

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102532799 B

(45) 授权公告日 2013.07.31

(21) 申请号 201110454015.1

(22) 申请日 2011.12.30

(73) 专利权人 华东理工大学华昌聚合物有限公司

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路 130 号
352 信箱

专利权人 华东理工大学

(72) 发明人 张衍 刘育建 周平 王井岗

(74) 专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司
31001

代理人 俞宗耀

(51) Int. Cl.

C08L 61/08 (2006.01)

C08G 8/24 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1958635 A, 2007.05.09, 说明书第 1-3
页.

CN 101020736 A, 2007.08.22, 说明书第 1-2
页.

CN 101531769 A, 2009.09.16, 说明书第 1-3
页.

审查员 林荫

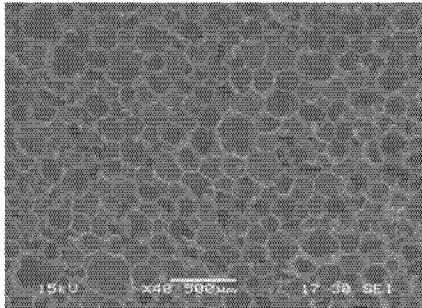
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种耐温高强可发性酚醛树脂及其泡沫的制
备方法

(57) 摘要

本发明属于有机高分子化合物及其制备技术
领域,要解决的技术问题是酚醛泡沫材料脆性大、
开孔率高、易掉渣、游离酚含量高、耐热温度不高
等问题,具体地说一种耐温高强可发性酚醛树脂
及其泡沫的制备方法,采用苯酚、芳基酚、烷基酚
和甲醛在碱性催化剂作用下进行缩聚反应,真空
脱水制得耐温高强可发性改性酚醛树脂;然后将
改性酚醛树脂、表面活性剂、发泡剂和固化剂混
合、高速搅拌后注入模具,60~100°C 固化后得到
酚醛泡沫。本发明的有益效果是酚醛树脂分子量
高、游离酚含量低、热分解温度高。制得的酚醛泡
沫孔细腻,闭孔率高,导热系数低,强度高,尺寸
稳定性好,并且使用温度较高,是一种较理想的酚
醛泡沫材料。



1. 一种耐温高强酚醛树脂泡沫的制备方法,其特征在于:耐温高强可发性酚醛树脂是多种酚改性酚醛树脂,是由苯酚、芳基酚、烷基酚与甲醛在碱性催化剂作用下,经缩聚反应制得;耐温高强酚醛树脂泡沫由以下质量配比的原料制成:耐温高强可发性酚醛树脂 100 份,表面活性剂 1~6 份,发泡剂 5~15 份,固化剂 8~25 份;制备步骤为:

步骤 1) 制备多种酚改性酚醛树脂:将苯酚、芳基酚、烷基酚、甲醛溶液混合,加热至体系均相,加入第一次催化剂,逐渐升温至 70~95℃之间,反应 1~3 小时后加入第二次催化剂,在 70~95℃下继续反应 0.5~2 小时,停止加热,用稀酸将体系 pH 值调至 7 后真空脱水,待酚醛树脂凝胶时间达 100~200s/150℃时,停止反应,解除真空,制得多种酚改性酚醛树脂;其中:

按摩尔数配比计,苯酚:芳基酚:烷基酚 = 1: (0.1~0.5): (0.1~0.5);

多种酚摩尔数之和:甲醛摩尔数 = 1: (1.2~2.0);

苯酚质量:催化剂总质量 = 1: (0.005~0.02);

第一次与第二次催化剂质量比为 1: (0.1~0.5);

甲醛溶液为质量百分浓度为 35~39% 的水溶液;

步骤 2) 制备耐温高强酚醛树脂泡沫:以质量份计,将步骤 1) 得到的多种酚改性酚醛树脂 100 份,表面活性剂 1~6 份、发泡剂 5~15 份和固化剂 8~25 份混合,高速搅拌后注入模具,60~100℃ 固化后脱模,得到耐温高强酚醛树脂泡沫。

