(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109575508 A
(43)申请公布日 2019.04.05

(21)申请号 201811354087.7

(22)申请日 2018.11.14

(71)申请人 安徽明光中兴阳光新能源科技有限公司
地址 239400 安徽省滁州市明光市工业园区中宁路10号

(72)发明人 陈兵

(74)专利代理机构 合肥市长远专利代理事务所（普通合伙）34119
代理人 刘希慧

(51)Int.Cl.
C08L 61/06(2006.01)
C08K 9/04(2006.01)
C08K 7/06(2006.01)
C08J 9/14(2006.01)
C08F 251/00(2006.01)
C08F 220/34(2006.01)
C08F 220/32(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种酚醛树脂复合保温材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提出一种酚醛树脂复合保温材料，以重量份为单位，包括如下原料：酚醛树脂80-100份、有机改性蒙脱土15-25份、碳纳米纤维1-5份、发泡剂5-15份、固化剂3-8份、表面活性剂0.5-3份、增韧剂0.5-3份。所述酚醛树脂复合保温材料不仅抗压强度等机械性能优异，而且导热系数低、保温效果好，同时制备方法简单。

CN 109575508 A

1.一种酚醛树脂复合保温材料，其特征在于，以重量份为单位，包括如下原料：酚醛树脂80-100份、有机改性蒙脱土15-25份、碳纳米纤维1-5份、发泡剂5-15份、固化剂3-8份、表面活性剂0.5-3份、增韧剂0.5-3份。

2.根据权利要求1所述的酚醛树脂复合保温材料，其特征在于，所述有机改性蒙脱土采用如下方法制备得到：将蒙脱土研磨至粒径为200-400目，加水后搅拌均匀，得到含量为1-5wt％的蒙脱土胶状溶液；向所述蒙脱土胶状溶液中加入壳聚糖化季铵盐，壳聚糖化季铵盐、蒙脱土的重量比为1-5:1，在100-120℃下搅拌反应6-8h，过滤，水洗，干燥，得到所述有机改性蒙脱土。

3.根据权利要求2所述的酚醛树脂复合保温材料，其特征在于，所述壳聚糖化季铵盐采用如下方法制备得到：将壳聚糖溶于浓度为25-35wt％的氢氧化钠溶液中搅拌反应，得到含量为2-8wt％的壳聚糖溶液；向所述壳聚糖溶液中加入甲基丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯、壳聚糖的重量比为1:2-8，升温至80-100℃后搅拌反应2-4h，再加入甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵，甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、壳聚糖的重量比为1:2-6，氮气保护下升温至60-80℃后加入引发剂，引发剂、壳聚糖的重量比为1:1000-2000，保温反应5-7h，冷却至室温后加入乙醇，抽滤，洗涤，真空干燥，得到所述壳聚糖化季铵盐；优选地，所述引发剂是由重量比为2-4:1的过硫酸钾和亚硫酸氢钠复配形成。

4.根据权利要求1-3任一项所述的酚醛树脂复合保温材料，其特征在于，所述酚醛树脂为甲阶酚醛树脂。

5.根据权利要求1-4任一项所述的酚醛树脂复合保温材料，其特征在于，所述碳纳米纤维的直径为20-100nm。

6.根据权利要求1-5任一项所述的酚醛树脂复合保温材料，其特征在于，所述发泡剂为戊烷、己烷或它们的同分异构体中的一种或两种以上。

7.根据权利要求1-6任一项所述的酚醛树脂复合保温材料，其特征在于，所述固化剂为硫酸、磷酸、对甲苯磺酸、硼酸中的一种或两种以上。

8.根据权利要求1-7任一项所述的酚醛树脂复合保温材料，其特征在于，所述表面活性剂为吐温-60、吐温-80、硅油AK8805、硅油AK8810中的一种或两种以上。

