

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.09.022

建筑保温材料用酚醛泡沫的改性与性能

潘雯

(重庆工商职业学院建筑工程学院,重庆 400030)

摘要:在苯酚、甲醛的聚合体系中添加硼酸和碳纤维,通过正己烷发泡剂的方法制备了硼改性和碳纤维复合的酚醛泡沫材料。利用傅立叶变换红外光谱仪、微控电子万能试验机、冲击试验机、热失重分析仪等对酚醛泡沫的结构特性、力学性能和抗氧化性能进行表征与分析。研究结果表明,当表面活性剂吐温80的用量为4%~6%,发泡剂正己烷的用量为5%左右时,酚醛泡沫具有均一的孔结构和较高的表观密度;在反应体系中添加硼酸和碳纤维可改善酚醛泡沫材料的性能,添加7.2%含量的硼使得酚醛树脂具有最高的抗氧化性能,添加30%含量的碳纤维增强了酚醛泡沫材料的弯曲强度和冲击强度,其值分别达到132 MPa和52 kJ/m²。

关键词:酚醛树脂;表面活性剂;发泡剂;碳纤维;建筑保温

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)09-0100-04

Modification and Properties of Phenolic Foam for Insulation of Building's Wall

Pan Wen

(Chongqing industry and commerce, Career Academy, School of architecture and engineering, Chongqing 400030, China)

Abstract : Adding boric acid and carbon fiber into the polymerization system of phenol-formaldehyde, the phenolic resin foam composites of boron modified and carbon nanofibers composited were synthesized by hexane blowing method. The structural characteristics, mechanical properties and oxidation resistance of phenolic resin foam were analyzed by Fourier transform infrared spectrometer, impact testing machine, micro controlled electronic universal tester and thermalgravimetric analyzer. Research results indicate that when the surfactant Tween 80 content is 4%~6% and the blowing agent hexane additive amount is 5%, the phenolic resin has a uniform cell structure and higher apparent density. In the reaction system adding boric acid and carbon nanofibers can improve the performance of phenolic resin foam, when the boric acid's additive amount is 7.2%, the phenolic resin presents the highest oxidation resistance. Adding 30% carbon fibers can increase the bending strength and impact strength of the phenolic resin foam, the value reach 132 MPa and 52 kJ/m² respectively.

Keywords : phenolic resin ; surfactant ; blowing agent ; carbon fiber ; building insulation

酚醛泡沫是通过将液态的由甲醛和苯酚经碱催化条件下发生缩聚得到的热固相酚醛树脂中添加发泡剂、固化剂和其它改性试剂,通过控制反应温度,发泡制备得到的^[1]。在建筑外墙保温材料应用领域中,酚醛泡沫塑料具有优良的抗燃烧性、耐高温性能和保温性能等,成为研究的热点和使用的首选材料^[2]。酚醛泡沫的阻燃性能好于聚氨酯泡沫等其它有机保温材料,其极限氧指数可到40%~60%,燃烧级别为B1级难燃材料~A级不燃材料。25 mm厚度以上的酚醛泡沫板,经1700℃的火焰喷射10 min左右,只发生无火焰的灼烧和阻燃,泡沫板不会被烧穿,只是表面发生炭化,能够有效地防止火灾的发生和蔓延。酚醛泡沫结构呈现蜂窝状,孔结构由闭孔和开孔两种类型。通常使用闭孔率来表征酚醛泡沫的闭孔和开孔情况,这一数值的高低影响

材料的导热系数和吸水率,闭孔率越高其泡沫内部的静止空气越多,保温性能越好^[3]。同时,泡沫孔结构的大小和孔径分布也会影响其结构力学方面的如压缩、弯曲和拉伸性能,是影响酚醛泡沫材料性能的关键因素^[4-6]。但是酚醛泡沫的脆性大,容易掉渣,导致其力学强度较差^[7-10],同时,为了进一步提高酚醛泡沫的耐热性能,均需要对酚醛树脂进行改性处理,以制备力学性能和耐热性优异的酚醛泡沫材料。

笔者在苯酚、甲醛的聚合体系中添加硼酸和碳纤维,通过正己烷发泡剂的方法制备了硼改性和碳纤维复合的酚醛泡沫材料。利用傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪、微控电子万能试验机、冲击试验机、热

