

小粒径酚醛树脂微球的制备

吴清霞 宋怀河* 周继升 陈晓红

(北京化工大学 材料科学与工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要:以苯酚(P)、甲醛(F)为原料,氢氧化钠(C)为催化剂,Span-80为表面活性剂, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为添加剂,采用W/O静置反相乳化法合成酚醛树脂微球。研究了添加剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、表面活性剂Span-80、催化剂氢氧化钠的用量及原料液中水溶性酚醛树脂的体积分数对微球形貌和平均直径的影响。结果表明, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的加入能够调节聚合反应速率;微球的平均直径随着 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和Span-80用量的增加而增大;降低原料液中水溶性酚醛树脂的体积分数能有效减小微球的粒径。当合成条件为 $n_{\text{P}}:n_{\text{F}}=1:2$, $n_{\text{C}}/n_{\text{P}}=0.05$,过硫酸铵与2 mL原料液中氢氧化钠的物质的量比3.6:1,原料液中水溶性酚醛树脂的体积分数66.67%,Span-80 2 g,乳化比1/14时,室温磁力搅拌1 h,超声3 min,合成温度为100℃,反应12 h就能得到形貌好、平均直径为1.13 μm的酚醛树脂微球。

关键词:酚醛树脂微球;静置反相乳液;小粒径

中图分类号: TQ 127.1

引言

高分子基球形材料由于具有比表面积大、化学稳定性高、生物相容性好等特点,近年来已被广泛用于生物医学^[1-2]、储能材料^[3-5]、催化剂载体^[6-7]等不同领域。高分子基球形材料的合成方法有许多种,常用的合成方法有乳液聚合^[8-9]、悬浮聚合^[10-12]、水热法^[3,13]等。

酚醛树脂是三大合成热固性树脂之一,具有优良的耐热、耐烧蚀、耐摩擦、阻燃及成本低廉等特性,可应用于涂料、胶黏剂和阻燃隔热材料等^[14]。而酚醛树脂基微球以其独特的三维网络结构以及高的残炭率引起了广泛注意,可有望成为锂离子电池电极材料等优质炭材料的前驱体。由于苯酚的活性较低,与间苯二酚/甲醛体系相比,采用苯酚/甲醛作为原料合成粒径小且均匀分散的酚醛树脂微球较为困难。在目前的研究中,采用苯酚/甲醛作为原料合成酚醛树脂微球的方法有悬浮聚合^[10-12]、水热法^[3]等,但是这样合成出的微球要么粒径大、粒径分布宽,要么实验装备繁琐、成本高。

酚醛树脂的聚合速率与反应体系的pH有关,而过硫酸铵水解呈酸性,在酚醛树脂聚合反应液中加入过硫酸铵可以调节聚合反应速率。以此为基础,本文选用苯酚、甲醛为原料,氢氧化钠为催化剂,采用静置反相乳液聚合制备了平均直径为1.13 μm且粒径分布均匀的酚醛树脂微球,详细研究了非离子表面活性剂Span-80、添加剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和催化剂氢氧化钠用量以及原料液中水溶性酚醛树脂体积分数等因素对微球形貌、平均直径、产量以及粒径分布的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂

苯酚(P)、氢氧化钠(C)、过硫酸铵(N),分析纯,北京化工厂;甲醛(F),质量分数37%~40%,西陇化工股份有限公司;Span-80(S),分析纯,天津市光复精细化工研究所;植物油,市售。

1.2 样品的制备

1.2.1 原料液

将5 g苯酚、8.62 mL甲醛溶液、0.021 g氢氧化钠按照物质的量比1:2:0.01混合均匀后加入到100 mL的三口烧瓶中,于60℃反应12 h,得到体积约为10 mL水溶性酚醛树脂溶液即原料液。

1.2.2 酚醛树脂微球

向烧杯中加入2 mL原料液,按照过硫酸铵与氢氧化钠(2 mL原料液中所含的氢氧化钠,记为C1)

收稿日期: 2013-09-11

基金项目: 新疆维吾尔自治区科技计划重大专项项目(201130113)

