



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104403263 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 11

(21) 申请号 201410652211. 3

(22) 申请日 2014. 11. 17

(71) 申请人 锦州市好为尔保温材料有限公司

地址 121400 辽宁省锦州市黑山县庞河产业
区

(72) 发明人 陈枫 卢焕青 钱云翔

(74) 专利代理机构 沈阳杰克知识产权代理有限
公司 21207

代理人 罗莹

(51) Int. Cl.

C08L 61/10(2006. 01)

C08L 97/00(2006. 01)

C08L 71/08(2006. 01)

C08L 75/04(2006. 01)

C08J 9/14(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种增韧加强型酚醛泡沫板

(57) 摘要

本发明提供一种增韧加强型酚醛泡沫板,其制备过程如下:将50~70重量份的碱性酚醛树脂、7~30重量份的木质素、5~15重量份的发泡剂、15~30重量份的水和10~30重量份的固化剂混合,得到酚醛树脂发泡体系;将上述酚醛树脂发泡体系一次进行加热发泡、固化成型和后固化处理得到酚醛泡沫板,所述加热发泡的温度为40℃~80℃,湿度为40%~90%,时间为2~4小时。本发明是对酚醛树脂发泡的时候进行的改性,大大改善了酚醛发泡板的强度与韧性,并且改善了其大规模生产的成本问题。

1. 一种增韧加强型酚醛泡沫板,其特征在于,包括如下原料,按重量份配比:碱性酚醛树脂 50~70 份;木质素 7~30 份;发泡剂 5~15 份;水 15~30 份;固化剂 10~30 份;稳定剂 3~10 份。

2. 根据权利要求 1 所述一种增韧加强型酚醛泡沫板,其特征在于,所述木质素磺酸盐来源于为木材水解工业、造纸工业废弃物中,稀酸水解木质素、浓酸水解木质素、木质素磺酸盐、碱性木质素、木质素醋酸盐、酶解木质素或其衍生物中的任一种。

3. 根据权利要求 1 所述一种增韧加强型酚醛泡沫板,其特征在于,所述稳定剂为聚合物类,具体为:聚乙烯醇,聚乙烯基吡咯烷酮,聚乙二醇中的任意一种或几种的组合。

4. 根据权利要求 1 所述一种增韧加强型酚醛泡沫板,其特征在于,所述酚醛和素质发泡体系还包括 3~20 重量份的高活性改性剂,所述高活性改性剂为聚氨酯、聚氨酯预聚体、环氧树脂和改性环氧树脂中的任意一种或几种的组合。

5. 根据权利要求 1 所述一种增韧加强型酚醛泡沫板,其特征在于,所述发泡剂为正戊烷、异己烷、正己烷、环戊烷和石油醚中的任意一种或几种的组合。

6. 根据权利要求 1 所述一种增韧加强型酚醛泡沫板,其特征在于,所述固化剂由有机酸和无机酸组成,所述的有机酸为对苯磺酸、苯酚磺酸、二甲苯磺酸和醋酸中的一种或多种,所述无机酸为硫酸、磷酸和盐酸中的任意一种或几种的组合。

7. 根据权利要求 1 所述一种增韧加强型酚醛泡沫板,其特征在于,所述碱性酚醛树脂按照如下方法制备:在碱性催化剂的作用下将苯酚、甲醛、含有氨基的有机化合物和含有磷基有机化合物进行反应,得到碱性酚醛树脂。

8. 一种如权利要求 1 所述的增韧加强型酚醛泡沫板的制备方法,其特征在于,按权利要求 1 所述各组分的重量份数将碱性酚醛树脂、木质素、发泡剂、水、固化剂和稳定剂混合,得到酚醛树脂发泡体系;将上述酚醛树脂发泡体系一次进行加热发泡、固化成型和后固化处理得到酚醛泡沫板,所述加热发泡的温度为 40℃~80℃,湿度为 40%~90%,时间为 2~4 小时,所制备的酚醛泡沫板的压缩强度 >0.5 MPa,拉伸强度 >0.1 MPa,导热系数 <0.025 W/m·K,同时保持较好的阻燃等级为 B1 级。