联系人:潘雯,讲师,主要从事建筑保温材料研究及相关工程管理工作

收稿日期:2016-06-27

失重 (TG) 分析仪等对酚醛泡沫的结构特性、力学性能和抗氧化等性能进行表征与分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯酚、甲醛、硼酸、氢氧化钠、吐温 80、正戊烷、硫酸、对甲基苯磺酸: 国药集团化学试剂有限公司;
碳纤维: 上海华谊集团华原化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

FTIR 仪: TENSOR27 型, 安和盟天津科技发展有限公司;

微控电子万能试验机: RGD-5 型, 瑞格仪器有限公司;

冲击试验机: XJU-23 型, 瑞格仪器有限公司;

TG 分析仪: STA449C 型, 德国耐驰仪器有限公司。

1.3 试样制备

将酚醛树脂倒入反应釜中, 加入一定量的硼酸, 并且加入表面活性剂吐温 80 以及发泡剂正戊烷, 搅拌均匀, 加入固化剂硫酸和对甲基苯磺酸 (1 : 1 质量比, 质量浓度均为 50%), 然后采用一定温度进行发泡和固化并脱模, 制备得到酚醛泡沫材料。在酚醛树脂中添加不同质量分数的碳纤维, 采用相同的制备方法, 即可得到碳纤维增强酚醛泡沫材料。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂对酚醛泡沫的影响

保持正戊烷用量为 12%, 固化剂用量为 20%, 温度为 70℃, 考查吐温 80 用量 (2%, 4%, 6%, 8%, 10%) 对酚醛泡沫表观密度和压缩强度的影响, 表 1 为不同表面活性剂含量时酚醛泡沫的表观密度和压缩强度。通常通过降低表面张力来改善物料之间的相容性, 提高物料的分散均匀性。

表 1 不同表面活性剂含量时酚醛泡沫的表观密度和压缩强度

试样编号	吐温 80 含量 / %	表观密度 / (kg · m ⁻³)	压缩强度 / kPa
吐 -1	2	38.5	165
吐 -2	4	32.0	148
吐 -3	6	31.5	139
吐 -4	8	31.0	118
吐 -5	10	30.5	109

从表 1 可以看出, 当表面活性剂含量为 2% 时, 酚醛树脂各物料之间的表面张力较大, 固化过程中泡沫的稳定性较低, 会发生泡沫破裂, 酚醛泡沫的表观密度较大 (为 38.5 kg/m³)。增加表面活性剂的量, 当其含量为 4%~6% 时, 酚醛树脂与其它添加

剂之间的表面张力变小, 各物料的分散性较好, 体系中泡沫成核稳定, 充分发泡, 并且泡沫均匀, 表观密度降低到 31.5~32 kg/m³; 当表面活性剂含量为 8%~10% 时, 表观密度略有降低, 过多的表面活性剂起到了发泡剂的作用。随着表面活性剂含量的增多, 表观密度降低, 同时其压缩强度也降低。从表 1 可见, 当表面活性剂含量高于 6% 以上时, 压缩强度明显降低, 说明过多的表面活性剂含量, 会导致泡沫强度明显降低, 而且浪费原料。当表面活性剂含量在 4%~6% 时, 压缩强度基本维持在 145 kPa 左右, 说明表面活性剂充分起到了分散反应体系组分的作用, 泡沫孔径分布均匀, 压缩强度也较高。综上所述, 当表面活性剂用量在 4%~6% 时, 体系各反应组分分散性良好, 泡沫结构均匀稳定, 因而具有优异的表面密度和压缩强度。

2.2 发泡剂对酚醛泡沫的影响

保持固化剂用量为 20%、温度为 70℃、吐温 80 用量为 6%, 考查发泡剂正己烷的用量对酚醛泡沫表观密度和压缩强度的影响, 如图 1 所示。

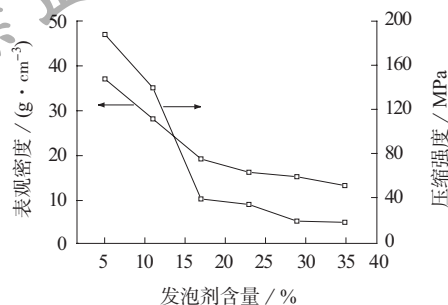


图 1 不同发泡剂用量时酚醛泡沫表观密度和压缩强度

从图 1 可以看出, 发泡剂用量与酚醛泡沫的表观密度和压缩强度呈一定的线性关系。当发泡剂用量增加到 10% 以上时, 酚醛泡沫的压缩强度和表观密度明显下降, 发泡剂越多, 在酚醛树脂发泡初期形成的气泡越多, 由于气液界面的表面张力较大, 从而导致部分气泡的破裂, 酚醛泡沫的骨架结构稳定性降低, 因而其压缩强度明显降低。从图中曲线看见, 发泡剂用量在 5% 左右时, 制备的酚醛泡沫材料具有较高的压缩强度和合适的表观密度。

