

可发泡性酚醛树脂合成研究

孙中心 王 雷 李东风

(长春工业大学生物工程学院, 长春 130012)

摘要 通过研究可发泡性酚醛树脂(PF)的理化性能、发泡活性及其泡沫体的一些性能,探索了可发泡性PF的合成条件。结果表明,反应物甲醛与苯酚的摩尔比(F/P)为1.5~2.2:1,催化剂NaOH的用量为苯酚摩尔数的0.04~0.06,整个合成反应分为两步进行:第一步主要是苯酚与甲醛的加成,控制反应温度与时间分别为60~70℃和35~40 min;第二步主要是缩合反应,控制反应温度与时间分别为90~100℃和35~40 min时,能得到性能优良的可发泡性PF。

关键词 酚醛树脂 合成 发泡

酚醛树脂(PF)是真正第一种用于生产塑料的合成原料^[1]。PF泡沫塑料具有优良的阻热、耐火性能,即使燃烧也是低火焰、无滴落、低烟、无毒,而且是一种最便宜的聚合物泡沫材料。PF泡沫塑料作为保温材料被广泛用于汽车、船舶、航空、建筑等领域,是目前泡沫保温材料中发展最快的一种,并且在很多领域将要取代或部分取代聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)和聚氨酯(PUR)等传统泡沫塑料^[2~6]。这是因为这些泡沫塑料的共同缺点是耐热、防火性能差,燃烧时烟雾大且有剧毒性,从而限制了其应用领域。因此有必要寻找性能更优良的替代材料。PF泡沫塑料通常是由热固性PF在一定条件下经发泡而制成的,可发泡性PF通常是在碱性条件下由苯酚(或其它酚类)与甲醛(或聚甲醛)缩聚而成的。合成性能良好的可发泡性PF是制得性能优良的PF泡沫塑料的前提条件。因此探索可发泡性PF的最优合成条件是一件很有意义的工作,特别在节约能源方面能够带来更大的社会价值和经济价值。影响PF性能的因素很多,包括反应时间与温度、初始甲醛与苯酚摩尔比(初始F/P)、催化剂种类和用量等。许多研究人员^[7~15]已经研究了这些因素对PF性能的影响。

笔者主要通过研究合成可发泡性PF的一些反应条件如初始F/P、反应温度与时间、催化剂NaOH用量等对PF的理化性能的影响、PF的可发泡性及其泡沫体的一些性能来探索最佳的可发泡性PF的合成条件。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯酚:分析纯,天津光复精细化工研究所;

甲醛:分析纯,北京化工厂;

盐酸:分析纯,北京化工厂;

NaOH:分析醇,北京化工厂;

正戊烷:分析纯,天津光复精细化工研究所;

吐温-80:分析纯,天津光复精细化工研究所;

硫酸:分析纯,北京化工厂。

1.2 实验仪器、设备

电子天平:AL204型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:SKFE01型,湖北省黄石市医疗器械厂;

电动搅拌机:JJ-1型,金坛市江南仪器厂。

1.3 试样制备

(1) 可发泡性PF合成 将苯酚、甲醛按摩尔比1:1~3加入装配有冷凝器、电动搅拌器和温度计的三颈烧瓶中,开动搅拌器并对水浴加热,待瓶内混合物达到一定温度后,加入0.01~0.10 mol苯酚量的NaOH作为催化剂,继续加热到一定温度并保持一段时间后停止加热,用冷水浴使混合物迅速降温至70℃以下,再用稀盐酸中和混合物至pH=6.5~7.4,减压脱水至合适粘度,即得到可发泡性PF。

(2) PF泡沫塑料制备 将一定量比例的PF、发泡剂、表面活性剂、固化剂高速搅拌混合后,放在50~80℃的恒温室内进行发泡一段时间,固化成型后得到PF泡沫塑料。

1.4 性能测试

(1) 树脂固体含量测定 准确称取上述PF样品1~2 g置于已知质量的表面皿上,然后放入105℃的恒温箱内干燥3 h,取出后放入干燥器中冷却至室温,称量表面皿和PF的质量。用(1)式计算

PF 固体含量:

$$X = (G_2 - G_1) / G \times 100\% \quad (1)$$

式中: X ——固体含量;

