

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.02.004

双氰胺改性酚醛泡沫塑料性能研究^{*}

张立博,李东风,赵宝华,崔旭,侯瑞斌,柳翱

(长春工业大学化学与生命科学学院,长春 130012)

摘要:针对酚醛泡沫塑料脆性大和强度低的缺点,采用双氰胺作为改性剂,对酚醛树脂及其泡沫塑料进行了改性研究,并将改性前后两种泡沫塑料的性能进行了对比。采用傅立叶变换红外光谱对酚醛树脂进行了结构表征,通过粉化率、冲击强度和压缩强度测试分析了改性酚醛泡沫塑料的脆性和力学性能,通过热失重分析了改性酚醛泡沫塑料的热稳定性,并采用极限氧指数仪测定了改性酚醛泡沫塑料的阻燃性能。结果显示,当加入的双氰胺用量为苯酚质量的3%时,改性酚醛泡沫塑料的综合性能最好,其压缩强度达到0.046 MPa,冲击强度达到3.36 kJ/m²,粉化率低至2.13%,极限氧指数达到38.5%。相对于纯酚醛泡沫塑料,双氰胺改性酚醛泡沫塑料的力学性能有所提升,脆性明显改善。在热稳定性方面,纯酚醛泡沫塑料在340℃时已明显失重,而3%双氰胺改性酚醛泡沫塑料在370℃后才开始快速失重,热稳定性更好。随着双氰胺用量的增加,改性酚醛泡沫塑料的极限氧指数增大,阻燃性能有所提高。

关键词:酚醛泡沫塑料;双氰胺;改性;力学性能;热稳定性;阻燃性能

中图分类号: TQ323.1; TQ328.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2016)02-0018-05

Study on Properties of Phenolic Foam Plastics Modified by Dicyandiamide

Zhang Libo, Li Dongfeng, Zhao Baohua, Cui Xu, Hou Ruibin, Liu Ao

(School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract : For the brittleness and low strength of phenolic foam plastics, dicyandiamide (DICY) as modifying agent was adopted to prepare phenolic resin and phenolic foam plastics. The performances of the modified phenolic foam plastics were compared with the unmodified phenolic foam plastics. The Fourier transformation infrared spectroscopy was used to test the structures of the phenolic resins, the brittleness and mechanical properties of the phenolic foam plastics were tested by pulverization rate, impact strength and compressive strength, the thermogravimetric analysis was used to test the thermostability, and the limited oxygen index was tested to show the flame retardant properties of the phenolic foam plastics. The results show that the modified phenolic foam plastic has the best performance when DICY content is 3% of phenol mass, the compressive strength is 0.046 MPa, the impact strength is 3.36 kJ/m², the pulverization rate is 2.13% and the limited oxygen index is 38.5%, which are improved dramatically compared with the pure phenolic foam plastic. The thermogravimetric analysis shows that the pure phenolic foam plastic has obvious weightlessness at 340℃, however, the phenolic foam plastic modified by 3% DICY begins to loss weight obviously after 370℃, which means better thermostability. As the addition of DICY, the limited oxygen index is increased, the flame retardant properties of modified phenolic foam plastics are improved.

Keywords : phenolic foam plastic ; dicyandiamide ; modification ; mechanical property ; thermal stability ; flame retardant property

在过去的几十年里,传统的墙体保温材料采用的是聚苯乙烯泡沫塑料板,俗称苯板,由于这种泡沫塑料保温板易燃,不能起到良好的阻燃隔热作用,致使火灾屡有发生,造成很大损失。酚醛泡沫塑料的一个显著优点是阻燃性好,而且燃烧时低烟,无滴落物^[1-4]。因此,酚醛泡沫塑料是苯板材料的一种理想替代品。除此之外,酚醛泡沫塑料在航空航天、医疗设施、体育设施和油井等方面亦有应用,主要也是起到保温隔热作用^[5-10]。普通酚醛泡沫塑料目前的燃

烧级别可达到B1级,属难燃级别,但酚醛泡沫塑料存在脆性较大和力学性能差的缺点,这在一定程度上限制了它的应用,因此改善酚醛泡沫塑料的强度与脆性成为一个亟待解决的问题,同时若能通过一些改性使其难燃程度进一步提高,则更有利于其广

^{*} 吉林省科技厅资助项目(20110333)