2.3 硼添加对酚醛泡沫抗氧化性的影响

硼元素具有良好的抗氧化性能, 因而在酚醛树脂中添加硼元素, 可以有效提高酚醛泡沫的抗氧化性和抗燃烧性能^[11-12]。采用硼酸作为硼源, 引入酚醛树脂的聚合反应, 硼酸参与的酚醛树脂聚合反应一般经过酯化反应得到中间体硼酸脂, 进一步经过

聚合反应生成线型大分子聚合物。

保持正戊烷用量为 12%、固化剂用量为 20%、吐温 80 用量为 6%、温度为 70℃,在反应体系中添加不同量的硼酸,制备不同硼含量的硼改性酚醛树脂泡沫。图 2 为硼改性酚醛树脂的 FTIR 谱图,从图 2 可以看出,1310 cm^{-1} 处为 B—O 的伸缩振动峰,1009~1118 cm^{-1} 为 B—C 的伸缩振动峰,证明硼元素成功引入聚合体系。进一步考察硼改性酚醛树脂的抗氧化性能。表 2 为硼酚醛树脂中硼含量与热性能的关系。

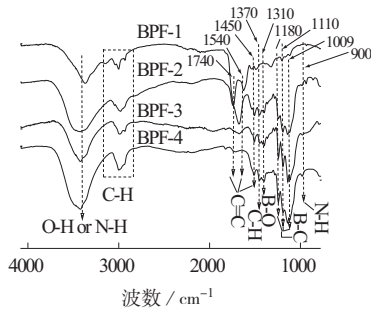


图 2 不同硼含量改性酚醛树脂的 FTIR 谱图

表 2 硼酚醛树脂中硼含量与热失重性能的关系

试样编号	硼含量 / %	$T_{10\%}$ / °C	$T_{25\%}$ / °C	$T_{35\%}$ / °C	950℃残炭率 / %
BPF-1	2.5%	156	508	528	65.5
BPF-2	5.1%	201	549	562	64.2
BPF-3	7.2%	251	657	664	67.2
BPF-4	9.5%	196	509	532	64.3

注: $T_{10\%}$, $T_{25\%}$, $T_{35\%}$ 分别表示失重 10%, 25%, 35% 时的温度。

从表 2 可以看出,随着硼含量的增加,酚醛泡沫失重 10%~35% 的温度逐渐升高,当硼含量为 7.2% 时,其失重温度最高。对比样品的高温残炭质量百分比,可见当硼含量为 7.2% 时,其 950℃ 的残炭率为 67.2%。结合失重温度和高温残炭率对比,可以看出使用硼对酚醛树脂进行改性,有效提高了酚醛泡沫的抗氧化性能,从而可以有效保证酚醛泡沫在建筑保温领域的使用安全性能。

2.4 碳纤维对酚醛泡沫韧性的影响

保持正戊烷用量为 12%、固化剂用量为 20%、吐温 80 用量为 6%、温度为 70℃,在反应体系中添加不同量的碳纤维,利用碳纤维的韧性和摩擦性能,提高酚醛树脂的抗弯曲强度和冲击强度。表 3 为不同碳纤维含量时碳纤维增强酚醛泡沫复合材料的力学性能^[13-15]。从表 3 数据可以看出,碳纤维改性后,复合材料的弯曲强度随着碳纤维含量的增加而升高,当复合物中碳纤维含量为 30% 时,弯曲强度达到 132 MPa。碳纤维在酚醛树脂中可以起到分散

应力的作用,从而增强了酚醛树脂的弯曲强度。当复合材料中碳纤维含量为 30%,其冲击强度达到最大值 52 kJ/m^2 。冲击强度表征了酚醛树脂的抗冲击能力,当在酚醛树脂中添加碳纤维时,由于碳纤维之间的相对滑动性,可以吸收更多的冲击能,因而提高了酚醛树脂复合材料的冲击强度。