G ——PF 质量;

G_1 ——表面皿质量;

G_2 ——表面皿和 PF 的质量之和。

(2) 树脂中游离甲醛含量测定 准确称取 2 ~3 g PF 样品, 放入 100 mL 容量瓶中, 用乙醇稀释至刻度。吸取 50 mL 无水乙醇加入 250 mL 磨口三角瓶中, 加入 2 ~3 滴溴酚蓝指示剂溶液, 用移液管加入 50 mL 样品溶液, 用 0.1 mol/L 稀盐酸中和至黄绿色中性为止, 然后加入 100 mL 10% 盐酸羟胺溶液, 振荡约 10 min, 用 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定, 记录氢氧化钠标准溶液的消耗体积数。用 (2) 式计算树脂中游离甲醛含量:

$$\text{游离甲醛含量} = 0.6006 \cdot V/G \times 100\% \quad (2)$$

式中: V ——氢氧化钠标准溶液的消耗体积数, mL。

(3) 泡沫塑料密度测定 将待测泡沫塑料样品裁切成 10 cm × 10 cm × 10 cm 的立方体, 参照 GB/T 6343 - 1995^[16] 测定其质量。

(4) 泡沫塑料吸水率测定 泡沫塑料的体积吸水率参照 GB/T 1034 - 1998^[17] 测定。

2 结果与讨论

2.1 初始 F/P 对可发泡性 PF 性能的影响

影响 PF 的因素很多, 为了探索 F/P 对 PF 性能的影响, 合成了 F/P 分别为 1.2、1.5、1.8、2.2 和 2.6 的 5 种 PF, 用盐酸羟胺法测定 PF 中残留甲醛含量, 其结果如图 1 所示。图 2 示出不同 PF 泡沫体的密度与 F/P 的关系曲线。

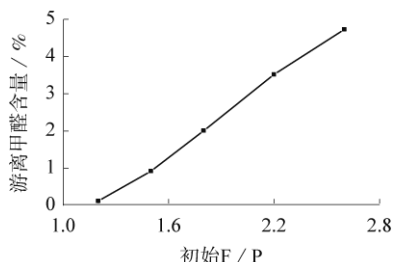


图 1 初始 F/P 与树脂中游离甲醛含量的关系曲线

由图 1 可以看出, PF 中残留的甲醛含量随 F/P 的增大而升高, 这与文献[10, 16]报道的结论类似。试验中发现, 当初始 F/P < 1.0 时, PF 中残留甲醛含量几乎为零; 当 F/P > 2.0 时, PF 中苯酚残留量几乎为零。据文献[18]报道, 苯酚的实际官能度为 2.7

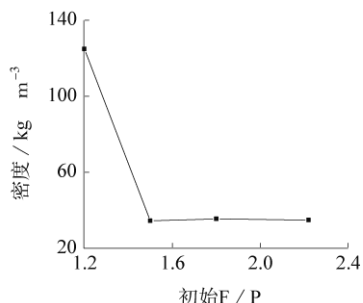


图 2 初始 F/P 与泡沫体密度的关系曲线

而不是 3, 甲醛的官能度为 2, 因此理论上苯酚与甲醛的摩尔比应该是 1 : 1.35; 当 F/P = 1.3 ~ 1.4 时, PF 有最高的甲桥基浓度和最大的交联密度。由于该反应的复杂性, 很难确定 F/P 为何值时最好, 但是当初始 F/P < 1.0 时, PF 中甲醛残留量几乎为零, 这很可能是从官能度的角度而言是苯酚过量的缘故; 而当 F/P > 2.0 时, PF 中苯酚残留量几乎为零也同樣应该是在官能度上甲醛过量的缘故。从 PF 的发泡性能来看, 5 种树脂均能发泡, 但是 F/P = 1.2 的 PF, 其固化速度明显比其它几种树脂固化速度慢; 而 F/P = 2.6 的 PF, 其起泡速度太快, 发泡操作难以控制; 其余 3 种 PF 的发泡性能比较稳定, 易于操作, 没有明显的不同。这是由于 PF 的发泡固化过程是其低分子聚合体进一步缩合交联的过程, 该过程包括甲醛参与和酚甲羟基的共缩聚过程, 因此随 PF 中残余甲醛含量的增加, 其固化反应速度加快, 所以 PF 的固化速度随 F/P 的增大而加快。5 种泡沫体中 F/P = 1.5、1.8、2.2 的泡沫体发泡均匀细腻, 密度分别为 34.4、35.4、34.8 kg/m³; 而 F/P = 1.2 的泡沫体发泡程度低, 密度为 124.8 kg/m³; F/P = 2.6 的泡沫体因发泡太快, 与固化难以同步进行, 导致泡沫体塌泡或穿孔, 泡沫体非常不均匀。因此, 图 2 中的曲线只能反映本实验的部分结果, 并不能说明泡沫体的密度与初始 F/P 的真实关系。

