



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105255103 A

(43) 申请公布日 2016.01.20

(21) 申请号 201510758414.5

(22) 申请日 2015.11.09

(71) 申请人 天津工业大学

地址 300387 天津市西青区宾水西道 399 号

申请人 巴州博智消防设施维护有限公司

(72) 发明人 宋俊 方小林 任勇 程博闻
任歆好

(74) 专利代理机构 天津翰林知识产权代理事务
所(普通合伙) 12210

代理人 李济群 王瑞

(51) Int. Cl.

C08L 61/06(2006.01)

C08K 7/26(2006.01)

C08J 9/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料
的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合
阻燃保温材料的制备方法。该方法以酚醛树脂和
膨胀蛭石为主要原料,添加适量的发泡剂、固化
剂、表面活性剂等助剂,采用中温发泡方法,制备
一种酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料。本
发明复合保温阻燃材料兼具有机保温材料的导
热系数低和无机保温材料的难燃烧的优点。制得的
酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料的
导热系数 0.045~0.069w/(m·k)、极限氧指数为
45.4~85.6%。

1. 一种酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 原料混合: 将酚醛树脂、膨胀蛭石和助剂均匀混合配成原料; 所述酚醛树脂的质量为原料总质量的 20~80wt%; 所述膨胀蛭石的质量为原料总质量的 20~80wt%; 酚醛树脂和膨胀蛭石的质量之和为 100%; 所述助剂的质量为酚醛树脂质量的 1~40wt%; 所述助剂由固化剂、发泡剂和表面活性剂组成; 质量比为固化剂: 发泡剂: 表面活性剂 = 1~10: 1~10: 1;

(2) 中温发泡成型: 步骤(1)中得到的原料在 70~120℃ 下发泡保温 1.5~3h, 得到酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料。

2. 根据权利要求 1 所述的酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料的制备方法, 其特征在于所述酚醛树脂的质量为原料总质量的 25~49wt%; 所述膨胀蛭石的质量为原料总质量的 52~78 wt%。

3. 根据权利要求 1 所述的酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料的制备方法, 其特征在于所述固化剂: 发泡剂: 表面活性剂的质量比 = 2: 2: 1。

4. 根据权利要求 1~3 任一所述的酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料的制备方法, 其特征在于所述酚醛树脂选用粘度 2000~8000mPa · s、固含量 75~85wt% 的树脂; 所述膨胀蛭石堆积密度为 130~220kg/m³。

5. 根据权利要求 1~3 任一所述的酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料的制备方法, 其特征在于所述发泡剂为正戊烷、正己烷或石油醚的至少一种。

6. 根据权利要求 1~3 任一所述的酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料的制备方法, 其特征在于所述固化剂是对甲苯磺酸、磷酸和水以任意质量比例混合的混合酸。

7. 根据权利要求 6 所述的酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料的制备方法, 其特征在于所述对甲苯磺酸: 磷酸: 水的质量比 = 0.1~2: 3~5: 0.5~2。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料的制备方法, 其特征在于所述对甲苯磺酸: 磷酸: 水的质量比 = 1: 4: 1。

9. 根据权利要求 1~3 任一所述的酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料的制备方法, 其特征在于所述表面活性剂为吐温 -80 或 DC-193。

一种酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及阻燃保温材料制备领域，具体为一种酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料的制备方法。

背景技术

[0002] 现有保温材料主要包括有机保温材料和无机保温材料。有机保温材料主要有发泡聚氨酯板、发泡聚乙烯板、发泡聚苯板、挤塑聚苯板、酚醛树脂泡沫板等。有机保温材料的导热系数小，保温效果良好，但是它们都易燃烧、不适合用于对火灾危害要求比较严格的领域，而且一旦发生火灾，会加快火焰的蔓延，有大量的有毒气体排出；另外，有机保温材料变形系数大、稳定性差、安全性差。无机保温材料主要有蛭石、珍珠岩、硅酸钙、发泡水泥、矿棉、玻璃棉等。与有机保温材料相比，无机保温材料的导热系数偏大，保温热效果稍差，但防火阻燃性能好。因此，研究开发既有有机保温材料的低导热系数，又有无机保温材料防火阻燃性能的复合保温材料是目前阻燃保温材料领域研究的热点。

