

文章编号:1674-2869(2014)01-0057-06

多元改性酚醛树脂/玄武岩纤维复合材料的制备与性能

鄢国平^{1,*}, 黄思辰¹, 班兴明¹, 杨盛华², 胡斌², 邢晟³

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 北京中铁润海科技有限公司, 北京 100055;

3. 浙江石金玄武岩纤维有限公司, 浙江 东阳 322118)

摘要:选用纳米二氧化硅分散液、硼酸、有机硅防水剂、七钼酸铵/季戊四醇复合阻燃剂分别对一种水溶性酚醛树脂进行改性,利用所制备的改性酚醛树脂进一步与玄武岩纤维针刺毡复合,再通过干燥、固化、定型等工艺制备复合板材,并用傅里叶红外光谱仪和示差扫描量热仪分析其结构与固化性能。结果表明,酚醛树脂与各个改性剂结合较好,改性树脂中耐高温结构增多,耐热性能得到改善。将各个改性剂进行复配、优化后提出了最佳配方,使用该配方制备的改性酚醛树脂/玄武岩纤维复合板材具有较好的机械强度与疏水性能,防火性能达到GB 8624-2006的A1级标准,与同类产品综合比较优势明显,且该板材在生产加工过程中可以同步实现树脂改性与板材成型,在建筑外墙防火保温领域具有发展潜力。

关键词:酚醛树脂;玄武岩纤维;高强;阻燃;疏水

中图分类号:TQ323.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.01.012

0 引言

据统计,在火灾事故中80%的人员死于火灾现场大量易燃高分子材料燃烧释放出的有毒气体与微粒^[1]。有毒气体会导致人员呼吸困难甚至窒息,烟雾则会降低能见度,直接妨碍人员疏散和逃离,给消防人员展开抢救工作带来极大的困难。因此,国家对建筑用防火保温材料提出了更加严格的要求。

目前,市场上广泛使用的防火保温材料主要有聚氨酯发泡板、聚苯乙烯泡沫板、酚醛树脂发泡板、岩棉板(条)、发泡水泥与发泡玻璃等。然而,由于它们都存在较大的缺陷从而限制了各自的应用。比如,聚氨酯、聚苯乙烯、酚醛树脂发泡材料的防火性能最高只能达到B1级,板材本身强度低,承重能力弱,安装、使用过程中容易出现鼓包、开裂、渗漏等问题。岩棉板(条)、发泡水泥、发泡玻璃的防火性能虽然能达到A级,但仍存在许多其他问题,岩棉板(条)的层间结合力差,抗拉拔强度低,吸水率高,矿渣含量高;发泡水泥和发泡玻璃

同属无机材料,由于脆性过大,应力不均则容易开裂,给施工带来极大不便。因此,国内市场仍缺乏一款兼具高性能与实用性的防火保温产品。

玄武岩纤维属完全不燃材料,导热系数仅为0.32~0.036 W/m·K,力学性能远胜岩棉,不含渣球,是优质环保的防火保温基材^[2-3]。但由于纤维及其针刺毡自身柔软、松散,表面亲水,无法直接使用,所以必须对其进行增强、疏水改性,以提高纤维的机械强度与疏水性能^[4-5]。本论文选用纳米二氧化硅分散液、硼酸、有机硅防水剂以及七钼酸铵/季戊四醇复合阻燃剂对酚醛树脂进行增强、疏水、阻燃改性,以玄武岩纤维针刺毡为耐火基体材料,制备具有A级燃烧性能与较高实用价值的建筑外墙用防火保温复合板材,并探讨了各个改性剂分别对酚醛树脂/玄武岩纤维复合板材燃烧性能、机械性能、疏水性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

水溶性酚醛树脂:山东圣泉化工股份有限公

收稿日期:2013-10-02

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51373128, 51173140);武汉市科技攻关项目(2013010501010131);地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(201310490011, 201210490007, 201210490021);武汉工程大学第四、第五届研究生教育创新基金项目(基金号CX201231, CX201308)

