

# 生物油酚醛泡沫制备工艺研究

李 本, 伊江平, 王宇飞, 常建民\*

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

**摘要:**利用生物油中富含酚类物质的特性,将其与苯酚、多聚甲醛反应合成可发性生物油酚醛树脂,通过调整发泡工艺制备出综合性能优异的生物油酚醛泡沫。结果最佳发泡配方为:以树脂质量分数计,催化剂选用复配比例为 $m(\text{对甲苯磺酸})/m(\text{磷酸})=2:1$ 的催化剂体系,质量分数为10%~15%;发泡剂选用石油醚,用量为5%~10%;表面活性剂选用吐温-80,质量分数为5%,发泡温度控制在75℃。得到的生物油酚醛泡沫各项性能良好。

**关键词:**生物油;酚醛树脂;发泡工艺

**中图分类号:**TQ433.4+3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2014)01-0079-04

## Preparation technology of bio-oil phenolic foam

LI Ben, YI Jiang-ping, WANG Yu-fei, CHANG Jian-min\*

(College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Bio-oil, which has relatively affluent phenolic compounds, can be partly used as substitution of phenol to prepared bio-oil phenolic foam based on the expandable bio-oil phenolic resins synthesized by bio-oil, phenol and formaldehyde. The optimal synthesis process of bio-oil phenolic foam is explored. The results show that the optimal formulation of bio-oil phenolic foams at present is as follows: 10%~15% of the amount of curing agent (phosphoric acid mixed with *p*-toluenesulfonic acid in the ratio of 2:1), about 5%~10% of the amount of foaming agent (petroleum ether), 5% of the dosage of surfactant (Tween 80), 75℃ of the foaming temperature. The obtained foam shows excellent properties.

**Key words:** bio-oil; phenolformaldehyde resin; foaming process

酚醛泡沫是以酚醛树脂为主要原料,加入催化剂、发泡剂等助剂之后发泡形成的泡沫塑料,是一种性能优异的新型保温隔热材料,被称为“保温之王”<sup>[1]</sup>。传统的酚醛泡沫通过苯酚和甲醛反应制得,随着石油资源的日益枯竭,石化酚醛泡沫材料成本呈上升趋势。利用生物质材料制备酚醛泡沫,不仅可以减少对石油资源的依赖,降低成本,还可以改善酚醛泡沫的性能<sup>[2]</sup>,在未来发展中有着广阔的前景。

生物油是木质生物质原料或木质产品废料经过催化热裂解得到的液体产物,廉价、易得,酚羟基含量较高,具有较强的反应活性,可以替代部分苯酚与甲醛发生反应制备酚醛树脂<sup>[3-4]</sup>,进一步制备酚醛泡沫材料,实现林木生物物质的高效利用。

笔者围绕生物油酚醛泡沫材料制备过程中的发泡助剂、发泡温度进行研究,探究可发性生物油酚醛树脂(BP)的最佳发泡工艺,开发出综合性能优良的可发性生物油酚醛泡沫(BPF)。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验原料

可发性生物油酚醛树脂,实验室自制;盐酸,分

析纯,北京化工厂生产;磷酸、硫酸,分析纯,北京化工厂生产;对甲苯磺酸,分析纯,广东光华科技股份有限公司生产;苯磺酸,化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产,质量分数为75%;吐温-80,化学纯,天津市福晨化学试剂厂生产;正戊烷,分析纯,天津市津科精细化工研究所生产;正己烷、二氯甲烷,分析纯,北京化工厂生产;石油醚:分析纯,沸程30~60℃,天津市大茂化学试剂厂生产。

### 1.2 试验仪器与设备

电热恒温水浴锅:HSY2-SP型,北京市永光明医疗仪器厂生产;电热鼓风干燥箱:101-2A型,天津市泰斯特仪器有限公司生产;电子分析天平:BS124S型,Sartorius科学仪器有限公司生产;万能材料测试机:NISTRON1185型,英国Insrton公司生产;氧指数仪:JF-3型,江苏江阴仪器分析厂生产;导热系数测试仪:BYF-2型,杭州大华仪器制造有限公司生产。

### 1.3 可发性生物油酚醛树脂合成及泡沫体的制备

可发性生物油酚醛树脂合成工艺见参考文献[5]。取实验室自制的可发性生物油酚醛树脂,依次加入表面活性剂、发泡剂、催化剂,快速搅拌均匀

收稿日期:2013-08-25

基金项目:国家高技术研究发展计划(“863”计划)项目(2012AA101808)

作者简介:李本(1989-),女,硕士生,主要从事生物质热转化研究工作,liben0629@126.com;常建民(1955-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为林木生物质热转化,通讯联系人,ejianmin@bjfu.edu.cn。

