

# 乳液法工艺参数对中空酚醛树脂微球的影响

刘 生 张学军

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 以市售酚醛树脂为原料, 利用非离子表面活性剂、植物油、无水乙醇形成的复合乳液体系 ( $O_1/W/O_2$ ) 制备中空酚醛树脂微球。研究了表面活性剂含量、一次水包油 ( $O_1/W$ ) 乳液中  $O_1$  相含量和  $O_2$  油相温度等工艺参数对中空微球形貌的影响。实验结果表明, 表面活性剂含量、 $O_1/W$  乳液中  $O_1$  油相含量以及  $O_2$  油相的温度是控制酚醛树脂微球中空结构的的关键因素。本实验中表面活性剂的质量分数应介于 5% ~ 10% 之间;  $O_1/W$  一次乳液中  $O_1$  相质量分数在 30% 左右时有利于制备单一中空结构的酚醛微球; 控制  $O_2$  相的温度有利于控制中空微球壁内气泡的生成,  $O_2$  相的起始温度以 70℃ 左右为宜。

**关键词:** 酚醛树脂; 中空微球; 乳液; 工艺参数

**中图分类号:** TQ316.334; TQ323.1

## 引言

中空聚合物微球因其独特的中空结构具有超轻、低密、保温等一系列优点, 广泛应用于医药、生化、化工等工业领域, 日益受到人们的关注<sup>[1-6]</sup>。目前, 利用酚醛树脂制备中空聚合物微球的报道还比较少。其中北京矿冶研究总院采用喷雾干燥法, 即在一定温度下喷雾固化水溶性酚醛树脂溶液制备出中空酚醛树脂微球<sup>[7]</sup>。但是在生产过程中, 管道内出现黏性物, 容易产生物料不畅通等问题, 并需要降低酚醛树脂溶液中的游离酚。采用乳液法制备中空酚醛树脂微球 (HPRS) 则简单方便、制造成本低廉, 并且球形度很好, 由于其工艺路线简单, 有望开发出一条新的 HPRS 的制备路线。作者以市售酚醛树脂为原料, 继成功制备出 HPRS 之后, 进一步研究了制备工艺条件与 HPRS 形态和结构之间的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料和试剂

市售 A 阶段氨酚醛树脂 (616<sup>#</sup>), 北京二五一厂产品; 非离子型表面活性剂 OP-15 及 SPAN60, 旅顺化工厂; 其它溶剂包括正己烷 (分析纯)、无水乙醇

(分析纯) 和市售植物油。

### 1.2 酚醛树脂中空微球的制备

乳液法制备中空酚醛树脂微球包括三个不同的溶液相。一是纯净的植物油, 即  $O_1$  相; 二是溶解有酚醛树脂和非离子表面活性剂 OP-15 的乙醇溶液, 即 W 相; 第三相则是含有 SPAN60 植物油相, 即  $O_2$  相。

首先将  $O_1$  相缓慢倒入 W 相中, 搅拌乳化约 15 min, 再将得到的乳液分散到  $O_2$  相中。在连续搅拌情况下, 乳液在油浴中加热至 80℃ 以上除去溶剂, 并进一步升温至 120℃ 以上, 使酚醛树脂固化。离心分离得到固体酚醛树脂球, 经过正己烷浸泡、洗涤, 再于真空干燥箱中干燥, 得到中空酚醛树脂微球。

### 1.3 微球内部与表观形貌

用 SEM 扫描电镜 (Cambridge Stereoscan 250MK3 型, 英国) 观察微球的表面和断面形貌, 用光学显微镜 (XSI-2 型实验室显微镜, 重庆光学仪器厂) 观察树脂微球的中空状况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 中空酚醛树脂微球的形成原理

中空酚醛树脂微球的形成过程如图 1 所示。由酚醛树脂、表面活性剂 OP-15 及乙醇组成的 W 相中加入  $O_1$  相后, 经搅拌得到  $O_1/W$  的一次乳液体系。而后, 将其分散到具有一定初始温度的  $O_2$  相中, 得到封装有  $O_1$  的  $W/O_2$  二次乳液体系。与此同时, 借

收稿日期: 2005-01-17

第一作者: 男, 1974 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: zhangxj@mail.buct.edu.cn