作者简介:鄢国平(1970-),男,湖北天门人,教授,博士,博士研究生导师。研究方向:功能高分子材料。*通信联系人

司;纳米二氧化硅分散液:佛山市南海区大沥中发水玻璃厂;有机硅防水剂:济南大作兴化工有限公司;硼酸、七钼酸铵和季戊四醇为市售试剂;玄武岩纤维针刺毡:浙江石金玄武岩纤维有限公司。

1.2 主要仪器设备

傅里叶红外光谱仪:Thermo Scientific Nicolet iS10,布鲁克光谱仪器亚太有限公司;示差扫描量热仪:DSC 200F3,德国耐驰公司;平板压片机:KY-3220-20T,东莞市厚街开研机械设备厂;万能材料试验机:JB-117A,上海久滨仪器有限公司;建材不燃性试验炉:FCB-2,南京艾赛特科技发展有限公司。

1.3 试样的制备

用纳米二氧化硅分散液、有机硅防水剂、硼酸、七钼酸铵/季戊四醇复合阻燃剂等添加剂分别对水溶性酚醛树脂进行改性处理,通过改变各添加剂的质量份数(水溶性酚醛树脂为100份),制备不同的改性酚醛树脂处理液。

将玄武岩纤维针刺毡放入改性酚醛树脂处理液中充分浸渍,将挤压后的试样置于105℃的烘箱中干燥30 min,然后用平板压片机在200℃下热压30 min,得到改性酚醛树脂/玄武岩纤维复合板材。

1.4 改性酚醛树脂结构表征与性能研究

将改性酚醛树脂烘干、固化、磨碎后,用KBr压片,由Nicolet iS10型傅立叶红外光谱仪测定。DSC采用NETZSCH DSC 200F3分析仪,氮气气氛,升温速率为10℃/min。抗折强度按照GB 1449-2005进行测试。单位面积吸水量按照GB/T 5480-2008中的13.7部分进行测试。燃烧性能按照GB/T 5464-2010、GB/T 14402-2007进行测试。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

未改性酚醛树脂与几种改性酚醛树脂的红外光谱图如图1所示。由图可知,曲线1在3430 cm⁻¹处存在-OH伸缩振动吸收峰,峰宽且强,说明树脂含有大量酚羟基;在2925 cm⁻¹和2853 cm⁻¹处存在C-H键的伸缩振动峰,在1209 cm⁻¹处有酚羟基Ph-O的伸缩振动吸收峰,在1039 cm⁻¹处有羟甲基上C-O吸收峰。曲线2在1200 cm⁻¹处的酚羟基Ph-O的伸缩振动吸收峰明显减弱,可能是与纳米SiO₂上的活泼羟基形成氢键的原因。在1112 cm⁻¹处出现强而宽的吸收带是Si-O-Si的伸缩振动峰,说明纳米二氧化硅粒子与酚醛树脂结合得比较

好。曲线3、4均在3430 cm⁻¹处峰强度减弱,说明有机硅防水剂、硼酸与酚醛树脂反应都消耗掉了一部分酚羟基,与羟甲基缩合程度比较高。

- 1:未改性
- 2:纳米二氧化硅改性
- 3:有机硅防水剂改性
- 4:硼酸改性
- 5:七钼酸铵季戊四醇改性

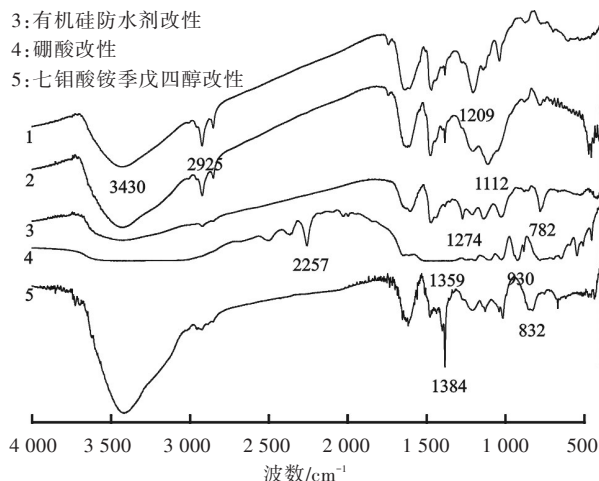


图1 改性酚醛树脂的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of modified phenolic resin

