

三种矿井堵漏风用无机增韧酚醛泡沫的制备和特性研究

彭龙现¹,蔡春城¹,丁万民¹,刘会¹,董浩²,胡相明²,祝富盛³

(1. 上海大屯能源股份有限公司 孔庄煤矿, 江苏 徐州 221600;

2. 山东科技大学 安全与环境工程学院, 山东 青岛 266590;

3. 青岛海湾化学股份有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要:防治煤自燃常用的酚醛泡沫存在韧性差、抗压强度低的问题。为了改善酚醛泡沫力学性能差的问题,本研究制备了三种无机增韧酚醛泡沫,研究了其发泡性能、力学性能、热稳定性。结果显示:纳米黏土增韧酚醛泡沫的固化时间提高,固化温度降低,而玻璃纤维和改性玻璃纤维增韧酚醛泡沫的固化温度变化较小;纳米黏土能够降低酚醛泡沫的发泡倍数,而玻璃纤维和改性玻璃纤维对其发泡倍数影响较小,增韧酚醛泡沫的收缩率降低;三种增韧剂均能改善酚醛泡沫的粉化率,其中纳米黏土的改善效果最佳;随着增韧剂添量的增大,酚醛泡沫的抗压强度先增大后稳定,当纳米黏土、玻璃纤维和改性玻璃纤维用量分别为6%、4%、4%时酚醛泡沫的抗压强度最大;玻璃纤维和纳米黏土增韧酚醛泡沫的热稳定性增加。

关键词:酚醛树脂泡沫;增韧;力学性能;矿井堵漏风;纳米黏土

中图分类号:TQ317;TD75

文献标志码:A

Preparation and characterization of three inorganic toughened phenolic foams for mine leak blocking

PENG Longxian¹, CAI Chuncheng¹, DING Wanmin¹, LIU Hui¹,
DONG Hao², HU Xiangming², ZHU Fusheng³

(1. Kongzhuang Coal Mine, Shanghai Datun Energy Co. Ltd, Xuzhou 221600, China;

2. College of Safety and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology,

Qingdao 266590, China; 3. Qingdao Haiwan Chemical Co. Ltd, Qingdao 266400, China)

Abstract: The phenolic foam commonly used to prevent spontaneous combustion of coal had the problems of poor toughness and low compressive strength. To improve the poor mechanical properties of phenolic foam, this study prepared three inorganic toughened phenolic foams and then investigated their foaming properties, mechanical properties, and thermal stability. The results showed that the curing time of nano-clay-toughened phenolic foam increased and the curing temperature decreased while the curing temperature of glass fiber and modified glass fiber-toughened phenolic foam changed less. Nano-clay could reduce the foaming multiplier of phenolic foam while glass fiber and modified glass fiber had less effect on the foaming multiplier, and the shrinkage of toughened phenolic foam was reduced. All the three toughening agents could improve the pulverization rate of phenolic foam, among which nano-clay had the best improvement effect. As the amounts of toughening agents were increased, the compressive strength of phenolic foam first increased and then stabilized. The compressive strength of phenolic foam

收稿日期:2023-03-12

基金项目:“十三五”国家重点研发计划项目子课题(2018YFC0807900);国家自然科学基金项目(52274216)

作者简介:彭龙现(1980—),男,江苏沛县人,高级工程师,主要从事煤矿生产安全管理工作。

祝富盛(1996—),男,山东青岛人,硕士,主要从事化工安全研究,本文通信作者。E-mail:1335565690@qq.com

was maximum when the amounts of nano-clay, glass fiber and modified glass fiber were 6%, 4% and 4% respectively. The thermal stability of glass fiber and nano-clay toughened phenolic foams increased.

Key words: phenolic resin foam; toughened; mechanical properties; mine leak blocking; nano-clay

矿井堵漏风是防治采空区煤自燃的重要技术措施,通过减少采空区的氧气置换,降低氧气与煤发生氧化反应的可能性,从而减小煤自燃的概率^[1-4]。酚醛树脂泡沫因其具备良好的阻燃性和隔热性被广泛应用于充填封堵密闭墙、高冒区和采空区回风隅角等。葛铁军等^[5]采用对苯二胺改性酚醛树脂分子结构制备了一种耐热性和阻燃性优异的改性酚醛泡沫;陈嘉兴等^[6]通过在单宁酚醛树脂中添加对苯二甲醇进行改性,结果显示,当单宁酚醛树脂和对苯二甲醇的添加量分别为苯酚质量的15%和10%时,改性酚醛泡沫拥有最佳性能。酚醛泡沫虽然具有良好的阻燃和隔热性能,但采空区易受采动影响,内部的酚醛泡沫会在压力作用下发生破裂,失去堵漏风效果。因此,提高酚醛泡沫的力学性能成为近些年研究的热点。谢梅竹等^[7]采用热处理杨木纤维和硅溶胶对酚醛泡沫进行增韧和阻燃改性,探究了热处理杨木纤维、硅溶胶添加量对酚醛树脂性能的影响。葛铁军等^[8]以三甘醇为改性剂、盐酸为催化剂对苯酚进行改性,再与多聚甲醛反应获得改性酚醛树脂,制备了一种三甘醇增韧改性酚醛泡沫,力学性能明显提升。崔旭^[9]采用含有环氧环长柔性链的硅烷偶联剂作为增韧剂对酚醛树脂进行改性,制备的改性酚醛泡沫的力学性能随增韧剂添加量的增加呈先增加后减小的趋势,当增韧剂添加量为7%(质量分数)时,改性酚醛泡沫具有最佳的力学性能。Rao等^[10]研究了不同纳米黏土添加量对酚醛树脂的强度和热稳定性影响,结果表明,当纳米黏土添加量为2%时,酚醛树脂的层间剪切强度提升29%,其热稳定也随之增强。胡相明^[11]通过添加纳米黏土制备了酚醛树脂泡沫,具有均匀的泡沫孔径、良好的抗压强度,同时增加了泡沫的阻燃性能,降低了有毒有害气体的含量。