助  $O_2$  相较高的温度蒸发除去 W 相中的乙醇溶剂,使得乙醇中溶解的酚醛树脂随之浓缩并在后续升温的情况下进一步发生固化反应,得到内部封装有  $O_1$  相的固态酚醛树脂球壳。经过溶剂浸泡、洗涤以及真空去除溶剂等过程,将内部的  $O_1$  相除掉,从而形成中空结构,最终得到中空酚醛树脂微球。

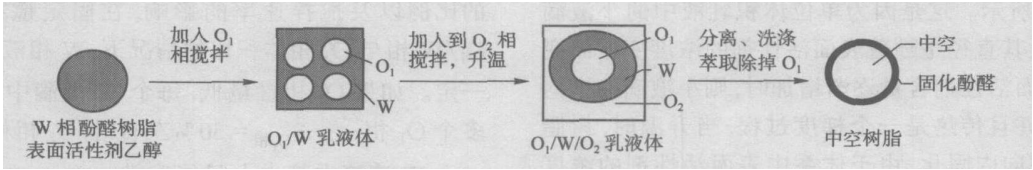
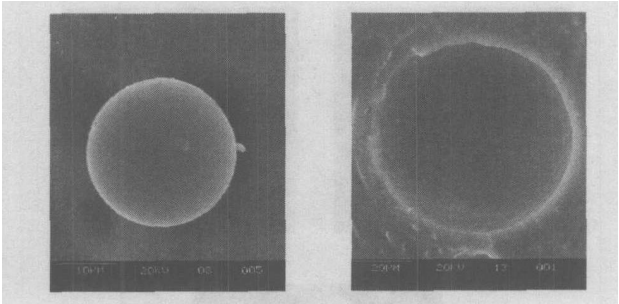


图 1 中空酚醛树脂微球的形成原理示意图

Fig. 1 Schematic of forming of hollow phenolic resin spheres (HPRS)

由中空酚醛树脂微球的形成过程可知, $O_1$ /W 乳液体系直接影响着树脂微球的中空结构,如球壁厚度,而  $O_1$ /W/ $O_2$  乳液体系影响着微球大小与形貌,如图 2 所示。此外, $O_2$  相温度也会影响微球最终的形态和中空结构。下面依次考察了表面活性剂的用量、 $O_1$ /W 乳液中  $O_1$  相含量及  $O_2$  相温度等工艺参数对树脂微球形貌的影响。



微球表面                      微球断面

图 2 酚醛树脂空心微球表面和断面 SEM 图

Fig. 2 SEM photo of hollow phenolic resin sphere surface and section

2.2 表面活性剂含量的影响

本实验所用表面活性剂是普通的非离子型表面活性剂。它的作用是在油-乙醇界面之间形成一层膜状结构,分离和保护液体微珠滴,使之相互间不发生粘连,并利于微液滴脱除乙醇溶剂及在保持球形的基础上完成树脂的固化。对比不同表面活性剂含量所得酚醛树脂微球光学显微镜照片(见图 3)可知,当表面活性剂质量分数为 1% 时,酚醛树脂微球之间有粘连现象、形状不规则,而且微球壁较厚,如图 3(a) 所示;随着表面活性剂质量分数从 1% 逐渐增加至 15%,酚醛树脂微球之间基本不存在粘连,但微球壁亦逐渐变薄,见图 3(d)。这是因为当表面活性剂用量小、浓度较低时,表面活性剂分子附集在微液滴表面所形成的保护膜较薄,不足以抵抗微液滴之间的碰撞力,所以当微液滴互相碰撞后,就容易