[0003] 酚醛树脂具有良好的阻燃性和低烟雾性，在火中不燃烧，不熔化，也不会有滴落物，而且燃烧过程毒性气体非常少，是国际上公认的建筑行业中最有发展前途的一种新型保温隔热材料。蛭石是我国具有潜在优势的无机材料之一，来源广泛，价格低廉，蛭石在高温下会发生剧烈膨胀形成膨胀蛭石，由于膨胀后的蛭石片在垂直于片层方向有大量的纳米级间隙，因此具有非常低的导热系数。膨胀蛭石具有防火、保温、隔热、吸声等特点，其不仅可用于民用建筑外墙和屋顶的隔热保温，还可广泛应用于石油、化工、地下工程、国防军工等领域，能达到隔热、阻燃、保温、保冷、吸音之效果。因此，将酚醛树脂与蛭石复合，制备出一种有机 / 无机复合阻燃保温材料，使其兼具有机物导热系数低和无机物阻燃性能好的优点，是一个值得研究的方向。

[0004] CN102731961A 公开了一种酚醛树脂泡沫复合保温材料及其生产方法，该保温材料的生产方法是将 A 阶酚醛树脂、表面活性剂、发泡剂、增韧剂混合均匀，加入轻质颗粒混合均匀，加入固化催化剂混合均匀后发泡固化成型。该方法制得的氧指数低于 50%，阻燃性能不佳。

[0005] CN103360016A 公开了一种环保型无机保温材料及其制备方法。本发明利用无机轻骨料玻化微珠为主体，按比例加入水泥、矿渣粉、钢渣粉、脱硫石膏、硅灰、保水剂、乳胶粉等，经过充分搅拌均匀，即可得到环保型无机保温材料。该方法制得的保温板导热系数在 $0.06w/(m \cdot k)$ 以上，保温效果不佳。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足，本发明拟解决的技术问题是，提供一种酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料的制备方法。该方法以酚醛树脂和膨胀蛭石为主要原料，添加适量的发泡剂、固化剂、表面活性剂等助剂，采用中温发泡方法，制备一种酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料。本发明复合保温阻燃材料兼具有机保温材料的导热系数低和无机保温材

料的难燃烧的优点。

[0007] 本发明解决所述技术问题的技术方案是，提供一种酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料的制备方法，包括如下步骤：

[0008] (1) 原料混合：将酚醛树脂、膨胀蛭石和助剂均匀混合配成原料；所述酚醛树脂的质量为原料总质量的 20–80wt%，所述膨胀蛭石的质量为原料总质量的 20–80wt%，酚醛树脂和膨胀蛭石的质量之和为 100%；所述助剂的质量为酚醛树脂质量的 1–40wt%；所述助剂由固化剂、发泡剂和表面活性剂组成；质量比为固化剂：发泡剂：表面活性剂 = 1–10:1–10:1；

[0009] (2) 中温发泡成型：步骤(1)中得到的原料在 70–120℃下发泡保温 1.5–3h，得到酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料。

[0010] 与现有技术相比，本发明有益效果在于：

[0011] (1) 与有机保温材料相比，本发明克服了有机保温材料的易燃的缺点，保留了有机保温材料的质轻、导热系数低的优点。

[0012] (2) 与现无机保温材料相比，本发明克服了无机保温材料的导热系数大、保温效果差的缺点，保留了无机保温材料的防火阻燃的优点。

[0013] (3) 本发明使用原料种类少，制备方法简单，降低了生产成本。

[0014] (4) 按本发明所述方法制备的酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料的导热系数 0.045–0.069w/(m·k)、极限氧指数为 45.4–85.6%。

具体实施方式

[0015] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整的描述，显然，所描述的实施例是本发明的一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0016] 本发明提供了一种酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料的制备方法，包括如下步骤：

[0017] (1) 原料混合：将酚醛树脂、膨胀蛭石和助剂均匀混合配成原料；所述酚醛树脂的质量为原料总质量的 20–80wt%，优选为 25–45wt%；所述膨胀蛭石的质量为原料总质量的 20–80wt%，优选为 52–78wt%；酚醛树脂和膨胀蛭石的质量之和为 100%；所述助剂的质量为酚醛树脂质量的 1–40wt%；所述助剂由固化剂、发泡剂和表面活性剂组成；质量比为固化剂：发泡剂：表面活性剂 = 1–10:1–10:1；

[0018] (2) 中温发泡成型：步骤(1)中得到的原料在 70–120℃下发泡保温 1.5–3h，得到酚醛树脂 / 膨胀蛭石复合阻燃保温材料。

[0019] 所述原料总质量是指酚醛树脂和膨胀蛭石的质量之和。

[0020] 所述酚醛树脂选用粘度 2000–8000mPa·s、固含量 75–85wt% 的树脂；所述膨胀蛭石是由蛭石经过高温煅烧而制成的，蛭石选用粒径为 1–8mm 的散料，高温煅烧之后制成膨胀蛭石，膨胀蛭石堆积密度为 130–220kg/m³；

