

酚醛树脂空心微球的研究及应用进展*

刘喜宗¹, 李贺军¹, 马托梅², 穆承广², 王 斌¹

(1 西北工业大学超高温结构复合材料国家重点实验室, 碳/碳复合材料工程技术研究中心, 西安 710072;

2 西北工业大学应用化学系, 西安 710072)

摘要 从酚醛微球制备的角度总结了近年来国内外制备酚醛树脂闭孔中空微球的各种方法, 包括喷雾干燥法、发泡法、悬浮聚合法以及微胶囊法等, 并简要介绍了酚醛树脂微球的性能及应用研究, 结合目前的研究与应用现状、差距和问题对该领域的发展趋势进行了展望。

关键词 酚醛树脂 中空微球 制备方法 应用

Research and Application of Hollow Phenolic Microspheres

LIU Xizong¹, LI Hejun¹, MA Tuomei², MU Chengguang², WANG Bin¹

(1 C/C Composites Technology Research Center, National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials,

Northwestern Polytechnical University, Xi an 710072; 2 Department of Chemical Engineering,

Northwestern Polytechnical University, Xi an 710072)

Abstract Phenolic hollow microspheres have a set of outstanding characteristics such as low density, low thermal conductivity, good heat resistance, thermal abrasion, and high yield of carbon conversion. The recent development of fabrication methods of phenolic hollow microspheres is reviewed, including spray drying, foaming method, suspending polymerization and insitu polymerization, and the performance and application research are reported in summary. The research tendency of these compounds is prospected.

Key words phenolic resin, hollow microspheres, preparation methods, application

0 前言

酚醛树脂中空微球^[1,2]是一种内核为空气或其它气体、外层为酚醛树脂的具有特殊中空结构的化工新材料。中空酚醛微球具有密度小、热导率低、热稳定性优异、导温和导热系数低且能吸收电磁波等特点, 是国内外材料领域开发的重点。中空酚醛微球常用作复合材料填料, 在减轻产品质量的同时提高复合材料的力学性能和热性能^[3-7]。由于酚醛树脂仍然含有羟基等活性基团, 酚醛微球与环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯等基体树脂结合时具有良好的相容性, 它们之间能够形成稳定的化学键, 从而提高整体材料的物理性能, 在建材、化工方面作轻质粘合剂的添加剂。酚醛树脂微球具有良好的烧蚀性能, 其热解后残碳率高, 一般高于 60%。将酚醛微球用树脂粘接后涂覆在航天器材表面用作烧蚀层, 可以有效隔绝航天器与大气层剧烈摩擦后产生的巨大热量, 保护航天器内部构件的正常工作。酚醛微球吸收大量的热量后裂解, 从而阻止热量进入航天器内部。同时树脂热降解后形成的碳是一种聚并苯结构的物质, 它能把填料牢固地粘接在一起, 抵抗热流的冲刷。酚醛树脂闭孔微球的另外一种用途是作为碳泡沫增强相的前驱体^[8,9], 酚醛微球与适当的树脂基体粘接, 然后在惰性气氛保护下高温碳化, 可以制备性能优

异的碳泡沫, 所得碳泡沫耐烧蚀性能好, 导热系数低, 用于高速航空器热防护系统时具有优异的热防护功能。

本文总结了国内外近年来发展的制备酚醛树脂闭孔中空微球的各种方法, 并简要报道了酚醛树脂微球的性能及应用研究。目前, 空心微球的制备方法主要有喷雾干燥法、发泡法、悬浮聚合法以及微胶囊法等。

1 酚醛微球的制备

中空酚醛微球的制备方法主要有喷雾干燥法、发泡法、悬浮聚合法、微胶囊法等, 下面具体介绍各种制备方法的工艺流程。

1.1 喷雾干燥法

喷雾干燥法是一种常用的合成中空微球的方法^[10,11], 将溶液或溶胶雾化成小液滴后, 加热使发泡剂分解膨胀, 同时树脂固化得到空心微球。Franklin V 等最先使用喷雾干燥法制备酚醛树脂空心微球, 现在, 喷雾干燥法已经发展为制备酚醛树脂闭孔空心微球最常用的一种方法。将甲阶酚醛树脂用溶剂溶解, 然后与发泡剂混合并搅拌均匀, 混合物在适当的温度下通过喷雾干燥器喷射出去, 在热气流作用下短时间内发生物理和化学变化, 形成细小液态空心微粒。发泡剂受热分解, 树脂包覆到发泡剂表面。由于发泡剂的作

