

酚醛泡沫闭孔率测试方法及其主要影响因素的研究^{*}

林 静 王 娟 赵 彤^{**}

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 用真密度仪研究了酚醛泡沫闭孔率的测试方法,在测试过程中对不同测试压力下体系达到平衡的时间进行跟踪,并结合扫描电镜观察泡沫在不同压力下测试前后的结构变化,进而对测试压力加以优化选择;利用扫描电镜观察了不同闭孔率酚醛泡沫的微观结构,深入讨论了酚醛泡沫闭孔率与不同微观结构的关系;对不同放置时间的样品进行恒温处理,将处理前后样品的闭孔率、微观结构进行对比分析.结果表明,优化测试条件、确定测试压力是保证闭孔率测试结果高效准确的首要前提;泡沫微观结构缺陷(如针孔、裂纹),是造成泡沫闭孔率低的直接原因;泡沫微观孔结构规整度、后处理程度的差异,是影响闭孔率测试过程(如测试时间过长,体系不易达到平衡)的主要因素.

关键词 酚醛泡沫, 闭孔率, 微观结构, 扫描电子显微镜

酚醛泡沫(PF)是以苯酚、甲醛为主要原料合成的酚醛树脂,并加入匀泡剂、发泡剂和固化剂制备而成,由于其具有突出的难燃,自熄,低烟雾,耐火焰穿透,遇火无洒落物等特点,作为新型隔热保温材料越来越得到了广泛的关注^[1~3].早在 20 世纪 80 年代,英美等国家就将其应用到了航空航天、国防军工等领域,后又被应用于民用飞机、船舶、车站、油井等防火要求严格的场所,并逐步推向医院、体育设施和大楼住房等公共与民用建筑领域^[4].

近年来,人们在研究酚醛泡沫时关注点多集中在泡沫的韧性、强度、阻燃性等方面的研究上,而对隔热保温材料最重要的指标导热系数的影响因素研究比较少,理论上讲在影响泡沫导热系数的几个因素中,泡沫孔微观结构——闭孔率、结构规整度是重要影响因素,泡沫塑料闭孔率越高,导热系数越低,其力学强度和模量也越高^[5~7].鉴于此,本文通过电子扫描显微镜对酚醛泡沫微观结构进行了表征,用 Accupyc1340 密度仪研究了酚醛泡沫闭孔率测试方法,并结合扫描电子显微镜(SEM)观察了泡沫的微观结构,深入讨论了泡沫闭孔率与微观结构的内在关系.结果表明,微观结构缺陷(如针孔、裂纹),是造成泡沫闭孔率低的直接原因;泡沫微观孔结构规整度、泡沫后处理程度的差异,是导致闭孔率测试时间长,不易平衡的

主要原因.

1 实验部分

1.1 实验原料

酚醛树脂,实验室合成;2%~5%表面活性剂,吐温系列,国药集团化学试剂有限公司;5%~8%正戊烷,分析纯,天津市津科精细化工研究所;10%~20%固化剂(对甲苯磺酸,硫酸),分析纯,北京北化精细化学品有限责任公司.

1.2 实验设备

冷场发射扫描电镜,S-4800,日本日立公司;加速电压为 10 kV.

Accupyc1340 型真密度仪,美国麦克仪器公司.

1.3 测试与表征

扫描电镜测试(SEM)是将制备好的泡沫样品,放在 SEM 下,观察其不同放大倍数下表面形貌.

采用 Accupyc1340 真密度仪,参照 GB/T 10799-2008 标准测定酚醛泡沫的闭孔率.

2 结果与讨论

2.1 硬质泡沫闭孔率测试原理

Accupyc 1340 型真密度仪测试闭孔率原理应归属于“体积膨胀法”^[8~10].根据波义耳-马略特

* 2012-05-25 收稿,2012-08-16 修稿.

