

# 聚氨酯/酚醛树脂双组份体系泡沫体的制备

许 亮 文振广 程 珏\*

(北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 采用聚氨酯预聚物(PU)与新型酚醛树脂反应制备了聚氨酯/酚醛泡沫。采用红外光谱对聚氨酯预聚物和酚醛树脂之间的反应程度进行了表征,研究了聚氨酯预聚物与酚醛树脂比例、—NCO 含量和二聚体含量对泡沫体制备以及泡沫体性能的影响。结果表明:—NCO 基团与酚醛树脂的质量比为 40/100 时,泡沫体的体积稳定性好,收缩率低;泡沫制备过程中的泛白时间、起泡时间和不粘时间随二聚体含量的增加而延长;泡沫的密度随二聚体含量的增大而增大,而泡沫体积稳定性和吸水率随二聚体含量的增加有下降的趋势;弯曲应力/应变曲线表明,新型聚氨酯/酚醛泡沫的韧性要远远好于纯酚醛泡沫。

**关键词:** 聚氨酯预聚物; 酚醛树脂; 泡沫体

**中图分类号:** TQ323. 1

## 引 言

酚醛泡沫塑料是新兴的节能保温材料之一,除了具有泡沫密度低、导热系数低和保温效果好、使用温度高、尺寸稳定性好、成本低等优点外,尤其在难燃、自熄、低烟雾、耐火焰贯穿等阻燃性方面具有优异的特性,是其他泡沫品种所不能比拟的。因此,近几年酚醛泡沫的研究与开发吸引了国内外研究者和企业的重视<sup>[1-3]</sup>。但酚醛泡沫塑料也具有明显缺点,如脆性大、易粉化,使其应用受到限制<sup>[4]</sup>。近年来,人们就这一问题进行了大量的改性研究。

主要改性方法包括两种:一种是物理增韧,Shen 等<sup>[5]</sup>采用外加纤维改性,提高了酚醛泡沫的剥离强度,酚醛泡沫的脆性得到改善。另一种是化学法增韧,乔冬平等<sup>[6]</sup>采用环氧树脂改性酚醛泡沫,制备的酚醛泡沫板,其挠度由未增韧前的 8.2 mm 提高到 30 mm 以上,泡沫的韧性得到提高,但环氧树脂黏度过大,发泡工艺操作困难;葛东彪等<sup>[7]</sup>用聚醚改性酚醛泡沫,泡沫的压缩强度有所提高,在数据上没有具体说明泡沫的韧性改善情况;聚氨酯改性酚醛泡沫等。其中聚氨酯改性酚醛泡沫被认为是最有效的

方法,钱瑞莉等<sup>[8]</sup>采用不同结构的酚合成了多种酚醛树脂,并与异氰酸酯和聚醚多元醇共混,采用对甲苯磺酸水溶液作为固化剂制备泡沫体;周春华等<sup>[9]</sup>用聚氨酯改性酚醛泡沫,当预聚体的质量分数为 8% 时,冲击强度和压缩强度分别提高了 50% 和 96.5%。但在他们的研究中,聚氨酯预聚物作为一种成分添加到树脂中,仍然采用大量的酸做为固化剂,这样酸会消耗聚氨酯中的一NCO,即影响聚氨酯预聚物在体系中的增韧作用,同时也影响酸对酚醛树脂的固化作用。本研究组也曾采用丁腈胶和聚氨酯预聚物增韧改性酚醛泡沫<sup>[10]</sup>,结果表明丁腈橡胶改性酚醛泡沫的结构更致密、不易粉化,但由于容增大较多,故韧性改善不明显;聚氨酯预聚物改性酚醛树脂,当预聚物的质量分数为 3% 时,改性泡沫的粉化程度仅为未改性的 40%,且使泡沫具有一定的弹性,回弹率大于 60%;当继续增加预聚物用量时,树脂体系黏度过大,影响发泡。

本文采用—NCO 封端的聚氨酯预聚物体系作为固化剂,与酚醛树脂反应制备新型聚氨酯/酚醛(PU/PF)泡沫。为了解决聚氨酯与酚醛树脂的相容性,本研究中合成了新型的酚醛树脂,实验结果表明合成的酚醛树脂与聚氨酯预聚物有良好的相容性,并得到了不粉化、韧性高的新型 PU/PF 泡沫。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

