

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.07.003

# 生物质单宁对酚醛泡沫力学性能和热稳定性的影响<sup>\*</sup>

刘金虎<sup>1</sup>,赵宝华<sup>1</sup>,李健卓<sup>2</sup>,柳翱<sup>1</sup>,李东风<sup>1</sup>

(1. 长春工业大学化学与生命科学学院, 长春 130012; 2. 吉林石化公司碳纤维厂, 吉林 132021)

**摘要:** 制备了生物质单宁改性的酚醛泡沫,利用傅里叶变换红外光谱仪对产物进行了表征,测试了不同单宁添加量对酚醛泡沫力学性能的影响。结果表明,含有单宁结构的酚醛泡沫的力学性能有了显著提升。相比于普通酚醛泡沫,改性酚醛泡沫的压缩强度提高79%,冲击强度提高71%,弯曲强度提高30%。热失重分析表明,改性酚醛泡沫的热稳定性有所下降,相同温度下的失重率较酚醛泡沫增加2%~5%,但依然具有较好的热稳定性。

**关键词:** 酚醛泡沫;改性;单宁;力学性能;热稳定性

**中图分类号:** TQ323.1, TQ328.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)07-0012-05

## Mechanical Property and Thermostability of Phenolic Foams Modified by Tannins

Liu Jinhu<sup>1</sup>, Zhao Baohua<sup>1</sup>, Li Jianzhuo<sup>2</sup>, Liu Ao<sup>1</sup>, Li Dongfeng<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. Jilin Petrochemical Company Carbon Fiber Factory, Jilin 132021, China)

**Abstract:** Phenolic foams modified by tannin, a macromolecule obtained from natural sources, were prepared and characterized. The influence of tannin content was investigated in order to optimize mechanical property and keep thermostability. The results show that significant improvements in mechanical properties are realized by adding tannin. Compared with unreinforced foams, the compression strength improves 79%, impact strength improves 71% and flexural strength improves 30%. The thermal analysis shows that the thermostability of reinforced foams decreases. Compared with unreinforced foam, weight-loss ratios increase 2%~5% at the same temperature, however, reinforced foams still have excellent thermostability.

**Keywords:** phenolic foams; modification; tannin; mechanical property; thermostability

酚醛泡沫相对于聚氨酯泡沫、聚苯乙烯泡沫在耐高温方面有明显优势,能够在-196~200℃范围内长期使用而不会变形和降解<sup>[1]</sup>。酚醛泡沫还具有质轻,隔热,燃烧时低烟、低毒、无明显火焰、无滴落物,耐化学药品腐蚀等优点<sup>[2]</sup>,因此在建筑保温、航空航天器绝热方面有广阔的应用前景。然而,酚醛泡沫存在脆性大、韧性差、力学强度低等缺点,严重制约了其应用范围和使用寿命。

多年来,研究者对酚醛泡沫增韧改性进行了大量研究<sup>[1-4]</sup>,其中生物质改性酚醛泡沫是近年来报道较多的一种改性方法。由于生物质具有可再生、易降解的优点,相对于传统的化学改性方法具有低成本、低污染的特点。报道中用于改性的生物质包括木质素、植物性纤维等<sup>[5]</sup>。但利用生物质单宁改性酚醛泡沫的研究却鲜有报道。

单宁是一种存在于某些植物树皮和果实中的大分子多酚类化合物,根据结构特点可分为水解单宁和缩合单宁两种<sup>[6]</sup>。通过在单宁中添加少量甲醛

以及一定量的呋喃甲醇、发泡剂和酸性催化剂等助剂可以制备硬质泡沫<sup>[6-8]</sup>。所制备的单宁基泡沫具有较为出色的压缩性能,但其耐高温性能与酚醛泡沫有一定的差距。

笔者在酚醛泡沫和单宁基泡沫研究的基础上,尝试以酚醛树脂作为结构主体,制备添加了单宁结构的酚醛泡沫,在提高酚醛泡沫力学性能的基础上最大限度地不损失其耐高温性能,探讨不同单宁添加量对酚醛泡沫力学性能和热稳定性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

苯酚、甲醛(37%)、单宁、吐温-80、正戊烷:分析纯,天津光复化学试剂厂;

盐酸(6 mol/L)、硫酸(50%)、NaOH(20%):实

<sup>\*</sup> 吉林省科技厅资助项目(20110333)

