

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.01.030

酚醛泡沫塑料研究进展及其应用

邵鸿飞,冀克俭,刘元俊,王学琴,邓卫华,华兰,高岩立,李艳玲,周彤

(山东非金属材料研究所,济南 250031)

摘要:介绍了酚醛泡沫塑料的原料及生产工艺过程,综述了近些年来国内外酚醛泡沫研究的最新进展情况,介绍了酚醛泡沫塑料的应用领域,并对酚醛泡沫塑料未来的发展趋势进行了展望。

关键词:酚醛树脂;泡沫塑料;研究进展;应用

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)01-0129-04

Research Progress of Phenolic Foam Plastics and Its Application

Shao Hongfei, Ji Kejian, Liu Yuanjun, Wang Xueqin, Deng Weihua, Hua Lan, Gao Yanli, Li Yanling, Zhou Tong

(Shandong Nonmetal Material Research Institute, Jinan 250031, China)

Abstract : The raw materials and production process of phenolic foam were introduced. The latest research progress in recent years of phenolic foam at home and abroad was summarized. The application field of phenolic foam plastics was introduced. The future development trend of phenolic foam was prospected.

Keywords : phenolic resin ; foam plastics ; research progress ; application

酚醛泡沫塑料是由酚醛树脂通过发泡得到的一种泡沫塑料,是具有轻质、防火、隔热、隔音等优异性能的材料^[1-2]。与聚苯乙烯、聚丙烯等传统聚合物材料相比,酚醛泡沫塑料具有以下优势:①导热系数低,耐热性好。②在火焰的直接作用下,火焰在表面燃烧后形成一层“石墨泡沫层”,防止了火焰的进一步蔓延,有优良的阻燃性能。③适用温度范围为-150~150℃,可在140~160℃下长期适用。④质量轻、刚性大、尺寸稳定性好、耐化学腐蚀,长期暴露在阳光下无明显老化。

1 酚醛泡沫塑料的制备

1.1 生产原料

(1) 可发泡树脂。

酚醛泡沫塑料是由酚醛树脂通过交联发泡制得。分为热塑性和热固性两种,热塑性酚醛泡沫因生产周期长,效率低,能耗大的原因已很少应用^[2]。目前国内都是采用热固性树脂来生产泡沫。发泡过程中需要催化剂来提高反应速度,在实际中一般使用碱进行催化^[3-4]。

酚醛泡沫塑料质脆、硬度大、不耐弯曲,大大限制了其应用,所以实际应用中需要对其原料酚醛树脂进行增韧改性。改性方法可采用以下两种方法:①在酚醛树脂合成过程中加入改性物质,例如将腰果油、木质素等生物质材料加入酚醛树脂合成的原料中,得到增韧酚醛树脂,然后进行发泡反应,得到增韧改性酚醛泡沫塑料。②在发泡过程中添加改性剂,例如可以添加聚乙烯醇、戊二醛、丁腈橡胶等改性剂,

以得到综合性能最佳的酚醛泡沫塑料。

(2) 固化剂。

固化剂具有使发泡均匀,泡孔稳定的作用,酚醛树脂在固化剂的作用下进行缩聚反应,增长的分子链逐步网状化,树脂的弹性增大,同时伴随着发泡剂汽化和反应生热,完成固化。早期曾使用无机强酸作为固化剂,但因使用强酸固化速度太快,反应不易控制,且强酸的酸性对生产设备有强烈的腐蚀作用,所以限制了其进一步的应用。为了达到防腐目的,可利用甲醇、乙醇等有机溶剂稀释无机强酸,也可采用加入CaCO₃、硼砂等抗腐蚀剂的方法。近年来,以有机酸体系为代表的温和催化剂获得了良好的应用效果^[6-9]。

(3) 表面活性剂。

表面活性剂是一种特殊的共聚物^[10],在酚醛泡沫塑料制造技术中起着非常关键作用,它能降低树脂的表面张力,保证用于发泡反应的原料形成稳定的反应体系,使反应能够平稳进行。还可以加快反应过程,缩短固化时间。常用的表面活性剂主要有硅酮和吐温类,另外聚硅氧烷、聚氧乙烯等也有报道。

(4) 发泡剂。

发泡剂是塑料发泡成型中发泡动力的来源,用于酚醛泡沫塑料的发泡剂主要有氯氟烃、二氯甲烷、低沸点烷烃及

联系人:邵鸿飞,高级工程师,主要从事材料表面分析及化学计量研究工作

收稿日期:2014-10-27

醚类、酮类。氯氟烃因为会破坏大气臭氧层,造成环境污染而被限制使用^[11]。目前工业上最常用的是低沸点烷烃液体发泡剂,这种发泡剂价格低,且能够根据发泡剂的用量来较准确控制泡沫塑料的密度,改善泡孔结构^[12-13]。

