

·研究简报·

原位聚合法制备酚醛树脂空心微球的工艺研究及性能表征*

刘喜宗¹ 李贺军^{1**} 马托梅² 王 斌¹ 李克智¹

(西北工业大学¹ 碳/碳复合材料工程技术研究中心² 应用化学系 西安 710072)

摘 要 以原硅酸乙酯为核、聚丙烯酸为表面活性剂,甲阶酚醛树脂为壳,采用原位聚合法,利用甲阶酚醛树脂与聚丙烯酸之间的分子间作用力,制备了“核-壳”型酚醛树脂微球.除去原硅酸乙酯,得到了酚醛树脂中空闭孔微球.利用热失重(TG)、扫描电镜(SEM)以及红外吸收光谱(FTR)对制备的酚醛树脂中空闭孔微球进行表征,并研究了反应体系的 pH 对制备工艺以及对酚醛树脂微球性能的影响.实验结果表明,当反应体系的 pH 在 1 附近时,利用原位聚合法合成的酚醛树脂中空微球具有较好的闭孔结构,红外吸收光谱表明所制备的酚醛树脂微球在实验条件下并未完全固化,热失重结果表明微球具有好的耐热性.

关键词 原位聚合,酚醛树脂,中空微球,pH,保温区间

酚醛树脂闭孔微球^[1,2]具有质轻、中空的特点.常用作泡沫塑料材料的轻质添加剂,在航天、航空等领域可减轻航天、航空器的重量;另外一个用途是作为碳泡沫增强相的前驱体.酚醛微球与适当的树脂基体粘接,然后在惰性气氛如 N₂、Ar 保护下高温碳化,可以制备性能优异的碳泡沫^[3,4].所得到的碳泡沫耐腐蚀性能好,导热系数低,常作为航天器表面的隔热层,用来抵御航天器在返回地面时与大气层剧烈摩擦产生的巨大热量,保护航天器内部构件的正常工作.

酚醛微球最常用的制备方法是喷雾干燥法^[5-7],但是喷雾干燥法一个最大的缺点是由于树脂在固化前的黏度很大,极易黏附到管道内壁上,引起堵塞,严重时可能会引发事故.李凯等^[2]在油浴中滴加甲阶酚醛树脂及其它组分,加热使发泡剂发泡形成中空结构,同时树脂进行固化反应,制备了结构较好的中空酚醛微球. Bruneton^[4]等报道了另外一种制备酚醛微球的方法,将酚醛树脂加热至流动状态,向其中加入可挥发性物质,随着物质的挥发,产生了气泡.通过控制加热速率,制得了粒径在几微米到几百微米的微球.

本文提出了一种制备中空酚醛树脂微球工艺.其原理是根据原位聚合法,以原硅酸乙酯为核,聚丙烯酸为表面活性剂,甲阶酚醛树脂为壳,利用甲阶酚醛树脂与聚丙烯酸的分子间作用力

(分子间氢键、范德华力)^[8,9],合成了一种“核-壳”型中空酚醛树脂微球.通过控制实验条件,制得了热稳定性良好且具有较高闭孔率的中空酚醛微球.

1 实验试剂

苯酚,分析纯,天津市登峰化学化学试剂厂; 37% 甲醛溶液,分析纯,湖北大学化工厂;原硅酸乙酯,分析纯,天津市巴斯夫化学试剂有限公司;聚丙烯酸,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;NaOH,分析纯,重庆北碚精细化工厂;盐酸溶液 6 mol/L,市售.

2 甲阶酚醛树脂的合成

按 $n(\text{甲醛}):n(\text{苯酚})=1.2\sim 1.6$ 的比例将甲醛和苯酚加入到三口烧瓶中,同时加入 NaOH,调节并保持反应体系的 pH 为 9,于 90℃ 水浴加热反应 3 h,得到热固性线型酚醛树脂.

