

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.11.017

木质素基酚醛树脂泡沫塑料的结构与性能研究^{*}

吴强林^{1,2}, 方红霞¹, 丁运生², 刘东银¹, 郑雨¹, 晏秀男¹

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

摘要: 研究了木质素基可发性酚醛树脂(LPF)及LPF泡沫塑料的结构与性能。结果表明,采用酚化木质素制备的LPF具有比酚醛树脂(PF)更低的游离甲醛(质量分数为0.35%)和更低的游离苯酚(质量分数为0.59%);傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析证明了木质素的酚化及参与树脂固化反应;体视显微镜观测结果表明,LPF泡沫塑料具有比PF泡沫塑料更高的闭孔结构;热重分析及氧指数分析结果表明,LPF泡沫塑料具有更好的热稳定性和阻燃性能;压缩强度、导热系数和吸水率测定结果表明,LPF泡沫塑料具有更好的力学性能、保温性能和防水性能。相比于传统的PF泡沫塑料,采用热化学酚化技术制备的LPF泡沫塑料,具有更加优良的力学、保温、防火、防水性能,且更加安全、环保、经济。

关键词: 木质素; 酚醛树脂; 泡沫塑料; 结构; 性能

中图分类号: TQ323.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)11-0069-05

Structure and Properties of Lignin Based Phenolic Foam

Wu Qianglin^{1,2}, Fang Hongxia¹, Ding Yunsheng², Liu Dongyin¹, Zheng Yu¹, Yan Xiunan¹

(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 structure and performances of lignin based phenolic resin (LPF) and LPF foam were studied. Results showed that LPF had lower free formaldehyde content of 0.35%, and lower free phenol content of 0.59% compared with the traditional type of phenolic resin (PF). Phenolic of lignin and resinic reactions of LPF foam were conformed by FTIR analyses. Stereoscopic microscope observation results showed that LPF foam had more closed-cell foam with fine cell structures than that of PF foam. The results of TGA and oxygen index determination showed that LPF foam had better thermostability and flame retardance. The results of determination of compressive strength, thermal conductivity and water absorption also indicated that LPF foam had improved mechanical property, thermal insulation property and waterproof performance as well. Compared with the traditional PF foam, LPF foam prepared by thermo-chemical phenolic reactions had better mechanical property, thermal insulation property, waterproof and fireproof performances. It was also more economical, environmentally friendly and safer.

Keywords: lignin; phenolic resin; foam; structure; property

与目前我国市场上占主导地位的有机泡沫保温材料(聚苯乙烯泡沫塑料、聚氨酯泡沫塑料和聚乙烯泡沫塑料)相比,新兴的酚醛树脂(PF)泡沫塑料最突出的特点是难燃、自熄、耐火、抗高温形变,且燃烧时低烟、无滴落、无毒,还保留了传统泡沫塑料保温材料的质轻、易加工、施工方便等特点^[1-2],已广泛应用于中央空调管道保温、建筑外墙保温、工业保温等领域^[3]。PF泡沫塑料是由PF发泡制得,PF主要以苯酚、甲醛为主要原料合成,随着石油资源的巨大消耗和短缺,造成PF的原料成本不断增加。另外,传统的PF泡沫塑料还具有较高的游离甲醛和游离苯酚含量^[4-5]、质脆(易碎、掉粉)等缺陷,使得其推广与应用存在一定的难度。

在自然界中,木质素的储量仅次于纤维素,而且每年都以500亿t的速度再生。木质素分子中含有酚羟基和醛基等反应基团^[6-7],可以在一定条件下与苯酚、甲醛、尿素、异氰酸酯等多种原料发生反应制备木质素基酚醛、脲醛和聚氨酯等树脂。同时由于木质素具有一定的甲醛吸附性,可降低树脂中游离甲醛的含量^[7-8]。另外,木质素分子链中有大量苯环结构,含碳量高达50%以上,用其改性的PF具有

^{*} 安徽省高校重点项目(KJ2012A261)、安徽省自然科学基金项目(1208085MB33)

联系人: 方红霞,女,博士,教授,主要从事有机高分子材料的结构与性能、天然高分子基复合材料研究

收稿日期: 2012-08-18

较好的力学性能、耐热性能和难燃性能,因此,近年来,利用木质素改性制备高性能环保型 PF 的研究成为人们的研究热点^[7-10]。

笔者前期在 PF 传统配方工艺^[4-5,11-12]的基础上,依据已获得的高性能环保型木质素基 PF 胶粘剂的成熟配方工艺^[7,13-14],研制出可发性木质素基 PF (LPF) 及 LPF 泡沫塑料,并获得高性能 LPF 泡沫塑料的配方和制备工艺^[15]。在以上工作的基础上,笔者现对获得的 LPF 泡沫塑料的结构与性能进行深入研究,以期揭示其高性能应用的机理,并为 LPF 泡沫塑料的应用和推广提供技术参数。

