

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.12.002

催化剂对酚醛树脂及其泡沫材料性能的影响^{*}

马玉峰,张伟,王春鹏,储富祥

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所;生物质化学利用国家工程实验室;国家林业局林产化学工程重点开放性实验室,
江苏省生物质能源与材料重点实验室,南京 210042)

摘要:分别以氢氧化钡[Ba(OH)₂]、三乙胺[(C₂H₅)₃N]、氢氧化钠(NaOH)为催化剂,利用多聚甲醛代替甲醛溶液合成3种高固体含量可发性酚醛树脂,并在70℃发泡制备酚醛泡沫材料。研究了催化剂对酚醛树脂的黏度、固体含量、游离苯酚含量、游离甲醛含量、凝胶时间、树脂结构,以及催化剂对酚醛泡沫材料的力学性能、易碎性能、阻燃性能、热稳定性和微观结构的影响。结果表明,3种催化剂的催化效率依次为:NaOH > (C₂H₅)₃N > Ba(OH)₂。以NaOH为催化剂制备的酚醛树脂及其泡沫材料的综合性能最优。

关键词:催化剂;酚醛树脂;酚醛泡沫;阻燃性能;微观结构

中图分类号: TQ328.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)12-0007-05

Effect of Different Catalysts on the Properties of Phenolic Resins and Foam Materials

Ma Yufeng, Zhang Wei, Wang Chunpeng, Chu Fuxiang

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab of Biomass Energy and Material, Nanjing 210042, China)

Abstract: Paraformaldehyde was used to synthesize foamable phenolic resins with high solids content by using barium hydroxide[Ba(OH)₂], triethylamine[(C₂H₅)₃N] and sodium hydroxide(NaOH) as catalyst respectively, and the resulted phenolic resins were used to prepare phenolic foams at 70 °C. The effects of different catalysts on viscosity, solid content, free phenol and formaldehyde content, gel time, structure of phenolic resins, and the mechanical properties, fragility, flame resistance, thermal stability and microstructure of phenolic foams were investigated. The results showed that the catalytic efficiency of three kinds catalysts was as follows: NaOH > (C₂H₅)₃N > Ba(OH)₂. The optimal comprehensive properties of phenolic resins and foams were achieved when the phenolic resins were prepared with NaOH as catalyst.

Keywords: catalyst; phenolic resin; phenolic foam; flame resistance; microstructure

酚醛树脂是始于1907年的一种热固性树脂,也是较早实现商业化生产的一种高聚物,因其优良的耐热、耐燃、电气绝缘、力学性能和尺寸稳定性被广泛应用于电子电气、汽车制造、机械工业、化工、交通运输等众多领域^[1]。以酚醛树脂制备的酚醛泡沫材料,因其阻燃、烟浓度和烟毒性低、耐火焰穿透、遇火无熔液滴落、热稳定性好、耐化学试剂和有机溶剂等优点而受到广泛重视^[2-3]。

热固性酚醛树脂的制备一般是在碱性催化剂存在的环境下进行的,常用的催化剂有氢氧化钠(NaOH)、氨水、三乙胺[(C₂H₅)₃N]、氢氧化钡[Ba(OH)₂]、氢氧化钙、氢氧化镁、碳酸钠、叔胺等^[4-5]。不同的催化剂对加成和缩聚组分的影响很大,进而影响后期制品的性能。因此选择合适的催化剂对合成树脂的性能及后期制品的性能优劣具有至关重要的意义。

笔者选择Ba(OH)₂、(C₂H₅)₃N、NaOH 3种催

化剂,以多聚甲醛代替甲醛溶液制备高固体含量可发性酚醛树脂,并在70℃发泡制备酚醛泡沫材料。通过测试酚醛树脂的黏度、固体含量、游离苯酚、游离甲醛、凝胶时间、树脂结构,以及酚醛泡沫材料的力学性能、易碎性能、阻燃性能、热稳定性和微观结构等,研究不同催化剂对酚醛树脂及其泡沫材料性能的影响,研究结果将为酚醛树脂及其泡沫材料的深入研究和应用提供了数据基础。

1 实验部分

1.1 原材料

苯酚、NaOH、磷酸、盐酸(36%)、对甲苯磺酸:

^{*} 林木资源化学深加工关键技术研究及示范项目(2012BAD24B04);浙江省省院合作林业科技项目(2009SY01)

