

苯酚-淀粉树脂的合成与性能

陈国民^{1,2}, 陈朝辉²

(1. 湖南城市学院, 湖南 益阳 413000; 2. 国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南 长沙 410073)

摘要: 介绍了以苯酚、淀粉为原料,在硫酸的催化下,经缩聚一步合成一种新型苯酚-淀粉树脂,表征了合成反应机理与树脂结构,探讨了催化剂用量、工艺参数(总反应时间、最高反应温度)、投料比(苯酚/淀粉)对产物的影响,确定了典型的原料配方、合成工艺路线与工艺参数,进行了性能和效益优势分析。结果表明,苯酚-淀粉树脂属于热塑性酚醛树脂,其性能与热塑性苯酚-甲醛树脂相似,特别是具有很好的耐热性,而且经济和环境效益优势明显。

关键词: 苯酚; 淀粉; 合成; 树脂; 工艺; 性能

中图分类号: O632.7⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2004)02-0046-06

苯酚-淀粉树脂是一种具有酚醛结构的新型树脂,属于热塑性酚醛树脂。它是以苯酚、淀粉为原料,在硫酸的催化下,经加热缩聚一步合成^[1]。与热塑性苯酚-甲醛树脂相比,用取之不尽的、廉价的、无污染的再生资源淀粉替代甲醛和部分苯酚后,可以消除甲醛价格较高(按含量100%计算),运输、贮存设备复杂,污染环境,废液处理困难,影响操作人员身心健康等诸多弊病,同时大大减少了昂贵苯酚的用量,从而使得产品原料消耗成本低、环境污染小。根据资料报道,北美的Mudde, John P. 曾进行过用玉米淀粉制取酚醛树脂的中试研究^[1]。在国外先进技术的引导下,笔者率先在我国开展了苯酚-淀粉树脂的合成与性能测试,完成了苯酚-淀粉树脂实验室小试、中试和工业化生产三个阶段的工作。经性能检测分析

及工业实践表明,笔者合成的苯酚-淀粉树脂不仅廉价、污染小,而且性能与热塑性苯酚-甲醛树脂相似,可广泛地应用于机电、仪器仪表、交通运输、轻量化、建筑、体育器材、航空、宇航等领域。

1 实验

1.1 原料与典型配方

苯酚,工业品(一级),太原化工厂生产,550kg;淀粉,工业品或民用品(精制),西安市长安县细柳乡淀粉厂生产,600kg;硫酸,化学纯(98%),西安化学试剂厂生产,4.95kg;氢氧化钠,工业品(98%),天津烧碱厂生产,3.64kg。

