛树脂基泡沫碳前驱体具有较好的隔热性能。以前文献报道的酚醛树脂基泡沫碳前驱体的孔径主要分布在几十个微米左右,且呈现双峰形分布。所以这种具有单峰形均匀分布的纳米孔结构的酚醛树脂基泡沫碳前驱体由于孔结构的优势会使材料具有更低的热导率。

3.2.2 纳米孔径结构对前驱体隔热性能的影响

表2给出了本工艺制备的纳米孔径结构泡沫碳前驱体的热导率等性能。对比结果表明,由于具有呈单峰形均匀分布的纳米孔径结构,这种泡沫碳前驱体有更低的热导率和更好的隔热性能。

表2 不同孔结构的泡沫碳前驱体的热导率

Tab.2 Thermal conductivity of precursors with different pore structure

样品	平均孔径 / μm	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	热导率 / $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$
1	0.50	0.17	径向 0.050, 轴向 0.052
2	0.19	0.27	径向 0.056, 轴向 0.062
3 ^[12]	50	0.20	0.060
4 ^[13]	10^3	0.12	0.057

3.2.3 体积密度对前驱体热导率的影响

图5是室温环境下,酚醛树脂基泡沫碳前驱体的热导率随密度的变化曲线。

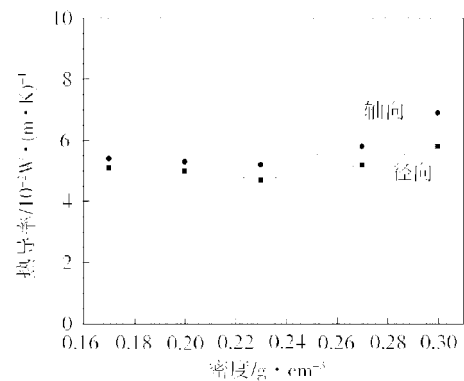


图5 密度对热导率的影响

Fig.5 Effect of bulk density on thermal conductivity

可以看出,密度小于 $0.23 \text{ g}/\text{cm}^3$ 时,前驱体的热导率随密度增大而减小,大于 $0.23 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以后则随密度的增大而增大。说明热导率在密度 $0.23 \text{ g}/\text{cm}^3$ 处取得极小值,这与曾重仁^[14]和 L. L. Sparks^[15]认为酚醛基多孔隔热材料在一定的温度下存在一个最佳密度的研究结果相吻合。此种酚醛树脂基泡沫碳前驱体的最佳密度值为 $0.23 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。这是因为热量在多孔材料内部分别通过热传导和热辐射传播,当密度较低时,材料的泡孔尺寸和孔隙率则较大,孔结构的均匀性也较差,故热导率较低。但当密度降低到一定的程度时,此时孔隙中气体的对流传热对材料的影响变得明显,使材料的热导率增大。当前驱体的密度较大时,泡孔尺寸和孔隙率都较小,此时逐渐变厚的泡孔壁间直接的热传导起到了决定性的作用,从而使热导率上升。

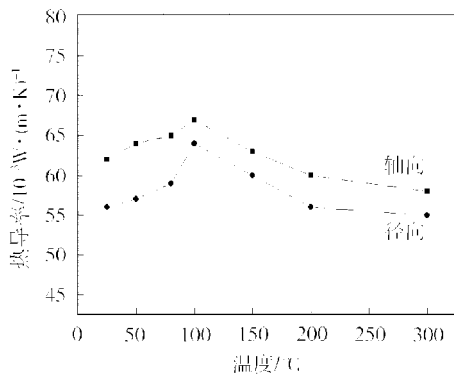
3.2.4 测试温度对前驱体热导率的影响

图6为密度为 0.27 和 $0.17 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的酚醛树脂基泡沫碳前驱体的径向和轴向热导率随测试温度 ($25 \sim 300^\circ\text{C}$) 的变化曲线。在同样的测试温度下,前驱体在径向的热导率比轴向偏小。这是因为发泡过程中,排气方向为轴向,造成前驱体孔结构沿轴向存在较多的开孔,在热传递中沿材料轴向的热量扩散趋势大于径向。同时也可看出, 200°C 以前,前驱体在径

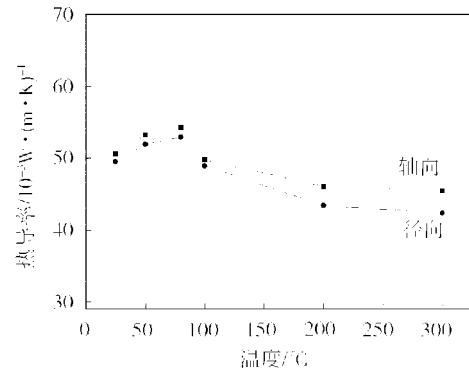
向和轴向的热导率先随测试温度升高而增大,然后随测试温度升高而逐渐减小。200℃以后,随温度的升高,前驱体的热导率基本不变。但低密度和高密度前驱体的热导率发生变化的最大拐点温度不同,高密度前驱体的拐点温度是100℃,比低密度前驱体(80℃)延缓20℃左右。