** 通讯联系人,E-mail:tzhaot@iccas.ac.cn

定律,通过等温过程理想气体状态方程,用标准体积块标出两室体积,而后再通过两室体积计算出试样的不可透过体积 V_i ,由 V_i 与输入的试样质量 G 之比,即可得到试样的密度 D 。由于该密度计能测试出试样的不可透过体积(即泡沫塑料的骨架体积),由不可透过体积即计算出测试硬质泡沫塑料的闭孔体积分数。

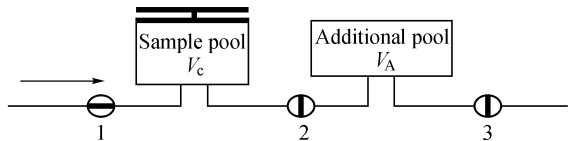


Fig. 1 The scheme of densimeter (Accupyc1340)

图 1 是 Accupyc 1340 型真密度仪测试示意图, V_c 和 V_A 分别是样品池体积与附加池体积, 1, 2, 3 分别是电子阀门。测试过程如下:

打开电子阀门 1, 关闭电子阀门 2、3, 样品池 V_c 与外界相通, 将体积为 V_p (不可透过体积) 的样品放入样品室中, 根据波义耳-马略特定律, 系统状态可定义为:

$$P(V_c - V_p) = n_1 RT \quad (1)$$

式中, P 为环境气压值, V_c 为样品池体积, V_p 为样品的不可透过体积, n_1 为气体体积 V_c 的量, R 为气体常数, T 为环境开尔文温度(单位 K)。

将样品池 V_c 压力增至设定的分析压力值 P_A 时, 系统状态可表示为:

$$P_A(V_c - V_p) = n_2 RT \quad (2)$$

式中, P_A 为分析压力, n_2 为样品池内总气体体积的量。

关闭电子阀门 1, 同时打开电子阀门 2, 附加池 V_A 与样品池 V_c 连通, 体系膨胀, 系统压力下降到 P_B , 系统状态可表示为:

$$P_B(V_c - V_p + V_A) = n_2 RT + n_A RT \quad (3)$$

式中, P_B 为平衡时系统压力, V_A 为附加池体积, n_A 为表示环境压力下附加池的气体体积。

由于 $PV_A = n_A RT$, 将(2)(3)合并整理得:

$$V_c - V_p = (P - P_B)V_A / (P_B - P_A) \quad (4)$$

将(4)分母上加减 P , 可简化为:

$$V_p = V_c + V_A / (1 - (P_B - P_A) / (P - P_B)) \quad (4)$$

由于压力传感器在环境压力时调节为零, 即 $P = 0$ 。所以整理(5)可得:

样品的不可透过体积 V_p 的计算公式

$$V_p = V_c + V_A / (1 - P_A / P_B) \quad (6)$$

样品的表观闭孔率 φ 的计算公式

$$\varphi = V_p / V_g \times 100\% \quad (7)$$

式中 V_g 为样品的表观体积。

2.2 分析压力对酚醛泡沫闭孔率测试的影响

测试过程中测试室的分析压力为可变参数, 为了研究分析压力对酚醛泡沫微观结构及闭孔率测试的影响, 我们将分析压力设为仪器默认参数 134.5 kPa 时, 对同一样块测试前后进行了扫描电镜对比, 结果如图 2 所示。

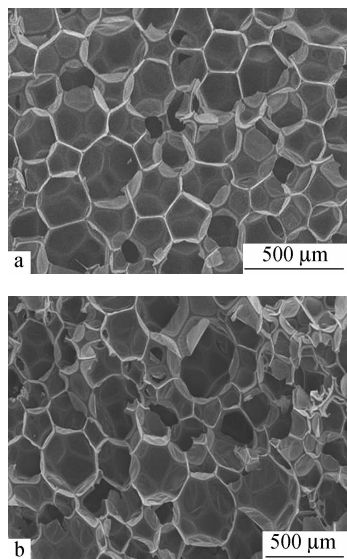


Fig. 2 The SEM pictures of samples before and after measuring with pressure of 134.5 kPa: (a) before measuring and (b) after measuring

图 2 所示, 样品在闭孔率测试前 SEM 图 2 (a), 孔结构规整, 大部分泡孔均匀, 无破孔现象, 而分析压力为 134.5 kPa 的条件下进行测试后的 SEM 图 2(b), 样品破孔增多, 泡孔的规整度与均匀度较测试前差, 这说明闭孔率测试过程中分析压力过大会导致泡孔结构的变形或破损, 进而使测试结果较真实值偏低。因此为了得到准确的闭孔率数据, 我们对分析压力进行了选择。

为了确定适宜的分析压力, 改变分析压力参数, 测定同一样块在不同压力条件下的闭孔率变化及测试时间的变化, 结果分别见图 3 与图 4。

图 3 为样品闭孔率随分析压力增大的变化曲线, 随着分析压力增大, 样品闭孔率呈下降趋势, 并在 25 ~ 40 kPa 之间相对稳定, 而当压力大于 40 kPa 时样品的闭孔率会有较明显的下降, 说明压力太低会使气体不易进入已开的泡孔造成闭孔率较真实值偏高的假象; 而压力太高会破坏样品的

孔结构使闭孔率偏低. 如图 4 所示, 分析压力低于 40 kPa 时, 平衡时间变化不大; 而当分析压力高于 40 kPa 时, 压力越大系统达到平衡所需要的时间越长, 进而样品的测试时间变长.