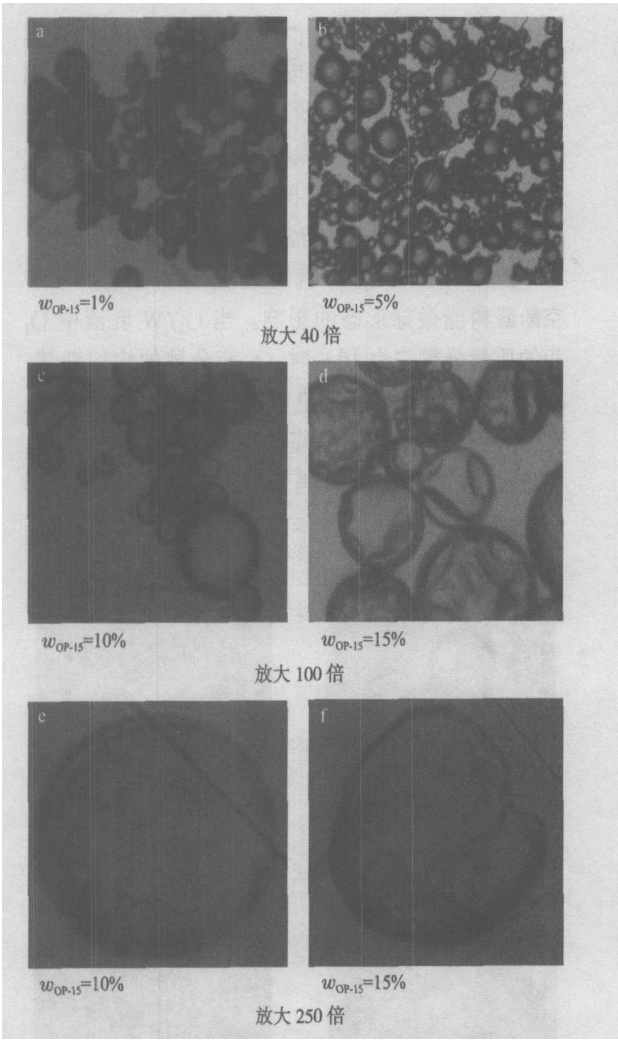


图 3 不同表面活性剂 OP-15 含量所得微球的光学显微镜照片

Fig. 3 Optical microscope image of PRS obtained from different amounts of surfactant

互相粘结在一起,结果形状不规则。当表面活性剂用量逐渐增大时,表面活性剂分子将紧密排列在微液滴之间,形成一层坚韧不易被破坏的保护膜,故微液滴之间因碰撞而合并的情况就逐渐较少,形成的

微球能够保持独立的球形。但是,表面活性剂含量过高,中空酚醛微球的壁厚则变薄,强度会相应下降,容易在后期处理过程中出现破裂现象,如图 3 (e)和(f)所示。这是因为单位体积乳液中的小液滴的数目及其直径是随着表面活性剂的浓度变化而变化,当表面活性剂含量逐渐增加时,则小液滴的平均滴径小;并且传热是一个梯度过程,当升温时,树脂从界面层向内固化,由于体系中表面活性剂的浓度较高,能够有效阻止二次乳液的合并,所以随着乙醇逐渐蒸除,二次乳液中的酚醛-乙醇相由外向内固化,从而一次乳液中的  $O_1$  相被包覆其中,经环己烷浸泡、洗涤后形成空心结构,最终得到中空的中空酚醛微球。因为每个乳液滴内所含酚醛量很低,故形成的壁厚就比较薄。根据实验结果,表面活性剂的质量分数应介于 5 % ~ 10 % 之间。

### 2.3 $O_1/W$ 乳液中 $O_1$ 相含量的影响

图 4 所示为  $O_1/W$  乳液中  $O_1$  相含量对所制中空酚醛树脂微球形态的影响。当  $O_1/W$  乳液中  $O_1$  相的质量分数约为 10 % 时,  $O_1$  相分散的均匀细腻,乳液经搅拌后能够保持稳定不分层。但是将其加入到  $O_2$  相后,所形成的酚醛微球内含有若干小的  $O_1$  相液滴,如图 4a 和 4c。当  $w_{O_1}$  相 = 30 % 左右时则形成了基本上内部只有一个中空结构的酚醛微球,如