1.2 合成工艺

苯酚-淀粉树脂工业生产中典型的合成工艺大致可用图1和图2表示。

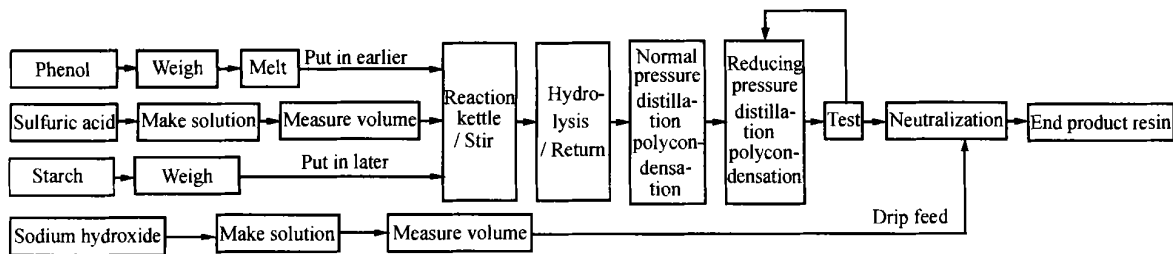


图1 典型的合成工艺流程

Fig. 1 Typical synthetic technological process

1.3 性能测试与表征

软化点、T-4粘度、胶凝时间、挥发物、游离酚、酸碱性按照XB1051-91西绝酚醛树脂企业标

收稿日期: 2003-11-20; 修订日期: 2004-01-22

作者简介: 陈国民(1964),男,博士研究生,副研究员,高级工程师。

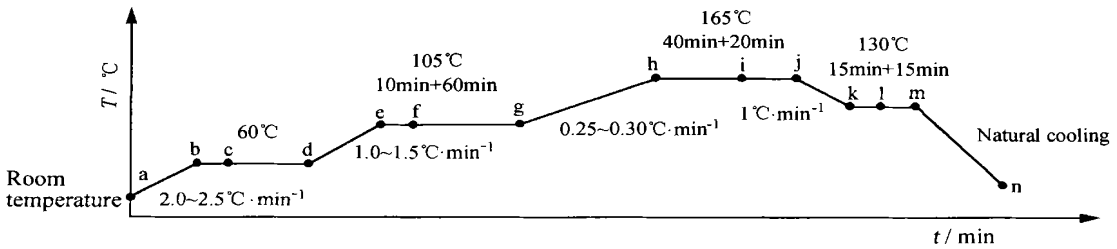


图2 典型的合成工艺曲线

a—原料、反应釜准备, 开始升温; ab—升温预热反应釜; b—关反应釜所有通大气阀, 抽真空至真空度 0.08~0.09 MPa; bc—保温, 反应釜吸入熔化的苯酚; c—解除真空, 搅拌; cd—保温, 反应釜加入硫酸和淀粉; d—开回流阀、关馏出阀, 冷凝器通冷水, 开始升温; de—升温至淀粉凝胶化; e—淀粉凝胶化; f—停止搅拌; eg—保温淀粉水解; g—搅拌, 关回流阀、开馏出阀, 开始升温; gh—升温缩聚; hj—保温缩聚; i—抽真空脱水, 真空度 0.04~0.05 MPa; j—停止抽真空, 釜内冷凝管通冷水; jk—降温缩聚; k—关釜内冷凝管冷水; kl—保温, 氢氧化钠中和硫酸; lm—保温卸树脂; m—停止搅拌, 关冷凝器冷水; mn—降温准备; ab—常压; bc—减压; ci—常压; ij—减压; jn—常压

Fig. 2 Typical synthetic technological curve

a—prepare raw materials and reaction kettle, start to raise temperature; ab—raise temperature to preheat kettle; b—close all air valves of the reaction kettle, take out air to vacuum degree 0.08~0.09 MPa; bc—keep temperature, reaction kettle draws in melted phenol; c—relieve vacuum, stir; cd—keep temperature, reaction kettle is put in sulfuric acid and starch; d—open return valve and close distillate valve, condenser is gone in cool water, start to raise temperature; de—raise temperature to starch gelatinization; e—starch gelatinization; f—stop stir; eg—keep temperature to hydrolyze starch; g—stir, close return valve and open distillate valve, start to raise temperature; gh—polycondensation accompanied by raising temperature; hj—polycondensation accompanied by keeping temperature; i—take out air for dehydration, vacuum degree 0.04~0.05 MPa; j—stop taking out air, condensing coil in kettle is gone in cool water; jk—polycondensation accompanied by lowering temperature; k—condensing coil in kettle is cut off cool water; kl—keep temperature, sulfuric acid is neutralized with sodium hydroxide; lm—dump resin accompanied by keeping temperature; m—stop stir, condenser is cut off cool water; mn—lower temperature for preparation; ab—normal pressure; bc—reducing pressure; ci—normal pressure; ij—reducing pressure; jn—normal pressure

准测试; 数均分子量(\bar{M}_n) 采用 GPC 分析, Waters150C 凝胶渗透色谱仪, 色谱柱 Styragel 10.5nm×50nm 和 Styragel 10.3nm×50nm, 溶剂为四氢呋喃, 浓度 0.5%, 流速 $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, 时间 70min, 温度 23°C; IR 分析, 美国 Nicolet 60SXR-FTIR 光谱仪, 测量范围 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$, 分辨率 4cm^{-1} , 32 次扫描, 用 KBr 压片法测定; $^1\text{H-NMR}$ 分析, FX-90Q 核磁共振仪, 丙酮为溶剂, 温度 25°C, 参考标准 TMS; DSC 分析, CDR-1 型差示扫描量热仪, 升温速率 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 灵敏度 $\pm 0.021\text{J}\cdot\text{min}^{-1}$, 空气气氛, 纸速 $20\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 参比物 Al_2O_3 , 充填状态敞口; TG 分析, 美国 PERKIN-ELMER TGS-2 分析仪, 升温速率 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 试样量 5.00mg 左右, 铝样品盘, 氮气气氛, 温度范围 $50\sim 500^\circ\text{C}$; 热变形温度按照 GB1634-79 测试。

