

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.03.008

一种可低温发泡酚醛树脂的制备

亓波,李长彬,吕虎,郑超,张锋

(山东莱芜润达新材料有限公司,山东莱芜 271100)

摘要:以可低温发泡酚醛树脂(PF)为研究对象,分别采用气相色谱法和盐酸羟胺法研究了初始甲醛/苯酚物质的量之比(F/P)、反应温度和时间及催化剂NaOH用量等合成条件对PF游离酚和游离醛含量的影响。结果表明,F/P为1.5,NaOH用量为苯酚质量的3%,且在高温86℃和低温70℃各反应60 min后,所制备的可低温发泡PF具有较低的游离醛含量,其黏度为2 500~3 000 mPa·s,游离酚的质量分数为4.5%~5.5%,游离醛的质量分数为0.5%~0.8%。在5~10℃的低温条件下,向所制备的可低温发泡PF中依次加入表面活性剂、发泡剂、固化剂,通过泡沫板材生产线发泡制备了PF泡沫保温板,其表观密度、导热系数、氧指数、吸水率、尺寸变化率、压缩强度和拉伸强度完全满足国家标准要求,可应用于外墙保温材料。

关键词:酚醛树脂;低温发泡;合成条件

中图分类号:TQ323.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2013)03-0038-04

Preparation of Phenolic Resin Foaming at Low Temperature

Qi Bo, Li Changbin, Lü Hu, Zheng Chao, Zhang Feng

(Shandong Laiwu Runda New-material Co. Ltd., Laiwu 271100, China)

Abstract: Phenolic resin (PF) foaming at low temperature was taken as subject of research, then effects of synthetic conditions such as initial molar ratio of formaldehyde and phenol (F/P), reaction temperature and time, content of NaOH catalyst on free phenol content and free aldehyde content of PF were studied by means of gas chromatography and hydrochloric acid hydroxy amine method. The results indicate that when F/P is 1.5, the content of NaOH is 3% of phenol mass and the synthetic process is divided into reacting at high temperature of 86℃ and low temperature of 70℃ each for 60 minutes, the free aldehyde content of the synthetic PF is lower (0.5%~0.8%), and the viscosity is 2 500~3 000 mPa·s, free phenol content is 4.5%~5.5%. On the basis, the PF foam insulation board was prepared in PF foam board production line through adding surfactant, foaming agent and curing agent into the synthetic PF in turn at low temperature of 5~10℃, it's apparent density, coefficient of thermal conductivity, oxygen index, water absorption, dimensional change rate, compressive strength and tensile strength can meet the requirements of PRC standards and be applied to exterior wall insulation material.

Keywords: phenolic resin ; foaming at low temperature ; synthesis condition

酚醛树脂(PF)是世界上第一个人工合成的高分子化合物,也是最早实现工业化生产的合成树脂^[1]。PF泡沫是目前泡沫材料中发展最快的,已在很多领域中取代或部分取代聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚氨酯等传统泡沫材料。PF泡沫导热系数低、耐热绝热性能好,具有优良的阻燃、耐火性能,即使燃烧也是低烟、低焰、无滴落、无毒,作为保温材料广泛应用于汽车、船舶、建筑、航空等领域^[2-4]。目前,国内外PF泡沫的制备大多采用高温加热发泡,能耗大,产量低,生产成本低,生产的保温板存在强度低、易碎、易掉渣等缺陷。因此,对PF的合成工艺进行新的研究,探索可低温发泡PF的合成条件,对于降低生产成本、提高保温板性能具有重要的意义,将带来更大的

经济价值。

PF的发泡、固化是由树脂的活性大小决定的,与树脂中所含的羟甲基量多少有关,也即与树脂中的游离酚和游离醛含量大小有关。游离酚和游离醛含量大小决定了PF在低温环境下能否发泡、固化及实现产业化生产目标。另外,PF中的游离醛易对人体健康带来危害,并造成环境污染,因此也需要尽量降低PF中的游离醛。笔者主要通过研究初始甲醛/苯酚物质的量之比(F/P)、催化剂NaOH的用量、反应温度和时间等合成条件对可低温发泡PF中游离酚和游离醛含量的影响,探讨了可低温发泡

