

文章编号: 1674-2869(2016)02-0120-05

季戊四醇磷酸酯/尿素改性酚醛泡沫的性能研究

黄普林, 吴梦, 张鹏, 李浩阳, 邱匡雨, 刘生鹏*

武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074

摘要:以苯酚、甲醛为原料, 尿素和季戊四醇磷酸酯(PEPA)为改性剂, 制备了一系列的季戊四醇磷酸酯/尿素改性酚醛泡沫(PEPA/UMPF). 利用热重分析、极限氧指数、扫描电镜和万能试验机对改性酚醛泡沫材料的结构和性能进行了测试和表征. 结果表明, PEPA/UMPF的热稳定性和阻燃性显著提高, 仅仅加入质量分数1%的PEPA和尿素, 氧指数值就增加了14%. 当加入质量分数5%的PEPA和尿素时, 酚醛泡沫的压缩强度和冲击强度分别提高了0.09 MPa和0.53 kJ·m⁻². 同时, 改性泡沫的粉化率和吸水率下降, 泡孔结构致密厚实并且分布均匀.

关键词:季戊四醇磷酸酯; 尿素; 酚醛泡沫; 改性

中图分类号: O656 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2016.02.004

Properties of Phenolic Foam Modified by Pentaerythritol Phosphate/Urea

HUANG Pulin, WU Meng, ZHANG Peng, LI Haoyang, QIU Kuangyu, LIU Shengpeng*

School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: A series of pentaerythritol phosphate/urea modified phenolic foams (PEPA/UMPF) were prepared with phenol and formaldehyde as raw materials, urea and pentaerythritol phosphate (PEPA) as modifiers. The structure and properties of foams were tested and characterized by thermogravimetric analysis, limiting oxygen index (LOI), scanning electron microscope and universal testing machine. The results show that the thermal stability and flame retardance of PEPA/UMPF increase significantly. The LOI of phenolic foam increases by 14% after only adding 1% of PEPA and urea. The compression strength and impact strength of phenolic foam with 5% of PEPA and urea increase by 0.09 MPa and 0.53 kJ·m⁻², respectively. Moreover, the chalking rate and water absorption of modified foams decrease, and the pore structures are dense and uniform.

Keywords: pentaerythritol phosphate; urea; phenolic foam; modification

1 引言

随着我国建筑行业的发展, 高层建筑不断增多, 对新一代建筑保温材料的保温性和防火性提出了更高的要求. 传统的建筑保温材料如聚氨酯泡沫、聚苯乙烯泡沫等遇火易燃烧, 并且会产生大量的有毒有害气体^[1-3]. 酚醛泡沫具有耐热温度高、阻燃性能优异、燃烧时低烟低毒等优点, 是目前发展最快的新型有机保温材料^[4-5]. 然而, 普通酚醛泡

沫的脆性大、开孔率高、易粉化等缺陷使其应用受到了很大的限制, 所以针对酚醛泡沫的增韧改性成为近年来研究的热点. 刘瑞杰等^[6]采用腰果酚代替部分苯酚改性酚醛树脂, 并发泡制备了改性酚醛泡沫. 结果表明, 当腰果酚替代量为质量分数10%时, 改性泡沫的压缩强度达到最大值0.20 MPa, 但树脂的热稳定性及改性泡沫的阻燃性都有所下降. 刘娟等^[7]采用二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚丙二醇2000(PPG 2000)及乙二醇为原

收稿日期: 2016-03-01

基金项目: 湖北重大科技创新计划(2014ACA038)

作者简介: 黄普林, 硕士研究生. E-mail: 398770390@qq.com

*通讯作者: 刘生鹏, 博士, 教授, 博士研究生导师. E-mail: liuabss@163.com

料合成了聚氨酯预聚物(PUP),并以PUP为增韧剂制得酚醛泡沫.通过力学性能、热稳定性、导热性及阻燃等性能测试研究了PUP用量及MDI、PPG 2000物质的量比对酚醛泡沫性能的影响.结果表明,PUP添加质量分数8%, $n(\text{MDI}):n(\text{PPG 2000})=3:1$ 时,酚醛泡沫的压缩强度和弯曲强度分别比纯泡沫提高了43.1%和21.6%,但热稳定性能比纯泡沫略差.本文首先利用尿素对酚醛泡沫进行初步的增韧改性,然后加入季戊四醇磷酸酯进行复合改性,力求制备出兼具良好力学性能和阻燃性能的酚醛泡沫.