2 结果与讨论

2.1 合成反应机理与树脂结构表征

图3 是工业化合成的苯酚-淀粉树脂典型的 IR 谱图。从图3 中可以看出树脂结构中有如下几个主要官能团存在的信息: 1606cm^{-1} , 呋喃环骨架振动峰; 1595cm^{-1} , 苯环骨架振动峰; 1454cm^{-1} 和 1365cm^{-1} , C=C 环伸缩振动峰; 1233cm^{-1} , 苯酚 OH 弯曲振动峰; 1040cm^{-1} 附近, 醇 OH 弯曲振动峰; 887cm^{-1} , 呋喃环特征峰。苯环和呋喃环的主要吸收位置相近, 因而一些特征吸收峰相互迭加以或肩峰形式出现。图4 是工业化合成的苯酚-淀粉树脂典型的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。在图4 中, 化学位移 $\delta=3.5\sim 4.0$ 的峰对应于树脂结构中的饱和氢; 化学位移 $\delta=6.5\sim 7.5$ 的峰对应于树脂结构中的呋喃环和苯环, 而且苯环以

邻位取代(1, 2, 6-苯环结构)为主; 化学位移 $\delta=8.0\sim 8.6$ 的峰对应于树脂结构中的醛基。根据苯酚、淀粉在热的硫酸液体介质中所表现的化学反应性质和图3、图4结果, 苯酚-淀粉树脂的合成反应机理应当是: 在硫酸和热的作用下, 淀粉水解生成葡萄糖, 葡萄糖分子内部脱水生成羟甲基糠醛, 羟甲基糠醛与苯酚缩聚生成树脂。可能的分子结构如下:

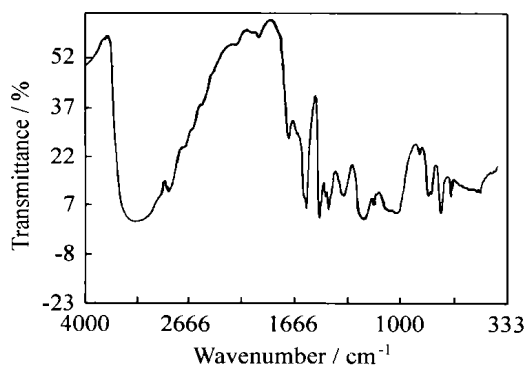
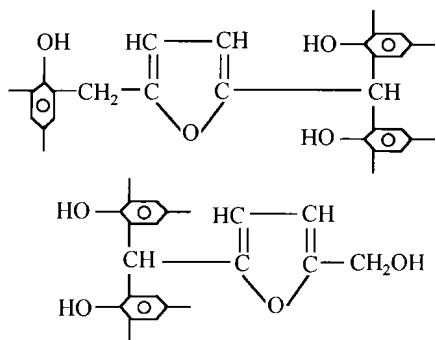


图3 工业化合成的苯酚-淀粉树脂典型的IR谱图

Fig. 3 Typical IR spectrum of phenol-starch resin synthesized with industrialization

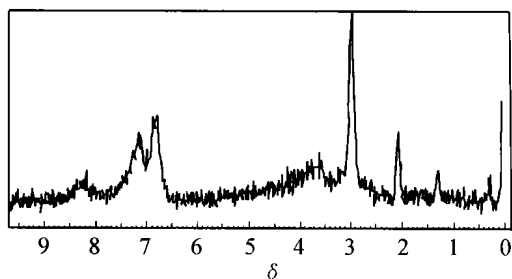


图4 工业化合成的苯酚-淀粉树脂典型的¹H-NMR谱图

Fig. 4 Typical ¹H-NMR spectrum of phenol-starch resin synthesized with industrialization