对于树脂类交联固化后形成的体型聚合物,导热机理是依靠无规律排列的分子或原子围绕一固定位

置的热振动,将能量依次传给相邻的分子或原子^[16~17]。对于此酚醛树脂基泡沫碳前驱体,在温度不太高的范围内,随温度升高,振动能量加大,频率加快,碰撞增多,热导率增大。同时分析酚醛树脂基泡沫碳前驱体的热失重曲线可知,在100℃左右,前驱体开始脱水,200℃以后弱键C—O—C键开始断裂和分解出CO^[18],这些吸热反应在一定程度上吸收和消耗热量,影响前驱体的热导率随温度的变化。



(a) $\rho = 0.27 \text{ g/cm}^3$



(b) $\rho = 0.17 \text{ g/cm}^3$

图6 测试温度对较高密度和低密度前驱体热导率的影响

Fig.6 Effect of temperature on thermal conductivity of precursor

4 结论

(1)采用液相低压发泡工艺制备的酚醛树脂基泡沫碳前驱体由于具有均匀分布的纳米孔径结构,热导率相对较低,是一种隔热性较好的多孔材料。

(2)酚醛树脂基泡沫碳前驱体的热导率随密度的增大呈现规律性变化,在0.23 g/cm³左右取得一个最佳密度值,此时热导率取得极小值。

(3)200℃前,酚醛树脂基泡沫碳前驱体的热导率先随测试温度升高而增大,然后逐渐减小,200℃以后,热导率基本不变。高密度前驱体的热导率出现极大值拐点的温度比低密度前驱体延缓20℃左右。

参考文献

- Gallego N C, Klett J W. Carbon foams for thermal management. *Carbon*, 2003; 41(7): 1461~1466
- Ford W. Method of making cellular refractory thermal insulating material. US Pat 3,121,050, 1964
- 陈文. 炭泡沫及石墨泡沫在航空上的应用. *航空维修与工程*, 2005;(3): 34~36
- 黄发荣, 焦扬声. 酚醛树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2003
- Bruneton E, Tallaron C, Gras-Naulin N et al. Evolution of the structure and mechanical behaviour of a carbon foam at very high temperatures. *Carbon*, 2002; 40(2): 1919~1927
- Mitcheltree R A, Kellas S, Dorsey J T et al. A passive earth-entry capsule for mars sample return. Albuquerque: 7th AIAA/ASM E Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference. 1998
- Kwon Y W, Yoom S H, Sistare P J. Compressive failure of carbon foam sandwich composites with holes and/or partial delam-

ination. *Composite Structures*, 1997; 38: 573~580

8 Rode A V, Elliman R G, Gamaly E G et al. Electronic and magnetic properties of carbon nanofoam produced by high-repetition-rate laser ablation. *Applied Surface Science*, 2002; (197~198): 644~649

9 Cunningham A, Sparrow D J. Rigid polyurethane foam: what makes it the effective insulation. *Cellular Polymers*, 1986; 5(5): 327~342

10 张建可. 聚氨酯软泡沫塑料隔热性能分析研究. *真空与低温*, 2006; 12(3): 180~185

11 Roshenow W M. 传热学基础手册. 北京: 科学出版社, 1992: 340~341

12 关吉勋. 泡沫塑料的成型工艺(续五). *四川化工与腐蚀控制*, 1999; 2(1): 56~59

13 Carvalho G D, Pimenta J A, Santos W N et al. Phenolic and lignophenolic closed cells foams: thermal conductivity and other properties. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2003; 42(4): 605~626

14 曾重仁, 郭广德. 酚醛树脂发泡性隔热材料之热传特性. *中国工程学报*, 2002; 25(6): 753~758

15 Sparks L L, Arvidson J M. Thermal and mechanical properties of polyurethane foams and a survey of insulating concretes at cryogenic temperatures. National Bureau of Standards, Boulder, CO, NTIS PB85-100949, 1984

16 郑明新. 工程材料. 第2版. 北京: 清华大学出版社, 1991: 314

17 张军, 郑昌仁, 冯今明. 高聚物的热传导性质. *高分子通报*, 2001; 12: 54~59

18 雷世文, 郭全贵, 史景利等. 酚醛树脂基泡沫碳前驱体热处理过程的研究. *材料工程*, 2007;(z1): 216~220

(编辑 李洪泉)