2 实验部分

2.1 主要原料

苯酚,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;甲醛溶液,分析纯,西陇化工股份有限公司生产;氢氧化钠,分析纯,天津博迪化工股份有限公司生产;尿素,分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产;PEPA,实验室自制;正戊烷,分析纯,西陇化工股份有限公司生产;吐温80,化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;磷酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;对甲苯磺酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产.

2.2 仪器与设备

集热式恒温加热磁力搅拌器DF-101S,巩义市予华仪器有限责任公司生产;电热鼓风干燥箱JC101型,上海精宏实验设备有限公司生产;循环水式真空泵SHZ-DⅢ,巩义市予华仪器有限责任公司生产;热重分析仪SDTQ600,美国TA仪器公司生产;氧指数仪HC-2,南京市江宁分析仪器厂生产;微机控制电子万能试验机CMT6104,深圳新三思材料检测有限公司生产;简支梁冲击试验机XJJ5型,承德市金建检测仪器有限公司生产;扫描电子显微镜TM3030,日本日立公司生产.

2.3 酚醛泡沫的制备

在装有搅拌器、冷凝管、温度计的三口烧瓶中加入一定摩尔比的苯酚和甲醛溶液,控制水浴温度为60℃,逐滴加入质量分数20%的氢氧化钠溶液,滴加完毕后恒温30 min,之后升温至85℃反应2 h.然后加入一定量的尿素,反应30 min,加入不同含量的PEPA,继续恒温30 min.最后冷却出料,调节体系的pH至中性.减压蒸馏脱水至合适的黏度即得到可发性酚醛树脂.

取一定量的酚醛树脂于自制的发泡杯中,依次加入一定量的表面活性剂(吐温80)、发泡剂(正

戊烷)、固化剂(质量比 $m_{\text{对甲苯磺酸}}:m_{\text{磷酸}}:m_{\text{水}}=2:1:1$)并快速搅拌均匀,将搅拌好的发泡物料倒入已经预热好的模具中,最后将模具置于60℃的电热鼓风干燥箱中进行固化成型.

2.4 测试与表征

热重分析是采用热重分析仪进行测试的.测试气氛空气,升温速率10℃/min,升温范围30~900℃.

极限氧指数是利用氧指数仪,参照测试标准GB/T2406.2-2009进行测定的.

压缩强度是利用万能试验机,参照GB/T8813-2008标准测定;冲击强度是利用冲击试验机,参照GB/T1043-1993标准测定.

粉化率按照GB/T12812-1991标准进行测定;吸水率按照GB/T8810-2005标准进行测定.

3 结果与讨论

PF是纯酚醛泡沫,PF-1是尿素改性酚醛泡沫,PF-2是质量分数1%PEPA和尿素复合改性的酚醛泡沫,PF-3是质量分数3%PEPA和尿素复合改性的酚醛泡沫,PF-4是质量分数5%PEPA和尿素复合改性的酚醛泡沫.

3.1 热重分析

图1是纯酚醛泡沫和改性酚醛泡沫的热失重曲线图.从图1可以看出,纯酚醛泡沫和改性酚醛泡沫在80℃以前都有明显的失重,这主要是因为水分和挥发物的影响.在80~320℃,由于泡沫中游离的酚和醛、羟甲基脲、尿素小分子等物质的脱除而发生失重;在320~480℃,PEPA发生热分解,同时酚醛泡沫也开始部分脱水分解,但这并不是主要的分解步骤;在480~900℃,酚醛树脂发生断链,完全分解成其他小分子物质.表1是纯酚醛泡沫和