第一作者: 女,1989年生,硕士生

* 通讯联系人

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

物质的量比为 3.6:1 加入 0.09 g 过硫酸铵,待过硫酸铵完全溶解于原料液后,乳化比按照体积比 1/14 加入 28 mL 植物油,之后加入 2 g 的表面活性剂 Span-80。将烧杯放在磁力搅拌器上室温搅拌 1 h,此时反应体系的 pH=3,之后超声 3 min,放入 100 °C 烘箱中静置反应 12 h 即可得到酚醛树脂微球。产物经离心分离、洗涤、干燥便得到最终的样品。

1.3 SEM 表征

采用英国剑桥仪器公司生产的 SP-250MK3 型扫描电子显微镜观察样品形貌,微球的粒径大小及粒径分布通过分析软件 Digital Micrograph 分析 SEM 图得到。

1.4 球形度的计算

根据式(1)计算微球的球形度 φ 。

$$\varphi = 1 - \frac{S_{\text{缺}}}{S_{\text{圆}}} = 1 - \frac{1}{\pi} \arcsin \frac{R_2}{R_1} + \frac{R_2}{\pi R_1^2} \sqrt{R_1^2 - R_2^2} \quad (1)$$

其中 $\varphi \in (0.5, 1]$, R_1 为球的半径, R_2 是弦的一半, R_1 、 R_2 通过分析软件分析 SEM 图得到,如图 1 所示。

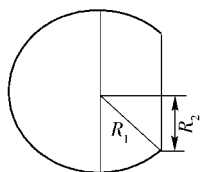


图 1 球形度 φ 计算示意图

Fig. 1 Diagram for calculating the sphericity φ

2 结果与讨论

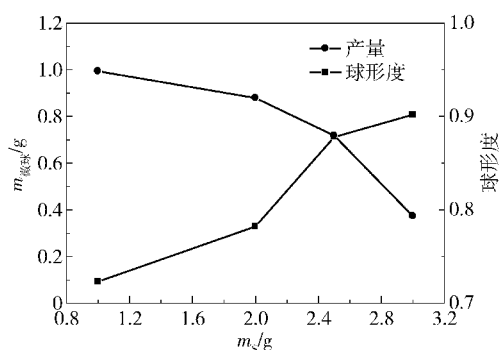
2.1 Span-80 的用量对酚醛树脂成球的影响

表面活性剂能降低油水界面能,使 W/O 体系稳定存在。Span-80 用量对微球成球性能的影响如图 2,实验只改变 Span-80 的用量,其他合成条件不变。合成条件简记为 $n_p:n_F=1:2$, $n_C/n_p=0.01$, $n_N:n_{Cl}=3.6:1$, $t=100\text{ }^\circ\text{C}$, Span-80 质量分别为 1 g、2 g、2.5 g、3 g。

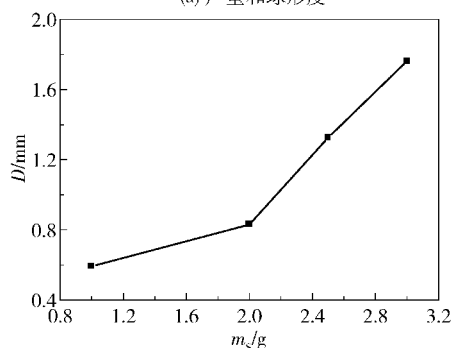
由图 2(a)、(b)可知,当 Span-80 加入量逐渐增大时,微球产量逐渐降低,而球形度和平均直径逐渐增大,球形度由 0.7231 增大至 0.9019,平均直径由 0.59 μm 增大至 1.76 μm 。

由微球的成球过程可知,微球的长大是在悬浮于油相中的小液滴内部。在一定温度和时间作用下,液滴内部水分不断挥发且其本身会在重力作用下逐渐下沉。油溶性的表面活性剂 Span-80 吸附于油水界面。当 Span-80 用量逐渐增多时,油水界面

