

高软化点低游离酚热塑性酚醛树脂的合成与表征

方红霞¹ 吴强林^{1,2} 丁运生² 刘东银¹ 郑雨¹ 沈雪梅¹

(1. 黄山学院应用化学研究所, 黄山 245041; 2. 合肥工业大学高分子材料与化工研究所, 合肥 230009)

摘要 通过单因素实验,考察了影响制备高软化点热塑性酚醛树脂软化点、收率和树脂中游离酚的因素,并获得了优化的配方和工艺条件。结果表明,在苯酚与甲醛的物质的量之比为1:0.9、催化剂为草酸、催化剂用量为1% (按苯酚的质量计算)、反应温度为90℃、反应时间为6 h的条件下,所制备的线性酚醛树脂为无色透明、光泽度好的固体,软化点为121.3℃,游离苯酚含量为0.44%,收率为115.8% (按苯酚质量计算),数均分子量为1742。红外光谱分析结果进一步表明了合成的产物为线性热塑性酚醛树脂。

关键词 高软化点 酚醛树脂 游离酚 表征

随着国家基础建设的迅速发展和国家经济的快速增长,我国的高性能重防腐涂料目前正处在高速发展时期。重防腐环氧粉末涂料是一种能在严酷的腐蚀环境下长期有效使用的熔结型粉末涂料,而酚醛环氧树脂是目前在重防腐涂料中较常用的树脂。尽管酚醛环氧树脂品种很多,但除了F48等少数产品为半固体树脂外,其余所有产品皆为液体,这些酚醛环氧树脂虽然具有很好的耐热、防腐、绝缘等性能,但无法用于制造高性能粉末涂料、特殊需要的模塑料以及满足对树脂为固体形态要求的其他工业需求^[1]。因此,为了适应重防腐粉末涂料生产和涂敷工艺(高温挤出和高温固化)要求,研制高软化点的固体酚醛环氧树脂成为近年来重防腐粉末涂料的研发热点。

通常热塑性酚醛环氧树脂的合成是先将苯酚与甲醛在酸性催化剂作用下,加热缩聚成线性结构的热塑性酚醛树脂(Novolac树脂),然后在碱性条件下进行环氧化反应,经过一系列的后处理,纯化得到酚醛环氧树脂^[2]。为了获得高软化点的酚醛环氧树脂,制备高软化点的酚醛树脂是基础。笔者通过对传统的酚醛树脂合成配方工艺进行改进,制备了高软化点(高于110℃)和低游离苯酚(低于0.5%)的热塑性酚醛树脂,以期研制出重防腐粉末涂料用酚醛环氧树脂,同时为热塑性酚醛树脂高效低毒清洁生产提供一定的理论基础与技术依据。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

苯酚:分析纯,天津市博迪化工有限公司;

甲醛:分析纯,湖北奥生新材料科技有限公司;

草酸、NaOH:分析纯,国药集团化学试剂有限

公司。

1.2 热塑性酚醛树脂的制备

将甲醛与苯酚按一定的比例投入500 mL的四口烧瓶中,加入一定量的草酸(按苯酚的质量计算),开启搅拌,逐步升温到设定温度,保温反应到预定的时间后,向四口烧瓶中加入一定量的5%的NaOH水溶液中和,之后加入适量蒸馏水水洗,抽去水层,如此反复洗涤3~8次,于110℃常压蒸馏至无液体馏出时,升温至150℃, -0.08 MPa减压蒸馏至无馏出物,出料,即获得热塑性酚醛树脂产品。

1.3 性能测试

(1)树脂的收率按下式计算:

收率 = 所得树脂质量 / 加入苯酚质量 × 100%

(2)软化点按GB/T 12007.6-1989测试,环球法,软化点低于85℃的树脂用水浴加热,软化点高于85℃的树脂采用甘油浴加热。

(3)酚醛树脂中游离酚的测定采用反相液相色谱方法^[3]。

(4)红外光谱分析:采用溴化钾压片法,使用傅立叶红外光谱仪(美国尼高力仪器公司的Nicolet 380型)检测,扫描次数为32次,分辨率为4 cm⁻¹。

(5)凝胶渗透色谱分析:采用凝胶渗透色谱(美国安捷伦公司的Agilent 1100 GPC型),流动相为四氢呋喃,进样量为50 μL,流速为0.5 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 高软化点低游离酚热塑性酚醛树脂的合成