表 3 不同碳纤维含量时碳纤维增强酚醛泡沫材料的力学性能

试样编号	碳纤维含量 / %	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
PFC-1	0	59	8
PFC-2	10	71	14
PFC-3	20	105	32
PFC-4	30	132	52
PFC-5	40	95	48

3 结论

(1) 优化酚醛泡沫材料反映体系的组分比例,当表面活性剂用量在 4%~6% 时,体系各反应组分分散性良好,泡沫结构均匀稳定,因而具有优异的表面密度和压缩强度。

(2) 当发泡剂用量在 5% 左右时,制备的酚醛泡沫具有高的压缩强度和合适的表观密度。

(3) 用硼对酚醛树脂进行改性,有效提高了酚醛泡沫的抗氧化性能,提高酚醛泡沫的使用安全性能。

(4) 在酚醛树脂反应体系中,添加碳纤维,当碳纤维含量为 30% 时,复合材料的弯曲强度和冲击强度均达到最高值,说明碳纤维的添加,可以有效提高酚醛泡沫的力学性能。

参考文献

- [1] 于宁. 酚醛泡沫在建筑保温防火中的应用现状和前景 [J]. 2013, 39 (7):115-116.
Yu Ning. The application status and prospect of phenolic foam in construction fire prevention [J]. Shanxi Architecture, 2013, 39 (7):115-116.
- [2] 路国忠,陈晓农,周丽娟,等. 建筑外墙保温用酚醛泡沫材料的改性 [J]. 合成树脂及塑料, 2014, 31(2):50-53.
Lu Guozhong, Chen Xiaonong, Zhou Lijuan, et al. Modification of phenolic foam for insulation of building's exterior wall [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2014, 31(2):50-53.
- [3] 周云,佟锐,李晓峰,等. 酚醛微孔绝热保温材料的研究与应用 [J]. 灭火剂与阻燃材料, 2009, 28 (10):774-776.
Zhou Yun, Tong Rui, Li Xiaofeng, et al. Research and application on the phenolic foam thermal insulation material [J]. Fire Science and Technology, 2009, 28 (10):774-776.
- [4] 赵钦,曾黎明,廖庆玲. 酚醛树脂增韧的研究进展 [J]. 粘接, 2012, 27 (10):78-82.
Zhao Xin, Zeng Liming, Liao Qinglin. Research progress of toughening modification of phenolic resins [J]. Adhesion, 2012,

- 27 (10):78-82.
- [5] 邱军, 王建国, 李岩, 等. 硼改性酚醛树脂的合成及其复合材料的性能 [J]. 建筑材料学报, 2007, 10(2):183-187.
- Qiu Jun, Wang Guojian, Li Yan, et al. Studies on synthesis technology of boron modified phenolic resin(BPR) and properties of CF/BPR composites[J]. Journal of Building Materials, 2007, 10 (2):183-187.
- [6] 刘毅佳, 滕会平, 郭亚林, 等. 纳米碳纤维含量对其酚醛复合材料性能影响 [J]. 热固性树脂, 2009, 24 (3):21-24.
- Liu Yijia, Teng Huiping, Guo Yalin, et al. The effect of carbon nanofiber content on the properties of carbon / phenolic resin composite[J]. Thermosetting Resin, 2009, 24 (3):21-24.
- [7] 唐文龙, 田春蓉, 贾晓蓉, 等. 硅酸铝纤维 / 酚醛树脂复合材料高温隔热性能研究 [J]. 包装工程, 2016, 37(3):30-35.
- Tang Wenhong, Tian Chunrong, Jia Xiaorong, et al. High-temperature Insulation properties of $Al_2(SiO_3)_3$ fiber / phenolic resin composite material[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(3):30-35.
- [8] 刘艳峰. 泡沫塑料导热系数随温度变化规律的研究 [J]. 河南科学, 2015, 33(2):160-163.
- Liu Yanfeng. The foam thermal conductivity variation with temperature[J]. Henan Science, 2015, 33(2):160-163.
- [9] 于桂杰, 赵超超, 林明群. 封隔器胶筒密封性能测试系统研究 [J]. 石油矿场机械, 2016, 45(1):28-31.
- Yu Guijie, Zhao Chaochao, Lin Mingqun. Research of test system for the property of packer rubber sleeve[J]. Oil Field Equipment, 2016, 45(1):28-31.
- [10] 刘佳, 程显明, 王艳. 高弹性环氧树脂的合成 [J]. 云南化工, 2015, 42(2):40-43.
- Liu Jia, Chen Xianming, Wang Yan. Synthesis of highly elastic epoxy resin[J]. Yunnan Chemical Technology, 2015, 42(2):40-43.
- [11] 王烽屹. 硼硅改性酚醛树脂的制备及其性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
- Wang Fengyi. Synthesis and research of boron / organosilicon modified phenolic resin composite[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.
- [12] 卢秀梅. 酚醛泡沫在现代建筑保温工程中的应用及改性研究进展 [J]. 合成树脂及塑料, 2015, 32(5):87-89.
- Lu Xiumei. Application and modification progress of phenolic foams in modern building as a thermal insulation[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2015, 32(5):87-89.
- [13] 樊威, 李嘉禄. 碳纤维增强聚合物基复合材料的热氧老化机理 [J]. 固体火箭技术, 2015, 38(1):116-120.
- Fan Wei, Li Jialu. Thermo-oxidative aging mechanism of carbon fiber reinforced polymer matrix composites[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2015, 38(1):116-120.
- [14] 李静, 沈海娟, 王永梅. 拉挤成型用环氧树脂的热固化性 [J]. 合成树脂及塑料, 2015, 32(5):63-65.
- Li Jing, Shen Haijuan, Wang Yongmei. Heating curing property of epoxy resin applied to pultrusion[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2015, 32(5):63-65.
- [15] 张建民, 卢雪峰, 钱坤, 等. 新型深交联结构碳纤维织物酚醛树脂基摩擦材料及其制备方法 [J]. 化工新型材料, 2015, 43(11):52-55.
- Zhang Jianmin, Lu Xuefeng, Qian Kun, et al. Mechanical property of 2.5D woven carbon fabric/phenolic resin matrix friction material[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(11):52-55.

