

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.12.013

木质素基 PF 泡沫的发泡工艺与性能

魏巍

(潍坊科技学院化工与环境学院, 山东寿光 262700)

摘要: 利用低廉的木质素部分取代苯酚制备木质素基酚醛树脂 (PF) 泡沫, 采用正交试验对木质素基 PF 发泡工艺进行了研究, 研究了表面活性剂 (吐温-80) 用量、发泡剂 (正戊烷) 用量、发泡温度三个因素对木质素基 PF 泡沫性能的影响, 从而优化发泡工艺。实验结果表明, 对木质素基 PF 泡沫的极限氧指数 (LOI) 和导热系数影响最大的是发泡温度, 而对于压缩强度影响最大的是表面活性剂用量。木质素基 PF 泡沫的最佳发泡工艺为: 表面活性剂 (吐温-80) 用量为 8%、发泡剂 (正戊烷) 用量为 12%、发泡温度为 90℃, 所得泡沫具有较好的热稳定性, 其 LOI 为 39%, 压缩强度为 0.32 MPa, 导热系数为 0.025 W/(m·K)。

关键词: 木质素; 酚醛泡沫; 发泡工艺; 保温材料

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)12-0068-04

Foaming Process and Properties of Lignin Based PF Foams

Wei Wei

(Chemical Engineering and Environmental College, Weifang University of Science and Technology, Shouguang 262700, China)

Abstract: Lignin based phenolic resin (PF) foams were prepared by low lignin partial substitution of phenol, the foaming process of lignin based PF foam was studied by the orthogonal experiment. The amount of surfactants (Tween-80), the amount of foaming agent (*n*-pentane), foaming temperature on effects of the properties of lignin based PF foam, so as to optimize the foaming process. The experimental results show that the most important influence on the limit oxygen index (LOI) and thermal conductivity of lignin based PF foams is the foaming temperature, the greatest impact on compressive strength is the amount of surfactant. The optimum foaming process are as follows: the surfactant (Tween-80) content is 8%, the *n*-pentane content is 12%, the foaming temperature is 90℃, the obtained lignin based PF foam has good thermal stability the LOI is 39%, the compressive strength is 0.32 MPa and thermal conductivity is 0.025 W/(m·K).

Keywords: lignin; phenolic foam; foaming process; insulation material

酚醛树脂 (PF) 泡沫具有低导热性、阻燃、高效保温、低吸水性及低烟、无毒等优点, 在建筑保温材料行业受到广泛关注^[1], 但易脆性、成本高等缺点限制了其推广应用^[2-6]。在 PF 中添加天然橡胶、丁腈橡胶等外部挠性剂, 可提高 PF 泡沫的韧性, 但却降低了材料的耐热性。研究表明, 在 PF 及其泡沫的制备过程中采取木质素部分取代苯酚^[7-10], 可以改善韧性, 降低 PF 泡沫的成本。木质素具有酚类化合物的性质, 且可再生降解, 资源储量丰富, 是较有前景的苯酚替代物^[8], 但在实际工业生产过程中利用较少, 这是因为木质素结构复杂, 反应活性低, 对木质素的研究应用还不够深入^[9-15]。为降低 PF 泡沫成本, 利用低廉的木质素部分取代苯酚制备 PF 泡沫, 研究木质素基 PF 泡沫发泡工艺, 考察表面活性剂、发泡剂、发泡温度等因素对 PF 泡沫性能的影响, 以及研究木质素取代苯酚含量对材料耐热性的

影响, 为木质素基 PF 泡沫工业生产提供技术参考, 同时利于木质素基 PF 泡沫保温材料的推广应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯酚: 分析纯, 天津市博迪化工有限公司;

木质素: 工业品, 天津福晨化学试剂厂;

多聚甲醛: 分析纯, 济南创世化工有限公司;

吐温-80、磷酸、氢氧化钠、正戊烷、浓硫酸、盐酸、对甲苯磺酸: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

旋转黏度计: NDJ-99 型, 上海昌吉地质仪器有限公司;

极限氧指数 (LOI) 仪: Im-YZ2000 型, 天津英贝

联系人: 魏巍, 硕士, 讲师, 主要从事化学工程教学与科研工作

收稿日期: 2016-09-20

尔科技有限公司;

导热系数测定仪:IMDRY3001-X 型,天津英贝尔科技有限公司;

