

聚酰亚胺改性酚醛泡沫^{*}

张英杰 李晓峰^{**} 安 燕 张福华 张玉良 刘 涛 董丽华 尹衍升

(上海海事大学海洋材料科学与工程研究院 上海 201306)

摘 要 介绍了聚酰亚胺(PI)与酚醛树脂的共混改性方法,同时探讨了聚乙二醇(PEG)的加入对酚醛/聚酰亚胺复合体系的性能影响.结果显示经聚酰亚胺改性后,酚醛复合材料形成了网络互穿结构,其热稳定性、压缩强度以及隔热性能均有明显提高,粉化率、吸水率也有所降低,但仍然具有较高的脆性.在酚醛/聚酰亚胺复合体系中适当的加入聚乙二醇后,材料的脆性得到改善,然而其它性能如压缩强度、热稳定性和隔热性却比加入前有所降低.通过研究发现,为了改善酚醛泡沫塑料总体性能,聚酰亚胺和聚乙二醇的最佳用量均为3%~5%.

关键词 聚酰亚胺, 聚乙二醇, 酚醛泡沫塑料, 共混改性, 复合工艺

目前广泛用于海上建筑、船舶内隔板、集装箱绝热板等海洋设施的绝热保温材料存在着许多缺陷,如无机绝热保温材料(如岩棉、玻璃棉、矿棉等)存在容重大、吸水严重、防腐性差、导热系数高等缺点;而有机绝热保温材料(软木、聚氨酯泡沫等)则存在易燃、燃烧毒性高等安全隐患,开发探索新型高质量的绝热防火保温材料成为广大科学家的研究方向.

酚醛树脂具有较高的尺寸稳定性、较低的导热系数以及良好的阻燃性能,是一种理想的绝热防火保温材料.除此之外,酚醛树脂在低温下显示出的良好的机械性能,使它成为潜在的低温储运设备关键结构材料,低廉的成本也促使其作为海上建筑和集装箱的保温材料被大规模的运用,因此酚醛树脂在海洋绝热防火材料等领域具有广阔的应用前景^[1,2].

在国外,酚醛树脂已广泛用作海洋绝热防火材料,如船舱、潜艇舱,海洋平台等都采用了酚醛泡沫材料,它们本身不会燃烧,火灾中也不会产生烟气毒气,充分保障了生命安全.然而,在我国的海洋工程材料中却很少使用酚醛材料.这主要是因为我国的酚醛产品质量不过关,传统酚醛树脂

产品普遍存在脆性大、易粉化等缺点,限制了该材料在海洋中的应用.传统解决脆性的改性方法结果往往顾此失彼,酚醛泡沫(PF)的韧性改进了,但耐温性、耐燃性等重要性能却在不同程度上被削弱,甚至无法满足船舶工艺对材料性能指标的要求^[3,4].

为了解决此问题,本研究采用酚醛树脂与聚酰亚胺的共混改性方法,探索了聚酰亚胺(PI)增韧酚醛树脂的发泡配方和复合工艺,并在实验过程中适当的加入聚乙二醇(PEG),从而使酚醛树脂的各项性能均得到有效的提高.

1 实验部分

1.1 实验原料

酚醛树脂,分析纯,上海雅达建筑新材料有限公司;聚乙二醇,分析纯,江苏省海安石油化工有限公司;聚酰亚胺,分析纯,上海朝宇化工材料有限公司;DC-193,分析纯,广州市中跃化工有限公司;正戊烷,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;浓盐酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;乙酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;五氧化二磷,分析纯,国药集团化学试剂有限公司.

^{*} 2012-11-22 收稿,2013-02-23 修稿;上海市大学生科技创新活动计划、国家自然科学基金(基金号 21141007, 21201119, 51003057, 21071096)、上海自然科学基金(基金号 11ZR1414800)、上海市教委科研创新项目(项目号 13YZ086 和 10YZ112)和上海海事大学校基金(基金号 20110017, 20110013)资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: xfli@shmtu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12364

1.2 聚酰亚胺改性酚醛泡沫塑料的制备工艺

1.2.1 聚酰亚胺改性酚醛泡沫塑料的复合工艺

将 10 份(质量份)酚醛树脂倒入烧杯中,向其中加入增韧剂(聚酰亚胺,0.5 ~ 1 份),改性剂(聚乙二醇,0.5 ~ 1 份),并充分搅拌.再加入表面活性剂(DC-193,0.5 ~ 1 份),发泡剂(正戊烷,2 ~ 2.5 份),充分机械搅拌后注入模具,并用夹子夹紧.