将 120 mL 水,30 mL 原硅酸乙酯,60 mL 聚丙烯酸依次加入 500 mL 三口烧瓶中,以 1000 r/min 搅拌速率搅拌 15 min,形成稳定的“水包油”型(用 O/W 表示)乳化分散体系;缓慢加入甲阶酚醛树脂,加入 HCl 调节反应体系的 pH;将反应体系水浴加热至一定温度时,保温 3 h;继续升温至 94℃,恒温 3 h,得橙黄色微小颗粒,即酚醛树脂微球.将产物在烘箱中加热至 170℃,除去原硅酸乙酯,得到酚醛树脂中空微球.

* 2008-11-06 收稿,2009-02-16 修稿,国家自然科学基金(基金号 90716024)和西北工业大学研究生创新基金(基金号 08012)资助项目;

** 通讯联系人,E-mail: lihejun@nwpu.edu.cn

3 表征方法

用德国 NETZSCH STA409 型热重分析仪测定酚醛微球热失重曲线。 N_2 流量为 50 mL/min, 升温速度为 10 K/min, 升温至 800℃.

傅立叶红外吸收光谱 (FTIR) 测定使用日本 Shimadzu FTIR 8000 Series, 测定产物的结构. 用德国 ZEISS UPRA55 型场发射扫描电镜观察酚醛微球的形貌.

4 结果

原位聚合是一种常用的合成“核-壳”聚合物的方法^[10,11]. 阴离子型表面活性剂聚丙烯酸^[12,13] 乳化原硅酸乙酯, 形成稳定的 O/W 体系. 聚丙烯酸包覆在原硅酸乙酯表面, 乳滴的外层部分为 $-COO-$ 部分为 $-COOH$. 由于热固性甲阶酚醛

树脂预聚体是一种端基带负电荷的线型高分子胶体^[14], 因而甲阶酚醛树脂无法直接吸附到乳滴表面. 但是, 甲阶酚醛树脂与聚丙烯酸之间具有分子间吸引力^[14] (分子间氢键、范德华力). 加入 HCl, 抑制聚丙烯酸的水解, 降低其负离子浓度, 使吸引力大于静电斥力, 甲阶酚醛树脂吸附到乳滴表面形成包覆层. 甲阶酚醛树脂在 O/W 体系表面不断发生聚合, 随着反应的进行, 产物聚合到一定聚合度时从水溶液中析出. 同时, 甲阶酚醛树脂在加热的条件下固化, 形成坚硬的壳体, 其内部的核为原硅酸乙酯. 将析出的酚醛微球过滤、加热使原硅酸乙酯挥发, 制得了酚醛空心微球. 图 1 为制备中空闭孔酚醛树脂微球的工艺过程.

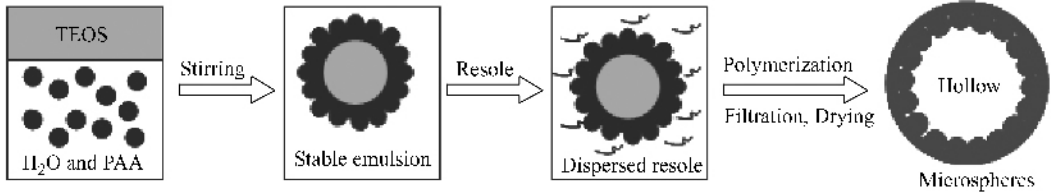
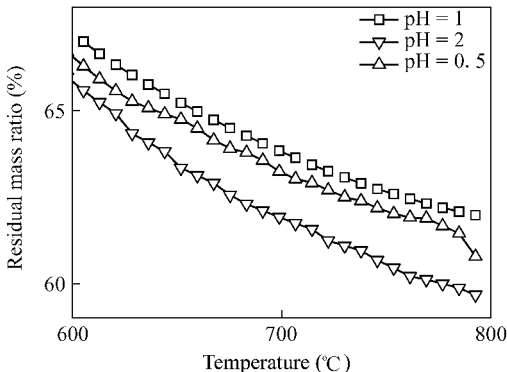


Fig. 1 Schematic drawing the *in situ* polymerization of hollow phenolic microspheres