2.2 几个主要因素对产物的影响

试验中, 改变催化剂用量、工艺参数(总反应时间、最高反应温度)、投料比(苯酚/淀粉), 试验结果示于表1。

2.2.1 催化剂用量的影响

由表1中98, 920b, 923批号对比可以看出, 催化剂用量越多, 反应速率越快, 总反应时间越短, 缩聚能力越强, 树脂平均分子量越大, 树脂颜色较深, 产率降低。产率降低是早期能形成大量的分子内部脱水和缩合水, 它们溶解苯酚, 被蒸馏出去, 使得成为废液。

2.2.2 工艺参数的影响

(1) 总反应时间的影响。由表1中98, 920b, 922批号对比可以看出, 延长总反应时间, 反应趋于完全, 树脂平均分子量增大, 产率有所提高。制取树脂时, 应视升温速率、反应温度控制总反应时间, 得到合适的树脂。总反应时间太短, 树脂平均分子量偏小, 产率降低, 树脂性能不佳; 总反应时

表1 苯酚-淀粉树脂合成时几个主要因素对产物的影响

Table 1 Effect of several primary factors on product when phenol-starch resin is synthesized

Batch number	Throw material/g				Highest reaction temperature/°C	Total reaction time/min	Product		
	Phenol	Starch	Sulfuric acid	Sodium hydroxide			Outward appearance	Molecular weight (\bar{M}_n)	Rate/%
98	600	550	5.625	4.133	165	210	Deep brown brittle solid	554	74.4
920b	600	550	5.625	4.133	165	180	Deep brown brittle solid	540	73.8
923	600	550	5.000	3.674	165	210	Brown brittle solid	509	76.5
922	600	550	5.625	4.133	165	150	Deep brown brittle solid	509	73.2
93	600	550	5.000	3.674	185	210	Brown brittle solid	563	74.8
827	600	550	5.000	3.674	185	180	Brown brittle solid	523	73.7
921	550	600	5.625	4.133	165	150	Deep brown brittle solid	528	73.0

间太长,虽然树脂平均分子量增大,但不经济。

(2) 最高反应温度的影响。由表 1 中 923, 93, 827 批号对比可以看出,随着最高反应温度的提高,反应速率加快,总反应时间缩短,有利于小分子物的排除,树脂平均分子量增大,产率有所降低。反应温度高,能产生大量的分子内部脱水和缩合水,并溶解苯酚,被蒸馏出去而成为废液,致使产率降低。

2.2.3 苯酚/淀粉投料比的影响

由表 1 中 922, 921 批号对比可以看出,在同样的条件下进行缩聚,降低苯酚/淀粉投料比,树脂平均分子量增大,产率却无明显的变化。后续试验还发现,淀粉用量的提高,增加最终产品的强度,降低其耐水性和成本。

2.3 性能分析

2.3.1 性能常规分析

工业化合成的苯酚-淀粉树脂性能常规分析测试结果示于表 2。为比较起见,表 2 中同时列出了用于模塑料的典型的热塑性苯酚-甲醛树脂相应性能数据。由表 2 可以看出,苯酚、淀粉在硫酸的催化下,经加热到适当的温度,确实已经成功地缩聚生成了可用六亚甲基四胺固化的苯酚-淀粉树脂;与表 2 中热塑性苯酚-甲醛树脂相比较,在软化点、T-4 粘度、胶凝时间、数均分子量(\bar{M}_n)

性能方面是工业化合成的苯酚-淀粉树脂性能数据大些,在挥发物、游离酚性能方面是工业化合成的苯酚-淀粉树脂性能数据小些,但它们的性能数据相差并不大,而且两种树脂均为中性树脂。因此,这种工业化合成的苯酚-淀粉树脂性能与热塑性苯酚-甲醛树脂相似,符合模塑料用热塑性酚醛树脂的性能要求。