联系人:储富祥,博士生导师,主要从事乳液聚合、胶粘剂及生物质材料的研究工作

收稿日期:2012-09-19

分析纯,南京化学试剂有限公司;

甲醛溶液(37%)、多聚甲醛:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

石油醚、 $(C_2H_5)_3N$:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

聚山梨酯-80:上海申宇医药化工有限公司;

$Ba(OH)_2$:分析纯,市售。

1.2 主要仪器及设备

旋转黏度计:NDJ-1型,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱分析(FTIR)仪:Nicolet IS10型,美国赛默飞世尔公司;

氧指数测定仪:JF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

微型控制电子万能试验机:CMT4304型,深圳新三思材料检测有限公司;

硬质泡沫易碎性测试仪:HB72型,江苏省化工研究所;

热重(TG)分析仪:NETZSCH STA 409型,德国哈克公司;

扫描电子显微镜(SEM):日立3400-I型,日本日立公司。

1.3 试样制备

(1)可发性树脂合成

在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计的500 mL四口烧瓶内加入一定量的苯酚、甲醛溶液,多聚甲醛从第2阶段开始分2批逐次加入,催化剂(3种催化剂的添加量相同,其中NaOH为50%的水溶液)从第2阶段开始分3批逐次加入。第1阶段,升温至85℃开始计时,反应时间30~40 min;第2阶段,温度维持在85℃,反应时间50~70 min;第3阶段,温度维持在85℃,反应时间50~70 min;第4阶段,温度维持在75℃,反应时间30~40 min,将反应产物冷却至40℃以下出料。

(2)酚醛泡沫材料制备

在可发性高固体含量酚醛树脂中依次加入表面活性剂、固化剂,并充分搅拌,然后加入发泡剂,并迅速混合均匀,最后将树脂混合物倒入模具中,并在70℃下起泡固化,制成酚醛泡沫材料。

1.4 性能测试及表征

固体含量按GB/T 14074-2006测试;

黏度按GB/T 14074-2006测试;

游离甲醛含量按GB/T 14074.16-93测试;

游离苯酚含量按GB/T 14074-2006测试;

压缩强度按GB 8813-2008测试;

弯曲强度按GB 8812-2007测试;

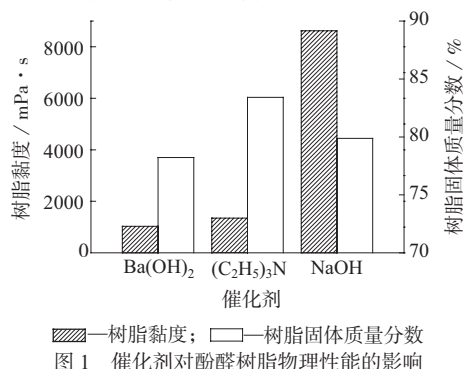
易碎性按GB/T 12812-2006测试;

极限氧指数按照GB/T 2406-1993测试。

2 结果与讨论

2.1 催化剂对酚醛树脂物理性能的影响

在碱性条件下,甲醛与苯酚首先发生加成反应生成多种羟甲基酚,即形成一元酚醇和多元酚醇的混合物。在加成反应进行的同时,也发生缩聚反应。上述反应形成的一元酚醇、多元酚醇或二聚体等在反应过程中不断进行缩聚反应,使得酚醛树脂分子量不断增大,其黏度也不断增加^[4]。在固定工艺的情况下,固体含量主要由配方决定,催化剂要通过影响单体的转化率来影响固体含量。不同催化剂对酚醛树脂黏度和固体含量的影响如图1所示。由图1可看出,3种催化剂制备的酚醛树脂的黏度(η)依次为: $\eta_{NaOH} > \eta_{(C_2H_5)_3N} > \eta_{Ba(OH)_2}$,酚醛树脂的固体含量(SC)依次为: $SC_{(C_2H_5)_3N} > SC_{NaOH} > SC_{Ba(OH)_2}$ 。结果表明,NaOH的催化效率最高,由其制备的酚醛树脂黏度为8625 mPa·s,固体质量分数为79.88%;其次为 $(C_2H_5)_3N$; $Ba(OH)_2$ 的催化效率最低。以NaOH为催化剂制备酚醛树脂的过程中缩聚反应所得产物的分子量较大,以及产物的水合程度较高,故以其为催化剂制备的酚醛树脂的黏度最高。同时以NaOH为催化剂制备酚醛树脂的固体含量较高,原因在于NaOH的催化效率较高,对单体转化率的提高较为明显,但由缩聚反应产生的缩合水也会相应地增加,另一方面添加的NaOH为50%的水溶液,故以NaOH制备酚醛树脂的固体含量较 $(C_2H_5)_3N$ 制备的酚醛树脂固体含量低。



