 印刷工业出版社

生物质酚醛泡沫成型 物理与化学

张伟

主编



文化发展出版社
Cultural Development Press

生物质酚醛泡沫成型 物理与化学

张伟

主编

SHENGWUZHI FENQUAN PAOMOCHENGXING
WULI YU HUAXUE



文化发展出版社
Cultural Development Press

图书在版编目 (CIP) 数据

生物质酚醛泡沫成型物理与化学/张伟主编. —北京:文化发展出版社有限公司, 2018.10

ISBN 978-7-5142-2094-0

I. ①生… II. ①张… III. ①生物质-酚醛树脂-发泡材料 IV. ①TQ323.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第203735号

生物质酚醛泡沫成型物理与化学

主 编: 张 伟

责任编辑: 张 琪

责任校对: 岳智勇

责任印制: 邓辉明

责任设计: 侯 铮

出版发行: 文化发展出版社 (北京市翠微路2号 邮编: 100036)

网 址: www.wenhua fazhan.com www.printhome.com www.keyin.cn

经 销: 各地新华书店

印 刷: 北京建宏印刷有限公司

开 本: 787mm × 1092mm 1/16

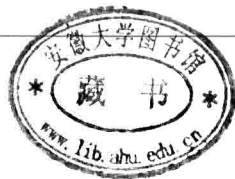
字 数: 190千字

印 张: 14.125

印 次: 2018年12月第1版 2018年12月第1次印刷

定 价: 68.00元

I S B N : 978-7-5142-2094-0



◆ 如发现任何质量问题请与我社发行部联系。发行部电话: 010-88275710

前言

PREFACE

近十年来，我国恶性火灾事故频发，据统计，90%以上的火灾是由于用火不慎引起室内可燃物燃烧，导致灾害发生。因此阻燃建筑材料的开发生产十分重要。随着我国建筑材料对节能保温和阻燃性能指标要求的进一步提高，阻燃与防火材料的需求将进一步增长。预计“十三五”期间我国建筑方面的绝热材料年需求总量将达到1000万吨以上。

随着能源的不断消耗和环境不断地受到污染，“节能减排”越来越受到国人的关注，逐渐成为国家工作的重心之一。而近年来，我国城市化建设逐渐发展，建材及建筑消耗了大量的能源，因此推动建筑节能已然是城市化建设中的重要一环，其中对建筑物外墙进行保温隔热措施来减少室内热量向室外散发，创造良好的室内环境温度，减少暖气以及空调等加热设备的使用，是最重要的节约能源和减少温室气体排放的方法之一。目前，聚氯乙烯发泡材料、聚氨酯发泡材料等有机发泡材料被普遍应用于建筑的保温隔热，虽然这些发泡材料具有很好的绝缘性能和机械性能，但是它们是可燃的，燃烧时会变形，形成滴落物，产生大量的刺激性烟和有毒气体，对人身和财产安全

造成严重的危害，这已引起人们对建筑保温隔热材料的高度关注。因此，寻找一种既节能又具备阻燃防火性能的建筑保温隔热材料是解决这一问题的关键。

酚醛树脂发泡材料是由酚醛树脂、发泡剂、表面活性剂和固化剂混合后在一定温度条件下自由发泡得到的，是一种新型的防火保温材料，被称之为“第三代新兴保温材料”或“保温之王”，其具有难燃自熄、无滴落物、发烟量低、无有毒气体释放、热稳定性高、隔热性能好、耐化学腐蚀、吸水性低、质轻价低、发生火灾时对人的伤害小等优点，被国内外公认为建筑领域最有发展前景的节能保温隔热材料。然而酚醛树脂属于刚性材料，分子内网络链太短，缺乏柔性基团，导致酚醛树脂发泡材料脆性大、易粉化、韧性差和机械性能差，极大地限制了它的应用范围和使用寿命。传统的酚醛树脂是由苯酚和甲醛反应得到，但在反应过程中会产生大量的工业废水，废水中的游离酚和游离醛会严重污染环境，处理难度大且对人的危害很大。同时甲醛和苯酚均主要来源于非可再生的石油资源，随着石油资源的不断被消耗和日渐枯竭，苯酚价格不断上涨，酚醛树脂的生产成本也随之增加，限制了酚醛泡沫材料在建筑墙体保温领域的大规模应用。人们越来越关注天然可再生的自然资源在合成酚醛树脂上的应用。因此，改善酚醛树脂发泡材料的脆性和机械性能，开发低成本、环保型的生物质酚醛树脂和发泡材料，对环境保护、开拓酚醛树脂和发泡材料市场乃至国家节能减排的意义重大。

