

# 纤维增强酚醛泡沫的研究进展

田露,王斌,王琛\*,马永强

(西安工程大学 纺织与材料学院,陕西 西安 710048)

**摘要:**酚醛泡沫作为保温、隔音隔热材料应用于交通工业和建筑业、食品冷藏等领域已成为一种趋势,使用纤维对其进行增强增韧逐渐成为人们关注的焦点。介绍了高性能纤维和天然纤维在酚醛泡沫改性中的研究进展,玻璃纤维、芳纶纤维、芳纶浆粕纤维和天然纤维在酚醛泡沫中的应用。通过对各类纤维改性酚醛泡沫性能的分析,展望纤维改性酚醛泡沫的发展前景。

**关键词:**天然纤维;高性能纤维;酚醛泡沫;改性

**中图分类号:** TB324/TQ328.9

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1673-0356(2017)01-0024-04

酚醛泡沫是一种由酚醛树脂经发泡-固化得到的多孔材料,素有“保温材料之王”的美誉。因其具有临界氧指数高、耐寒耐热、低烟低毒等特性受到广泛关注<sup>[1-2]</sup>,酚醛泡沫的应用形式包括酚醛泡沫板、酚醛泡沫管及彩钢夹心板等(图1)。然而,目前国内酚醛泡沫的生产技术不够成熟,制品的力学性能差,尤其是脆性大、粉化程度高,这一缺陷极大限制了酚醛泡沫的进一步发展<sup>[3-4]</sup>。

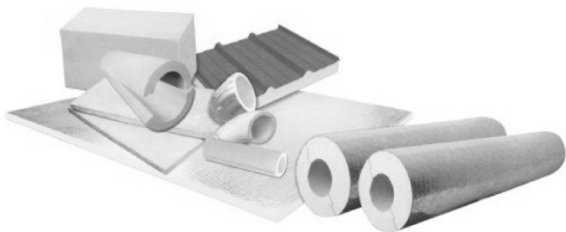


图1 酚醛泡沫材料的应用形式

为了改善酚醛泡沫的缺陷,拓展其应用领域,学者们围绕酚醛泡沫的增强增韧改性进行了大量研究<sup>[5-6]</sup>,增强体形式也多种多样<sup>[7-11]</sup>,例如,加入木质素、腰果酚、聚氨酯预聚体、多壁碳纳米管、碳纳米颗粒等。虽然这些填充体的加入使复合泡沫材料的力学性能有所改善,但是它们有的生产工艺复杂,有的成本很高,均不利于酚醛泡沫的批量生产。因此,近几年来研究焦点转向了采用填充纤维来增强酚醛泡沫,该方法

不仅生产工艺简单,降低成本,而且可以使酚醛泡沫获得更好的物理和力学性能。天然纤维绿色环保,用其进行改性,符合建设环境友好型社会的主题;若采用高性能纤维作为增强体,既可以在不影响泡沫基体性能的前提下,使泡沫制品的原有性能更加优异,又能赋予酚醛泡沫材料新性能。因此,纤维改性酚醛泡沫具有很大的发展空间。

## 1 天然纤维增强酚醛泡沫

天然纤维作为一种新型的环境友好材料,在复合材料方面的应用备受关注,可在聚合物中作为优良的增强材料<sup>[12]</sup>。与玻璃纤维和芳纶纤维等填充纤维相比,天然纤维具有来源广、质轻、强度高、价格低廉、易降解、可回收利用等优点<sup>[13-15]</sup>,因此越来越受到人们的关注。

表1列举了几种天然纤维对其酚醛泡沫增强制品性能的影响。可以看出,天然纤维的加入使得酚醛泡沫的力学性能及韧性提升,粉化度(即掉渣率)降低,在一定程度上改善了传统酚醛泡沫强度低、易掉渣的缺陷。

但是,由于天然纤维的固有属性——含有大量的极性羟基等官能团,使得天然纤维具有亲水性强,与非极性聚合物的相容性较差。因此,如何改善天然纤维与聚合物基体界面间的黏结强度将直接影响到纤维与酚醛复合材料制品的综合性能。然而大多的表面处理方法,如等离子体表面处理法、化学刻蚀等方法不仅成本高,而且工艺流程复杂,很难广泛使用。