1 实验部分

1.1 主要原料

木质素磺酸盐:北京嘉禾木科技有限公司;

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;

氢氧化钠、对甲苯磺酸、吐温-80、正戊烷:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器、设备

数字式旋转黏度计:NDJ-99型,上海昌吉地质仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet380型,美国 Thermo Scientific 仪器有限公司;

连续变倍体视显微镜:COVS-45型,北京瑞科中仪科技有限公司;

热重分析(TGA)仪:TGA4000型,美国 PerkinElmer 仪器有限公司;

人造板万能力学试验机:MWD-10B型,济南新试金试验机有限责任公司;

数显氧指数测定仪:M606B型,青岛山纺仪器有限公司;

平板法导热仪:DZDR-P型,南京大展机电研究所。

1.3 LPF 的合成及 LPF 泡沫塑料的制备

LPF 的制备:采用本课题组已成熟的热化学酚化技术^[7,13-14]制备木质素基酚化液(木质素磺酸盐为苯酚用量的 50%),以此木质素酚化液代替苯酚,采用本课题组已获得的配方工艺^[4,15]制备可发性 LPF。同时采用传统配方工艺制备 PF 作为对比样^[1,4,9]。

采用已获得的配方和工艺^[15]制备 LPF 泡沫塑料,同时采用传统配方工艺^[4,9]制备 PF 泡沫塑料作为对比样。

1.4 性能测试

LPF 的固体含量、游离苯酚含量以及游离甲醛含量按 GB/T 14074-2006 测试。

黏度的测定:选用 2 号转子,转速为 12 r/min。

固化时间的测定:在 500 mL 大烧杯中先加入 100 g 合成的 LPF 或 PF,再加入 50 g 分析纯浓硫酸(质量分数为 98.3%),然后迅速搅拌并用温度计测定温度,以温度升至 135℃所需的时间为固化时间^[4]。

FTIR 分析:用 KBr 压片法测定,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 32 次。

表面形貌测试:采用连续变倍体视显微镜观察表面形貌。

热重分析:升温速率为 20℃/min,测试温度范围为 50~800℃,气体分别为高纯氮气、高纯氧气和空气,气体流量为 50 mL/min。

表观密度按 GB/T 6343-2009 测试。

压缩强度按 GB/T 8813-2008 测试。

氧指数按 GB/T 2406.2-2009 测试。

导热系数按 GB/T 10294-2008 测试。

吸水率按 GB/T 8810-2005 测试。

2 结果与讨论

2.1 可发性 LPF 的合成与技术性能

目前主要采用直接添加的方法制备 LPF^[1,9-10],由于使用该方法获得的树脂存在黏度高、储存期短、反应活性低、固化速率慢等问题,很难获得发泡性能、力学性能和保温性能均良好的泡沫塑料^[10,15]。高质量的 PF 泡沫塑料对所用树脂的固含量、黏度以及固化时间要求很高,一般认为^[4]:固含量过低,则含水量较高,所制泡沫塑料的导热系数将大幅度增加,从而降低保温效果;固含量过高,则难以混合均匀且发泡时起泡困难。黏度过小,则发泡时泡孔变大,气体易逸出,甚至穿孔、塌泡;黏度过大,则发泡时起泡困难,所得泡沫塑料密度较大且不均匀。固化时间是指 PF 发泡时交联反应的活性,一般以发泡时的固化时间表示反应活性,固化时间越长,则反应活性越低,过低的反应活性不仅增加能耗,而且还将大幅度降低 PF 泡沫塑料的整体性能;固化时间越短,则反应活性越高,但过高的反应活性不利于反应的控制,且难以制备均匀且较低密度的 PF 泡沫塑料。依据以上结论,笔者采用本课题组研发的木质素酚化技术^[7,13-14]获得的高活性木质素酚化液代替苯酚制备高性能可发性 LPF,以传统 PF 作参