1.2.2 聚酰亚胺改性酚醛泡沫塑料的发泡工艺

将得到的混合物放入烘箱进行发泡,首先在 60 ℃ 下预热 20 min,然后加入固化剂(多元有机酸、无机酸混合物,0.8 ~ 1.6 份),搅拌 10 min 后再次放入烘箱,在 70 ℃ 下发泡 30 ~ 50 min,使混合物在发泡剂存在下固化成型,经过冷却、脱模,最终得到聚酰亚胺增强酚醛泡沫塑料成品.

1.3 结构表征与性能测试

高分辨透射显微形貌分析是分别取少量改性前后的酚醛泡沫样品,在玛瑙研钵里研磨成极微细的粉末状,再用乙醇进行超声分散,并将悬浊液滴于专用碳膜铜网上,自然干燥,最后用 JEM 2100 F 高分辨透射电镜对其进行高分辨透射显微形貌分析,加速电压为 200 kV.

泡孔结构分析是将改性前后的酚醛泡沫分别切成薄片,用 Leica YD 400 生物显微镜观察其泡孔结构,放大倍率为 50 倍.

红外光谱表征是将改性前后的酚醛泡沫分别研磨成粉末状,用 Vertex 70 傅利叶变换红外/拉曼光谱仪对其进行红外光谱分析,每个样品扫描 32 遍,扫描范围 3500 ~ 500 cm^{-1} ,分辨率 0.44 cm^{-1} ,基线噪声为 5000:1,并采用 KBr 对样品进行压片,样品质量约为 5 mg,KBr 约为 200 mg.

热失重分析是将改性前后的酚醛泡沫分别研磨呈粉末状,用耐驰 STA 499 F3 同步热分析仪对其进行热失重分析,测试气氛空气,气体流速 100 mL/min,升温速率 50 K/min,整个实验过程用氮气保护.

泡沫塑料表观密度的测定,参照测试标准 GB/T6343-2009.

粉化程度的测定是参照测试标准 GB/T12812-1991,用硬质泡沫塑料滚动磨损试验方法.首先取试样尺寸为 30 mm × 30 mm × 30 mm 的立方体称重,另取 320# 砂纸一张,将其固定,然后将试样放在砂纸上,并在试样上加载一个 200 g 的砝码,在砂纸上同等距离间水平匀速拉动试样

30 次,再称重,计算样品前后质量变化的百分率,用以表征试样的粉化程度^[5].

压缩强度测定是参照测试标准 GB/T8813-2008,进行硬质泡沫塑料压缩性能的测定.

参照测试标准 GB/T8810-2005,测定硬质泡沫塑料的吸水率.

临界氧指数测定是参照测试标准 GB/T2406.2-2009,进行硬质泡沫塑料燃烧行为的测定.

导热系数测定是参照测试标准 GB/T10294-2008,进行绝热材料稳态热阻及有关特性的测定.

2 结果与讨论

2.1 聚酰亚胺改性酚醛泡沫塑料的工艺研究

2.1.1 聚酰亚胺的溶剂去除问题

由于聚酰亚胺的溶剂是高沸点的 *N*-甲基吡咯烷酮(bp 202 ℃),很难挥发干净,导致复合酚醛材料的固化、发泡和最终泡沫材料的物理机械性能都受到很大的影响.如果先通过减压蒸馏的方法除去吡咯烷酮,又会得到坚硬凝固的聚酰亚胺块体,无法进行复合实验.为解决这一问题,我们选取了低极性低沸点的正戊烷作为溶剂^[6-8],由于此溶剂可与吡咯烷酮互溶,用其润洗聚酰亚胺能较为有效地除去难挥发的 *N*-甲基吡咯烷酮.在酚醛的复合过程中,加入适量的正戊烷,还能作为反应的发泡剂^[9,10],从而得到发泡效果较好的复合材料.

2.1.2 聚酰亚胺改性后酚醛的脆性问题

聚酰亚胺改性后的酚醛泡沫仍然比较脆,这可能是由于共混的方法并未使得两种高分子物质在分子级别上发生较好的交联.经过探索,在共混体系中适当地添加了少量的聚乙二醇,混合后先在 60 ℃ 下预热 20 min,然后加入多元有机酸和无机酸的混合物作为固化剂,在发泡剂存在下固化成型^[11,12].最终得到的酚醛泡沫材料韧性有较为明显的改善.这可能是由于聚酰亚胺、酚醛树脂分子与聚乙二醇分子之间形成了氢键,使三者的分子链能够更加紧密地结合在一起,分子间作用增强,从而使复合材料的脆性得到改善^[13,14].