曲线3在1274 cm⁻¹、1140 cm⁻¹处出现新峰说明形成硅酸酯,在782 cm⁻¹处出现新峰说明体系中芳基增多,在958 cm⁻¹(Si-OH的弯曲振动)处没有吸收峰说明Si-OH缩合比较完全。曲线4中在2500~2000 cm⁻¹、930 cm⁻¹、783 cm⁻¹以及548 cm⁻¹处均为硼酸的特征吸收峰,说明存在游离硼酸;在1359 cm⁻¹处出现新峰说明硼酸参与固化并形成硼酸酯。曲线5在3423 cm⁻¹处峰强度增大是因为体系中引入大量醇羟基和-NH,醛基峰减弱说明反应中七钼酸铵与羟甲基缩合反应程度比较高,1384 cm⁻¹、1130 cm⁻¹处峰强度增大说明有钼酸酯生成,832 cm⁻¹、669 cm⁻¹为-NH的弯曲振动吸收峰。

2.2 固化性能研究

酚醛树脂的固化是通过活性官能团之间的缩聚反应形成体型结构,而在其结构中引入硅、硼、钼等元素,利用Si-O、B-O、Mo-O键取代一部分极性较强的酚羟基,就可以在一定程度上钝化苯环的反应活性,提高改性酚醛树脂固化温度,从而改善酚醛树脂的热稳定性。

图2为未改性酚醛树脂与几种改性酚醛树脂的DSC曲线。如图所示,曲线1的纵坐标始终大于零,即酚醛树脂在固化过程中一直处于放热状态,峰值在60℃,说明这种酚醛树脂只需少量加热即可促使它交联固化。曲线2的放热峰变得更不明显,固化温度向高温移动至80℃,说明用纳米二氧化硅改性有利于提高酚醛树脂的固化温度。曲

线3显示有机硅防水剂改性酚醛树脂的放热量低,没有明显的固化特征温度,说明固化进行得比较缓和. 固化过程的放热温度范围在70~200℃,峰值温度为184℃,说明有机硅防水剂中的Si-OH与Ph-OH、-CH₂OH缩合形成硅酸酯,从而大幅提升改性树脂的固化温度;另一个放热过程出现在270~290℃,可能是有机憎水基团在高温下分解所致.

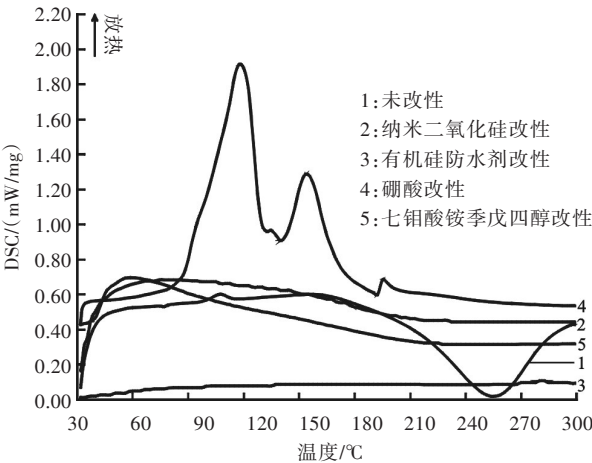


图2 改性酚醛树脂的DSC曲线

Fig. 2 DSC curves of modified phenolic resins

曲线4表现为三重峰固化且放热较剧烈,固化反应放热温度范围在100~210℃,峰值温度分别为122℃、160℃、200℃,且随着温度的升高,放热量逐渐减小,表明硼酸改性树脂的固化程度越来越大,硼酸酯结构越来越多. 曲线5显示改性树脂的起始固化温度与未改性的相当,但完全固化温度变高,固化过程变长. 第一个固化放热温度范围在45~160℃,峰值温度分别为107℃与157℃,此时改性树脂已基本固化;第二个固化放热发生在255℃以后,而在255℃出现较尖锐的吸热峰是由七钼酸铵与剩余的苯酚、甲醛及其它们的中间体进一步缩合吸热引起,由于七钼酸铵空间位阻较大,只有达到更高温度时才能进一步反应^[6].