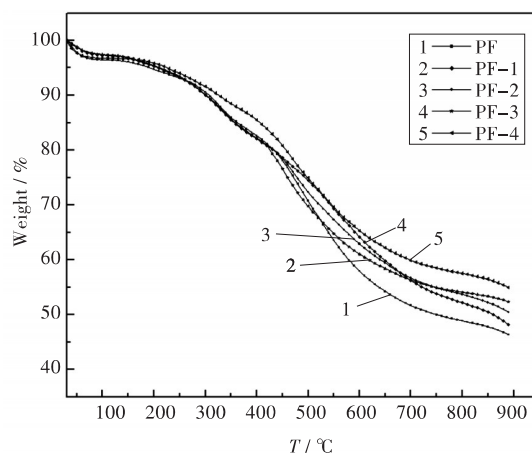


图1 纯酚醛泡沫和改性酚醛泡沫的热失重曲线

Fig. 1 TGA curves of pure PF and modified PFs

改性酚醛泡沫的热失重分析数据. 定义泡沫失重5%为初始分解温度, 由表1可知, 相比于纯酚醛泡沫, 改性酚醛泡沫的初始分解温度以及残炭量明显增多, 并且随着PEPA的含量增加, 初始分解温度和残炭量也随之增加, 这可能是因为PEPA的加入增大了分子间作用力, 同时PEPA作为一种阻燃剂, 燃烧分解生成的膜层物, 阻碍了小分子的脱离, 降低了泡沫材料与热源的接触, 有效提高了其炭化的程度, 从而热稳定性显著提高^[8].

表1 纯酚醛泡沫和改性酚醛泡沫的热失重分析

Tab. 1 TGA analysis of pure PF and modified PFs

sample	$T_{5\%}$ / °C	char yield / %
PF	193.2	46.35
PF-1	206.4	48.19
PF-2	209.3	50.44
PF-3	212.3	52.38
PF-4	227.9	54.95

3.2 极限氧指数

极限氧指数是指聚合物在氧和氮混合气流中进行有焰燃烧的最低氧的体积分数浓度, 是表征材料燃烧行为的指数. 氧指数越高代表材料越不容易燃烧, 规定极限氧指数值大于27属于难燃材料. 从图2中可以看出, 纯酚醛泡沫和改性酚醛泡沫都属于难燃材料, 并且改性后的酚醛泡沫氧指数值明显升高. 随着PEPA含量的增加, 酚醛泡沫的氧指数不断增大, 并且比仅仅用尿素改性的酚醛泡沫要大得多, 说明复合改性能大幅度提高酚醛泡沫的阻燃性能. 这主要是因为, 在高温条件下, 尿素中氮元素生成氮气会降低可燃气体浓度, 同时PEPA热分解会形成蓬松发孔封闭结构的炭层覆盖在泡沫表面, 阻碍泡沫与热源的接触. 随着保温行业对材料防火性能的重视, 这种高阻燃性材料更能满足市场的需求.

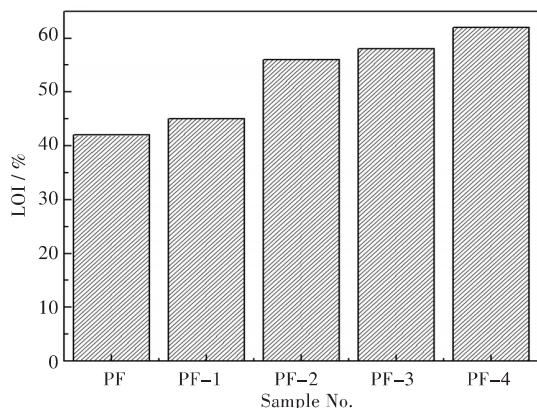


图2 不同酚醛泡沫的氧指数值

Fig. 2 LOI of different PFs

3.3 力学性能

表2是尿素和PEPA改性对酚醛泡沫力学性能的影响. 数据显示, 经过改性后的酚醛泡沫的压缩强度和冲击强度都得到了一定程度的改善, 并且随着PEPA用量的增加, 压缩强度与冲击强度也在逐渐增大. 相比于纯酚醛泡沫, 加入质量分数5%的PEPA和尿素改性的酚醛泡沫压缩强度提高了0.09 MPa, 冲击强度提高了0.53 kJ·m⁻². 尿素改性酚醛泡沫的韧性和强度增幅明显, 主要归因于尿素的加入向酚醛树脂中引入了脲基柔性链, 改变了酚醛树脂的苯环之间只有亚甲基连接的分子结构. 而PEPA的加入可能与酚醛树脂分子、尿素分子之间形成了部分氢键, 增强了分子之间的作用力, 从而改善了泡沫体的力学性能.