2.2 反应温度与时间对可发泡性 PF 性能的影响

反应温度与时间是影响可发泡性 PF 性能的重要因素^[12]。反应温度影响 PF 合成的动力学, 升高反应温度, 则反应时间缩短, 使 PF 中固体含量增加; 降低反应温度, 则反应物苯酚和甲醛的消耗速率和 PF 生成速率均降低。反应时间越短, PF 中残余的苯酚和甲醛含量越高。固定初始 F/P = 1.5, 在不同的反应温度和反应时间下所合成的 PF 性能见表 1。典型的 PF 发泡配方实例如表 2 所示。

从表 1 可以看出, 在较高温度下对反应时间必

表 1 不同反应温度和反应时间下合成的可发泡性 PF 性能

反应温度 / ℃	反应时间 / min	游离甲醛 含量 / %	固体含量 / %	可发泡性
80	300	1.23	91.84	好
98	70	1.94	90.78	好
98	80	1.86	96.02	粘度太大 而不能发泡
60 / 98	40 / 40	1.44	92.37	很好

表 2 典型的 PF 发泡配方实例

原 料	用量 / 份
PF	100
发泡剂	8 ~18
表面活性剂	2 ~10
固化剂	2 ~10

须适当控制, 反应时间对 PF 的可发泡性有较大的影响。这是因为温度高时主要发生缩合反应且反应速度很快, 延长反应时间会使 PF 缩合过度。从表 1 可知, 若在 98℃ 反应延长 10 min, 则树脂中固体含量快速增大, 粘度迅速上升, 导致 PF 很难或不能发泡; 反之, 如果反应时间不足, 会使 PF 聚合度不够, 粘度太小, 发泡时产生塌泡或穿孔现象。值得注意的是, 根据苯酚和甲醛的反应原理^[19] 将整个 PF 的合成反应分为加成和缩合两个部分, 分别控制反应温度与反应时间是合成可发泡性 PF 非常可取的方案, 这样不仅容易控制整个反应在比较温和的条件下完成, 而且可以得到性能优良的可发泡性 PF。从表 1 还可看到, 将加成和缩合的反应温度分别控制在 60℃ 和 98℃ 各反应 40 min 即可得到发泡性能很好的 PF。这是因为甲醛与苯酚在较低温度下主要发生加成反应, 当温度低于 60℃ 时几乎没有缩合反应发生, 加成反应约是缩聚反应的 5 倍^[2]。因为加成、缩合反应都会放出大量的热, 如果反应温度很高, 这两个反应同时释放的热量更多, 使反应控制难度大。如果将整个反应分成两步控制, 即在低温 (60℃) 主要发生加成反应, 经反应一段时间待反应基本完成后再升高温度至 98℃ 主要发生缩合反应, 这样两步反应的热量不会聚集在一起, 反应条件容易控制, 并且能制得性能优良的可发泡性 PF。

2.3 NaOH 用量和 pH 值对可发泡性 PF 性能的影响

合成热固性 PF 常用的碱性催化剂有 NaOH、Ba(OH)₂、NH₄OH 及一些碱土金属的氧化物等, 因为 NaOH 的催化效果好^[2]、用量少, 所以最终选用 NaOH 作为催化剂。催化剂的用量与 PF 性能的关系如图 3 和图 4 所示。催化剂的用量也是调节反应

