

以生物质快速裂解液制备酚醛树脂泡沫塑料*

汤健钊¹, 容 腾², 容敏智¹, 章明秋¹

- (1. 中山大学化学与化学工程学院材料科学研究所//聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275;
2. 广州市质量监督检测研究院, 广东 广州 510725)

摘要: 生物质资源经过快速裂解得到的液体生物油, 是未来替代石油的重要资源之一。该文以木焦油为原料, 采用萃取法提纯浓缩制得酚类物质质量分数超过 85% 的木杂酚, 其主要成分为邻甲氧基苯酚、对甲基苯酚等。这些物质与甲醛有良好的反应性; 进而用 $w = 50\%$ 的木杂酚替代苯酚制备了木杂酚改性酚醛树脂泡沫塑料, 经正交试验确定反应的最佳条件。研究表明, NaOH 催化剂的用量是制备甲阶酚醛树脂的关键因素, 同时必须采用硫酸为催化剂才能制得该树脂泡沫塑料。利用不同的催化剂用量和发泡工艺可调节泡沫塑料的力学性能。在最佳条件下, 可制得泡孔直径 200 μm 左右, 压缩强度为 1 003.8 kPa, 压缩模量 25.37 MPa 的泡沫材料, 达到了国家酚醛泡沫塑料相关标准的要求。

关键词: 生物油; 木焦油; 木杂酚; 酚醛树脂泡沫塑料; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2014) 04-0094-08

Preparation of Phenolic Foam Plastics Based on Fast Paralytic Oil of Biomass

TANG Jianzhao¹, RONG Teng², RONG Minzhi¹, ZHANG Mingqiu¹

- (1. Key Laboratory for Polymeric Composite & Functional Materials of Ministry of Education of China// Materials Science Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;
2. Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 510725, China)

Abstract: Liquid bio-oil converted from renewable biomass is one of the important alternatives to petroleum in the future. In this work, wood creosote with more than 85% enrichment phenolic compounds was obtained by extraction purification of the wood tar. The main ingredients of the creosote include guaiacol, para-cresol, etc., which have good reactivity with formaldehyde. Then, $w = 50\%$ of the wood creosote was used to substitute phenol for manufacturing wood creosote modified phenolic foam. The optimum conditions for preparing A-stage phenolic resin were determined by orthogonal test. It was found that the amount of NaOH catalyst was a key factor of preparing A-stage phenolic resin, and the curing of the foam plastics needed to use sulfuric acid as the catalyst. The foams' mechanical properties could be tailored by using different foaming processes. The amount of curing agent, foaming agents and foaming time and temperature exerted great influence on the foams properties. Under optimum conditions, a kind of foam with cell diameter of 200 μm , compressive strength of 1 003.8 kPa and modulus of 25.37 MPa was obtained, which satisfied the requirement of phenolic foam plastics of national standards.

Key words: bio-oil; wood tar; wood creosote; phenolic foam; mechanical properties

* 收稿日期: 2014-03-07

基金项目: 广东省高等学校科技创新重点资助项目 (cxzd1001); 广东省科技计划资助项目 (2011A091102001)

作者简介: 汤健钊 (1988年生), 男; 研究方向: 高分子材料及其复合材料; 通讯作者: 容敏智; E-mail: cesrmz@mail.sysu.edu.cn

随着经济的快速发展,人类面临越来越严重的能源危机,寻找化石资源的替代品已成为当今社会最迫切的课题之一^[1]。由木材、秸秆、树皮等可再生的生物质通过快速裂解生产的生物质油有望成为下一代生物质能源的代表。生物质油是由生物质材料经过高温裂解气化、快速冷却而得到的粘稠状液体^[2-5]。生物质油经清水萃取分层后,水层为木醋液、含有大量的小分子直链酸类、醇类、醛类等;油层为有机层,称为木焦油。目前,生物质油主要用于高压锅炉的燃料。然而,由于它的含水量和含氧量较高,导致其燃烧热值很低。此外,生物质油含有大量酚类等活性有机物,直接燃烧时会因燃烧不完全而污染环境,并且带来资源的浪费。根据生物质油中酚类含量较高的特点,人们开始研究利用生物质油中酚类替代苯酚来制备酚醛树脂,一方面可提高生物油资源的利用率,另一方面可降低酚醛树脂的成本^[6-9]。

Chum^[10]等利用针叶材、阔叶材和树皮的快速热解油替代部分苯酚制备了酚醛树脂人造板。Giroux等^[11-12]用生物质热解液化产物部分替代苯酚制备酚醛树脂,其生物油质量分数达30%~80%。郑凯也开展了利用落叶松树快速裂解油制备酚醛树脂粘胶剂的研究^[13]。然而,至今尚未见到利用生物质快速裂解液制备改性酚醛树脂泡沫塑料的报道。为此,本工作以酚类含量较高的木焦油为原料,通过提纯浓缩得到富含酚类的木焦油(称为木杂酚),并研究其与甲醛的反应性。随后,将木杂酚与苯酚混合后与甲醛反应制备酚醛树脂及其泡沫塑料,探索此类材料的合成方法、最佳工艺,以及泡沫塑料结构与性能的关系等。