苯酚,AR,燕山石化;甲醛,CP,北京旭东化工

收稿日期: 2009-11-30

基金项目: 国家“863”计划(2007AA03Z559)

第一作者: 男,1984 年生,硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: chengjue@mail.buct.edu.cn

厂;甲酸,AR,北京世纪红星化工有限责任公司;聚氨酯预聚物 PU1 和 PU2,—NCO 质量分数分别为 8% 和 19.2%,烟台万华;二苯甲烷二异氰酸酯(MDI),烟台万华;体型酚醛树脂,实验室自制<sup>[11]</sup>,黏度为 3.0~3.5 Pa·s(25℃),平均聚合度为 2~3。

## 1.2 PU/PF 泡沫的制备

称取一定量的自制新型酚醛树脂,加入发泡剂、泡沫稳定剂和催化剂,混合均匀,按比例加入聚氨酯预聚物,迅速搅拌,混合均匀后倒入模具,常温发泡至体积不再增加,并继续保持一段时间。

## 1.3 分析与测试

FT-IR 光谱分析 采用美国 Nexus 公司 FT-IR 670 型傅立叶变换红外光谱仪,扫描波数范围为 4000~400 cm<sup>-1</sup>。

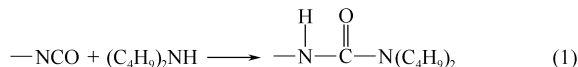
泡沫吸水率 按照 GB 8810—88 测试。

泡沫密度 按照 GB/T 6343—1995 测试。

泡沫稳定性 按照 GB 8811—88 测试。

弯曲性能 按照 GB 8812—88 测试。

聚氨酯预聚物中—NCO 基团含量分析采用二氧六环一二丁胺溶液法,实验原理见反应式(1)。



异氰酸根的质量分数按下式计算:

$$w(\text{NCO}) = (V_0 - V) \cdot c \times 0.0402 / m$$

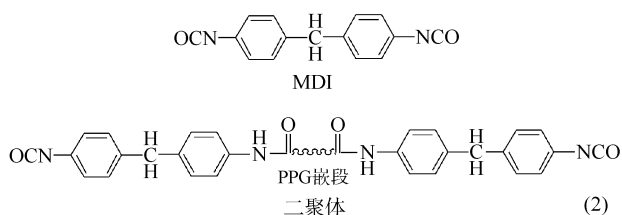
式中: $V_0$  为空白滴定时盐酸标准液的用量,mL; $V$  为试样滴定时盐酸标准液的用量,mL; $c$  为盐酸标准液的浓度,mol/L;0.0402 为与 1.00 mL 盐酸标准溶液  $c(\text{HCl}) = 1.000 \text{ mol/L}$  相当的以 g 表示的异氰酸根的质量; $m$  为试样的质量,g。

泛白时间、起泡时间、结束时间、不粘时间的测定 将酚醛树脂、起泡剂和硅油的混合物与聚氨酯预聚体混合,并同时开始计时,当混合体系颜色变白时,记录为泛白时间;混合体系的体积开始膨胀时,记录起泡时间;用手轻轻按压泡沫体,当不再有粘稠物粘在手上时,记录不粘时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚氨酯预聚物体系组成及结构

聚氨酯预聚物体系是由分子量 1000 的聚醚氧化丙烯二醇(PPG)和 MDI 按一定比例反应制备而成的。其中,MDI 是大量过量的。所以,生成物体系是—NCO 基团封端的二聚体和 MDI 的混合物,结构如反应式(2)所示。



反应式(2)中,聚氨酯预聚物体系中 MDI 和二聚体的比例对泡沫体的制备和性能有很大的影响。如果 MDI 含量高,单位质量的预聚物体系中—NCO 基团含量高,固化反应速度快,同时二聚体含量少,增韧效果差。

PU1 和 PU2 是 2 种聚氨酯预聚物,—NCO 基团质量分数分别为 8% 和 19.2%。假设体系中只有 MDI 和二聚体组成,则计算 PU1 和 PU2 体系中 MDI 和二聚体的质量比分别为 36/64 和 85/15。将 PU1 和 PU2 按照不同比例混合,可以调节体系—NCO 基团含量和二聚体含量,从而达到调节固化反应速率和泡沫韧性的目的,数据见表 1。