2.2 催化剂对酚醛树脂游离苯酚及游离甲醛含量的影响

苯酚和甲醛是合成酚醛树脂的2种具有挥发

性的有毒物质,在树脂合成过程中,如反应不完全,就会导致树脂中游离苯酚和游离甲醛含量多,对人体和环境造成危害^[6-10]。催化剂对酚醛树脂有毒物质残余量的影响如图2所示。由图2可以看出,以NaOH为催化剂制备的酚醛树脂的游离苯酚和游离甲醛质量分数都是最低的,其数值分别为3.36%和0.5%。结果再次表明,NaOH的催化效率较高,两种单体反应得较为完全。而以Ba(OH)₂为催化剂制备的酚醛树脂的游离苯酚含量很高,原因在于Ba(OH)₂能加速苯酚的羟甲基化反应,在碱性介质中羟甲基比较稳定,羟甲基酚能继续与甲醛反应生成二、三羟甲基酚,而随着反应的进行,一部分苯酚先与甲醛生成羟甲基酚后,酚核的位置反应活性增大,在其它苯酚与甲醛加成反应的同时,能继续与甲醛反应生成二、三羟甲基酚,这样反应体系中有一定量的苯酚失去了取代甲醛的机会,从而使酚醛树脂中存在较多的游离酚^[11]。

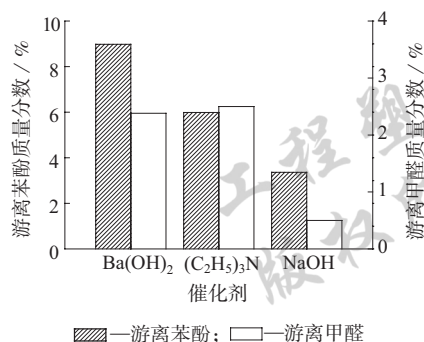


图2 催化剂对酚醛树脂有毒物质残余量的影响

2.3 催化剂对酚醛树脂分子活性的影响

凝胶时间是指在一定条件下预聚物分子向体型结构大分子转化的时间。它在一定程度上反应了分子活性的大小,分子活性愈大凝胶时间愈短,反之,则愈长。催化剂对酚醛树脂凝胶时间的影响如图3所示。从图3可以看出,3种催化剂制备的酚醛树脂的凝胶时间(t)依次为: $t_{(C_2H_5)_3N} > t_{Ba(OH)_2} > t_{NaOH}$ 。结果表明,以NaOH为催化剂制备的酚醛树脂的分子活性是最大的,凝胶时间为397 s;其次是以Ba(OH)₂为催化剂制备的酚醛树脂,凝胶时间为485 s;而以(C₂H₅)₃N为催化剂制备的酚醛树脂的分子活性最小,凝胶时间为700 s。

2.4 催化剂对酚醛树脂分子结构的影响

图4为3种催化剂制备的酚醛树脂的FTIR谱图。由图4可以看出,3种催化剂制备的酚醛树脂比较明显的特征吸收峰为亚甲基(1367 cm⁻¹)、苯

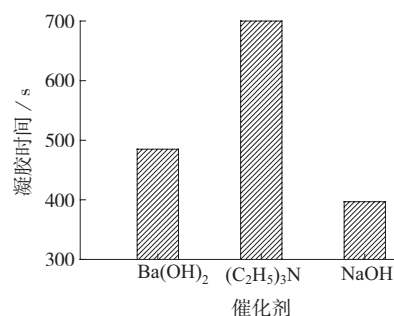


图3 催化剂对酚醛树脂凝胶时间的影响

环上氢的对位取代(826 cm⁻¹)和邻位取代(757 cm⁻¹)^[12-14]。以Ba(OH)₂, (C₂H₅)₃N为催化剂制备的酚醛树脂的亚甲基吸收峰强度相当,而以NaOH为催化剂制备的酚醛树脂的亚甲基吸收峰的强度明显减弱。以Ba(OH)₂, NaOH为催化剂制备的酚醛树脂的苯环上氢的对位取代吸收峰强度相当,而以(C₂H₅)₃N为催化剂制备的酚醛树脂的苯环上氢的对位取代吸收峰的强度明显增强。3种催化剂制备的酚醛树脂中苯环上氢的邻位取代吸收峰强度由强到弱依次为: Ba(OH)₂, (C₂H₅)₃N, NaOH为催化剂制备的酚醛树脂。