1 实验材料及方法

1.1 主要原料

木焦油,CP,广州迪森热能技术股份有限公司;甲醇,GR,天津市医药公司;NaHCO₃,AR,广州化学试剂厂;乙酸乙酯(EA),AR,广州化学试剂厂;无水硫酸镁,AR,广州化学试剂厂;苯酚,AR,广州化学试剂厂;甲醛溶液($\varphi = 37\%$),AR,广州化学试剂厂。

1.2 木焦油中酚类的浓缩与提纯

称取一定质量的木焦油,用足量的乙酸乙酯溶解后静置分层,上层为木焦油的乙酸乙酯溶液、中层为水溶液,下层为灰分和机械杂质。取上层溶液减压过滤除去不溶物,以体积比为1:1的NaHCO₃饱和水溶液萃取滤液,分层后用无水硫酸镁干燥有

机层,减压蒸馏除去乙酸乙酯,得到富含酚类的木杂酚。

1.3 木杂酚改性酚醛树脂(CP-PF)的制备

木杂酚和苯酚置于250 mL圆底烧瓶,开动搅拌器,逐步加入定量的 $w = 50\%$ NaOH水溶液,在50℃左右搅拌10 min。然后滴加甲醛溶液,30 min内滴加完毕,温度控制在70℃以下。滴加完毕后升温至70℃反应20 min,再升温至85℃,反应一定时间出料。所得产品以稀盐酸中和后于70℃下减压脱水至含水量在5%左右,得最终产物,称为甲阶木杂酚改性酚醛树脂(A-CP-PF)。

1.4 木杂酚改性酚醛树脂泡沫塑料的制备

称取计量的CP-PF、表面活性剂吐温-80(3 phr)、发泡剂正戊烷(2~6 phr),搅拌均匀后加入催化剂浓度为 $\varphi = 50\%$ 的H₂SO₄,快速搅拌30 s后将物料倒入模具中自由发泡,当泡沫上升结束后放入60℃烘箱中后固化3~4 h,制得木杂酚改性酚醛树脂泡沫塑料。

1.5 测试与表征

采用日本岛津公司QP5000气质联用仪表征木焦油和木杂酚中的化学成分。酚醛树脂中的游离甲醛和苯酚含量按GB/T 14074—2006标准测定。CP-PF泡沫塑料和未发泡的酚醛树脂基体的表观密度按GB 6343—1995标准测定。微观泡孔平均尺寸按GB/T 12811—91所规定的方法测试。用日立S-520型扫描电子显微镜对CP-PF泡沫塑料的微观形貌进行观察,样品需预先经干燥除尘和喷金处理。泡沫塑料的压缩性能按GB 8813—88标准测定,从发泡样品中切取带侧面结皮的圆柱体,其直径约为(22.0±1) mm,高度为(10.0±1) mm,采用广州试验机厂的LWK-5型电子万能试验机,加载速度为2 mm/min。用屈服点的应力表征压缩强度;当泡沫塑料样品在压缩试验过程中没有发生屈服时,用10%应变时的应力表征压缩强度。压缩模量取应力-应变曲线起始部分直线的斜率来表示。由于泡沫塑料的力学性能和泡沫塑料的表观密度有很大关系,因此,本论文用比压缩强度和比压缩模量表征泡沫塑料的压缩力学性能^[14-15]。

2 结果与讨论

2.1 木杂酚的提纯与反应性分析

首先对酚类含量较高的木焦油进行提纯分离,以得到富含酚类的木杂酚。具体方法是:利用乙酸乙酯为溶剂溶解木焦油,减压过滤除去炭等不溶物,再用碳酸氢钠饱和水溶液为萃取剂萃取浓缩生

物质油中的酚类物质, 得到富含酚类的木焦油。由于酚类物质微溶于饱和 NaHCO_3 水溶液, 因此乙酸乙酯滤液经过饱和 NaHCO_3 水溶液萃取可除去木焦油中的小分子直链酸组分和大部分水溶性较好组分, 经萃取浓缩后的组分应富含酚类物质和木焦油中的中性物质。图 1 为木焦油和木杂酚的气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 所得谱图, 经计算机质谱数据系统检索, 结合保留时间, 对各个成分进行定性分析; 然后, 将总色谱离子峰的面积总量归一化积分, 将各个峰面积除以总面积, 得出各色谱峰对应成分的相对百分质量分数 (w)。由此可知, 木焦油中各个组分的 w 分别为酸类 21%, 酚类 40%, 醇类 10%, 醛类 15%, 酯类 5%。木焦油中含有 w 约为 40% 的酚类, 为利用木焦油替代苯酚制备酚醛树脂提供一定的可行性。经过浓缩提纯后得到的木杂酚中酚类物质的 w 超过 85%, 主要为邻甲氧基苯酚、对甲基苯酚等。但邻对位双取代的 2, 6-二甲氧基和 2-甲氧基-4-甲基苯酚等组分的存在也表明它们与甲醛反应时难以生成大分子量的树脂, 即木杂酚无法完全替代苯酚以制备酚醛树脂。