2.3 改性剂掺量对复合板材燃烧性能的影响

质量烧蚀率在建筑外墙防火保温领域中是一项重要的指标,在GB 8624-2006《建筑材料及制品燃烧性能分级》中对其提出了明确的要求. 图3为各个改性剂掺量对复合板材燃烧性能的影响.

由图3可知,七钼酸铵/季戊四醇复合阻燃剂能够极大地提高复合板材的防火性能,这可能是因为七钼酸铵为耐高温金属含氧酸盐,本身高温性能稳定,分解时除了能产生水,还会生成氧化钼

与氨气,可作为不燃性气体的气源,其中氧化钼能将氧、挥发性可燃物、热量与内部基材阻隔;而氨气能抑制火焰产生^[7]. 季戊四醇由于分子结构中含有多个羟基官能团,结构对称,含碳量高,是一种良好的膨胀型阻燃剂^[8]. 两种阻燃机理协同作用效果比较理想.

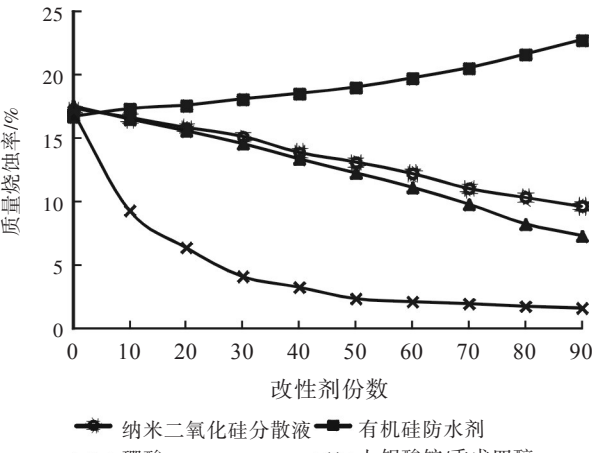


图3 改性剂掺量对复合板材质量烧蚀率的影响

Fig.3 Effect of additive concentration on the mass erosion rate of the composite boards

纳米二氧化硅与硼酸由于自身不燃,热稳定性好,且硼酸与酚羟基酯化生成比碳-氧-碳键键能(键能334.72 kJ/mol)更高的碳-氧-硼键(键能774.04 kJ/mol),所以也能在一定程度上阻碍复合板材燃烧^[9-11]. 而有机硅防水剂由于分子结构中存在大量有机憎水基团,在高温下几乎全部燃烧,所以会明显增加复合板材的质量烧蚀率^[12-13].

2.4 改性剂掺量对复合板材抗折强度的影响

各个改性剂掺量对复合板材抗折强度的影响见图4.

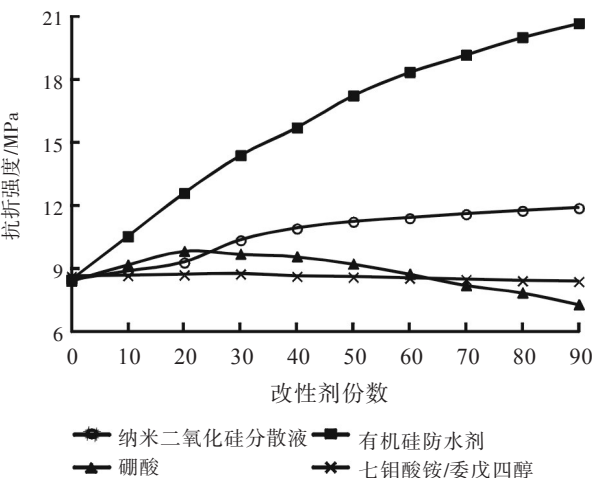


图4 改性剂掺量对复合板材抗折强度的影响

Fig.4 Effect of additive concentration on the flexural strength of the composite boards