联系人:李东风,教授,博士生导师,主要研究方向为高分子材料改性、有机电致发光材料

收稿日期:2013-04-12

验室配制。

## 1.2 仪器及设备

电子天平:AL204型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

电动搅拌器:JJ-1型,金坛市江南仪器厂;

恒温水浴锅:WC/09-05型,北京市医疗设备总厂;

旋转蒸发器:RE52-98型,上海亚荣生化仪器厂;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum One型,美国Perkin Elmer公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5500LV型,日本电子株式会社;

电子万能试验机:WSM-5KN型,长春市智能仪器设备有限公司;

悬臂冲击试验机:XJU-22型,承德建德检测仪器有限公司;

热重/差热综合热分析仪:diamond TG/DTA,美国Perkin Elmer公司。

## 1.3 试样制备

将一定质量分数的单宁(相对于参加反应苯酚的质量)和甲醛按一定质量比加入到单口烧瓶中,滴加20%的NaOH,调节pH为8左右,保持在50℃下反应30 min,反应完成后冷却备用。

在装有搅拌器、冷凝管、温度计的三口烧瓶中加入一定比例的苯酚、甲醛,在200 r/min搅拌速度下水浴升温到40℃,加入20%的NaOH调节pH为9左右,继续升温到60℃,保持30 min,再以2℃/min的升温速率升温到90℃,反应20 min。加入单宁与甲醛的反应物,继续反应10 min。反应完成后迅速用冷水冷却。用6 mol/L的盐酸中和至pH为6~7。然后利用旋转蒸发器减压蒸馏到一定黏度。

称取100 g树脂,按一定质量比先后加入吐温-80、正戊烷、硫酸,迅速搅拌均匀,倒入模具中,放入70℃的电热恒温箱中发泡固化。最终所得泡沫的密度为 $(45 \pm 5) \text{ kg/m}^3$ 。

## 1.4 性能测试

FTIR分析:样品经KBr压片后涂膜测试,扫描波数范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ;

微观表面用SEM观察,加速电压0~3 kV,分辨率3.0 nm;

压缩强度按GB/T 8813-2008测试;

弯曲强度按GB/T 8812.1-2008测试;

冲击性能按GB/T 1043-1992测试;

热失重(TG)分析按GB 13021-1991进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单宁酚醛树脂的结构

为了消除游离态物质对测试的影响,在红外测试前,反复用水洗涤树脂,最后将树脂溶解于乙醇中,涂膜测试。图1为单宁酚醛预聚物的化学反应过程,单宁分子中三元酚结构使其能够发生类似苯酚的反应,每个三元酚有两个反应活性点,与甲醛有非常高的反应活性。单宁分子与甲醛在50℃反应过程中在三元酚环上形成了羟甲基,反应过程与苯酚和甲醛的反应类似<sup>[8]</sup>。两种反应物混合后,含有羟甲基的单宁分子和含有羟甲基的苯酚分子在90℃失水形成亚甲基桥连接,生成含有单宁分子的酚醛树脂预聚物,在树脂发泡固化过程中相互交联形成三维体型树脂结构。

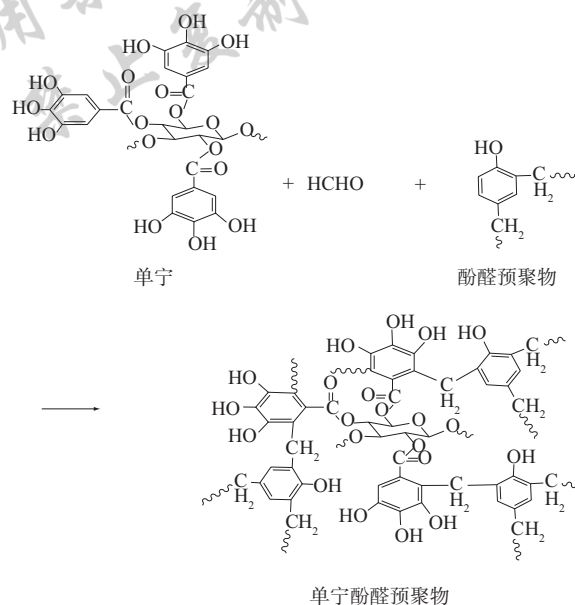


图1 单宁酚醛预聚物的反应过程

图2为单宁、单宁酚醛树脂和酚醛树脂的FTIR谱图。在单宁的谱图中, $3300 \text{ cm}^{-1}$ 处为—OH的伸缩振动吸收峰, $1715 \text{ cm}^{-1}$ 处为C=O的伸缩振动吸收峰, $1600 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 处的几个吸收峰为苯环的骨架振动吸收峰, $1300 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1200 \text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰分别为羟基的C—O和六元环中C—O的伸缩振动吸收峰。比较3条红外吸收曲线可以看出,酚醛树脂分子结构中不含有C=O,在 $1730 \text{ cm}^{-1}$ 附近没有相应的羰基吸收峰。在单宁酚醛树脂的谱图中, $1715 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了C=O的红外吸收峰,表