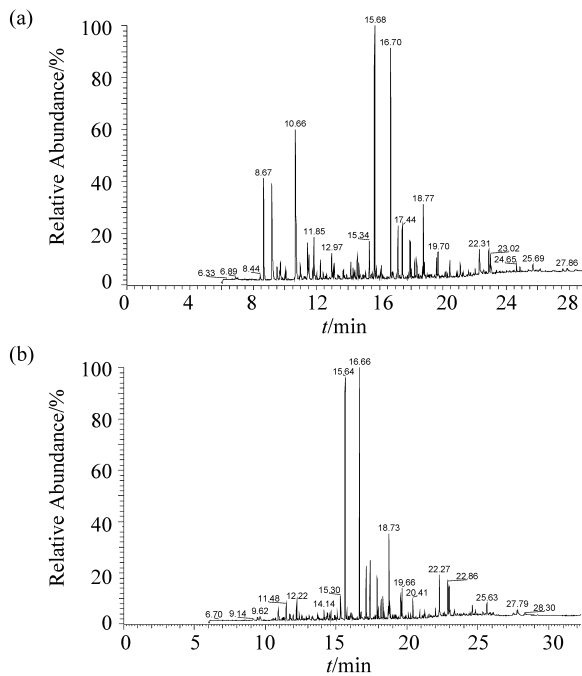


图 1 木焦油(a) 和木杂酚(b) 的 GC-MS 总离子色谱图
Fig. 1 Total ion chromatogram of (a) wood tar and (b) creosote

木杂酚中酚类物质取代基的种类可以从其 ^1H NMR 谱图 (图 2) 确定。在 δ 1.2 处的吸收峰归于苯环上取代的 $-\text{CH}_3$, δ 2.08 是溶剂吸收峰; δ 3.82 是苯酚上邻甲氧基 ($-\text{OCH}_3$) 引起的多重峰; 而 δ 6.5 ~ 7.5 中的多重峰是由苯环的氢产生

的。由木杂酚与甲醛直接反应生成的木杂酚乙阶酚醛树脂的谱图可知, δ 1.2 处的吸收峰面积明显增大, 且变成两个四重峰, 说明甲醛的加入生成了一 $-\text{CH}_2-$; 而在 δ 3.58 处的吸收峰来源于苯环之间的亚甲基键 ($\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$); 谱图中 δ 4.60 处的吸收峰来源于苯环上生成的羟甲基 ($-\text{CH}_2\text{OH}$)。

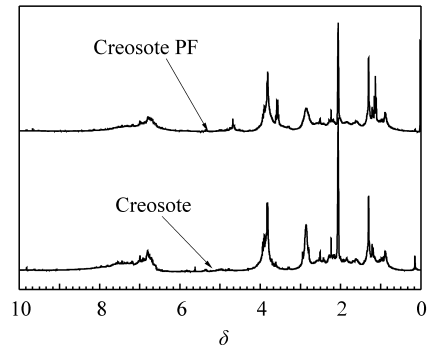


图 2 木杂酚原料以及木杂酚与甲醛反应所得乙阶酚醛树脂的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectra of creosote and B-stage phenolic resin obtained by the reaction between creosote and formaldehyde.

为了进一步考察木杂酚与甲醛反应产物的分子结构, 测试了木杂酚乙阶酚醛树脂产物的 FTIR 谱 (图 3)。图中 $3\ 300 \sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处是苯酚 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰, 表明乙阶树脂中还有大量的酚羟基; $2\ 940\ \text{cm}^{-1}$ 的峰是次甲基 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰; $1\ 400 \sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的系列峰是苯酚环上的 $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲振动产生的吸收峰; $1\ 259\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是苯环与氧连接键 ($\text{Ph}-\text{O}$) 的伸缩振动引起的; $1\ 101\ \text{cm}^{-1}$ 峰是苯酚上羟甲基缩合生成的醚键 ($\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ph}$) 的对称伸缩振动峰; $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是羟甲基 ($-\text{CH}_2\text{OH}$) 的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰, 而 $820\ \text{cm}^{-1}$ 峰是苯环邻位-对位连接的亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 上 $\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲振动吸收峰。由此证明木杂酚乙阶酚醛树脂的连接方式主要是苯环的邻位与对位的连接, 这与木杂酚中主要酚类在邻位都普遍存在一定的取代基有关。由此可见, 由于木杂酚中的苯酚上存在的取代基导致木杂酚中酚类与甲醛反应的活性降低, 只能生成邻位-对位连接的线性分子。由于木杂酚中苯酚衍生物官能度为 1 ~ 2, 使其与甲醛反应只能形成线性酚醛树脂, 不能形成交联的热固性树脂, 所以必须加入官能度为 3 的苯酚作为交联剂。

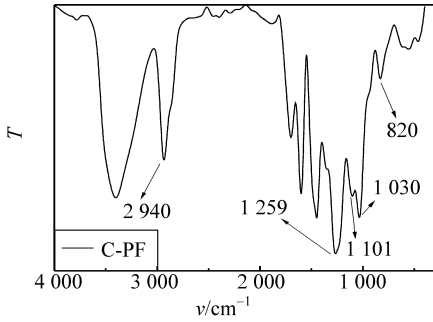


图 3 木杂酚乙阶酚醛树脂的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of B-stage phenolic resin obtained by the reaction between creosote and formaldehyde