产物 pH 值的决定因素, pH 值随催化剂用量的增加而增大。图 3 表明催化剂用量增加时, PF 中残留甲醛含量减少。这是因为催化剂用量越大, 越有利于酚形成酚盐离子, 从而有利于甲醛的加成反应, 促使体系中形成酚甲基基速度的加快, 且一旦形成酚甲基基后即与甲醛发生缩合反应, 则体系总体反应速度加快, 反应程度加深, 使甲醛反应更充分, 残留量越小。从图 3 还可以看到, 催化剂用量与甲醛残留量并不呈线性关系, 这说明催化剂用量有一个临界值, 这也是需要继续研究的问题之一。图 4 表明随着 NaOH 用量的增加, PF 泡沫塑料的密度有增大趋势。这是因为随催化剂用量的增加, PF 平均分子量也会相应增大, 表现为其粘度增加, 导致泡沫塑料的密度随着催化剂用量的增加而略有增大, 虽然在某一小范围内并不绝对如此, 但是总的趋势如此。

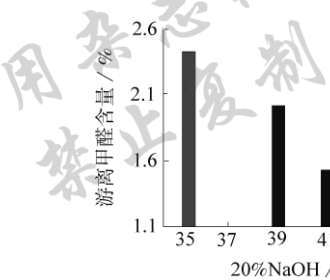


图 3 NaOH 用量与 PF 中游离甲醛含量的关系曲线

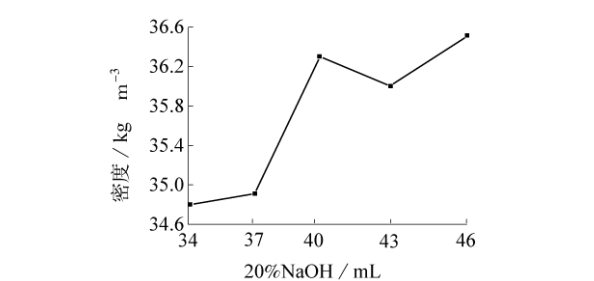


图 4 NaOH 用量与泡沫塑料密度的关系曲线

2.4 PF 泡沫塑料的吸水率

吸水率是泡沫塑料的一种物理性能, 对 PF 泡沫塑料来说, 吸水主要是靠其泡沫塑料中小孔的吸附作用来吸水, 所以吸水率可以反映泡沫塑料的泡孔开闭程度, 不同用途的 PF 泡沫塑料的吸水率有很大的区别, 吸水率的测试和表示方法也不全相同。本研究的目的是制得泡沫体细腻的闭孔泡沫保温材料, 所以要求泡沫塑料的闭孔率高、吸水率低。图 5 为不同密度的 PF 泡沫塑料的吸水率。从图 5 可以看出明显的趋势是, PF 泡沫塑料的吸水率随着其密度的增大而减小。这说明泡沫塑料的密度越大, 泡沫塑料的泡孔越小, 闭孔程度越高。同样从图 5

只能看出这种趋势, 并不能找到密度与吸水率的定量关系。由此可得出结论为: 有利于泡沫塑料密度增大的因素很可能都会有利于其吸水率的减小。

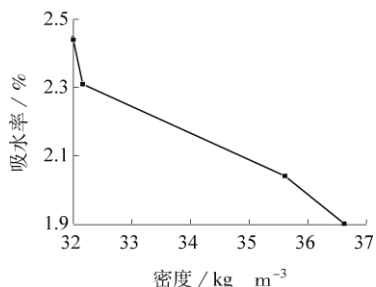


图 5 PF 泡沫塑料的密度与吸水率的关系曲线

3 结论

(1) 初始 F/P 与 PF 可发泡活性紧密相关, 初始 F/P < 1.2 时得到的 PF 发泡活性太小, 表现为起泡慢、固化慢, 泡沫塑料密度太大, 不适合于低温发泡; 初始 F/P > 2.6 时得到的 PF 中残留甲醛含量偏高、发泡活性太大, 发泡操作不易控制, 泡沫塑料非常不均匀。当初始 F/P 为 1.5 ~ 2.2 时可得到性能优良的可发泡性 PF。

(2) 反应温度和反应时间应协调控制, 反应温度太低, 则反应时间太长, 不适合实际生产; 反应温度太高, 则反应剧烈放热, 反应控制困难。将整个反应分成两步, 则能容易控制反应且可制得发泡性能优良的 PF。

(3) 要制得性能优良的可发泡性 PF, 催化剂 NaOH 的用量应适当。

参考文献

- [1] Miles D C. Polymer technology[M]. New York: Chemical Publishing Co Inc, 1979.
- [2] 黄发荣, 焦扬声. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] 殷荣忠, 山永年, 毛乾聪. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [4] 吴瞬英, 徐敬一. 泡沫塑料成型[M]. 北京: 化学工业出版社,

1998.