9.根据权利要求1-8任一项所述的酚醛树脂复合保温材料，其特征在于，所述增韧剂为乙二醇、丙三醇、聚乙二醇中的一种或两种以上。

10.一种根据权利要求1-9任一项所述的酚醛树脂复合保温材料的制备方法，其特征在于，包括：按配方量将酚醛树脂、发泡剂、表面活性剂、增韧剂混合均匀后得到混合物A；再按配方量将有机改性蒙脱土、碳纳米纤维加入到混合物A中超声分散均匀，得到混合物B；接着按配方量将固化剂加入到混合物B中混合均匀，得到混合物C；将混合物C转移至模具箱中，在80-120℃下发泡固化成型，固化成型的时间为0.5-1.5h，冷却至室温，脱模，得到所述酚醛树脂复合保温材料。

一种酚醛树脂复合保温材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及保温材料技术领域，尤其涉及一种酚醛树脂复合保温材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着能源日益紧缺和环保压力的不断增大，世界各国都开始力推开发可再生能源，其中太阳能为利用和开发最广、发展前景最好的可再生能源，现已广泛应用于各行各业，太阳能热水器行业就是其中之一。我国蕴藏着丰富的太阳能资源，太阳能利用前景广阔，目前已是世界上太阳能热水器的第一使用国和生产国。

[0003] 众所周知，对太阳能热水器来说，水箱保温材料的选择是至关重要的，目前能用作水箱保温材料的主要有聚氨酯泡沫、酚醛树脂泡沫、超细纤维等。其中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，是国际上公认的最有发展前途的一种新型保温隔热材料。

[0004] 但是，酚醛树脂保温材料在生产过程中，因其本身特性、生产工艺以及生产工人操作技能等各方面的原因，普遍存在保温效果差、易老化，机械强度低等问题。

发明内容

[0005] 基于背景技术存在的技术问题，本发明提出一种酚醛树脂复合保温材料及其制备方法，所述酚醛树脂复合保温材料不仅抗压强度等机械性能优异，而且导热系数低、保温效果好，同时制备方法简单。

[0006] 本发明提出的一种酚醛树脂复合保温材料，以重量份为单位，包括如下原料：酚醛树脂80-100份、有机改性蒙脱土15-25份、碳纳米纤维1-5份、发泡剂5-15份、固化剂3-8份、表面活性剂0.5-3份、增韧剂0.5-3份。

[0007] 优选地，所述有机改性蒙脱土采用如下方法制备得到：将蒙脱土研磨至粒径为200-400目，加水后搅拌均匀，得到含量为1-5wt％的蒙脱土胶状溶液；向所述蒙脱土胶状溶液中加入壳聚糖化季铵盐，壳聚糖化季铵盐、蒙脱土的重量比为1-5:1，在100-120℃下搅拌反应6-8h，过滤，水洗，干燥，得到所述有机改性蒙脱土。

[0008] 优选地，所述壳聚糖化季铵盐采用如下方法制备得到：将壳聚糖溶于浓度为25-35wt％的氢氧化钠溶液中搅拌反应，得到含量为2-8wt％的壳聚糖溶液；向所述壳聚糖溶液中加入甲基丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯、壳聚糖的重量比为1:2-8，升温至80-100℃后搅拌反应2-4h，再加入甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵，甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、壳聚糖的重量比为1:2-6，氮气保护下升温至60-80℃后加入引发剂，引发剂、壳聚糖的重量比为1:1000-2000，保温反应5-7h，冷却至室温后加入乙醇，抽滤，洗涤，真空干燥，得到所述壳聚糖化季铵盐；优选地，所述引发剂是由重量比为2-4:1的过硫酸钾和亚硫酸氢钠复配形成。

[0009] 上述壳聚糖化季铵盐通过将壳聚糖在碱性条件下对甲基丙烯酸缩水甘油酯进行

亲核环氧开环反应，使得壳聚糖接枝上甲基丙烯酸缩水甘油酯，此后再与甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵进行共聚，获得壳聚糖上接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵共聚化合物，其可作为一种有机季铵盐的改性试剂。