2.2 木杂酚改性酚醛树脂正交试验

以木杂酚取代 $\varphi = 50\%$ 苯酚（木杂酚中酚的体积与纯苯酚的体积比为 1:1），采用正交实验考察体系与甲醛的反应规律，设计苯酚与甲醛的摩尔比、反应温度，催化剂（NaOH）用量和反应时间为 4 因素，每个因素取 4 水平。共设计了 16 组实验，

选择正交试验表 L16 (4^4)，表 1 为详细的工艺参数及其结果。

由表 1 可知，对于木杂酚取代苯酚与甲醛的反应，催化剂的用量是影响甲阶酚醛树脂中游离甲醛量和游离苯酚量的关键因素，NaOH 的用量与游离醛和游离苯酚的含量成反比。甲醛为易挥发的有毒物质，且甲醛的含量直接影响甲阶酚醛树脂的后固化速度和固化放热的大小，所以在保持树脂可发泡的前提下，应提高 NaOH 的用量，以减少游离甲醛含量。另一方面，苯酚对人体和器皿有一定的腐蚀性，且苯酚的价格较高，因此，应尽量减少游离苯酚含量以提高苯酚的转化率。本实验中较优的合成工艺为第 3 组和 10 组实验，游离醛和酚的质量分数都在 0.2% 以下。由于第 10 组实验中的甲阶酚醛树脂黏度太高，不适合发泡黏度要求，所以最佳反应工艺为：反应温度为 85 °C，催化剂用量为 10%，反应时间为 4 h，酚醛摩尔比为 1:1.6。

表 1 木杂酚改性酚醛树脂正交试验设计和结果

Table 1 Orthogonal test design and results of wood creosote modified phenolic resin

试验号	$n(\text{苯酚}) : n(\text{甲醛})$	$w(\text{NaOH})/\%$	$\theta/^\circ\text{C}$	t/h	$w(\text{游离苯酚})/\%$	$w(\text{游离甲醛})/\%$
1	1.0	0.5	65	2	1.21	0.61
2	1.3	1	75	3	1.04	0.08
3	1.6	10	85	4	0.20	0.22
4	2.0	30	95	5	0.001	0.01
5	1.0	1	85	5	1.12	0.36
6	1.3	0.5	95	4	1.21	0.90
7	1.6	30	65	3	0.41	0.49
8	2.0	10	75	2	0.48	0.42
9	1.0	10	95	3	0.66	0.21
10	1.3	30	85	2	0.20	0.07
11	1.6	0.5	75	5	2.35	1.73
12	2.0	1	65	4	1.85	1.68
13	1.0	30	75	4	0.65	0.28
14	1.3	10	65	5	0.91	0.53
15	1.6	1	95	2	1.52	1.28
16	2.0	0.5	85	3	2.02	1.65

2.3 木杂酚改性酚醛树脂固化性能研究

采用甲阶木杂酚改性酚醛树脂制备泡沫塑料材料时，树脂的固化速度要与发泡速度相匹配，否则将难以制备性能较好的泡沫塑料。在室温下选用一定量树脂，加入 20 phr $\varphi = 50\%$ 的磷酸、硫酸和对甲苯磺酸后快速搅拌，其固化放热性能如表 2 所示。用磷酸和苯磺酸作为催化剂，体系的凝胶时间都长于 30 min，固化速度太慢，难以匹配物理发泡

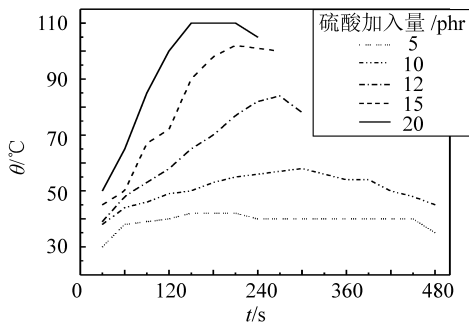
过程。而硫酸催化的树脂快速固化，其凝胶时间在 3 min 左右，固化最高温度 (T_p) 大于 100 °C，说明硫酸对体系有良好的催化作用。而体系的固化需要加入强无机酸作为催化剂，说明木杂酚的加入降低了甲阶酚醛树脂的固化的活性，必须通过降低体系的 pH 值才能有效促进羟甲基之间的缩水固化过程。

表 2 不同酸催化对甲阶 CP-PF 固化行为的影响

Table 2 The influence of various acid catalysts on the curing behavior of A-stage CP-PF

酸催化剂 ($\varphi = 50\%$)	酸的加入量/phr	t/min	$T_p/^\circ\text{C}$
硫酸	20	3	120
磷酸	20	30	60
硫酸	20	>60	40