初步的单因素探索性实验结果表明,苯酚与甲醛的物质的量之比、催化剂、反应温度和反应时间等

因素对合成反应的收率、软化点和树脂中游离酚的影响较为显著。

酚醛树脂的软化点可以从一定程度上反映树脂的聚合程度,即分子量的大小。苯酚与甲醛的物质的量之比对平均分子量的影响很大,热塑性酚醛树脂一般使用的苯酚、甲醛的物质的量之比为1.11~1.33,由于本工艺后续合成重防腐酚醛环氧树脂所需的热塑性酚醛树脂的软化点指标较高,同时考虑到增大甲醛与苯酚的物质的量之比,可以使加成缩聚反应中更多的游离苯酚被甲醛分子捕捉到,能降低树脂和废水中游离苯酚的含量,通过初步的探索性实验,本实验酚、醛的物质的量之比优选为1:0.95~1:0.80。

一般认为pH<3时,甲醛与苯酚加成反应的速率与 H^+ 浓度成线性关系^[2]。本实验最初采用盐酸作催化剂制备酚醛树脂,结果表明,由于合成时反应速率快,使得反应工艺较难控制,而且所制备的酚醛树脂有颜色,且颜色较深;而用草酸作催化剂时,缩聚反应易于控制且树脂颜色较浅,但反应速率相对较慢。根据这一特性,本实验拟采用草酸为催化剂,增加其用量,使反应更加完全的同时还能改善产品色泽和内在质量。另外,催化剂用量对树脂软化点和树脂中游离酚的含量有一定的影响,通过探索性实验,本实验草酸用量为苯酚投料质量的1%~4%。

探索性实验结果还表明,反应温度和反应时间对合成反应也有一定的影响。反应温度升高时,树脂收率提高,而当反应温度升高至95℃以上时,树脂收率基本没有变化。随着反应温度的升高,树脂软化点有所提高,综合各因素,拟选定反应温度为80~95℃。而且对于酚、醛比接近1的体系,探索性实验发现,随着反应时间的延长,树脂的软化点增加较快,而当反应时间长于7h时,所制备的酚醛树脂容易发生暴聚,生成产物脱水后,在120℃时,极具弹性,经测定,其数均分子量高达20000以上。因此拟选反应时间为3~6h。

由以上初步选定的单因素范围,通过改变合成时的反应温度、反应时间、甲醛和苯酚物料配比及催化剂用量等因素,以树脂收率、软化点和树脂中游离酚含量等为性能指标,进一步考察了各因素对各性能指标的影响,并得到最佳合成配方和工艺条件。

(1) 酚醛比对酚醛树脂性能的影响

在反应温度为90℃,催化剂草酸的用量为

1%,反应时间为4h的条件下,分别选取酚醛比为1:0.95、1:0.90、1:0.85、1:0.80进行反应制备热塑性酚醛树脂,考察酚醛比对反应收率、软化点和游离酚的影响。结果如表1所示。由表1可知,随着酚醛比的提高,软化点降低很快,同时树脂中的游离酚呈增大趋势,收率先增后降,在酚醛比为1:0.90时收率最高,此时树脂中游离酚较低。

表1 酚醛比对酚醛树脂性能的影响

编号	酚醛比	软化点/℃	收率/%	树脂中的游离酚/%
1	1:0.95	114.6	93.1	2.38
2	1:0.90	109.5	111.4	2.49
3	1:0.85	84.3	104.6	3.42
4	1:0.80	82.5	100.5	3.94

(2) 催化剂用量对酚醛树脂性能的影响

在酚醛比为1:0.90,反应温度为90℃,反应时间为4h的条件下,分别选取催化剂草酸用量为1%、2%、3%、4%进行反应,制备热塑性酚醛树脂。考察催化剂用量对反应收率、软化点和游离酚的影响,结果如表2所示。由表2可知,随着催化剂用量的增加,软化点增加,催化剂用量为4%时,软化点非常高(>140℃),且树脂浑浊,颜色呈红褐色,不符合实验设计要求;当催化剂用量为3%时,软化点高达125.5℃,但此时收率下降得很快,而且树脂中游离酚含量也呈增加趋势。相对而言,在催化剂用量为1%条件下,获得的树脂软化点为109.5℃,并具有较高的收率,为111.4%。

