

PVA-SiO₂ 制备无机纤维防火保温材料的研究

钱 进 苏秀霞*

(陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室,西安 710021)

摘 要 以粉煤灰/煤矸石纤维为原料,聚乙烯醇(PVA)与二氧化硅(SiO₂)的复合物为粘合剂制得粉煤灰/煤矸石纤维保温板。探究了粘合剂的质量配合比及用量对粉煤灰/煤矸石纤维保温板性能的影响。研究表明:PVA:硅酸钠(Na₂SiO₃)的质量配合比 4:1~5:1,粘合剂用量介于 25%~45%(体积分数)时较合适,制得的保温板的总燃烧值小于 3MJ/kg,失重率小于 20%,达到 A 级防火建材标准,且具有良好的保温性能。

关键词 无机非金属材料,防火保温材料,耐火性能,粉煤灰/煤矸石纤维,PVA-SiO₂

Study on inorganic fiber fireproof insulation material based on PVA-SiO₂

Qian Jin Su Xiuxia

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry,
Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021)

Abstract A new type of thermal insulation material with fireproofing was prepared with Fly ash/gangue fibers as raw materials and PVA-SiO₂ sol as fiber binder. The effect of better process conditions on material properties was explored. The results showed that the optimum condition for this material were: $m(\text{PVA}):m(\text{Na}_2\text{SiO}_3)$ kept from 4:1 to 5:1, the concentration of adhesive ranged from 25% to 40%. Under this condition, PCS of this material was less than 3MJ/kg, Δm was less than 20%. The combustion performance of this material reached A grade.

Key words inorganic nonmetallic material, fireproof insulation material, fireproof capability, fly ash coal/gangue fiber, PVA-SiO₂

保温材料主要分为三类:有机类、无机类和复合材料类。其中,有机类保温材料因其优异的绝热性能而被广泛应用于建筑墙体保温领域。由于这类材料存在易燃的缺陷,促使人们积极开发具有防火性能的新型保温材料。因此,发泡水泥、无机纤维板等无机类保温材料逐渐走进人们的视野^[1-3]。

无机纤维具有不燃、不腐和不老化等优势,具有良好的发展前景,但也存在性脆、易折断的缺陷。无机纤维的应用主要有两种:一种是将无机纤维作为增强材料与混凝土类基体混合,制成复合材料,用以增强其抗折抗压能力^[4-5];另一种是将其用作无机纤维防火保温喷涂层^[6-7]。其中,无机纤维喷涂层是利用水基型粘合剂与无机纤维混合均匀后通过空压泵喷涂于建筑物表面,所得喷涂层具有防火、保温隔热和吸声降噪等功能^[8]。该技术已在海外得到广泛使

用,但该方法对环境要求较为苛刻,且喷射时产生的粉尘也会对人体造成伤害。

粉煤灰/煤矸石纤维是以粉煤灰、煤矸石等洗煤燃煤时所产生的固体废弃物为原料,经高温熔融喷丝后制得的一种新型无机纤维^[9]。该纤维具有质轻、不燃、吸音和导热系数低等优势。如能开发合适的粘合剂将其粘结成型,则可得到一种新型的防火保温材料。聚乙烯醇(PVA)与二氧化硅(SiO₂)的复合物 PVA-SiO₂ 是一种有机无机杂化型溶胶,该溶胶成膜柔软且兼具阻燃和耐水效果^[10-15]。本研究采用硅酸钠(Na₂SiO₃)为硅源,制得 PVA-SiO₂ 溶胶,并将制得的 PVA-SiO₂ 溶胶用作粉煤灰/煤矸石纤维的粘合剂制成粉煤灰/煤矸石纤维保温板。该保温板在合成及使用过程中不会产生有害物质,在整个制备过程中能耗较低。

基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2014K10-20)

作者简介:钱进(1993-),女,在读硕士研究生,主要研究方向为无机纤维改性。

联系人:苏秀霞(1964-),女,硕士,教授,主要研究方向为无机纤维改性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

粉煤灰/煤矸石纤维,河南济源金港特纤科技有限公司;PVA(088-20),中国石化集团四川维尼纶厂;硅酸钠(Na₂SiO₃,分析纯),天津市福晨化学试剂厂;柠檬酸(分析纯),天津市百世化工有限公司。