1.2 酚醛泡沫塑料的生产工艺

酚醛泡沫塑料传统的生产工艺是间歇法,如图1所示。

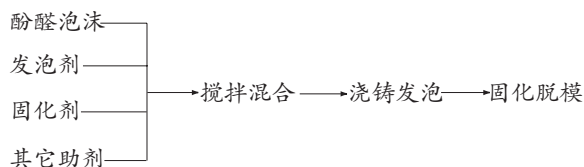


图1 传统工艺流程

但是这种工艺由于产品质量不稳定,只适用于小批量生产,近年来由于石油化工和建筑行业对酚醛泡沫塑料需求量的不断增大,生产工艺已转向现场喷射发泡的连续化流程,如图2所示。

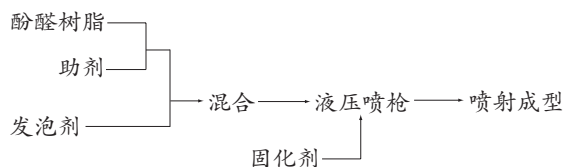


图2 现场喷射发泡流程

2 酚醛泡沫塑料国内外研究进展

2.1 国外研究进展

S. Daljit^[14]发现,为了得到性能更加优良的酚醛泡沫塑料,用于酚醛泡沫发泡反应原料的醛和酚的加入量需要保持一定的比例(一般为1.2左右),而且在反应过程中还需要考虑温度的影响。研究发现,在70~75℃反应时,生成的酚醛泡沫塑料泡孔均匀,力学强度最好

G. K. Rickle^[15]研究了含水量对酚醛泡沫塑料闭孔率和保温性能的影响。实验结果表明,当含水量低于7%时,酚醛泡沫塑料闭孔率高。当含水量约低于8%时,酚醛泡沫塑料具有较低的导热系数,保温性能较好。

K. R. Denslow^[16-17]研究了表面活性剂对酚醛泡沫塑料的影响。通过实验表明,表面活性剂可以显著降低酚醛泡沫材料的表面张力。并可有效控制稳定发泡速度,生成的泡沫塑料泡孔直径均匀,具有良好的阻燃性和保温性能。

G. Tondi等^[18]以糠醇、单宁等生物质原料,并加入二乙醚等作为发泡剂,成功制备了酚醛泡沫塑料,其密度可达40~120 kg/m³。

C. G. Dos-Santos等^[19]用从木焦油中提取出的蒸馏油替代苯酚制备酚醛树脂,并与酸固化剂、发泡剂共混发泡,制备的酚醛泡沫塑料泡孔均匀,其压缩强度(>1.0 MPa)明显高于普通酚醛泡沫塑料(0.14~0.62 MPa)。

2.2 国内研究进展

张苛等^[20]以粗酚、苯酚、多聚甲醛为原料合成了可发

性粗酚酚醛树脂,发泡制备了粗酚酚醛泡沫塑料。研究了粗酚用量对酚醛泡沫塑料表观密度、吸水率、压缩强度、弯曲强度、阻燃性等性能的影响。结果表明:粗酚的加入使泡沫的力学性能、泡孔分布均有所提高。其中粗酚质量分数为30%时,泡沫综合性能最佳。

王立艳等^[21]采用戊烷系复合发泡剂、有机无机酸复合固化剂、表面活性剂吐温-80和自制的可发性酚醛树脂制备酚醛泡沫塑料,研究了固化温度、固化剂、发泡剂对酚醛泡沫塑料表观密度的影响规律找到较理想的原料配比,通过实验证明,其主要性能指标优异。

潘恒太等^[22]以热固性甲酚酚醛树脂为基体,正戊烷为物理发泡剂,硫酸和冰乙酸组成混合酸为催化剂,吐温-80和甲基硅油作为匀泡剂,玻璃微珠和聚乙二醇-400为改性剂,制备出了密度200 kg/m³以上综合性能较好的高密度酚醛泡沫塑料。研究表明,通过调节物理发泡剂与混合酸催化剂用量可以有效控制泡沫密度以及发泡凝胶时间,添加4%聚乙二醇和8%的玻璃微珠,能够改善泡沫脆性和压缩强度,制备出的高密度酚醛泡沫塑料在180℃高温下具有高的压缩强度,尺寸变化率在1%以内。