联系人:亓波,工程师,主要从事酚醛树脂合成的研究

收稿日期:2012-12-10

PF的合成工艺,然后利用泡沫板材生产线制备了相应的泡沫保温板,通过测试其性能以检测该可低温发泡PF是否满足实际应用要求。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯酚:工业级,北京燕山石油化工有限公司;

NaOH:工业级,淄博天坤化工有限公司;

盐酸:工业级,淄博市四海化工有限公司;

盐酸羟胺:分析纯,天津市津北精细化工有限公司;

发泡剂正戊烷:分析纯,淄博天德精细化工研究所;

表面活性剂(吐温-20):分析纯,天津光复精细化工研究所。

1.2 主要仪器及设备

电子天平:AL-204型,上海电子仪器有限公司;

磅秤:SGT-200型,山东泰山衡器厂;

高压反应釜:容量1 m³,淄博天成化工设备厂;

加热烘箱:YS881型,江苏吴江远顺烘箱设备有限公司;

旋转黏度计:NDJ-1型,上海高科化工仪器设备有限公司;

气相色谱仪:浙江杭州科晓化工仪器设备有限公司;

PF泡沫板材连续式生产线:河北省辛集市腾骏泡塑机械有限公司。

1.3 可低温发泡PF的合成

将苯酚、甲醛按一定物质的量之比投入反应釜内,开动搅拌器并通入蒸汽加热,达到一定温度后投入催化剂NaOH,继续通蒸汽达到86℃后保温1 h,降温至70℃反应1 h,通入冷水迅速降温至60℃,用盐酸中和至pH值6.5~7.5,减压脱水至合适黏度即可得可低温发泡PF。

1.4 PF泡沫保温板的制备

在环境温度为5~10℃下,将制得的可低温发泡PF、表面活性剂、发泡剂、固化剂及其它改性助剂按一定比例高速搅拌混合,然后用机械泵输送到PF泡沫板材连续式生产线上,在加压力约为3~5 MPa、速度为4~5 m/min的条件下固化成型得到PF泡沫保温板。

1.5 性能测试与表征

(1)可低温发泡PF的游离酚含量测定。

游离酚含量按HG/T 2621-1994测试,用碘量

瓶称量1.0~1.4 g PF,然后加入0.10~0.14 g 间甲酚,用乙醇溶解配成50 mL标准溶液,用取样针取0.5 μL注入气相色谱仪中进行测试。

(2)可低温发泡PF的游离醛含量测定。

游离醛含量按HG/T 2622-1994测试,其原理为在pH值3.5时,甲醛和盐酸羟胺定量反应,生成醛胺,并分离出盐酸,随后用标准碱液滴定,反应式为 $\text{CH}_2\text{O}+\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}=\text{CH}_2\cdot\text{NOH}+\text{H}_2\text{O}+\text{HCl}$ 。

准确称量3.00~5.50 g(精确0.01 g)样品,倒入250 mL烧杯中,搅拌时加入150 mL蒸馏水,用0.5 mol/L硫酸溶液(或0.2 mol/L NaOH溶液)滴定至pH值为3.5,然后加入25 mL浓度为10%的盐酸羟胺水溶液,静止10 min,用0.2 mol/L NaOH溶液,滴定至pH值重新为3.5,记录此时滴定消耗的NaOH体积。

游离醛含量按式(1)计算:

游离醛含量 $=0.03003\times V\times C/m\times 100\%$ (1)

式中: V ——滴定消耗的NaOH体积,mL;