比,结果如表1所示。

由表1可以看出,与传统型PF相比,LPF的固含量、黏度及固化时间等3项指标与之相当,都符合制备高性能PF泡沫塑料的控制范围。另外,由于木质素磺酸钠具有一定的甲醛吸附性^[7-8],因此LPF具有很低的游离甲醛含量(仅为传统型PF的42.7%);由于使用木质素代替1/3的苯酚制备PF,而苯酚的反应活性高于木质素^[7,15],在树脂化过程中,苯酚反应得较为完全,因此LPF的游离苯酚含量也相对较低(仅为传统型PF的50.4%);同时,由于使用价格低廉的造纸黑液提取物木质素磺酸盐代替33%的价格高昂的石油化工产品苯酚,也节约了约30%的原料成本,同时减少了石油资源的消耗和造纸黑液对环境的污染。因此,相对于传统型PF而言,LPF更加安全、环保、经济。

表1 LPF及传统PF的技术性能

材料	固含量 / %	黏度 / MPa·s	固化时间 / s	游离苯酚含量 / %	游离甲醛含量 / %	原料成本 / 元·t ⁻¹
LPF	79.80	2360	47	0.59	0.35	5549
传统PF	80.33	2280	44	1.17	0.82	7323

注:游离苯酚含量、游离甲醛含量及原料成本,均以80.00%固含量的PF计算。

2.2 LPF泡沫塑料的FTIR分析

图1为LPF泡沫塑料的FTIR谱图。由图1可知,与传统的PF泡沫塑料相比,LPF泡沫塑料的谱图特征基本反映出PF的特点。另外,在LPF泡沫塑料的谱图中还出现了木质素在1733 cm⁻¹处的非共轭羰基峰^[6]的特征吸收峰,表明酚化后的木质素参与了树脂化反应;另外,木质素的特征吸收峰如1326,1246 cm⁻¹处的紫丁香基C—O键的伸缩振动峰^[6],1042 cm⁻¹处仲醇的C—O键的弯曲振动特征峰^[6],在树脂化后消失了,表明木质素在热酚化过程中C—O发生了热解等反应^[1,6,13]。

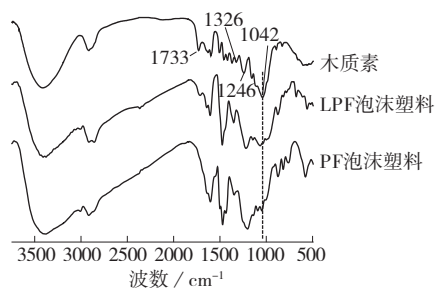
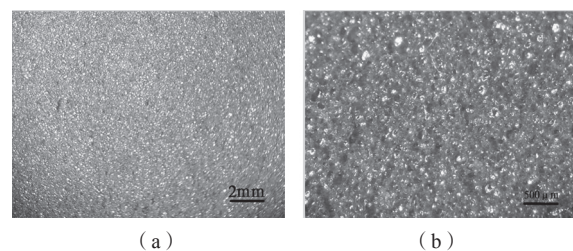


图1 木质素、LPF泡沫塑料和PF泡沫塑料的FTIR谱图

2.3 LPF泡沫塑料的形貌分析

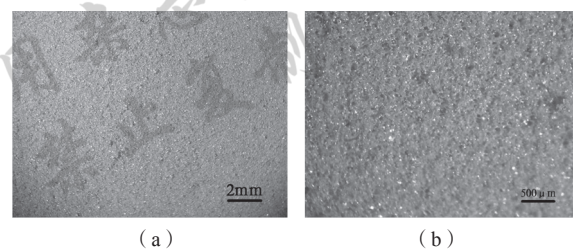
图2、图3分别为LPF泡沫塑料和PF泡沫塑料在体视显微镜下于不同倍率观察到的表面形貌照片。从图2可以看出,LPF泡沫塑料和PF泡沫塑

料的泡孔都较为均匀、致密,且两种泡沫塑料的孔径相当,LPF泡沫塑料为浅棕色,PF泡沫塑料为淡黄色;比较图2、图3,可以明显地看到LPF泡沫塑料的闭孔率比PF泡沫塑料高(见图中亮点处),而闭孔率的高低,直接影响泡沫塑料的保温性能(导热系数)和吸水性能(吸水率)^[4]。一般而言,泡沫塑料的闭孔率越高,其导热系数和吸水率越低。