表2 改性前后力学性能的对比

Tab. 2 Mechanical performance comparison of PFs before and after modification

sample	compressive strength / MPa	impact strength / (kJ·m ⁻²)
PF	0.186	0.825
PF-1	0.235	1.123
PF-2	0.248	1.214
PF-3	0.267	1.336
PF-4	0.276	1.355

3.4 粉化率与吸水率

泡沫吸水会破坏内部的泡孔结构, 使得泡沫的开孔率增大, 保温效果变差, 而泡沫易粉化体现了泡沫体内部分子间的结合力较差. 因此, 良好的保温泡沫材料应该具有较低的吸水率和粉化率^[9]. 图3为不同成分酚醛泡沫的粉化率及吸水率的变化情况. 从图3可以看出, 相比纯酚醛泡沫, 改性酚醛泡沫的粉化率和吸水率都减少了. 吸水率是随着PEPA的用量的增加一直减少, 这一方面是尿素中脲基的引入使得酚醛泡沫具有更加致密的交联网状结构, 另一方面是因为PEPA的加入使得体系的黏度增大, 阻碍了发泡过程, 泡沫的固化程度较高. 酚醛泡沫的粉化率随着尿素的加入急剧减小, 也进一步说明了尿素参加了反应, 将脲基引入到了酚醛树脂上, 提高了韧性. PEPA的少量加入时粉化率继续减小, 当加入质量分数5%的PEPA时泡沫的粉化率有所增大. 这可能是由于PEPA与酚醛树脂之间存在的分子间的作用力产生了利于增韧的结构, 但当用量增多时, PEPA在体系中分散不均匀, 未能与酚醛树脂基体良好的相间结合, 从而使得粉化程度上升.

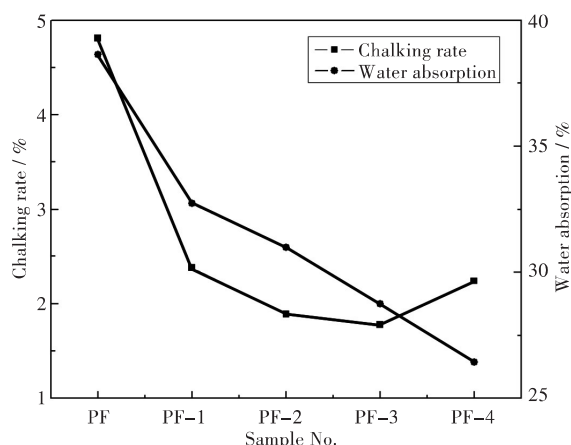


图3 纯酚醛泡沫和改性酚醛泡沫的粉化率和吸水率

Fig. 3 Chalking rate and water absorption of pure PF and modified PFs

3.5 泡孔结构分析

酚醛泡沫的泡孔结构是利用扫描电子显微镜将酚醛泡沫的发泡截面放大50倍进行观察. 具体的结果如图4所示. 由图4可知, 纯酚醛泡沫的泡孔较大并且分布不均匀, 多为开孔结构, 而经过改性之后的酚醛泡沫的泡孔致密均一, 具有较高的闭孔率. 这主要是因为改性剂与酚醛树脂有着良好的结合, 使体系的粘弹性增加, 阻碍了气泡的迅速增长、并泡, 导致气泡细小、均匀, 提高了泡孔结构的稳定性^[10]. 同时柔性链的引入也使得酚醛树脂的分子量增大, 交联密度提高, 从而使酚醛泡沫具有较高的致密度和闭孔率.

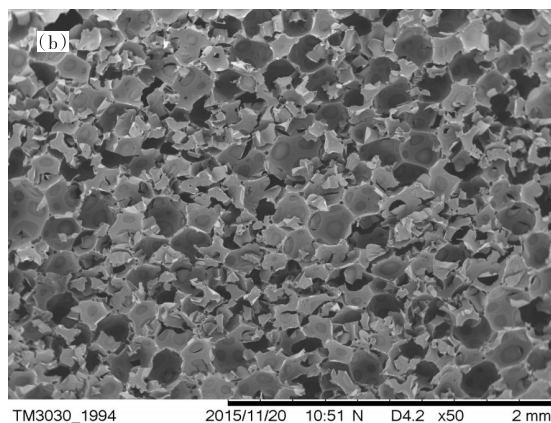
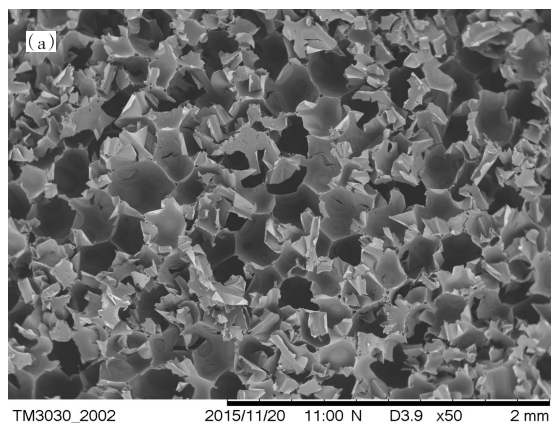