## 2 高性能纤维增强酚醛泡沫

### 2.1 玻璃纤维

玻璃纤维(Glass Fiber,简称GF)是天然的阻燃

收稿日期:2016-11-02

基金项目:陕西省教育厅省级重点实验室科研计划项目(16JS035);陕西省教育厅专项科研计划(16JK1338);西安工程大学博士科研启动项目(BS1501);陕西省产业用纺织品协同创新中心项目(2015ZX-09)

作者简介:田露(1993-),女,在读硕士研究生,主要研究方向为聚合物基复合材料、树脂基炭泡沫。

\*通信作者:王琛(1963-),女,河北束鹿人,教授,研究方向为高分子材料的合成与改性、聚合物基复合材料的研究,E-mail:wangchen2231@xpu.edu.cn.

剂,它本身不燃烧,将其加入酚醛泡沫中,可很大程度上提高酚醛泡沫的阻燃性和力学性能等。Yang等采用玻璃纤维(GF)对酚醛泡沫进行改性,使酚醛泡沫的极限氧指数由42%提高到50%,极大地提高了酚醛泡沫的阻燃性能。卢杰等<sup>[16]</sup>研究了玻璃纤维的含量和纤维长度对酚醛泡沫压缩性能的影响。研究表明,当纤维长度为3 mm,添加量为5 wt.%时,玻璃纤维对酚醛泡沫的增强效果最佳,比压缩强度比纯泡沫增大21%,此时泡沫中的纤维以单丝形式存在,大致沿发泡方向取向。Choe等<sup>[17]</sup>研究了一种新的发泡方法——微波发泡法(Microwave Foaming)(图2),该方法提高了酚醛泡沫泡孔的均一性。同时,他们引入玻璃纤维来提高泡沫的力学性能,制备出了抗拉强度高、断裂韧性强、耐热性能优异的玻纤增强酚醛泡沫。具体工艺流程如图3所示。

表1 几种天然纤维增强酚醛泡沫的性能<sup>[18-22]</sup>

纤维名称	纤维添加量/%	性能			
		压缩强度/MPa	压缩模量/MPa	$\rho$ /kg·m <sup>-3</sup>	粉化度/%
纤维素纤维	0	1.629	56.46	160	—
	2	1.920	68.26	—	—
木粉	0	0.47	14.7	120	—
	1.5	0.73	19.1	—	—
木质素颗粒	0	0.47	14.7	120	—
	8.5	0.82	18.9	—	—
原竹纤维	0	0.12	3.58	47	7.1
	3	0.14	4.02	—	5.6
黄麻	0	0.17	2.26	34.75	17.2
	1.5	0.28	2.85	—	11

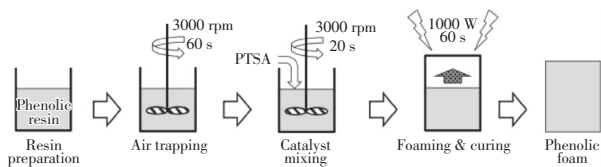


图2 微波发泡法示意图

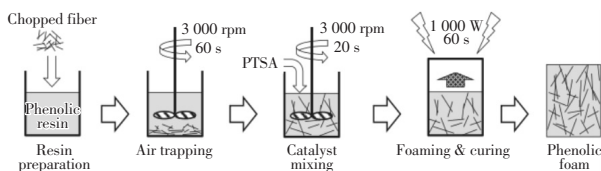


图3 短切纤维增强泡沫的制备工艺流程示意图<sup>[22]</sup>

除了单一的长纤或短纤增强形式外,还可以通过改变纤维形态进行增强。Zhou等<sup>[23]</sup>将玻璃纤维编织成毡作为酚醛泡沫的增强材料,酚醛泡沫制品的抗拉强度、压缩强度、冲击强度均有所提高。与未改性的酚醛泡沫相比,玻纤毡改性后的酚醛泡沫的热膨胀系数