4.1 反应体系 pH 对成球性的影响 图 2 是反应体系初始 pH 与酚醛微球热稳定性 (800℃) 之间的关系. 从图 2 中可以看出, 当初始反应体系的 pH 为 1 时, 所制得的酚醛树脂闭孔微球在 800℃ 时具有最高的质量剩余率, 即最好的热稳定性. 当 pH 在 1 附近时, 甲阶酚醛树脂与乳滴之间既具有大的吸引力, 且此时溶液为强酸性, 有利于在加热时固化形成更加紧密的结构, 因而具有高的质量剩余率. 当反应体系 pH 过高时, 甲阶酚醛树脂无法吸附到乳滴上, 而反应体系的 pH 过低时, 不利于形成稳定的 O/W 型体系^[12], 也不能形成高性能

酚醛树脂微球. 因此, 为了制备固化完全、具有高的热稳定性的酚醛微球, 反应体系的 pH 应该在 1 附近.

图 3 是反应体系的 pH 与反应温度之间的关系曲线. 从图中可以看出, 随着温度的升高, 反应体系的 pH 降低, 当温度升高到 60℃ 左右时, pH 达到最低; 继续升温时, 体系的 pH 升高. 出现这种现象的原因是起始反应时, 随着温度的升高, 聚丙烯酸电离, 体系的 pH 降低, 当温度升高到 60℃ 附近时, H^+ 促进酚醛树脂之间发生固化反应, 同时由于酚醛树脂发生固化反应, 阻止了聚丙烯酸



2 Residual mass ratio of phenolic microspheres with different pH

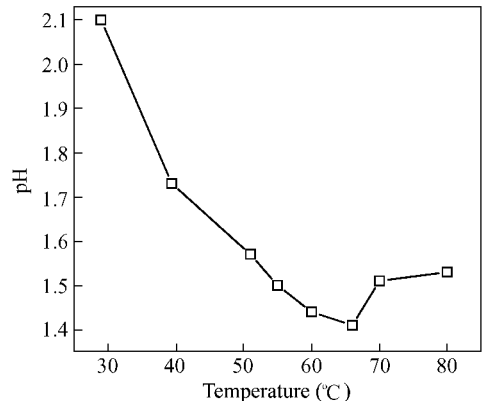


Fig. 3 pH curve of various reaction temperature

与水接触,二者均使体系的 pH 升高.但是此时酚醛微球并未完全包覆乳滴,所制备的微球容易形成开孔结构,为使甲阶酚醛充分包覆乳滴,形成闭孔酚醛微球,需要在固化前保温一段时间.实验发现,保温温度为 60℃,保温时间为 3 h 时能够形成均匀的闭孔酚醛树脂微球.

4.2 酚醛微球结构及表征 图 4 为酚醛树脂微球的 SEM 照片.从图 4(a)中可以看出,所制备的酚醛微球的粒径在 600 μm 左右(表 1),且具有

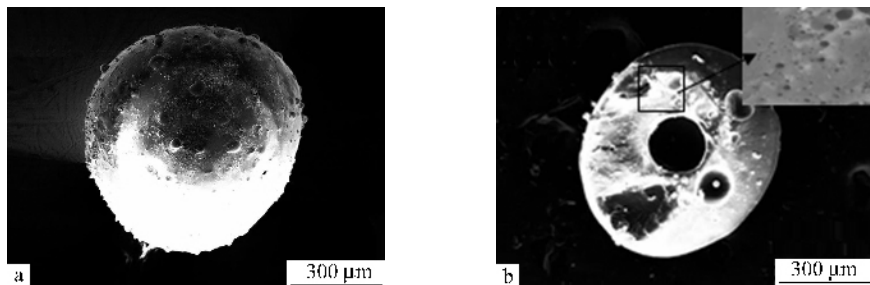


Fig. 4 SEM micrographs of microspheres

a) Close-up image ; b) Cross section

Table 1 The properties of the microspheres

Particle size(μm)	T_g (°C)	Mass residual(%)
600 ^a	420	62

^a The value presented is an average of 5 specimens, and five positions for each specimen, standard deviation is 0.117.

