

甲醛/苯酚配比对酚醛泡沫塑料性能的影响^{*}

张 伟¹ 庄晓伟² 许玉芝¹ 储富祥³ 王春鹏^{1,3}

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所林产化学工程重点开放性实验室, 南京 210042;

2. 浙江省林业科学研究院浙江省森林资源生物与化学利用重点实验室, 杭州 310023;

3. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091)

摘要 将甲醛溶液、多聚甲醛共同与苯酚反应,在 NaOH 碱性催化剂作用下,通过逐步共聚制备可发性甲阶酚醛树脂(PF),然后将可发性甲阶 PF 与环保型发泡剂、匀泡剂和自制复合酸固化剂混合制备了阻燃绝热 PF 泡沫塑料。通过对甲醛/苯酚配比(物质的量之比即 F/P)进行单因素分析,重点研究了制得的 PF 泡沫塑料的泡孔结构、力学性能、绝热性能和阻燃性能,并通过锥形量热仪对 PF 泡沫塑料的燃烧性能进行了分析。结果表明,当 F/P=2.0 时,制得的 PF 泡沫塑料泡孔均匀致密,其孔径为 268 μm ,弯曲强度为 0.24 MPa,压缩强度为 0.39 MPa,热导率为 0.046 W/(m·K),氧指数为 54.3%,热释放速率为 0.57 kW/m²,烟灰产率仅为 9.6 m²/m²,峰值 CO 产量仅为 1.8584 kg/kg。

关键词 酚醛泡沫塑料 物质的量之比 阻燃

近年来,伴随着国家节能环保战略的提出和低碳经济的发展,轻质、绝热、阻燃性能优越的酚醛树脂(PF)泡沫塑料的研究已经成为热点。其中研究甲醛/苯酚物质的配比(物质的量之比即 F/P)对 PF 泡沫塑料性能影响的文献也屡见不鲜^[1-6],但研究内容不够系统全面。笔者以 F/P 在 1.6~2.4 范围的可发性甲阶 PF 树脂为原料,经发泡固化得到性能不同的 PF 泡沫塑料,考察了 F/P 对 PF 泡沫塑料的泡孔结构、力学性能、绝热性能、阻燃性能和有毒烟气释放量的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

甲醛溶液:浓度 37%,分析纯,上海久亿化学试剂有限公司;

多聚甲醛:纯度 95%,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

苯酚:纯度 99%,分析纯,上海久亿化学试剂有限公司;

发泡剂、匀泡剂:分析纯,市售;

复合酸固化剂:自制。

1.2 主要设备、仪器

扫描电子显微镜(SEM):S-3400-I 型,日本日立公司;

电子万能试验机:CMT4304 型,深圳新三思计量技术有限公司;

氧指数测定仪:JF-3 型,南京江宁区分析仪器厂;

热导率测定仪:TPS 2500 型,瑞典凯戈纳斯有限公司;

锥形量热仪:S/N 8025117 型,英国 Fire Test Technology 公司。

1.3 试样制备

(1) 可发性甲阶 PF 树脂的合成

将苯酚融化后与甲醛溶液加入装配有冷凝器、电动搅拌器和温度计的四口烧瓶中,开动搅拌器并打开水浴对烧瓶加热。先升温至 85℃反应 30 min,然后加入多聚甲醛和第一批 NaOH 溶液,NaOH 于 60 min 内加入完毕,反应温度维持在 85℃;随后加入甲醛和第二批 NaOH 溶液,NaOH 于 60 min 内加入完毕,反应温度维持在 80℃;最后加入第三批 NaOH 溶液,NaOH 于 15 min 内加入完毕,反应温度维持在 75℃。冷却出料得到红色粘稠状可发性甲阶 PF 树脂。

(2) PF 泡沫塑料的制备

取 100 份的可发性甲阶 PF 树脂,加入 6 份发泡剂和 6 份匀泡剂,搅拌 5 min,然后加入复合酸固化剂调节体系 pH 到 3,继续搅拌 5 min。然后置于 70℃烘箱中,40~60 min 后可得到发泡程度大、泡孔均匀细密的 PF 泡沫塑料。

1.4 性能测试

利用 SEM 对 PF 泡沫塑料泡孔结构进行观察并拍照;

弯曲性能按 GB/T 8812-1988 测试;