a—低倍率; b—高倍率

图2 LPF泡沫塑料的表面形态



a—低倍率; b—高倍率

图3 PF泡沫塑料的表面形态

2.4 LPF泡沫塑料的热性能

图4为LPF泡沫塑料和PF泡沫塑料在N₂、空气和O₂氛围中的TGA曲线。

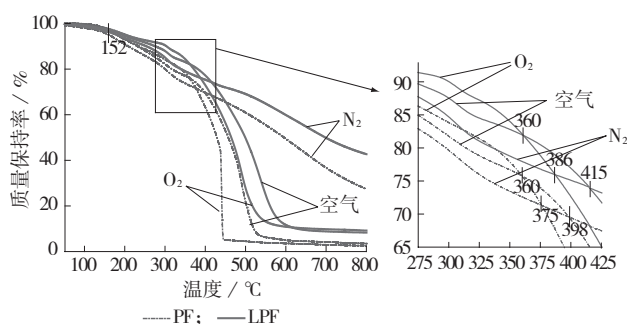


图4 LPF泡沫塑料与PF泡沫塑料在N₂、空气及O₂中的TGA曲线

由图4可以看出,在N₂、空气和O₂氛围中,温度区间为50~152℃时,LPF泡沫塑料和PF泡沫塑料的质量保持率都很高(>95%),但温度高于152℃时,同等温度和同样气氛下,LPF泡沫塑料的热失重速度明显低于PF泡沫塑料。在温度区间为50~360℃时,LPF泡沫塑料和PF泡沫塑料在O₂氛围中的热失重速度最慢,空气氛围中稍快,N₂氛围中失重最快。从图4中小图可以看出,当温度高

于 375℃ 时, PF 泡沫塑料在 O_2 氛围中的热失重加剧,在 3 种气氛中的失重最快,当温度高于 386℃ 时, LPF 泡沫塑料在 O_2 氛围中的失重加剧,在 3 种气氛中失重最快;当温度高于 398℃ 时, PF 泡沫塑料在空气氛围中也加剧分解,当温度高于 415℃ 时, LPF 泡沫塑料在空气氛围中也加剧分解;而在 N_2 氛围中, LPF 泡沫塑料和 PF 泡沫塑料始终维持一个比较平缓的失重趋势。笔者认为, LPF 泡沫塑料和 PF 泡沫塑料在空气和 O_2 氛围中,在热分解的开始阶段同时还发生部分产物的氧化反应,从而使得产物增重,并且气体氛围的氧浓度越高,氧化速率则越快,同时因为增重速率低于分解速率,致使总体质量仍然呈现较慢的失重趋势,空气氛围失重较快, O_2 氛围失重最快;随着温度的上升,氧浓度越高,则产物越易氧化分解,从而呈现 O_2 氛围中的产物先分解完全,紧接着是空气氛围的分解完全,而在 N_2 氛围中,因为无氧存在,又由于产物本身的高含碳量,从而使得 N_2 氛围的产物呈现出比较平缓的热分解曲线。

以上 LPF 泡沫塑料和 PF 泡沫塑料在 N_2 、空气和 O_2 中热失重规律也被图 5、图 6 所示的 LPF 泡沫塑料与 PF 泡沫塑料的差分热重分析结果所证实。

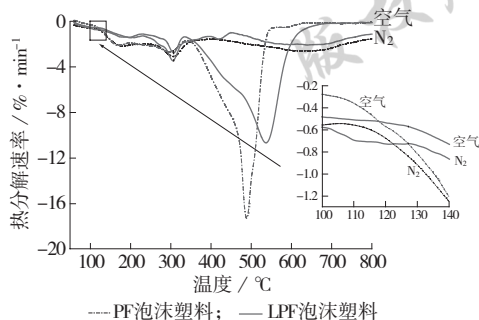


图 5 LPF 泡沫塑料与 PF 泡沫塑料在 N_2 和空气中的差分热重曲线

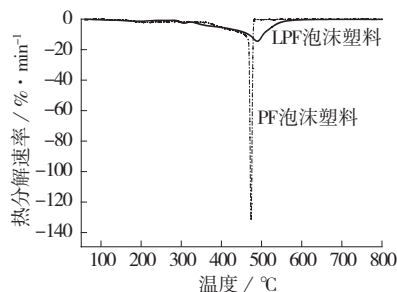


图 6 LPF 泡沫塑料与 PF 泡沫塑料在 O_2 中的差分热重曲线

由图 5 可知,当温度高于 127℃ 时,在空气和 N_2 氛围中, LPF 泡沫塑料的热分解速率比 PF 泡沫塑料明显降低;在高温时, LPF 泡沫塑料的热分解速率的峰值温度比 PF 泡沫塑料滞后,如在空气