* 国家自然科学基金(90716024); 西北工业大学研究生创新基金(08012)

刘喜宗:男, 1983 年生, 硕士 李贺军: 通讯作者, 教授, 从事碳泡沫的制备及性能研究

用,使得空心微球能够抵抗大气压力,避免收缩和坍塌破裂。随着溶剂的挥发,表层树脂的黏度增加,同时树脂发生固化反应,逐步形成一个密封固化层。随着固化反应的继续进行,最终形成酚醛树脂闭孔空心微球。采用喷雾干燥法制备的空心微球粒径一般为2~40 μm ,整体密度为0.09~0.2。根据实际需要,同样可以制备粒径为25~250 μm 的酚醛树脂空心微球^[10-14]。

Reusova L. A. 在实验中用到离子型和非离子型表面活性剂,以偶氮二异丁酸为发泡剂,在含搅拌棒和热电偶的容器中混合5份发泡剂、1份表面活性剂、5份水均匀搅拌约20min。然后加入100份液态酚醛,与混合物一起搅拌1h,再加热到80 $^{\circ}\text{C}$,并通过泵打入到蛇形热交换器中得到泡沫状结构,再加热到80 $^{\circ}\text{C}$ 进入干燥箱中倒置的喷雾器里,将微颗粒物喷射到预热的气体介质中。干燥箱入口温度设置为380~420 $^{\circ}\text{C}$,在干燥箱中固化、干燥,制备了平均密度为0.21 g/cm^3 的空心微球。

喷雾干燥法尽管制备工艺较为简单,但是由于树脂在固化前的黏度很大,极易黏附到管道内壁上,引起堵塞,严重时可能会引发事故^[2]。因此,近年来又发展了几种新的具有较好应用前景的制备酚醛树脂空心微球的方法。

1.2 发泡法

Bruneton. E 等^[9]报道了另外一种制备酚醛树脂空心微球的方法,将甲阶酚醛树脂与发泡剂等混合均匀后加热至一定温度,甲阶酚醛树脂转变为流动状态,发泡剂受热生成气体,随着气体的膨胀,生成了表层密封的中空微球,气体被包覆到微球内部。通过控制加热速率,制得了粒径在几微米到几百微米、壁厚为1~5 μm 的空心闭孔微球。但是,这种制备工艺仍然是保密的,因此文献没有给出原料的比例以及发泡剂的成分^[2,9,15]。

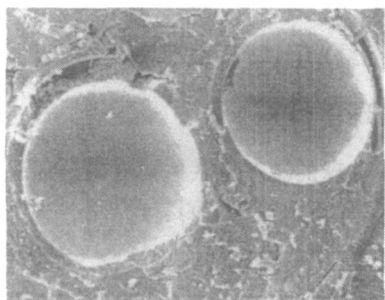


图1 采用发泡法制备的酚醛微球 SEM 照片^[2]

Fig. 1 The SEM image of microspheres^[2]

李凯等^[2,15]提出了一种在石蜡油浴中搅拌状态下制备中空酚醛微球的新方法。将2份预处理过的发泡剂H与1份表面活性剂混合,加入50份甲阶酚醛树脂以及1份稳定剂,通过超声处理形成乳液,作为较稳定的初发泡组分,将混合物缓慢滴加到内有磁搅拌转子的热石蜡油浴中,搅拌并加热至发泡剂分解,使其发泡,从而在树脂固化过程中引入发泡反应得到中空结构。同时表面活性剂使逐渐形成的微球结构稳定,树脂逐渐固化最终形成稳定微球。将制得的酚醛微球放入石油醚中超声清洗,干燥后即得产物中空微球。采用