电动搅拌器(RW 20型),德国 IKA 公司;自动量热仪(TJHW-2000B型),河南省鹤壁市天键电子科技有限公司;傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR, VECTOR-22型),德国布鲁克公司;扫描电子显微镜(SEM,FEI Q45+EDAX型),美国 FEI 公司。

1.2 PVA-SiO₂ 溶胶的制备

配制 12%(wt,质量分数,下同)的 PVA 溶液 30mL。根据 PVA:Na₂SiO₃ 的质量配合比,称取一定量的 Na₂SiO₃,用 30mL 水溶解,并利用柠檬酸调节其 pH 至 11。将制得的 Na₂SiO₃ 水溶液于 60℃ 下逐滴加入 PVA 水溶液中,边滴加边搅拌,20min 滴完,再持续搅拌 40min,至溶液 pH 为 8 左右。制得 PVA:Na₂SiO₃ 的质量配合比分别为 4:1、4.5:1、4.8:1、5:1 和 6:1 的 PVA-SiO₂ 溶胶。

1.3 保温材料的制备

按比例称取一定量的粉煤灰/煤矸石纤维置于水中,采用电动搅拌器(RW 20型,德国 IKA 公司)快速搅拌使其分散均匀。待其分散均匀后,将其倒入模具中,滤去多余水分,再在模具内灌入 PVA-SiO₂ 溶胶含量分别为 25%、30%、35%、40%、45% 和 50%(体积分数)的胶液,使粉煤灰/煤矸石纤维完全浸在胶液内。一定时间后,抽去模具中多余胶液,取出干燥,即制得粉煤灰/煤矸石纤维保温板。

1.4 样品的测试

1.4.1 燃烧性能测试

根据 GB/T 14402—2007《建筑材料及制品的燃烧性能燃烧值的测定》,采用自动量热仪(TJHW-2000B型,河南省鹤壁市天键电子科技有限公司)对样品的燃烧值进行测试。称取 0.9~1.0g 的保温材料,置于研钵内研碎至碎片大小不超过 0.2mm,将样品放入氧弹内进行燃烧测试,燃烧温度为 1200℃,记录样品总燃烧值(PCS)及失重率(Δm)。失重率(Δm)的计算见式(1)。

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_1 为燃烧前物质的质量,g; m_2 为燃烧后物质的质量,g。

1.4.2 容重测试

固定粉煤灰/煤矸石纤维用量为 3g,采用不同浓度的粘合剂将其制成保温板,并将保温板加工成尺寸为 50mm×50mm×10mm 的试样。记录样品总质量并计算其容重,容重(ρ)的计算公式见式(2)。

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (2)$$

式中, m 为保温板试样的质量,kg; v 为保温板试样的体积,m³。

1.4.3 FT-IR 测试

采用傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR, VECTOR-22型,德国布鲁克公司)分别对粉煤灰/煤矸石纤维和浸泡粘合剂后的粉煤灰/煤矸石纤维进行测试,KBr 压片。

1.4.4 SEM 测试

采用傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR, VECTOR-22型,德国布鲁克公司)对粉煤灰/煤矸石纤维、浸胶后的粉煤灰/煤矸石纤维及制得的保温板形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 不同配合比的粘合剂对保温板燃烧性能的影响

当 PVA:Na₂SiO₃ 的质量配合比小于 4:1 时,溶液稳定性差,会出现沉淀。因此 PVA:Na₂SiO₃ 的质量配合比不能小于 4:1。不同配合比粘合剂的保温板燃烧性能变化曲线见图 1。从图可以看出,随着 PVA 用量增加,保温板的燃烧值及失重率均呈逐渐增大趋势,这是因为粘合剂中的 PVA 为易燃物,PVA 含量越多,保温板防火性能越差。