^{*} 国家 863 项目(2007AA100704)、林业行业科技专项基金项目(201104004)、中央级公益性科研院所基本科研业务费专项基金项目(CAFINT2009 C03)

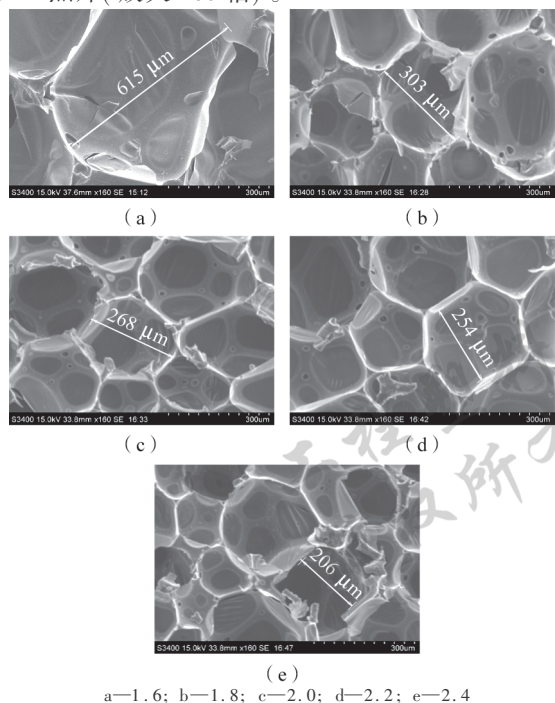
压缩性能按 GB/T 8813 - 1988 测试;
 临界氧指数按 GB/T 2406 - 1993 测试;
 热导率测试采用瞬态热源法,在 20℃ 下按 ISO - DIS - 22007 - 2.2 测试,输出功率 0.005 W;

锥形量热分析按 ISO - 5660 - 1 - 2002 测试,热通量为 35 kW/m²。

2 结果与讨论

2.1 F/P 对泡沫塑料泡孔结构的影响

图 1 为不同 F/P 下 PF 泡沫塑料泡孔结构的 SEM 照片(放大 160 倍)。



a—1.6; b—1.8; c—2.0; d—2.2; e—2.4

图 1 不同 F/P 下 PF 泡沫塑料泡孔结构的 SEM 照片

由图 1 可知,可发性甲阶 PF 在环保型发泡剂和复合酸固化剂的作用下,发泡均匀且泡孔结构完整,泡孔形态以五边形和六边形为主,泡孔紧密且之间有薄膜阻隔,绝大部分泡孔为闭孔结构。随着 F/P 的增大,泡孔孔径越来越小,泡孔越来越致密。另外,在单位体积内,随 F/P 的增大,空气体积比例越来越小,孔壁体积比例越来越大,且孔壁结构的完整性越来越差,呈现局部破碎现象,闭孔率逐渐降低^[3]。同时由图 1 可知,随着 F/P 的增大,泡孔之间通孔由少到多、由小到大。当 F/P = 1.6 时泡孔之间完全封闭,而 F/P = 2.4 时出现了较大的孔壁结构破碎现象,造成泡孔相通。这是由于随着 F/P 的增大,树脂分子中羟甲基含量逐渐增大,在固化过程中发生交联的可能性和速度增大,交联的程度也增大,造成了孔壁结构的密度增大。在发泡固化过

程中,当树脂交联固化速度大于泡孔内蒸汽压自然增长速度时,就会造成孔壁结构提早形成,而泡孔内蒸汽压越来越大,直至冲破孔壁,造成了图 1e 中的形貌。

图 2 所示为 F/P 对 PF 泡沫塑料泡孔孔径的影响。由图 2 可知,随着 F/P 的增大,泡沫塑料的泡孔孔径逐渐减小。这是因为随着 F/P 的增大,合成的可发性甲阶 PF 中的羟甲基等活性基团含量迅速增大,因而在缩聚反应过程中分子交联程度明显增大,泡孔孔壁结构的密度也随之增大,孔径明显减小。当 F/P = 2.0 时,泡孔孔径只有 268 μm。