2.3.2 固化反应与 DSC 分析

工业化合成的苯酚-淀粉树脂 DSC 分析测试结果示于表 3,不同温度下的胶凝时间测试结果示于表 4。由表 3、表 4 试验结果可以推断,苯酚-淀粉树脂是热塑性树脂,在室温下贮存是稳定的,需要借助固化剂才能进行固化反应,形成体型结构,发挥应用功能。苯酚-淀粉树脂属于热塑性酚醛树脂的范畴,可用六亚甲基四胺为固化剂。苯酚-淀粉树脂的固化反应具有单一窄小的放热峰,峰顶温度为 165℃。这表明,苯酚-淀粉树脂在加入适量固化剂六亚甲基四胺后,加热到不太高的温度可以使其迅速固化。苯酚-淀粉树脂在 160℃以下胶凝时间较长,但随温度的升高下降幅度较大;在 160℃以上胶凝时间较短,但随温度的升高下降幅度较小。这表明,苯酚-淀粉树脂在 160℃以上有较快的固化反应速率,而且固化反应速率对温度的依赖性由大变小。

表 2 工业化合成的苯酚-淀粉树脂性能常规分析结果

Table 2 Routine analytical results about properties of phenol starch resin synthesized with industrialization

Properties	Indexes		
	Actual test data of phenol starch resin	Actual test data of thermoplastic phenol formaldehyde resin*	General data of thermoplastic phenolic resin**
Softening point/℃	112	100	100~120
T-4 viscosity/s	35	31	20~60
Binding time/s	60	50	50~100
Volatile matter/%	2	2.8	≤6
Free phenol/%	4	4.5	≤9
Acidity and alkalinity	Neutral	Neutral	Neutral
Number average molecular weight (\bar{M}_n)	460	420	400~600

* Provided by The 43RD Institute of CASC Nonmetallic Materials Factory;

** Provided by Xí'an Insulating Material Factory.

表 3 工业化合成的苯酚淀粉树脂 DSC 分析结果

Table 3 DSC analytical results of phenol starch resin synthesized with industrialization

	Pure resin		Resin including 17% hexamethylene tetramine		
Endothermic peak / °C	105	153	102	116	145
Exothermic peak / °C	> 200		165		
Exothermic peak shape	—		Single narrow small peak		

表 4 苯酚淀粉树脂不同温度下的胶凝时间

Table 4 Gel time of phenol starch resin at different temperature

Order number	Temperature/°C	Gel time ^a / s
1	150	106
2	160	60
3	170	51

* Hexamethylene tetramine/resin = 16% .

2.3.3 热变形温度与 TG 分析

工业化合成的苯酚淀粉树脂 TG 分析测试结果示于表 5, 深加工产品模塑料热变形温度测试结果示于表 6。根据表 5 结果, 并考虑到苯酚

淀粉树脂中含有挥发物 2% 和游离酚 4%, 粉末状样品组成比例为苯酚-淀粉树脂: 六亚甲基四胺 = 1: 0.17, 而且试验前没有进行固化处理, 存在大量可以加热挥发的物质, 从而可以推断, 加热所形成的失重量中树脂及其固化后生成的物质受热失重所占的比例并不大, 既是加热到 457°C 高温所对应的失重 38.0% 中树脂固化产物热分解失重所占的比例也不很大。由表 6 可知, 深加工产品模塑料 PF2A1, PF2A2, PF2C4 的热变形温度均在 170°C 以上, 是具有很高热变形温度的硬质塑料。因此, 由表 5、表 6 数据可以说明, 以苯酚-淀粉树脂作基体的材料具有很好的耐热性。

表 5 工业化合成的苯酚淀粉树脂(内含 17% 六亚甲基四胺) TG 分析结果

Table 5 TG analytical results of phenol starch resin (including 17% hexamethylene tetramine) synthesized with industrialization

First weightless step			Second weightless step		Third weightless step	
Peak temperature / °C	Temperature area / °C	Weightlessness / %	Temperature area / °C	Weightlessness / %	Temperature area / °C	Weightlessness / %
167	50~ 195	10.0	50~ 400	31.0	50~ 457	38.0

表 6 苯酚淀粉模塑料热变形温度测试结果

Table 6 Test results about thermal distortion temperature of phenol starch moulding materials

Trade names of moulding materials	Thermal distortion temperature / °C
PF2A1	170
PF2A2	171
PF2C4	174