表2 催化剂用量对酚醛树脂性能的影响

编号	催化剂用量/%	软化点/℃	收率/%	树脂中的游离酚/%
2	1	109.5	111.4	2.49
5	2	112.0	99.8	3.91
6	3	125.5	93.4	3.63
7	4		86.5	2.80

(3) 反应温度对酚醛树脂性能的影响

在酚醛比为1:0.90,催化剂用量为1%,反应时间为4h的条件下,分别选取反应温度为80、85、90、95℃进行反应制备热塑性酚醛树脂。考察反应温度对反应收率、软化点和游离酚的影响,结果如表3所示。

表3 反应温度对酚醛树脂性能的影响

编号	反应温度/℃	软化点/℃	收率/%	树脂中的游离酚/%
8	80	89.5	103.2	4.97
9	85	96.0	104.7	4.72
2	90	109.5	111.4	2.49
10	95	111.4	105.3	3.61

由表3可知,随着反应温度的增加,软化点增加较为明显,90℃以上变化不大;收率先增后减,变化不大,说明在80℃以上的温度条件下,温度对收率

影响不是很大;反应温度升高对树脂中的游离酚具有一定的影响。当温度为 90℃ 时,反应产物具有较高的软化点和较高的收率,树脂中的游离酚也相对较低。

(4) 反应时间对酚醛树脂性能的影响

在酚醛比为 1:0.90, 催化剂用量为 1%, 反应温度为 90℃ 的条件下, 分别选取反应时间为 3、4、5、6 h 进行反应制备热塑性酚醛树脂。考察反应时间对反应收率、软化点和游离酚的影响, 结果如表 4 所示。由表 4 可知, 随着反应时间的延长, 软化点增加, 收率增加, 游离酚呈下降趋势, 特别是当反应时间增加至 5 h 时, 游离酚含量大幅度降低, 反应时间为 6 h 时, 树脂中游离酚低至 0.5% 以下, 达到了低游离酚热塑性酚醛树脂的设计要求, 所得树脂的软化点也高达 121.3℃, 并具有很高的收率。说明反应时间延长保证了快速生成的羟甲基苯酚之间以及羟甲基苯酚与苯酚单体之间充分进行缩聚反应, 生成了热塑性的酚醛树脂结构, 从而提高了收率。而通过增加催化剂用量和提高反应温度, 都没有获得较高的收率, 其收率甚至有所下降, 其原因之一也在于在较短反应时间内和剧烈的催化条件下, 快速生成的羟甲基苯酚没有更多的时间与苯酚进一步充分进行缩聚反应, 从而导致收率下降和游离酚提高。

表 4 反应时间对酚醛树脂性能的影响

编号	反应时间/h	软化点/℃	收率/%	树脂中的游离酚/%
11	3	98.3	108.5	3.35
2	4	109.5	111.4	2.49
12	5	116.4	116.5	0.86
13	6	121.3	115.8	0.44

从以上单因素实验结果, 我们可以看出, 在本实验预定的单因素范围内, 提高甲醛与苯酚的物质的量之比、提高催化剂草酸用量、延长反应时间、提高反应温度, 都可以使酚醛树脂的软化点提高, 特别是反应时间对热塑性酚醛树脂的软化点、树脂中游离酚和收率的影响最为显著; 而且, 当获得高收率的同时, 本研究还获得了比文献报道中更高的软化点和更低的游离酚含量的热塑性酚醛树脂^[4-6]。

2.2 高软化点低游离酚热塑性酚醛树脂的表征

在苯酚与甲醛的物质的量之比为 1:0.9、催化剂的用量为 1% (按苯酚的质量计算)、反应温度为 90℃、反应时间为 6 h 的条件下, 再经过碱液中和、水洗、蒸馏、减压蒸馏工艺, 本实验获得了预期的高软化点低游离酚热塑性酚醛树脂, 该热塑性酚醛树脂为无色透明、光泽度好的固体。笔者进一步对获