目前对玻璃纤维与纳米黏土改性高分子材料的研究较多,但是对于提高低甲醛酚醛树脂泡沫力学性能的研究鲜有报道。本研究采用纳米黏土、短切玻璃纤维(glass fiber,GF)和硅烷偶联剂改性玻璃纤维分别作为无机增韧剂,改善低甲醛酚醛树脂泡沫脆性大、力学性能差的问题。通过探究增韧剂对酚醛树脂泡沫发泡性、粉化率、力学性能、微观孔径结构、泡沫阻燃性、热稳定性的影响,确定最佳的制备方案。该研究成果对于矿井堵漏风、防止煤炭自燃具有借鉴意义。

1 材料制备及实验方法

1.1 实验材料

尿素、苯酚购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;吐温-80、硫酸购自成都市科龙化工试剂厂;多聚甲醛、氢氧化钠购自天津光复科技发展有限公司;盐酸羟胺、甲醇、正戊烷购自天津市大茂化学试剂厂。实验用纳米黏土、玻璃纤维、KH550 硅烷偶联剂作为无机增韧剂,尿素作为甲醛捕捉剂。

1.2 样品制备

1.2.1 玻璃纤维表面改性

首先,在乙醇含量为90%的溶液中添加草酸,调制溶液pH至3~4后加入KH550 硅烷偶联剂,KH550 硅烷偶联剂在酸性乙醇溶液中能水解更充分;然后,将玻璃纤维用丙酮溶液反复冲洗,放入烘箱干燥后取出待用;最后,将清洗好的玻璃纤维放入配制好的硅烷偶联剂水解溶液中,控制温度为70℃,超声震荡3h后放入烘箱中干燥,干燥结束后就得到硅烷偶联剂改性玻璃纤维^[12]。

1.2.2 低甲醛增韧酚醛树脂的制备

以多聚甲醛、苯酚为原料,二者摩尔比为1.6:1.0。首先,将苯酚和20%的NaOH水溶液按摩尔比1:0.04投入到三口烧瓶中混合,升温至80℃后,将多聚甲醛分为三等份并间隔20min依次加入。继续反应120min后加入质量分数为5%尿素,反应持续一段时间后,在酚醛树脂合成的最后10min分别加入短切玻璃纤维、改性玻璃纤维、纳米黏土等三种增韧剂,加入量为酚醛树脂的2%~10%,待反应完成后将改性的酚醛树脂取出,放置于阴凉处冷却至室温备用^[13-14]。普通酚醛树脂(phenol-formaldehyde resin,PF)的制备流程与上述流程相似。酚醛树脂中三种无机增韧剂占比如表1所示。

表 1 酚醛树脂中三种无机增韧剂占比

Table 1 Proportion of inorganic toughening agent in phenolic resin

编号	纳米黏土	玻璃纤维	改性玻璃纤维	编号	纳米黏土	玻璃纤维	改性玻璃纤维
PF	—	—	—	G-6	—	6	—
N-2	2	—	—	G-8	—	8	—
N-4	4	—	—	G-10	—	10	—
N-6	6	—	—	GK-2	—	—	2
N-8	8	—	—	GK-4	—	—	4
N-10	10	—	—	GK-6	—	—	6
G-2	—	2	—	GK-8	—	—	8
G-4	—	4	—	GK-10	—	—	10

1.2.3 无机增韧固化泡沫的制备

将 100 g 的低甲醛增韧酚醛树脂与 18 g 对甲苯磺酸、11 g 蒸馏水、20 g 磷酸、2.8 g 浓硫酸、3 g 吐温-80、14 g 正戊烷混合在 500 mL 的塑料杯中,以 300 r/min 的速度搅拌 30 s,使其自然发泡,制得无机增韧酚醛泡沫^[15]。

1.3 实验方法

1.3.1 固化时间和固化温度测定

1) 固化时间测定

在泡沫发泡停止时开始记录时间,然后使用玻璃棒缓慢搅拌泡沫,当泡沫不粘玻璃棒时结束记录时间,从停止发泡到结束搅拌的这段时间即为泡沫固化时间。重复实验 3 次,取平均值。

2) 固化温度测定

取一定量的酚醛树脂溶液,将固化剂、表面活性剂和发泡剂按一定比例配制成酸性固化体系,在烧杯中反应,此时将热电偶感应端放置到泡沫正中心,记录泡沫发泡过程中的最高反应温度^[16]。重复实验 3 次,取平均值。

1.3.2 发泡倍数和收缩率测定

1) 发泡倍数测定

首先使用试管测出 20.0 g 酚醛树脂的体积 V ,然后将 20.0 g 酚醛树脂进行搅拌发泡制成酚醛泡沫,记录泡沫体积 V_0 ;最后,通过算式 $n = V_0/V$ 计算出酚醛树脂的发泡倍数。重复实验 3 次,取平均值。

2) 收缩率测定

用线性收缩率表示酚醛泡沫的形变大小,计算式为: $H = 1 - (D_1/D_2)$ 。式中, H 为收缩率(%), D_1 为收缩后泡沫体积(cm^3), D_2 为收缩前泡沫体积(cm^3)。重复实验 3 次,取平均值。

1.3.3 力学性能实验

1) 粉化率测定

首先按照 GB/T 12812—1991,将酚醛泡沫裁成 100 mm×100 mm×100 mm 标准样品,称量并记录质量为 M_1 ;然后使用标准 P120 目砂纸来回打磨 4 次,称量并记录质量为 M_2 ;最后通过算式 $M_f = [(M_1 - M_2)/M_1] \times 100\%$ 计算样品的粉化率。重复实验 3 次,取平均值。

2) 抗压强度测定

按照 GB/T 8813—88^[17] 规定,在 23 ± 2 °C 的环境温度中,使用 GT-A17000S 电子万能实验机测定酚醛泡沫的抗压强度。设置实验机下降速度为 2 mm/min,当泡沫形变量为 10% 时停止加压,记录数据。重复实验 3 次,取平均值。