表 1 聚氨酯预聚物的组成与结构的关系

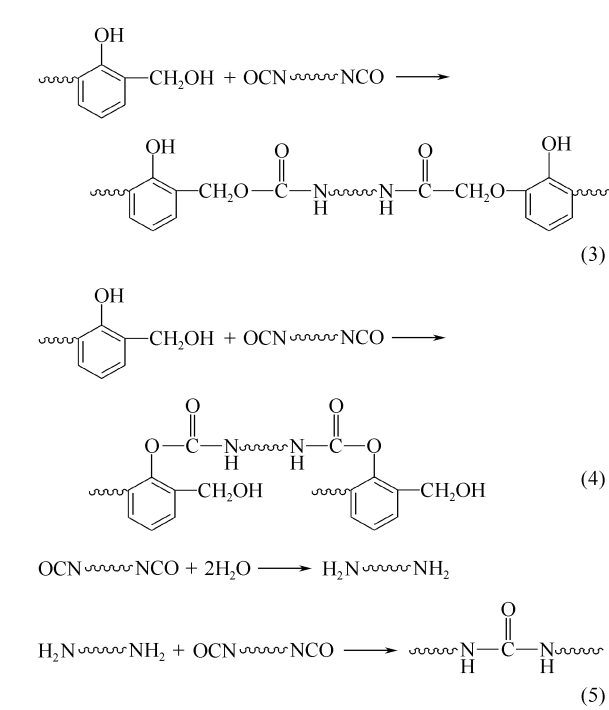
Table 1 The relationship between the composition and structure of the polyurethane prepolymer

组份	$w(\text{MDI})/\%$	$w(\text{预聚物})/\%$	$w(\text{—NCO})/\%$	黏度/ Pa·s(25℃)	
MDI	100	0	31.00	—	
PU1	36	64	8.00	4.4	
PU2	85	15	19.20	1.0	
PU1/PU2	2.0	52.36	47.64	11.73	0.3
	1.5	55.62	44.37	12.48	3.1
	1.2	58.29	41.70	13.09	2.9
	1.0	60.52	39.47	13.60	2.7
	0.8	63.24	36.75	14.22	2.5
	0.5	68.68	31.32	15.47	2.3

### 2.2 聚氨酯预聚物与酚醛树脂质量比对泡沫体的影响

聚氨酯预聚物与酚醛树脂体系的反应是复杂的,主要反应见反应式(3)~(5)。

其中,反应式(3)是预聚物中—NCO 基团与酚醛树脂中羟甲基的反应,这个反应是形成聚氨酯/酚醛交联网络的主反应,所以,—NCO 基团和羟甲基的物质的量比应该保持 1:1 为好;反应式(4)是酚醛树脂中的酚羟基与—NCO 基团的反应,在以前的研究中证明,常温下这个反应的反应速度很慢,对预聚



物与酚醛树脂固化反应形成交联网络贡献很小;反应式(5)是—NCO 基团与酚醛树脂中少量水的反应,在没有催化剂存在的情况下,这个反应的速度也远远慢于反应式(3),但是反应式(5)在实际的反应过程中是存在的。所以,—NCO 基团的用量要多于羟甲基。—NCO 基团与酚醛树脂质量比是影响形成泡沫体稳定性的决定因素,如果二者比例不当,则容易造成泡沫体的收缩、甚至塌泡。实验中,固定酚醛树脂的量为 100 g,用—NCO 基团的用量来代替聚氨酯预聚物的用量,考察聚氨酯预聚物与酚醛树脂质量比对泡沫体成型和稳定性的影响,实验结果见表 2。

表 2 —NCO 与酚醛树脂比例对泡沫体的影响

Table 2 Effect of the ratio of —NCO group to PF resin on foaming

<i>m</i> (—NCO)*/g	起泡时间/s	不黏时间/s	泡沫稳定性
25	91	20	收缩严重
30	80	93	收缩
35	60	81	收缩
40	45	69	稳定