近年来，国内外研究人员利用木质素、单宁、木粉、腰果油等生物多酚

替代苯酚，制备低成本环保型生物质基酚醛树脂泡沫材料。

本书针对传统酚醛树脂发泡材料具有优良的绝热和阻燃性能，但存在苯酚原料毒性大且非可再生，发泡材料脆性大、易掉粉、韧性差以及力学性能差等缺点，限制了其推广应用。本书首先介绍了以生物丁醇木质素为原料，制备可发性木质素基酚醛树脂，并通过发泡工艺制备生物炼制木质素酚醛泡沫，具有良好的绝热和阻燃性能；其次介绍了落叶松单宁部分替代苯酚，来制备落叶松单宁基可发性酚醛树脂及发泡材料，通过在发泡过程中添加软木粉对落叶松单宁基酚醛树脂发泡材料进行增韧改性；最后介绍了热固性腰果油改性酚醛树脂的固化行为以及改性后酚醛泡沫材料的力学性能的改善情况和增韧效果。

以生物丁醇木质素为原料，部分替代苯酚，与甲醛溶液、多聚甲醛、苯酚反应，在 NaOH 碱性催化剂作用下，通过逐步共聚，制备可发性木质素基酚醛树脂，并采用环保型发泡剂、匀泡剂和实验室自制复合酸固化剂制备阻燃保温酚醛泡沫塑料。通过对甲醛对苯酚与木质素的总物质的量之比、木质素对苯酚的质量替代率、碱用量等因素进行正交实验分析，研究了各因素对制得的酚醛树脂及泡沫材料性能的交互影响。研究了木质素替代率对泡孔形态、泡沫阻燃性能、保温性能及酚醛树脂热稳定性的影响。

对落叶松单宁进行解聚预处理，提高单宁与甲醛的反应效率。利用解聚处理后的落叶松单宁部分替代苯酚，研究单宁替代率对落叶松单宁基酚醛树

脂的黏度和固体含量的影响,以及对落叶松单宁基酚醛树脂发泡材料的表观密度、泡孔形态、压缩性能、粉化率、导热系数、热稳定性和阻燃性能的影响,探讨落叶松单宁改性酚醛树脂发泡材料的可能性。利用软木粉的高弹性、柔韧性、优异的隔热性和耐磨性等特点,改善落叶松单宁基酚醛树脂发泡材料的性能。研究软木粉的不同添加量对改性的落叶松单宁基酚醛树脂发泡材料的表观密度、泡孔形态、压缩性能、粉化率、导热系数、热稳定性和阻燃性能的影响,揭示软木粉对落叶松单宁基酚醛树脂发泡材料的增强机理,确定最优的软木粉添加量。

在碱性条件下腰果油、苯酚和甲醛反应的机理与普通的热固性酚醛树脂相似。在此基础上,进一步考察了酚醛摩尔比、腰果油加入量对改性酚醛树脂性能的影响,本书研究发现,在腰果油的加入量一定的情况下,随着酚醛摩尔比的增加,腰果油改性酚醛树脂的黏度增加,游离苯酚的含量降低,凝胶时间降低;当酚醛的摩尔比一定时,随着腰果油加入量的增加,改性酚醛树脂的黏度增加,游离苯酚降低,凝胶时间增加,树脂的羟甲基指数逐渐降低。为了得到性能较为合格的改性酚醛树脂的产品,酚醛摩尔比控制在2:1左右,腰果油的加入量控制在15%左右。另外,本书研究还发现腰果油的加入方式对改性酚醛树脂的羟甲基指数的水平影响不大。本书研究考察了改性酚醛树脂的黏度、表面活性剂、发泡剂等因素对制备泡沫材料的影响。结果发现,当改性酚醛树脂的黏度在3000MPa·s时,表面活性剂的加入量在7%左右,