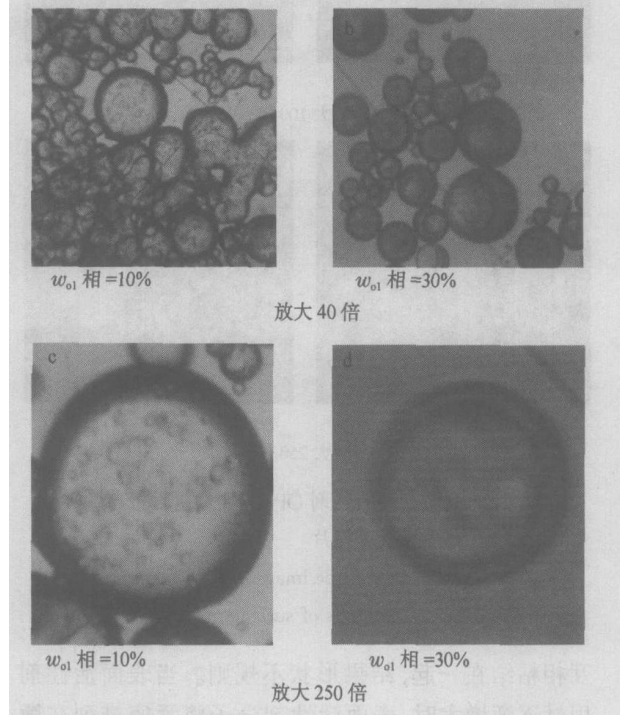


图 4  $O_1/W$  乳液中  $O_1$  相含量的影响

Fig. 4 Effect of content of  $O_1$  phase in  $O_1/W$  latex

图 4b 和 4d。这与  $O_1/W$  一次乳液加入到  $O_2$  相后二次乳化成球时乳液体系的运动状态有关。二次乳化时,体系中的  $W$  液滴的大小受到  $O_1/W$  与  $O_2$  相的比例以及搅拌速率的影响,在固定搅拌速率和  $O_1/W$  相与  $O_2$  相体积比的情况下,  $W$  相液滴的大小一定。如果  $O_1$  相含量低,每个  $W$  液滴中就会含有多个  $O_1$  相,当  $w_{O_1}$  相 = 30 % 左右时,  $O_1$  相相应变大,一个  $W$  液滴中基本上只能容纳一个  $O_1$  油滴,所以最终形成的酚醛微球内只包含一个空心结构。当  $O_1$  相质量分数继续增加,高于 50 % 时,  $O_1/W$  乳液不稳定,停止搅拌后很快会分相,得不到稳定的  $O_1/W/O_2$  乳液。所以  $w_{O_1}$  相 = 30 % 左右为宜。

### 2.4 $O_2$ 相温度的影响

在将  $O_1/W$  乳液加入到  $O_2$  相中时,  $O_2$  相的温度直接影响  $W$  相中乙醇的脱除与树脂的固化。图 5 为  $O_2$  相的温度不同时加入乳液所得微球的形貌。

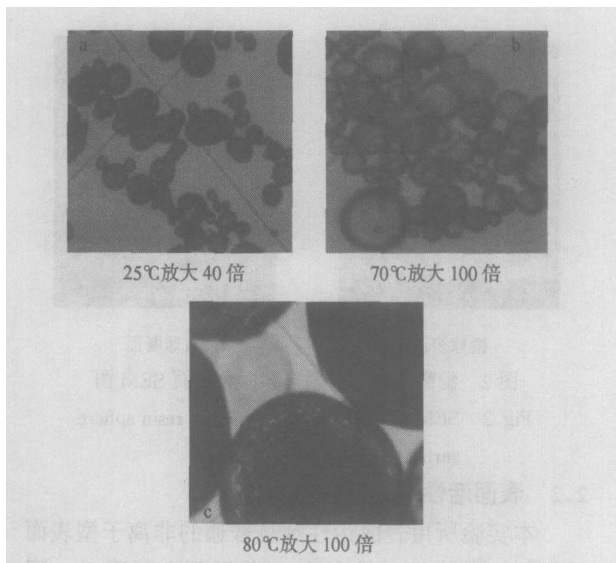


图 5 不同  $O_2$  相温度下所得微球光学显微镜照片

Fig. 5 Optical microscope image of PRS obtained from different temperatures of phase  $O_2$

本实验所用的氨酚醛属于 A 阶段热固性树脂,能够溶于乙醇、丙酮等溶剂中,在加热条件下会固化形成不溶不熔的固体。不同温度下酚醛树脂的固化情况如表 1 所示。

从图 5 中可以观察到 25 ° 时树脂微球之间发生了部分粘连,形态亦不规则。这是因为油温太低,不能及时脱除  $W$  相中的乙醇并固化,致使二次乳液之间有足够的时间发生合并,最终无法得到令人满意的中空微球。无水乙醇的沸点为 78.4 °C,在  $O_2$