上吸附的表面活性剂增多,朝向液滴内部的亲水基团数目增多,水分子与亲水基团的相互作用力增强,液滴内部的水分挥发速度相对减慢,从而液滴内部的韧性球有充裕的时间完善、长大。因此球形度和平均直径随着 Span-80 用量的增多而逐渐增大。但是由于液滴会逐渐下沉,当液滴内部水分挥发减缓时,液滴的重力减小变缓,从而其下降的速率相对增大,沉到杯底液滴数目增多。由于杯底液滴产物是大块状的无效产物,在其他反应条件一致的情况下,此时产量便减小,从而生成产物的质量随 Span-80 用量的增大而减小。



(a) 产量和球形度



(b) 平均直径

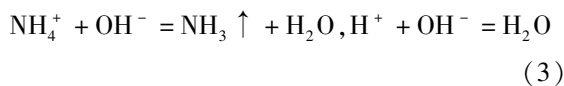
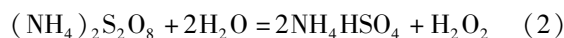
图 2 Span-80 用量对微球成球性能的影响

Fig. 2 Effect of the amount of Span-80 on the formation of phenolic resin microspheres

综合上述非离子表面活性剂 Span-80 用量对酚醛树脂微球形貌、产量以及平均直径影响的研究,当 $m_s=2\text{ g}$ 时酚醛树脂成球性最好。

2.2 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量对酚醛树脂成球的影响

外加添加剂过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的加入能够调节原料液的 pH 值, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水解呈酸性,原料液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 有如下反应。



其中,式(2)为 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水解反应,式(3)是中和反应。

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加入越多,反应体系的 pH 值越低,酚醛树脂聚合反应速率越大。实验的其他条件固定不变,即只改变 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量,合成条件简易记为 $n_{\text{P}}:n_{\text{F}}=1:2$, $n_{\text{C}}/n_{\text{P}}=0.01$, $m_{\text{S}}=2\text{ g}$, $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{N}}:n_{\text{Cl}}$ 比值分别取 1.2:1、1.6:1、3.6:1、5:1、8:1。按照上述实验条件合成出试样,得到微球的产量、球形度、平均直径与 $n_{\text{N}}:n_{\text{Cl}}$ 的关系,如图 3。

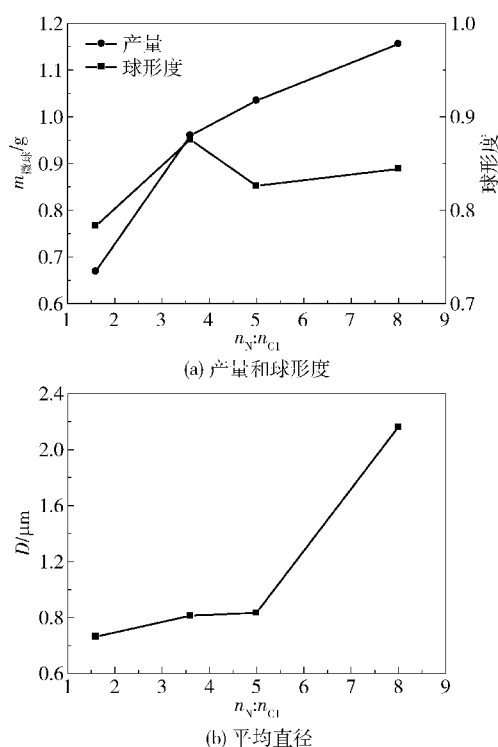


图 3 $n_{\text{N}}:n_{\text{Cl}}$ 对微球成球性能的影响

Fig. 3 Effect of the molar ratio of ammonium persulphate to catalyst in 2 mL of water soluble phenolic resin on the formation of phenolic resin microspheres

当 $n_{\text{N}}:n_{\text{Cl}}=1.2:1$ 时,没有粉末状产物生成,只有烧杯底部大块状的树脂。由图 3(a)、(b)可知,当 $n_{\text{N}}:n_{\text{Cl}}$ 大于 1.6 时,随着 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 量的逐渐增加,产量逐渐增大,产物的球形度先增大然后减小,最后趋于平衡,而产物的平均直径呈现逐渐增大的趋势。