图 5 为酚醛微球的红外光谱图,从红外吸收光谱中可以看出,产物中有游离酚的存在;2920 cm^{-1} 处有较强亚甲基伸缩振动峰,1437 cm^{-1} 处有碳氧键伸缩振动峰,760 cm^{-1} 和 820 cm^{-1} 处分别

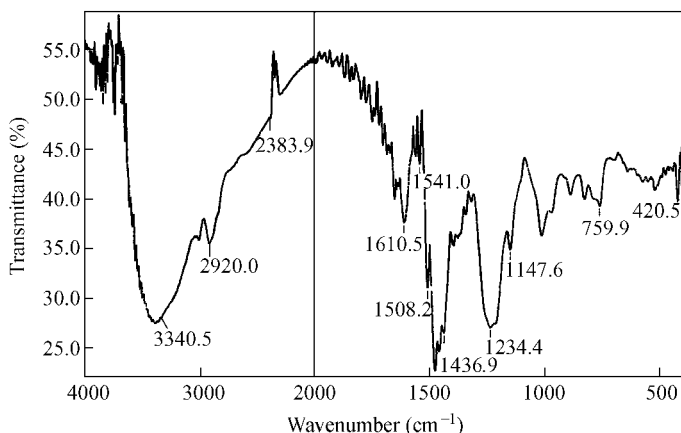


Fig. 5 FTIR absorption bands of phenolic microspheres

4.3 中空酚醛微球热稳定性分析 图 6 是除去原硅酸乙酯后酚醛树脂微球的热失重曲线.从图中可以看出,在 200℃、400℃及 500℃附近均有

很好的闭孔结构.制备的酚醛微球,具有比较粗糙的表面,这种结构有利于提高酚醛树脂微球与树脂基体的粘接强度.从图 4(b)可以看出,制备的微球具有良好的中空结构.观察微球截面的放大照片(图 4b 箭头所示),发现存在大小不一的微孔.初步研究表明这是由正硅酸乙酯和未迁移出去的水在加热挥发时共同作用的结果.这种微孔在降低微球的密度的同时也能够降低微球的密度以及热导率,有利于提高微球的性能.

有苯环取代的邻位和对位特征峰,表明反应过程中发生固化反应,形成了三维网状结构,在 1010 cm^{-1} 处为苯羟基伸缩振动峰,苯羟基伸缩振动峰强度高,表明酚醛树脂微球中含有大量羟甲基特征峰,这表明所制备的酚醛微球在制备过程中由于温度较低,并没有完全固化.在酚醛微球使用过程中,由于含有大量的羟甲基,与基体树脂之间具有好的粘接能力.

明显的失重,在 700℃之后曲线逐步趋于平缓,与典型的热固性酚醛树脂的热失重曲线相符.表 1 列出了微球的热分解温度(质量失重 10% 对应的

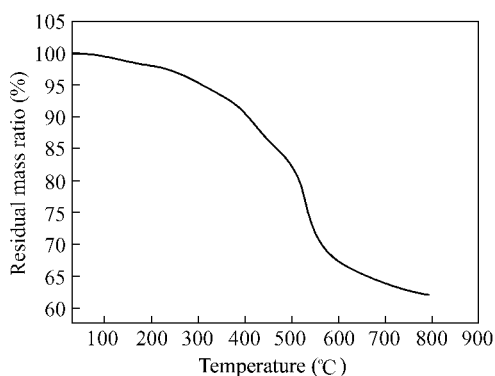


Fig. 6 TG plot of phenolic resin closed-cell microspheres

可以看出,温度在 420°C 时,微球失重 10%,而其最终质量保存率在 62% 左右.与文献^[16]相比,本方法得到的酚醛微球的质量保存率高于普通酚醛树脂的质量保存率,说明采用本方法制得的酚醛微球具有良好的热稳定性.

5 结论

利用原位聚合法,在酸性条件下合成了以原硅酸乙酯为核、聚丙烯酸为表面活性剂,甲阶酚醛树脂为壳的“核-壳”型酚醛中空微球.当反应体系的 pH 在 1 左右,保温时间为 3 h 时,制备的酚醛树脂微球具有较好的闭孔中空结构、优异的热稳定性.