这种方法制得的酚醛树脂微球的粒径为0.36~0.54 μm ,壁厚约为40 μm ,漂浮实验表明制备的微球具有较高的漂浮率,说明微球具有较好的空心结构。实验还研究了甲醛/苯酚单体配比、制备温度对固化速率与发泡速率的影响,结果表明以单体配比 $n(\text{甲醛})/n(\text{苯酚})=1.6$ 合成的甲阶酚醛树脂,160 $^{\circ}\text{C}$ 时能达到固化速率与发泡速率的匹配。这种微球用作建筑材料的添加剂时具有较好的隔音效果。

1.3 悬浮聚合法

悬浮聚合法是制备微球的研究热点^[16],但是采用悬浮聚合法制备酚醛树脂中空微球却由于普通的酚醛树脂无法形成稳定的乳液而无法制备。随着悬浮聚合理论的完善以及制备工艺的进步,Huang 等^[17,18]利用悬浮聚合法制备了多孔/中空酚醛树脂微球,并研究了水溶性甲阶酚醛树脂 $\text{O}_1/\text{W}/\text{O}_2$ 乳液体系的缩聚固化过程,同时探讨了乳化剂用量等对多孔/中空酚醛树脂微球结构的影响。Huang 等^[17,18]首先制备了水溶性甲阶酚醛树脂,然后将油相 O_1 倒入由水溶性甲阶酚醛树脂和表面活性剂组成的W相中形成预乳液,预乳液分散到一定温度的油相 O_2 中,在表面张力作用下形成球形液滴,得到内层为 O_1 相、中间层为甲阶水溶性酚醛树脂W相、外层为连续油相 O_2 的稳定 $\text{O}_1/\text{W}/\text{O}_2$ 体系。随着温度的升高,酚醛树脂逐渐交联固化,同时水分向外迁移,最终得到多孔/中空微球(见图2)。研究表明随着 O_1 相含量的增加,微球中内部孔径增大。多孔结构逐渐减少并出现较为完整的中空结构。因而可以通过控制 O_1 相的含量来控制所制备微球的粒径。制备的酚醛树脂空心微球在吸声阻尼、隔热等领域得到了广泛关注和应用。

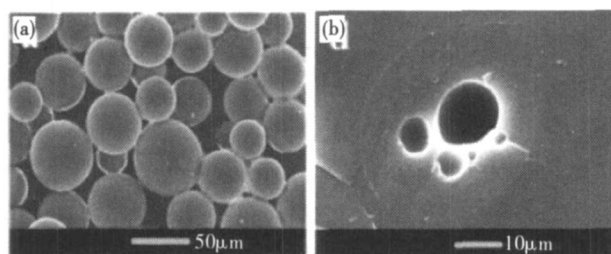


图2 采用悬浮聚合法制备的中空酚醛微球 SEM 照片^[17]

Fig. 2 SEM micrographs of porous/hollow phenolic resin particles^[17]

1.4 微胶囊法

李贺军等发明了另外一种制备酚醛树脂空心微球的方法^[19-22]。微胶囊法^[19-22],其原理是根据原位聚合法,以正硅酸乙酯为核、聚丙烯酸为表面活性剂、甲阶酚醛树脂为壳,利用甲阶酚醛树脂与聚丙烯酸的分子间作用力(分子间氢键、范德华力),合成了一种核壳型中空酚醛树脂微球。将一定比例的正硅酸乙酯、聚丙烯酸依次加入三口烧瓶中,搅拌,形成稳定的水包油型乳化分散体系;缓慢加入甲阶酚醛树脂,加入HCl调节反应体系的pH值为1;将反应体系水浴加热至60 $^{\circ}\text{C}$,保温3h;继续升温至94 $^{\circ}\text{C}$,恒温3h,得到橙黄色微小颗粒,即酚醛树脂微球;将产物在烘箱中加热至170 $^{\circ}\text{C}$,除去正硅酸乙酯,得到酚醛树脂中空微球(见图3、图4)。