2.4 效益优势分析

根据配方、合成工艺和 2003 年 5 月原料市场参考价, 经分析计算, 工业化合成的苯酚淀粉树脂和热塑性苯酚-甲醛树脂原料消耗成本分别为 6324 元·t⁻¹ 和 8372 元·t⁻¹。以热塑性苯酚-甲醛树脂为基准, 苯酚淀粉树脂原料消耗成本下降幅度为 24.5%, 具有明显的经济效益优势。根据配方、合成工艺和工业化生产实践可知, 工业化合成

1t 苯酚-淀粉树脂和 1t 热塑性苯酚-甲醛树脂分别产生废液量为 386kg 和 687kg。以热塑性苯酚-甲醛树脂为基准, 苯酚-淀粉树脂合成时产生的废液量下降幅度为 43.8%。另外, 绿色资源淀粉替代了有害物质甲醛和部分苯酚。因而, 苯酚-淀粉树脂具有明显的环境效益优势。

3 结 论

(1) 苯酚-淀粉树脂的合成反应机理应当是, 在硫酸和热的作用下, 淀粉水解生成葡萄糖, 葡萄糖分子内部脱水生成羟甲基糠醛, 羟甲基糠醛与苯酚缩聚生成树脂; 合成的苯酚-淀粉树脂可能是含有呋喃环骨架并以 1, 2, 6-苯环结构为主的热塑性酚醛树脂, 用树脂量 16% 的六亚甲基四胺在 160°C 以上可以使其迅速固化, 性能与热塑性苯酚-甲醛树脂相似, 特别是具有很好的耐热性。

(2) 苯酚-淀粉树脂典型的原料配方(质量份)是苯酚:淀粉:硫酸:氢氧化钠=550:600:4.95:3.64;产品合成工艺路线是在硫酸和热的作用下,以苯酚、淀粉为原料,经缩聚一步合成,用氢氧化钠进行中和;产品典型的合成工艺参数是室温~60℃升温速率 $2.0\sim 2.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,60~105℃升温速率 $1.0\sim 1.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,105℃保温70min,105~165℃升温速率 $0.25\sim 0.30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,165℃保温60min,165~130℃降温速率 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,130℃保温30min,脱水真空度为0.04~0.05MPa。

(3) 催化剂用量、总反应时间、最高反应温度和苯酚/淀粉投料比是影响苯酚-淀粉树脂质量的几个主要因素。

(4) 与热塑性苯酚甲醛树脂相比,苯酚-淀粉树脂原料消耗成本下降幅度为24.5%,合成时产

生的废液量下降幅度为43.8%,且用绿色资源淀粉替代了有害物质甲醛和部分苯酚,经济、环境效益优势明显。

参考文献:

- [1] MUDDE, JOHN P. Corn starch: a low cost route to norvolac resins[J]. Mod Plast, 1980, 57(2): 69-74.
- [2] 殷荣忠. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990. 合成树脂及应用丛书.
- [3] 王善琦. 高分子化学[M]. 北京: 航空专业教材编审室, 1985. 285-323.
- [4] 戴有盛. 食品的生化与营养[M]. 北京: 科学技术出版社, 1994.
- [5] 康明, 王文清, 陈勉已, 等. 催化剂对热塑性酚醛树脂的影响[J]. 粘接, 1998, 19(2): 22-24.

Synthesis and properties of phenol starch resin

CHEN Guo min^{1,2}, CHEN Zhao hui²

(1. Department of Science and Technology, Hunan City University, Yiyang 413000, China; 2. Key Lab of Advanced Ceramic Fibers & Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The one-step synthesis of a new phenol-starch resin by polycondensation with phenol, starch as raw materials under catalysis of sulfuric acid is introduced. The synthetic reaction mechanism and the resin structure are characterized, the effects of amount of catalyst, technological parameters (total reaction time, highest reaction temperature) and raw material ratio (phenol/starch) on the product are discussed. The typical raw materials formula, synthetic technological route and technological parameters are determined, the analysis of the properties and the beneficial superiority is conducted. Results show that phenol-starch resin belongs to thermoplastic phenolic resin, it is similar in the properties to the thermoplastic phenol-formaldehyde resin, specially it has very good heat resisting property, and the economic and environmental beneficial superiority is obvious.

Key words: phenol; starch; synthesis; resin; technology; property