万能力学试验机:WDW-10 型,扬州华辉检测仪器有限公司;

热重(TG)分析仪:NETZSCH4 型,德国耐驰仪器制造有限公司。

1.3 实验方法

(1) 木质素基 PF 的合成。

依次加入一定量的苯酚、浓硫酸和木质素于配有回流冷凝器和搅拌装置的三口烧瓶中,在 70℃ 酚化改性 1 h 后,加入 50% 氢氧化钠水溶液,调节 pH 值至 9~10,继续反应 30 min,将温度降至 50℃,然后加入多聚甲醛的 75%,在 55~70℃ 下反应 1 h,加入剩余的多聚甲醛,升温至 85℃ 后缩合 80 min,最后用稀盐酸中和至 pH 值为 6~7 之间,反应到黏度为 25 Pa·s 左右时冷却出料。苯酚、木质素、多聚甲醛的物质的量之比为 1:0.3:0.7。实验中木质素取代苯酚质量的 30%。

(2) 木质素基 PF 泡沫的制备。

称取 100 份木质素基 PF,依次加入 6~10 份的吐温-80,8~16 份正戊烷,搅拌均匀,再加入 15 份固化催化剂(其组成为 2 份对甲苯磺酸、1 份磷酸、2 份水),迅速搅拌均匀后倒入发泡模具中,在烘箱(70~90℃)中加热发泡,固化成型后取出冷却,脱模并切割制备测试试样。

笔者选择表面活性剂(吐温-80)用量(为 PF 质量的 6%~10%)、发泡剂(正戊烷)用量(为 PF 质量的 8%~16%)、发泡温度(70~90℃)等三个可变因素,利用正交表 $L_9(3^4)$,因素水平见表 1,以木质素基 PF 泡沫的 LOI、压缩强度和导热系数作为评价指标,考察各因素对木质素基 PF 泡沫性能的影响,从而优化发泡工艺。

表 1 因素水平表

水平	因素		
	表面活性剂用量(A)/%	发泡剂用量(B)/%	发泡温度(C)/℃
1	6	8	70
2	8	12	80
3	10	16	90

1.4 性能测试

PF 黏度测试:测试温度为 25℃;

LOI 按 GB/T 2406.2-2008 测试;

导热系数按 GB/T 10294-2008 测试;

压缩强度按 GB/T 8813-2008 测试,压缩速率

为 5 mm/min,每组测试 5 个样品,取平均值,样品尺寸 50 mm×50 mm×50 mm;

TG 分析:升温速率为 10℃/min,测试范围为 50~800℃,气体为高纯氮气,气体流量为 50 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 发泡工艺对木质酚醛泡沫性能的影响

表 2 为制备的木质素基 PF 的性能。

表 2 木质素基 PF 的性能

木质素取代量/%	黏度 / Pa·s	固含量 / %	游离醛含量 / %	游离酚含量 / %
30	25	76	0.29	0.43%

选取黏度为 25 Pa·s 的木质素基 PF 100 份,依次加入 6~10 份吐温-80,8~16 份正戊烷,搅拌均匀。笔者在保持固化催化剂用量为 15 份、发泡时间为 30 min 的前提下,考察表面活性剂用量(A)、发泡剂用量(B)、发泡温度(C)三个可变因素在不同水平下对 LOI、压缩强度、导热系数的影响,结果列于表 3。由表 3 可以看出,对木质素基 PF 泡沫的 LOI 和导热系数的影响顺序是一致的,即发泡温度>表面活性剂>发泡剂;而对于压缩强度的影响顺序则是:表面活性剂>发泡温度>发泡剂,较优水平为 $A_2B_1C_3$ 。