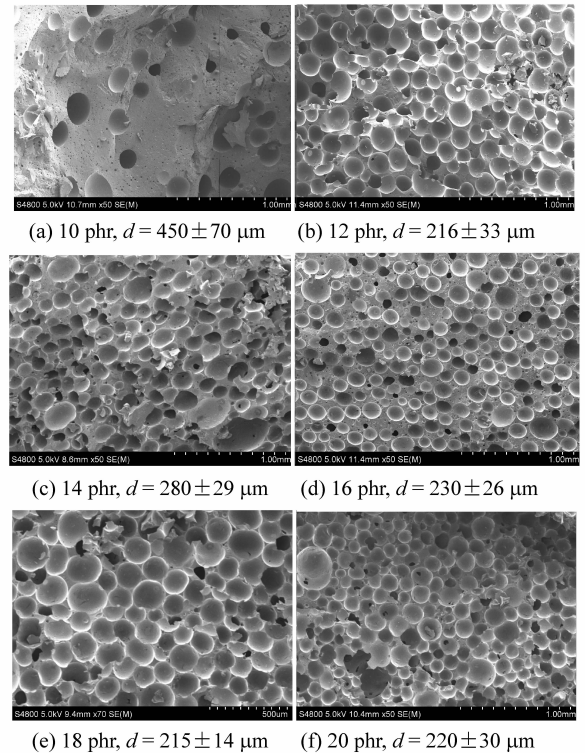
图 4 为催化剂硫酸的加入量对树脂体系固化放热性能的影响。硫酸加入量超过 15 phr, 体系产生自加速现象, 固化过快, 温度迅速升高至 100°C 以上并在 2 min 内凝胶固化, 同时导致体系中水分汽化形成无法控制的水汽泡孔。为了防止体系温度过高, 硫酸的加入量应控制在 $10 \sim 14$ phr 之间, 体系的温度可控制在 $60 \sim 80^\circ\text{C}$, 凝胶时间可控制在 $4 \sim 8$ min 之间。

图 4 室温下催化剂 ($\varphi = 50\%$ 的硫酸) 的用量对 A-CP-PF 固化放热性能的影响Fig. 4 Effect of catalyst content ($\varphi = 50\%$ sulfuric acid) on the curing exothermic property of A-CP-PF at room temperature

2.4 催化剂用量对泡沫塑料性能的影响

催化剂的加入量主要是影响树脂体系固化放热的量和体系温度高低, 进而影响气泡生成的快慢和尺寸 (图 5), 并对泡沫塑料的力学性能产生较大影响。当硫酸用量小于 10 phr 时, 体系固化速度过慢, 凝胶时间超过 10 min, 发泡剂挥发流失严重, 所以无法形成致密的泡孔, 体系的发泡率和孔隙率都很低 (表 3)。硫酸的加入量为 $12\% \sim 20\%$ 之间, 能得到泡孔直径为 $(230 \pm 30) \mu\text{m}$ 的泡沫塑料, 泡沫塑料的孔隙率基本保持在 $70\% \sim 79\%$ 之间。随着催化剂加入量的增大, 树脂体系的固化速度加快, 凝胶时间缩短, 泡孔的生长时间缩短, 所以泡孔尺寸呈下降趋势, 但泡孔的分布也变得不均匀。当催化剂用量较大时 ($>16\%$), 体系温度过高, 汽化过快造成并泡而形成大气泡或泡孔破裂形成缺陷。由此可见, 为得到泡孔致密而均一的泡

沫材料, 硫酸的加入量应控制在 $12 \sim 16$ phr 之间, 酚醛树脂固化放热平缓, 基本维持在 $(60 \pm 10)^\circ\text{C}$ 之间, 有利于正戊烷泡孔的生长和成型。

图 5 常温下不同催化剂用量 ($\varphi = 50\%$ 硫酸) 制备 CP-PF 泡沫塑料的泡孔形态和尺寸。Fig. 5 Typical surface morphologies and sizes of CP-PF foams prepared using different catalyst contents ($\varphi = 50\%$ sulfuric acid) at room temperature.表 3 催化剂 ($\varphi = 50\%$ 的硫酸) 用量对泡沫塑料孔隙率的影响Table 3 Effect of catalysts dosages ($\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50\%$) on the porosities of CP-PF foams

H_2SO_4 加入量 /phr	$\rho(\text{foam})/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\rho(\text{resin})/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	孔隙率/%
10	0.859 3	1.050 0	18.16
12	0.220 0	1.057 0	79.19
14	0.251 7	1.048 0	75.98
16	0.436 8	1.053 0	58.52
18	0.261 4	1.055 5	75.23
20	0.410 4	1.039 5	70.49

泡沫塑料的宏观力学性能与泡沫塑料的泡孔尺寸和孔隙率密切相关。随着硫酸用量的增加, 泡沫塑料的比压缩强度和比压缩模量呈现先下降后上升的趋势。当硫酸的用量为 10 phr 时, 由于体系固化速度太慢, 使正戊烷流失严重, 发泡率不大, 不

能成为泡沫塑料。当催化剂用量为 12 phr 时，材料的力学性能最好，并表现出明显的屈服过程。与此相反，催化剂用量为 14 phr 时，材料的力学性能最差，没有屈服过程，表现出韧性泡沫的特征（图 6）。这与其较大的泡孔尺寸和不均匀泡孔的形态相一致（图 5（c））。

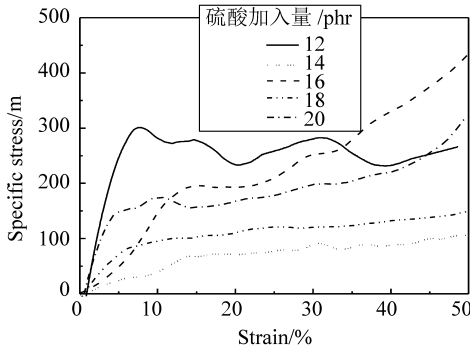


图 6 常温下不同催化剂用量（50% 硫酸）制备 CP-PF 泡沫塑料的典型应力 - 应变曲线

Fig. 6 Typical specific compressive stress-strain curves of CP-PF foams prepared using different catalyst contents (sulfuric acid of 50% concentration) at room temperature.