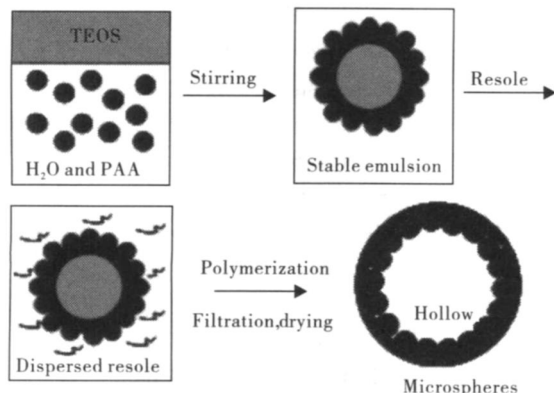
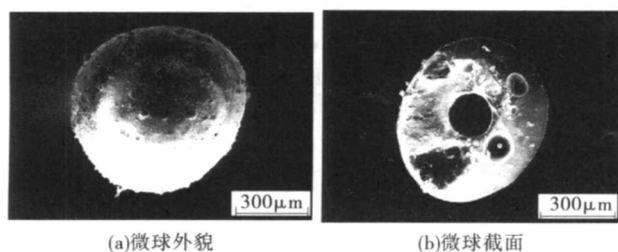


图3 采用微胶囊法制备中空酚醛微球的工艺示意图^[22]

Fig.3 Schematic drawing the in situ polymerization of hollow phenolic microspheres^[22]



(a)微球外貌

(b)微球截面

图4 酚醛微球照片^[22]

Fig.4 SEM micrographs of microspheres^[22]

采用微胶囊法可以制备粒径在40~600μm之间的空心微球。研究表明,通过控制反应体系中热固性甲阶酚醛树脂预聚体的含量,可以制得不同粒径的微球,但是如果预聚体质量分数过大会发生团聚,从而无法制备微球。笔者研究了乳液的pH值对微球性能的影响,结果表明,当乳液的pH值在1附近时,微球具有高的热稳定性。同时还发现,由于聚丙烯酸电离,反应体系的pH值随温度先减小后增大,在60℃附近时最小,此后,酚醛树脂发生固化反应,阻止了聚丙烯酸与水接触,体系的pH值增大。此外,石振海等^[19,20]还研究了不同囊芯对微球热性能的影响,发现采用不同的化合物作囊芯时,制备的酚醛树脂微球的热稳定性差异较大,其中,用正硅酸乙酯作囊芯时得到的微球热稳定性最好。

2 酚醛微球的性能及应用

中空闭孔酚醛微球由于具有中空、低密度、导电、导热系数低等特点,在航空航天、航海等部门可作轻质粘合剂的添加剂,将酚醛微球用树脂粘接后涂覆在航天器材表面用作绝热涂层,可以有效隔绝航天器与大气层剧烈摩擦后产生的巨大热量,在建材、化工方面作轻质保温隔热材料,在矿山等领域可替代玻璃空心微球作为含水炸药的密度调节剂。酚醛空心微球是复合泡沫材料(Synthetic foam)常用的微球相,这类复合泡沫材料具有低密度、高强度,特别是优异的压缩性能、高的模量与质量比、优良的加工性能以及优异的隔热隔音性能和电性能等特性,因而作为结构功能一体化材料广泛用于潜艇、飞机等,具有广阔的应用前景^[15,22,23-26]。

李凯等^[2]发现制备的酚醛树脂中空微球含有大量羟甲

基特征峰,表明所制备的酚醛微球在制备过程中由于温度较低,并没有完全固化。在酚醛微球使用过程中,由于含有大量的羟甲基,与基体树脂之间具有良好的粘接能力。石振海等^[20]得到的酚醛微球的质量保存率(800℃)达到62%,高于普通酚醛树脂的质量保存率,玻璃化转变温度在200℃左右,说明采用微胶囊法制备的空心微球具有较高的热稳定性,适于用作航空器的热烧蚀材料。Erwin M. Wouterson等^[6]研究了闭孔酚醛微球填充环氧树脂复合泡沫材料的力学性能,并与空心玻璃微珠填充环氧树脂复合泡沫材料进行了对比。研究发现,在微球具有相同体积分数的条件下,酚醛微球填充型环氧树脂复合泡沫具有高的拉伸强度,当酚醛微球的体积分数为40%时,复合泡沫的强度达到22.3MPa。由于具有优异的力学性能,且密度较低,这类复合泡沫常用作飞机、潜艇等的结构材料。