由图 4 可知,有机硅防水剂对复合板材抗折强度的提升作用十分突出,这可能是由于有机硅防水剂中含有大量的硅羟基,这些硅羟基在高温下变得十分活泼,不仅能与酚醛树脂交联,而且能与玄武岩纤维中的二氧化硅结合,像偶联剂一样紧密桥接两相界面^[14].而二氧化硅的填充增强作用有限;硼酸在有限的反应时间内,与酚醛树脂反应程度有限,游离的硼酸会给整体反应带来障碍,导致反应程度降低.七钼酸铵/季戊四醇复合阻燃剂与酚醛树脂之间的反应活性较低,不影响酚醛树脂正常固化、成膜.

2.5 改性剂掺量对复合板材单位面积吸水量的影响

建筑外墙防火保温板要求具有较好的防潮、疏水性能,防止长期吸收潮气或者雨水给墙体增加额外的重量.各个改性剂掺量对复合板材单位面积吸水量的影响见图 5.

由图 5 可知,有机硅防水剂能够显著改善复合板材的疏水性能.说明防水剂能使复合板材表面增加大量的疏水键,并封闭一些亲水基团.纳米二氧化硅表面具有亲水性,游离的硼酸与七钼酸铵/季戊四醇复合阻燃剂的组分含有大量亲水基团,故掺量越大复合板材疏水性越差.

2.6 复合板材在建筑外墙防火保温领域的应用

对各个改性剂掺量及对应作用效果分析发

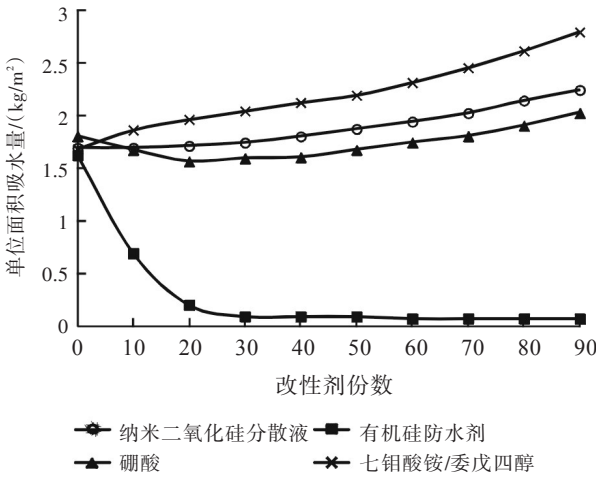


图 5 改性剂掺量对复合板材单位面积吸水量的影响

Fig.5 Effect of additive concentration on the water absorption of the composite boards

现,每一种改性剂都有其优势与弊端,只添加其中任意一种都无法全面满足性能要求,因此,必须将各个改性剂进行复配优化.实验结果证明,当添加 30 份纳米二氧化硅分散液、20 份有机硅防水剂、15 份硼酸、24 份七钼酸铵、36 份季戊四醇时,制得的复合板材的抗折强度为 15.67 MPa,质量烧蚀率为 0.32%,持续燃烧时间为 0 s,单位面积吸水量为 0.18 kg/m²^[15].将综合性能最佳配方上生产线中试,制得的复合板材的燃烧性能检测结果见表 1.

表 1 复合板材燃烧性能检测结果
Table 1 The combustion results of the composite boards

检测项目	检测方法	A1 级标准要求	检测结果	结论
炉内温升/℃	GB/T 5464-2010	≤30	12	合格
持续燃烧时间/s	GB/T 5464-2010	0	0	合格
质量损失率/%	GB/T 5464-2010	≤50	3.1	合格
热值/(MJ/kg)	GB/T 14402-2007	≤2.0	0.9	合格

中试生产得到的复合板材的防火性能完全达到 GB 8624-2006《建筑材料及制品燃烧性能分级》中 A1 级标准要求.另外,在表 2 中列出了中试生产制得的复合板材的其它性能参数,与同类产品比较,复合板材的综合性能优越^[16].