2.1.3 聚酰亚胺改性酚醛泡沫塑料复合发泡工艺的确定

聚酰亚胺改性酚醛的发泡工艺对产品的质量起着重要作用,发泡温度、时间、固化剂用量等条件对泡沫体性能产生影响.比如温度的升高有利

于发泡,但温度过高时泡沫会发生穿孔的现象;固化剂用量增大有利于泡沫发泡时间缩短,但固化剂过量则会导致酚醛过早固化从而使发泡困难,根据我们的研究和文献报道,发现当其用量在 16% ~ 18% 时,泡沫体的质量较好^[15,16]. 经过不断探索,我们确定了如下工艺路线:先将高分子混合物在 60 °C 下预热 20 min,使不同相态的高分子互相融合、渗透,然后加入多元有机/无机混酸作为固化剂和发泡剂,在 70 °C 下发泡成型,得到聚酰亚胺增强的酚醛泡沫塑料. 这种工艺得到的产品泡孔均匀、外观及机械性能较佳^[17].

2.2 酚醛泡沫复合材料的形貌与物理性能表征

2.2.1 高分辨透射显微形貌分析

通过高分辨透射电镜 (HRTEM) 观测可以发

现,未经改性的酚醛泡沫材料具有单一、均匀的晶格条纹,平均晶面间距约为 0.226 nm,可确认为均相的单组分物质(图 1(a));经聚酰亚胺增韧的酚醛泡沫材料呈现明显的两相双组分结构,两相的平均晶格间距分别为 0.212 nm 和 0.182 nm,并且存在晶格互相重叠的区域,说明两种材料之间发生了网络互穿结构(图 1(b));而经聚酰亚胺/聚乙二醇改性的酚醛泡沫材料则呈现出三相结构(图 1(c)),每一项的平均晶格间距分别为 0.221,0.214 和 0.193 nm,各个相态之间存在相互重叠的区域,说明不同材料之间形成了网络互穿结构. 不同材料之间的穿插使它们可以更好的相互结合,从而有效地提高了酚醛韧性等性能^[18~20].

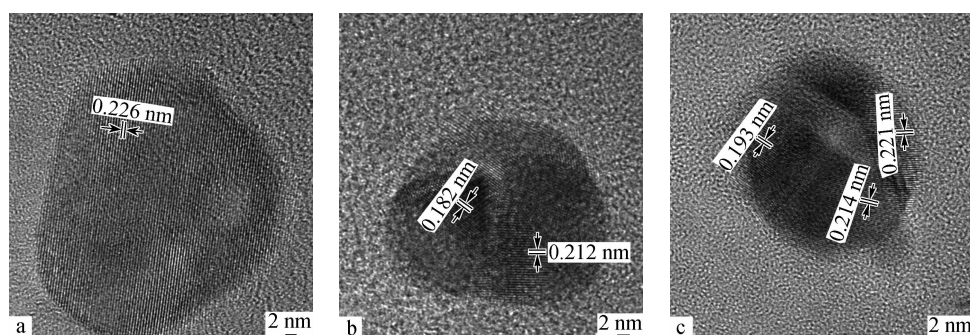


Fig. 1 The HRTEM morphologies of phenolic foam before (a), after PI (b) and PI/PEG (c) modification

2.2.2 泡孔结构分析

图 2(a) 为未经改性的酚醛泡沫体微孔结构图,从图中可以发现,酚醛孔径不均匀,多为开孔结构且孔壁较薄. 而经 PI 单独改性与经 PI/PE 共

同改性的酚醛泡沫微孔结构非常类似,此处只用图 2(b) 来表示,可见多为闭孔结构且孔壁厚实,这是由于共混改性后混合树脂液体内部发生分子间相互作用,黏度和强度升高所致^[21].

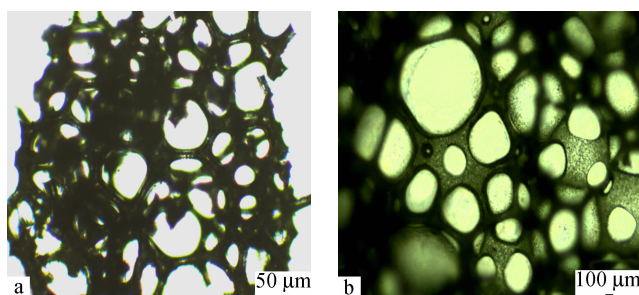


Fig. 2 Microporous structures of phenolic foam before (a) and after (b) the PI/PE modification

2.2.3 红外光谱分析

图 3 是不同成分酚醛泡沫的红外光谱图,从图 4 中可以看出 1478 cm^{-1} 和 1639 cm^{-1} 处是苯环骨架的伸缩振动峰,3421 cm^{-1} 处为酚羟基的特征吸收峰. 另外,不加任何增韧剂的酚醛在 1008

cm^{-1} 处有较强的 C—O 伸缩振动峰,而添加聚酰亚胺和聚乙二醇后此峰变得较弱,说明酚醛树脂中的一 OH 与添加剂分子中的氧原子或羟基形成了部分氢键^[22~24].