2.5 发泡工艺对泡沫性能的影响

由于本工作采用低沸点的溶剂正戊烷作为发泡剂，可以通过改变发泡体系的温度，以调节发泡速度与体系的固化速度相匹配，这是决定能否制备出性能良好的泡沫塑料的关键因素之一。为此，本工作采用 12 phr 的硫酸为催化剂，分别在 30 和 40 °C 下发泡，发泡时间为 3 和 12 min 两种（发泡后放置于 60 °C 烘箱熟化），以考察发泡工艺的影响。

不同的发泡温度和发泡时间对于泡沫塑料的泡孔结构和材料的孔隙率有非常明显的影响（图 7 和表 4）。对于 30 或 40 °C 下发泡 3 min 的体系，由于发泡剂正戊烷汽化吸热降低了体系温度，增加了树脂的凝胶时间，导致熟化阶段树脂基体尚未完全凝胶，使其在 60 °C 熟化工艺中继续发泡，所以形成了两种直径不同的泡孔：泡孔直径在 100 ~ 200 μm 的泡孔是体系在 30 或 40 °C 下发泡产生的，而泡孔为 1 000 μm 左右的大泡孔是由于熟化阶段粘度降低，体系中的正戊烷继续剧烈发泡或者是体系小泡孔并泡产生的，因此可发现在大泡孔周围分布着小泡孔的现象，这种泡孔结构导致材料的密度明显降低，孔隙率明显增大（表 4）。如果延长发泡时间至 12 min，则树脂体系在熟化前已经凝胶，不会进一步发泡，可以获得均匀的泡孔结构。比较而

言，升高温度有利于树脂的固化放热，降低体系的粘度，缩短树脂的凝胶时间，同时有利于提高发泡剂的气化速度，所以 40 °C 比 30 °C 下制备的泡沫塑料泡孔较小。

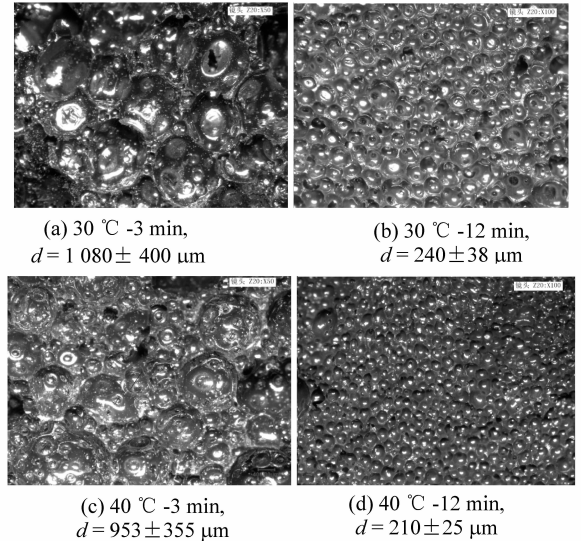


图 7 发泡工艺对 CP-PF 泡沫塑料泡孔形态和尺寸的影响
Fig. 7 Effect of foaming processes on the typical surface morphology and sizes of CP-PF foams.

表 4 发泡工艺对泡沫塑料孔隙率的影响

Table 4 Effect of foaming processes on the porosities of CP-PF foams

发泡工艺	ρ (foam) / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	ρ (resin) / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	孔隙率/%
30 °C - 3 min	0.163 8	1.041 9	84.28
30 °C - 12 min	0.221 0	1.052 0	78.99
40 °C - 3 min	0.178 8	1.054 8	83.04
40 °C - 12 min	0.255 8	1.049 8	76.49

泡沫塑料的力学性能受材料的密度、泡孔大小等因素影响，因而发泡工艺的差异必然带来材料压缩性能的差异（图 7）。在同一温度下采用不同的发泡时间，会导致材料中产生直径大小不同的泡孔。发泡时间为 3 min 时产生异常大的泡孔，导致材料的比压缩强度和比压缩模量都明显下降。当发泡温度为 40 °C 时，对体系黏度影响不大，而发泡温度大于正戊烷的沸点（36.1 °C），有利于促进发泡剂的汽化成泡而形成更加均匀致密的泡孔，泡沫塑料的压缩性能更好。

2.6 发泡剂浓度对泡沫性能的影响

本工作采用正戊烷作为发泡剂，优点是可以在常温或稍高于室温的条件下发泡，且发气量大，残留物少。发泡剂浓度会直接影响树脂基发泡的速率

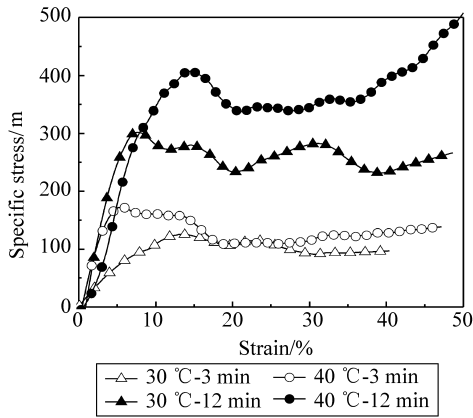


图 8 发泡工艺对 CP-PF 泡沫塑料典型应力 - 应变曲线的影响

Fig. 8 Effect of foaming processes on typical specific compressive stress-strain curves of CP-PF foams.