1.3.4 热稳定性测定

使用 Mettler TGA2 热重分析仪检测改性前后酚醛树脂的热稳定性。准确称量 5 mg 酚醛树脂置于坩埚

中,设置热分析仪升温速率为 10 °C/min,温度范围 30~900 °C,氮气流量为 60 mL/min,分别测试三种酚醛泡沫的残余重量和最大分解温度。

1.3.5 阻燃测试

依据 GB/T 2406.2—2009,先将酚醛泡沫裁成 100 mm×10 mm×10 mm 的长方体,然后使用 JF-3 氧指数测试仪测试酚醛泡沫的极限氧指数。重复实验 3 次,取平均值。

1.3.6 微观结构分析

采用 APREO 型扫描电镜表征改性前后玻璃纤维和增韧酚醛泡沫的微观形貌。先将样品放置在粘有导电胶的载物台上进行喷金处理,然后在 2.0 kV 加速电压下进行观察。

1.4 硅烷偶联剂改性机理

玻璃纤维主要由 Si、O、Al、Mg 等元素组成,其内部构造中存在诸多碱金属氧化物,具有极强的吸水性。同时,在玻璃纤维表面存在许多极性 Si—OH,为亲水性基团,能促进玻璃纤维与水的相容性。在双重作用下,玻璃纤维的亲水性增强,玻璃纤维的碱性金属和碱土与水发生反应生成硅羟基。不同硅烷偶联剂分解的情况不同,KH550 硅烷偶联剂在酸性乙醇水溶液中能分解生成硅醇结构,该结构与玻璃纤维表面羟基结合,产生稳定的化学结构^[18]。KH550 硅烷偶联剂另一个氨基团属于亲油性基团,与酚醛树脂的相容性好,能存进玻璃纤维与酚醛树脂的结合,这样硅烷偶联剂改性玻璃纤维能贯穿整个酚醛树脂基体^[19]。

2 三种无机增韧泡沫的性能及增韧机理

2.1 固化时间和固化温度分析

图 1(a)为三种无机增韧酚醛泡沫的固化时间,可以看出,纳米黏土的添加增加了酚醛泡沫的固化时间,固化时间从 20 s 增加至 40 s。这是由于纳米黏土具有较强的界面作用,分散在酚醛树脂中,导致酚醛树脂交联反应速率下降,延长了固化时间。玻璃纤维和改性玻璃纤维增韧酚醛泡沫呈现出相同的趋势,固化时间由 20 s 分别增加至 38 s 和 36 s,原因是玻璃纤维也具有强界面化学作用,但由于其不是纳米材料,对酚醛树脂的影响小,固化时间低于纳米黏土增韧酚醛泡沫。

图 1(b)为三种无机增韧酚醛泡沫的固化温度,可以看出,纳米黏土增韧酚醛泡沫的固化温度随添加量的增加而下降,在纳米黏土添加量为 10% 时,固化温度降至 76 °C,其原因也是由于纳米黏土降低了酚醛树脂交联反应速度,减少了反应产生的热量。而玻璃纤维和改性玻璃纤维对酚醛泡沫固化温度影响较小,泡沫固化温度基本保持不变,原因是玻璃纤维和改性玻璃纤维对酚醛树脂自身交联反应影响微小,酚醛树脂交联程度未发生大的改变,所以酚醛树脂的固化温度不随其添加量增加而变化。

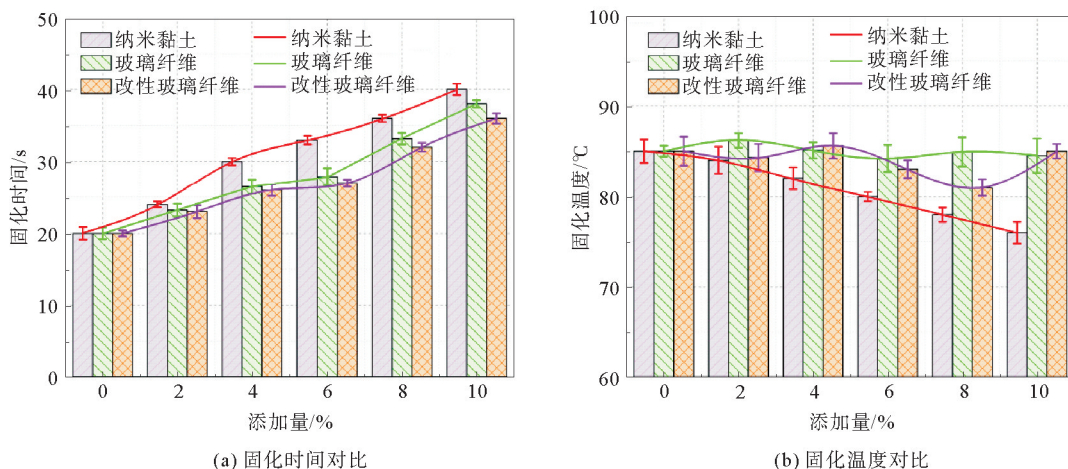


图 1 三种无机增韧泡沫的固化时间与固化温度

Fig. 1 Curing time and curing temperature of three inorganic toughened foams

2.2 发泡倍数和收缩率分析

图 2(a)为三种无机增韧酚醛泡沫的发泡倍数,可以看出,纳米黏土对酚醛泡沫影响较大,随着纳米黏土添加量的增加,发泡倍数下降。当纳米黏土添加量为 10% 时,泡沫的发泡倍数仅为 10.3 倍,原因是纳米黏土降低了酚醛树脂的交联程度,当发泡剂受热溢出时,树脂还未固化,导致酚醛树脂发泡倍数低。而玻璃纤维与改性玻璃纤维对酚醛泡沫的发泡倍数影响较小,基本保持不变,原因是玻璃纤维不影响酚醛树脂原本的交联反应,改性玻璃纤维表面硅烷偶联剂与部分酚醛树脂发生交联反应,但是对酚醛树脂自身交联程度影响甚微,酚醛树脂交联程度并未降低,所以其发泡倍数不受影响。