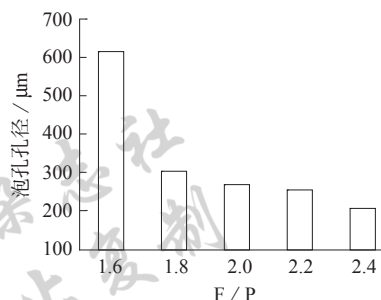


图 2 F/P 对 PF 泡沫塑料泡孔孔径的影响

2.2 F/P 对 PF 泡沫塑料力学性能的影响

图 3 所示为 F/P 对 PF 泡沫塑料弯曲性能和压缩性能的影响。

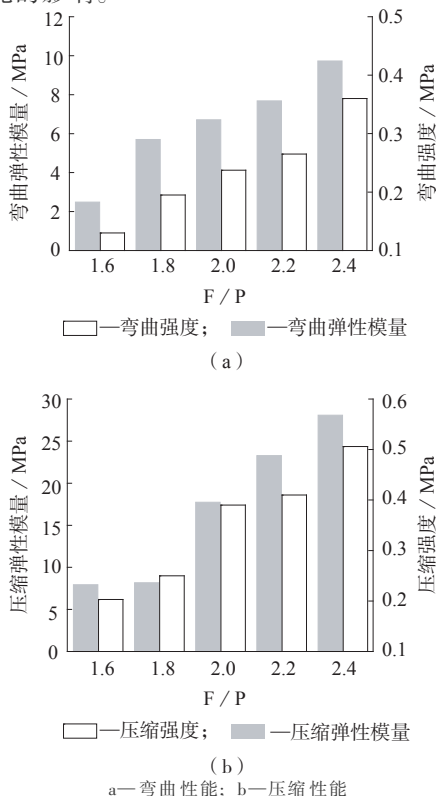


图 3 F/P 对 PF 泡沫塑料弯曲性能和压缩性能的影响

由图 3 可知,随着 F/P 的增大,PF 泡沫塑料的弯曲性能和压缩性能均逐渐增大,当 F/P=2.0 时,弯曲强度为 0.24 MPa,弯曲弹性模量为 6.1 MPa;压缩强度为 0.39 MPa,压缩弹性模量为 17.7 MPa。这是因为随着 F/P 的增大,可发性 PF 分子中的羟甲基含量逐渐增多,其固化交联程度逐渐增大,造成泡沫塑料泡孔越来越致密,单位体积内泡孔壁相连结构越来越多,连接作用也越来越强,因而其弯曲性能逐渐增大。同时,随着 F/P 的增大,单位体积内泡孔壁支撑结构越来越多,支撑作用越来越强,其压缩强度^[6]和压缩弹性模量也逐渐增大。

2.3 F/P 对 PF 泡沫塑料绝热性能的影响

图 4 所示为 F/P 对 PF 泡沫塑料热导率的影响。由图 4 可知,随着 F/P 的逐渐增大,PF 泡沫塑料的热导率逐渐增大。当 F/P=2.0 时,PF 泡沫塑料的热导率为 0.046 W/(m·K)。这是因为随着 F/P 的增大,PF 泡沫塑料开孔率逐渐增大,泡沫塑料的导热方式逐渐由传导变为对流,热导率也逐渐增大^[6]。这也与图 1 中随着 F/P 的逐渐增大,PF 泡沫塑料泡孔结构形貌的变化趋势相一致。