表 1  不同温度下酚醛树脂的固化时间  
Table 1  Solidification time of phenolic resin under  
different temperatures

温度/	基本固化时间/h	温度/	基本固化时间/h
< 80	长时间不固化	100	> 2
80	> 4	120	2

相温度为 80 ℃ 时滴加一次乳液的结果如图 5 (c) 所示,在树脂微球的边缘部分有许多不规则空心结构。这是因为一旦 O<sub>2</sub> 相的温度超过乙醇沸点,乙醇受热会迅速挥发,而此时酚醛树脂已经开始固化,这样 W 相中树脂中就会封闭部分乙醇溶剂,并在后续的处理条件下在酚醛微球壁中形成许多微孔,而不是均匀的中空微球。

图 5 (b) 为 70 ℃ 时滴加,然后升温至 120 ℃ 固化所得树脂微球的照片。从图 5 (b) 可以看出树脂微球形状规则,中空结构基本良好。所以,O<sub>2</sub> 相的起始温度以 70 ℃ 左右为宜,然后逐渐升温至 120 ℃。升温速率也不能太快,否则会引起乙醇溶剂的快速挥发,从而在酚醛树脂微球壁中形成微孔。实验结果显示适合速率为 2 ℃/min。

3 结 论

1) 表面活性剂含量、O<sub>1</sub>/W 乳液中 O<sub>1</sub> 相含量、O<sub>2</sub> 相的温度以及酚醛树脂的固化温度是形成和维持酚醛树脂微球及中空结构的关键因素。

2) 表面活性剂的质量分数应介于 5 % ~ 10 % 之间。

3) O<sub>1</sub>/W 一次乳液中 O<sub>1</sub> 相质量分数为 30 % 左右时能够制备出中空结构单一的酚醛微球。

4) 控制 O<sub>2</sub> 相的温度有利于控制中空微球壁内气泡的生成,O<sub>2</sub> 相的起始温度以 70 ℃ 左右为宜,终温要等于或大于 120 ℃,升温速率为 2 ℃/min。

参 考 文 献

[1] 郝广杰,申小义,梁志武,等. 乳液法制备中空结构聚合物研究进展[J]. 石油化工,2003,32(6):535 - 538

[2] Okubo M. Process for producing hollow polymer latex particles[P]. USA, 4910229. 1990-03-20

[3] 梁志武,郝广杰,申小义,等. 中空结构聚合物微粒的制备方法[J]. 高分子通报,2003(5):536 - 40

[4] Young Baek Kim, Kyung-Sup Yoon. A physical method of fabricating hollow polymer spheres directly from oil/water emulsions of solutions of polymers [J]. Macromolecular Rapid Communications,2004,25:1643 - 1649

[5] Erika Baumeister, Siegfried Klaeger. Advanced new lightweight materials: hollow-sphere composites (HSCs) for mechanical engineering applications [J]. Advanced Engineering Materials,2003,5(9):673 - 677

[6] Charles J McDonald,Michael J Devon. Hollow latex particles:synthesis and applications[J]. Advances in Colloid and Interface Science,2002,99:181 - 213

[7] 李子强. 降低酚醛树脂溶液中游离酚的研究[J]. 矿冶,1996,5(1):24 - 27

Influences of technology parameters of emulsion method  
on hollow phenolic resin microspheres

LIU Sheng ZHANG Xue-jun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Hollow phenolic resin microspheres were prepared from commercial phenolic resin by an emulsion method. The influences of the parameters such as the content of surfactant, content of O<sub>1</sub> phase in O<sub>1</sub>/W latex, O<sub>2</sub> temperature and the curing temperature of phenolic resin, on the final structure of hollow phenolic resin microspheres were studied. The results showed that the temperature of O<sub>2</sub> phase less than 70 ℃, surfactant content between 5 % ~ 10 %, content of O<sub>1</sub> phase in O<sub>1</sub>/W latex about 30 % and the curing temperature of phenolic resin higher than 80 ℃ will be favored for the phenolic resin to form and keep the hollow spherical shape.

**Key words:** phenolic resin; hollow microspheres; emulsion; technology parameters

(责任编辑 朱晓群)