联系人:李东风,教授,博士生导师,主要从事高分子材料改性、有机合成研究

收稿日期:2015-11-26

泛应用。

近年来,由于防火保温材料越来越受到重视,国内外大量研究人员在从事酚醛泡沫塑料保温的相关研究。一些研究者采用纤维类物质进行了增韧研究,比如 C. G. Dos-Santos 等^[2]采用木质素纤维对酚醛泡沫塑料进行改性,卢杰等^[3]和陈永鑫等^[5]采用玻璃纤维对酚醛泡沫塑料进行增韧改性,这些纤维类物质对酚醛泡沫塑料的强度均有一定的改善;一些研究者采用无机填料作为改性剂,例如, Z. H. Zhuang 等^[4]用硅镁土对酚醛泡沫塑料进行复合改性研究,硅镁土起到成核剂的作用,改善了泡孔结构与分布,进而提高了其强度;还有研究者如袁莉莉等^[11]采用新型碳纳米管改性酚醛泡沫塑料,并取得良好的改性效果。双氰胺是一种在常温下不可燃的白色结晶粉末,其分子结构中带有端氨基,端氨基在碱性条件下可以与甲醛发生羟甲基化反应,将双氰胺分子引入酚醛树脂的结构中,同时又由于其分子呈链型,能起到增韧作用,从而提高酚醛泡沫塑料的力学性能。另外其含氮量很高,可以作为一种氮系阻燃剂使用。笔者采用双氰胺为改性剂,针对酚醛泡沫塑料强度低、脆性大的缺点进行了改性研究,使酚醛泡沫塑料的力学性能明显提高,同时阻燃性能也有所加强。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯酚,37%~40% 甲醛溶液、双氰胺、吐温-80、正戊烷:天津光复精细化工研究所;

6 mol/L 盐酸溶液、50% 硫酸溶液、20% 氢氧化钠溶液:自制。

1.2 主要仪器与设备

恒温水浴锅:WC/09-05 型,北京市医疗设备总厂;

旋转蒸发仪:RE52-98 型,上海亚荣生化仪器厂;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Spectrum One 型,美国 Perkin Elmer 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-5500LV 型,日本电子株式会社;

电子万能试验机: WSM-5KN 型,长春市智能仪器设备有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-22 型,承德建德检测仪器有限公司;

热重/差热综合热分析仪: Diamond TG/DTA

型,美国 Perkin Elmer 公司;

极限氧指数测定仪: JF-3 型,南京市江宁区分析仪器厂。

1.3 酚醛树脂及其泡沫塑料的制备

将一定比例的苯酚、甲醛(物质的量之比为 1:1.8)加入到三口瓶中,滴加 20 mL 的 20% NaOH 溶液,使反应液呈一定的碱性(pH 值在 9~10 范围内为宜)。加入双氰胺改性剂(用量为苯酚质量的 1%~6%),首先使该反应在 60℃ 下反应 30 min,使苯酚、双氰胺与甲醛发生充分的羟甲基化反应,提高其反应活性,为进一步聚合交联提供有利条件;升高温度至 90℃ 发生聚合反应;50 min 后,结束反应。用 6 mol/L 盐酸溶液对反应液进行中和;将中和后的液体在旋转蒸发仪上旋蒸到一定黏度(5~7 Pa·s),以供发泡使用。其它步骤不变,不加入双氰胺改性剂,制备未改性的酚醛树脂。

分别称量 100 g 上述制备的改性和未改性酚醛树脂,在搅拌条件下,依次加入 4 g 表面活性剂吐温-80,10 g 发泡剂正戊烷和 3 g 固化剂 50% H₂SO₄ 溶液,搅拌均匀后倒入模具中,在 70℃ 下恒温发泡,固化成型,冷却脱模,得到改性和未改性酚醛泡沫塑料,其密度在 50 kg/m³ 左右。

1.4 性能测试

FTIR 分析:对制备的改性和未改性酚醛树脂进行水洗,以除去未反应的双氰胺和游离醛,通过溴化钾压片,将酚醛树脂涂布于溴化钾片上的方式进行 FTIR 测试。

SEM 分析:用 SEM 观察改性和未改性酚醛泡沫塑料的微观形态,放大倍数为 200 倍。

压缩强度测试:按照 GB/T 8813-2008 测试,试样尺寸为 50 mm×100 mm×100 mm,每组实验测试 5 次,取平均值。

冲击强度测试:按照 GB/T 1843-2008 测试,试样尺寸为 10 mm×10 mm×100 mm,每组实验测试 5 次,取平均值。

粉化率测试:参照 GB/T 12812-2006 对酚醛泡沫塑料进行粉化率测定。试样尺寸为 30 mm×30 mm×30 mm,在试样上方固定一个 200 g 的砝码,在长度为 130 mm 的 360 目(28~40 μm)砂纸上往复拉动 30 次之后,用试样摩擦损失的质量除以试样摩擦前的质量,计算损失质量的百分数,用以表示粉化率。每组实验测试 5 次,取平均值。