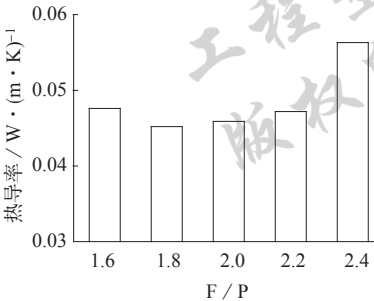


图 4 F/P 对 PF 泡沫塑料热导率的影响

2.4 F/P 对 PF 泡沫塑料阻燃性能的影响

(1) 不同 F/P 下 PF 泡沫塑料的氧指数分析

图 5 示出 F/P 对 PF 泡沫塑料氧指数的影响。

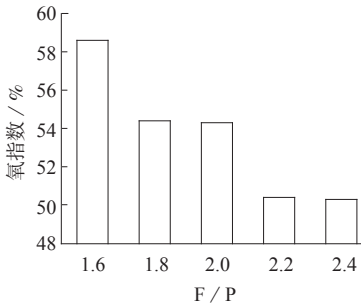


图 5 F/P 对 PF 泡沫塑料的氧指数的影响

由图 5 可知,随着 F/P 的增加,PF 泡沫塑料的氧指数逐渐降低,阻燃性能变差,材料在空气中燃烧的可能性越来越大,当 F/P=2.0 时,PF 泡沫塑料的

氧指数为 54.3%。这主要是因为 PF 泡沫塑料的化学结构为羟甲基化酚交联得到的空间立体网状结构,其分子结构主要由苯环结构单元和亚甲基组成。苯酚相对于甲醛具有更高的含碳率,热稳定性更好。随着 F/P 的增大,PF 分子结构中苯环含量降低,含碳率降低,燃烧时形成的覆盖在聚合物表面的炭层减少,从而热量更易向内部传导,引起材料进一步燃烧。

(2) 不同 F/P 下 PF 泡沫塑料的锥形量热分析

锥形量热仪是以氧消耗原理为基础的新一代聚合物材料燃烧测定仪,它不仅可以模拟火灾中的真实环境,而且可以对材料的各项燃烧性能进行定量分析,因而所得数据结果更有实际意义。笔者采用的锥形量热仪,设热通量为 35 kW/m²、热辐射温度为 728 ℃,PF 泡沫塑料燃烧时间为 2 min。分析结果如表 1 所示。

表 1 不同 F/P 下 PF 泡沫塑料的锥形量热

项 目	F/P				
	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4
热释放速率/kW·m ⁻²	-4.01	-2.83	0.57	3.85	12.11
总热释放量/mJ·m ⁻²	0	0	0.1	0.6	4.7
有效燃烧热/mJ·kg ⁻¹	-1.41	-2.27	-0.04	1.22	3.85
烟灰产率/m ² ·m ⁻²	9.6	6.9	9.6	7.4	34.1
峰值 CO 产量/kg·kg ⁻¹	4.3083	1.6487	1.8584	2.8041	6.0777
峰值 CO ₂ 产量/kg·kg ⁻¹	15.01	5.62	6.71	11.10	23.99

由表 1 可知,随着 F/P 的增加,材料的热释放速率和有效燃烧热由负转正,并且逐渐增大,总热释放量则从零开始逐渐增大。当 F/P=2.0 时,热释放速率为 0.57 kW/m²,有效燃烧热为 -0.04 mJ/kg,总热释放量为 0.1 mJ/m²。这是因为随着 F/P 逐渐增大,树脂分子结构中苯酚含量逐渐降低,含碳率逐渐降低,分子耐热性变差^[5]。随着 F/P 逐渐增大,PF 分子中支链结构逐渐增多,热稳定性变差,热分解速率加快,热分解释放的可燃性挥发气体增多,燃烧可能性、危险性增大,所以热释放速率、有效燃烧热和总热释放量逐渐增加。

烟灰产率、峰值 CO 产量和峰值 CO₂ 产量均能定量的反映材料热分解过程和燃烧过程中各成分的质量变化。由表 1 可知,随着 F/P 的增加,烟灰产率、峰值 CO 产量和峰值 CO₂ 产量均呈先减小后增大趋势,在 F/P=2.0 时,烟灰产率、峰值 CO 产量和峰值 CO₂ 产量均处于较低水平,烟灰产率仅为 9.6 m²/m²,峰值 CO 产量为 1.8584 kg/kg,峰值 CO₂ 产量为 6.71 kg/kg。

3 结论

(1) 随着 F/P 的增大, PF 泡沫塑料泡沫孔径逐渐减小, 力学性能逐渐增大, 但绝热、阻燃性能变差。

(2) 当 F/P =2.0 时, PF 泡沫塑料的综合性能最佳。其孔径为 268 μm, 弯曲强度为 0.24 MPa, 压缩强度为 0.39 MPa, 热导率为 0.046 W/(m·K), 氧指数为 54.3%, 热释放速率为 0.57 kW/m², 烟灰产率仅为 9.6 m²/m², 峰值 CO 产量为 1.858 4 kg/kg。

参考文献

[1] Carlson J D, Kifer E W, Wojtyna V J, et al. Phenol formaldehyde

resoles for making phenolic foam: US, 4539338[P]. 1985-09-03.
[2] 唐二军, 李平. 石油化工管道阻燃保温材料研制[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(9): 31-33.
[3] Lunt J, Macpherson E J, Meunier P J. Closed cell phenolic foam: US, 4576972[P]. 1986-03-18.
[4] 林强, 李万利, 颜明发, 等. 低残余单体酚醛泡沫的研究[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2005, 44(2): 238-241.
[5] 林景雪, 陶鑫, 伊阳, 等. 酚醛树脂固化动力学研究及其耐热性能评价[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(10): 57-59.
[6] Rastall M H, Ng N H, MacPherson E J. Modified phenolic foams: US, 4525492[P]. 1985-06-25.