和发泡量的大小, 在相同的发泡条件下, 材料的泡孔直径随着发泡剂浓度的增加而增加 (图 9), 同时孔隙率也随着这发泡剂的用量而增大。当正戊烷的浓度为 2 phr 时, 由于发泡剂浓度太低, 产生的气体不足, 泡孔直径为 $120 \mu\text{m}$ 左右, 泡孔分布较为稀疏, 材料的孔隙率只有 20%。与此相反, 若发泡剂的浓度太大 (6 phr), 由于气体剧烈汽化, 造成气泡破裂和并泡, 而使泡孔直径剧增甚至造成穿孔或者缺陷。只有控制正戊烷浓度在 3 ~ 4 phr 时, 汽化量适中, 形成均匀而致密泡孔, 泡孔直径在 $150 \sim 250 \mu\text{m}$, 孔隙率可达 80% 左右, 发泡效果较为理想。

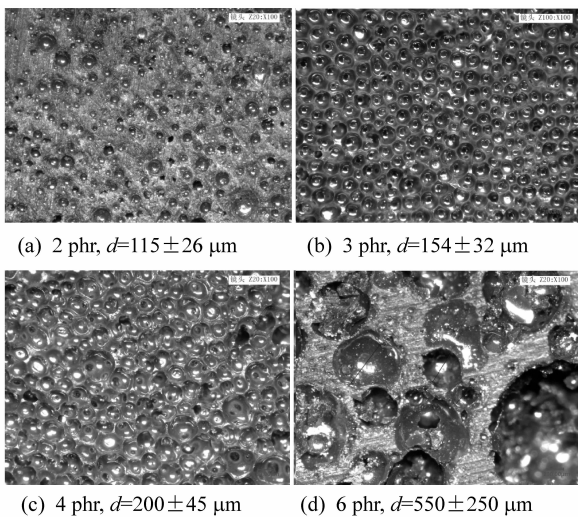


图 9 发泡剂浓度对 CP-PF 泡沫塑料泡孔形态和尺寸的影响
Fig. 9 Effect of foaming agent dosage on the typical surface morphologies and sizes of CP-PF foams

发泡剂的用量对泡沫塑料压缩性能的影响见图 10, 随着发泡剂浓度的增大, 泡沫塑料的比压缩强度和比压缩模量降低, 说明材料的压缩性能与泡沫塑料中泡孔直径和孔隙率成反比。当正戊烷浓度控制在 3 ~ 4 phr 时, 孔隙率为 80% 左右, 发泡效果较为理想, 比压缩强度在 $(350 \pm 20) \text{ m}$, 比压缩模量为 $(7 \pm 2) \text{ km}$ 。该性能达到国家绝热用硬质酚醛树脂制品标准的要求 (泡沫塑料的密度为 $30 \sim 250 \text{ kg/m}^3$, 比压缩强度 $> 120 \text{ m}$)。

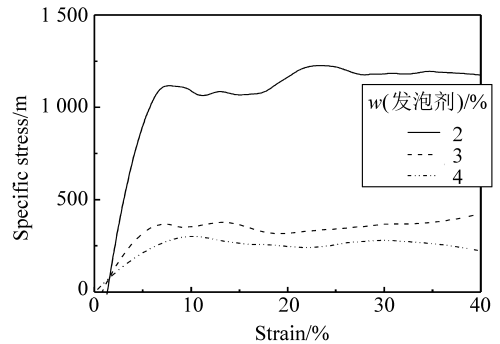


图 10 发泡剂浓度对 CP-PF 泡沫塑料典型应力 - 应变曲线的影响

Fig. 10 Effect of foaming agent dosage on the typical specific compressive stress-strain curves of CP-PF foams

3 结 论

本工作以价廉的木焦油为原料, 采用萃取法获得了酚类物质质量分数超过 85% 的木杂酚, 并证明了木杂酚与甲醛的反应性。采用正交实验方法, 考查了木杂酚取代 $\varphi = 50\%$ 苯酚树脂体系与甲醛反应的规律性, 并获得了木杂酚改性甲阶酚醛树脂的最佳制备条件为: 反应温度为 $85 \text{ }^\circ\text{C}$, NaOH 催化剂用量为 10%, 反应时间为 4 h, 酚醛摩尔比为 1:1.6。由于木杂酚的反应活性不如苯酚, 因此上述甲阶酚醛树脂的固化需要 $\varphi = 50\%$ 的硫酸作为催化剂。催化剂的加入量对泡沫塑料泡孔大小和压缩性能有重要影响, 最佳用量为 12 phr, 泡孔直径为 $(200 \pm 30) \mu\text{m}$, 比压缩强度为 343.03 m , 比压缩模量为 4.0 km 。有关发泡工艺的研究表明, 发泡时间需要 12 min 左右, 才能保证泡沫材料完全凝胶。发泡剂的浓度在 3 ~ 4 phr 时, 所形成的泡孔较为均匀, 泡孔直径在 $150 \sim 250 \mu\text{m}$, 孔隙率可达 80% 左右, 比压缩强度在 $(350 \pm 20) \text{ m}$, 比压缩模量为 $(7 \pm 2) \text{ km}$, 达到了国家绝热用硬质酚醛树脂制品标准的要求。