表 3 正交试验结果

序号	A	B	C	LOI / %	压缩强度 / MPa	导热系数 / $[W \cdot (m \cdot K)^{-1}]$
1	1	1	1	20.5	0.28	0.025
2	1	2	2	23.6	0.25	0.028
3	1	3	3	28.5	0.27	0.029
4	2	1	2	34.8	0.29	0.028
5	2	2	3	39.0	0.32	0.025
6	2	3	1	35.8	0.26	0.021
7	3	1	3	32.4	0.23	0.031
8	3	2	1	28.9	0.19	0.027
9	3	3	2	21.6	0.20	0.030
$k_1(\text{LOI})$	24.200	29.233	28.400	LOI 影响次序: $C > A > B$, 较优水平: $A_2B_1C_3$		
$k_2(\text{LOI})$	36.533	30.500	26.667			
$k_3(\text{LOI})$	27.633	28.633	33.300			
$R(\text{LOI})$	3.433	0.600	4.900			
$k_1(\sigma)$	0.267	0.267	0.243	压缩强度影响次序: $A > C > B$, 较优水平: $A_2B_1C_3$		
$k_2(\sigma)$	0.290	0.253	0.247			
$k_3(\sigma)$	0.207	0.243	0.273			
$R(\sigma)$	0.060	0.023	0.030			
$k_1(\lambda)$	0.027	0.028	0.024	导热系数影响次序: $C > A > B$, 较优水平: $A_3B_1C_2$		
$k_2(\lambda)$	0.025	0.027	0.029			
$k_3(\lambda)$	0.029	0.027	0.028			
$R(\lambda)$	0.002	0.001	0.004			

注: $k_1(\text{LOI})$, $k_2(\text{LOI})$, $k_3(\text{LOI})$ 分别代表水平 1、水平 2、水平 3 下 LOI 的均值; $k_1(\sigma)$, $k_2(\sigma)$, $k_3(\sigma)$ 分别代表水平 1、水平 2、水平 3 下压缩强度的均值; $k_1(\lambda)$, $k_2(\lambda)$, $k_3(\lambda)$ 分别代表水平 1、水平 2、水平 3 下导热系数的均值。

对于木质素基 PF 泡沫的 LOI 和导热系数,影响其最大的因素是发泡温度,且二者优化水平是一致的。因为发泡温度决定了 PF 发泡速度,随着温度升高,树脂发泡速率越快,泡沫密度和强度越小;而表面活性剂能够降低表面张力,促进树脂和其它组分如发泡剂、固化催化剂充分混合,使得泡沫均匀细腻,因此所得 PF 泡沫压缩强度高。综合考虑,PF 发泡的最佳工艺条件为: $A_2B_2C_3$, 即表面活性剂 (A) 用量为 8%、发泡剂 (B) 用量为 12%、发泡温度 (C) 为 90℃, 所得 PF 泡沫的 LOI 为 39%, 压缩强度为 0.32 MPa, 导热系数为 0.025 W/(m·K)。

2.2 木质素基 PF 对发泡体的影响

利用木质素基 PF 的合成方法制备出不同黏度 (5, 10, 20, 30, 40, 50 Pa·s) 的木质素基 PF, 再根据正交试验结果, 按最优发泡工艺条件, 考察木质素基 PF 黏度对发泡的影响。

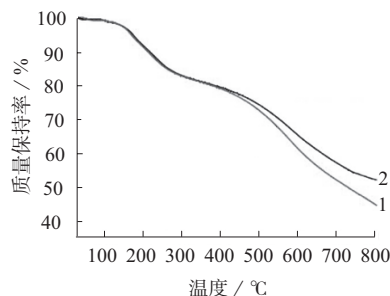
表 4 不同黏度木质素基 PF 的发泡情况

黏度 / (Pa·s)	起泡时间 / min	固化成型时间 / min	发泡及泡沫质量
5			不能发泡
10	1	10	发泡较大, 内部中空, 密度、强度较小
20	2	18	发泡较好, 泡沫细腻均匀, 密度、强度适中
25	2	15	发泡较好, 泡沫细腻均匀, 密度、强度适中
30	3	15	能发泡, 发泡小, 密度、强度较大
40	5	13	泡沫不均匀, 较难搅拌
50	8	10	泡沫发泡率低, 低难搅拌

实验表明, 当树脂黏度低于 5 Pa·s 时, 树脂不能发泡; 当树脂黏度在 5~10 Pa·s 时, 树脂的活性较高, 树脂起泡时间很短, 树脂发泡固化时间增大, 这是因为泡沫出现烧心现象, 内部中空, 并且树脂黏度小, 难以束缚住气泡, 气泡容易溢出形成大孔; 当树脂黏度在 20~30 Pa·s 时, 因为黏度大的树脂交联程度大, 因此固化时间变短; 而当树脂黏度高于 30 Pa·s 时, 难搅拌, 树脂发泡率低。这是因为搅拌困难导致物料混合不均匀, 高黏度使发泡剂在未完全气化挥发时就固化, 因此泡沫膨胀率小。根据表 4 结果, 木质素基 PF 的黏度在 25 Pa·s 左右时, 泡沫固化成型时间相对较短, 泡沫均匀细腻, 密度和强度适中, 所得泡沫体的表观质量较好。