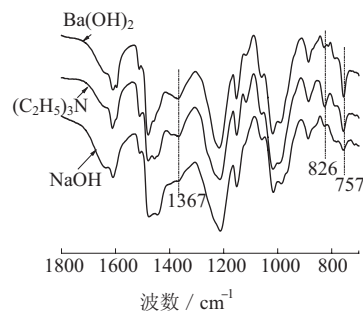


图4 3种催化剂制备酚醛树脂的FTIR谱图

2.5 催化剂对酚醛泡沫材料力学性能的影响

制备的酚醛泡沫材料是低密度硬质泡沫塑料,泡沫受压时,产生的应力能否有效分散,直接影响材料的压缩强度^[15]。韧性较好泡沫的泡孔变形能力较强,在受到压缩力时,能有效地将力分散到泡沫内,而韧性差的则相反^[16]。泡沫材料受到弯曲变形时,同时受到压缩和拉伸应力的作用,故而泡沫材料的弯曲强度由酚醛泡沫基体的强度和连接程度决定。催化剂对酚醛泡沫材料力学性能的影响如表1所示。由表1可以看出,以NaOH为催化剂制备的酚醛树脂泡沫的综合力学性能较其它2种催化剂制备的泡沫好。这说明以NaOH为催化剂制备的酚醛泡沫材料韧性较好,承受压力和变形的能力都较强。

表1 催化剂对酚醛泡沫材料力学性能的影响

催化剂	压缩强度 / MPa	压缩弹性模量 / MPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa
Ba(OH) ₂	0.21	6.03	0.40	3.61
(C ₂ H ₅) ₃ N	0.14	2.98	0.27	1.03
NaOH	0.24	7.89	0.39	6.17

2.6 催化剂对酚醛树脂泡沫材料易碎性能的影响

易碎性能是低密度泡沫材料的一个很重要的性能,是通过泡沫表面磨损和冲击破坏而产生的质量损失即掉渣率来表征的。掉渣率是将泡沫试样在硬质泡沫易碎性测试仪中,以一定速度旋转,泡沫试样与测试仪中的橡木方块相互碰撞,在规定的时间内,发生的质量损失。韧性较好的泡沫,其耐磨损和冲击的能力较强,相应的泡沫的易碎性能较低,即掉渣率较低。催化剂对酚醛树脂泡沫材料的易碎性能的影响如图5所示。由图5可以看出,以NaOH为催化剂制备的酚醛树脂泡沫材料的掉渣率较其它2种催化剂制备的酚醛泡沫材料的低很多,为11.1%。这说明以NaOH为催化剂制备的酚醛树脂泡沫材料的韧性较好,其耐磨损和冲击的能力较强,故其制备的酚醛泡沫材料的易碎性能较低。而以Ba(OH)₂、(C₂H₅)₃N为催化剂制备的酚醛树脂泡沫的易碎性能较高。

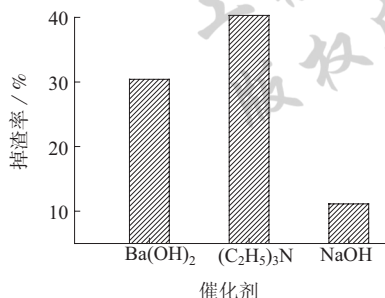


图5 催化剂对酚醛泡沫材料易碎性能的影响

2.7 不同催化剂对酚醛泡沫材料阻燃性能的影响

酚醛泡沫材料中碳原子的比例高,在高温环境下分解时,能生成CO、CO₂等气态产物,其不仅能冲稀燃烧区可燃气体及氧气的浓度,且具有覆盖作用(毯子效应)^[17]。酚醛泡沫材料在高温下分解也可形成多种交联产物,其本身的成炭率甚高,阻燃塑料的成炭率与其阻燃性(如极限氧指数)之间存在一定的定量关系。成炭率越高,阻燃性越好^[18]。催化剂对酚醛泡沫材料阻燃性能的影响如图6所示。