得的高软化点低游离酚热塑性酚醛树脂分别进行了红外光谱分析和凝胶渗透色谱分析。

(1) 红外光谱分析

图 1 所示的是高软化点(121.3℃)低游离酚(0.44%)热塑性酚醛树脂的红外光谱谱图。从图 1 可以看出, 3444 cm^{-1} 处的吸收峰是 O—H 的伸缩振动峰; 2924 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_2-$ 的 C—H 的伸缩振动峰; 1614、1507、1436 cm^{-1} 处是苯环骨架结构的特征谱带; 1221、1096 cm^{-1} 是酚核结构上的 1,2-邻位二取代结构; 818 cm^{-1} 是酚核结构上的 1,2,4-三取代结构; 755 cm^{-1} 是酚核结构上的 1,2,6-三取代结构, 具有比对位取代 818 cm^{-1} 处更显著的吸收峰; 从图 1 还可以看出, 855~905 cm^{-1} 处并没有出现吸收峰, 即酚核结构上不存在四取代结构, 即不存在 1,2,4,6-结构^[7]。因为若产物含有支链, 则酚核上必存在四取代基, 所以结合其反应机理, 可以断定, 所合成的酚醛树脂为具有较高邻位取代的线性分子结构。

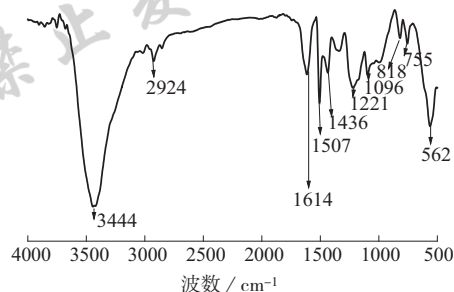


图 1 高软化点(121.3℃)热塑性酚醛树脂红外光谱图

(2) 凝胶渗透色谱分析

表 5 为高软化点(121.3℃)低游离酚(0.44%)热塑性酚醛树脂的凝胶渗透色谱的相关数据。从表 5 可以看出, 本实验合成的高软化点(121.3℃)低游离酚(0.44%)热塑性酚醛树脂数均分子量(M_n)为 1742, 分子量分布为 1.84, 说明该树脂分子量分布较窄, 分子量分布相对集中。

表 5 热塑性酚醛树脂凝胶渗透色谱测试结果

数均分子量	重均分子量	Z 均分子量	分子量分布
1742	4501	10807	1.84

根据红外光谱和凝胶渗透色谱测试结果, 推测所合成的高软化点热塑性酚醛树脂所对应的理想分子结构如图 2 所示, 其中 n 约为 5~9。

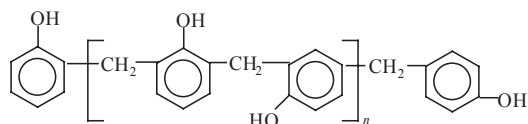


图 2 所合成的高软化点热塑性酚醛树脂的分子结构

3 结论

(1) 确定了高软化点低游离酚热塑性酚醛树脂的优化合成工艺条件:即在苯酚与甲醛的物质的量之比为 1:0.9、催化剂为草酸、催化剂用量为 1% (按苯酚质量计算)、反应温度为 90℃、反应时间为 6 h 的条件下,获得了无色透明、光泽度好的热塑性线性酚醛树脂固体。