明改性酚醛树脂的分子结构含有单宁结构,发生了如图 1 所示的化学反应。

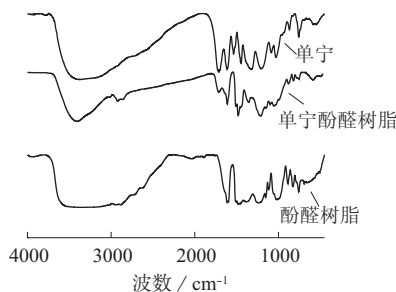


图 2 单宁酚醛树脂的 FTIR 谱图

## 2.2 力学性能

### (1) 压缩性能。

在压力传感器读数 5 kN、压缩形变 50%、压缩速率 2 mm/min 的条件下测试了不同单宁添加量对酚醛泡沫压缩性能的影响,如图 3 和表 1 所示。泡沫的压缩应力-应变曲线可以分为 3 个阶段<sup>[9]</sup>:首先随着应变的增加,应力逐渐增大,应力和应变呈现近似线性关系;然后,在压缩形变 10%~15% 时泡沫体的泡孔开始遭到破坏,继续压缩,泡沫的压缩强度基本保持不变;随后在压缩形变 70%~80% 时泡孔基本都被破坏,再继续压缩,应力基本呈现迅速上升的趋势。

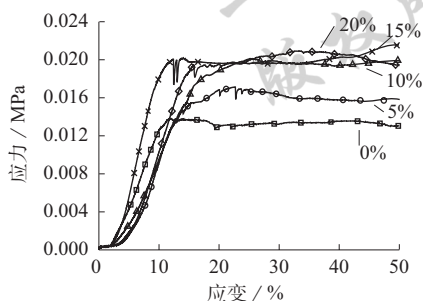


图 3 不同单宁添加量酚醛泡沫的压缩应力-应变曲线

表 1 不同单宁添加量酚醛泡沫的压缩强度、弹性模量和断裂负荷

| 单宁质量分数 / % | 压缩强度 / MPa | 弹性模量 / MPa | 断裂负荷 / N |
|------------|------------|------------|----------|
| 0          | 0.014      | 0.048      | 172      |
| 5          | 0.017      | 0.013      | 217      |
| 10         | 0.022      | 0.030      | 246      |
| 15         | 0.025      | 0.048      | 278      |
| 20         | 0.021      | 0.017      | 213      |

图 3 中,相比于酚醛泡沫,单宁质量分数为 5% 时单宁酚醛泡沫的应变出现了一定提高,当单宁质量分数为 10% 时应变增加明显,在单宁质量分数为 15% 和 20% 的情况下,应变曲线并没有发生明显的变化。这是因为随着单宁添加量的增加,接枝到酚醛结构中的单宁数量并没有明显增加,单宁分子以游离态存在于酚醛泡沫结构中,对泡沫的压缩强度

影响较小<sup>[10]</sup>。表 1 中压缩强度的变化也表明,在单宁质量分数为 15% 时,压缩强度达到最大,相对于酚醛泡沫增加 79%,继续增加单宁添加量时压缩强度并没有增加,反而出现了下降趋势。弹性模量没有表现出明显的规律性。断裂负荷的变化规律和压缩强度基本一致,单宁质量分数为 10% 时,断裂负荷相比酚醛泡沫增加 62%。

### (2) 冲击性能。

冲击强度是用于评价材料抗冲击能力或韧性的一项重要参数。在酚醛泡沫的应用中,抗冲击能力决定了材料的使用寿命和应用领域。图 4 示出不同单宁添加量酚醛泡沫的冲击强度。从图 4 可以看出,单宁显著增加了泡沫的抗冲击能力,在单宁质量分数为 10% 时,冲击强度达到最大值,较酚醛泡沫增加 71%。随着单宁添加量的继续增加,泡沫的冲击强度出现了下降趋势,但仍然显著高于酚醛泡沫的冲击强度。这与压缩强度的变化规律较为相似,同样是由于游离态单宁分子数量的增多造成了冲击强度轻微下降。