由图6可以看出,3种催化剂制备的酚醛树脂泡沫材料的极限氧指数都大于40%,这说明制备的酚醛泡沫材料都属于难燃材料。其中以NaOH为催化剂制备的酚醛树脂泡沫材料的极限氧指数最

高,其值为44.5%,说明以NaOH为催化剂制备的酚醛树脂泡沫材料的阻燃性能最优。

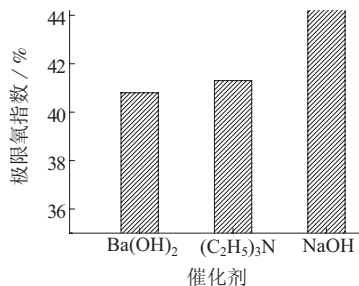


图6 催化剂对酚醛泡沫材料极限氧指数的影响

2.8 催化剂对酚醛泡沫材料耐热性能的影响

图7为不同催化剂制备的酚醛泡沫材料的TG曲线。由图7可得出, Ba(OH)₂、(C₂H₅)₃N、NaOH的初始分解温度依次为150℃、118℃和107℃。3种催化剂制备的酚醛树脂泡沫材料在高温时的热稳定性都比较高,在900℃时质量保持率都大于50%。其中以NaOH为催化剂制备的酚醛树脂泡沫材料的热分解率最低,900℃的质量保持率为60.15%。以Ba(OH)₂、(C₂H₅)₃N为催化剂制备的2种酚醛树脂泡沫材料的热分解率较前者高,900℃的质量保持率分别为53.69%、52.39%,二者相差不大。说明以NaOH为催化剂制备的酚醛树脂泡沫材料在低温时耐热性较其它2种催化剂制备的酚醛树脂泡沫材料差,而在高温时的耐热性较其它2种催化剂制备的酚醛树脂泡沫材料好。

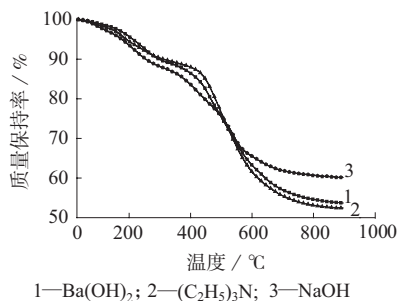
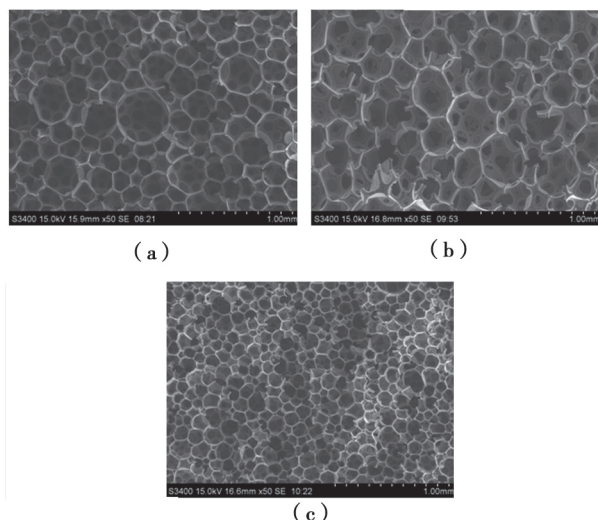


图7 不同催化剂制备的酚醛泡沫材料的TG曲线

2.9 催化剂对酚醛树脂泡沫材料微观结构的影响

图8示出不同催化剂对酚醛树脂泡沫材料微观结构的影响。由图8可看出,以Ba(OH)₂和NaOH为催化剂制备的酚醛树脂泡沫材料的闭孔率较高,而以(C₂H₅)₃N为催化剂制备的酚醛树脂泡沫材料闭孔率较低。孔径测量表明,以Ba(OH)₂为催化剂制备的酚醛树脂泡沫材料的孔径较小,但存在少量大泡孔,泡孔分布在100~300 μm的范围内,个别大泡孔分布在350~450 μm的范围内。以(C₂H₅)₃N为催化剂制备的酚醛树脂泡沫材料孔径

较大且分布较为杂乱,孔径分布在 $200 \sim 450 \mu\text{m}$ 的范围内。以 NaOH 为催化剂制备的酚醛树脂泡沫材料的泡孔最小,并且泡孔分布比较均匀,泡孔分布在 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 的范围内。



a— $\text{Ba}(\text{OH})_2$; b— $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$; c—NaOH