产物形貌如图 4 所示,随着 $n_{\text{N}}:n_{\text{Cl}}$ 比例增加,微球表面由光滑变为粗糙,缺陷面也由平面变为非平面,且缺陷面边缘也长上了“围栏”。根据分析得出,当 $n_{\text{N}}:n_{\text{Cl}}=3.6:1$ 时,微球的综合性能最好。

在原料液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 能够降低其 pH 值,而酚醛树脂聚合反应与反应体系的 pH 有关,从

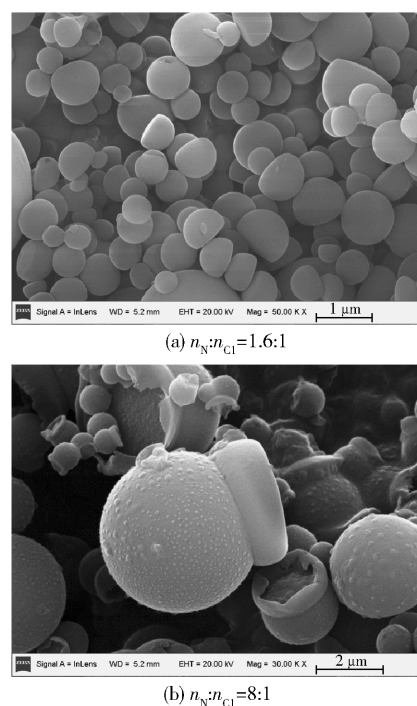


图 4 不同 $n_{\text{N}}:n_{\text{Cl}}$ 时微球形貌图

Fig. 4 SEM microtopography of phenolic resin microspheres prepared with different molar ratios of $n_{\text{N}}:n_{\text{Cl}}$

而 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的加入能够调节聚合反应速率。在一定范围内,增大 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量,聚合反应速率加快,液滴内部成核率增大,由核长大形成的韧性球数目增多,且韧性球的完善、长大速率加快,从而其产量、平均直径随着 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量的增大而增大。当 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量继续增大时,聚合反应速率也不断加快,在聚合反应场所不断缩小(液滴内部水分不断挥发)的情况下,后期聚合反应产物由于没有有效的物理空间,不能独自长大成球,只能依附于已有球的躯体上继续生长,从而导致微球表面粗糙,缺陷面由平面成为凹凸不平,面边缘也长出了“围栏”。

2.3 NaOH 用量对酚醛树脂成球的影响

酚醛树脂的缩合聚合可以采用酸催化或碱催化^[14],实验中先采用 NaOH 为催化剂,甲醛过量,于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 制备水溶性酚醛树脂溶液即 A 阶树脂,然后 A 阶树脂在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以及酸性条件下固化形成 C 阶不溶不熔的热固性酚醛树脂。实验合成的其他条件不变,只变化 NaOH 加入量。研究 $n_{\text{C}}/n_{\text{P}}$ 对微球影响的实验条件简易记为 $n_{\text{P}}:n_{\text{F}}=1:2$, $n_{\text{N}}:n_{\text{Cl}}=3.6:1$, $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{S}}=2\text{ g}$, $n_{\text{C}}/n_{\text{P}}$ 分别取 0.01、0.05、0.07、0.1。此时产物微球的产量、球形度、平均直径以及

形貌的关系见图5、6。图5(a)表明, n_c/n_p 增大,产物质量逐渐降低,球形度变化不明显,平均直径先增大后减小。从图6可以看出,只有 $n_c/n_p = 0.05$ 时