钟远等^[23]制备了端氨基聚醚改性酚醛泡沫塑料,并讨论了氨基聚醚用量对酚醛泡沫压缩强度和吸水率的影响。结果表明,用相对分子质量为5000的氨基聚醚改性后(质量分数为8%),压缩强度提高29.1%,吸水率降低23.7%。

庄晓伟等^[24]详细研究了助剂对酚醛泡沫塑料的表观密度和压缩强度的影响,讨论了低温发泡对泡沫力学性能、导热性能、泡孔形态、阻燃性能、微观结构和热稳定性的影响。试验结果表明,发泡温度为40℃时对酚醛泡沫塑料的阻燃性和热稳定性影响较小,泡沫的韧性和脆性得到了明显改善,泡孔孔径更小、分布更加均匀。

杨彦峰等^[25]用玻璃纤维对酚醛泡沫塑料进行了改性处理,并考察了其阻燃和力学性能,结果表明,当玻璃纤维的质量分数在10%以内时,酚醛泡沫塑料的压缩和弯曲强度随着玻璃纤维含量的增加而显著加强,但当玻璃纤维的质量分数超过10%后,其压缩和弯曲强度不但不增加,反而随着玻璃纤维含量的增加逐渐减小,当玻璃纤维的质量分数为6%时,酚醛泡沫塑料的氧指数达到48%时,阻燃性能达到最优。

袁晓晓^[26]用多聚甲醛及粗酚代替苯酚做原料,并以NaOH为催化剂制备了酚醛泡沫材料,同传统工艺相比,制备过程中不需要对粗粉中的杂质成分进行分离,而且因为用多聚甲醛代替了甲醛溶液,省去了合成过程中的蒸馏脱水步骤,简化了工艺。

汪正安^[27]制备了酚化改性腐植酸(PHA),选择特定工艺制成了PHA改性酚醛泡沫塑料。测试结果表明,当PHA

含量为 40%(质量分数)时, PHA 改性酚醛泡沫塑料的冲击强度为 5.7 kJ/m^2 , 压缩强度为 0.33 MPa , 极限氧指数为 47%, 性能良好。

黄剑清等^[28]进行了用聚氨酯预聚物增韧改性酚醛泡沫塑料的研究, 结果表明, 由于聚氨酯预聚物的加入, 使得在酚醛树脂的刚性结构中引入了柔性基团, 从而有效改善了酚醛泡沫塑料的力学性能和耐高温性能。

王斌^[29]将氧化硼作为改性剂加入到酚醛泡沫塑料中, 制备了硼改性酚醛泡沫复合材料, 测试结果表明, 氧化硼的加入可有效增加酚醛泡沫的压缩强度和高温稳定性, 当氧化硼质量分数为 4% 时, 酚醛泡沫的压缩强度最大; 当氧化硼质量分数为 7% 时, 酚醛泡沫塑料的耐高温性能最优。

刘金虎^[30]用生物基单宁对酚醛泡沫塑料进行了改性。结果表明, 含有单宁结构的酚醛泡沫的力学性能有了显著提升, 压缩强度提高 79%, 冲击强度提高 71%, 弯曲强度提高 30%。但改性后热稳定性有所下降, 失重率较纯酚醛泡沫塑料增加 2%~5%。

3 应用领域

(1) 石油化工。

酚醛泡沫塑料以其优良的耐热和耐高温性能广泛应用于管道、化工容器及油罐的隔热保温^[31]。

(2) 民用建筑业。

酚醛泡沫塑料因其绝热防火性能优异, 可用于外墙体、屋顶、地板保温等, 在北京和内蒙古等地, 酚醛泡沫塑料用于建筑的外墙保温, 取得了良好效果^[32]。

(3) 中央空调系统。

酚醛泡沫塑料质量轻、安装方便且清洁环保、美观耐用。近年来, 酚醛泡沫在中央空调管道保冷中得到推广应用, 广泛应用于工业和民用建筑中的中央空调和通风系统管路、风管及设备的绝热。

(4) 交通运输业。

酚醛泡沫塑料大量应用于船舶、火车、飞机等交通工具的绝热保护, 此外, 酚醛泡沫塑料以其优异的阻燃特性, 在军事上已被用于舰船及潜水艇的制造。

4 结语

酚醛泡沫塑料由于具有优良的防火、隔热、隔音性能, 在尖端复合材料和民用工程中占有相当重要的地位。虽然有脆性大、强度低等缺点, 但随着配方和工艺的不断改进, 酚醛泡沫塑料的性能将不断改进和提高, 应用领域会更广泛。

参考文献

[1] 谢建军. 制冷空调与电力机械, 2005, 26(1): 64-67.
Xie Jianjun. Refrigeration Air Conditioning & Electric Power Machinery, 2005, 26(1): 64-67.