图 2(b)为三种无机增韧酚醛泡沫收缩率,可以看出,三种无机增韧剂均对酚醛泡沫的收缩率起到较好的抑制作用。随着无机增韧剂的添加,酚醛泡沫的收缩率呈下降趋势。

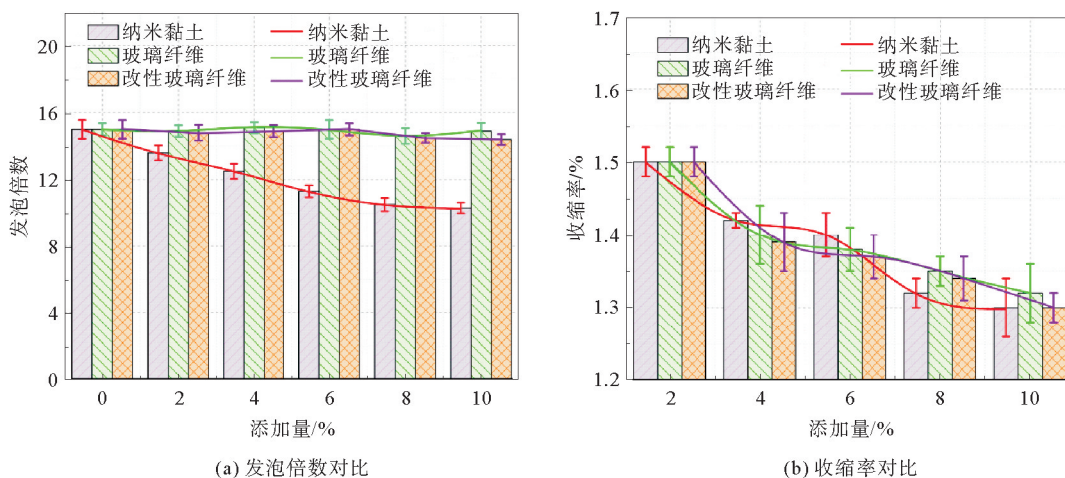


图 2 三种无机增韧泡沫的发泡倍数与收缩率

Fig. 2 Foaming multiple and shrinkage of three inorganic toughened foams

2.3 力学性能分析

图 3(a)为三种无机增韧酚醛泡沫粉化率,可以看出,随着无机增韧剂的添加,酚醛泡沫粉化率均呈现下降趋势。其中,纳米黏土大幅度降低了酚醛泡沫的粉化率,原因是纳米黏土经高速搅拌充分分散在酚醛树脂中,与酚醛树脂结合程度更加充分,使酚醛泡沫具有更低的粉化率。改性玻璃纤维增韧酚醛泡沫粉化率优于未改性玻璃纤维增韧酚醛泡沫。其原因是,一方面酚醛树脂表面覆盖了硅烷偶联剂,硅烷偶联剂一端与玻璃纤维相连接,另一端与酚醛树脂相交联,因此树脂与玻璃纤维的粘结性强;另一个方面,改性玻璃纤维在酚醛树脂中的分散程度更加均匀,与树脂的结合程度更高,因此改性玻璃纤维增韧酚醛泡沫粉化率更低。

图 3(b)为三种无机增韧酚醛泡沫抗压强度,可以看出,三种增韧酚醛泡沫抗压强度随着增韧剂量的增加呈先增加后平稳的趋势。相同添加量下,玻璃纤维和改性玻璃纤维增韧酚醛泡沫的抗压强度高于添加纳米黏土的酚醛泡沫,这是因为玻璃纤维贯穿酚醛泡沫基体,在受到压力时起到骨架支撑和传递载荷的作用,从而提高了酚醛泡沫抗压能力。当玻璃纤维与改性玻璃纤维添加量为 4% 时,酚醛泡沫的抗压强度最大,分别为 0.170 和 0.174 MPa,分别提升了 41.6% 和 45.0%,改性玻璃纤维增韧酚醛泡沫的抗压强度明显高于未改性玻璃纤维增韧酚醛泡沫。这是因为,一方面玻璃纤维受硅烷偶联剂改性,与酚醛树脂基体具有更好的相容性,使玻璃纤维在酚醛树脂基体中分散更均匀,从而使受压应力分布也更均匀,提升了泡沫的抗压强度;另一方面改性玻璃纤维一端与酚醛树脂相连接,另一端与玻璃纤维相连接,这使得玻璃纤维吸收载荷的能力更强。纳米黏土在添加量为 6% 时酚醛泡沫的抗压强度最大,约为 0.163 MPa,提升了 35.8%,主要是由于纳米黏土在酚醛树脂中分布均匀,纳米黏土作为异相成核剂,能够使酚醛泡沫更加均匀,结构更加紧密,从而提升酚醛泡沫的抗压强度^[19]。

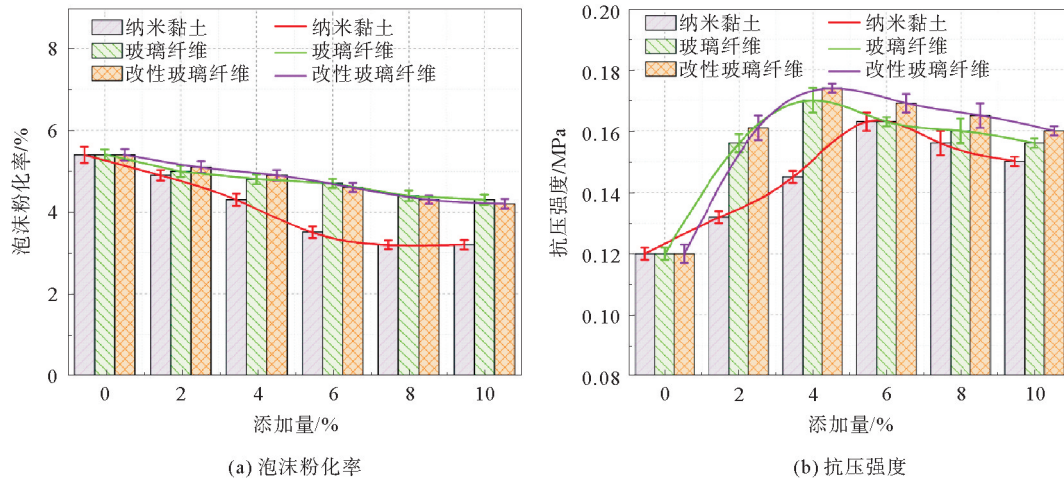


图3 三种无机增韧酚醛泡沫粉化率和抗压强度

Fig. 3 Pulverization rate and compressive strength of three inorganic toughened foams