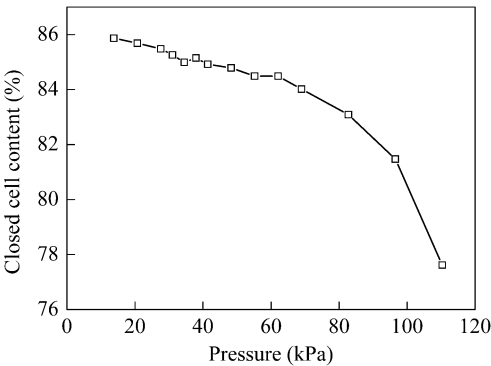


Fig. 3 The relationship between the measuring pressure and the closed cell content of foams

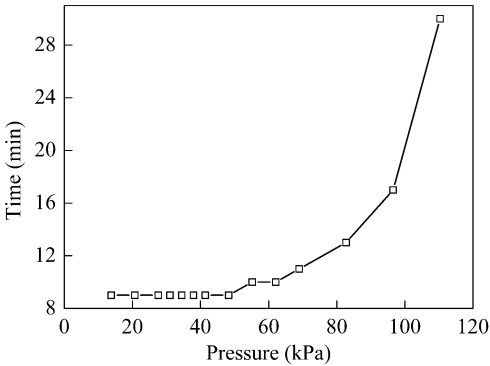


Fig. 4 The relationship between the measuring pressure and time

综上, 为了快速准确地测定样品的闭孔率, 我们将分析压力定为 28 ~ 35 kPa 之间, 这样既能保证样品闭孔率测定的准确性, 又能避免测试过程时间太长.

为了验证分析压力的选择, 将样品在分析压力设为 31 kPa, 对样品测试前后的电镜图进行对比. 如图 5 所示, 将分析压力选为 31 kPa 时, 测试

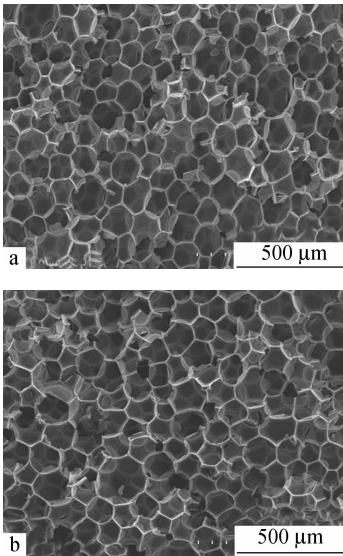


Fig. 5 SEM images of samples before and after measuring with pressure of 31 kPa: (a) before measuring and (b) after measuring

后样品无论从均匀度还是破孔情况仍能保持原有的形貌, 说明测试过程对样品泡孔结构无影响, 因此此分析压力下测试结果能真实反映样品的闭孔率.

2.3 泡沫微观结构与闭孔率的关系研究

2.3.1 不同微观结构与泡沫闭孔率的关系

图 6 是几种酚醛泡沫孔结构 SEM 图, 观察其微观结构我们发现, 闭孔率低的酚醛泡沫孔壁均存在缺陷, 缺陷有两种形式: 一种是针孔状开孔 (如图 6(a)), 形成原因是发泡放热导致附着孔壁上的水滴快速挥发, 形成针孔^[11]; 另一种是裂纹状开孔 (如图 6(b)), 原因是发泡过程中, 泡孔壁膜强度不高, 不能承受泡孔内气体压力升高引起的壁膜的拉伸, 气泡壁膜被拉破, 形成裂纹式的开孔. 闭孔率高的泡沫 (如图 6(c)), 泡孔 SEM 图显示泡孔结构完整, 泡壁上无针孔、裂纹, 或只有少量裂纹.