2.3 木质素基 PF 泡沫热稳定性分析

不同木质素取代苯酚含量下 PF 泡沫的 TG 曲线如图 1 所示。



木质素取代苯酚含量: 1—40%; 2—20%

图 1 不同木质素取代苯酚含量下 PF 泡沫的 TG 曲线

由图 1 可以看出, 木质素基 PF 泡沫的热稳定性随着木质素含量的增加而降低。在第一失重阶段为 200℃以内, 主要是游离的酚、甲醛以及水分子逸出, PF 泡沫失重率在 10% 左右; 第二失重阶段为 200~400℃, 主要是树脂固化形成的醚键断裂同时释放出水; 第三失重阶段为 400~600℃, 木质素骨架开始降解, 并且木质素取代苯酚量多的 PF 泡沫失重增加; 第四失重阶段为 600~800℃, 泡沫结构在高温下被破坏, 泡沫的残留量均在 45% 以上, 说明材料具有很好的热稳定性。

3 结论

(1) 正交试验结果证明, 对木质素基 PF 泡沫的 LOI 和导热系数的影响顺序是: 发泡温度>表面活性剂>发泡剂; 而对压缩强度的影响顺序则是: 表面活性剂>发泡温度>发泡剂。

(2) 确定的木质素基 PF 最佳发泡工艺为: 表面活性剂 (吐温-80) 用量为 8%、发泡剂 (正戊烷) 用量为 12%, 发泡温度为 90℃, 所得木质素基 PF 泡沫的 LOI 为 39%, 压缩强度 0.32 MPa, 导热系数 0.025 W/(m·k)。

(3) 木质素基 PF 的黏度在 25 Pa·s 左右, 泡沫的固化成型时间相对较短, 泡沫均匀细腻, 密度和强度适中, 所得泡沫体的表观质量较好。

(4) 木质素基 PF 泡沫的热稳定性随木质素含量的增加而降低。

参考文献

- [1] 黄荣发, 万里强, 李勇武, 等. 酚醛树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
Huang Rongfa, Wan Liqiang, Li Yongwu, et al. Phenolic resin and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [2] 王正洲, 邓燕平, 隋孝禹. 酚醛树脂泡沫塑料的增韧与阻燃研究进展 [J]. 中国塑料, 2014, 28(3): 1-6.
Wang Zhengzhou, Deng Yanping, Sui Xiaoyu. Research progress in toughening and flame retardation of phenolic foams [J]. China Plas-