后注入模具中,将模具放入干燥箱中,发泡剂在酸催化剂和热力作用下气化,在混合物中形成微孔,经过一定时间树脂固化交联形成泡沫体,待完全固化后脱模。

### 1.3.1 催化剂种类与用量的确定

以 10 g 树脂为基准,发泡剂质量分数为 10%,表面活性剂质量分数为 5%,环境温度为 75℃,分别考察硫酸、盐酸、磷酸、苯磺酸及对甲苯磺酸等催化剂对发泡的影响。对优选出的催化剂,考察质量分数分别为 5%、10%、15% 和 20% 时的树脂固化性能和泡沫性能。

### 1.3.2 发泡剂种类与用量的确定

以 10 g 树脂为基准,催化剂质量分数为 15%,表面活性剂质量分数为 5%,环境温度为 75℃,分别考察正戊烷、正己烷、石油醚及二氯甲烷等发泡剂对发泡的影响。对优选出的发泡剂,考察质量分数分别为 5%、10%、15% 和 20% 时的泡沫性能。

### 1.3.3 表面活性剂用量的确定

以 10 g 树脂为基准,催化剂质量分数为 15%,发泡剂质量分数为 10%,环境温度为 75℃,选用 Tween-80 为表面活性剂,考察 Tween-80 质量分数分别为 0%、5%、10%、15% 和 20% 时的泡沫性能。

### 1.3.4 发泡温度的确定

以 10 g 树脂为基准,催化剂质量分数为 15%,发泡剂质量分数为 10%,表面活性剂质量分数为 5% 的条件下,考察环境温度分别为 45、65、75、90℃ 和 120℃ 时的泡沫性能。

### 1.3.5 验证试验

通过对发泡助剂的遴选以及发泡条件考察,确定生物油酚醛泡沫的最佳制备工艺,进行 3 次重复试验。

## 1.4 泡沫体性能测试

表观密度参照 GB/T 63643—2009 进行测试;抗压强度参照 GB/T 8813—2008 进行测试;氧指数参照 GB/T 2406—2008 进行测定;热导率参照 GB/T 3399—1982 进行测定;掉渣率参照 GB/T 12812—1991 进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂种类与用量的确定

催化剂种类对可发性生物油酚醛树脂固化速度的影响如表 1 所示。

由表 1 可以看出,硫酸、盐酸等强酸做催化剂时,固化速度过快;磷酸等弱酸做催化剂时固化速度

过慢,都不利于与发泡剂的发泡速度协调匹配。选择  $m(\text{对甲苯磺酸}):m(\text{磷酸})=2:1$  的催化剂体系进行发泡固化速度比较理想。同时,使用这种催化剂,树脂内部温度变化比较平稳,对发泡有利。

表 1 催化剂种类对固化速度的影响

序号	催化剂种类	固化时间	树脂内部最高温度
1	硫酸	瞬间	85
2	对甲苯磺酸	40 s	84
3	盐酸	58 s	81
4	对甲苯磺酸/磷酸(2/1)	18 min	80
5	磷酸	43 min	76
6	苯磺酸	4 h 仍未固化	71

催化剂质量分数对树脂固化时间及泡沫性能的影响如图 1、图 2 所示。

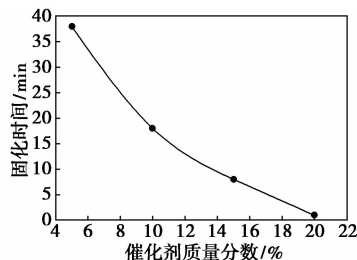
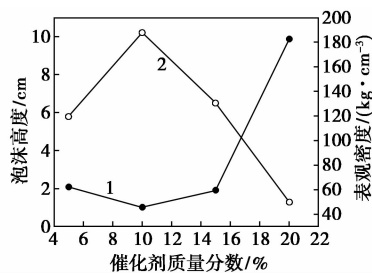


图 1 催化剂质量分数对树脂固化时间的影响



1—表观密度;2—泡沫高度

图 2 催化剂质量分数对泡沫性能的影响

由图 1、图 2 可知,随着催化剂质量分数的增加,固化时间缩短。当催化剂质量分数为 5% 时,泡沫上升到一定的高度又下降,说明催化剂用量过少,形成塌泡;当催化剂质量分数为 20% 时,基本未发泡,这是由于体系反应太快,发泡剂汽化速度跟不上固化速度,导致发泡剂实际发泡效率低,所以催化剂的质量分数选择 10% ~ 15%。