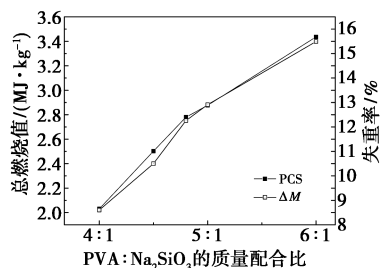


图1 不同配合比粘合剂的保温板燃烧性能变化曲线

研究表明,PVA:Na₂SiO₃ 的质量配合比为 4:1~5:1 较合适。在该条件下所制得的保温板的总燃烧值小于 3MJ/kg,失重率小于 20%。根据 GB—8624《建筑材料及制品燃烧性能分级》中对建筑材料防火等级划分标准,该材料符合防火等级为 A 级的建筑材料标准。

2.2 不同粘合剂用量对保温板容重的影响

不同粘合剂用量保温板容重的变化曲线见图 2。从图可以看出,保温板的容重随粘合剂用量的降低呈现先减小后平缓的趋势,当粘合剂用量从 50% 下降至 45% 条件下,材料容重明显下降;当粘合剂用量下降至 45%~35% 条件下,保温材料容重下降趋势较为平缓;当粘合剂用量降至 35%~25% 条件下,保温材料容重基本没有变化。这是因为粘合剂用量为 50% 条件下,粘合剂黏度高,在除胶过程中不易除去,纤维与纤维之间的作用力增强,纤维间缝隙变小,造成纤维板容重增大;当粘合剂的用量小于 45% 条件下,粘合剂黏度降低,在除胶过程中,除吸附在无机纤维表面的粘合剂外,残留在纤维板内的粘合剂含量很少,这使纤维间的缝隙变大,致使纤维板容重减小;但当粘合剂用量低于 25% 条件下,粘合剂含量很少,所产生的粘接力不足以将纤维粘在一起,容易出现开胶现象,因此粘合剂的用量不能低于 25%。由于空气的导热系数远远低于固体的导热系数,所以保温板的保温性能与保温板内部的孔隙率有关。保温板的孔隙率通常可通过材料的容重反应出来,若容重低则板内孔隙率高,绝热性能好,若容重高则板内孔隙率低,绝热性能差^[16],研究结果表明:粘合剂的最适宜的用量介于 25%~45% 之间,此时保温板内孔隙率达到最大,保温板容重变化较为稳定,介于 140~160 kg/m³。

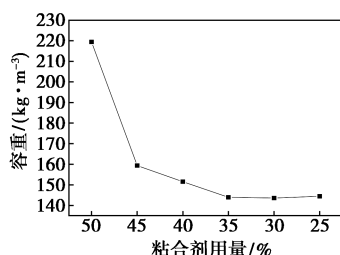


图 2 不同粘合剂用量保温板容重的变化曲线

2.3 FT-IR 分析

粉煤灰/煤矸石纤维浸胶前(a)、浸胶后(b)的 FT-IR 谱图见图 3。从图可以看出,粉煤灰/煤矸石纤维浸胶前的谱线(见谱线 a)在 1022~920 cm⁻¹ 和 520 cm⁻¹ 处均出现了红外吸收峰,其中 1022~920 cm⁻¹ 处的红外吸收峰应为 Si(Al)—O 伸缩振动所致,520 cm⁻¹ 处的红外吸收峰为 O—Si(Al)—O 的弯曲振动所致;经浸胶处理的粉煤灰/煤矸石纤维的谱线(见谱线 b)在 980 cm⁻¹ 处和 852 cm⁻¹ 处有两个吸收峰,其中 980 cm⁻¹ 处的峰为 Si(Al)—O 键的伸缩振动所致,850 cm⁻¹ 处的峰为 Si—O 键的对称

伸缩振动峰^[17-18],此外在 2927 cm⁻¹ 与 2856 cm⁻¹ 处出现的吸收峰应为 PVA 中的 C—H 振动所致。其原因主要是在浸胶过程中,部分纤维可能与粘合剂发生了化学反应,由于纤维的主要成分为 SiO₂ 和 Al₂O₃,当纤维浸入水中后 SiO₂ 与 Al₂O₃ 中带负电的氧原子可能会吸引水分子中带正电的氢原子,从而出现 Si—OH 和 Al—OH,由于 PVA-SiO₂ 溶胶中存在大量的 Si—OH,因此 PVA-SiO₂ 中的 Si—OH 可能会与纤维中的 Si—OH 和 Al—OH 发生化学反应,形成共价键,使粘合剂附着在纤维表面^[19]。