- tics, 2014, 28(3):1-6.
- [3] 卜文娟, 阮复昌. 木质素改性酚醛树脂的研究进展 [J]. 粘接, 2011(2):76-78.
- Pu Wenjuan, Ruan Fuchang. Research progress of lignins modified phenolic resins[J]. Adhesion, 2011(2):76-78.
- [4] 袁晓晓, 陈海松, 沈国鹏, 等. 粗酚部分替代苯酚制备酚醛泡沫保温材料 [J]. 合成树脂及塑料, 2013(3):33-38.
- Yuan Xiaoxiao, Chen Haisong, Shen Guopeng, et al. Preparation of thermal insulating phenolic foams with phenol partly replaced by crude phenol[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2013(3):33-38.
- [5] 张彦昌, 曹金丽, 王冬梅, 等. 硼改性酚醛树脂溶液的合成 [J]. 河南科学, 2013, 31(3):268-271.
- Zhang Yanchang, Cao Jinli, Wang Dongmei, et al. Synthesis of boron modified phenolic resin[J]. Henan Sciences, 2013, 31(3):268-271.
- [6] 罗永丽, 迟长龙, 聂耀辉, 等. 聚碳酸酯 / 热塑性聚氨酯共混体系工艺设计及性能表征 [J]. 青岛大学学报: 自然科学版, 2015, 28(1):45-48.
- Luo Yongli, Chi Changlong, Nie Yaohui, et al. The process design and performance research of polycarbonate / thermoplastic polyurethane blends[J]. Journal of Qingdao University: Natural Science Edition, 2015, 28(1):45-48.
- [7] 李红标, 张泽广, 沈国鹏. 改性木质素部分取代苯酚制备酚醛泡沫保温材料的研究 [J]. 塑料科技, 2014, 42(9):122-125.
- Li Hongbiao, Zhang Zeguang, Shen Guopeng. Study on preparation of thermal insulating phenolic foams with phenol partly replaced by modified lignin[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(9):122-125.
- [8] 任苗苗, 吕惠生, 张敏华, 等. 木质素资源利用的研究进展 [J]. 高分子通报, 2012(8):44-49.
- Ren Miaomiao, Lyu Huisheng, Zhang Minhua, et al. Research progress on the application of lignin [J]. Polymer Bulletin, 2012(8):44-49.
- [9] 姜晓文, 刁桂芝, 王娟, 等. 高温高压酚化木质素改性酚醛泡沫性能 [J]. 新型建筑材料, 2014(9):70-75.
- Jiang Xiaowen, Diao Guizhi, Wang Juan, et al. Phenolition lignin under high temperature-pressure modified phenolic resin and phenolic foam properties[J]. New Building Materials, 2014(9):70-75.
- [10] 卢焕青, 丁海燕, 范萍, 等. 木质素增强酚醛泡沫的力学和阻燃性能研究 [J]. 科技通报, 2016, 32(2):24-27.
- Lu Huanqing, Ding Haiyan, Fan Ping, et al. The mechanical and inflaming retarding properties of lignin reinforced phenolic foam[J]. Bulletin of Science and Technology, 2016, 32(2):24-27.
- [11] 王冠华, 陈洪章. 秸秆汽爆炼制木质素制备酚醛泡沫材料 [J]. 生物工程学报, 2014, 30(6):901-910.
- Wang Guanhua, Chen Hongzhang. Phenolic foam prepared by lignin from a steam-explosion derived biorefinery of corn stalk[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2014, 30(6):901-910.
- [12] 庄晓伟. 碱木质素改性以及原竹纤维增强酚醛泡沫材料制备与性能研究 [D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2013.
- Zhuang Xiaowei. Study on preparation and properties of alkali lignin-phenolic foams reinforced with natural bamboo fiber[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2013.
- [13] 马玉峰, 张伟, 王春鹏, 等. 催化剂对酚醛树脂及其泡沫材料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(12):7-11.
- Ma Yufeng, Zhang Wei, Wang Chunpeng, et al. Effect of different catalysts on the properties of phenolic resins and foam materials[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(12):7-11.
- [14] 胡茂明, 华一鸿, 李雪, 等. 催化剂对 Resole 酚醛树脂结构与性能的影响 [J]. 热固性树脂, 2011, 26(6):20-23.
- Hu Maoming, Hua Yihong, Li Xue, et al. Effect of different catalysts on the structure and properties of resole phenolic resin[J]. Thermosetting Resin, 2011, 26(6):20-23.
- [15] 刘瑞杰, 谭卫红, 胡立红, 等. 腰果酚增韧酚醛泡沫研究 [J]. 应用化工, 2012, 41(11):1973-1975.
- Liu Ruijie, Tan Weihong, Hu Lihong, et al. Research on the phenolic foams toughened by cardanol[J]. Applied Chemical Industry, 2012, 41(11):1973-1975.

(上接第 52 页)

- Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001, 32(6):839-857.
- [10] Sukata K, Takeuchi H, Shimada M, et al. Influence of the nigrosine dye on the thermal behavior of polyamide 66[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101:3 270-3 274.
- [11] 张永, 周华龙, 王丰, 等. 尼龙 66 与尼龙 6 及其共混物的熔融与结晶行为 [J]. 工程塑料应用, 2015, 43(6):86-89.
- Zhang Yong, Zhou Hualong, Wang Feng, et al. Melting and crystallization behaviors of nylon 66 and nylon 6 and their blends[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(6):86-89.
- [12] Kiliaris P, Papaspyrides C D, Pfaendner R. Influence of accelerated aging on clay-reinforced polyamide 6[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94:389-396.
- [13] Patham B, Foss P H. Thermoplastic vibration welding: Review of process phenomenology and processing-structure-property interrelationships[J]. Polymer Engineering and Science, 2011, 51(1):1-22.
- [14] Zhang Guohong, Qiu Jianhui. Interdiffusion analysis based on novel ultrasonic welding method with inserting interposed sheet[J]. Polymer Engineering and Science, 2011, 51(1):103-108.
- [15] Potente H, Uebbing M. Friction welding of polyamides[J]. Polymer Engineering and Science, 1997, 37(4):726-737.