杜邦高性能材料事业部全球最大共混工厂在深圳投产

杜邦公司高性能材料事业部位于广东省深圳市光明新区的工程塑料共混工厂不久前正式开业。该工厂是杜邦在全球范围内规模最大的共混工厂, 投产后将进一步提高杜邦高性能材料事业部的产能。

该工厂生产的系列杜邦产品包括: Zytel® 尼龙树脂、Crastin® 聚对苯二甲酸丁二醇酯 PBT 树脂、Delrin® 均聚聚甲醛树脂、拜牢® (Bynel®) 粘合树脂、凡事邦® (Fusabond®) 树脂等多元化产品。这些产品主要服务于中国及亚太地区的汽车、工业、消费及包装市场。

作为全球最先进的共混工厂, 光明新区新工厂拥有最新的共混技术及多项创新, 在提高生产效率的同时, 也可以保证产品一贯的高品质。值得一提的是, 在挤出设备研发阶段, 杜邦公司与制造商密切合作, 并开发出一套创新解决方案, 加快了不同产品系列之间的切换, 从而更加灵活地满足客户对更短交付周期的需求。

“这项投资表明了我们满足客户日益增长的需求的决心和承诺。新工厂的产能更高、面对客户需求的变化更加灵

活、反应速度更快。这些技术的进步将为客户提供更优质的产品, 并巩固了我们在及时、迅速向客户提供优质产品方面的领先地位。”杜邦高性能材料事业部全球总裁石睿 (Randy Stone) 先生表示。

新工厂在设计时考虑了后续产能扩充, 是杜邦在全球制造网络中规模最大的共混工厂。除了配备提高产量和效率的更大的挤出设备, 新工厂从原料仓到挤出机的全自动化水平也得以提高, 降低了生产过程中交叉污染的风险, 从而最大程度减少可能出现的质量问题, 并确保产品的统一和质量稳定。此外, 新厂在产品包装方面也实现了全自动化。

“中国是杜邦高性能材料事业部最大的市场, 而亚洲是我们业务增长最快的地区。新的共混工厂是我们在中国和亚洲的一项重大投资, 完善了杜邦全球的生产网络并体现了杜邦对市场的承诺。早在 27 年前, 杜邦就在深圳开始了我们在中国的发展。我们一直致力于通过不断发展杜邦的科技创新能力, 为中国积极推进的可持续发展做出贡献。”杜邦公司亚太区总裁苏孝世 (Tony Su) 先生表示。

(工程塑料网)