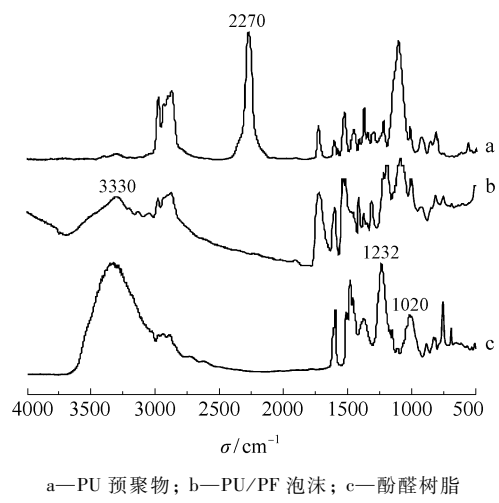
\* 所用预聚物为 PU2,加入量是相对 100 g 酚醛树脂

从表 2 可以看出,随着—NCO 用量的增加,泡沫的起泡时间和不黏时间不断地缩短,泡沫体的稳定性不断增加。当—NCO 基团与酚醛树脂的质量比为 40/100 时,泡沫体不再收缩,说明此时—NCO

基团用量与酚醛树脂中羟甲基含量相对匹配。以下实验均采用该比例。

2.3 红外分析 PU/PF 泡沫体的反应程度

采用—NCO 基团与酚醛树脂的质量比为 40/100 制备泡沫,对其原料和制备的泡沫体进行红外分析,研究原料中特征官能团的反应程度,结果见图 1。从图 1 可以看出,PU 预聚体中 2270 cm<sup>-1</sup>处为聚氨酯预聚物中—NCO 基团特征峰,在 PU/PF 泡沫体的试样中已经完全消失,说明—NCO 基团完全参加反应;酚醛树脂的红外谱图中的 1020 cm<sup>-1</sup>为羟甲基的伸缩振动峰,在 PU/PF 泡沫体中基本消失,说明羟甲基参加了反应。反应后,PU/PF 泡沫体在 3300 cm<sup>-1</sup>处保留了部分吸收峰,这是酚羟基和反应生成的一NH 键的特征峰。实验结果表明,—NCO 基团与酚醛树脂中羟甲基的反应是完全的。



a—PU 预聚物; b—PU/PF 泡沫; c—酚醛树脂

图 1 PU/PF 泡沫体及其原料的红外谱图

Fig.1 FT-IR spectra of PU/PF foam and the raw materials

2.4 二聚体含量对泡沫体制备的影响

PU1 和 PU2 预聚体按照不同比例混合,改变预聚物中二聚体的含量,通过适当增加预聚物用量的方法来保证—NCO 基团用量与酚醛树脂的质量比为 40/100。研究预聚物中二聚体含量对泡沫制备的影响,结果见表 3。从表 3 中可以看出,泛白时间、起泡时间和不黏时间随二聚体含量的增加而延长,这是因为随着二聚体含量增加,在相同体积内—NCO 的含量减少,另外,二聚体的分子链对末端—NCO 基团的位阻效应也要大于单体,所以导致反应速率变慢;泡沫体积稳定性随二聚体含量的减少而升高,这是因为二聚体与酚醛树脂反应形成的交联点密度低于单体 MDI,而且链段是柔顺性的,过度增加二聚体含量不利于泡沫体的尺寸稳定性。当预聚

物中二聚体质量分数小于 31% 时, 体积稳定性很好, 表观不收缩。

表 3 聚氨酯预聚物中二聚体含量对泡沫体制备的影响

Table 3 Effect of the content of dimer on the preparation of foam

$w(\text{二聚体})/\%$	泛白 时间/s	起泡 时间/s	不黏 时间/s	泡沫体积 收缩率/%
47.64	50	65	92	42.89
44.37	45	52	87	32.46
41.70	42	48	80	37.56
39.47	40	45	69	21.16
36.75	40	45	70	10.12
31.32	35	38	60	<1

## 2.5 二聚体含量对 PU/PF 泡沫体性能的影响

### 2.5.1 泡沫体密度

图 2 为二聚体含量对泡沫体密度的影响。从图 2 可以发现, 泡沫的密度随二聚体含量的增大而增大。这是因为随着二聚体含量的增加, 体系粘度增大, 在泡沫形成过程中, 泡孔壁的张力相对较高, 使泡沫内气体膨胀受到限制, 另外, 二聚体含量多, —NCO 基团浓度相对低, 与水反应产生气体的速度变慢, 两种因素均导致泡沫体积的减小和泡沫密度的增加。