热失重分析:在空气气氛下,测试酚醛泡沫塑料在受热条件下的失重情况,升温速率为 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

极限氧指数测试:按 GB/T 2406-1993 测试,试样尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 80\text{ mm}$,测定酚醛泡沫塑料在氧气与氮气混合气流下,有焰燃烧所需最低氧浓度。每组实验测试 5 次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 双氰胺改性酚醛树脂的结构

酚醛树脂的合成过程可以分为两个阶段,即羟甲基化反应阶段和缩合反应阶段。当反应温度为 60°C 时,在碱性条件下,苯酚和双氰胺分别与甲醛发生羟甲基化反应,如图 1 所示;羟甲基化反应基本完成后,在 90°C 下,这些羟甲基化产物彼此间发生缩合反应,得到主要为线型的改性酚醛树脂结构,如图 2 所示。

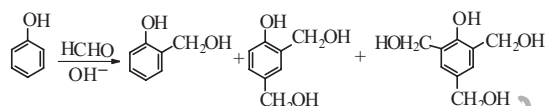


图 1 苯酚和双氰胺分别与甲醛发生羟甲基化反应

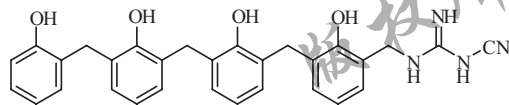
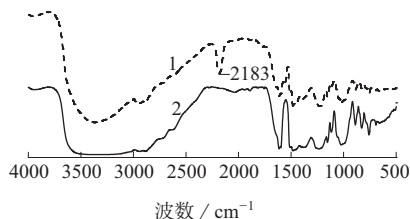


图 2 双氰胺酚醛树脂结构示意图

纯酚醛树脂与 3% 双氰胺改性酚醛树脂的 FTIR 谱图如图 3 所示。



1—纯酚醛树脂;2—3% 双氰胺改性酚醛树脂

图 3 纯酚醛树脂与 3% 双氰胺改性酚醛树脂的 FTIR 谱图

酚醛树脂是一种多羟基聚合物,其 FTIR 谱图中 3300 cm^{-1} 左右出现较为明显的宽峰,正是羟基中 O—H 键的伸缩振动吸收峰,这是改性前后酚醛树脂均有的吸收峰;双氰胺的化学结构中,主要是氨基经羟甲基化后再与苯环相连,其中以伯胺的反应为主,在双氰胺改性酚醛树脂的 FTIR 谱图中有明显体现,双氰胺的伯胺经过反应形成仲胺,仲胺

的 N—H 键伸缩振动吸收峰出现在 2180 cm^{-1} 处,而纯酚醛树脂的 FTIR 谱图未见到此吸收峰;另外,伯胺的 N—H 变形振动吸收峰应出现在 $900 \sim 770\text{ cm}^{-1}$ 处,峰形较宽,且只有伯胺存在此峰,而改性酚醛树脂的 FTIR 谱图中没有此峰,只有上述 2180 cm^{-1} 处的仲胺吸收峰,由此可证明,双氰胺的伯胺基发生了化学反应,改性后的酚醛树脂中含有双氰胺结构。

2.2 双氰胺改性酚醛泡沫塑料的压缩强度

图 4 为双氰胺用量对改性酚醛泡沫塑料压缩强度的影响。由图 4 可以看出,纯酚醛泡沫塑料的压缩强度为 0.033 MPa ,当双氰胺用量在 $1\% \sim 3\%$ 时,改性酚醛泡沫塑料的压缩强度随着双氰胺用量的增加逐渐增大;当双氰胺用量为 3% 时,改性酚醛泡沫塑料的压缩强度最大,达到 0.046 MPa ,相对于纯酚醛泡沫塑料提高了 39% ;当双氰胺用量在 $4\% \sim 6\%$ 时,随着双氰胺用量的继续增加,改性酚醛泡沫塑料的压缩强度逐渐下降。测试结果表明,双氰胺的用量应适度,以 3% 为最优值。