2. 根据权利要求 1 所述耐温高强酚醛树脂泡沫的制备方法,其特征在于:所述芳基酚为 2- 苯基苯酚或 4- 苯基苯酚。

3. 根据权利要求 1 所述耐温高强酚醛树脂泡沫的制备方法,其特征在于:所述烷基酚为 2- 甲基苯酚,或 3- 甲基苯酚,或 4- 甲基苯酚,或 2- 乙基苯酚,或 3- 乙基苯酚,或 4- 乙基苯酚,或其按任意比例的混合物。

4. 根据权利要求 1 所述耐温高强酚醛树脂泡沫的制备方法,其特征在于:所述催化剂为:氢氧化钠、氢氧化钡、氧化钡、氧化镁中至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述耐温高强酚醛树脂泡沫的制备方法,其特征在于:所述表面活性剂为吐温 -60、吐温 -80、有机硅 DC193 中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 所述耐温高强酚醛树脂泡沫的制备方法,其特征在于:所述发泡剂为正戊烷、异戊烷、正己烷、二氯甲烷中的至少一种。

7. 根据权利要求 1 所述耐温高强酚醛树脂泡沫的制备方法,其特征在于:所述固化剂为盐酸、磷酸、硫酸、对甲苯磺酸、二甲苯磺酸中的至少一种。

一种耐温高强可发性酚醛树脂及其泡沫的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机高分子化合物及其制备领域,更具体地讲是涉及耐温高强可发性酚醛树脂及其泡沫的制备方法。

背景技术

[0002] 酚醛泡沫是一种新型有机高分子保温材料,不仅具有导热系数小、保温性能好,还具有难燃、热稳定性好、尺寸稳定等多项优点,并且容易加工、成本低廉。它克服了传统有机高分子泡沫塑料易燃、多烟有毒、遇热变形等缺点,并仍保留了保温材料质轻、施工方便等特点,因此,酚醛泡沫被称作是继聚苯乙烯泡沫、聚氨酯泡沫之后的第三代新型泡沫保温材料。自上世纪 90 年代以来包括酚醛泡沫在内的酚醛复合材料得到很大发展:先被应用于航空航天、国防军工等领域,然后逐渐转向民用飞机、船舶、车站、油井等防火要求严格的场所;并逐步推向高层建筑、医院、体育设施等。然而,现有酚醛泡沫还存在着脆性大、开孔率高、易掉渣、强度低等关键性技术问题和难点。同时,虽然酚醛泡沫具有较好的保温性能,但其使用温度范围一般为: $-190^{\circ}\text{C} \sim +160^{\circ}\text{C}$ 。如果使用温度超过了 160°C ,则会发生开裂、甚至热降解。造成材料破坏,保温效果明显降低,这些问题都阻碍了酚醛泡沫材料的应用发展。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是提供一种耐温高强可发性酚醛树脂及其泡沫的制备方法。该方法可制备出分子量高、游离酚含量低、热分解温度高的酚醛树脂;由这种树脂制备的酚醛泡沫泡孔细腻,闭孔率高,导热系数小,强度高,尺寸稳定性好,并且同时具有较高的使用温度。

[0004] 本发明采用的技术方案:一种耐温高强可发性酚醛树脂及其泡沫的制备方法,其特征在于:所述耐温高强可发性酚醛树脂是多种酚改性酚醛树脂,是由苯酚、芳基酚、烷基酚与甲醛在碱性催化剂作用下,经缩聚反应制得;所述耐温高强酚醛树脂泡沫由以下质量配比的原料制成:耐温高强可发性酚醛树脂 100 份,表面活性剂 1~6 份,发泡剂 5~15 份,固化剂 8~25 份。