2.4 热稳定性分析

图4、图5、图6分别为三种增韧酚醛泡沫在氮气中的热重(thermal gravity analysis, TG)和热重微分(differential thermal gravity, DTG)曲线,失重5%(T_{5%})和30%(T_{30%})时的温度、最大失重速率温度(T_{MAX})、最后残余质量等相关参数见表2。其中, TG曲线表示样品质量在程序升温过程随温度的变化, DTG曲线表示样品质量变化速率随温度的变化。

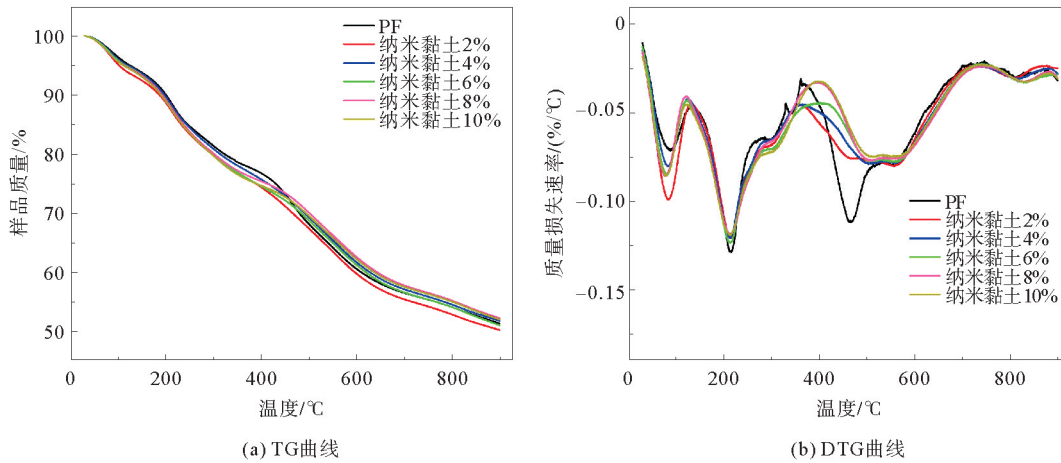


图4 纳米黏土增韧酚醛泡沫热重曲线图

Fig. 4 Thermogravimetric curve of nanoclay toughened phenolic foam

由图4可以看出,不同添加量的纳米黏土增韧酚醛泡沫的变化趋势相似,30~180℃出现第一个失重阶段,此阶段主要是由于一些小分子甲醛和水分子的蒸发。不同添加量的纳米黏土增韧酚醛泡沫在失重5%时的温度分别为102.33、119.66、115.00、112.00、111.16℃。此阶段随着黏土添加量的增加,酚醛泡沫的失重温度逐渐降低,这是由于黏土含量的增加,酚醛泡沫中的一些小分子甲醛和水分子含量降低。在400~500℃仅出现一个失重阶段,且在450℃失重最快,这说明黏土样品在450℃左右发生快速热分解。随着黏土添加量的增加,酚醛泡沫的热稳定性逐渐升高,当添加量为10%时热稳定性最高。这是由于黏土均匀混合在酚醛泡沫中,黏土的热稳定性强,所以黏土含量越高,热稳定性越好。升温至900℃时,黏土添加量分别为2%、4%、6%、8%、10%的增韧酚醛泡沫的残余质量比分别为51.18%、51.63%、50.91%、51.89%、

52.10%，表明随着黏土添加量的增加，酚醛泡沫的热稳定性也大致呈增加趋势。

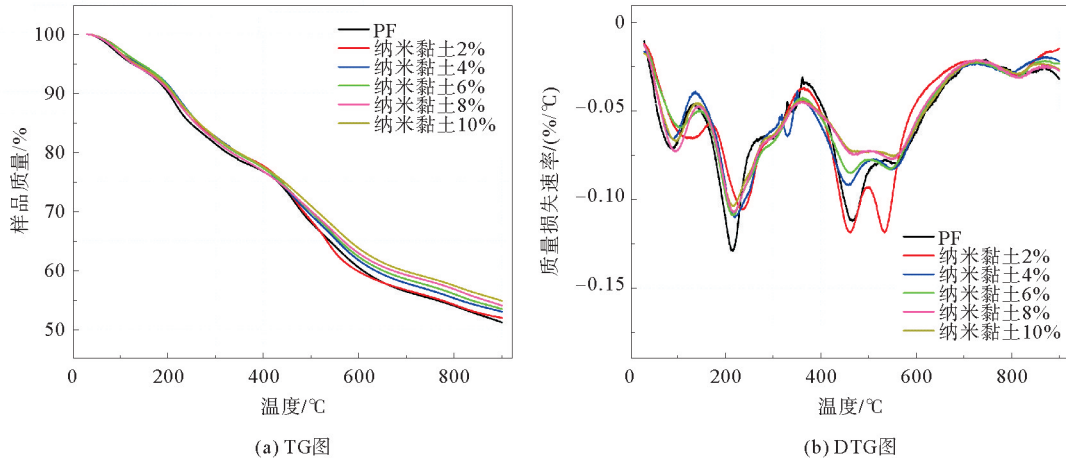


图 5 玻璃纤维增韧酚醛泡沫热重曲线图

Fig. 5 Thermogravimetric curves of glass fiber toughened phenolic foam

由图 5 可以看出，不同添加量的玻璃纤维增韧酚醛泡沫的变化趋势相似，30~180 °C 出现一个失重阶段，此阶段主要是由于一些小分子甲醛和水分子的蒸发。随着玻璃纤维添加量的增加，酚醛泡沫的失重温度逐渐降低，当玻璃纤维添加量分别为 2%、4%、6%、8%、10% 时，增韧酚醛泡沫失重 5% 时的温度分别为 137.17、137.66、142.66、132.33、126.00 °C。这是由于玻璃纤维的含量增加，酚醛泡沫中的一些小分子甲醛和水分子占比减少。在 400~600 °C 仅出现一个失重阶段，并且在 450 °C 左右失重最快，这说明玻璃纤维增韧酚醛泡沫在 450 °C 左右发生快速热分解。随着玻璃纤维添加量的增加，酚醛泡沫的热稳定性逐渐升高，当添加量为 10% 时热稳定性最高，这是由于玻璃纤维的热稳定性强，酚醛泡沫中玻璃纤维含量越高，泡沫热稳定性越好。升温至 900 °C 时，玻璃纤维添加量分别为 2%、4%、6%、8%、10% 的增韧酚醛泡沫的残余质量比分别为 51.96%、53.01%、53.46%、54.05%、54.84%，表明随着玻璃纤维添加量的增加，改性增韧酚醛泡沫的热稳定性逐渐增加。