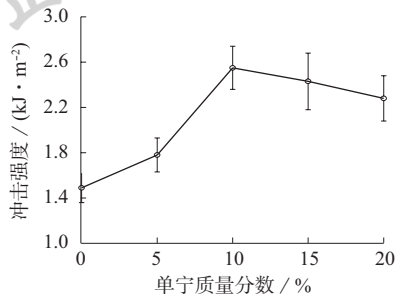


图 4 不同单宁添加量酚醛泡沫的冲击强度

### (3) 三点弯曲测试。

图 5 为不同单宁添加量酚醛泡沫的弯曲应力-应变曲线,表 2 列出了相应弯曲性能参数。在三点弯曲试验测试过程中,泡沫的断裂曲线分为 3 个阶段<sup>[10]</sup>:第一阶段,应力与应变大致呈现线性关系,随着应变的增大应力逐渐增加;当应力增加到一定程度,泡沫发生破裂,裂纹最先出现于试样下方,由下而上发展,此时应力突然大幅下降,这是曲线的第二阶段;泡沫出现裂纹后,在应力的作用下,裂纹逐渐发展,在泡沫体裂开的过程中应力会有一定的增大,最后泡沫完全裂开,应力急剧下降为零,这是曲线的第三阶段。第一阶段的表现是评价材料弯曲性能的主要指标。从图 5 可以看出,不同单宁添加量酚醛泡沫的应力-应变曲线呈现出一定的规律性。单宁质量分数为 0~15% 时,最大负荷出现了轻微下降趋势。当单宁质量分数增加到 20% 时,最大负

荷显著增大。整体上,随着单宁添加量的增加,曲线的斜率呈现增大的趋势,但其应变能力出现了下降。参考前面的压缩试验结果,发现单宁在增加泡沫硬度方面有显著效果,硬度的增加使其在三点弯曲试验时表现出更大的负荷能力,但其应变性会出现一定的下降。表 2 中泡沫的弯曲强度随单宁添加量增加呈现先下降再升高的趋势,而其断裂强度基本保持不变。单宁质量分数为 20% 的泡沫表现出了优于酚醛泡沫的弯曲强度和最大负荷。

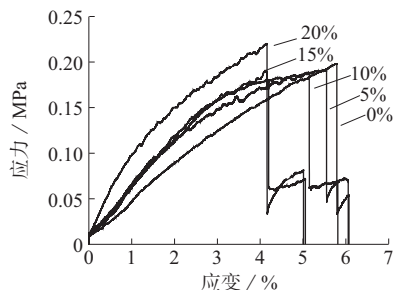


图 5 不同单宁添加量酚醛泡沫的弯曲应力-应变曲线

表 2 不同单宁添加量酚醛泡沫的弯曲、断裂强度和最大负荷

| 单宁质量分数 / % | 弯曲强度 / MPa | 断裂强度 / MPa | 最大负荷 / N |
|------------|------------|------------|----------|
| 0          | 0.20       | 0.09       | 39.3     |
| 5          | 0.19       | 0.08       | 38.1     |
| 10         | 0.19       | 0.08       | 37.8     |
| 15         | 0.23       | 0.09       | 38.1     |
| 20         | 0.26       | 0.09       | 43.7     |