[0005] 所述耐温高强可发性酚醛树脂及其泡沫的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 步骤 1) 制备改性酚醛树脂:将苯酚、芳基酚、烷基酚、甲醛溶液混合,加热至体系均相,加入第一次催化剂,逐渐升温至 $70 \sim 95^{\circ}\text{C}$ 之间,反应 1~3 小时后加入第二次催化剂,在 $70 \sim 95^{\circ}\text{C}$ 下继续反应 0.5~2 小时,停止加热,用稀酸将体系 pH 值调至 7 后真空脱水,待酚醛树脂凝胶时间达 $100 \sim 200\text{s}/150^{\circ}\text{C}$ 时,停止反应,解除真空,制得改性酚醛树脂;其中:

[0007] 按摩尔数配比计,苯酚:芳基酚:烷基酚 = 1: (0.1~0.5): (0.1~0.5);

[0008] 多种酚摩尔数之和:甲醛摩尔数 = 1: (1.2~2.0);

[0009] 苯酚质量:催化剂总质量 = 1: (0.005~0.02);

[0010] 第一次与第二次催化剂质量比为 1: (0.1~0.5);

[0011] 甲醛溶液为质量百分浓度为 35~39% 的水溶液;

[0012] 步骤 2) 制备耐温高强酚醛树脂泡沫:以质量份计,将步骤 1) 得到的改性酚醛树脂 100 份,表面活性剂 1~6 份、发泡剂 5~15 份和固化剂 8~25 份混合,高速搅拌后注入模具,60~100°C 固化后脱模,得到耐温高强酚醛树脂泡沫。

[0013] 所述芳基酚为 2- 苯基苯酚或 4- 苯基苯酚。

[0014] 所述烷基酚为 2- 甲基苯酚,或 3- 甲基苯酚,或 4- 甲基苯酚,或 2- 乙基苯酚, 或 3- 乙基苯酚,或 4- 乙基苯酚,或其按任意比例的混合物。

[0015] 所述催化剂为:氢氧化钠、氢氧化钡、氧化钡、氧化镁中至少一种。

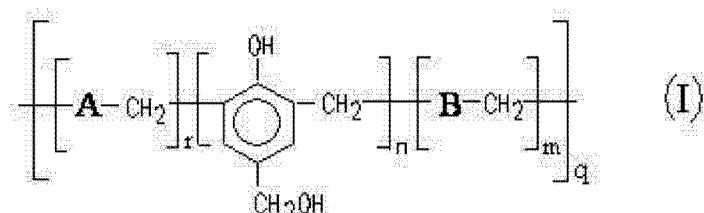
[0016] 所述表面活性剂为吐温 -60、吐温 -80、有机硅 DC193 中的至少一种。

[0017] 所述发泡剂为正戊烷、异戊烷、正己烷、二氯甲烷中的至少一种。

[0018] 所述固化剂为盐酸、磷酸、硫酸、对甲苯磺酸、二甲苯磺酸中的至少一种。

[0019] 本发明耐温高强改性酚醛树脂分子结构式如(I)表示:

[0020]



[0021] 其中:A—代表芳基酚

[0022] B—代表烷基酚

[0023] r, m, n, q —代表不同的聚合度。

[0024] 相对于现有技术,本发明为了获得性能优异的酚醛泡沫,采用了三方面的技术,即:(1)将芳基酚引入酚醛树脂结构,由于芳环键能高,使得树脂和泡沫材料的耐热性能和力学强度提高。(2)通过引入烷基酚,改善酚醛树脂的韧性,解决现有泡沫脆性大、易掉渣的问题。(3)分批加入催化剂,有利于控制酚醛树脂的链结构、分子量和粘度。

[0025] 本发明的有益效果:酚醛树脂分子量高、游离酚含量低、热分解温度高。制得的酚醛泡沫孔细、闭孔率高、导热系数低、强度高、尺寸稳定性好,并且使用温度较高,是一种较理想的酚醛泡沫材料。