和损耗模量降低,储能模量提高。随着增强体玻纤毡含量的增加,酚醛泡沫基体的玻璃化转变温度几乎不变。该项研究为纤维增强酚醛泡沫提供了新思路。

## 2.2 芳纶纤维及芳纶浆粕纤维

芳纶纤维表面含有酰胺键,与酚醛树脂中的酚羟基具有良好的化学相容性<sup>[24-25]</sup>,使纤维与树脂间的界面结合良好,有利于提高复合材料整体的力学性能。此外,芳纶纤维优异的热稳定性和阻燃性能,可以改善酚醛泡沫的综合性能。Shen等将短切芳纶纤维、短切玻璃纤维作为增强体引入酚醛泡沫,分析比较了2种短切纤维在增强酚醛泡沫上的差异,结果表明短切芳纶纤维改性酚醛泡沫的机械性能明显优于短切玻璃纤维改性酚醛泡沫。Yu等<sup>[26]</sup>将表面修饰后的芳纶纤维作为增强体增强酚醛泡沫,不仅降低了酚醛泡沫的脆性,同时将压缩强度提高了11%,压缩模量也较未改性的酚醛泡沫有所提高。

芳纶浆粕(AP)纤维是一种表面原纤化的对位芳纶,它兼具芳纶纤维高强、高模的特点和纤化后表面毛羽丰富、比表面积大、富含极性基团等优异性能。该纤维与树脂或橡胶基体易于形成较好的结合,因此,可以作为良好的增强材料。孙洁等<sup>[27-28]</sup>对比了短切芳纶纤维和AP纤维为增强材料,纤维含量对酚醛泡沫压缩性能及热稳定性的影响。研究发现,当短切芳纶用量为4%时,酚醛泡沫的压缩强度提高了38%;当AP纤维的填充量为3.1%和4.58%时,压缩强度、压缩模量分别达到最大值,分别为0.37、14 MPa。另外,短切芳纶纤维和AP纤维的加入,均有助于酚醛泡沫热稳定性的提高。

## 2.3 碳纤维

碳纤维(CF)是由有机纤维经过高温炭化而成,比重不足钢的1/4,而抗拉强度却是钢的7~9倍,抗拉模量也略高于钢。碳纤维的热稳定性优良,具有自润滑性能,是一种优异的纤维增强材料<sup>[29]</sup>。

Huang等<sup>[30]</sup>采用碳纤维对酚醛树脂进行增韧,引入4%的碳纤维,即可显著提高复合材料的压缩、拉伸和剪切强度。位东<sup>[31]</sup>利用蒙脱土与碳纤维复合改性,对酚醛泡沫进行增强。结果表明,碳纤维与酚醛树脂有良好的亲和性,与泡沫体紧密相连构成了泡沫的基本骨架。微观结构的改变,使得酚醛泡沫的压缩强度、弯曲强度较未改性的酚醛泡沫分别提高了56.25%和58%。同时,由于蒙脱土片层的制约作用和碳纤维本身优异的耐高温性能,改性后的酚醛泡沫的热稳定性

和残炭率均有所提高,500℃以上时,其残炭率较纯酚醛泡沫提高8%以上。

无论是天然纤维还是高性能纤维均可以使泡沫制品的综合性能得到提高。由此可见,以纤维作为增强体材料来研制性能优异的纤维改性酚醛泡沫材料将成为未来酚醛泡沫复合材料的发展趋势。

### 3 结语

发展绿色经济、节能减排已成为社会发展的主题,这些都昭示着节能保温材料将迎来新的发展机遇。酚醛泡沫作为新一代的保温材料,有很大的市场潜力和开发空间,然而,现阶段纤维增强酚醛泡沫的研究还有很多局限和不足之处。目前的研究报道大多数集中在纤维配方优化方面,对于纤维增强酚醛泡沫的机理研究较少;玻璃纤维增强酚醛泡沫的研究较多,其他高性能纤维对酚醛泡沫的改性研究报道较少。纤维增强体的形式单一,多为长纤或短纤,可以结合填充纤维的种类和增强体形态向多元化发展,开发复合式纤维增强酚醛泡沫。另外,现阶段的纤维改性酚醛泡沫制品,其泡沫孔径多为微米级,如何合成纳米级孔径的纤维增强酚醛泡沫制品可作为今后研究的方向。纤维增强酚醛泡沫还有很大的研究空间,研制性能优异的纤维改性酚醛泡沫材料对其在建筑、运输、能源等领域的应用具有十分重要的意义。