温度^[15], T_d) 以及最终质量保存率.从 TG 曲线中

REFERENCES

- David S. US patent 6617364.2003-09-09
- Li Kai(李凯), Du Zhongji(杜中杰), Zhang Chen(张晨), Li Hangquar(励杭泉). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料与工程) 2006 22(4) 36 ~ 39
- Gallego C N, Klett W J. Carbon 2003 (41) 1461 ~ 1466
- Bruneton E, Tallaron C, Gras-Naulin N, Coscolluela A. Carbon 2002 (40) 1919 ~ 1927
- Ulibarri M A, Pavlovic I, Barriga C. Applied Clay Science 2001 (18) 17 ~ 27
- Vaccari A. Catalysis Today 1998 (41) 53 ~ 71
- Nakayama H, Wada N, Tshako M. International J of Pharmaceutics 2004 (2) 469 ~ 478
- Samuel Mt, Catherine M, Frédéric S, Olivier R. Macromolecules 2007 (40) 2070 ~ 2078
- Liang C D, Dai S. J Am Chem Soc 2006 (16) 5316 ~ 5317
- Zhang Youwei(张幼维), Jiang Ming(江明), Zhao Jiongxiu(赵炯心), Wang Jiaye(汪佳烨). Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 2007 (2) 136 ~ 143
- Wang J, Liu C S, Chi P. Int J Biol Macromol 2008 (42) 450 ~ 454
- Li KZ, Shi ZH, Li HJ, Tian Z, Wang C. Sci Technol Adv Mater 2008 (9) 1 ~ 5
- Cui Zhenggang(崔正刚), Yin Fushan(殷福珊). Micro-Emulsification Technology and Application(微乳化技术及应用). BeiJing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 1999. 19 ~ 22
- Wayne W L, Galen D S. Chem Mater 2002 (14) 1665 ~ 1670
- Wang D C, Chang G W, Chen Y. Polym Degrad Stabil 2008 (1) 125 ~ 133
- Huang Farong(黄发荣), Jiao Yangsheng(焦杨声). Phenolic Resin and Application(酚醛树脂及应用). BeiJing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社) 2004. 8 ~ 10

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HOLLOW PHENOLIC MICROSPHERES VIA “ *in situ* ” POLYMERIZATION

LIU Xizong¹, LI Hejun¹, MA Tuomei², WANG Bin¹, LI Kezhi¹

(¹ C/C Composites Technology Research Center, ² Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract A new method was developed for preparation of phenolic hollow microspheres *via in situ* polymerization. Tetraethyl orthosilicate being the core and poly(acrylic acid) being the anionic surfactant were placed into flask, the mixture was stirred, and its pH value was adjusted to be acidic, then a stable oil-in-water emulsion was formed. Tetraethyl orthosilicate was emulsified uniformly in the aqueous solution and dispersed into a large quantity of droplets with very small size covered by anionic surfactant of poly(acrylic acid). The pre-prepared resoles, being the shell, were dribbled into the flask slowly. The mixture was stirred at 60°C and hold for 3 h, and at 90°C hold for 2 h, respectively. A large number of yellow microspheres were formed. The “core-shell” phenolic microspheres were then filtered and dried. Hollow phenolic microspheres were produced after the yellow solids dried at 170°C for 4 h to eliminate tetraethyl orthosilicate from the microspheres in an oven. The hollow phenolic microspheres were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TG). FTIR indicates that a significant number of the hydroxymethyl groups remain in the microspheres, which provide adherence force with the matrix resin during application. TG analysis demonstrates that the resultant hollow phenolic microspheres have good thermal stability. SEM results show that the average of diameter of the microspheres is about 600 μm. The hollow microspheres have good close cell and smaller pores formed in the wall when water vaporized. It is also observed that the morphology of microspheres is very tough, which can provide good bonding between microspheres and resin matrix.

Keywords *in situ* Polymerization, Phenolic, Hollow microspheres, pH