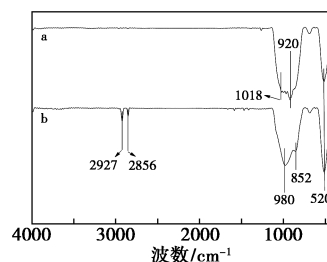


图 3 粉煤灰/煤矸石纤维浸胶前(a)、浸胶后(b)的 FT-IR 谱图

2.4 SEM 分析

PVA:Na₂SiO₃ 的质量配合比为 5:1 条件下,制得的保温板的 SEM 图见图 4。从图可以看出,粉煤灰/煤矸石纤维表面附着了一层有机物,纤维与纤维之间相互交织,存在大量孔隙。由于粉煤灰/煤矸石纤维表面不存在大量活性基团,因此纤维与纤维之间的作用力很小,但经浸胶处理后的纤维表面均附着了有机物,这增强了纤维与纤维之间的作用力。纤维板内孔隙的存在会提升材料的保温性能。

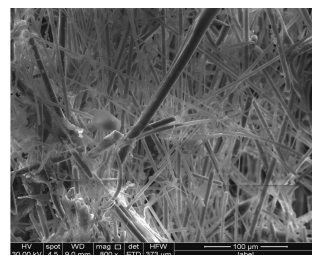


图 4 保温板的 SEM 图

3 结论

(1) 以粉煤灰/煤矸石纤维为原料,PVA 与 SiO₂ 的复合物为粘合剂成功制得粉煤灰/煤矸石纤维保温板。制得的粉煤灰/煤矸石纤维保温板为层状结构,板内纤维呈相互交织状态,且存在大量孔隙,板材质地轻盈柔软,具有泡沫回弹性。

(2)PVA:Na₂SiO₃ 的质量配合比介于 4:1~5:1 之间,粘合剂使用浓度介于 25%~45% 之间较合适,制得的粉煤灰/煤矸石纤维保温板的总燃烧值小于 3MJ/kg,失重率小于 20%,达到 A 级防火建材标准且具有良好的保温性能。

(3)粘合剂在纤维表面的附着方式包括物理方式和化学方式。其中,化学过程主要是 PVA-SiO₂ 中的 Si—OH 与纤维中的 SiO₂ 与 Al₂O₃ 发生反应形成共价键,从而使粘合剂附着在纤维表面。粘合剂在纤维表面形成包覆物而非单纯在纤维与纤维之间粘连。

参考文献

- [1] 郭德胜,贾士欣.浅谈现行用于建筑外墙保温材料的种类和性能[J].内蒙古石油化工,2014,40(23):75-76.
- [2] Vilches Luis F, Constantino Fernández-Pereira, Joaquín Olivares del Valle, et al. Recycling potential of coal fly ash and titanium waste as new fireproof products[J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 95(1): 155-161.
- [3] 郭朋飞,贾一鸣,周俊杰,等.新型外墙保温系统研究[J].建筑技术,2014,45(4):310-312.
- [4] 李静,李国忠,李小龙.PP 纤维和碳纳米管对复合保温材料性能的影响[J].建筑材料学报,2016,19(1):88-93.
- [5] 曹明莉,许玲,张会霞.无机纤维增强水泥砂浆抗硫酸盐侵蚀性能试验研究[J].混凝土与水泥制品,2014(10):50-53.
- [6] 宋小强.超细无机纤维保温喷涂在建筑节能中的应用[J].工业

建筑,2013,43(S1):74-76.