酚醛树脂闭孔微球的另外一种用途是作为碳泡沫增强相的前驱体^[9,21]。酚醛微球与适当的树脂基体粘接后,在惰性气氛如N₂、Ar保护下高温碳化,可以制备性能优异的碳泡沫,所得到的碳泡沫耐烧蚀性能好,导热系数低,高温热稳定性优异,常作为航天器表面的隔热层,用来抵御航天器在返回地面时与大气层剧烈摩擦产生的巨大热量,保护航天器内部构件的正常工作,是先进热防护系统的理想隔热材料^[22,26]。石振海等^[20]研究了将酚醛树脂闭孔微球用粘结剂粘结碳化以及石墨化后得到的碳泡沫的性能,得到了密度为0.5g/cm³、热导率为1.0W/(m·K)、压缩强度为8.82MPa的碳泡沫材料,研究还发现,随着碳泡沫石墨化程度的提高,碳泡沫的热稳定性显著提高,经过2300℃石墨化后的碳泡沫热分解温度(空气)从500℃升高到1000℃,从而使制备的碳泡沫非常适合作为高速航空器的隔热层。E. Bruneton等^[9]将制备的空心微球用酚醛树脂粘接后碳化,得到了具有三相结构(空心微球、树脂、孔隙)的碳泡沫(见图5),其表观密度为0.3g/cm³。这种碳泡沫在经过2300℃热处理后依然具有较好的力学性能,其压缩强度达到5.9MPa,同时该种碳泡沫在1000℃时的热导率为1.5W/(m·K),因而广泛用于高速航空航天器的热防护系统,尤其是作为隔热材料用于高超声速飞行器头部前缘和机翼前缘等气动发热非常严重的部位,可以有效地保护飞行器内部构件的正常工作。

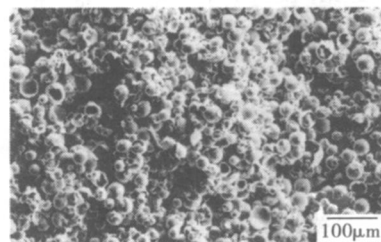


图5 酚醛微球碳化后得到的碳泡沫的SEM照片^[9]

Fig.5 SEM image of the carbonized foam from phenolic microspheres^[9]

3 结语

酚醛树脂闭孔微球^[1-6]由于具有中空、质轻、热性能优异

等特点,因而常用作功能材料,提高产品的综合性能,作为烧蚀材料以及隔热材料广泛用于航空航天器上,其次,由于其残碳率高^[9,20],是制备复合碳泡沫理想的前驱体。酚醛树脂闭孔微球这些优异的性能推动了其在高科技领域的应用。但是,现有的制备方法获得的空心酚醛微球还存在分散性差、壳层厚度分布不均匀等缺点^[15]。此外,除喷雾干燥法外的其它制备方法,其工艺条件均非常苛刻,无法进行大规模的工业生产。但是喷雾干燥法由于在制备空心微球的过程中喷雾干燥釜及管道壁上会黏附热固性酚醛树脂,堵塞通道,同时制备过程中若对温度控制不当,可能引起产品碳化结块并毁坏设备,极大降低产品收率^[20]。因此,从目前的研究现状来看,酚醛树脂空心微球的制备工艺研究需要改进,如在微胶囊法制备酚醛树脂空心微球的工艺中,需要进一步研究反应条件如反应pH值、搅拌速率等对微球大小、壁厚、密度以及力学性能等的影响,从而通过对工艺条件的细化,得到所需求的理想微球。通过对制备工艺的进一步研究,可以获得性能优异的酚醛树脂闭孔空心微球,推动先进材料、航空航天等领域的发展。此外,对酚醛树脂空心微球的性能研究也需要进一步探讨,如微球的热性能、力学性能、电磁性能、隔热和隔音性能等,从而使其具有更广阔的应用前景。