- [5] 林尚安. 高分子化学[M]. 北京: 科学出版社, 1982.
- [6] 孙维钧, 刘威. 用于低温发泡的酚醛树脂的生产方法和所制成的树脂: CN1282746[P]. 2001-02-07.
- [7] Aierbe G A, Echeverria J M. Kinetics of phenolic resol resin formation by HPLC: 2. Barium hydroxide[J]. Polymer, 1998, 39: 3 467 - 3 472.
- [8] Aierbe G A, Echeverria J M. Kinetics of phenolic resol resin formation by HPLC: III [J]. Polymer, 1999, 40: 5 873 - 5 878.
- [9] Aierbe G A, Echeverria J M. Influence of the amount of catalyst and initial pH on the phenolic resol resin formation[J]. Polymer, 2000, 41: 3 311 - 3 315.
- [10] Aierbe G A, Echeverria J M. Influence of the initial formaldehyde to phenol molar ratio(F/P) on the formation of a phenolic reol resin catalyzed with amine[J]. Polymer, 2000, 41: 6 797 - 6 802.
- [11] Aierbe G A, Echeverria J M. Influence of the temperature on the formation of a phenolic reol resin catalyzed with amine[J]. Polymer, 2002, 43: 2 239 - 2 243.
- [12] Riccardi C C, Aierbe G A. Modelling of phenolic resin polymerisation[J]. Polymer, 2002, 43: 1 631 - 1 639.
- [13] Grenier-Loustalot M F, Grenier-Loustalot. Phenolic resins: 2. Influence of catalyst type on reaction mechanisms and kinetics[J]. Polymer, 1996, 37: 1 363 - 1 369.
- [14] 钟东南, 石晓, 乔冬平. 常温下可发泡性酚醛树脂的合成研究[J]. 热固性树脂, 2003, 18(6): 14 - 16.
- [15] 肖翠微, 程钰. 可发泡性酚醛树脂的合成研究[J]. 热固性树脂, 2003, 18(5): 1 - 5.
- [16] GB/T 6343 - 1995 泡沫塑料和橡胶表观密度的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1991.
- [17] GB/T 1034 - 1998 硬质泡沫塑料压缩实验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1991.
- [18] Manfredi L B, Odela Osa. Structure-roperities relationship for resols with different formaldehyde phenol molar ratio[J]. Polymer, 1999, 40: 3 867 - 3 875.
- [19] Grenier-Loustalot M F, Raffin G. Phenolic resins part 6: Identifications of volatile organic molecules during thermal treatment of neat resols and resol filled with glass fibers [J]. Polymer, 2000, 41: 7 123 - 7 132.

STUDY ON THE SYNTHESIS OF FOAMABLE PHENOLIC RESIN

Sun Zhongxin, Wang Lei, Li Dongfeng

(College of Biology Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

ABSTRACT The synthetic conditions of the foamable phenolic resin were investigated through studying the physics-chemistry and foamable qualities of the resin and the qualities of the foam. The results showed that excellent foamable phenolic resin could be synthesised when the initial formaldehyde to phenol molar ratio (F/P) was 1.5 - 2.2; the mole amount of NaOH, which is used as catalyst for this reaction, was 0.04 - 0.06 mol per molar phenol; the whole synthesis reaction was divided into two steps, the first step, which was mainly the addition of aldehyde onto phenol, should be controlled at 60 - 70℃ for 35 - 40 min; the second step, which was almost the condensation reaction, should be controlled at 90 - 100℃ for 35 - 40 min similarly.

KEYWORDS phenolic resin, synthesis, foam