微球的分散度、球形度最好。因此综合研究 n_c/n_p 对酚醛树脂成球性能的影响,当 $n_c/n_p = 0.05$ 时得到的微球最佳。

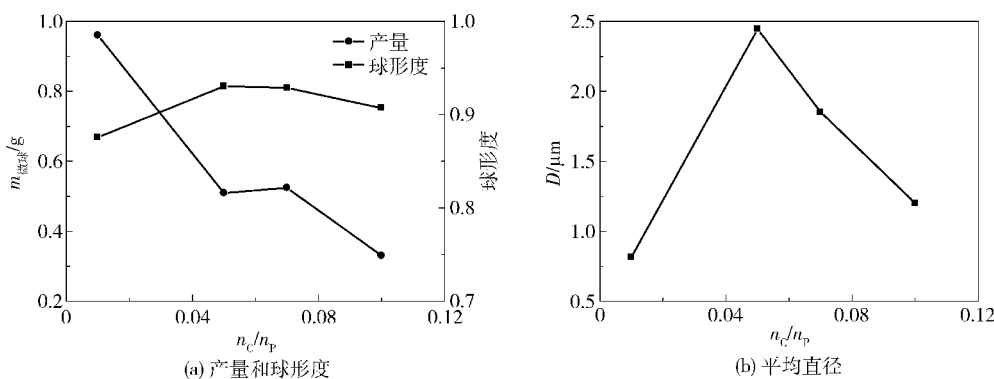


图5 n_c/n_p 对微球成球性能的影响

Fig. 5 Effect of the molar ratio of catalyst to phenol on the formation of phenolic resin microspheres

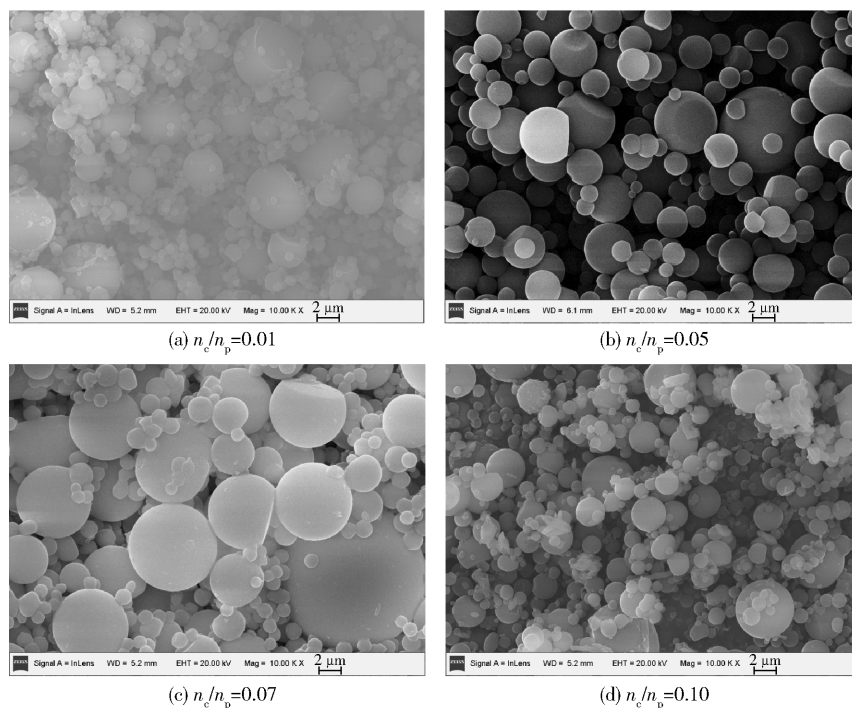


图6 n_c/n_p 不同时产物形貌图

Fig. 6 SEM microtopography of phenolic resin microspheres prepared with different molar ratios of catalyst to phenol

2.4 原料液中水溶性酚醛树脂的含量对微球形貌、粒径的影响

为进一步减小酚醛树脂微球的粒径,尝试降低原料液中水溶性酚醛树脂的含量。向2 mL的水溶性酚醛树脂溶液中加入1 mL H_2O ,混合均匀后取2 mL作为原料液,即原料液中水溶性酚醛树脂的体积分数为66.67%,按照合成条件 $n_p:n_F = 1:2$, $n_c/n_p = 0.05$, $n_N:n_{Cl} = 3.6:1$, $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $m_s = 2\text{ g}$ 制备试样。