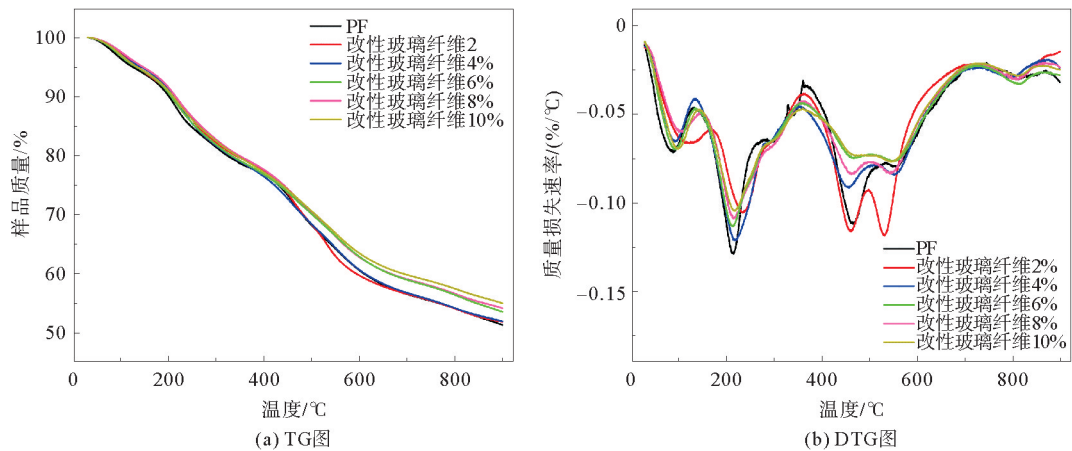


图 6 改性玻璃纤维增韧酚醛泡沫热重曲线图

Fig. 6 Thermogravimetric curves of modified glass fiber toughened phenolic foam

表 2 三种无机增韧酚醛泡沫热重数值

Table 2 Thermogravimetric value of three inorganic toughened phenolic foams

样品编号	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{30\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{MAX}}/^{\circ}\text{C}$		最后残余质量/%
			第一阶段	第二阶段	
PF	124.88	479.83	217.50	466.66	50.10
N-2	102.33	465.33	214.33	469.83	51.18
N-4	119.66	483.16	214.16	470.83	51.63
N-6	115.00	490.66	213.33	471.83	50.91
N-8	112.00	493.33	212.83	472.33	51.89
N-10	111.16	500.50	212.16	473.16	52.10
G-2	137.16	483.50	248.00	463.66	51.96
G-4	137.66	491.83	232.83	463.33	53.01
G-6	142.66	498.16	227.00	463.16	53.46
G-8	132.33	500.50	216.66	462.33	54.05
G-10	126.00	512.33	218.33	462.16	54.83
GK-2	136.33	481.66	233.50	462.33	51.74
GK-4	142.33	479.33	233.83	462.66	51.78
GK-6	132.50	500.33	221.83	464.33	53.41
GK-8	146.50	503.16	220.16	469.83	54.05
GK-10	134.16	507.16	219.66	475.16	54.87

由图 6 可以看出,不同添加量的改性玻璃纤维增韧酚醛泡沫的变化趋势相似。30~180 °C 出现的一个失重阶段,原因也是一些小分子甲醛和水分子的蒸发。当改性玻璃纤维添加量分别为 2%、4%、6%、8%、10% 时,增韧酚醛泡沫失重 5% 时的温度 $T_{5\%}$ 分别为 136.33、142.33、132.50、146.50、134.16 °C。在 340~420 °C 出现一个失重阶段,且在 450 °C 左右失重最快,这是因为改性玻璃纤维样品在 450 °C 左右发生热分解。酚醛泡沫的热稳定性随改性玻璃纤维添加量的增加而提高,当添加量为 10% 时,热稳定性最高,这是由于改性玻璃纤维贯穿在酚醛泡沫中,其本身的燃烧性能差,所以含量越高,泡沫热稳定性越好。升温至 900 °C 时,改性玻璃纤维添加量分别为 2%、4%、6%、8%、10% 的增韧酚醛泡沫的残余质量比分别为 51.74%、51.78%、53.41%、54.05%、54.87%,表明随着改性玻璃纤维的添加量的增加,增韧酚醛泡沫的热稳定性逐渐增加。与未改性玻璃纤维的增韧酚醛泡沫相比,改性玻璃纤维增韧酚醛泡沫的残碳量小,原因是附着在玻璃纤维上的硅烷偶联剂发生分解。

2.5 阻燃性能分析

图 7 为纳米黏土、玻璃纤维和改性玻璃纤维增韧酚醛泡沫的极限氧指数图。从图 7 中可以看出,随着纳米黏土添加量的增加,纳米黏土增韧酚醛泡沫的极限氧指数呈逐渐增加趋势;当黏土添加量为 2% 时,泡沫极限氧指数为 31.5%,当黏土添加量达到 10% 时,泡沫极限氧指数提升至 34.8%,提升了 16%,说明纳米黏土能增加泡沫的阻燃性能。这是由于纳米黏土属于强阻燃性材料,在泡沫燃烧过程中纳米黏土能形成多碳层,促进泡沫的成碳,能够有效地阻断热量的传递,提升酚醛泡沫的阻燃性能。而玻璃纤维和改性玻璃纤维对酚醛泡沫阻燃性影响不显著,对泡沫阻燃性能的影响取决于自身的燃烧性能。