3 结 语

本文用纳米二氧化硅、有机硅防水剂、硼酸、七钼酸铵/季戊四醇分别对一种水性酚醛树脂进行改性,并利用所制备的改性酚醛树脂进一步与

玄武岩纤维复合制备复合板材.实验结果表明,各个改性剂均与酚醛树脂结合较好,改性后树脂的耐热性提高.将各个改性剂进行复配、优化后提出了最佳配方,使用该配方制备的改性酚醛树脂/玄武岩纤维复合板材具有较好的机械强度与疏水性能,防火性能达到 GB 8624-2006 的 A1 级标准,与同类产品综合比较优势明显,且该板材在生产加工过程中可以同步实现酚醛树脂改性 with 板材成型,实用性较强,在建筑外墙防火保温领域具有发展潜力.

表 2 中试生产制得的复合板材与同类产品性能对比

Table 2 Performance comparison of composite boards with similar products

	复合防火保温板	发泡水泥保温板	XPS 挤塑保温板	发泡酚醛保温板	发泡聚氨酯保温板
密度/(kg/m ³)	120~150	200	30~45	100	≥35
导热系数/(W/m·K)	0.034	0.058	0.042	≤0.04	0.033
燃烧性能	A1	A1	B3	B1	B3
最高使用温度/℃	650	1200	75	180	75
吸水率/%	<1	<1	<1	<1	<1
压缩强度/kPa	>500	200~400	150~500	100	210
施工操作性	好	一般	较好	一般	一般
使用寿命	长	长	短	短	短

致 谢

感谢国家自然科学基金委员会、武汉市科技局及武汉工程大学的经费资助。

参考文献:

[1] 魏昭荣,朱世富,赵北君,等. 磷钼酸钙阻燃抑烟剂的制备和性能研究[J]. 塑料工业,2005,33(1):52-54.
WEI Zhao-rong, ZHU Shi-fu, ZHAO Bei-jun, et al. Preparation and property of calcium phosphomolybdate flame retardant and smoke suppressant[J]. China Plastics Industry, 2005, 33(1): 52-54. (in Chinese)

[2] 胡显奇,申屠年. 连续玄武岩纤维在军工及民用领域的应用[J]. 高科技纤维与应用,2005,30(6):7-13.
HU Xian-qi, SHEN Tu-nian. The applications of the CBF in war industry & civil fields[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2005, 30(6): 7-13. (in Chinese)

[3] Jeong J Y, Park J, Henins I. Reaction chemistry in the afterglow of an oxygen-helium atmospheric pressure plasma[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2000 (34): 8027-8032.

[4] 王艳志,马勤,冯辉霞. 酚醛树脂的复合改性研究进展[J]. 应用化工,2009,38(2):286-288.
WANG Yan-zhi, MA Qin, FENG Hui-xia. Development of phenolic resin modified compositely [J]. Applied Chemical Industry, 2009, 38 (2): 286-288. (in Chinese)

[5] Pajak J, Labojko G, Lachowski A. Activated carbons from crosslinked novolac resin[J].Adsorption Science & Tochnology, 2005, 23(5): 381-386.

[6] 朱伯仲,林钰,尚雪亚,等. 钼酸铵的热分解机理研究[J]. 兰州大学学报,1997,33(3):72-76.
ZHU Bo-zhong, LIN Yu, SHANG Xue-ya, et al. A study on the mechanism of thermal decompositon of ammonium molybdate [J]. Journal of Lanzhou

Universtiy, 1997, 33(3): 72-76. (in Chinese)

[7] Oichi K, Nobuyuki K, Yozo K, et al. Mesophase pitch and phenolic resin blends as binders formagnesia- graphited bricks[J]. Carbon, 1999, 37: 195-201.