附图说明

[0026] 图 1 为两种酚醛泡沫材料的扫描电镜对比图(×40 倍)。

[0027] 图中,A—改性酚醛泡沫孔形貌;B—未改性酚醛泡沫孔形貌。

具体实施方式

[0028] 下面结合实施例和附图说明,对本发明作进一步说明。

[0029] 实施例 1

[0030] 将 100g 融化好的苯酚、210g 甲醛溶液、30g 2- 苯基苯酚、40g 4- 甲基苯酚加入到 500ml 的三口烧瓶中,开启搅拌并加热,待体系均相后,加入 0.8g 第一次氢氧化钠催化剂,逐渐升温至 70 ~ 80°C,反应 1 小时。然后加入第二次催化剂氢氧化钠 0.2g,在 70 ~ 80°C 继续反应 2 小时,停止加热。用稀盐酸将体系 pH 值调至 7 后真空脱水,待反应体系中的水

基本脱除物料透明后,不断取样测凝胶时间,待树脂凝胶时间达 $100 \sim 200\text{s}/150^\circ\text{C}$ 时,停止反应,解除真空,得到耐温高强可发性酚醛树脂 a。

[0031] 将 100g 耐温高强可发性酚醛树脂,4g 吐温 -80, 12g 正戊烷混合均匀,再加入 14g 对甲苯磺酸,室温下剧烈搅拌 2 分钟,将混合物倒入模具,70℃下固化 1 小时,冷却,脱模,得到密度为 56kg/m^3 的酚醛泡沫 A。

[0032] 泡孔结构对泡沫的保温性、吸水性,力学性能都有着重要的影响。采用未改性酚醛树脂 b,同样制备方法得到酚醛泡沫 B。分别对两种酚醛树脂和酚醛泡沫进行性能测试,结果见表 1、2。由表 1、表 2 可以看出本发明制备的多种酚改性酚醛泡沫比未改性酚醛泡沫各方面性能指标均有明显改善。图 1 为两种酚醛泡沫材料的扫描电镜对比图($\times 40$ 倍),图中 A 为改性酚醛泡沫孔形貌; B 为未改性酚醛泡沫孔形貌,图 1A 耐温高强改性酚醛泡沫泡孔均匀,孔结构完整、紧密且之间有薄膜阻隔,绝大部分泡孔为闭孔结构。而未改性酚醛泡沫图 1B 泡孔完整性差,破碎多,闭孔率低。

[0033] 表 1 两种酚醛树脂主要性能对比

[0034]

指标	改性酚醛树脂 a	未改性酚醛树脂 b	测试标准
凝胶时间(s/ $150 \pm 1^\circ\text{C}$)	169	153	HG5 — 1338
游离酚含量(%)	8.4	13.6	HG5 — 1342
分子量(M_n)	810	430	GPC 法
起始热分解温度(℃)	452.3	420.1	热重法

[0035] 表 2 实施例产品酚醛泡沫 A 和未改性酚醛泡沫 B 的主要性能对比

[0036]

指标	酚醛泡沫 A	酚醛泡沫 B	测试标准
拉伸强度 MPa	0.28	0.20	GB9641—88
压缩强度 MPa	0.25	0.15	GB8813—2008
导热系数 W/m • K	0.021	0.033	GB10294—88
氧指数	54.3	41.2	GB2406—1993
尺寸稳定性 % ($70^\circ\text{C}, 48$ 小时)	0.54	1.8	GB8811—2008
最高使用温度℃	200	160	热重法

[0037] 实施例 2

[0038] 将 100g 融化好的苯酚、200g 甲醛溶液、20g 4- 苯基苯酚、30g 4- 甲基苯酚加入到 500ml 的三口烧瓶中,开启搅拌并加热,待体系均相后,加入 0.8g 第一次催化剂氢氧化钠,逐渐升温至 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 之间,反应 1.5 小时。然后加入 0.4g 第二次催化剂氧化钡,然后将体系温度升高至 $90 \sim 95^\circ\text{C}$,并在此温度下继续反应 1 小时,停止加热。用稀盐酸将体系 pH 值调至 7 后真空脱水,待反应体系中的水基本脱除物料透明后,不断取样测凝胶时间,待树脂凝胶时间达 $100 \sim 200\text{s}/150^\circ\text{C}$ 时,停止反应,解除真空,得到耐温高强可发性酚醛树脂。