INFLUENCE OF FORMALDEHYDE/PHENOL RATIO ON PERFORMANCE OF PHENOLIC FOAM PLASTIC

Zhang Wei¹, Zhuang Xiaowei², Xu Yuzhi¹, Chu Fuxiang³, Wang Chunpeng^{1,3}

(1. Key and Open Lab on Forest Chemical Engineering, Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China;
2. Key Laboratory of Forestry Resources Utilization of Zhejiang, Zhejiang Forestry Academy, Hangzhou 310023, China;
3. Forestry Institute for New Technologies, CAF, Beijing 100091, China)

ABSTRACT With formaldehyde solution and paraformaldehyde reacting with phenol together, the foamable resol phenolic resin was prepared under the function of NaOH alkaline catalyst by gradually copolymerization. The environmental protection vesicant, foam stabilizer and compound acid curing agent made by self were used to mix with the foamable resol phenolic resin to prepare flame-retardant insulation resol phenolic foam plastic. By analyzing the formaldehyde/phenol ratio(molar ratio as F/P) with single-factor, the foam pore structure, the mechanical properties, the insulation and flame-retardant performance of the phenolic foam plastic were researched with emphasis, flammability of the phenolic foam plastic was analyzed by cone calorimeter. The result showed that when F/P was 2.0, the phenolic foam plastic was dense and uniform and the foam pore size of the foam was 268 μm, bending strength was 0.24 MPa, compression strength was 0.39 MPa, thermal conductivity was 0.046 W/(m·K), oxygen index was 54.3%, heat release rate was 0.57 kW/m², total smoke release was 9.6 m²/m² and peak carbon monoxide yield was 1.858 4 kg/kg.

KEYWORDS phenolic foam plastic, molar ratio, flame-retardant

2010 年下半年塑料橡胶行业展览会(部分) 一览表

举办时间	展会名称	展会地点
2010 年 8 月 11-13 日	第 12 届中国青岛国际塑料橡胶工业展览会	青岛国际会展中心
2010 年 9 月 3-5 日	第十届中国塑料交易会	浙江台州市国际会展中心
2010 年 9 月 10-12 日	2010 宁波塑料机械展览会	宁波国际会议展览中心
2010 年 9 月 15-17 日	2010 年第三届中国(上海) 国际工程、改性塑料工业展览会	上海新国际博览中心
2010 年 9 月 15-17 日	第五届中国国际阻燃材料技术展览会暨国际论坛	上海新国际博览中心
2010 年 9 月 15-17 日	第十届中国国际化工展览会	上海新国际博览中心
2010 年 9 月 15-17 日	2010 中国国际塑料橡胶注射成型工业展览会	天津滨海国际会展中心
2010 年 9 月 15-17 日	广州国际模具应用与设计及制造技术展览会	广州保利世贸博览馆(琶洲)
2010 年 9 月 18-20 日	2010 第五届山东国际塑胶工业展览会	济南国际会展中心
2010 年 9 月 26-28 日	2010 第三届广州木塑(生态木) 复合材料、技术及设备展览会	中国(广州) 进出口商品交易会琶洲展馆[广交会馆]
2010 年 10 月 10-13 日	2010 中国(广东) 塑料博览会	佛山市顺德前进国际会展中心
2010 年 11 月 1-3 日	2010 第二届中国· 临沂(国际) 塑料橡胶工业博览会	临沂商城会展中心
2010 年 11 月 6-9 日	第十二届中国塑料博览会	余姚中塑国际会展中心
2010 年 11 月 8-10 日	2010 中国国际新材料工业展览会	上海光大会展中心
2010 年 11 月 13-15 日	2010 中国(北京) 国际橡胶塑料制品展览会 2010 中国(北京) 国际橡胶塑料机械展览会	北京· 中国国际展览中心
2010 年 11 月 25-27 日	2010 第二届华南国际色母粒工业展	东莞国际会展中心