[8] 王升文,李飞飞,邱银香. 季戊四醇及其衍生物阻燃剂的研究进展[J]. 化工中间体,2008(4):27-30.
WANG Sheng-wen, LI Fei-fei, QIU Yin-xiang. The research development on pentaerythritol and its derivatives [J]. Chemical Intermediate, 2008 (4): 27-30. (in Chinese)

[9] 孙保帅,彭进,邹文俊. 纳米 SiO₂改性酚醛树脂结合剂耐热性能的研究[J]. 化学工程师,2009(9):4-6.
SUN Bao-shuai, PENG Jin, ZOU Wen-jun. Study on heat resistance of modified phenolic resin by nano SiO₂ [J]. Chemical Engineer, 2009 (9):4-6. (in Chinese)

[10] 张敏,魏俊发,谢俊杰. 耐高温耐烧灼热固性硼酚醛树脂的合成[J]. 合成化学,2004,12(1):77-80.
ZHANG Min, WEI Jun-fa, XIE Jun-jie. Synthesis of boron-modified phenolic resin [J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2004, 12 (1): 77-80. (in Chinese)

[11] 崔溢,刘京林,杨明. 耐高温结构用硼酚醛树脂性能的研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2009(3):68-70.
CUI Yi, LIU Jing-lin, YANG Ming. Study on properties of boron phenolic for high temperature structure [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2009 (3): 68-70. (in Chinese)

[12] 张顺,吴宁晶,李美江. 有机硅阻燃剂的研究进展[J]. 高分子通报,2010(12):72-77.
ZHANG Shun, WU Ning-jing, LI Mei-jiang. Research progress on organci-silicon flame retardant [J]. Polymer Bulletin, 2010 (12): 72-77. (in Chinese)

[13] 廖庆玲,李轩科,左小华. 有机硅改性酚醛树脂的研究[J]. 重庆文理学院学报,2011,30(4):54-58.
LIAO Qing-ling, LI Xuan-ke, ZUO Xiao-hua.

Study of the phenolic resin modified by organo silicon [J]. Journal of Chongqing University of Arts and Sciences, 2011, 30(4): 54-58. (in Chinese)

[14] 廖俊,陈圣云,康宇峰,等. 硅烷偶联剂及其在复合材料中的应用[J]. 化工新型材料,2001,29(9):26-28.

LIAO Jun, CHEN Sheng-yun, KANG Yu-feng, et al. Silane coupling agent and its application in the compounding materials[J]. New Chemical Materials, 2001, 29(9): 26-28. (in Chinese)

[15] 北京中铁润海科技有限公司. 一种制备防火保温板的复合浸渍胶及其使用方法: 中国, 103173169[P]. 2013-06-26.

Beijing RUNHIGH Science and Technology Co., Ltd. The composite impregnation and its usage of preparing flame resistance and insulation boards: China, 103173169[P]. 2013-06-26. (in Chinese)

[16] 北京中铁润海科技有限公司. 一种防火保温板: 中国, 202866021[P]. 2012-09-07.

Beijing RUNHIGH Science and Technology Co., Ltd. The flame resistance and insulation boards: China, 202866021[P]. 2012-09-07. (in Chinese)

Preparation and properties of modified phenolic resin/basalt fiber composite materials

YAN Guo-ping¹, HUANG Si-chen¹, Ban Xing-ming¹, YANG Sheng-hua², HU Bin², XING Sheng³

- (1. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. Beijing RUNHIGH Science and Technology Co., Ltd., Beijing 100055, China;
3. Zhejiang Shijing Basalt Fiber Co., Ltd., Dongyang 322118, China)

Abstract: The modified phenolic resins were prepared by the modification of silica nanoparticles, organosilicon waterproofing agent, boric acid and hexaammonium molybdate/pentaerythrite respectively. These modified phenolic resins were further used to blend with basalt fiber needle felt to make composite boards after the drying, curing, molding process. Their structures and curing performances of modified phenolic resins were also measured by fourier infrared spectrum and differential scanning calorimetry. The experimental data show that these modified phenolic resins possess good performances, enhanced curing temperatures and good synergy; meanwhile, these composite boards have good mechanical strengths and hydrophobic properties and reach the A1 standard of GB 8624-2006. Because of the modification and shaping could be achieved in the production process simultaneously, the composite boards show the potential development in the field of flame resistance and insulation for exterior wall of the tall buildings.

Key words: phenolic resin; basalt fiber; high strength; flame resistance; waterproof

本文编辑: 龚晓宁