### 2.2 发泡剂种类与用量的确定

发泡剂种类对发泡情况及泡沫体性能的影响如表 2 所示。

表2 发泡剂种类对发泡情况的影响

发泡剂	起泡时间/min	泡沫颜色	表观密度/(kg·m <sup>-3</sup> )
正戊烷	4	棕黄色	55.9
正己烷	5	米白色	46.1
石油醚	6	茶色	44.5
二氯甲烷	4	红褐色	66.0

采用正戊烷及二氯甲烷作发泡剂得到的泡沫体颜色较深,泡孔粗大,断面粗糙;采用正己烷和石油醚作发泡剂,在发泡过程中,体积膨胀速度较快,得到的泡沫体泡孔均匀细腻,密度适中,效果比较理想。由于使用具有一定沸程的发泡剂有利于均匀发泡<sup>[6]</sup>,所以选择石油醚。

发泡剂用量对发泡情况及泡沫体性能的影响如图3所示,从左到右石油醚的质量分数依次是5%、10%、15%、20%。

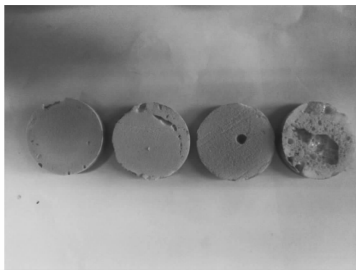
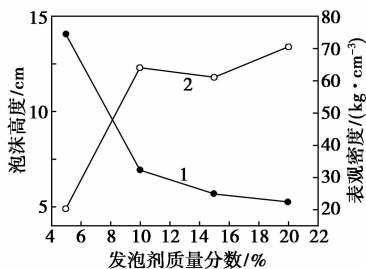


图3 发泡剂质量分数对泡沫体表面质量的影响

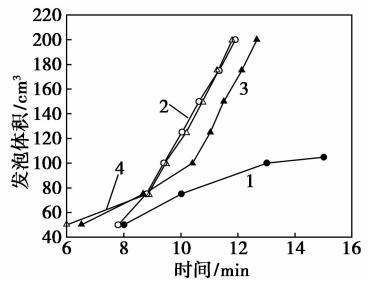
当发泡剂的质量分数为5%~10%时,泡孔细密均匀,断面平整;当发泡剂质量分数为15%时,泡孔较为粗大;当发泡剂质量分数为20%时,泡孔大小不一,并且中间出现塌泡。

发泡剂质量分数对泡沫体性能的影响如图4所示,随着发泡剂质量分数的增加,所得泡沫体的高度增加,表观密度逐渐下降。不同发泡剂质量分数对发泡速率的影响如图5所示。综合考虑起泡时间、发泡速率、与固化时间相匹配等因素,发泡剂质量分数应取5%~10%。



1—表观密度;2—泡沫高度

图4 发泡剂质量分数对泡沫体性能影响



1—发泡剂用量5%;2—发泡剂用量10%;  
3—发泡剂用量15%;4—发泡剂用量20%

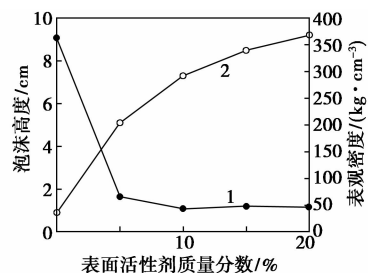
图5 发泡剂质量分数对发泡速率的影响

### 2.3 表面活性剂用量的确定

表面活性剂质量分数对泡沫表面质量的影响如图6所示,上排从左到右吐温-80的质量分数依次是0、5%、10%,下排从左到右表面活性剂的加入量依次是15%、20%。当表面活性剂质量分数为0时,酚醛树脂几乎没有发泡;当表面活性剂的质量分数为5%~15%时,泡孔比较均匀,表面比较细腻;当表面活性剂的质量分数为20%时,所得泡沫体泡孔比较粗大,断面比较粗糙。由图7可知,随着表面活性剂质量分数的增加,泡沫体的高度显著增加,表观密度下降。表面活性剂质量分数在5%~15%范围时,泡沫体的抗压强度几乎不变,从生产成本考虑,选择质量分数为5%。



图6 表面活性剂质量分数对泡沫体表面质量的影响



1—表观密度;2—泡沫高度

图7 表面活性剂质量分数对泡沫体性能影响

### 2.4 发泡温度的确定

不同发泡温度下泡沫体表观质量如图8所示。

从左到右发泡温度分别为 45、65、75、90、120℃。由图 8 可知,发泡温度过低,发泡不完全;温度过高,泡孔粗大,发泡温度在 75~90℃ 范围内所得的泡沫体泡孔比较均匀,断面比较细腻,效果比较理想。