发泡剂的加入量在 6% 左右，腰果油的加入量在 10% 左右时，所制备的酚醛泡沫材料较普通的酚醛泡沫材料，其压缩强度提高了 23.8%，弯曲模量和泡沫掉渣率分别提高了 79% 和 20.5%。同时扫描电镜图片显示，所制备的酚醛泡沫材料的泡孔较为均匀致密。

本书为实现生物质原料在 高分子材料领域对石油原料的有效替代做出了贡献，为生物质基酚醛树脂及其泡沫保温材料在建筑保温产业中发展提供了技术支持。

目录

CONTENTS

第1章 / 绪论 / 001

- 1.1 建筑外墙保温材料的发展历程 / 001
- 1.2 建筑外墙保温材料的需求与现状 / 002
 - 1.2.1 国家战略需求 / 002
 - 1.2.2 发展现状与趋势分析 / 004
 - 1.2.3 酚醛树脂发泡材料 / 016
 - 1.2.4 生物质基泡沫材料 / 022
- 1.3 生物质基酚醛泡沫材料 / 032
 - 1.3.1 木质素基酚醛泡沫保温材料 / 032
 - 1.3.2 单宁基酚醛泡沫材料 / 035
 - 1.3.3 腰果油改性酚醛及其泡沫材料 / 039

1.3.4 生物基酚醛泡沫材料的发展趋势和重点方向 / 044

第2章 / 生物炼制木质素基酚醛泡沫的制备与性能 / 046

- 2.1 引言 / 046
- 2.2 可发性生物炼制木质素酚醛树脂的制备 / 048
- 2.3 生物炼制木质素酚醛泡沫的制备 / 050
- 2.4 树脂及泡沫材料性能测试方法 / 050
- 2.5 不同影响因素对树脂游离甲醛含量的影响 / 051
- 2.6 不同影响因素对树脂游离苯酚含量的影响 / 055
- 2.7 不同影响因素对木质素酚醛泡沫压缩强度的影响 / 058
- 2.8 木质素替代对可发性酚醛树脂热稳定性能的影响 / 062
- 2.9 木质素替代对泡沫泡孔形态的影响 / 064
- 2.10 木质素替代对泡沫绝热性能的影响 / 066
- 2.11 木质素替代对泡沫阻燃性能的影响 / 067

第3章 / 木质素酚醛泡沫生长及固化机理研究 / 069

- 3.1 引言 / 069
- 3.2 可发性木质素酚醛树脂的制备 / 070
- 3.3 生物炼制副产物木质素酚醛泡沫的制备 / 071

- 3.4 泡沫生长速率及发泡过程中泡孔数量形态变化测试方法 / 071
 - 3.4.1 泡沫生长速率测试 / 071
 - 3.4.2 发泡过程中泡孔数量形态变化测试 / 071
- 3.5 树脂非等温 DSC、等温 DSC 测试方法 / 072
- 3.6 泡沫材料生长数学模型研究 / 073
 - 3.6.1 泡沫经典成核原理 / 073
 - 3.6.2 气泡生长原理 / 076
 - 3.6.3 泡沫生长速率研究 / 078
 - 3.6.4 泡沫泡孔数量形态变化研究 / 081
- 3.7 可发性木质素酚醛树脂固化反应动力学研究 / 088
 - 3.7.1 固化反应动力学原理 / 088
 - 3.7.2 酚醛树脂及木质素基酚醛树脂的非等温DSC分析及固化动力学研究 / 091
 - 3.7.3 木质素基酚醛树脂的等温DSC分析及固化动力学研究 / 105