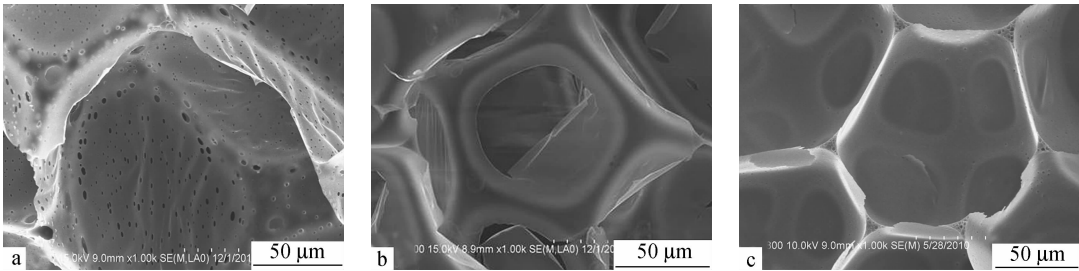


Fig. 6 SEM images of the phenolic foams with different microstructures: (a) closed cell content 9.32%, (b) closed cell content 6.97% and (c) closed cell content 93.7%

2.3.2 泡沫微观结构与闭孔率测试时间的关系

闭孔率测试时间指的是体积膨胀后压力达到平衡的时间,测试过程中,我们发现不同样品的平衡时间相差很大,这种差异与泡沫微观结构有很大关系.

如图 7 所示,同样是高闭孔样品,泡孔结构存

在差异,图 7(a)泡孔结构规整,则样品的平衡时间很快,测试时间短;图 7(b)泡孔结构不规整,尽管闭孔率很高,但样品平衡时间很长. 分析原因是结构规整度高的泡沫样品,体积膨胀后,气流位阻小,平衡速度快,相反结构乱,气流位阻变大,不易平衡.

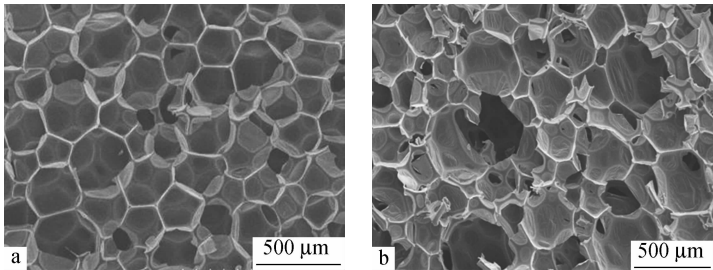


Fig. 7 SEM images of phenolic foams with the high closed cell content and different inhomogenous microstructures: (a) closed cell content 99.93%, analytic time 1.5 min; (b) closed cell content 94.97%, analytic time 25 min

开孔泡沫结构规整度对闭孔率测试的影响如图 8 所示. 对于有较多针孔状开孔的开孔酚醛泡沫,有的整体形貌相对规整(如图 8(a)),有的则规整度较差(如图 8(b)),但整体形貌的规整与

否对闭孔率的平衡时间影响不大,其原因是由于泡沫全为开孔,孔与孔均相通,体积膨胀后,气体可通过孔壁针孔流动,与孔结构关系不大,因此气流位阻小,平衡速度快.

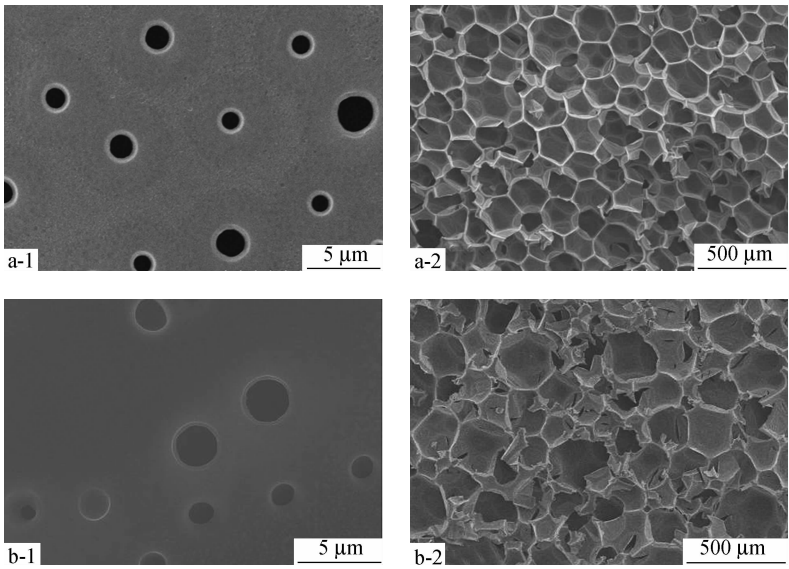


Fig. 8 SEM images of pinhole-shape opening cell phenolic foams with different inhomogenous microstructures: (a) closed cell content 9.93%, analytic time 4 min; (b) closed cell content 10.21%, analytic time 3 min