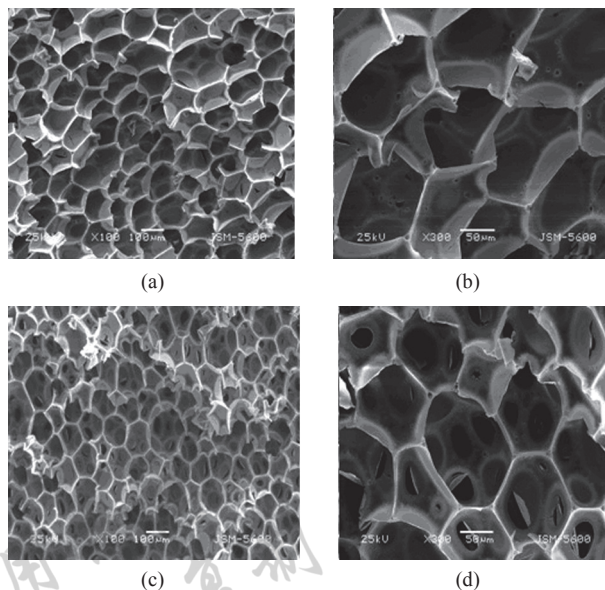
### 2.3 微观形态

图 6 为单宁酚醛泡沫 (单宁质量分数 10%) 和酚醛泡沫的 SEM 照片。由图 6a, 6b 可以看出, 酚醛泡沫的泡孔分布均匀, 泡孔直径在 100  $\mu\text{m}$  左右, 具有极高的闭孔率。在图 6c, 6d 中, 单宁对泡沫的结构没有太大影响, 泡孔依然保持了良好的均匀性, 泡孔的形状为近似六边形。单宁非常好地融入到了泡沫中, 在发泡过程中没有对泡孔的生成和生长造成影响, 泡沫依然有良好的均一性和闭孔率。单宁酚醛泡沫的泡体微观形态也表现为蜂窝状, 但是泡孔直径大小不一, 开孔率高<sup>[7]</sup>。

### 2.4 热稳定性

图 7 为酚醛泡沫、单宁酚醛泡沫 (单宁质量分数 15%) 和单宁在氮气环境下的 TG 曲线。从图 7 可以看出, 单宁的热分解主要发生在 215 ~ 300  $^{\circ}\text{C}$  之间, 在此温度区间失重率达到 50% 左右。单宁的熔点为 210 ~ 215  $^{\circ}\text{C}$ , 因此单宁的分解主要发生在融化以后。比较酚醛泡沫和单宁酚醛泡沫的 TG 曲线可以看出, 单宁酚醛泡沫的热稳性有所下降, 随着温度的升高, 失重率的差距从 2% 增加到 5% 左右。单

宁酚醛泡沫在整个热分解过程中失重率没有出现明显的波动, 分解曲线较为平缓, 基本与酚醛泡沫平行。这也表明单宁酚醛泡沫具有较为优异的热稳定性, 其耐高温性能没有出现明显下降。



a—酚醛泡沫, 放大 100 倍; b—酚醛泡沫, 放大 300 倍;

c—单宁酚醛泡沫, 放大 100 倍; d—单宁酚醛泡沫, 放大 300 倍

图 6 单宁酚醛泡沫和酚醛泡沫断面的 SEM 照片

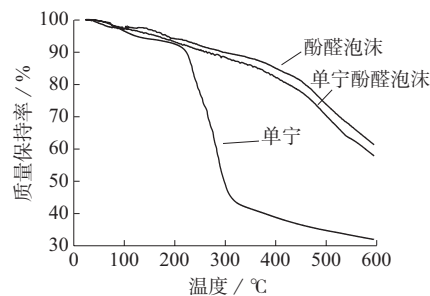


图 7 酚醛泡沫、单宁酚醛泡沫和单宁的 TG 曲线

## 3 结论

(1) 利用生物基单宁改性的酚醛泡沫有着较为优异的力学性能, 在一定单宁添加量下, 相比于普通酚醛泡沫, 单宁酚醛泡沫的压缩强度提高 79%, 冲击强度提高 71%, 弯曲强度提高 30%。

(2) 单宁结构中含有丰富的酯键, 酯键的引入在一定程度上降低了泡沫的热稳定性。在相同温度条件下, 单宁酚醛泡沫的失重率较酚醛泡沫有所增大, 但依然具有较为出色的热稳定性。

### 参考文献

- [1] Shen Hongbin, Lavoie A J, Nutt S. Enhanced peel resistance of fiber reinforced phenolic foams[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2003(34):941-948.