氛围中, LPF 泡沫塑料的热分解速率的峰值温度为 536℃,此时的最大分解速率为 $-10.7\%/min$,而 PF 泡沫塑料的热分解速率的峰值温度为 488℃,此时的最大热分解速率为 $-17.3\%/min$;由图 5、图 6 可知, LPF 泡沫塑料的热分解速率的峰值温度为 489℃,此时的最大热分解速率为 $-14.5\%/min$,而 PF 泡沫塑料的热分解速率的峰值温度为 472℃,此时的最大热分解速率为 $-132.8\%/min$;而在 N_2 氛围中, LPF 泡沫塑料和 PF 泡沫塑料的热分解速率最大也不超过 $-3.5\%/min$ 。

以上结果表明, LPF 泡沫塑料具有比 PF 泡沫塑料更好的热稳定性和阻燃性能。

2.5 LPF 泡沫塑料的应用性能

表 2 列出 LPF 泡沫塑料的主要应用性能。由表 2 可以看出,与 PF 泡沫塑料相比, LPF 泡沫塑料具有更高的压缩强度和氧指数以及更低的导热系数和吸水率。笔者认为,木质素磺酸盐的高含碳量及无机盐化^[6]是 LPF 泡沫塑料氧指数(阻燃性能)略高的原因;而木质素磺酸盐所含无定型柔性成分^[6]的引入,是 LPF 泡沫塑料的压缩强度(力学性能)得以大幅度提高的原因;而 LPF 泡沫塑料相对较低的导热系数和吸水率,主要是由于它具有相对较高的闭孔率,表明 LPF 泡沫塑料具有更好的保温性能和防水性能。

表 2 LPF 泡沫塑料与 PF 泡沫塑料的性能

泡沫材料	密度 / $kg \cdot m^{-3}$	压缩强度 / MPa	氧指数 / %	导热系数 / $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	吸水率 / %
LPF	45.2	0.11	43.1	0.032	2.2
PF	44.8	0.07	41.5	0.037	2.9

3 结论

采用热酚化技术获得的 LPF 具有较低的游离甲醛含量和游离苯酚含量,且更环保、经济。测试结果表明,相比于传统的 PF 泡沫塑料,研制的 LPF 泡沫塑料具有更好的热稳定性,更高的氧指数、闭孔率和压缩强度,较低的导热系数和吸水率,即 LPF 泡沫塑料具有更好的阻燃保温性能、力学性能和防水性能。

参考文献

- [1] Hu Lihong, Zhou Yonghong, Zhang Meng, et al. Characterization and properties of a lignosulfonate-based phenolic foam [J]. BioResources, 2012, 7 (1): 554-564.
- [2] 王志才,白培康. 酚醛泡沫及其复合材料的研究与应用进展[J]. 工程塑料应用, 2011, 39 (5): 106-109.
- [3] 胡立红,周永红,刘瑞杰,等. 生物质酚醛泡沫塑料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 40 (1): 44-46.

- [4] 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.
- [5] Dos-Santos C G, Costa M A, De Morais W A, et al. Phenolic foams from wood tar resols [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115 (2): 923-927.
- [6] 罗学刚.高纯木质素提取与热塑改性[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [7] 方红霞,吴强林,习小威,等.高性能环保型木质素基酚醛胶粘剂的制备[J].复旦学报,2009,48(3):295-299.
- [8] 胡立红,周永红,张猛,等.木质素磺醛改性甲阶酚醛树脂的合成[J].热固性树脂,2010,25(3):23-26.
- [9] 程贤甦.酶解木质素或它的衍生物改性酚醛发泡材料及其制备方法:中国,200810035854.8[P].2008-09-24.
- [10] 卜文娟,阮复昌.木质素改性酚醛树脂的研究进展[J].粘接,2011(2):76-78.
- [11] 计明,曾晓燕,田国华.酚醛树脂泡沫的发泡及其应用研究[J].交通部上海船舶运输科学研究所学报,1997,20(1):40-46.
- [12] 孙中心,王磊,李东风.可发性酚醛树脂合成研究[J].工程塑料应用,2007,35(11):23-26.
- [13] 方红霞,吴强林,张雷.液化木质素磺酸钙基环保酚醛胶黏剂的合成[J].林产化学与工业,2009,29(4):92-96.
- [14] 方红霞,张雷,吴强林.一种基于木质素酚化液的酚醛胶黏剂的制备方法及其应用:中国,200810035854.8[P].2011-12-14.
- [15] 方红霞,吴强林,李长江,等.一种基于酚化木质素改性可发性酚醛树脂、泡沫塑料及其制备方法:中国,201210058822.6[P].2012-03-08.