一种增韧加强型酚醛泡沫板

技术领域

[0001] 本发明涉及建筑节能新材料技术领域,尤其涉及一种酚醛树脂与木质素混合发泡制备酚醛泡沫板的方法。

背景技术

[0002] 在我国近 30 年建筑行业 and 工业制造行业发展历程中,保温材料经历了传统无机材料和有机合成材料两个阶段,为我国建筑节能做出了巨大贡献,可是上述墙体保温材料都存在缺点。无机保温材料生产加工过程能耗巨大、全天候长期使用保温效果不稳定、施工工艺复杂、尤其是材料使用过程及用后处理对环境和人体有害,以至于在某些场合甚至某些国家被禁止使用;传统的聚苯板、聚氨酯泡沫板具有的优异保温效果,在中国目前的墙体保温材料市场中广泛使用,但是不具备安全的防火性能,尤其是燃烧时产生毒气,其实此类材料的使用在发达国家早已经被限制在极小的应用领域。所以,酚醛泡沫因为它低导热性,优秀的抗燃烧性能,低吸水性 and 在燃烧中低毒烟的产生率,而进入人们的眼中。可是,酚醛泡沫的最大的缺点是它的易脆性和易粉化,这将限制它的应用。所以研究酚醛泡沫的增韧技术是很有重要的。为了解决酚醛泡沫的脆性,在过去几十年里研究了很多对酚醛泡沫进行增韧的方法。根据较早的文献,主要有三种类别:化学改性,惰性填充和纤维增韧。在它们之中,化学改性在最近几年表现出来的增韧效果引起了很大的注意。化学改性的主要增韧原理是在酚醛树脂的主链中引入活性链以提高它的韧性。通常低,加入增韧剂包括二羧酸,聚氨酯预聚物和聚乙二醇,都有一定增韧的效果。然而,酚醛泡沫自身良好的阻燃性能在加入增韧剂之后会变差。所以,令增韧剂有良好的阻燃性能是很有必要的。

[0003] 鉴于上述的一般改性技术,虽然可以改善酚醛泡沫板的一些性能缺陷,但是会导致产品成本大幅提高,而且改性后的产物不一定能达到建筑外墙的要求。所以,目前的酚醛泡沫板尚不能直接替代聚苯泡沫板和聚氨酯泡沫板用于外墙外保温系统。酚醛泡沫必须进行增韧使其强度达到外墙外保温系统要求,同时保持原有的难燃级防火性能,并合理控制成本。

[0004] 木质素是世界上存在量仅次于纤维素的一种天然高分子物质、一种可再生资源,它主要存在于植物细胞中。据不完全统计,全世界约有 6×10^{14} t/年木质素的生产力,是一支很大的潜力股。据估计,每生产 1 t 纸就有约 0.5 t 木素排出。这不仅造成江河等污染,而且也是对天然资源的一种浪费。随着人们保护环境、合理利用资源意识的提高,木质素的利用也逐渐受到重视。研究发现,木质素是一种具有三维空间结构的复杂无定形高聚物。木质素的结构单元中含有大量的羟基和酚羟基,已有成功应用于酚醛树脂生产中,代替部分苯酚使用。而由于木质素的结构复杂、物理化学性质不均一、分离提取困难等因素,使得它至今没有被很好地利用在酚醛泡沫中。CN102504477A、CN102558596A、CN103613728A 系统报道了将不同来源的木质素进行碱性水解,获得分子量小于 500 的降解木质素,具有较高的反应活性,其可以应用于线型酚醛树脂的生产,或直接替代部分甲阶酚醛树脂,应用于酚醛泡沫生产中。