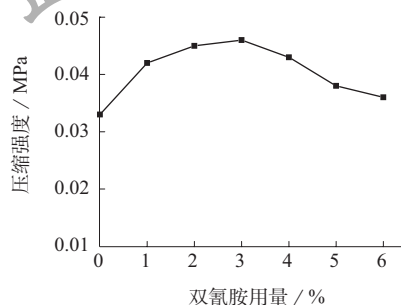


图 4 双氰胺用量对改性酚醛泡沫塑料压缩强度的影响

2.3 双氰胺改性酚醛泡沫塑料的冲击强度

为了更加深入地研究改性酚醛泡沫塑料的力学性能,对其进行了冲击强度测试。图 5 为双氰胺用量对改性酚醛泡沫塑料冲击强度的影响。

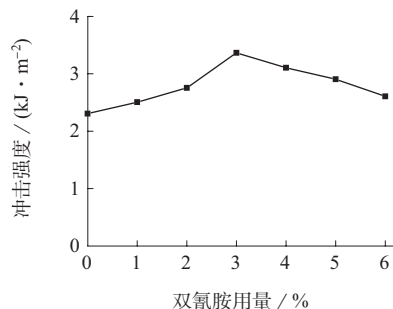


图 5 双氰胺用量对改性酚醛泡沫塑料冲击强度的影响

由图 5 可以看出,随着双氰胺用量的增加,改性酚醛泡沫塑料的冲击强度呈现先增大后减小的趋

势,依然是双氰胺用量为 3% 时冲击强度达到最优值 (3.36 kJ/m^2),相对于纯酚醛泡沫塑料的冲击强度 (2.30 kJ/m^2),提高了 46%。

2.4 双氰胺改性酚醛泡沫塑料的粉化率

脆性大一直是酚醛泡沫塑料较为明显的缺点,在很大程度上影响了它的应用。粉化率可以用来反映材料的脆性。图 6 为双氰胺用量对改性酚醛泡沫塑料粉化率的影响。由图 6 可以看出,纯酚醛泡沫塑料的粉化率接近 6%,而改性酚醛泡沫塑料的粉化率有明显改善,降低到 4% 以下,当双氰胺用量为 3% 时,改性酚醛泡沫塑料的粉化率达到最低 (2.13%)。这一现象的出现是由于纯酚醛树脂是刚性苯环间以亚甲基相链,脆性较大,而双氰胺是一种开链分子,在一定程度上增加了改性酚醛树脂中的柔性链,使改性酚醛泡沫塑料在受到外力作用时,其受损程度下降。

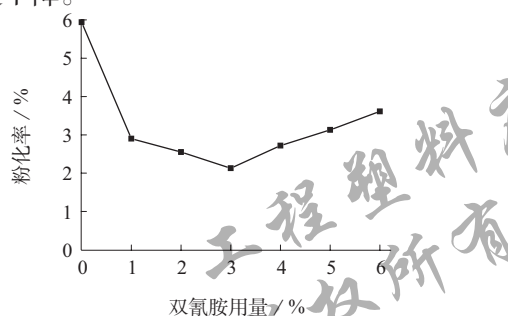
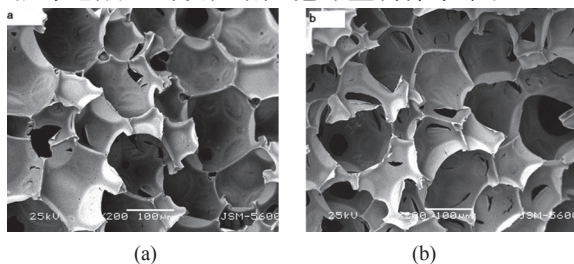


图6 双氰胺用量对改性酚醛泡沫塑料粉化率的影响

2.5 双氰胺改性酚醛泡沫塑料的微观形态

用 SEM 观察纯酚醛泡沫塑料和双氰胺用量为 3% 时改性酚醛泡沫塑料的微观形貌,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,双氰胺的加入对改性酚醛泡沫塑料的泡孔结构并无明显的负面影响,泡孔的均一性和闭孔率基本没有受到影响,泡孔的形状依然呈现为六边形,由此可判断适量的双氰胺完全可以很好地融入到改性酚醛泡沫塑料体系中。