[0039] 将 100g 耐温高强可发性酚醛树脂,4g 吐温 -80, 10g 二氯甲烷混合均匀,再加入 10g 对甲苯磺酸和 5g 磷酸,室温下剧烈搅拌 2 分钟,将混合物倒入模具,80℃下固化 1 小时,冷却,脱模,得到密度为 72kg/m^3 的酚醛泡沫。

[0040] 实施例 3

[0041] 将 100g 融化好的苯酚、180g 甲醛溶液、20g 4- 苯基苯酚、35g 3- 甲基苯酚加入到 500ml 的三口烧瓶中,开启搅拌并加热,待体系均相后,加入 1g 第一次催化剂氢氧化钡,逐渐升温至 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 之间,反应 2 小时。然后加入 0.5g 第二次催化剂氧化钡,然后将体系温

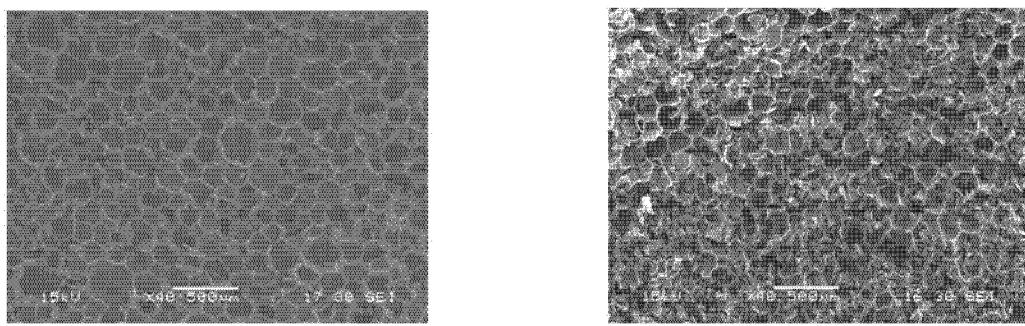
度升高至 90 ~ 95°C，并在此温度下继续反应 0.5 小时，停止加热。用稀盐酸将体系 pH 值调至 7 后真空脱水，待反应体系中的水基本脱除物料透明后，不断取样测凝胶时间，待树脂凝胶时间达 100 ~ 200s/150°C 时，停止反应，解除真空，得到耐温高强可发性酚醛树脂。

[0042] 将 100g 耐温高强可发性酚醛树脂，2g 有机硅 DC193，12g 正己烷混合均匀，再加入 6g 对甲苯磺酸和 6g 盐酸，室温下剧烈搅拌 2 分钟，将混合物倒入模具，70°C 下固化 1 小时，冷却，脱模，得到密度为 61kg/m³ 的酚醛泡沫。

[0043] 实施例 4

[0044] 将 100g 融化好的苯酚、180g 甲醛溶液、25g 2- 苯基苯酚、20g 3- 乙基苯酚加入到 500ml 的三口烧瓶中，开启搅拌并加热，待物料均相后，加入 1.1g 第一次催化剂氢氧化钡，逐渐升温至 70 ~ 80°C，反应 1.5 小时，然后加入 0.4g 第二次催化剂氧化钡，然后将体系温度升高至 90 ~ 95°C，并在此温度下继续反应 1 小时，停止加热。用稀盐酸将体系 pH 值调至 7 后真空脱水，待反应体系中的水基本脱除物料透明后，不断取样测凝胶时间，待树脂凝胶时间达 100 ~ 200s/150°C 时，停止反应，解除真空，得到耐温高强可发性酚醛树脂。

[0045] 将 100 耐温高强可发性酚醛树脂，2g 有机硅 DC193，13g 二氯甲烷混合均匀，再加入 8g 磷酸和 6g 盐酸，室温下剧烈搅拌 2 分钟，将混合物倒入模具，80°C 下固化 1 小时，冷却，脱模，得到密度为 65kg/m³ 的酚醛泡沫。



A

B

图 1