[0005] 发明人在研究中发现,具有较大分子量的木质素无需通过降解,可直接代替部分甲阶酚醛树脂生产酚醛泡沫板,通过树脂配方设计,该改性酚醛泡沫板具有良好的韧性,保温性能好,并保持 B1 难燃等级以上的阻燃性能。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种酚醛树脂与木质素混合发泡制备酚醛泡沫板的方法,该方法能改善现有酚醛树脂泡沫板的强度与韧性,并节省原料,降低生产成本。

[0007] 本发明的方法是通过下述技术方案实现的:

一种增韧加强型酚醛泡沫板,其特征在于,包括如下原料,按重量份配比:碱性酚醛树脂 50~70 份;木质素 7~30 份;发泡剂 5~15 份;水 15~30 份;固化剂 10~30 份;稳定剂 3~10 份。

[0008] 优选的,所述木质素磺酸盐来源于为木材水解工业、造纸工业废弃物中,稀酸水解木质素、浓酸水解木质素、木质素磺酸盐、碱性木质素、木质素醋酸盐、酶解木质素或其衍生物中的任一种;

优选的,所述稳定剂为聚合物类,具体为:聚乙烯醇,聚乙烯基吡咯烷酮,聚乙二醇中的任意一种或几种的组合。

[0009] 优选的,所述酚醛和素质发泡体系还包括 3~20 重量份的高活性改性剂,所述高活性改性剂为聚氨酯、聚氨酯预聚体、环氧树脂和改性环氧树脂中的任意一种或几种的组合。

[0010] 优选的,所述发泡剂为正戊烷、异己烷、正己烷、环戊烷和石油醚中的任意一种或几种的组合。

[0011] 优选的,所述固化剂由有机酸和无机酸组成,所述的有机酸为对苯磺酸、苯酚磺酸、二甲苯磺酸和醋酸中的一种或多种,所述无机酸为硫酸、磷酸和盐酸中的任意一种或几种的组合。

[0012] 优选的,所述碱性酚醛树脂按照如下方法制备:在碱性催化剂的作用下将苯酚、甲醛、含有氨基的有机化合物和含有磷基有机化合物进行反应,得到碱性酚醛树脂。

[0013] 一种增韧加强型酚醛泡沫板的制备方法,将 50~70 重量份的碱性酚醛树脂、7~30 重量份的木质素、5~15 重量份的发泡剂、15~30 重量份的水和 10~30 重量份的固化剂,3~10 份的稳定剂混合,得到酚醛树脂发泡体系;将上述酚醛树脂发泡体系一次进行加热发泡、固化成型和后固化处理得到酚醛泡沫板,所述加热发泡的温度为 40℃~80℃,湿度为 40%~90%,时间为 2~4 小时。

[0014] 所述木质素磺酸盐来源于为木材水解工业、造纸工业废弃物中,稀酸水解木质素、浓酸水解木质素、木质素磺酸盐、碱性木质素、木质素醋酸盐、酶解木质素或其衍生物中的任一种。将含木质素工业废液经加浓缩后,用石灰、氯化钙等沉淀剂,经过沉淀、分离、烘干等工艺而制得木质素,在使用时配置成固含量 40% 以上的中性水溶液,分离除去不溶物。

[0015] 本发明的有益效果:与现有技术相比,本发明在原有的酚醛树脂发泡的基础上加入了木质素,提高了酚醛树脂的强度与韧性,将温度控制在 40℃~80℃,能大大的降低批量生产时的能耗。同时,由于木质素的加入,增大了原有酚醛树脂发泡板的孔径大小,使其密度得到降低,但在强度与韧性方面却比原有的酚醛树脂泡沫板更为提高。因此,此项发明不

仅改善了酚醛树脂强度与韧性,同时还降低成本。本发明木质素不需经过分解,可直接使用添加,更进一步降低能耗和成本。

[0016] 实验表明,采用本发明提供的方法制备的酚醛泡沫板,抗压强度 >0.5 MPa,拉伸强度 >0.1 MPa,导热系数 <0.025 W/m·K。同时保持较好的阻燃等级为 B1 级(难燃级)。