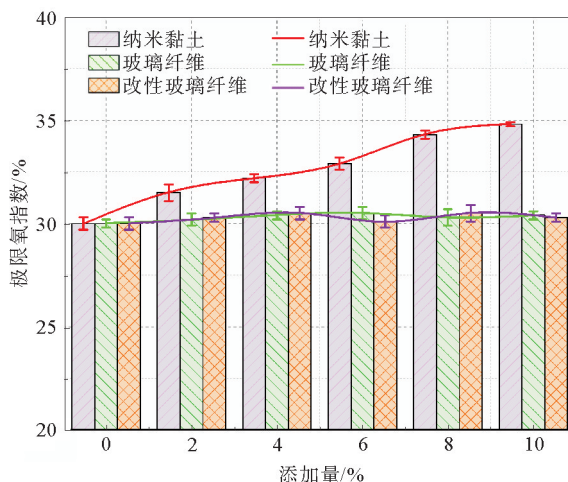


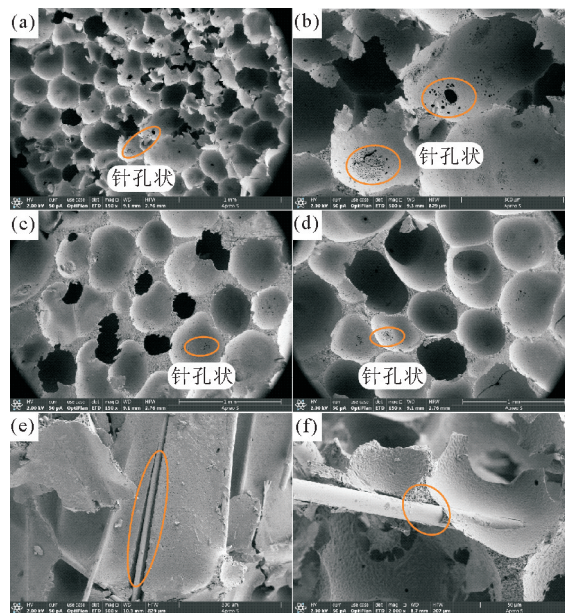
图 7 三种无机增韧酚醛泡沫极限氧指数

Fig. 7 Limiting oxygen index of three inorganic toughened phenolic foams

2.6 微观结构分析

图8为三种增韧酚醛泡沫的扫描电镜图。由图8(a)可以看出,酚醛泡沫的大小较为均匀,泡沫孔径小,泡孔壁和泡孔棱角薄,部分泡孔存在针孔状结构(图8(b)),此类结构影响酚醛泡沫的力学性能。由图8(c)可以看出,酚醛泡沫泡孔的大小均匀,泡孔壁和泡孔棱角较厚,其中部分泡沫存在少许针孔状结构。由图8(d)可以看出,泡沫孔径大小更均匀,结构更完整,均为闭孔结构,存在少许的针孔状结构。

由图8(e)可以看出,玻璃纤维与酚醛树脂大部分融合在一起,但仍有部分玻璃纤维与酚醛树脂存在一定的间隙,这是由于玻璃纤维具有较强的界面作用,与酚醛树脂的相容性差。由图8(f)可以看出,改性玻璃纤维与酚醛泡沫紧密地结合在一起,这是由于硅烷偶联剂处理过的玻璃纤维界面作用下降,表面覆盖一层硅烷偶联剂,增强了玻璃纤维与酚醛树脂的相容性^[20]。



(a)、(b)为纳米黏土增韧酚醛泡沫孔径结构图;(c)为玻璃纤维增韧酚醛泡沫孔径结构图;(d)为改性玻璃纤维增韧酚醛泡沫孔径图;(e)为玻璃纤维对酚醛泡沫的影响;(f)为改性玻璃纤维对酚醛树脂的影响。

图8 三种无机增韧酚醛泡沫微观孔径图

Fig. 8 Micropore diagrams of three inorganic toughened phenolic foams

3 结论

本研究利用纳米黏土、玻璃纤维和改性玻璃纤维对低甲醛酚醛树脂进行增韧改性,探究了不同增韧剂及其添加量对酚醛泡沫的固化时间、固化温度、发泡倍数、收缩率、力学性能、热稳定性、阻燃性和微观孔径结构的影响,分析了增韧剂表面改性和增韧酚醛泡沫的机理,得出以下结论。

1) 通过研究不同酚醛泡沫的固化时间和固化温度可知,纳米黏土能够将酚醛泡沫的固化时间从20 s增加至40 s,玻璃纤维和硅烷偶联剂改性玻璃纤维能够使酚醛泡沫的固化时间分别增加至38 s和36 s;玻璃纤维和改性玻璃纤维对酚醛泡沫固化温度影响较小,而纳米黏土增韧酚醛泡沫的固化温度降低,当黏土添加量为10%时,酚醛泡沫的固化温度为76℃。

2) 对比不同固化泡沫发泡倍数和收缩率可知,纳米黏土能够显著降低酚醛泡沫的发泡倍数,当纳米黏土的用量达到10%时,泡沫的发泡倍数仅有10.3倍,而玻璃纤维和改性玻璃纤维对酚醛泡沫发泡倍数影响较小;三种增韧剂均能抑制酚醛泡沫的收缩率,这有益于矿井实际应用。

3) 从力学性能实验可以得出,酚醛泡沫粉化率随增韧剂添加量的增加呈现下降趋势,其中纳米黏土对酚醛泡沫的粉化率改善效果最佳,改性玻璃纤维对酚醛泡沫粉化率优于未改性玻璃纤维;酚醛泡沫的抗压强度随增韧剂添加量的增加表现出先增大后平稳的趋势,当纳米黏土、玻璃纤维和改性玻璃纤维用量分别为6%、4%、4%时酚醛泡沫的抗压强度最大,分别为0.163、0.170、0.174 MPa,比普通酚醛泡沫的抗压强度提高了35.8%、41.5%、45.0%。

4) 热稳定性和阻燃性实验表明,随着添加量的增加,纳米黏土和玻璃纤维增韧酚醛泡沫热稳定逐渐增加;酚醛树脂阻燃性受玻璃纤维和改性玻璃纤维的影响较小;泡沫阻燃性随纳米黏土添加量的增加呈增强趋势,当纳米黏土添加量为10%时,极限氧指数提高至34.8%,相比于普通酚醛泡沫提升了16%。

5) 通过观察不同样品的微观结构可以发现,三种增韧酚醛泡沫表面均有少许针孔结构,其中改性玻璃纤维增韧酚醛泡沫的泡孔大小更均匀,改性玻璃纤维与酚醛树脂紧密结合,二者具有较好的相容性。

参考文献:

- [1] HU X M, CHENG W M, WANG D M. Properties and applications of novel composite foam for blocking air leakage in coal mine[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2014, 87(8): 1099-1108.