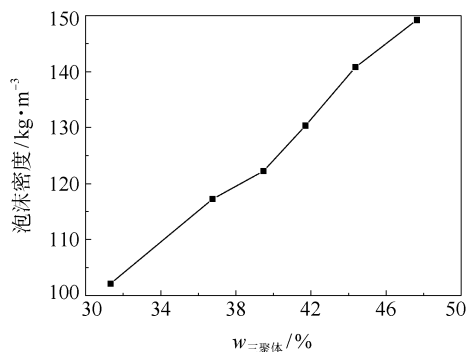


图 2 泡沫的密度随二聚体含量的变化

Fig. 2 The dependence of the density of PU/PF foam on the content of PU dimer

### 2.5.2 吸水率

图 3 为二聚体含量对泡沫吸水率的影响。从图 3 中可以看出, 泡沫的吸水率随二聚体含量的增加而减少, 这是因为二聚体含量的变化影响了泡沫的密度, 密度越大, 泡孔越细密, 吸水率越小。

### 2.6 纯酚醛泡沫和 PU/PF 泡沫韧性的比较

图 4 为纯酚醛泡沫和 PU/PF 泡沫体弯曲强度和韧性的比较。从图 4 可以看出, 纯酚醛泡沫在没

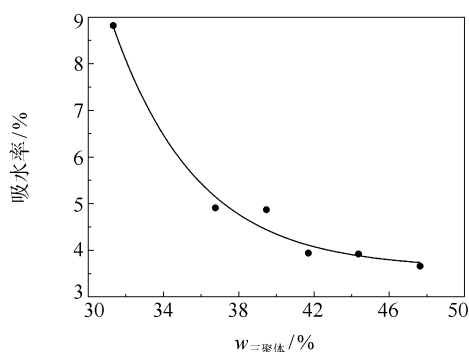
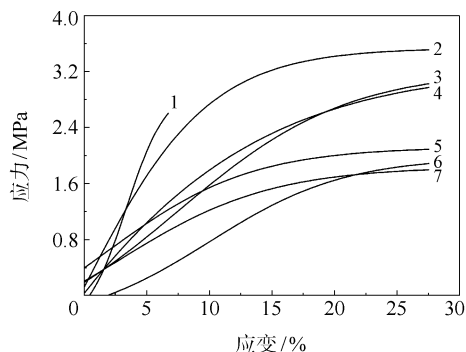


图 3 泡沫吸水率随二聚体含量的变化

Fig. 3 Water absorption of foam for various contents of dimer

有达到屈服点就断裂了(应变为 6% ~ 7%), 说明纯酚醛泡沫的脆性比较大。而 PU/PF 泡沫在所受应力大于屈服点之后依然没有断裂, 直到应变大于 25% 停止测试时, 泡沫体也没有断裂, 说明 PU/PF 泡沫韧性较纯酚醛泡沫得到了很大的改善。



1—纯酚醛泡沫; 2~7 为 PU/PF 泡沫(二聚体质量分数分别为: 2—47.64%; 3—44.37%; 4—41.7%; 5—39.47%; 6—36.75%; 7—31.32%)

图 4 泡沫的弯曲应力-应变曲线

Fig. 4 Plots of bendings stress and strain

## 3 结论

(1) 随着—NCO 用量的增加, 泡沫的起泡时间和不黏时间不断地减小, 泡沫的稳定性不断增加。当—NCO 基团与酚醛树脂的质量比为 40/100 时, —NCO 基团用量与酚醛树脂中羟甲基含量相对匹配。

(2) 泛白时间、起泡时间和结束时间随二聚体含量的增加而延长, 泡沫体积稳定性随二聚体含量的减少而升高, 当预聚物中二聚体含量小于 31% 时, 体积稳定性好, 无收缩现象。