C ——NaOH的摩尔浓度,mol/L;

m ——样品质量,g。

(3)可低温发泡PF的黏度测定。

打开旋转黏度计温度加热开关,将温度设定为25℃,待温度达到稳定后倒入树脂,打开转子,待示数稳定2 min后读数,可得到树脂的黏度。

(4)PF泡沫保温板性能测试。

表观密度按GB/T 6343-2009测试;

导热系数按GB/T 10294-1998测试;

氧指数按GB/T 2406.2-2009测试;

吸水率按GB/T 8810-2005测试;

尺寸变化率按GB/T 8811-1998测试;

压缩强度按GB/T 8813-1998测试;

拉伸强度按JG 149-2003测试。

2 结果与讨论

2.1 合成条件对可低温发泡PF游离酚和游离醛含量的影响

(1)F/P的影响。

为了探索F/P对可低温发泡PF游离酚和游离醛含量的影响,在催化剂NaOH用量为苯酚质量的3%及86℃和70℃各反应60 min的条件下,分别合成了F/P为1.2,1.5,1.8,2.1和2.4的5种树脂,用气相色谱法和盐酸羟胺法测量了PF中残留的游离酚和游离醛含量,结果见表1。表2同时列出了游离酚含量与PF发泡倍率(发泡后比发泡前体积

增大的倍数)、压缩强度和固化时间的关系。

表1 F/P对PF游离酚和游离醛含量的影响

F/P值	游离酚质量分数/%	游离醛质量分数/%
1.2	7.2	0.38
1.5	5.2	0.56
1.8	3.8	1.02
2.1	3.0	1.74
2.4	2.5	2.58

表2 游离酚含量与PF发泡倍率、压缩强度和固化时间的关系

游离酚质量分数/%	发泡倍率	压缩强度/MPa	固化时间/s
7.2	15~18	0.046	125
5.2	10~12	0.087	182
3.8	7~8	0.112	265
3	5~6	0.154	352
2.5	3~4	0.183	685

由表1和表2可知,PF中游离酚的含量随F/P的增大而减小,当初始F/P=1.2时,PF中残留的游离酚很多,其质量分数接近8%,此时PF的压缩强度较低,且大量的苯酚未能参与反应造成原料的浪费,增加了原料成本;当F/P=1.8~2.1时,游离酚质量分数缓慢下降至3%,此时发泡倍率变小,固化速度变慢,PF压缩强度则逐渐提高;当F/P=2.4时,PF中游离酚质量分数低于3%,此时PF虽然具有较高的压缩强度,但低温条件下PF的发泡体积只是其初始体积的3~4倍,固化时间超过10 min且无法固化完全。所以可低温发泡PF的极限游离酚质量分数为3%。

另外,从表1可以看出,随着F/P的增加,PF中残留的游离醛含量大幅度提高,这与高分子理论研究上一致^[5]。当F/P=1.2~1.5时,PF中游离醛的质量分数在0.5%以下;当F/P=1.5~2.1时,PF中游离醛含量缓慢增加;当F/P=2.1~2.4时,PF中游离醛含量急剧上升。

一般来说,甲醛的官能度为2,苯酚的官能度为2.7而不是3,因此理论上F/P=1.35时,PF具有最大的甲基浓度和交联密度。从表1可以看出,当初始F/P≤1.2时,在官能度上苯酚严重过量,其最大程度与甲醛反应,致使PF中游离醛含量极低;当F/P=1.5时,此时接近理论官能度比值1.35,两者反应充分,PF中仅剩余少量的游离醛;当F/P=1.5~2.1时,甲醛开始过量,PF中游离醛质量分数高于1%,但增加幅度缓慢,原因是甲醛和苯酚反应可在酚核上生成羟甲基,其作为活性点可以继续与甲醛反应,使得游离醛含量增加幅度变缓;当F/P=2.1~2.4时,在官能度上甲醛已远远超过了苯酚,导致大量甲醛未能参与反应,同时随着反应进行PF分