[0021] 所述发泡剂为正戊烷、正己烷或石油醚的至少一种；

[0022] 所述固化剂是对甲苯磺酸、磷酸和水以任意质量比例混合的混合酸；质量比优选

为对甲苯磺酸：磷酸：水 = 0.1-2:3-5:0.5-2，更加优选为甲苯磺酸：磷酸：水 = 1:4:1；
[0023] 所述表面活性剂为吐温-80 或 DC-193。

[0024] 实施例 1

[0025] (1) 原料混合：将酚醛树脂 30wt%、膨胀蛭石 70wt%、正戊烷占酚醛树脂 10wt%、固化剂占酚醛树脂 10wt% (对甲苯磺酸：磷酸：水 = 1:4:1.2) 和吐温-80 占酚醛树脂 5wt% 混合配备成原料。

[0026] (2) 中温发泡成型：在 80℃下发泡保温 2h，即可得到以酚醛树脂和膨胀蛭石为主要原料的复合阻燃保温材料。

[0027] 所述酚醛树脂选用粘度 2500mPa·s、固含量 75wt% 的树脂；所述膨胀蛭石是由蛭石经过高温煅烧而制成的，蛭石选用粒径为 2mm 的散料，高温煅烧之后制成膨胀蛭石，膨胀蛭石堆积密度为 130-220kg/m³；

[0028] 中温发泡成型产品导热系数 0.069w/(m·k)、极限氧指数为 85.6%。

[0029] 实施例 2

[0030] (1) 原料混合：按酚醛树脂 40wt%、膨胀蛭石 60wt%、正戊烷占酚醛树脂 10wt%、固化剂占酚醛树脂 10wt% (对甲苯磺酸：磷酸：水 = 1:3:1.5)、吐温-80 占酚醛树脂 5wt% 配备原料。

[0031] (2) 中温发泡成型：在 80℃下发泡保温 2h，即可得到以酚醛树脂和蛭石为主要原料的复合阻燃保温材料。

[0032] 所述酚醛树脂选用粘度 3000mPa·s、固含量 80wt% 的树脂；所述膨胀蛭石是由蛭石经过高温煅烧而制成的，蛭石选用粒径为 2mm 的散料，高温煅烧之后制成膨胀蛭石，膨胀蛭石堆积密度为 130-220kg/m³；

[0033] 中温发泡成型产品导热系数 0.0549w/(m·k)、极限氧指数为 71.1%。

[0034] 实施例 3

[0035] (1) 原料混合：按酚醛树脂 60wt%、膨胀蛭石 40wt%、正戊烷占酚醛树脂 10wt%、固化剂占酚醛树脂 10wt% (对甲苯磺酸：磷酸：水 = 1.5:4:1.5)、DC-193 占酚醛树脂 5wt% 配备原料。

[0036] (2) 中温发泡成型：在 100℃下发泡保温 2h，即可得到以酚醛树脂和蛭石为主要原料的复合阻燃保温材料。

[0037] 所述酚醛树脂选用粘度 6000mPa·s、固含量 85wt% 的树脂；所述膨胀蛭石是由蛭石经过高温煅烧而制成的，蛭石选用粒径为 2.5mm 的散料，高温煅烧之后制成膨胀蛭石，膨胀蛭石堆积密度为 130-220kg/m³；

[0038] 中温发泡成型产品导热系数 0.045w/(m·k)、极限氧指数为 45.4%。

[0039] 实施例 4

[0040] (1) 原料混合：按酚醛树脂 40wt%、膨胀蛭石 60wt%、正戊烷占酚醛树脂 5wt%、固化剂占酚醛树脂 10wt% (对甲苯磺酸：磷酸：水 = 1:4:1)、吐温-80 占酚醛树脂 5wt% 配备原料。

[0041] (2) 中温发泡成型：在 80℃下发泡保温 2.5h，即可得到以酚醛树脂和蛭石为主要原料的复合阻燃保温材料。

[0042] 所述酚醛树脂选用粘度 2500mPa·s、固含量 75wt% 的树脂；所述膨胀蛭石是由蛭

石经过高温煅烧而制成的，蛭石选用粒径为2mm的散料，高温煅烧之后制成膨胀蛭石，膨胀蛭石堆积密度为130–220kg/m³；

[0043] 中温发泡成型产品导热系数0.057w/(m·k)、极限氧指数为63.6%。

[0044] 实施例5

[0045] (1) 原料混合：按酚醛树脂40wt%、膨胀蛭石60wt%、正戊烷占酚醛树脂25wt%、固化剂占酚醛树脂10wt%（对甲苯磺酸：磷酸：水=2:4:1）、吐温-80占酚醛树脂5wt%配备原料。