第 4 章 / 落叶松单宁基可发性酚醛树脂及发泡材料制备与性能表征 / 114

- 4.1 引言 / 114
- 4.2 落叶松单宁基可发性酚醛树脂及发泡材料制备方法 / 116

- 4.2.1 可发性酚醛树脂的制备 / 116
- 4.2.2 落叶松单宁解聚预处理 / 116
- 4.2.3 落叶松单宁基可发性酚醛树脂的制备 / 116
- 4.2.4 酚醛树脂发泡材料和落叶松单宁基酚醛树脂发泡材料的制备 / 117
- 4.2.5 树脂的固体含量测试 / 118
- 4.2.6 树脂的黏度测试 / 118
- 4.2.7 傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试 / 119
- 4.2.8 发泡材料的表现密度测试 / 119
- 4.2.9 发泡材料的扫描电子显微镜(SEM)测试 / 119
- 4.2.10 发泡材料的压缩性能测试 / 120
- 4.2.11 发泡材料的粉化率测试 / 120
- 4.2.12 发泡材料的导热系数测试 / 121
- 4.2.13 发泡材料的热重分析(TGA)测试 / 121
- 4.2.14 发泡材料的极限氧指数(LOI)测试 / 121
- 4.3 PR 和 LTPRs 的表征 / 121
 - 4.3.1 PR和LTPRs的性能分析 / 121
 - 4.3.2 PR和LTPRs的红外分析 / 122
- 4.4 PF 和 LTPFs 的表征 / 123

- 4.4.1 PF和LTPFs的红外分析 / 123
- 4.4.2 PF和LTPFs的表观密度分析 / 125
- 4.4.3 PF和LTPFs的表观形貌分析 / 126
- 4.4.4 PF和LTPFs的压缩性能分析 / 131
- 4.4.5 PF和LTPFs的粉化率性能分析 / 133
- 4.4.6 PF和LTPFs的导热系数分析 / 135
- 4.4.7 PF和LTPFs的热稳定性分析 / 136
- 4.4.8 PF和LTPFs的极限氧指数(LOI)分析 / 140

第 5 章 / 软木粉增强落叶松单宁基酚醛树脂发泡材料制备与性能表征 / 142

- 5.1 引言 / 142
- 5.2 软木粉增强落叶松单宁基酚醛树脂发泡材料制备方法 / 144
- 5.3 CLTPFs 的红外分析 / 145
- 5.4 CLTPFs 的表观密度分析 / 146
- 5.5 CLTPFs 的表观形貌分析 / 147
- 5.6 CLTPFs 的压缩性能分析 / 153
- 5.7 CLTPFs 的粉化率性能分析 / 155
- 5.8 CLTPFs 的导热系数分析 / 157
- 5.9 CLTPFs 的热稳定性分析 / 158