子链逐渐增长,也削弱了酚核上羟甲基的活性,进一步降低了剩余甲醛的消耗量,因此,当F/P=2.1~2.4时,PF中游离醛含量急剧上升^[6]。综合上述因素,为达到较低的游离醛含量、较高的发泡倍率及较短的固化时间,选择F/P=1.5为合成可低温发泡PF时的最佳甲醛和苯酚物质的量之比。

(2) 反应温度和时间的影响。

在F/P=1.5及NaOH用量为苯酚质量的3%条件下,研究了不同反应温度和时间对可低温发泡PF游离酚和游离醛含量的影响,如表3所示。

表3 不同反应温度和时间对PF游离酚和游离醛含量的影响

反应温度/℃	反应时间/min	游离酚质量分数/%	游离醛质量分数/%
80	130	6.8	1.35
86	90	5.5	0.86
86/70	60/60	4.8	0.52
92	80	2.6	0.36

由表3可以看出,将合成反应过程控制在86℃和70℃各反应60 min,PF的游离醛含量较低且游离酚的质量分数不低于3%。由于甲醛和苯酚的缩聚反应在强碱性催化剂条件下,反应剧烈放热,尤其后期在分子链达到一定长度后,在高温反应条件下分子链间连接迅速,极易凝固而成固态,反应控制难度大,因而需采用前高后低的温度控制。

(3) 催化剂NaOH用量的影响。

合成热固性PF常用的催化剂有NaOH, NH₄OH和一些碱土金属氢氧化物,其中, NH₄OH碱性比较弱,反应需要非常高的温度,反应也不均匀,树脂缩合程度大,易出现乳化分层现象;碱土金属氢氧化物如Ba(OH)₂碱性稍弱,是较为缓和的催化剂,但因其分子量比较大,加入量又比较高,中和后形成的盐分比例大,在储存过程中不稳定,易分层析出,故采用NaOH作催化剂^[7]。在F/P=1.5及86℃和70℃各反应60 min的条件下,研究了催化剂NaOH用量对可低温发泡酚醛PF中游离酚和游离醛含量的影响,如表4所示。

表4 NaOH用量对PF游离酚和游离醛含量的影响

NaOH用量(为苯酚质量百分数)/%	游离酚质量分数/%	游离醛质量分数/%
2	6.3	1.62
3	4.5	0.75
4	2.8	0.32

由表4可以看出,随着NaOH用量的增加,PF中游离酚和游离醛含量逐渐降低,这是因为NaOH用量越大,越有利于苯酚形成酚盐离子与甲醛反应,使得酚核上的羟甲基生成加快,促进了体系的反

应进程,游离酚和游离醛含量不断减少。但是,当 NaOH 的用量达到苯酚质量的 4% 时,PF 中的游离酚质量分数已经低于 3%,而且 NaOH 用量过大会使形成的盐含量过高,对树脂的储存稳定性产生影响。因此 NaOH 最合适的用量为苯酚质量的 3%。

(4) 可低温发泡 PF 的性能。

由于笔者进行的是大批量实验,故存在一定的误差因素,在对上述 3 种合成因素进行单独讨论时,所测得的游离酚和游离醛含量存在一定的偏差,但在可接受范围之内。因此,在 $F/P=1.5$ 、催化剂 NaOH 用量为苯酚质量的 3% 且反应过程控制在 86°C 和 70°C 各反应 60 min 的条件下,PF 树脂的游离酚质量分数在 4.5% 至 5.5% 的范围内,游离醛质量分数在 0.5% 至 0.8% 的范围内,同时测得黏度为 $2\,500\sim 3\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

2.2 PF 泡沫保温板的性能

按照 1.4 所述方法将采用上述合成工艺制备的可低温发泡 PF 制备成泡沫保温板,在保温板的不同位置段分别取样作为 2 个试样,对其按国家标准进行性能测试,结果见表 5。