### 参考文献:

- [1] A Gardziella, L A Pilato, A Knop. Phenolic resins: chemistry, standardization, safety and ecology, 2<sup>nd</sup> edition[M]. Heidelberg: Springer, 2000. 83—90.
- [2] Shiwen Lei, Quanguo Guo, Dongqing Zhang, *et al.* Preparation and properties of the phenolic foams with controllable nanometer pore structure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(6): 3 545—3 550.
- [3] 杨彦峰, 何继敏, 陈同海, 等. 玻璃纤维改性酚醛泡沫材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(8): 35—38.
- [4] Yanfeng Yang, Jimin He. Mechanical characterization of phenolic foams modified by short glass fibers and polyurethane prepolymer[J]. Polymer Composites, 2015, 36(9): 1 584—1 589.
- [5] K NOP A, SCHEIP W. Chemistry and application of phenolic resins[M]. New York, Springer, 1973. 3—20.
- [6] Shen Hong bin, Nutt S R. Mechanical characterization of short fiber reinforced phenolic foam[J]. Composites: Applied Science and Manufacturing, 2003, 34(9): 899—906.
- [7] J C Domínguez, B del Saz-Orozco, M Oliet, *et al.* Thermal properties and thermal degradation kinetics of phenolic and wood flour-reinforced phenolic foams[J]. Journal of Composite Materials, 2016: 1—14.
- [8] Bingchuan Liang, Xiangyu Li, Lihong Hu, *et al.* Foaming resol resin modified with polyhydroxylated cardanol and its application to phenolic foams[J]. Industrial Crops and Products, 2016, (80): 194—196.
- [9] Haixia Yuan, Weiyi Xing, Hongyu Yang, *et al.* Mechanical and thermal properties of phenolic/glass fiber foam modified with phosphorus-containing polyurethane prepolymer[J]. Polymer International, 2013, 62(2): 273—279.
- [10] Zhongjia Yang, Lili Yuan, Yizhuo Gu, *et al.* Improvement in mechanical and thermal properties of phenolic foam reinforced with multiwalled carbon nanotubes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(3): 1 479—1 488.
- [11] Seung A Song, Yong Sik Chung, Seong Su Kim. The mechanical and thermal characteristics of phenolic foams reinforced with carbon nanoparticales[J]. Composites Science and Technology, 2014, 103: 85—93.
- [12] Kord B, Varshoei A, Chamany V. Influence of chemical foaming agent on the physical, Mechanical, and morphological properties of HDPE/wood flour/nanoclay composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2011, 30(13): 1 115—1 124.
- [13] Ku H, Wang H, Pattarachaiyakooop N, *et al.* A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites [J]. Composites Part B: Engineering, 2011, 42(4): 856—873.
- [14] Mishra V, Biswas S. Physical and mechanical properties of bi-directional jute fiber epoxy composites[J]. Procedia Engineering, 2013, (51): 561—566.
- [15] K L Pickering, M G Efendy, T M Le. A review of recent developments in natural fiber composites and their mechanical performance [J]. Composites: Part A, 2016, (83): 98—112.
- [16] 卢杰, 杨中甲, 顾轶卓, 等. 玻璃纤维增强体形式对酚醛泡沫性能的影响[J]. 复合材料学报, 2014, 31(6): 1 394—1 401.
- [17] Jaeheon Choe, Minkook Kim, Jinwhan Kim, *et al.* A microwave foaming method for fabricating glass fiber reinforced phenolic foam[J]. Composites Structures, 2016, (152): 239—246.
- [18] Belén Del Saz-Orozco, María Virginia Alonso, Mercedes