进口废塑料新规出台,再生行业影响深远

“中国政府限制从欧盟进口废塑料的规定将会使英国政府的回收指标不能落实。”英国包装和薄膜协会首席执行官巴里·特纳表示,“英国政府计划到2017年再生指标达到57%。”

巴里·特纳说,中国相关政府部门正在讨论的措施将会对未清洗的消费废品和未清洗废纸中的废塑料的进口产生限制。如果这一规定落实下来,将会给英国的废弃物处理部门带来巨大负担。考虑到目前的基础设施,废弃物根本无法处理。“作为回收行业,我们致力于废弃物回收。但这需要十年的时间才能达到45%的再生指标,而政府希望我们在一半的时间内就能实现57%的再生率。”巴里·特纳说。

我国废塑料进口高速增长

我国作为进口废物大国,进口废塑料的加工利用企业数量最多,全国近1600家,超过全部进口废物加工利用企业的一半,全部企业有3000多家。进口数量居第二,占年进口固体废物总量的25%左右,每年800万t左右。2011年有1579家进口废塑料企业,占全部进口废物利用企业54.21%。

我国是世界第二大塑料制品生产国。随着国内经济的迅速发展,对塑料制品的需求与日俱增,塑料工业已经发展成为门类齐全、产业链条完整的重要轻工行业,近几年的增长速度一直保持在10%以上。良好的发展势头带来旺盛的原料需求,然而国内塑料原料的生产能力尚不能满足生产消费的需要。废塑料在经过处理后,仍能保持相当好的加工性能和物化指标,可以作为塑料加工原料再次使用。因此,在国内塑料需求量高速增长而供应相对不足的情况下,废塑料作为替代品的作用日益加强。塑料需求的增加带动了近期废塑料进口的增加。

同时,油价高企使废塑料价格优势凸显。今年以来,国际局势动荡导致原油价格持续高位运行,作为石油提炼下游产品的塑料原料的价格大幅上涨。与此同时,进口废塑料的价格却相对较为稳定。以废塑料为原料生产再生塑料,比使用石油的成本要低得多,致使废塑料的进口量不断增加。

废塑料行业问题丛生

废塑料回收存在着相当大的环保安全问题。由于目前国内塑料再生行业准入门槛相对较低,废塑料回收及再生利用企业普遍多为中小型个体企业,存在技术水平低、回收渠道散乱、环保措施不完善等问题。有些企业在经济利益驱动下忽视环保,以廉价设备和廉价劳动力对废塑料作简单的初级处理,产生大量的废水废渣。虽然回收了资源,却又污染了环境。由于我国回收体系不完善,在国内很难找到大量稳定的废塑料供应,企业不得不从国外进口。然而,我国进口废物原料各种类之间的质量水平差别较大。2010年检出的261批环保项目不合格的进口废物原料中,涉及废塑料137批,占52.5%,超过其他所有品种的总和。因此要警惕不合格塑料的进口,以最大限度地降低对国内相关行业的冲击,同时有效保障国内环境安全。中国废塑料协会王旺秘书长指出,目前中国废塑料行业面临着六大问题:进口废塑料污染环境遭受普遍性质疑;废塑料进口许可证倒卖;进口废塑料转手倒卖;企业面临进口动荡与生存难题;行业违法成本很低、守法成本很高;“高进入门槛、大规模投资、大环保投入、高技术含量、技工贸一体”的产业模式尚未形成。

《废塑料加工利用污染防治管理规定》出台

为加强废塑料加工利用的污染防治,保护人民群众身体健康,保障环境安全,促进循环经济健康发展,环境保护部、发展改革委、商务部不久前联合制定《废塑料加工利用污染防治管理规定》,自2012年10月1日起执行。

《规定》要求,进口废塑料加工利用企业应当符合《固体废物进口管理办法》以及环境保护部关于进口可用作原料的固体废物和废塑料环境保护管理相关规定:禁止进口未经清洗的使用过的废塑料。禁止将进口的废塑料全部或者部分转让给进口许可证载明的利用企业以外的单位或者个人,包括将进口废塑料委托给其他企业代为清洗。进口废塑料分拣或加工利用过程产生的残余废塑料应当进行无害化利用或者处置;禁止将上述残余废塑料未经清洗处理直接出售。进口废纸加工利用企业应当对进口废纸中的废塑料进行无害化利用或者处置;禁止将进口废纸中的废塑料,未经清洗处理直接出售。(慧聪塑料网)