参考文献

- David S. Method for synthesizing thermally expandable polymeric microspheres: US, 661 7364[P]. 2003 02 09
- 李凯, 杜中杰, 张晨, 等. 中空酚醛微球的合成与表征[J]. 高分子材料与工程, 2006, 22(4): 36
- Wouterson E M, Boey F Y C, Hu X, et al. Effect of fiber reinforcement on the tensile, fracture and thermal properties of syntactic foam [J]. Polymer, 2007, 48(11): 3183
- Wong S C, Sui G X, Yue C Y. Characterization of microstructures and toughening behavior of fiber containing toughened nylon 6, 6 [J]. J Mater Sci, 2002, 37(13): 2659
- Nair S V, Wong S C, Goettler L A. Fracture resistance of polyblends and polyblend matrix composites: Part I. Unreinforced and fiber reinforced nylon 6, 6/ABS polyblends [J]. J Mater Sci, 1997, 32(20): 5335
- Wouterson E M, Boey F Y C, et al. Specific properties and fracture toughness of syntactic foam: Effect of foam microstructures [J]. Compos Sci Techn, 2005, 65(12): 1840
- <http://www.cqtech.com/why.html>
- Gallego C N, Klett W J. Carbon foams for thermal management [J]. Carbon, 2003, 41(7): 1461
- Bruneton E, Tallaron C, Graesslin N, et al. Evolution of the structure and mechanical behaviour of a carbon foam at very high temperatures [J]. Carbon, 2002, 40(11): 1919

- Desai K G H, Park H J. Encapsulation of vitamin C in triphosphate crosslinked chitosan microspheres by spray drying [J]. J Microencapsulation, 2005, 22(2): 179
- Zhou X W, Zhu Y F, Gong Q M, et al. Preparation and properties of the powder SBR composites filled with CNTs by spray drying process [J]. Mater Lett, 2006, 60(30): 3769
- Franklin V. Process of producing hollow particles and resulting product: US, 2797201[P]. 1953 10 02
- Reusova L A. Method of manufacturing hollow microspheres: Russian, 2138521[P]. 1992 02 27
- Reusova L A. Method for production of hollow microspheres in spray drying plant: Russian, 2178336[P]. 2002 02 20
- 李凯. 热固性酚醛树脂中空微球的制备与表征[D]. 北京: 北京化工大学, 2006: 6
- 成国祥, 张立永, 付聪. 种子溶胀悬浮聚合法制备分子印迹聚合物微球[J]. 色谱, 2002, 20(2): 102
- Zhou H, Huang G S, Gao P, et al. Preparation of porous/hollow particles of phenolic resin [J]. Polym Adv Techn, 2007, 18(7): 582
- Zhou H, Li B, Huang G S. Sound absorption behavior of multiporous hollow polymer microspheres [J]. Mater Lett, 2006, 60(29): 3451
- Li K Z, Shi Z H, Li H J, et al. Application of microcapsulation technology to the preparation of carbon foam [J]. Sci Techn Adv Mater, 2008(9): 1
- 石振海, 李克智, 李贺军, 等. 闭孔碳微球泡沫材料制备工艺与性能研究[J]. 功能材料, 2005, 36(12): 1944
- 田卓, 李克智, 李贺军, 等. 碳泡沫导热性能及力学性能研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23(6): 114
- 刘喜宗, 李贺军, 等. 原位聚合法制备酚醛树脂空心微球的工艺研究及性能表征[J]. 高分子学报, 2009(7): 695
- 李鹏, 刘德安, 杨学忠. 微球复合泡沫材料的研究和应用[J]. 玻璃钢/复合材料, 2000, 21(4): 21
- Gladysz G M, Perry B, Meechen G, et al. Three phase syntactic foams: Structure-property relationships [J]. J Mater Sci, 2006, 41(13): 4085
- Shabde V S, Hoo K A, Gladysz G M. Experimental determination of the thermal conductivity of three phase syntactic foams [J]. J Mater Sci, 2006, 41(13): 4061
- Grujicic M, Zhao C L, Biggers S B, et al. Experimental investigation and modeling of effective thermal conductivity and its temperature dependence in a carbon based foam [J]. J Mater Sci, 2006, 41(8): 2309

(责任编辑 王 炎)