- Oliet, *et al.* Mechanical, thermal and morphological characterization of cellulose fiber-reinforced phenolic foams[J]. *Composites: Part B*, 2015, 75: 367-372.
- [19] Belén Del Sáiz-Orozco, María Virginia Alonso, Mercedes Oliet, *et al.* Effects of formulation variables on density, compressive mechanical properties and morphology of wood flour-reinforced phenolic foams [J]. *Composites: Part B*, 2014, 56: 546-552.
- [20] B Del Sáiz-Orozco, M. Oliet, M V Alonso, *et al.* Formulation optimization of unreinforced and ligin nanoparticle-reinforced phenolic foams using an analysis of variance approach[J]. *Composites Science and Technology*, 2012, 72: 667-674.
- [21] 庄晓伟, 张伟, 王春鹏, 等. 薄竹面竹纤维增强酚醛泡沫夹芯复合板制备研究[J]. *工程塑料应用*, 2013, 41(6): 10-14.
- [22] 赵宇航. 功能酚醛泡沫塑料的制备及增韧改性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2015.
- [23] Jintang Zhou, Zhengjun Yao, Yongxin Chen, *et al.* Thermomechanical analyses of phenolic foam reinforced with glass fiber mat [J]. *Materials and Design*, 2013, (51): 131-135.
- [24] Shen Hongbin, Lavoie A J, Nutt S R. Enhanced peel resistance of fiber reinforced phenolic foams[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2003, 34(10): 941-948.
- [25] Hartikainen J, Lehtonen O, Harmia T. Structure and morphology of polyamide 66 and oligomeric phenolic resin blends: molecular modeling and experimental investigations[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(16): 3 032-3 039.
- [26] Huanyang Yu, Liyan Wang, Guangqing Gai. Performance of modified aramid fiber reinforced phenolic foam[J]. *Advanced Materials Research*, 2012: 258-261.
- [27] 孙洁, 李华强, 冯古雨, 等. 短切芳纶纤维增强酚醛泡沫性能的研究[J]. *工程塑料应用*, 2015, 43(4): 12-16.
- [28] 孙洁, 李华强, 冯古雨, 等. 芳纶浆粕纤维增强酚醛泡沫的微观结构及性能[J]. *机械工程材料*, 2015, 39(7): 86-90.
- [29] L Zhang, J Ma. Effect of carbon nanofiber reinforcement on mechanical properties of syntactic foam[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 574: 191-196.
- [30] Y J Huang. Fiber-reinforced syntactic foams[D]. Los Angeles: University of Southern California, 2009.
- [31] 位东. 酚醛泡沫保温材料的改性研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2012.

## Research Progress in Fiber Reinforced Phenolic Foams

TIAN Lu, WANG Bin, WANG Chen\*, MA Yong-qiáng

(School of Textiles and Materials, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** It became a trend that phenolic foams used as thermal insulation, sound insulation materials in the transportation and the construction industry, frozen food and other fields. Research progress of high-performance fibers and natural fibers in phenolic foam modification were reviewed. The application of glass fibers, aramid fibers, aramid pulp fibers, carbon fibers and natural fibers in phenolic foams was mainly introduced. Based on performance analysis of various fiber-modified phenolic foams, the future development of fiber modified phenolic foam was proposed.

**Key words:** natural fibers; high-performance fibers; phenolic foam; modification

## 11项纺织机械行业标准 2017年4月1日起实施

工业和信息化部日前发布2016年第56号标准公告,批准《纺纱准备和纺纱机械上罗拉包覆物用胶管》等605项行业标准。其中,涉及纺织机械行业标准共计11项。

纺织机械领域新颁布实施的行业标准为《纺纱准备和纺纱机械上罗拉包覆物用胶管》(FZ/T93051-2016)、《塑料粗纱筒管》(FZ/T93029-2016)、《缝盘机》(FZ/T97036-2016)、《圆型纬编机三角的通用技术条件》(FZ/T97010-2016)、《氨纶整经机》(FZ/T97037-2016)、《涤纶长丝高速纺丝机》(FZ/T96003

-2016)、《涤纶短纤维后处理联合机》(FZ/T96029-2016)、《马丁代尔耐磨及起毛起球性能试验仪》(FZ/T98014-2016)、《FTY系列纺织用三相永磁同步电动机技术条件(机座号80~355)》(FZ/T99010-2016)、《FXD系列纺织用高效率多速三相异步电动机技术条件(机座号160-200)》(FZ/T99008-2016)、《FX系列纺织用高效率三相异步电动机技术条件(机座号90-225)》(FZ/T99006-2016)。这批标准将从2017年4月1日起实施。

(中国纺织报)