[0010] 优选地，所述酚醛树脂为甲阶酚醛树脂。

[0011] 优选地，所述碳纳米纤维的直径为20-100nm。

[0012] 优选地，所述发泡剂为戊烷、己烷或它们的同分异构体中的一种或两种以上。

[0013] 优选地，所述固化剂为硫酸、磷酸、对甲苯磺酸、硼酸中的一种或两种以上。

[0014] 优选地，所述表面活性剂为吐温-60、吐温-80、硅油AK8805、硅油AK8810中的一种或两种以上。

[0015] 优选地，所述增韧剂为乙二醇、丙三醇、聚乙二醇中的一种或两种以上。

[0016] 本发明还提出上述酚醛树脂复合保温材料的制备方法，包括：按配方量将酚醛树脂、发泡剂、表面活性剂、增韧剂混合均匀后得到混合物A；再按配方量将有机改性蒙脱土、碳纳米纤维加入到混合物A中超声分散均匀，得到混合物B；接着按配方量将固化剂加入到混合物B中混合均匀，得到混合物C；将混合物C转移至模具箱中，在80-120℃下发泡固化成型，固化成型的时间为0.5-1.5h，冷却至室温，脱模，得到所述酚醛树脂复合保温材料。

[0017] 与现有技术相比，本发明具有如下优点：

[0018] 本发明的酚醛树脂复合保温材料中添加了有机改性蒙脱土，有机改性蒙脱土是通过壳聚糖化季铵盐对蒙脱土进行插层改性得到，壳聚糖化季铵盐可与蒙脱土层间阳离子发生交换，经该有机季铵盐插层后，蒙脱土的片层间距增大，剥离效果明显，赋予蒙脱土纳米效应并使蒙脱土有机化，使蒙脱土达到纳米级分散，有效改善了蒙脱土与酚醛树脂的相容性，进而充分利用蒙脱土的机械改善性能，最终本发明的酚醛树脂保温材料与一般酚醛树脂保温材料相比，具有更优良的抗压强度等机械性能；更重要的还是，壳聚糖化季铵盐插层改性后的蒙脱土由于含有壳聚糖基团，这种低分子量的壳聚糖基团，能够使得发泡后的酚醛树脂物料具有相互连通的孔隙，大孔壁间还具有小孔，壳聚糖吸附在孔内表面，产生的泡孔不容易破灭，还可以使孔径增大，从而使酚醛树脂的膨胀率提高，保温效果被明显提高，从而有效克服了传统酚醛树脂保温材料保温效果差、防火性能不好、易老化等缺点。此外，本发明还添加了碳纳米纤维，其和有机改性蒙脱土复配，进一步提高了所述保温材料的机械力学性能。

[0019] 由此可知，本发明的优点为：所述酚醛树脂复合保温材料应用于太阳能热水器中，可以有效地解决了传统酚醛树脂泡沫作为保温材料时水箱的机械强度不佳的问题，并且保温效果得到进一步提高，易老化缺陷也得到克服。

具体实施方式

[0020] 实施例1

[0021] 一种酚醛树脂复合保温材料，以重量份为单位，包括如下原料：甲阶酚醛树脂80份、有机改性蒙脱土25份、碳纳米纤维1份、正戊烷15份、硫酸3份、吐温-60 3份、乙二醇0.5份；

[0022] 所述有机改性蒙脱土采用如下方法制备得到：将蒙脱土研磨至粒径为200目，加水后搅拌均匀，得到含量为5wt％的蒙脱土胶状溶液；向所述蒙脱土胶状溶液中加入壳聚糖化

季铵盐，壳聚糖化季铵盐、蒙脱土的重量比为1:1，在120℃下搅拌反应6h，过滤，水洗，干燥，得到所述有机改性蒙脱土；其中所述壳聚糖化季铵盐采用如下方法制备得到：将壳聚糖溶于浓度为25wt％的氢氧化钠溶液中搅拌反应，得到含量为8wt％的壳聚糖溶液；向所述壳聚糖溶液中加入甲基丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯、壳聚糖的重量比为1:2，升温至100℃后搅拌反应2h，再加入甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵，甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、壳聚糖的重量比为1:6，氮气保护下升温至60℃后加入引发剂，引发剂、壳聚糖的重量比为1:2000，保温反应5h，冷却至室温后加入乙醇，抽滤，洗涤，真空干燥，得到所述壳聚糖化季铵盐，且所述引发剂是由重量比为2:1的过硫酸钾和亚硫酸氢钠复配形成。