a—纯酚醛泡沫塑料;b—双氰胺用量为 3% 的改性酚醛泡沫塑料

图7 纯酚醛泡沫塑料和双氰胺用量为 3% 的改性酚醛泡沫塑料的微观形态

2.6 双氰胺改性酚醛泡沫塑料的热失重分析

图 8 为 3% 双氰胺改性酚醛泡沫塑料和纯酚醛

泡沫塑料的热失重分析曲线。从图 8 可以看出,两种酚醛泡沫塑料在 300°C 时受热失重较缓,其质量保持率均能维持在 80% 以上,当温度达到 340°C 时,纯酚醛泡沫塑料发生明显的失重,而 3% 双氰胺改性酚醛泡沫塑料在 370°C 时才开始快速失重。随着温度的继续升高,两种酚醛泡沫塑料均发生不同程度的快速失重,当温度达到 470°C 时,纯酚醛泡沫塑料的质量损失已经很大,但 3% 双氰胺改性酚醛泡沫塑料仍然有 40% 以上的质量保持率,这充分体现了双氰胺改性酚醛泡沫塑料具有较好的热稳定性。这是因为双氰胺可以看作是一种氮系阻燃剂,用双氰胺改性酚醛泡沫塑料可以提高改性酚醛泡沫塑料的热稳定性。

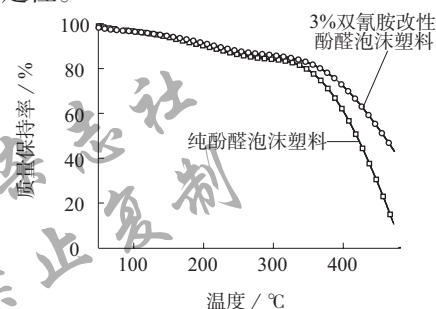


图8 3% 双氰胺改性酚醛泡沫塑料和纯酚醛泡沫塑料的热失重分析曲线

2.7 双氰胺改性酚醛泡沫塑料的极限氧指数

纯酚醛泡沫塑料本身具有优越的阻燃性。目前的一些研究,虽然增强了酚醛泡沫塑料的力学性能,但是极限氧指数有所下降^[8-9]。图 9 为双氰胺用量对改性酚醛泡沫塑料极限氧指数的影响。由图 9 可以看出,与纯酚醛泡沫塑料相比,改性酚醛泡沫塑料的极限氧指数有所提高。双氰胺可以看作是一种氮系阻燃剂,随着其用量的增加,改性酚醛泡沫塑料的极限氧指数呈增大趋势。可见,改性酚醛泡沫塑料的阻燃性更好。但综合考虑其它方面的性能,双氰胺的用量不能太大,否则会影响酚醛泡沫塑料的其它性能,因此,选取双氰胺用量为 3%,其改性酚醛泡沫塑料的极限氧指数达到 38.5%。

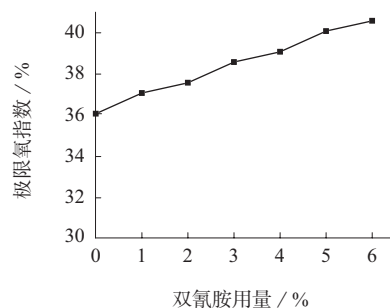


图9 双氰胺用量对改性酚醛泡沫塑料极限氧指数的影响

3 结论

采用双氰胺作为化学改性剂,制备出改性酚醛树脂,进而发泡得到改性酚醛泡沫塑料。研究了改性酚醛泡沫塑料的性能并对其结构进行了表征。

(1) FTIR 分析结果表明,双氰胺分子被引入到酚醛树脂结构之中。

(2) 用 SEM 观察可以看出,双氰胺改性剂的加入并未对改性酚醛泡沫塑料的泡孔造成影响,其泡孔结构、孔径大小和泡孔分布均未发生明显变化。

(3) 当双氰胺改性剂的用量为 3% 时,改性酚醛泡沫塑料的性能较好,其压缩强度达到 0.046 MPa,冲击强度达到 3.36 kJ/m²,粉化率降低至 2.13%,极限氧指数达到 38.5%。