- [2] Shen Hongbin, Nutt S. Mechanical characterization of short fiber reinforced phenolic foam[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2003(34):899-906.
- [3] Lei Shiwen, Guo Quanguai. 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.
- [4] Maria L, Nutt S. Flammability properties and mechanical performance of epoxy modified phenolic foams[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(3):1 399-1 407.
- [5] Saz-Orozco B D, Olier M, Alonso M V. Formulation optimization of unreinforced and lignin nanoparticle-reinforced phenolic foams using an analysis of variance approach[J]. *Composites Science and Technology*, 2012, 72(6):667-674.
- [6] Ramires E C, Frollini E. Tannin-phenolic-resins: Synthesis, characterization, and application as matrix in biobased composites reinforced with sisal fibers[J]. *Composites: Part B*, 2012, 43(7):2 851-2 860.
- [7] Zhao W, Celzard A. Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part I: Cell structure[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 122(1):178-182.
- [8] Barbosa Jr V, Frollini E. Biobased composites from tannin-phenolic polymers reinforced with coir fibers[J]. *Industrial Crops and Products*, 2010, 32(3):305-312.
- [9] Lacoste C, Basso M C, Pizzi A. Pine-tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties [J]. *Industrial Crops and Properties*, 2013, 43(1):245-250.
- [10] Alonso M V, Nutt S. Short-fiber-reinforced epoxy foams [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37(11):1 952-1 960.

### 生物塑料要发展还需加强政策支持

生物降解塑料既有传统塑料的功能和特性,又能在自然界微生物的作用下被降解,最终全部转化成二氧化碳、甲烷、水及其所含元素的矿化无机盐以及新的生物质等,被认为是石油基塑料的理想替代品。在包装、电子、运输、纺织、医疗等方面的应用都具有巨大的潜力。

如今,生物降解已经成为塑料制品的最大卖点。据欧洲生物塑料协会统计,2010年全球生物塑料产量70万t,2011年突破100万t,预计到2015年全球产量将达到170万t。

自然降解的生物基塑料制品是塑料领域研究的热门。可是,这种被普遍看好的绿色制品,在国内市场上却并不多见。

据统计,2011年我国生物基材料及降解制品总产量约45万t,比2010年增长约30%。2011年产值3000万元以上企业超过40家,产值超过3亿元企业在5家以上,规模以上企业实现主营业务收入40亿元左右。

#### 1 叫好不叫座

一边是生物降解塑料投资项目如火如荼地进行,另一边却是国内市场“叫好不叫座”。由于成本过高,生物降解塑料在国内推广较难,企业只能从国外寻求出路进行销售。

据调查,市面上大部分降解塑料制品价都比普通塑料贵1.5~3倍。产品的高价位,使得生物降解塑料更像是个绿色环保的奢侈品,即使商场有此类产品出售,消费者也少有问津。

如今,欧洲是全球生物降解塑料的主要市场,其次是美国。预计到2018年,欧洲将占全球生物降解塑料市场收入份额的36.8%。而国外出台的一系列强制政策也在不同程度上推动了降解塑料产业的发展。

例如,意大利从2011年开始禁止使用非降解的塑料购物袋;美国要求每一个联邦机构都必须制定使用生物降解塑

料的计划;日本则确立了生物塑料产业发展目标,即到2020年,日本消费的所有塑料袋将有20%来自可再生资源。

“虽然我国也有面上的鼓励政策,但是没有推动材料发展的具体细则出台,也没有专门有关强制推进某一领域发展的政策措施。”有专家表示。

不仅如此,由于我国生物基材料发展时间短,许多产品尚没有标准和测试方法,而国外的标准和测试评价体系相对制定得较早,因此,在生物基含量、生物分解性能等方面,国内产品出口时往往碰到壁垒。

可以说,我国生物降解塑料产业仍是羽翼未丰,企业要想马上盈利还有困难,市场及消费者的接纳也需要有一定的过程,但环保事业终究还是需要政府来买单。

#### 2 激励机制不可或缺

前不久,国务院出台《生物产业发展规划》(以下简称《规划》),《规划》指出将加快生物基材料、生物基化学品、新型发酵产品的产业化与推广应用,还将建立生物基产品的认证机制,研究制定生物基产品消费的市场鼓励政策以及农业原料对工业领域的配给制度。

在业内人士看来,生物塑料这一新兴产业急需国家宏观调控的指导,《规划》的出台颇为及时,这将大大促进生物塑料行业的良性发展。

为推动我国降解塑料产业的发展,有专家建议,国家应该加大专项资金支持力度,确立一批重点支持的生产企业,对重点企业的生产和销售实施资金补贴,并给予税收优惠,以解决前期成本较高的问题。另外,还应该建立知识产权培育基金,鼓励生产企业在国内外申请专利。除了财政与税收支持外,国家还应该出台政策,强制推进一些生物基材料制作一次性包装,如酒店客房用易耗品、民航飞机上使用制品、购物袋、有机生活垃圾袋等,继而打开国内市场大门。

(慧聪网)