原料液中水溶性酚醛树脂含量降低后产物形貌以及粒径分布如图7所示。

图7(a)是降低酚醛树脂含量后产物形貌图。可以看出产物形貌好,粒径小且均匀。比较原料液中水溶性酚醛树脂含量改变前后粒径分布(图7(b))可知,原料液中水溶性酚醛树脂含量减小后,平均直径由原来的2.45 μm 减小为1.13 μm ,且90%的微球分布在0.6 ~ 1.8 μm 区间,粒径分布

变窄。

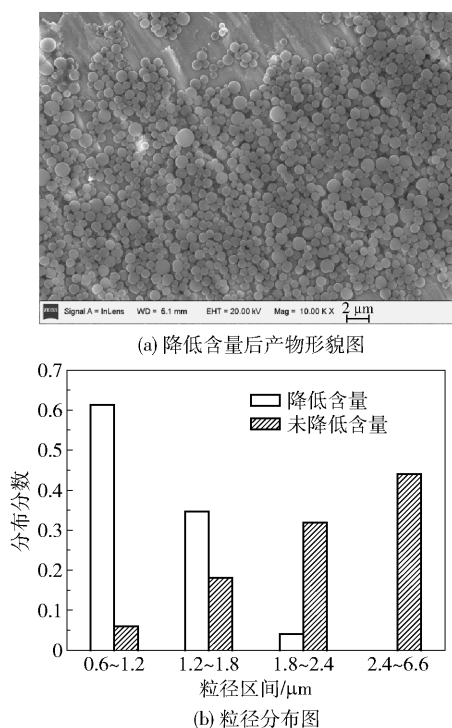


图7 原料液中水溶性酚醛树脂的含量对微球成球性能的影响

Fig. 7 Effect of the content of soluble phenolic resin in raw solution on the formation of phenolic resin microspheres

原料液中水溶性酚醛树脂含量降低,那么独立分散的聚合场所“液滴”内部反应单体的浓度降低,韧性球之间的碰撞、挤压频率减小,这有利于保持良好的球形度。另外,单体浓度的降低,意味着使韧性球的长大“原料”减小,从而最终生成形貌好,粒径小的且均匀的产物微球。

因此综合以上结果可以看出,降低原料液中水溶性酚醛树脂含量能有效地减小酚醛树脂微球的粒径。实验中原料液水溶性酚醛树脂体积分数为66.67%,若继续降低原料液中水溶性酚醛树脂的含量,那么树脂微球的产量会非常低,综合微球形貌、粒径以及产量,认为原料液中水溶性酚醛树脂体积分数为66.67%时最好。

3 结论

(1)通过调节添加剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的加入量能够调节酚醛树脂聚合反应速率,且随着 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量的增加,酚醛树脂微球的产量、平均直径逐渐增大,微球球形度先增大后减小;随着非

离子表面活性剂Span-80的增加,酚醛树脂微球的平均直径增大;降低原料液中水溶性酚醛树脂的体积分能显著提高酚醛树脂微球综合性能,得到平均直径小、粒径均一以及形貌好的微球。

(2)合成酚醛树脂微球最佳的工艺条件为 n_p : n_f : n_c : n_n : n_{cl} =1:2:0.05:3.6:1, t =100℃, m_s =2g, v_w/v_o =1/14,原料液中水溶性酚醛树脂体积分数为66.67%,室温磁力搅拌1h,超声3min,合成温度为100℃,反应时间12h。在此条件下得到的酚醛树脂微球形貌好、平均直径为1.13μm。该微球可望作为球形活性炭、锂离子电池电极材料等优质炭材料的前驱原料使用。

参考文献:

- [1] Wildgoose G G, Leventis H C, Simm A O, et al. Cysteine methyl ester modified glassy carbon spheres for removal of toxic heavy metals from aqueous media[J]. Chem Commun, 2005, 29: 3694-3696.
- [2] Patil G V. Biopolymer albumin for diagnosis and in drug delivery[J]. Drug Development Research, 2003, 58(3): 219-247.
- [3] Wang Q, Li H, Chen L Q, et al. Novel spherical microporous carbon as anode material for Li-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2002, 152/153: 43-50.
- [4] Yi Z H, Liang Y G, Lei X F, et al. Low-temperature synthesis of nanosized disordered carbon spheres as an anode material for lithium ion batteries[J]. Materials Letters, 2007, 61: 4199-4203.
- [5] Zhang H J, Xu H F, Zhao C. Synthesis of morphology-controlled carbon hollow particles by carbonization of resorcinol-formaldehyde precursor microspheres and applications in lithium-ion batteries[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 133: 429-436.
- [6] Ikeda S, Ishino S, Harada T, et al. Ligand-free platinum nanoparticles encapsulated in a hollow porous carbon shell as a highly active heterogeneous hydrogenation catalyst[J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 118(42): 7221-7224.
- [7] Crooks R M, Zhao M Q, Sun L, et al. Dendrimer encapsulated metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to catalysis[J]. Accounts of Chemical Research, 2001, 34(3): 181-190.
- [8] 杨骏兵, 凌立成, 刘朗. 乳化法工艺参数对酚醛树脂微球的影响[J]. 碳素技术, 1999(增刊): 7-10.

Yang J B, Ling L C, Liu L. Influences of technology parameters of emulsion method on the phenolic resin micro-

- spheres[J]. Carbon Techniques, 1999(Suppl): 7-10. (in Chinese)
- [9] 刘生, 张学军. 乳液法工艺参数对中空酚醛树脂微球的影响[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2005, 32(5): 64-67.
- Liu S, Zhang X J. Influences of technology parameters of emulsion method on hollow phenolic resin microspheres[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2005, 32(5): 64-67. (in Chinese)
- [10] Zhou H, Huang G S, Gao P, et al. Preparation of porous/hollow particles of phenolic resin[J]. Polym Adv Technol, 2007, 18: 582-585.
- [11] Xu X, Zhang J Y, Jin Z C, et al. Preparation of phenolic microspheres in water/"water" system[J]. Polym Adv Technol, 2012, 23: 1045-1050.
- [12] Singh A, Yadav R K, Srivastava A. Synthesis of resole-type phenolic beads from phenol and formaldehyde by suspension polymerization technique[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(2): 1005-1011.
- [13] Yang J B, Ling L C, Liu L, et al. Preparation and properties of phenolic resin-based activated carbon spheres with controlled pore size distribution[J]. Carbon, 2002, 40: 911-916.
- [14] 黄发荣, 万里强. 酚醛树脂及其运用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- Huang F R, Wan L Q. Phenolic resin and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011. (in Chinese)

Preparation of small-sized phenolic resin microspheres

WU QingXia SONG HuaiHe ZHOU JiSheng CHEN XiaoHong

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Phenolic resin microspheres have been prepared from the polymerization of phenol and formaldehyde by a reverse emulsion method using sodium hydroxide and Span-80 as the catalyst and surfactant, respectively. The factors that affect the morphology and average size, such as the amount of ammonium persulphate, Span-80, sodium hydroxide and the volume fraction of soluble phenolic resin in the raw solution were studied. The results showed that amount of ammonium persulphate affected the rate of polymerization, and the particle size increased with increasing amounts of ammonium persulphate and Span-80, but decreased with decreasing volume fraction of soluble phenolic resin in raw solution. When the molar ratio of phenol to formaldehyde was 1 to 2, the molar ratio of catalyst to phenol was 0.05, the molar ratio of ammonium persulphate to catalyst in 2 mL of water soluble phenolic resin was 3.6 to 1, the volume fraction of soluble phenolic resin in raw solution was 66.67%, the amount of Span-80 was 2 g, and the volume ratio of raw solution to oil was 1 to 14, with stirring for 1 h, ultrasonication for 3 min and heating for 12 h at 100 °C. The resulting phenolic resin microspheres had good morphology, with an average size of 1.13 μm.

Key words: phenolic resin microspheres; stewing reverse emulsion; small-sized particles