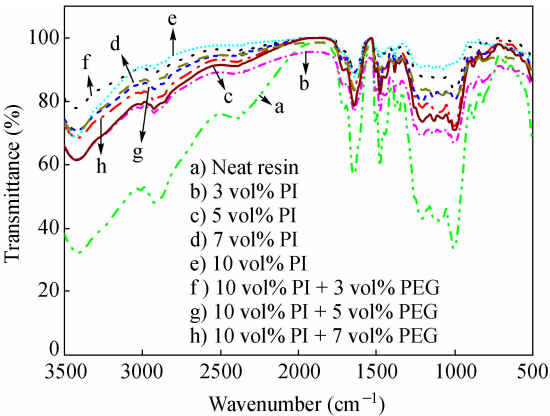


Fig. 3 FTIR spectra of phenolic foam

2.2.4 热失重分析

图 4 是不同成分酚醛泡沫的热失重曲线,利用 TG 软件功能 DTG,可以得到不同成分的酚醛泡沫具有不同的热分解温度(80 ℃ 以前的失重为水分和挥发物,约占 2.5%),240 ℃,500 ℃ 附近聚乙二醇和聚酰亚胺分别开始热分解,700 ℃ 则是酚醛的热分解温度^[25,26].从图 4 中可以看出,随着聚酰亚胺的不断增多,酚醛泡沫热分解温度上升,这可能是由于聚酰亚胺与酚醛发生分子间相互作用,使得体系热稳定性得到提高.而在加入 10% 聚酰亚胺基础上另加入不同含量聚乙二醇时,酚醛的热分解温度却随着聚乙二醇的不断增多而下降,这可能是因为聚乙二醇本身耐热性差,导致改性后的酚醛热稳定性也有所降低.

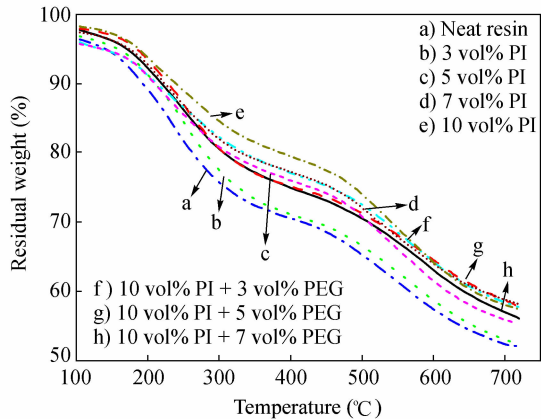


Fig. 4 TG curves of phenolic foams

2.3 酚醛泡沫复合材料的表观性能与机械性能

2.3.1 表观密度

对加入不同含量聚酰亚胺和聚乙二醇的酚醛泡沫进行抽样检测,从图 5 可以看出,随着聚酰亚胺的含量不断增加,酚醛泡沫的表观密度也逐渐

增大,这主要是由于在发泡过程中,酚醛与聚酰亚胺发生分子间相互作用,黏度进一步增大,从而使泡孔结构更加致密,泡沫体密度增大^[27].而在加入 10% 聚酰亚胺基础上另加入不同含量聚乙二醇时,酚醛泡沫的表观密度却随着聚乙二醇含量增加而减小,这可能是由于柔性聚乙二醇的加入降低了聚酰亚胺与酚醛体系的刚性,改善了体系流动性,有利于泡孔增大,使泡沫体密度减小.

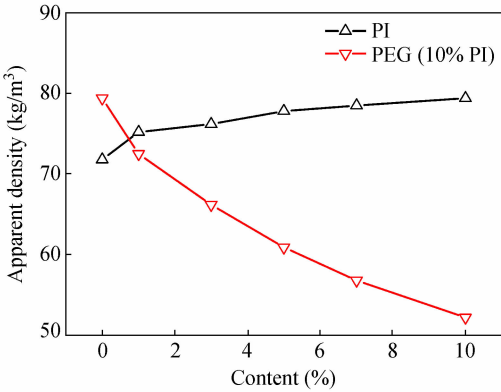


Fig. 5 Influences of polyimide/polyethylene glycol contents on apparent density of phenolic foams

2.3.2 粉化程度

实验过程中发现,改性后的酚醛泡沫塑料更易加工切割,掉粉情况与未改性的酚醛相比有明显的改善,测试结果也证明了这一点.从图 6 可以发现,随着聚酰亚胺的含量不断增加,酚醛粉化率逐渐降低,3% 时达到最小值,随后又逐渐增大.这主要是因为聚酰亚胺与酚醛存在分子间相互作用,产生了利于增韧的相结构,从而使得泡沫的粉化程度降低.但当聚酰亚胺的添加量达到 3% 之后,过多的聚酰亚胺不利于与酚醛基体形成良好的相间结合,继续添加反而会削弱它的复合效果,粉化程度也随