- [7] 史月英.A 级防火材料无机纤维喷涂现状及发展前景[J].消防技术与产品信息,2013(6):56-58.
- [8] 沈涛.LF 超细无机纤维喷涂施工技术[J].施工技术,2014,43(10):99-101.
- [9] 吕檬夷,苏秀霞,郑小鹏.无机纤维在造纸工业中的应用[J].纸和造纸,2014,33(8):60-63.
- [10] 宋秋生,史铁钧,王华林,等.PVA/SiO₂ 杂化纤维的制备与表征[J].高分子材料科学与工程,2007,23(6):216-219.
- [11] 孙慧,全凤玉,纪全,等.阻燃 PVA/SiO₂ 复合膜的研究[J].化工新型材料,2008,36(2):28-29,41.
- [12] 刘品华,李照刚,杨芬,等.半 IPN 技术复合聚乙烯醇-水玻璃的研究[J].企业技术开发,2003(16):10-12.
- [13] Seong Woo Kim. Preparation and barrier property of poly(vinyl alcohol)/SiO₂ hybrid coating films[J]. The Korean Journal of Chemical Engineering, 2008, 25(5): 1195-1200.
- [14] 张梦娟,费旭,田晶,等.网络互穿的固相微萃取聚乙烯醇复合涂层的制备[J].高等学校化学学报,2013,34(3):698-702.
- [15] 王锦涛,李嘉丽,张业松,等.PVA-SiO₂ 复合物改性棉纤维及其吸油性[J].功能高分子学报,2016,29(1):98-102.
- [16] 邹学红.建筑保温隔热材料性能研究[D].上海:东华大学,2008.
- [17] 闻路,梁婉雪,章正刚,等.矿物红外光谱学[M].重庆:重庆大学出版社,1988,55-60.
- [18] 常明,武玉洁,张海燕,等.硅氧树脂 Si—O 键伸缩振动模式 ATR 红外光谱研究[J].材料导报,2015,29(16):67-71.
- [19] 何静,林志君,张力,等.SiO₂ 对 Al₂O₃ 凝胶纤维相变的影响[J].功能材料,2013,44(7):926-931.

收稿日期:2017-04-13

修稿日期:2018-05-29

(上接第 233 页)

3 结论

利用光交联和静电纺丝技术对于不同质量比的透明质酸和 PVA-SbQ 进行混纺,制备 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维。由 SEM 结果可知,随着透明质酸的加入,复合纳米纤维的直径略有增加,出现珠节。PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维膜有一定的光敏性,能够在紫外诱导下发生交联,使网络结构更加密实。FT-IR 结果显示,两种材料成功发生了共混。TGA 结果表明,加入透明质酸的 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维膜热稳定性略有降低。吸水性能测试结果表明,加入透明质酸的 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维膜的吸水性能下降。

参考文献

- [1] 徐晶,艾玲,白绘宇,等.透明质酸改性研究进展[J].高分子通报,2011(2):78-84.
- [2] Bai H, Kumar R, Yang C, et al. Effect of salicylic acid on the mechanical properties and water resistance of soy protein iso-

late films[J]. Polymer and Polymer Composites, 2010, 18(5): 197-203.

- [3] Li Y, Wu K, Zhitomirsky I. Electrodeposition of composite zinc oxide-chitosan films[J]. Colloids and surfaces A: Physico-chem Eng Aspects, 2010, 356(1/3): 63-70.
- [4] 吴明霞,邓静,吴华昌,等.透明质酸制备的研究进展[J].生物技术通报,2008(2):68-72.
- [5] Predieri G, Beltrami D, Pattacini R, et al. Structural studies in solution and in the solid state on the zinc chelate of 2-hydroxy-(4-methylthio) butanoic acid, an effective mineral supplement in animal feeding[J]. Inorg Chim Acta, 2009, 362: 1115-1121.
- [6] Predieri G, Tegoni M, Cinti E, et al. Metal chelates of 2-hydroxy-4-methylthiobutanoic acid in animal feeding: preliminary investigations on stability and bioavailability[J]. J Inorg Biochem, 2003, 95: 221-224.
- [7] 艾玲,白绘宇,刘石林,等.紫外光聚合法制备 PVA-SbQ/透明质酸凝胶及其性能研究[J].功能材料,2011(s2):346-349.
- [8] 徐晶,白绘宇,张翠,等.透明质酸/PVA-SbQ 复合膜性能研究[J].广东化工,2015,42(5):36-37.
- [9] Holland B J, Hay J N. The thermal degradation of poly(vinyl alcohol)[J]. Polymer, 2001, 42(16): 6775-6783.
- [10] 徐晶.透明质酸光敏修饰及其应用研究[D].无锡:江南大学,2012.

收稿日期:2017-04-09