[2] 毛津淑, 等. 化学工业与工程, 1998, 15(3): 38-43.
Mao Jinshu, et al. Chemical Industry and Engineering, 1998, 15(3): 38-43.

[3] Analia V, et al. Cellular Polymers, 1986, 5(2): 123-140.

[4] 何金良, 等. 塑料工业, 1990, (2): 33-35.
He Jinliang, et al. China Plastics Industry, 1990, (2): 33-35.

[5] 蒋德堂, 等. 河南科学, 2002, 20(2): 140-143.
Jiang Detang, et al. Henan Science, 2002, 20(2): 140-143.

[6] 梁明莉, 等. 北京化工大学学报, 2002, 29(1): 47-50.
Liang Mingli, et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2002, 29(1): 47-50.

[7] 李新明, 等. 热固性树脂, 2002, 17(3): 1130-1133.
Li Xinming, et al. Thermosetting Resin, 2002, 17(3): 1130-1133.

[8] 银贵晨. 中国塑料, 2001, 15(6): 50-53.
Yin Guichen. China Plastics, 2001, 15(6): 50-53.

[9] 李少堂, 等. 玻璃钢/复合材料, 2004(4): 39-42.
Li Shaotang, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2004(4): 39-42.

[10] 鲍存国, 等. 化工设备与管道, 2001, 38(1): 51-53.
Bao Cunguo, et al. Process Equipment & Piping, 2001, 38(1): 51-53.

[11] Sugano Susumu, Arito Yuichi. Phenol resin foam : JP 2001114922 [P]. 2001-4-24.

[12] 方禹声, 等. 聚氨酯泡沫塑料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
Fang Yusheng, et al. Polyurethane foam [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1994.

[13] 刘兴之. 中国塑料, 1992, 6(2): 73-76.
Liu Xingzhi. China Plastics, 1992, 6(2): 73-76.

[14] Daljit S, et al. J Appl Polym Sci, 1982, 27(4): 1191-1196.

[15] Rickle G K, et al. Journal of Cellular Plastics, 1989, 25(1): 31-41.

[16] Denslow K R, et al. Journal of Cellular Plastics, 1989, 25(1): 31-41.

[17] Vongdara B, et al. Journal of Cellular Plastics, 1991, 10(3): 132-136.

[18] Tondi G, et al. Bioresource Technology, 2009, 100: 5162-5169.

[19] Dos-Santos C G, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115: 923-927.

[20] 张苛, 等. 塑料工业, 2013, 41(2): 11-16.
Zhang Ke, et al. China Plastics Industry, 2013, 41(2): 11-16.

[21] 王立艳, 等. 吉林建筑工程学院学报, 2012, 29(1): 47-48.
Wang Liyan, et al. Journal of Jilin Architectural and Civil Engineering, 2012, 29(1): 47-48.

[22] 潘恒太, 等. 应用化工, 2012, 41(4): 674-678.
Pan Hengtai, et al. Applied Chemical Industry, 2012, 41(4): 674-678.

[23] 钟远, 等. 现代化工, 2010, (5): 60-62.
Zhong Yuan, et al. Modern Chemical Industry, 2010, (5): 60-62.

[24] 庄晓伟, 等. 化工新型材料, 2010, 38(4): 144-148.

- Zhuang Xiaowei, et al. New Chemical Materials, 2010, 38(4):144–148.
- [25] 杨彦峰,等. 工程塑料应用, 2013, 41(8):144–148.
- Yang Yanfeng, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(8):144–148.
- [26] 袁晓晓,等. 合成树脂及塑料, 2013, 30(3):33–38.
- Yuan Xiaoxiao, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2013, 30(3):33–38.
- [27] 汪正安,等. 中国塑料, 2011, (9):76–80.
- Wang Zhengnan, et al. China Plastics, 2011, (9):76–80.
- [28] 黄剑清,等. 玻璃钢 / 复合材料, 2011, (6):37–39.
- Huang Jianqing, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2011, (6):37–39.
- [29] 王斌,等. 中国材料进展, 2013, 32(11):641–645.
- Wang Bin, et al. Materials China, 2013, 32(11):641–645.
- [30] 刘金虎,等. 工程塑料应用, 2013, 41(7):12–16.
- Liu Jinhu, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(7):12–16.
- [31] 黄发荣,焦扬声. 酚醛树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- Huang Farong, Jiao Yangsheng. Phenolic resin and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [32] 刘钢,等. 新型建筑材料, 2001(6):32–33.
- Liu Gang, et al. New Building Materials, 2001(6):32–33.