酯为首次检出。经二级质谱分析指认, 所检测到的杂质均为脂肪酸类物质或克林霉素与脂肪酸的结合物, 他们是盐酸克林霉素棕榈酸酯合成过程中所产生的副产物, 在产品的质量控制在, 必须对其进行监控。

本文采用 UFLC-Q-TOF-MS/MS 技术对盐酸克林霉素棕榈酸酯分散片中的杂质进行鉴定, 将液相色谱的高效在线分离能力与质谱的高选择性、高灵敏度的检测能力相结合, 具有分辨率高、灵敏度高、分析时间短的特点^[5-7], 能检测到更多的杂质, 为进一步加强药品生产工艺过程的质量控制提供了依据。在有关物质的分离与鉴定中, 具有巨大的优越性, 值得推广应用。

参考文献:

- [1] 王建, 王红波, 洪利娅. 梯度洗脱 HPLC 法测定盐酸克林霉素棕榈酸酯及制剂的有关物质[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(2): 314 - 317.
- [2] 王建, 王红波, 洪利娅. HPLC - ESI -MS 法分离和鉴定盐酸克林霉素棕榈酸酯原料药中的 10 种杂质[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(12): 2213 - 2220.

- [3] BHARATHI C H, JAYARAM P, SUNDER R J, et al. Identification, isolation and characterization of impurities of clindamycin palmitate hydrochloride [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2008, 48(4): 1211 - 1218.
- [4] 范姣姣, 文红梅, 单晨啸, 等. 基于 UFLC-Q-TOF/MS 技术的八月札化学成分研究[J]. 中草药, 2013, 44(23): 3282 - 3288.
- [5] LIU M H, TONG X, WANG J X, et al. Rapid separation and identification of multiple constituents in traditional Chinese medicine formula Shenqi Fuzheng Injection by ultra-fast liquid chromatography combined with quadrupole-time-of-flight mass spectrometry [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2013, 74(2): 141 - 155.
- [6] 唐诚芳, 蒋思萍, 陈彬, 等. LC-MS/MS 法分析西藏不同产地大花红景天中主要化学组成[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2013, 52(6): 99 - 103.
- [7] CAO G, ZHANG Y, FENG J, et al. A Rapid and sensitive assay for determining the main components in processed Fructus corni by UPLC-Q-TOF-MS [J]. Chromatographia, 2011, 73(1/2): 135 - 141.

(上接第 100 页)

参考文献:

- [1] 曾汉民. 先进材料设计的若干前瞻性思考 [J]. 材料导报, 2002, 16(4): 1 - 7.
- [2] 廖艳芬, 王树荣, 谭洪, 等. 生物质热裂解制取液体燃料技术的发展 [J]. 能源工程, 2002(2): 1 - 5.
- [3] 刘康, 贾青竹, 王昶. 生物质热解技术研究进展 [J]. 化学工业与工程, 2008, 25(5): 459 - 463.
- [4] VELDEN M V, BAEYENS J, BREMS A, et al. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction [J]. Renewable Energy, 2009, 35(1): 232 - 242.
- [5] LU Q, LIU W Z, ZHU X F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils [J]. Energy Conversion and Management, 2009, 50(5): 1376 - 1383.
- [6] 马路, 赵勇, 白振, 等. 落叶松树皮热解油酚醛树脂胶黏剂的制备与性能表征 [J]. 林产工业, 2007, 34(1): 35 - 37.
- [7] MD KAWSER J, FARID NASIRH A. Oil palm shell as a source of phenol [J]. Journal of Oil Palm Research, 2000, 12(1): 86 - 94.
- [8] 王树荣, 骆仲决, 董良杰, 等. 几种农林废弃物热裂解制取生物油的研究 [J]. 太阳能学报, 2004, 20(2): 24 - 29.
- [9] 杨素文, 丘克强. 基于生物质真空热解液化技术的生物油制备 [J]. 农业机械学报, 2009, 40(4): 107 - 111.
- [10] CHUM H L, BLACK S K, DIEBOLD J P, et al. Phenolic compounds containing neutral fractions extract and products derived therefrom from fractionated fast-pyrolysis oils: US, 5223601 [P]. 1993 - 06 - 29.
- [11] GIROUX R, FREEL B, GRAHAM R. Natural resin formulations: US, 6326461 [P]. 2001 - 09 - 04.
- [12] GIROUX R, FREEL B, GRAHAM R. Natural resin formulations: US, 6555649 [P]. 2003 - 04 - 29.
- [13] 郑凯. 落叶松树皮热解油改性酚醛树脂的研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2007.
- [14] QIU J F, ZHANG M Q, RONG M Z, et al. Highly loaded CoO/graphene nanocomposites as lithium-ion anodes with superior reversible capacity [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1: 2533 - 2542.
- [15] WANG H J, RONG M Z, ZHANG M Q, et al. Biodegradable foam plastics based on castor oil [J]. Biomacromolecules, 2008, 9: 615 - 623.