具体实施方案

[0017] 本发明提供一种酚醛树脂与木质素混合发泡的技术与方法,包括以下步骤:

将 50~70 重量份的碱性酚醛树脂(已预先配置固含量 40% 以上水溶液)、7~30 重量份的木质素(已预先配置固含量 40% 以上水溶液)、5~15 重量份的发泡剂、15~30 重量份的水和 10~30 重量份的固化剂混合,在温度为 40°C ~ 80°C ,湿度为 40%~90% 的环境下加热发泡,固化成型,得到酚醛泡沫板。

[0018] 作为优选方案,本发明首先将木质素、酚醛树脂、稳定剂混合,然后告诉搅拌均匀后,再加入发泡剂并混合均匀,再加入水,固化剂,混合均匀后倒入模具中,发泡固化成型,反应温度优选为 40°C ~ 80°C ,更优选为 50°C ~ 70°C ,最优选为 60°C ~ 70°C 。

[0019] 本发明所使用的酚醛树脂优选为碱性酚醛树脂,所述的碱性酚醛树脂为一种低吸水性改性酚醛树脂,制备方法为:将苯酚、甲醛、含有氨基的有机化合物和含磷有机化合物混合,在碱性催化剂的条件下反应,得到碱性酚醛树脂。所述碱性酚醛树脂用量优选为 50~70 重量份,更优选为 60~70 重量份。

[0020] 本发明所使用的木质素优选为稀酸水解木质素、浓酸水解木质素、木质素磺酸盐、碱性木质素、木质素醋酸盐、酶解木质素或其衍生物中的任一种。所使用木质素用量优选为 7~30 重量份,更优选为 7~20 重量份,最优选为 12~20 重量份。

[0021] 发泡剂是制取酚醛泡沫的重要组分,是使酚醛泡沫产生微孔结构的物质,本发明选用物理发泡剂在,物理发泡剂在参与发泡过程中,本身没有发生化学变化,只是通过物理状态的改变,产生大量气体。本发明所使用的发泡剂优选为低沸点烷烃,更优选为正戊烷、异戊烷、正己烷、环戊烷、石油醚中的一种或多种。所述发泡剂用量优选为 5~15 重量份,更优选的为 10~15 重量份。

[0022] 酚醛泡沫板在发泡固化过程中需要吸收热量,固化周期较长,通常加入酸作为固化剂,固化剂作用是促进放热反应,加速发泡固化。无机酸价格低,但由于纯度高,固化速度过快,因此本发明选择的固化剂为 PH=2 的无机酸。无机酸优选为硫酸、磷酸和盐酸,更优选为硫酸。

[0023] 为了使反应顺利进行,本发明还加入了稳定剂。稳定剂聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙二醇其一种或复配。

[0024] 酚醛树脂发泡体系中还可加入 3~20 重量份的高活性改性剂,所述高活性改性剂优选为 5~15 重量份,更优选为 5~10 重量份。高活性改性剂可以与酚醛树脂中的羟基发生交联反应,增加酚醛树脂内部的应力,增加其强度。所述高活性改性剂优选为氨酯、聚氨酯预聚体、环氧树脂和改性环氧树脂中的一种或多种,更优选的为聚氨酯预聚体。

[0025] 本发明将酚醛树脂、木质素、稳定剂、高活性改性剂混合,然后高速搅拌均匀后,再加入发泡剂并混合均匀,再加入固化剂,然后将混合物混合均匀后倒入模具中,固化成型的条件为反应温度控制为 40°C ~ 80°C

为了进一步说明本发明,以下结合实施案例对本发明提供的酚醛泡沫板进行详细描述。

[0026] 实施例 1:

按重量份数计算,每一克为一份,称量各组成原料:

可发泡碱性酚醛树脂 40 份,木质素磺酸钙 30 份,正戊烷 12 份,去离子水 20 份,PH=2 的硫酸 20 份,聚乙二醇 3 份,聚氨酯预聚物 5 份。

[0027] 将搅拌得到的原料混合物倒在模具中,在温度 70℃,湿度 50% 的恒温箱里进行发泡固化持续时间为 2 小时。得到酚醛泡沫板之后,再在室温下进行晾干,得到所需要的纯酚醛泡沫板。

[0028] 对所属酚醛泡沫板进行测试,结果参见表 1,表 1 为本发明实施例提供的酚醛泡沫板的测试结果。

[0029] 实施例 2:

按重量份数计算,每一克为一份,称量各组成原料:

可发泡碱性酚醛树脂 55 份,木质素磺酸钠 15 份,正戊烷 12 份,去离子水 20 份,PH=2 的硫酸 20 份,聚乙二醇 3 份,聚氨酯预聚物 5 份。

[0030] 将搅拌得到的原料混合物倒在模具中,在温度 70℃,湿度 50% 的恒温箱里进行发泡固化持续时间为 2 小时。得到酚醛泡沫板之后,再在室温下进行晾干,得到所需要的纯酚醛泡沫板。

[0031] 对所属酚醛泡沫板进行测试,结果参见表 1,表 1 为本发明实施例提供的酚醛泡沫板的测试结果。

[0032] 实施例 3:

按重量份数计算,每一克为一份,称量各组成原料:

可发泡碱性酚醛树脂 63 份,木质素磺酸钠 7 份,正戊烷 12 份,去离子水 20 份,PH=2 的硫酸 20 份,聚乙二醇 3 份,聚氨酯预聚物 5 份。

[0033] 将搅拌得到的原料混合物倒在模具中,在温度 70℃,湿度 50% 的恒温箱里进行发泡固化持续时间为 2 小时。得到酚醛泡沫板之后,再在室温下进行晾干,得到所需要的纯酚醛泡沫板。

[0034] 对所属酚醛泡沫板进行测试,结果参见表 1,表 1 为本发明实施例提供的酚醛泡沫板的测试结果。

[0035] 实施例 4:

按重量份数计算,每一克为一份,称量各组成原料:

可发泡碱性酚醛树脂 49 份,木质素磺酸钠 21 份,正戊烷 12 份,去离子水 20 份,PH=2 的硫酸 20 份,聚乙二醇 3 份,聚氨酯预聚物 5 份。

[0036] 将搅拌得到的原料混合物倒在模具中,在温度 70℃,湿度 50% 的恒温箱里进行发泡固化持续时间为 2 小时。得到酚醛泡沫板之后,再在室温下进行晾干,得到所需要的纯酚醛泡沫板。

[0037] 实施例 5:

按重量份数计算,每一克为一份,称量各组成原料:

可发泡碱性酚醛树脂 55 份,稀酸水解木质素 14 份,正戊烷 12 份,去离子水 20 份,PH=2

的硫酸 20 份,聚乙二醇 3 份,聚氨酯预聚物 5 份。

[0038] 将搅拌得到的原料混合物倒在模具中,在温度 70℃,湿度 50% 的恒温箱里进行发泡固化持续时间为 2 小时。得到酚醛泡沫板之后,再在室温下进行晾干,得到所需要的纯酚醛泡沫板。

[0039] 实施例 6:

按重量份数计算,每一克为一份,称量各组成原料:

可发泡碱性酚醛树脂 63 份,浓酸水解木质素 7 份,正戊烷 12 份,去离子水 20 份,PH=2 的硫酸 20 份,聚乙二醇 3 份,聚氨酯预聚物 5 份。

[0040] 将搅拌得到的原料混合物倒在模具中,在温度 70℃,湿度 50% 的恒温箱里进行发泡固化持续时间为 2 小时。得到酚醛泡沫板之后,再在室温下进行晾干,得到所需要的纯酚醛泡沫板。

[0041] 实施例 7:

按重量份数计算,每一克为一份,称量各组成原料:

可发泡碱性酚醛树脂 63 份,碱性水解木质素 7 份,正戊烷 12 份,去离子水 20 份,PH=2 的硫酸 20 份,聚乙二醇 3 份,聚氨酯预聚物 5 份。

[0042] 将搅拌得到的原料混合物倒在模具中,在温度 70℃,湿度 50% 的恒温箱里进行发泡固化持续时间为 2 小时。得到酚醛泡沫板之后,再在室温下进行晾干,得到所需要的纯酚醛泡沫板。

[0043] 实施例 8:

按重量份数计算,每一克为一份,称量各组成原料:

可发泡碱性酚醛树脂 55 份,酶解木质素 15 份,正戊烷 12 份,去离子水 20 份,PH=2 的硫酸 20 份,聚乙二醇 3 份,聚氨酯预聚物 5 份。

[0044] 将搅拌得到的原料混合物倒在模具中,在温度 70℃,湿度 50% 的恒温箱里进行发泡固化持续时间为 2 小时。得到酚醛泡沫板之后,再在室温下进行晾干,得到所需要的纯酚醛泡沫板。

[0045] 实施例 9:

按重量份数计算,每一克为一份,称量各组成原料:

可发泡碱性酚醛树脂 63 份,木质素醋酸钠 7 份,正戊烷 12 份,去离子水 20 份,PH=2 的硫酸 20 份,聚乙二醇 3 份,聚氨酯预聚物 5 份。

[0046] 将搅拌得到的原料混合物倒在模具中,在温度 70℃,湿度 50% 的恒温箱里进行发泡固化持续时间为 2 小时。得到酚醛泡沫板之后,再在室温下进行晾干,得到所需要的纯酚醛泡沫板。

[0047] 对比例 1:

按重量份数计算,每一克为一份,称量各组成原料:

可发泡碱性酚醛树脂 70 份,不添加木质素,正戊烷 12 份,去离子水 20 份,PH=2 的硫酸 20 份,聚乙二醇 3 份,聚氨酯预聚物 5 份。

[0048] 对所属酚醛泡沫板进行测试,结果参见表 1,表 1 为本发明实施例提供的酚醛泡沫板的测试结果。

[0049] 表 1 本发明实施例提供的酚醛泡沫板的测试结果

项目	密度 (kg/m ³)	压缩强度 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	导热系数 (W/m·K)	熔密度等级 (%)	极限氧指数 (%)	阻燃等级	
							UL-94	GB8624-2012
实施例 1	35.95	0.632	0.11	0.025	9.0	34	V-0	B1
实施例 2	49.73	0.617	0.11	0.025	9.3	33	V-0	B1
实施例 3	45.54	0.622	0.12	0.025	9.3	32	V-0	B1
实施例 4	53.07	0.611	0.13	0.025	9.5	32	V-0	B1
实施例 5	50.27	0.533	0.11	0.024	9.3	33	V-0	B1
实施例 6	46.51	0.561	0.12	0.025	9.2	32	V-0	B1
实施例 7	48.48	0.582	0.12	0.025	9.2	32	V-0	B1
实施例 8	51.38	0.614	0.12	0.025	9.1	32	V-0	B1
实施例 9	49.02	0.502	0.11	0.024	9.2	33	V-0	B1
对比例 1	48.67	0.408	0.06	0.024	9.1	36	V-0	B1

由表 1 可知,本发明提供的酚醛泡沫板根据不同木质素添加量进行发泡、固化制备得到,其密度随着木质素添加量的增加而呈现增长趋势,其压缩强度也随着木质素的添加量而增加,同时其拉伸强度大幅增加,但是其极限氧指数有略微的降低,即使极限氧指数降低,其阻燃等级依然为 B1 (难燃级)。相比较对比例 1,加入木质素能大幅提高酚醛泡沫板的拉伸强度、压缩强度,但是能保持密度、导热系数和阻燃性能的不变。由此可见,在酚醛泡沫中添加木质素能在不降低其保温性能和阻燃性能的前提下,提高其力学性能,并能降低成本。

[0050] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求保护范围内。