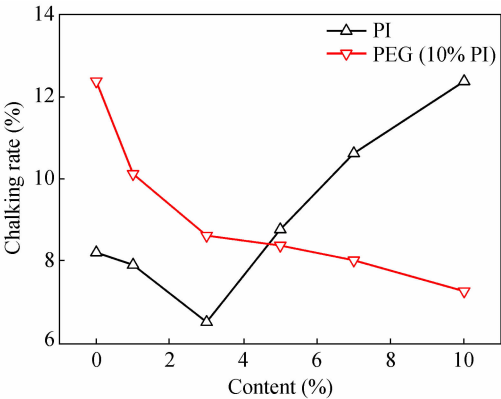


Fig. 6 Influences of polyimide/polyethylene glycol contents on chalking rate of phenolic foams

之升高.而在加入 10% 聚酰亚胺基础上另加入不同含量聚乙二醇时,随着其含量不断增加,粉化率逐渐降低,这可能是因为聚乙二醇在加热条件下与具有反应活性的羟基之间发生分子间相互作用,形成氢键或其它化学键,从而使分子间结合更加牢固,导致韧性的提高.另外,柔性的聚乙二醇加入体系后,也会改善酚醛树脂刚性大、存在结晶缺陷的弊端,这些都会使粉化程度降低^[28,29].

2.3.3 压缩实验

图 7 是酚醛泡沫复合材料的压缩实验图,从中可以看到未经改性的酚醛泡沫脆性较大,受压后呈粉碎性破裂(图 7(a));经过聚酰亚胺/聚乙二醇改性后的酚醛泡沫,脆性得到了明显的改善,受压后总体能够保持较为完整的状态(图 7(b)).

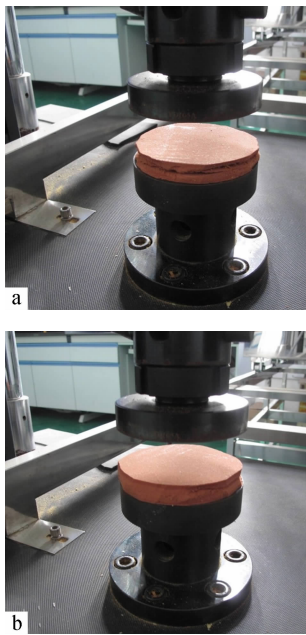


Fig. 7 Compression tests of phenolic foam before (a) and after (b) modification

图 8 是不同含量聚酰亚胺、聚乙二醇的酚醛压缩强度变化曲线.从图中可以看出,只加入聚酰亚胺时,酚醛的压缩强度随着聚酰亚胺含量增加而增加,3% 时达到最大值,这主要是因为聚酰亚胺与酚醛之间具有较强的分子间相互作用,从而使酚醛的压缩强度得到了提高.而 3% 之后逐渐下降,这可能是因为过多聚酰亚胺的加入反而会在一定程度上破坏复合体系,降低增强效果.而在加入量达到 7% 之后,则表现出了聚酰亚胺自身的优异机械性能,从而表现为压缩强度的提高.在加入 10% 聚酰亚胺基础上另加入不同含量聚乙

二醇时,酚醛的压缩强度没有明显提高,说明聚乙二醇对酚醛的增强效果不明显.

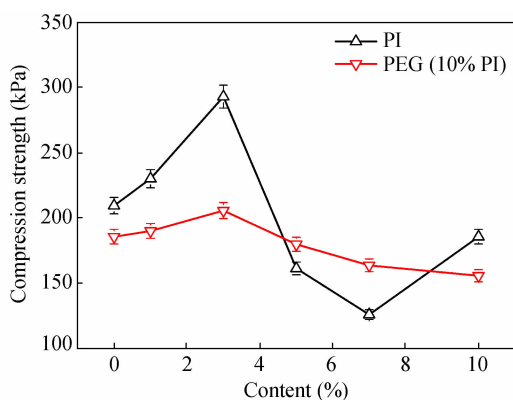


Fig. 8 Influences of polyimide/polyethylene glycol contents on compression strength of phenolic foams

2.3.4 吸水率

酚醛泡沫材料吸水后会破坏其内部泡孔结构,从而使其保温性能与力学性能下降,因此,吸水率也是衡量泡沫保温材料的一个重要参数.从图 9 可以发现,酚醛的吸水率随着聚酰亚胺含量增加逐渐降低,这主要是由于聚酰亚胺的加入导致体系黏度增大,泡孔更加致密,从而使吸水率降低;而在加入 10% 聚酰亚胺基础上另加入不同含量聚乙二醇时,吸水率却随着聚乙二醇含量增加而增大,这有可能是因为柔性的聚乙二醇增加了复合体系的流动性,黏度降低,泡孔变得疏松,同时聚乙二醇本身具有较好的吸水性.因此,聚酰亚胺的加入有助于降低酚醛泡沫材料的吸水性,而聚乙二醇的加入会增加材料的吸水性.