(2) 所制备的热塑性酚醛树脂收率为 115% 以上,软化点为 120℃ 以上,树脂中的游离酚含量低于 0.5%。

(3) 所合成的高软化点低游离酚热塑性酚醛树脂为具有较高邻位取代的线性分子结构,该树脂数均分子量为 1742,分子量分布相对集中。

所合成的高软化点低游离酚热塑性酚醛树脂,可望用于制备重防腐粉末涂料用高软化点酚醛环氧

树脂。

参考文献

- [1] 蔡正燕,虞子森.NOXE 高软化点酚醛环氧树脂合成及后处理工艺研究[J].造船技术,2007(4):38-41.
- [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,2003:1-5.
- [3] 符冠焯,陈文山,周光明,等.反相高效液相色谱法测定热塑性酚醛树脂中苯酚的含量[J].西南师范大学学报(自然科学版),2002(3):361-363.
- [4] 景晨丽.热塑性酚醛树脂绿色生产新工艺的研究[D].西安:西北工业大学,2007.
- [5] 胡立红,周永红,李书龙.低游离酚热塑性酚醛树脂的合成[J].热固性树脂,2008,23(3):29-31.
- [6] 宋家乐,陈立新.低游离酚壳法用热塑性酚醛树脂的合成[J].热加工工艺,2007,36(5):37-391.
- [7] 熊建民.壳法用抗粘连块热塑性酚醛树脂的研究[D].武汉:华中科技大学,2007:120-121.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NOVOLAC PF WITH HIGH SOFTENING POINT AND LOW FREE PHENOL

Fang Hongxia¹, Wu Qianglin^{1,2}, Ding Yunsheng², Liu Dongyin¹, Zheng Yu¹, Shen Xuemei¹

(1. Applied Chemistry Laboratory, Huangshan University, Huangshan 245041, China;

2. Institute of Chemical Engineering and Polymer Materials, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

ABSTRACT The influence on softening point, product transition rate and the value of free phenol of high softening point and low free phenol was discussed by means of single factor experiments, the optimal synthesizing technology was obtained. Results showed that the optimum processing parameters were as follows: the mole rate of phenol/formaldehyde was 1:0.9, acid catalyst was oxalic acid (1% amount of phenol), reacting temperature was 90℃, reacting time was 6 h. The transparent resin solid with softening point of 121.3℃, lower free phenol of 0.44%, the yield more than 115% (amount of phenol), and the molecular weight of 1742 was finally obtained. Infrared spectral analysis further confirmed that the resultant resin was a kind of linear phenol-formaldehyde resin.

KEYWORDS high softening point, phenol-formaldehyde resin, free phenol content, characterization

拜耳研发 TPU 道路识别系统

TPU (热塑性聚氨酯弹性体)能在一定热度下变软,而在常温下可以保持不变。作为一种成熟的环保材料,TPU 凭借卓越的高张力、高拉力、强韧和耐老化的特性,已广泛应用与医疗卫生、电子电器、工业及体育等方面。随着应用的不断加深,一些 TPU 新品也层出不穷,国际型企业都在致力于更高效更环保更科技的产品研发。

全球领先的聚合物生产公司德国拜耳材料科技与巴西某公司合作开发了一个道路触觉识别系统,能给路人提供触觉反馈信息和正确的定位。

拜耳在新闻发布会上表示,这种带有触觉的道路识别系统所用材质是由拜耳热塑性聚氨酯制成的。这种道路识别系统有不同的表面结构、形状和颜色,视力有障碍和视力正常的人都可以使用。尽管只有几毫米高,路人走路时依然仍然能感受到它的存在。

这种道路安装系统的第一步是用胶带在地板上固定一

个模板,然后将 TPU 插入模具的凹槽处,使其固定在胶带上,然后将模板取走。这种 TPU 制成的道路识别系统安装耗时少,并且非常的耐用。(慧聪网)

湖北黄石打造中国塑料模具城

拥有全国塑料挤出模具 65% 市场份额的湖北省黄石市,9 月底迎来国内 500 多位塑料异型材及门窗行业的企业精英,向他们展示黄石模具产品的丰富与精密。

已形成模具钢制造、模具生产、塑料加工完整产业链的黄石,正在经济开发区黄金山工业新区加快打造中国模具之城。黄石是全国重要的特钢和模具钢产业基地。以湖北新冶钢有限公司领衔的模具钢生产加工企业达到 400 余家,总产量约 60 万 t,品种规格达到上万个,国内市场占有率达 50% 以上。依托模具钢产业,黄石的塑料挤出模具行业也得到快速发展,目前黄石的塑料模具生产企业达 50 多家,产能近 5 万套,占国内市场份额的 65% 以上,产品远销欧洲、南美等 10 多个国家和地区。(化工报)