5.10 CLTPFs 的极限氧指数 (LOI) 分析 / 161

第 6 章 / 腰果油改性酚醛树脂的固化行为研究 / 163

6.1 引言 / 163

6.2 腰果油改性酚醛树脂的固化 / 164

6.3 固化性能测试与表征方法 / 164

6.4 腰果油改性酚醛树脂固化物的结构表征 / 165

6.4.1 热固性酚醛树脂的固化机理 / 165

6.4.2 腰果油改性酚醛树脂固化反应的红外表征 / 166

6.4.3 腰果油改性酚醛树脂固化物固体磁共振分析 / 167

6.5 腰果油改性酚醛树脂的固化过程 / 168

6.5.1 腰果油改性酚醛树脂的升温固化研究 / 168

6.5.2 腰果油改性酚醛树脂的固化反应活化能与反应级数 / 171

6.6 腰果油改性酚醛树脂的热重分析 / 180

第 7 章 / 腰果油改性酚醛泡沫的制备 / 183

7.1 概述 / 183

7.2 腰果油改性酚醛泡沫的制备 / 183

7.2.1 典型的酚醛泡沫发泡配方 / 183

7.2.2 发泡工艺流程 / 184

- 7.3 腰果油改性酚醛泡沫的性能测试 / 184
 - 7.3.1 表观密度的测定 / 184
 - 7.3.2 泡沫塑料压缩强度的测定 / 185
 - 7.3.3 泡沫塑料的弯曲性能的测定 / 185
 - 7.3.4 泡沫塑料易碎性的测定 / 186
 - 7.3.5 酚醛泡沫的SEM表征 / 186
- 7.4 腰果油改性酚醛树脂的黏度对酚醛泡沫的影响 / 186
- 7.5 腰果油改性酚醛树脂的 pH 对泡沫的影响 / 187
- 7.6 表面活性剂对泡沫的影响 / 188
- 7.7 发泡剂用量对泡沫的影响 / 189
- 7.8 固化剂对泡沫的影响 / 191
- 7.9 腰果油加入量对酚醛泡沫力学性能的影响 / 192
- 7.10 腰果油改性酚醛泡沫材料的 SEM 图片 / 193

参考文献 / 195

第1章 绪 论

1.1 建筑外墙保温材料的发展历程

随着能源的不断消耗和环境不断地受到污染，“节能减排”越来越受到国人的关注，逐渐成为国家工作的重心之一。近年来，我国城市化建设逐渐发展，建材及建筑消耗了大量的能源，因此推动建筑节能已然是城市化建设中的重要一环，其中对建筑物外墙进行保温隔热措施来减少室内热量向室外散发，创造良好的室内环境温度，减少暖气以及空调等加热设备的使用，是最重要的节约能源和减少温室气体排放的方法之一。目前，聚氯乙烯发泡材料、聚氨酯发泡材料等有机发泡材料被普遍应用于建筑的保温隔热材料，虽然这些发泡材料具有很好的绝缘性能和机械性能，但是它们是可燃的，燃烧时会变形，形成滴落物，产生大量的刺激性烟和有毒气体，对人身和财产安全造成严重的危害，这已引起人们对建筑保温隔热材料的高度关注。因此，寻找一种既节能又具备阻燃防火性能的建筑保温隔热材料是解决这一问题的关键。

酚醛树脂发泡材料是由酚醛树脂、发泡剂、表面活性剂和固化剂混合后在一定温度条件下自由发泡得到的，是一种新型的防火保温材料，被称之为“第三代新兴保温材料”或“保温之王”，其具有难燃自熄、无滴落物、发烟量低、无有毒气体释放、热稳定性高、隔热性能好、耐化学腐蚀、吸水性低、

质轻价低、发生火灾时对人的伤害小等优点，被国内外公认为建筑领域最有发展前景的节能保温隔热材料。然而酚醛树脂属于刚性材料，分子内网络链太短，缺乏柔性基团，导致酚醛树脂发泡材料脆性大、易粉化、韧性差和机械性能差，极大地限制了它的应用范围和使用寿命。传统的酚醛树脂是由苯酚和甲醛反应得到，但在反应过程中会产生大量的工业废水，废水中的游离酚和游离醛会严重污染环境，处理难度大且对人体的危害性很大。同时甲醛和苯酚均主要来源于非可再生的石油资源，随着石油资源不断地被消耗和日渐枯竭，苯酚价格不断上涨，酚醛树脂的生产成本也随之增加，人们越来越关注天然可再生的自然资源在合成酚醛树脂上的应用。因此，改善酚醛树脂发泡材料的脆性和机械性能，开发低成本、环保型的生物质酚醛树脂和发泡材料，对环境保护、开拓酚醛树脂和发泡材料市场乃至国家节能减排的意义重大。

1.2 建筑外墙保温材料的需求与现状

1.2.1 国家战略需求

当前我国经济已步入连续高速的发展时期。但是是否能够持续稳定地保持这一良好态势，能源问题已成为摆在我们面前直接影响到我国经济发展的重大课题。我国拥有世界上最大的建筑市场，每年净增建筑量近 20 亿平方米。建筑耗能已经达到了国民经济总耗能的约 27%。