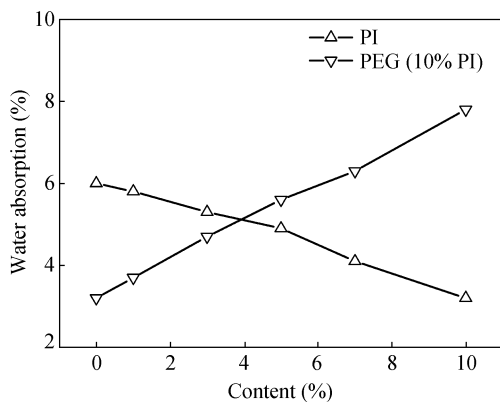


Fig. 9 Influences of polyimide/polyethylene glycol contents on water absorption of phenolic foams

2.3.5 临界氧指数

临界氧指数反应了酚醛泡沫体的燃烧性能,临界氧指数越大,越不易燃烧;反之,则易于燃烧.

从图 10 可以发现,随着聚酰亚胺的含量不断增加,酚醛泡沫体的氧指数不断增大,这主要是由于聚酰亚胺具有良好的阻燃性能,其含量不断增加能进一步使酚醛的燃烧性能得到提高.当聚酰亚胺含量达到 10% 时,酚醛泡沫体氧指数达到 57.7%,燃烧性能已达 V-0 级,离火自息,且无燃烧滴落物,完全符合船用标准^[30].而未经改性的酚醛泡沫体氧指数只有 31.7%,只有 V-1 级.在加入 10% 聚酰亚胺基础上另加入不同含量聚乙二醇时,氧指数随着聚乙二醇含量增加而不断减小,这是由于聚乙二醇本身易燃,其加入会导致酚醛的燃烧性能降低.

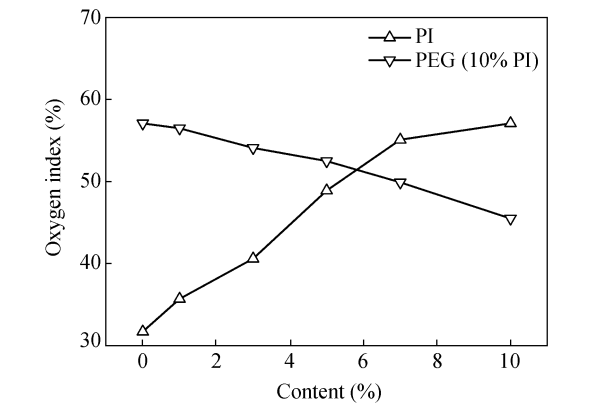


Fig. 10 Influences of polyimide/polyethylene glycol contents on oxygen index of phenolic foams

2.3.6 导热系数

通过研究发现,经改性后的酚醛泡沫导热系数达到 $0.035\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,明显低于市场同类产品.为了横向比较不同添加剂含量的酚醛复合材料导热系数之间的差异,分别将测得的导热系数数值除以各自的表观密度,得到了导热系数相对值.图 11 可以发现,随着聚酰亚胺的含量不断增加,酚醛泡沫体的导热系数不断降低,主要原因可能是由于聚酰亚胺本身具有良好的隔热保温性能,其含量不断增加会促使酚醛复合材料的导热系数降低.而在加入 10% 聚酰亚胺基础上再加入不同含量聚乙二醇时,导热系数随着聚乙二醇含量增加而升高,这可能是由于聚乙二醇本身具有良好的导热性,其加入导致了酚醛复合材料导热系数的升高^[31,32].

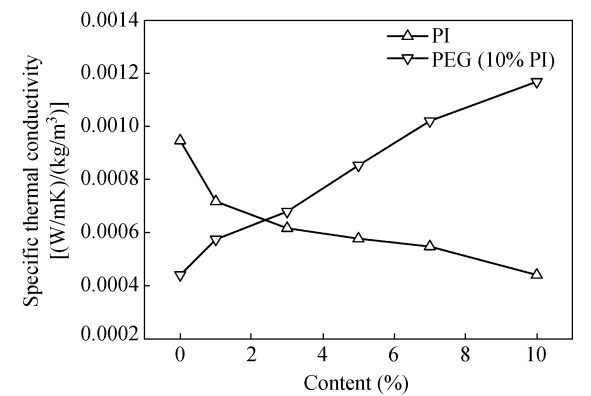


Fig. 11 Influences of polyimide/polyethylene glycol contents on specific thermal conductivity of phenolic foams

3 结论

通过上述分析,可得以下结论:(1)经适量聚酰亚胺改性后的酚醛泡沫,由于聚酰亚胺与酚醛之间形成了互穿网络结构,分子间具有较强的氢键等作用力,使得体系粘度进一步增大,泡孔结构更加致密,因此泡沫体的表观密度、压缩强度增大,吸水率、粉化程度降低,韧性、热稳定性也有所提高.聚酰亚胺本身 also 具有良好的隔热、阻燃性能,使得经聚酰亚胺改性后的酚醛导热系数降低,燃烧性能达 V-0 级,基本符合船用标准.