- [2] DONG H, HU X M, LIU J D, et al. Study of preparation and properties of environmentally friendly phenolic resin for mining[J/OL]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(23). DOI: 10. 1002/app. 53932.
- [3] SHI M L, HE Z L, ZHANG Q, et al. Preparation of a self-adhesive hydrogel and research on its flame-retardant properties[J/OL]. *Fuel*, 2022, 324. DOI: 10. 1016/j. fuel. 2022. 124691.
- [4] XUE D, HU X, LIANG Y, et al. A study on the characteristics of a novel inorganic solidified foam for the prevention and control of the spontaneous combustion of coal[J/OL]. *Construction and Building Materials*, 2022, 347. DOI: 10. 1016/j. constr. buildmat. 2022. 128516.
- [5] 葛铁军, 张诚晋, 唐恺鸿, 等. 对苯二胺改性酚醛泡沫的性能研究[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(5): 123-127.
GE Tiejun, ZHANG Chengjin, TANG Kaihong, et al. Study on the properties of phenolic foam modified by p-phenylenediamine[J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(5): 123-127.
- [6] 陈嘉兴, 柳翱, 侯瑞斌, 等. 对苯二甲醇改性单宁酚醛泡沫的性能研究[J]. *长春工业大学学报*, 2022, 43(3): 213-218.
CHEN Jiaying, LIU Ao, HOU Ruibin, et al. Study on properties of tannin phenolic foam modified by terephthalic alcohol[J]. *Journal of Changchun University of Technology*, 2022, 43(3): 213-218.
- [7] 谢梅竹, 马磊, 赵绘婷, 等. 植物纤维增强阻燃酚醛泡沫的制备及性能研究[J]. *塑料科技*, 2022, 50(10): 49-53.
XIE Meizhu, MA Lei, ZHAO Huiting, et al. Preparation and properties of plant fiber reinforced flame retardant phenolic foam[J]. *Plastics Science and Technology*, 2022, 50(10): 49-53.
- [8] 葛铁军, 钟亚龙, 唐恺鸿, 等. 三甘醇增韧改性酚醛泡沫的制备与性能[J]. *塑料工业*, 2022, 50(5): 103-107.
GE Tiejun, ZHONG Yalong, TANG Kaihong, et al. Preparation and properties of phenolic foam toughened by triethylene glycol[J]. *China Plastics Industry*, 2022, 50(5): 103-107.
- [9] 崔旭. 高性能酚醛泡沫保温材料的增韧改性研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2015.
CUI Xu. Study on toughening of high-performance phenolic foam insulation materials[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2015.
- [10] RAO G R, SRIKANTH I, REDDY K L. Effect of organo-modified montmorillonite nanoclay on mechanical, thermal and ablation behavior of carbon fiber/phenolic resin composites[J]. *Defence Technology*, 2021, 17(3): 812-820.
- [11] 胡相明. 矿用充填堵漏风新型复合泡沫的研制[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2013.
HU Xiangming. Study on a new composite foam for air-leakage blocking in mine[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2013.
- [12] 罗霞, 俞静, 王梦蕾, 等. 硅烷偶联剂对玻璃纤维/聚氨酯复合材料性能的影响研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(8): 81-83.
LUO Xia, YU Kejing, WANG Menglei, et al. The influence of silane coupling agent on property of glass fiber/polyurethane composite[J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(8): 81-83.
- [13] 谢海洋. 环保型耐火材料用酚醛树脂的合成工艺及性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
XIE Haiyang. Study on synthetic process and properties of environmentally-friendly PF for refractory material[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.
- [14] 吴林志. 酚醛树脂合成和酚醛泡沫板材的制备[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
WU Linzhi. Synthesis of phenolic resin and phenolic foam board preparation[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013.
- [15] 陈嘉兴. 酚醛泡沫的制备及改性[J]. *化学工程与装备*, 2022(9): 17-18.
CHEN Jiaying. Preparation and modification of phenolic foam[J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2022(9): 17-18.
- [16] 胡相明, 祝富盛, 凌青, 等. 复合催化剂改性矿用酚醛树脂低热值及发泡性能研究[J]. *煤炭科学技术*, 2022, 50(5): 179-189.
HU Xiangming, ZHU Fusheng, LING Qing, et al. Study on low calorific value and foaming property of phenolic resin modified by compound catalyst[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(5): 179-189.
- [17] 于创, 王飞, 贺志宏, 等. 增韧剂改性矿用酚醛泡沫的实验研究[J]. *中国矿业*, 2021, 30(2): 133-138.
YU Chuang, WANG Fei, HE Zhihong, et al. Experimental study on toughener modified mineral phenol urea formaldehyde foam[J]. *China Mining Magazine*, 2021, 30(2): 133-138.
- [18] ROJO E, ALONSO M V, DEL SAZ-OROZCO B, et al. Optimization of the silane treatment of cellulosic fibers from eucalyptus wood using response surface methodology[J/OL]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(26). DOI: 10. 1002/app. 42157.
- [19] LIU J G, LI X H, ZHOU C H. Mechanical and thermal properties of modified red mud-reinforced phenolic foams[J]. *Polymer International*, 2018, 67(5): 528-534.
- [20] CHOE J, KIM M, KIM J, et al. A microwave foaming method for fabricating glass fiber reinforced phenolic foam[J]. *Composite Structures*, 2016, 152: 239-246.

(责任编辑: 齐敏华)