表 5 PF 泡沫保温板的性能

项 目	试样 1	试样 2	国家标准值
表观密度 / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	47	46	≥ 45
导热系数 / [$\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$] (平均温度 25°C)	0.031	0.032	≤ 0.036
氧指数 / %	36	37	≥ 35
吸水率 / %	3.87	3.06	≤ 5
尺寸稳定性 / % [(70 ± 2) $^{\circ}\text{C}$, 48 h]	1.9	1.6	≤ 2.0
压缩强度 / MPa	0.156	0.144	≥ 0.12
拉伸强度 / MPa	0.109	0.128	≥ 0.10

由表 5 可看出,采用由 1.4 的合成工艺制备的可低温发泡 PF 所生产的泡沫保温板性能指标完全达到目前各项国家标准值,可应用于外墙保温材料。

3 结论

(1) 随着初始 F/P 的增加,PF 的游离醛含量逐渐增加,游离酚含量则逐渐减小,当 $F/P \geq 2.1$ 时,树脂中游离醛含量急剧上升,而低温发泡效果已经明显变差。最佳 F/P 值为 1.5。

(2) 采用一次性高温反应,时间短,效率高,但反

应放热剧烈,难以控制;将整个反应分为高温 86°C 和低温 70°C 各反应 60 min 2 个过程,既能得到游离醛含量比较低、低温发泡效果好的 PF,又能使反应过程更容易控制。

(3) 催化剂 NaOH 的用量越大,PF 的游离酚和游离醛含量越低,但由于游离酚含量存在一个临界值,故 NaOH 最合适的用量为苯酚质量的 3%。

(4) 采用上述合成工艺制备的 PF,在 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 的低温环境下,可实现快速发泡、固化,所制备的保温板性能满足国家标准要求,可应用于外墙保温材料。

参考文献

- [1] Miles D G. Polymer Technology[M]. New York:Chemical Publishing Co Lnc, 1979.
- [2] 黄发荣,焦杨声. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
Huang Farong, Jiao Yangsheng. Phenol-formaldehyde resin and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2004.
- [3] 吴瞬英,徐敬一. 泡沫塑料成型[M]. 北京:化学工业出版社, 1998.
Wu Shunying, Xu Jingyi. Foamed plastic forming[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998.
- [4] 殷宜初. 国内外酚醛泡沫的开发与应用[J]. 新型建筑材料, 2004(10):46-48.
Yin Yichu. Development and application of phenol-formaldehyde foams at home and abroad. New Building Materials, 2004(10):46-48.
- [5] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京:科学出版社, 2002.
Pan Zuren. Macromolecule chemistry[M]. Beijing:Science Press, 2002.
- [6] 王雷,任新娟,高磊,等. 降低可发泡性酚醛树脂中游离甲醛含量的研究[J]. 应用化工, 2009(1):83-86.
Wang Lei, Ren Xinjuan, Gao Lei, et al. The research of reducing the contents of free formaldehyde in foamable phenolic resin[J]. Applied Chemical Industry, 2009(1):83-86.
- [7] 钟东南,石晓,乔冬平. 常温下可发性酚醛树脂合成研究[J]. 热固性树脂, 2003, 18(6):14-15, 21.
Zhong Dongnan, Shi Xiao, Qiao Dongping. Study on synthesis of foaming phenolic resin in room temperature[J]. Thermosetting resin, 2003, 18(6):14-15, 21.

云天化万吨级聚甲醛装置打破国外垄断

云南云天化集团的聚甲醛装置是国内首套万吨级引进装置,打破了国外化工企业的垄断。公司现拥有年产 6 万 t 聚甲醛、20 万 t 甲醛的生产能力,年产值达 7 亿元,是云天化的有机化工产业基地,也是国内最大的聚甲醛生产基地。

(色母粒网)

东丽马来西亚基地增产透明 ABS

日本东丽公司近日表示,其马来西亚基地将增产透明丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS),年生产能力预计年内将由 4 万 t 提高 6 万 t。东丽公司已将透明级 ABS 产品定为战略性商品。预计今后一段时期内,全球 ABS 市场需求将持续扩大。

(色母粒网)