(2)在聚酰亚胺含量固定的基础上,适当的加入聚乙二醇,其分子链段上大量的氧原子有助于酚醛与聚酰亚胺活性分子形成氢键和其它化学力,再加上聚乙二醇链段的柔性可以部分改善酚醛的刚性缺陷,增加复合体系的流动性,从而有效地改善了其脆性大的缺点,使表观密度也有所降低.但聚乙二醇本身具有良好的吸水性、导热性且易燃,这导致了聚乙二醇改性后的酚醛吸水率、隔热性能、燃烧性能和热稳定性有所降低.

(3)经过不断的探索,确定了酚醛复合体系最佳的发泡温度、发泡时间和固化剂用量等发泡成型条件.并得出当聚酰亚胺和聚乙二醇的加入量均为 3%~5% 时,酚醛泡沫复合材料的总体性能达到最佳,不仅有效改善了传统酚醛脆性大、强度低、易粉化等的技术缺陷,耐热性、隔热性、吸水性、燃烧性等技术指标也有所提高,基本符合船用标准.

REFERENCES

- 1 Yu Zisen(虞子森). Shanghai Shipbuilding(上海造船), 2005, 1: 49 ~ 53
- 2 Li Xiaofeng(李晓峰), Liu Jiande(刘建德), Shen Jiexin(沈洁昕), Yin Yansheng(尹衍升), Dong Lihua(董丽华), Shen Shishan(沈石山). Chinese patent, 201120056758. 2011-09-21
- 3 Deng Qiang(邓强), Xu Jingfang(徐敬芳), Gu Xuefan(顾雪凡). Chemical Research and Application(化学研究与运用), 2011, 23(10): 1325 ~ 1327
- 4 Hui Ruihua(回瑞华), Hou Dongyan(侯冬岩), Guan Chongxin(关崇新). Analysis Laboratory(分析实验室), 2002, 21(3): 55 ~ 57
- 5 Yin Jinjie(殷锦捷), Dai Yinghua(戴英华). Shanghai Plastics(上海塑料), 2010, (2): 37 ~ 40
- 6 Gan Lihua(甘礼华), Liu Mingxian(刘明贤), Wang Xi(王曦), Tian Ci(田辞). Journal of Tongji University(同济大学学报), 2008, 36(11): 1552 ~ 1555
- 7 Shang Yuxiang(商玉香), Fang Gongbin(房公彬). Polyurethane Industry(聚氨酯工业), 2004, 19(3): 34 ~ 37
- 8 Zhou Yun(周云), Tong Rui(佟锐), Li Xiaofeng(李晓峰), Shen Shishan(沈石山). Fire Science and Technology(消防科学与技术), 2009, 28(10): 774 ~ 776
- 9 Wu G L, Liu J G, Li Z B, Ge Z Y, Fan L. Polym Sci, 2005, 23(1): 55 ~ 61
- 10 Zhao Peng(赵鹏), Wang Juan(王娟), Zhao Ton(赵彤), Zhao Jingbo(赵京波). China Plastics Industry(塑料工业), 2011, 39(5): 86 ~ 90
- 11 Lu Guifang(鹿贵芳), Yang Xiuchun(杨秀春), Li Peijin(李佩瑾), Ding Yanbin(丁彦滨). Chemistry and Adhesion(化学与黏合), 2005, 27(4): 233 ~ 236
- 12 Ouyang Kun(欧阳昆), Wu Youqing(吴幼青), Wu Shiyong(吴诗勇). Guangxi Journal of Light Industry(广西轻工业), 2009, 3(124): 32 ~ 34
- 13 Yang T P, Kwei T K, Pearce E M. J Appl Polym Sci, 1990, 41: 1327 ~ 1332
- 14 Jeng R J, Chan L, Lee R H, Hsiue G H, Chang H L. J Macromolecular Sci, 2001, 38(12): 1259 ~ 1274
- 15 Jin Baohong(金保宏), Wang Bochen(王伯臣), Chen Ping(陈平), Xu Xinmeng(徐信孟). Fiber Reinforced Plastics/Composites(玻璃钢/复合材料), 2011, (1): 36 ~ 39
- 16 Zhu Chunyu(朱春宇), Mu Qing(穆青). Thermosetting Resin(热固性树脂), 2006, 21(6): 49 ~ 50
- 17 Li X F, Lau K T, Yin Y S, An Y, Shen S S, Zhang F H, Zhou Y, Zhang Y J. Adv Mater Res, 2012, 410: 341 ~ 344
- 18 Wang Xiaohua(汪小华), Liu Runshan(刘润山), Li Li(李立), Fan Heping(范和平). Thermosetting Resin(热固性树脂), 2004, 19(2): 34 ~ 39
- 19 Barry P P, Zhou Y F, Gupta A, David L T, Khin Z A, Ling L, Robert W H. J Appl Polym Sci, 2003, 41(5): 1327 ~ 1332
- 20 Wu Lin(伍林), Ouyang Zhaohui(欧阳兆辉), Cao Shuchao(曹淑超), Yi Delian(易德莲), Qin Xiaorong(秦晓蓉). China Adhesives(中国胶粘剂), 2005, 14(6): 45 ~ 49
- 21 Liu Chunling(刘春玲), Guo Quanguai(郭全贵), Shi Jingli(史景利), Liu Lang(刘朗). Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 2005, 19(1): 28 ~ 34
- 22 Zhao Limei(赵丽梅), Xia Hua(夏华), Gong Rongzhou(龚荣洲). Journal of Functional Materials(功能材料), 2007, 38(3): 404 ~ 407
- 23 Li Xiaoyan(李小燕), Li Zhongjin(李仲谨), Guo Yan(郭炎), Li Cunben(李存本). New Chemical Materials(化工新型材料), 2005, 33(7): 61 ~ 63
- 24 Qiu Jun(邱军), Wang Guojian(王国建), Feng Yuebing(冯悦兵). Journal of Tongji University(Natural Science)(同济大学学报(自然科学版)), 2007, 35(3): 381 ~ 384
- 25 Chen Shufan(陈殊帆), Li Langchen(李朗晨), Hong Haixia(洪海霞). New Chemical Materials(化工新型材料), 2009, 37(6): 104 ~ 109
- 26 Chen Wenxi(程文喜), Miao Wei(苗蔚), Xi Xiujuan(席秀娟), Jiang Jinzhao(蒋进召). Adhesion in China(粘接), 2008, 29(10): 25 ~ 27
- 27 Zhao Ming(赵明), Li Jinhui(李金惠), Wen Xuefeng(温雪峰). Mining and Metallurgy(矿冶), 2006, 15(4): 78 ~ 83
- 28 Dun Hongzhi(囤宏志), Jiang Zhiguo(姜志国), Wang Haiqiao(王海侨), Li Xiaoyu(李效玉). New Chemical Materials(化工新型材料), 2009, 37(3): 100 ~ 102
- 29 Cheng Jue(程珏), Liang Mingli(梁明莉), Jin Guantai(金关泰). China Plastics Industry(塑料工业), 2004, 32(1): 7 ~ 9
- 30 Lu Guozhong(路国忠), Wang Tao(王涛). Advanced Materials Industry(新材料产业), 2011, 10: 16 ~ 21
- 31 Chu Huijuan(楚慧娟), Zhu Baoku(朱宝库), Xu Youyi(徐又一). Guangdong Chemical Industry(广东化工), 2007, 12(34): 14 ~ 17
- 32 Yao Yuewen(姚月雯), Gao Xin(高鑫), Wang Xiaodong(王晓东), Huang Pei(黄培). China Plastics(中国塑料), 2009, 23(11): 44 ~ 47