同样,研究破裂状开孔泡沫样品微观结构规整度对测试的影响,结果与针孔状开孔泡沫是一致的,如图 9 所示,对于有较多破裂状开孔的开孔酚醛泡沫,有的整体形貌相对规整(如图 9(a)),有的则规整度较差(如图 9(b)),但从闭孔率的测试情况来看,规整度的好坏对于样品的闭孔率及其测试时间的影响不大,原因同样是由于泡沫

全为开孔,孔与孔均相通,体积膨胀后,气体可通过孔壁裂纹流动,与孔结构关系不大,因此气流位阻小,平衡速度快.

2.3.3 样品处理前后微观结构对闭孔率及其测试平衡时间的影响

酚醛树脂固化过程为缩聚反应,会有小分子释放,因此,酚醛泡沫放置过程中也会有小分子缓

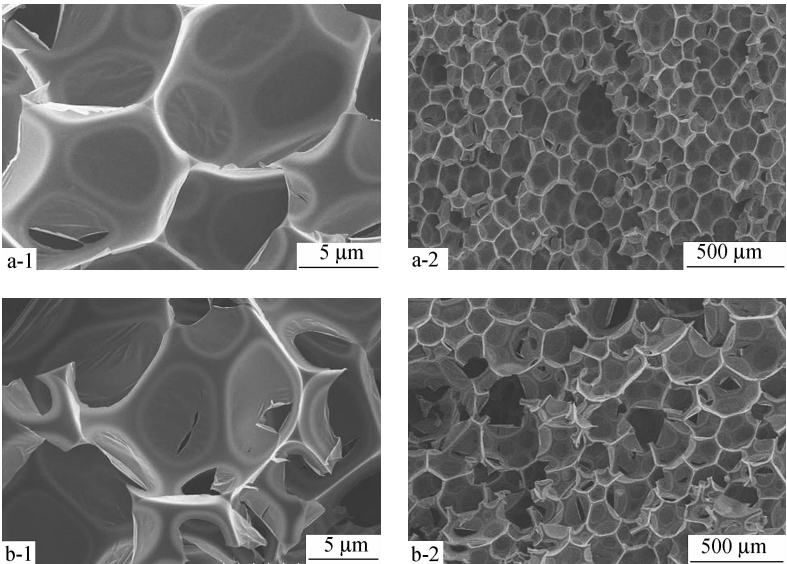


Fig. 9 SEM images of rupture shape opening cell phenolic foams with different inhomogenous microstructures: (a) closed cell content 7.81% , analytic time 5 min; (b) closed cell content 8.31% , analytic time 6 min

慢释放,这种现象会影响泡沫材料的稳定性,也会对闭孔率测试产生影响.为了研究这一影响,我们分别对处理前后泡沫样品进行了闭孔率测试研究.

如图 10 所示,新制备样品经恒温干燥箱

70℃下处理 5 h 后,泡沫样品孔结构规整度提高,破孔减少,闭孔率有所提高,同时平衡时间缩短,说明后固化处理使酚醛进一步缩聚,小分子释放完全,因此有利于提高其闭孔率,缩短了测试时间.

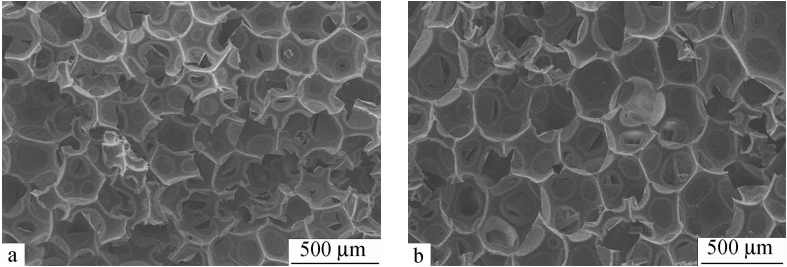


Fig. 10 SEM images of fresh samples before and after post-processing (a) beforepost-processing (closed cell content is 65.99% , the analytic time is 7 min.) and (b) after post-processing (closed cell content is 77.99% ,the analytic time is 4 min.)

如图 11 所示,放置半年以上的泡沫样品经恒温干燥箱 70℃下处理 5 h 后,样品处理前后泡孔的均匀性和结构规整度变化不明显,闭孔率和测试时间几乎没有变化.分析原因是由于样品经过

较长时间的缓慢反应过程,反应已进行完全,小分子基本已释放完全,因此再进行后处理对微观结构、闭孔率及其测试时间的影响不太明显.