[0023] 上述酚醛树脂复合保温材料的制备方法，包括：按重量份将80份甲阶酚醛树脂、15份正戊烷、3份吐温-60、0.5份乙二醇混合均匀后得到混合物A；再按重量份将25份有机改性蒙脱土、1份碳纳米纤维加入到混合物A中超声分散均匀，得到混合物B；接着按重量份将3份硫酸加入到混合物B中混合均匀，得到混合物C；将混合物C转移至模具箱中，在80℃下发泡固化成型，固化成型的时间为1.5h，冷却至室温，脱模，得到所述酚醛树脂复合保温材料。

[0024] 实施例2

[0025] 一种酚醛树脂复合保温材料，以重量份为单位，包括如下原料：甲阶酚醛树脂100份、有机改性蒙脱土15份、碳纳米纤维5份、正己烷5份、磷酸8份、硅油AK8805 0.5份、丙三醇3份；

[0026] 所述有机改性蒙脱土采用如下方法制备得到：将蒙脱土研磨至粒径为400目，加水后搅拌均匀，得到含量为1wt％的蒙脱土胶状溶液；向所述蒙脱土胶状溶液中加入壳聚糖化季铵盐，壳聚糖化季铵盐、蒙脱土的重量比为5:1，在100℃下搅拌反应8h，过滤，水洗，干燥，得到所述有机改性蒙脱土；其中所述壳聚糖化季铵盐采用如下方法制备得到：将壳聚糖溶于浓度为35wt％的氢氧化钠溶液中搅拌反应，得到含量为2wt％的壳聚糖溶液；向所述壳聚糖溶液中加入甲基丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯、壳聚糖的重量比为1:8，升温至80℃后搅拌反应4h，再加入甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵，甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、壳聚糖的重量比为1:2，氮气保护下升温至80℃后加入引发剂，引发剂、壳聚糖的重量比为1:1000，保温反应7h，冷却至室温后加入乙醇，抽滤，洗涤，真空干燥，得到所述壳聚糖化季铵盐，且所述引发剂是由重量比为4:1的过硫酸钾和亚硫酸氢钠复配形成。

[0027] 上述酚醛树脂复合保温材料的制备方法，包括：按重量份将100份甲阶酚醛树脂、5份正己烷、0.5份硅油AK8805、3份丙三醇混合均匀后得到混合物A；再按重量份将15份有机改性蒙脱土、5份碳纳米纤维加入到混合物A中超声分散均匀，得到混合物B；接着按配方量将8份磷酸加入到混合物B中混合均匀，得到混合物C；将混合物C转移至模具箱中，在120℃下发泡固化成型，固化成型的时间为0.5h，冷却至室温，脱模，得到所述酚醛树脂复合保温材料。

[0028] 实施例3

[0029] 一种酚醛树脂复合保温材料，以重量份为单位，包括如下原料：酚醛树脂90份、有机改性蒙脱土20份、碳纳米纤维3份、发泡剂10份、固化剂5份、表面活性剂2份、增韧剂1.5份；

[0030] 所述有机改性蒙脱土采用如下方法制备得到：将蒙脱土研磨至粒径为300目，加水后搅拌均匀，得到含量为3wt％的蒙脱土胶状溶液；向所述蒙脱土胶状溶液中加入壳聚糖化

季铵盐，壳聚糖化季铵盐、蒙脱土的重量比为3:1，在110℃下搅拌反应7h，过滤，水洗，干燥，得到所述有机改性蒙脱土；其中所述壳聚糖化季铵盐采用如下方法制备得到：将壳聚糖溶于浓度为30wt％的氢氧化钠溶液中搅拌反应，得到含量为5wt％的壳聚糖溶液；向所述壳聚糖溶液中加入甲基丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯、壳聚糖的重量比为1:5，升温至90℃后搅拌反应3h，再加入甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵，甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、壳聚糖的重量比为1:4，氮气保护下升温至70℃后加入引发剂，引发剂、壳聚糖的重量比为1:1500，保温反应6h，冷却至室温后加入乙醇，抽滤，洗涤，真空干燥，得到所述壳聚糖化季铵盐，且所述引发剂是由重量比为3:1的过硫酸钾和亚硫酸氢钠复配形成；