图4 纯酚醛泡沫(a)和改性酚醛泡沫(b质量分数3%PEPA/UMPF)的扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of pure PF (a) and modified PFs (b 3%PEPA/UMPF)

4 结 语

相比于纯酚醛泡沫, 季戊四醇磷酸酯和尿素复合改性的酚醛泡沫的各方面性能都更加优越. PEPA/UMPF的热稳定性和阻燃性大大提升, 仅仅加入质量分数1%的PEPA和尿素, 酚醛泡沫的氧指数值就增加了14%. 同时其力学性能也得到了

一定程度的改善, 当加入质量分数5%的PEPA和尿素时, 酚醛泡沫压缩强度和冲击强度分别提高0.09 MPa和0.53 kJ·m⁻². 随着PEPA和尿素的加入, 酚醛泡沫的粉化率和吸水率逐渐下降. 扫描电镜的结果显示, 质量分数3%PEPA/UMPF的泡孔结构致密厚实, 分布均匀, 拥有较高的闭孔率.

参考文献:

- [1] MA Y F, WANG J F, XU Y Z, et al. Preparation and characterization of phenolic foams with eco-friendly halogen-free flame retardant[J]. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2013, 114: 1143–1151.
- [2] YANG H Y, WANG X, YUAN H X, et al. Fire performance and mechanical properties of phenolic foams modified by phosphorus-containing polyethers[J]. Journal of polymer research, 2012, 19(3): 140–149.
- [3] 葛铁军, 杨松. 复合改性酚醛树脂增韧酚醛泡沫的研究[J]. 塑料科技, 2015, 43(4): 67–71.
- GE T J, YANG S. Study on toughening modification of phenolic foam with compound modified phenolic resin [J]. Plastics science and technology, 2015, 43 (4) : 67–71.
- [4] YUAN H X, XING W Y, YANG H Y, et al. Mechanical and thermal properties of phenolic/glass fiber foam modified with phosphorus-containing polyurethane prepolymer[J]. Polymer international, 2013, 62: 273–279.
- [5] SAZ-OROZCO B D, ALONSO M V, OLIVET M. Mechanical, thermal and morphological characterization of cellulose fiber-reinforced phenolic foams[J]. Composites part B engineering, 2015, 75: 367–372.
- [6] 刘瑞杰, 谭卫红, 周永红, 等. 腰果酚改性甲阶酚醛树脂的合成及其泡沫性能研究[J]. 生物质化学工程, 2013, 47(5): 30–34.
- LIU R J, TAN W H, ZHOU Y H, et al. Synthesis of cardanol modified phenolic resol resin and the properties of its foam [J]. Biomass chemical engineering, 2013, 47(5): 30–34.
- [7] 刘娟, 陈日清, 王春鹏, 等. 聚氨酯预聚物增韧酚醛泡沫塑料性能研究[J]. 热固性树脂, 2015, 30(5): 45–50.
- LIU J, CHEN R Q, WANG C P, et al. Study on the properties of polyurethane prepolymer toughened phenolic foam[J]. Thermosetting resin, 2015, 30(5): 45–50.
- [8] 邓前军, 张五一, 陈东初, 等. PM/PEPA协同阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的性能研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(5): 74–76.
- DENG Q J, ZHANG W Y, CHEN D C, et al. Study on properties of synergistic flame-retardant rigid polyurethane foam plastics by PM/PEPA[J]. China plastics industry, 2014, 42(5): 74–76.
- [9] 张英杰, 李晓峰, 安燕, 等. 聚酰亚胺改性酚醛泡沫[J]. 高分子学报, 2013(8): 1072–1079.
- ZHANG Y J, LI X F, AN Y, et al. Polyimide modified phenolic foam[J]. Acta polymerica sinica, 2013(8): 1072–1079.
- [10] 殷锦捷, 戴英华, 崔享家. 新型增韧阻燃酚醛树脂泡沫塑料的研制[J]. 应用化工, 2010, 39(2): 247–250.
- YIN J J, DAI Y H, CUI X J. Study on modification of flame-retardant phenolics foam plastics [J]. Applied chemical industry, 2010, 39(2): 247–250.

本文编辑: 张 瑞