图8 不同催化剂制备酚醛树脂泡沫材料的 SEM 照片(放大 50 倍)

3 结论

催化剂的催化效率为: $\text{NaOH} > (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} > \text{Ba}(\text{OH})_2$ 。以 NaOH 为催化剂制备的酚醛树脂及其泡沫材料的综合性能最优。以其为催化剂制备的酚醛树脂的黏度为 $8\,625 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 固体质量分数为 79.88%, 游离苯酚和游离甲醛质量分数分别为 3.36%, 0.5%, 凝胶时间为 397 s; 以其制备的酚醛树脂泡沫材料压缩及弯曲强度分别为 0.24 MPa 和 0.39 MPa, 掉渣率为 11.1%, 极限氧指数为 44.5%, 初始分解温度为 107°C , 900°C 时的质量保持率为 60.15%, 泡孔分布在 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 的范围内。

参考文献

- [1] 理莎莎, 齐暑华, 刘乃亮, 等. 国外线形酚醛树脂研究进展[J]. 中国塑料, 2010, 24(7): 13-18.
- [2] 刘飞跃, 曹德榕. 制浆废液木质素的利用研究进展[J]. 纤维素

科学与技术, 2008, 16(1): 65-70.

- [3] 王军晓, 刘新民, 潘炯玺, 等. 夹芯板材用硬质酚醛泡沫性能的研究[J]. 塑料科技, 2005, 166(2): 24-26.
- [4] 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, 17-18.
- [5] 唐路林, 李乃宁, 吴培熙. 高性能酚醛树脂及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009, 67.
- [6] Manfredi L B, Osa O De La, Galego Fernández N, et al. Structure properties relationship for resol with different formaldehyde / phenol molar ratio [J]. Polymer, 1999, 40(13): 3 867-3 875.
- [7] 付争兵. 一种低甲醛含量水溶性酚醛树脂的制备[J]. 应用化工, 2009, 38(1): 83-86.
- [8] 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, 38(1): 83-86.
- [9] 孙中心, 王雷, 李东风. 可发泡性酚醛树脂合成研究[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(11): 23-26.
- [10] Aierbe G A, Echeverría J M, Martín M D, et al. Influence of the initial formaldehyde to phenol molar ratio (F/P) on the formation of a phenolic resol resin catalyzed with amine [J]. Polymer, 2000, 41(18): 6 797-6 802.
- [11] 杨光. 合成水溶性酚醛树脂用催化剂的选择研究[J]. 北京航空航天大学学报, 2003, 29(5): 459-462.
- [12] 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.
- [13] 刘新民, 郭庆杰. 可发性酚醛树脂的合成及性能研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(5): 4-8.
- [14] 刘威, 刘强, 周春华, 等. 高邻位可发性热固性酚醛树脂的合成及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(2): 19-25.
- [15] 王萃萃, 戴震, 许戈文. 硬段阻燃改性水性聚氨酯的研究[J]. 中国涂料, 2010, 25(8): 57-60.
- [16] 陶宏志, 姜志国, 王海侨, 等. 戊二醛改性酚醛树脂及对泡沫塑料性能的研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(3): 100-102.
- [17] 欧育湘, 李建军. 阻燃剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 244-249.
- [18] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 61-64.

海天在北美市场推出多材料注塑机

海天集团在美国的分公司 Absolute Haitian Corp 将在北美推出其多材料注塑机, 该公司于 11 月 14 日~15 日在蒙特利尔举行的 2012 国际塑胶工业展(Expoplast 12)上发布的这一消息。

公司副总裁说道, 北美市场的准入门槛较高, 需要价格合理、精密的多材料注塑机。

Absolute Haitian 公司将销售锁模力为 135~1 574 t 的机型。

该公司设在美国马萨诸塞州 Worcester 是我国注塑机生

产巨头宁波海天机械有限公司的美国分公司。

Absolute Haitian 公司在 4 月举行的 NPE2012 上曾宣布, 将在美国俄亥俄州 Parma 新建一座技术中心, 以满足业务增长的需求。新中心将与其建在芝加哥的现有技术中心形成互补。

多材料注塑机系列将冠以 Iapetus 品牌名。其标准机型带有一个可旋转的可宽可窄的模板。其提供的定制化旋转轴选装件十分适用于模具测试用途, 但并不是为批量生产而设计的。该系列采用伺服驱动, 更加节能。

(慧聪网)