[0046] (2) 中温发泡成型：在80℃下发泡保温2h，即可得到以酚醛树脂和蛭石为主要原料的复合阻燃保温材料。

[0047] 所述酚醛树脂选用粘度2500mPa·s、固含量75wt%的树脂；所述膨胀蛭石是由蛭石经过高温煅烧而制成的，蛭石选用粒径为2mm的散料，高温煅烧之后制成膨胀蛭石，膨胀蛭石堆积密度为130–220kg/m³；

[0048] 中温发泡成型产品导热系数0.059w/(m·k)、极限氧指数为63.4%。

[0049] 实施例6

[0050] (1) 原料混合：按酚醛树脂40wt%、膨胀蛭石60wt%、正戊烷占酚醛树脂10wt%、固化剂占酚醛树脂5wt%（对甲苯磺酸：磷酸：水=1:4:1）、吐温-80占酚醛树脂5wt%配备原料。

[0051] (2) 中温发泡成型：在80℃下发泡保温2h，即可得到以酚醛树脂和蛭石为主要原料的复合阻燃保温材料。

[0052] 所述酚醛树脂选用粘度5000mPa·s、固含量85wt%的树脂；所述膨胀蛭石是由蛭石经过高温煅烧而制成的，蛭石选用粒径为2mm的散料，高温煅烧之后制成膨胀蛭石，膨胀蛭石堆积密度为130–220kg/m³；

[0053] 中温发泡成型产品导热系数0.061w/(m·k)、极限氧指数为64.7%。

[0054] 实施例7

[0055] (1) 原料混合：按酚醛树脂40wt%、膨胀蛭石60wt%、正戊烷占酚醛树脂10wt%、固化剂占酚醛树脂40wt%（对甲苯磺酸：磷酸：水=1:4:1）、吐温-80占酚醛树脂5wt%配备原料。

[0056] (2) 中温发泡成型：在80℃下发泡保温2h，即可得到以酚醛树脂和蛭石为主要原料的复合阻燃保温材料。

[0057] 所述酚醛树脂选用粘度2500mPa·s、固含量75wt%的树脂；所述膨胀蛭石是由蛭石经过高温煅烧而制成的，蛭石选用粒径为2mm的散料，高温煅烧之后制成膨胀蛭石，膨胀蛭石堆积密度为130–220kg/m³；

[0058] 中温发泡成型产品导热系数0.063w/(m·k)、极限氧指数为62.4%。

[0059] 实施例8

[0060] (1) 原料混合：按酚醛树脂40wt%、膨胀蛭石60wt%、正戊烷占酚醛树脂10wt%、固化剂占酚醛树脂10wt%（对甲苯磺酸：磷酸：水=1.2:2:1）、吐温-80占酚醛树脂1wt%配备原料。

[0061] (2) 中温发泡成型：在80℃下发泡保温2h，即可得到以酚醛树脂和蛭石为主要原料的复合阻燃保温材料。

[0062] 所述酚醛树脂选用粘度 2500mPa · s、固含量 75wt %的树脂 ;所述膨胀蛭石是由蛭石经过高温煅烧而制成的,蛭石选用粒径为 2mm 的散料,高温煅烧之后制成膨胀蛭石,膨胀蛭石堆积密度为 130–220kg/m³;

[0063] 中温发泡成型产品导热系数 0.062w/(m · k)、极限氧指数为 63.5%。

[0064] 实施例 9

[0065] (1) 原料混合 :按酚醛树脂 40wt %、膨胀蛭石 60wt %、正戊烷占酚醛树脂 10wt %、固化剂占酚醛树脂 10wt % (对甲苯磺酸 :磷酸 :水 = 1:4:1)、吐温 -80 占酚醛树脂 10wt % 配备原料。

[0066] (2) 中温发泡成型 :在 120℃下发泡保温 3h,即可得到以酚醛树脂和蛭石为主要原料的复合阻燃保温材料。

[0067] 所述酚醛树脂选用粘度 2500mPa · s、固含量 75wt %的树脂 ;所述膨胀蛭石是由蛭石经过高温煅烧而制成的,蛭石选用粒径为 2mm 的散料,高温煅烧之后制成膨胀蛭石,膨胀蛭石堆积密度为 130–220kg/m³;

[0068] 中温发泡成型产品导热系数 0.059w/(m · k)、极限氧指数为 65.8%。