新疆实施地膜强制新标准

自 2014 年 12 月 1 日起,新疆正式实施农用地膜强制新标准。今后,新疆禁止使用厚度小于等于 0.008 mm 的农用地膜。

本次标准修订将推荐性地方标准改为强制性地方标准,并根据农用地膜使用时间,按厚度分为四个类型,使用时间 180 d 的厚度为 0.01,0.012 mm,使用时间 360 d 的厚度为 0.014,0.02 mm。与现行的国家强制性标准相比,限制了厚度小于等于 0.008 mm 的农用地膜在新疆生产、销售和使用(外销产品除外)。

据新疆维吾尔自治区农业厅相关负责人介绍,新疆农业生产地膜覆盖面积已达 4 700 万亩左右,占新疆农作物总播面积的 75% 以上,年地膜使用总量达 18.5 万 t。地膜覆盖技术在带来显著经济效益的同时,也使“白色污染”日趋严重。

目前,新疆大部分地区土壤耕作层地膜残留量逐年递增,其中棉花主产区土壤耕作层地膜残留量达 16.88 kg/亩,是全国平均水平的 4 至 5 倍。

(工程塑料网)

延安石油聚丙烯装置改造促进丙烯回收

聚丙烯装置尾气改造项目采用的冷凝工艺技术具有流程简单、占地少、能耗低等优点。具体工艺是将尾气中的丙烯回收至 60 万 t/a 气体分馏装置原料罐中充当进料,对聚丙烯装置尾气中的丙烯进行回收利用,以降低装置的丙烯单耗,提高经济效益。

延安石油化工厂聚丙烯装置每年排放尾气约 4 800 t,其中含有 80% 的丙烯成分。目前这部分尾气被作为燃烧气燃烧,造成能源的极大浪费,同时导致丙烯单耗一直居高不下。为了最大限度提高能源利用率,将尾气变废为宝,该厂对多种工艺方案进行分析和综合对比,最终确定采取冷凝工艺技术对聚丙烯装置尾气进行回收利用。

延安石油化工厂聚丙烯装置尾气改造项目正式开建。该项目建成后可显著降低聚丙烯装置丙烯单耗,预计一年可从尾气中回收近 4 000 t 丙烯(95%),若按丙烯每吨价格 8 000 元计,每年可创经济效益近 2 000 万元。项目预计于明

年 1 月完成建设。

(工程塑料网)

聚氨酯保温材料将被纳入绿色建材

从工业和信息化部获悉,聚氨酯保温材料将被纳入绿色建材工程,有望得到市场推广、重点企业技术改造资金支持等。工信部人士透露,工信部已经和住建部成立了绿色建材推广和应用部际协调机制,下一步工信部和住建部将尽快出台《绿色建材发展行动计划》和《绿色建材评价标识管理办法》。同时,两部委将制定首批推广的绿色建材产品技术要求并开展绿色评价工作,发布绿色建材产品目录。

据了解,聚氨酯保温材料已进入了绿色建材的视野。

日前,工信部原材料司副司长潘爱华到中国聚氨酯工业协会调研,专门就聚氨酯保温材料纳入绿色建材工程的事宜与协会负责人进行了座谈。潘爱华要求行业协会,配合两部委联合成立的绿色建材推广应用协调小组,加强在绿色建筑领域推广应用聚氨酯保温材料,进一步挖掘建筑节能潜力。工信部还将与有关部门和重点省区合作,支持聚氨酯保温材料重点企业的技术进步与技术改造等工作。

聚氨酯保温材料是绿色建材的一个重要品种。据介绍,硬质聚氨酯具有质量轻、导热系数低、耐热性好、耐老化、容易与其它基材黏结、燃烧不产生熔滴等优异性能,在欧美国家广泛用于建筑物的屋顶、墙体、天花板、地板、门窗等作为保温隔热材料。目前,欧美等工业发达国家的建筑保温材料中约有 49% 为聚氨酯材料,而在我国这一比例尚不足 10%。

“以北京市为例,今年北京既有建筑节能改造项目中,聚氨酯材料的应用比例超过 75%,但在新建的普通住宅中,应用的比例寥寥无几。相比之下,市场情况可谓冰火两重天。”业内人士表示。业内人士称,聚氨酯应用长期没有展开的主要原因是成本较高、市场接受能力有限。在上市公司中,红宝丽目前拥有年产 1 500 万 m² 聚氨酯建筑保温板项目,已形成年产 750 万 m² 高阻燃保温板生产能力,尚有 750 万 m² 产能项目在建。此外,雅克科技是国内有机磷系阻燃剂龙头企业,受益聚氨酯用阻燃剂需求稳定增长,且市场空间巨大。

(工程塑料网)