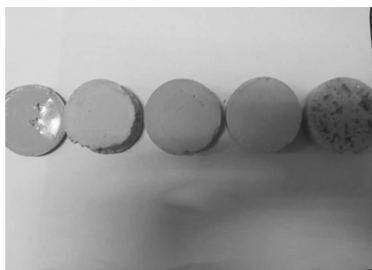
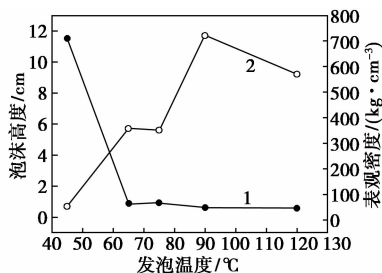


图 8 发泡温度对泡沫体表面质量的影响

泡沫高度及表观密度随发泡温度的变化情况如图 9 所示。由图 9 可知,发泡温度的升高,有利于酚醛树脂的发泡,所得泡沫的高度增加,密度降低,但是温度过高会造成穿孔现象。测试所得泡沫的抗压强度,在 75℃ 条件下制得的泡沫强度最高,所以选择 75℃ 作为发泡温度。



1—表观密度;2—泡沫高度

图 9 发泡温度对泡沫体性能的影响

## 2.5 验证实验

通过综合平衡法微调,催化剂选用对甲苯磺酸/磷酸复配体系,发泡剂选用石油醚,表面活性剂选用 Tween-80。其最佳制备工艺条件为:催化剂添加质量为树脂质量的 10%~15%,发泡剂添加质量为树脂质量的 5%~10%,表面活性剂添加质量为树脂质量的 4%~6%,发泡温度为 74~76℃。在上述工艺条件范围内进行 3 次重复性试验,实验工艺参数及实验结果见表 3、表 4。

表 3 重复性试验工艺参数

编号	发泡剂 质量分数/%	催化剂 质量分数/%	表面活性剂 质量分数/%	温度/ ℃
1	5	12	5	75
2	8	10	4	76
3	10	15	6	74

通过测定此条件下制备的 BPF 泡沫的主要性能,抗压强度达到硬质泡沫材料中的有限承重类板

表 4 重复试验结果

编号	表观密度/ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	抗压强度/ MPa	氧指数/ %	热导率/ [ $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ ]	掉渣率/ %
1	53.5	0.18	45	0.028	4.2
2	44.2	0.12	43	0.029	3.4
3	49.1	0.16	45	0.032	3.7

材(Ⅱ类)的级别,符合 GB/T 20974 中不小于 0.1 MPa 的要求;在未添加任何阻燃剂的条件下,氧指数达到 43%~45%,阻燃性能达到 B1 级,属于难燃材料;导热系数低,只有 0.028~0.035  $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ ,保温性能优异;常规 PF 泡沫掉渣率一般为 6.8%~12.5%<sup>[7]</sup>,而 BPF 泡沫的掉渣率只有 3.4%~4.2%,说明 BPF 泡沫的脆性较 PF 泡沫降低并且韧性有所增强,这是由于生物油的加入,使传统 PF 树脂的空间网状结构中嵌入了一些柔性基团,改善了 PF 树脂的刚性分子结构,在一定程度上提高其柔韧性,从宏观上表现为泡沫制品的脆性降低。

## 3 结论

可发性生物油酚醛树脂的最佳发泡配方为:以树脂的质量计,催化剂选用复配比例为  $m$ (对甲苯磺酸): $m$ (磷酸)=2:1 的催化剂体系,质量分数控制在 10%~15%;发泡剂选用石油醚,质量分数控制在 5%~10%;选用吐温-80 作为表面活性剂,质量分数为 5%;发泡温度控制在 75℃。按优化配方制备的生物油酚醛泡沫,泡孔均匀致密,泡孔形状规整,抗压强度达到 GB/T 20974 中有限承重类板材(Ⅱ类)级别,热稳定性较好,保温性能优异,掉渣率低,具有良好的发展前景。

## 参考文献

- [1] 郑超,李长彬,吕占美,等.酚醛泡沫的发展现状及应用[J].广州化工,2011,39(7):16-18.
- [2] 胡立红,周永红,刘瑞杰.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.
- [3] 许守强.生物油-苯酚-甲醛三元共缩聚树脂合成与性能研究[D].北京:北京林业大学,2011.
- [4] Lee S H, Teramoto Y, Shiraiishi N, et al. Resol-type phenolic resin from liquefied phenolated wood and its application to phenolic foam [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(3):468-472.
- [5] 伊江平,李本,王宇飞,等.可发性生物油-酚醛树脂制备工艺研究[J].热固性树脂,2013,28(4):29-33.
- [6] Shutov F A. Processing and application of phenolic foams [J]. Cellular Polymers, 1984, 3(2):94-95.
- [7] 耿紫紧.酚醛树脂发泡性研究[D].郑州:郑州大学,2010. ■