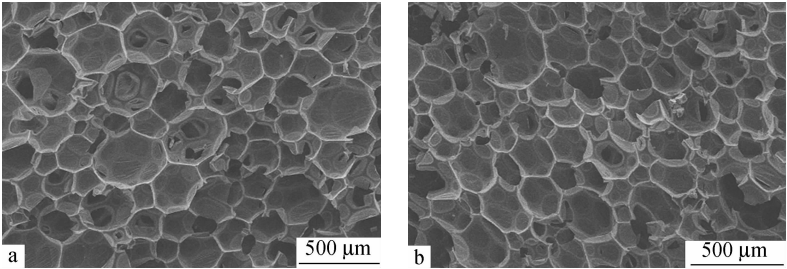


Fig. 11 SEM images of samples stored for half year before and after post-processing: (a) beforepost-processing (closed cell content is 95.46% , the analytic time is 6 min.) and (b) after post-processing (closed cell content is 93.96% , the analytic time is 5 min.)

3 结论

酚醛泡沫闭孔率测试分析压力应设为 28 ~ 35 kPa 之间较为合适,压力设置大于 40 kPa 后,会破坏泡孔结构,使闭孔率结果下降明显,测试时间增长;压力过小会造成闭孔率偏高的假象.

酚醛泡沫微观结构决定其闭孔率高低,由于制备原料及条件的不同,泡孔微观结构存在差异,孔壁结构缺陷是引起开孔的主要原因.

酚醛泡沫微观结构规整度差异及后处理程度对泡沫闭孔率及闭孔率测试过程的平衡时间会产生不同程度的影响.

REFERENCES

1 Zhao Peng(赵鹏),Wang Juan(王娟),Zhao Tong(赵彤),Zhao Jingbo(赵京波). China Plastics Industry(塑料工业),2011,39(5):86 ~ 90

2 Valgin V D. Euro-plastics Monthly,1973,46(7):57 ~ 58

3 Kim B G, Lee D G. J Mater Proces Technol,2008,201(1-3):716 ~ 719

4 Zhao Peng(赵鹏),Wang Juan(王娟),Zhao Tong(赵彤),Zhao Jingbo(赵京波). Journal of Materials Engineering(材料工程),2010,(z1):81 ~ 86

5 Mou Wenjie(牟文杰),Wu Shunying(吴舜英). China Plastics(中国塑料),2002,16(5):6 ~ 10

6 Beale J H, Moss E K. US patent,4133931, B23B. 1979-01-09

7 Rickle G K. US patent,4530939, C08J. 1985-07-23

8 Zhang Yuqian(张玉倩),Sun Guiju(孙桂菊). Polyurethane(聚氨酯),2009,88:67 ~ 71

9 Fan Guiru(范桂如). Guangzhou Chemical Industry(广州化工),2011,39(11):103 ~ 105

10 Zhang Yuqian(张玉倩),Sun Guiju(孙桂菊),Zhang Kai(张凯). Polyurethane Industry(聚氨酯工业),2007,22(3):41 ~ 44

11 Riekle G K, Denslow K R. J Celluar Plastic,1988,24(1):70 ~ 78

STUDIES ON THE METHODS AND THE MAIN INFLUENCE FACTORS
FOR MEASURING THE CLOSED CELL CONTENT OF PHENOLIC FOAMS

Jing Lin, Juan Wang, Tong Zhao

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The methods of measuring the closed cell content of phenolic foams were studied by densimeter. The system balance times were recorded under different pressures during the measuring processes, and the structural changes were analysed after the measuring processes combined with scanning electron microscopy in order to optimize the measuring pressure. The microstructure of different phenolic foams was characterized by scanning electron microscopy and the relationship between the closed cell content and microstructure of phenolic foams was further discussed. The samples after storing for different time periods underwent constant temperature treatment, and the closed cell content and microstructure of samples before and after treatment were compared and analyzed. The results demonstrated that the first prerequisite for obtaining the accurate results was to optimize the measuring condition and pressure for measuring the closed cell content of phenolic foams, the low closed cell content of phenolic foams was resulted from the flaw of foam microstructure (*e. g.* pinhole and fissure), and the primary cause for the long measuring time due to the balance difficulty was the inhomogeneous cells in the microstructure and different aftertreatment procedures.

Keywords Phenolic foam, Closed cell content, Microstructure, Scanning electron microscope (SEM)