[0031] 所述酚醛树脂为甲阶酚醛树脂，所述碳纳米纤维的直径为20nm，所述发泡剂为异戊烷、2-甲基戊烷的混合物，所述固化剂为对甲苯磺酸，所述表面活性剂为吐温-60、吐温-80的混合物，所述增韧剂为聚乙二醇。

[0032] 上述酚醛树脂复合保温材料的制备方法，包括：按配方量将酚醛树脂、发泡剂、表面活性剂、增韧剂混合均匀后得到混合物A；再按配方量将有机改性蒙脱土、碳纳米纤维加入到混合物A中超声分散均匀，得到混合物B；接着按配方量将固化剂加入到混合物B中混合均匀，得到混合物C；将混合物C转移至模具箱中，在100℃下发泡固化成型，固化成型的时间为1h，冷却至室温，脱模，得到所述酚醛树脂复合保温材料。

[0033] 实施例4

[0034] 一种酚醛树脂复合保温材料，以重量份为单位，包括如下原料：酚醛树脂95份、有机改性蒙脱土22份、碳纳米纤维2份、发泡剂12份、固化剂6份、表面活性剂1.5份、增韧剂2份；

[0035] 所述有机改性蒙脱土采用如下方法制备得到：将蒙脱土研磨至粒径为300目，加水后搅拌均匀，得到含量为2wt％的蒙脱土胶状溶液；向所述蒙脱土胶状溶液中加入壳聚糖化季铵盐，壳聚糖化季铵盐、蒙脱土的重量比为4:1，在105℃下搅拌反应7.5h，过滤，水洗，干燥，得到所述有机改性蒙脱土；其中所述壳聚糖化季铵盐采用如下方法制备得到：将壳聚糖溶于浓度为28wt％的氢氧化钠溶液中搅拌反应，得到含量为6wt％的壳聚糖溶液；向所述壳聚糖溶液中加入甲基丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯、壳聚糖的重量比为1:6，升温至95℃后搅拌反应3.5h，再加入甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵，甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、壳聚糖的重量比为1:3，氮气保护下升温至65℃后加入引发剂，引发剂、壳聚糖的重量比为1:1800，保温反应6.5h，冷却至室温后加入乙醇，抽滤，洗涤，真空干燥，得到所述壳聚糖化季铵盐，且所述引发剂是由重量比为2.4:1的过硫酸钾和亚硫酸氢钠复配形成；

[0036] 所述酚醛树脂为甲阶酚醛树脂，所述碳纳米纤维的直径为100nm，所述发泡剂为新戊烷、2,2-二甲基丁烷的混合物，所述固化剂为对甲苯磺酸，所述表面活性剂为硅油AK8805、硅油AK8810的混合物，所述增韧剂为乙二醇、丙三醇0的混合物。

[0037] 上述酚醛树脂复合保温材料的制备方法，包括：按配方量将酚醛树脂、发泡剂、表面活性剂、增韧剂混合均匀后得到混合物A；再按配方量将有机改性蒙脱土、碳纳米纤维加入到混合物A中超声分散均匀，得到混合物B；接着按配方量将固化剂加入到混合物B中混合均匀，得到混合物C；将混合物C转移至模具箱中，在110℃下发泡固化成型，固化成型的时间为0.8h，冷却至室温，脱模，得到所述酚醛树脂复合保温材料。

[0038] 将实施例1-4制备得到的酚醛树脂复合保温材料进行性能测试，(产品的密度、极限氧指数、导热系数、抗压强度分别按国家标准GB/T6343、GB/T2406、GB/T10294、GB/T8813进行检测)，结果如下表所示：

[0039]

测试项目	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
密度(kg/m^3)	54	48	58	61
导热系数(W/m.K)	0.016	0.018	0.019	0.017
氧指数(%)	34	33	32	35
抗压强度(Kpa)	324	315	321	333

[0040] 以上所述，仅为本发明较佳的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明的技术范围内，根据本发明的技术方案及其发明加以等同替换或改变，都应涵盖在本发明的保护范围之内。