(4) 热失重分析和极限氧指数测定结果表明,改性酚醛泡沫塑料的热稳定性和阻燃性都得到改善。

参考文献

- [1] Bourbigot S, Duquesne S. Fire retardant polymers: Recent developments and opportunities[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(22): 2283-2300.
- [2] Dos-Santos C G, Costa M A, De Moraes W A, et al. Phenolic foams from wood tar resols[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(2): 923-927.
- [3] 卢杰, 杨中甲, 顾轶卓, 等. 玻璃纤维增强体形式对酚醛泡沫性能的影响[J]. 复合材料学报, 2014(6): 1394-1401.
Lu Jie, Yang Zhongjia, Gu Yizhuo, et al. Effects of glass fiber reinforcement type on phenolic foam[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014(6): 1394-1401.
- [4] Zhuang Z H, He B, Yang Z G. Preparation and characterisation of phenolic foam / HTAB-ATP nanocomposites[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2010, 39(10): 460-464.
- [5] 陈永鑫, 姚正军, 周金堂, 等. 中空玻璃微珠增强酚醛泡沫的压缩性能及热稳定性[J]. 复合材料学报, 2014(4): 873-879.
Chen Yongxin, Yao Zhengjun, Zhou Jintang, et al. Compressive property and thermal stability of hollow glass bead reinforced phenolic foams[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014(4): 873-879.
- [6] Zhou Jintang, Yao Zhengjun, Chen Yongxin, et al. Fabrication and mechanical properties of phenolic foam reinforced with graphene oxide[J]. Polymer Composites, 2014, 35(3): 581-586.
- [7] Zhou Jintang, Yao Zhengjun, Chen Yongxin, et al. Thermomechanical analyses of phenolic foam reinforced with glass fiber mat[J]. Materials & Design, 2013, 51: 131-135.
- [8] Yang Hongyu, Wang Xin, Yuan Haixia, et al. Fire performance and mechanical properties of phenolic foams modified by phosphorus-containing polyethers[J]. Journal of Polymer Research, 2012, 19(3): doi:10.1007/s10965-012-9831-7.
- [9] Yuan Haixia, Xing Weiyi, Yang Hongyu, et al. Mechanical and thermal properties of phenolic / glass fiber foam modified with phosphorus - containing polyurethane prepolymer[J]. Polymer International, 2013, 62(2): 273-279.
- [10] Kim J, Lee J H, Song T H. Vacuum insulation properties of phenolic foam[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2012, 55(19): 5343-5349.
- [11] 袁莉莉, 顾轶卓, 李敏, 等. 羧基碳纳米管增强酚醛泡沫的压缩性能及热性能[J]. 复合材料学报, 2013(5): 14-20.
Yuan Lili, Gu Yizhuo, Li Min, et al. Compressive property and thermal performances of phenolic foam reinforced with carboxyl carbon nanotubes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013(5): 14-20.

科思创利用二氧化碳研发优质泡沫塑料

探索二氧化碳的全新用途已成为联合国气候变化大会的一大主题。据了解,科思创正在研发一项新的生产技术,将二氧化碳作为生产优质泡沫塑料的原材料,目前该项技术的研发已经进入后期阶段。科思创预计于 2016 年将这一技术投入工业化生产。

负责创新的科思创董事会成员马库斯·施乐文博士解释道,他们未来的努力目标就是充分利用二氧化碳,闭合碳循环链,看到各国政府意识到二氧化碳具有巨大的开发潜能,并系统性地推动商业和科学领域的相关研发活动,他们非常兴奋。凭借科思创在生产工艺和催化研发的专业知识,他们能够推动二氧化碳的资源化利用。

据介绍,欧盟“气候变化减缓与适应”知识与创新团体(Climate-KIC)以材料科技领导者——科思创领衔的“EnCO₂re”示范项目为基础,希望借此推动二氧化碳代替日益稀缺的石油来生产塑料。“EnCO₂re”项目支持各种技术

创新,例如,该项目正在为一种使用二氧化碳来生产橡胶与合成纤维的技术提供支持。

科思创能源政策部门负责人、EnCO₂re 指导委员会主席 Christoph Sievering 博士强调,在二氧化碳开发利用过程中,跨领域合作显得尤为重要。例如,欧洲大型工业公司和六大顶级研究型大学携手参与 EnCO₂re 项目。除了与科学领域通力合作以外,行业与政府和社会之间的积极交流对于成功研发二氧化碳新技术也必不可少,这也彰显了工业领域能够(且必须)为应对气候变化问题做出贡献。

据称,EnCO₂re 项目的目标之一就是让公众逐渐认识到这一课题的重要性。“气候变化减缓与适应”知识与创新项目进一步研究了相关价值链,以便发掘二氧化碳资源、供应商以及潜在用户。“气候变化减缓与适应”知识与创新团体是由欧洲创新与技术研究院(EIT)创立的众多知识与创新团体之一,同时也是气候变化与适应领域最大的欧洲创新团体之一。

(工程塑料网)