POLYIMIDE MODIFIED PHENOLIC FOAM

Ying-jie Zhang, Xiao-feng Li, Yan An, Fu-hua Zhang, Yu-liang Zhang
Tao Liu, Li-hua Dong, Yan-sheng Yin

(Institute of Marine Materials Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306)

Abstract To overcome the shortcomings of pure phenolic resin, such as high brittleness and easy pulverization, the blending modification of phenolic resin with polyimide was introduced. Polyethylene glycol was also added into the phenolic/polyimide composite to investigate its influence on the composite properties. The composites were characterized by FTIR, TG and HRTEM. The peak of C—O stretching vibration (1008 cm^{-1}) becomes weaker in phenolic/polyimide composite than that in neat phenolic resin which means that hydrogen bonds form between PI and PF polymer molecules. From the HRTEM morphologies, the formation of interpenetrating networks in phenolic resin composite could be observed. The modified phenolic resin by polyimide shows obvious improvement in thermal stability, compression strength and thermal insulation properties. The chalking rate and water absorption are also reduced. However, the brittleness of the phenolic/polyimide composite still remains high. The addition of polyethylene glycol into the phenolic/polyimide composite can well resolved this problem. The brittleness of the phenolic/polyimide composite system got better while the other properties such as the compression strength, thermal stability and thermal insulation became worse. From the study we could draw a conclusion that the optimum addition quantities of polyimide and polyethylene glycol are 3% to 5% for the improvement of the overall performance of phenolic foam plastic which makes such material meet the criterion for ship standard.

Keywords Polyimide, Polyethylene glycol, Phenolic foam plastic, Blending modification, Compositing process