(3) 新型 PU/PF 泡沫的弯曲应变远远高于纯酚

醛泡沫, 韧性远好于纯酚醛泡沫。

### 参考文献:

- [1] 唐路林, 李乃宁. 酚醛泡沫塑料的新进展[J]. 热固性树脂, 2007, 22(3): 30-33.  
Tang L L, Li N N. New advance of phenolic foam plasties [J]. Thermosetting Resin, 2007, 22(3): 30-33. (in Chinese)
- [2] Li W L, Lin Q, Yan M F, et al. Reducing the contents of free phenol and formaldehyde in phenolic foam [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90: 2333-2336.
- [3] 欧阳昆, 吴幼青. 酚醛泡沫的制备和改性研究[J]. 广西轻工业, 2009(3): 32-34.  
Ouyang K, Wu Y Q. The preparation and modification of phenolic foam [J]. Guangxi Journal of Light Industry, 2009(3): 32-34. (in Chinese)
- [4] 毛津淑, 常津, 陈贻瑞, 等. 酚醛泡沫综述[J]. 化学工业与工程, 1998, 15(3): 38-43.  
Mao J S, Chang J, Chen Y R, et al. Review of phenolic foam [J]. Chemical Industry and Engineering, 1998, 15(3): 38-43. (in Chinese)
- [5] Shen H B, Lavoie A J, Nutt S R. Enhanced peel resistance of fiber reinforced phenolic foams [J]. Composite; Part A: Applied Science and Manufacturing, 2003, 34: 941-948.
- [6] 乔冬平, 李为民, 王淑萍, 等. 柔性环氧树脂增韧酚醛泡沫塑料的研究[J]. 河南化工, 2006, 23: 22-23.  
Qiao D P, Li W M, Wang S P, et al. Study on phenolic foam plastic toughening modification with flexible epoxy resin [J]. Henan Chemical Industry, 2006, 23: 22-23. (in Chinese)
- [7] 葛东彪, 王书忠, 胡福增. 聚醚增韧酚醛树脂及其泡沫的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2003(6): 22-27.  
Ge D B, Wang S Z, Hu F Z. Study of phenolic resin and foam modified by PEG and active polyethers [J]. Glass Reinforced Plastic/Composites, 2003(6): 22-27. (in Chinese)
- [8] 钱瑞莉, 陈凤福. 聚氨酯改性酚醛泡沫塑料[J]. 辽宁化工, 1994(6): 18-20.  
Qian R L, Chen F F. Phenolic foam modification with Polyurethane [J]. Liao Ning Chemical Industry, 1994(6): 18-20. (in Chinese)
- [9] 周春华, 刘威, 解竹柏, 等. 酚醛树脂泡沫塑料增韧改性的研究[J]. 济南大学学报, 2004, 18(3): 243-245.  
Zhou C H, Liu W, Xie Z B, et al. Modification of phenolic foam with PU preformed polymer [J]. Journal of Jinan University, 2004, 18(3): 243-245. (in Chinese)
- [10] 程珏, 梁明莉, 金光泰. 聚氨酯预聚物改性酚醛泡沫塑料脆性的研究[J]. 塑料工业, 2004, 32(1): 7-9.  
Cheng J, Liang M L, Jin G T. Study of brittleness of phenolic foam modified by urethane oligomer [J]. China Plastics Industry, 2004, 32(1): 7-9. (in Chinese)
- [11] 肖翠微, 程珏. 可发泡性酚醛树脂的合成研究[J]. 热固性树脂, 2003, 18(5): 1-4.  
Xiao C W, Cheng J. Study on the synthesis of foamable phenolic resin [J]. Thermosetting resin, 2003, 18(5): 1-4. (in Chinese)

## Preparation of a polyurethane/phenolic foam from a polyurethane prepolymer

XU Liang WEN ZhenGuang CHENG Jue

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A novel polyurethane/phenolic foam has been prepared by using a polyurethane prepolymer (PU) and a phenolic resin (PF) as the precursors. FT-IR spectroscopy showed that the reaction of PF and PU reached completion. The effect of the ratio of PU to PF, and the amount of the dimer of PU prepolymer present in the mixture on the preparation and properties of the PU/PF foam were studied. The experimental results showed that the foam has good size stability and low shrinkage rate when the mass ratio of —NCO groups to PF resin is 40/100. The content of dimer in the system had a significant influence on the foaming process and foam properties. With increasing content of dimer, the foaming process was characterized by a decrease in cream time, bubble time and tack-free time, and an increase in the density of the resultant foam. The water absorption, volume stability and toughness of the PU/PF foam also showed monotonic changes. In particular, the toughness of the new polyurethane/phenolic foam was much better than that of a pure phenolic foam, as shown by a comparison of the plots of bending stress and strain.

**Key words:** polyurethane prepolymer; phenolic resin; foam

<http://www.journal.buct.edu.cn>