

Study on the Preparation Method of Cardanol Formaldehyde Resin Microspheres

Ruizhi Xun, Yuejin Tong, Guiping Wu, Huaimin Guan*

College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou Fujian
Email: *guanhm@fjnu.edu.cn

Received: Feb. 27th, 2020; accepted: Mar. 11th, 2020; published: Mar. 18th, 2020

Abstract

By the modified Stöber method, cardanol-formaldehyde resin microspheres (CFRM) were prepared from cardanol and formaldehyde using ethanol/water mixture as solvent, ammonia as catalyst and methenamine as curing agent. The influence factors of the microstructure and size for CFRM were explored by changing synthetic conditions. The chemical structure and microstructure were investigated by FT-IR, SEM and laser dynamic light-scattering (DLS) method, respectively. The results showed that CFRM exhibited good sphericity and uniform micron size under the molar ratio of cardanol to formaldehyde at 1:1.5, the ratio of ethanol to water at 2:5 (v/v), 0.1 ml of ammonia water and 0.05 g of methenamine. The thermal behavior of CFRM showed that the main chain of CFRM was decross-linked and broken at round 450°C from TGA.

Keywords

Modified Stöber Method, Cardanol-Formaldehyde Resin Microspheres, Microstructure

腰果酚基酚醛树脂微球制备方法的研究

荀瑞芝, 童跃进, 吴桂平, 关怀民*

福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州
Email: *guanhm@fjnu.edu.cn

收稿日期: 2020年2月27日; 录用日期: 2020年3月11日; 发布日期: 2020年3月18日

*通讯作者。

文章引用: 荀瑞芝, 童跃进, 吴桂平, 关怀民. 腰果酚基酚醛树脂微球制备方法的研究[J]. 化学工程与技术, 2020, 10(2): 103-110. DOI: 10.12677/hjct.2020.102015

摘要

利用改进的Stöber制备方法,以腰果酚与甲醛为单体,乙醇/水为混合溶剂,氨水为催化剂及六次甲基四胺为固化剂合成高邻位腰果酚基酚醛树脂微球(CFRM)。通过改变单体摩尔比、乙醇/水的体积比、氨水和固化剂的浓度调节CFRM粒径大小与均匀性,采用红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)和动态光散射法表征酚醛树脂的化学结构和观察微球的表面微观结构。结果表明在1:1.5的腰果酚/甲醛摩尔比、2:5的乙醇/水体积比、0.1 ml的氨水和0.05 g的六次甲基四胺的条件下,CFRM呈现良好的球形度和均匀的微米尺寸。通过热重分析法(TGA)考察热性能显示CFRM主链在450℃左右发生的解交联和断裂现象。

关键词

改进Stöber法,腰果酚醛树脂微球,微观结构

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

聚合物球形材料具有小的粒子尺寸和体积,大的比表面积,高的比表面能特征,具有很强吸附性能,有些聚合物微球表面带有不同功能性和活性基团,常用于组装光卡晶体材料、光学传感和药物运输等材料。聚合物微球的合成方法主要分为乳液聚合法、溶胶-凝胶法[1]、分散聚合法[2]、沉淀聚合法[3]和悬浮聚合法[4]等。传统的Stöber法是指通过将四乙氧基硅烷加入乙醇和氨水中生成纳米二氧化硅颗粒的方法。又因为苯酚-甲醛前驱物与硅烷拥有类似的结构,Liu等人利用间苯二酚和甲醛作为反应单体,在碱性催化剂氨水的催化作用下,制备出了粒径均一且可控的亚微米间苯二酚甲醛树脂微球[5]。

腰果酚(Cardanol)是腰果壳油的主要成分,腰果酚是目前环保性能突出和最廉价易得的生物质高分子原材料。腰果酚苯环上的酚羟基具有酚类的性质,腰果酚与苯酚相似,具有3个活泼反应点,因此能与醛类生成高度硬化的酚醛树脂,另外腰果酚的间位上含有C15不饱和长链,这种独特结构使腰果酚既具有芳香族化合物的特征,耐高温性能;又具有脂肪族化合物的特征,良好的柔韧性,优异的憎水性,低渗透性和自干性;造成腰果酚醛树脂与普通酚醛树脂在性能上的很大不同,呈现普通酚醛树脂所不及的特性,如硬度低、耐冲击、油溶性好、毒性小、浸润性优异、耐水性极好等性能,并克服传统酚醛树脂微球的脆性,获得具有高价值的聚合物微球[6][7][8][9]。用腰果酚制备酚醛树脂微球鲜有报道,林金火等人采用悬浮缩聚法制得毫米级的腰果酚基酚醛树脂微球[10]。

本文采用改进的Stöber方法获得尺寸均一、球形度好的微米级腰果酚醛树脂微球,可以降低成本,减少污染,并可在微球表面上赋予由不饱和烯烃链带来的良好的韧性、优异的憎水性、低渗透性和自干性等特殊功能。

2. 实验部分

2.1. 原料和试剂

Nicolet 5700型傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪,美国Thermo-Fisher Scientific公司;SP-250 MK3型扫描电子显微镜(SEM),英国剑桥仪器公司;Nicomp 380型动态光散射(DLS)粒度分析仪,美国PSS

(Particle Sizing Systems)公司; STA 449 F3 型热重分析(TGA)仪, 德国 Netzsch 公司。

腰果酚, 工业级, 安徽美东生物材料有限公司; 无水乙醇、氨水、甲醛和六次甲基四胺, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 蒸馏水由本实验室制备。

2.2. 腰果酚酚醛树脂微球的合成

分别加入蒸馏水、无水乙醇和氨水 20.0、8.0 和 0.1 ml 到血清瓶中, 将血清瓶放入 30℃ 水浴锅中磁力搅拌 1 h; 然后缓慢滴加 0.50 g 腰果酚, 搅拌分散 30 min; 接着缓慢滴加 0.18 ml 甲醛, 搅拌 6 h 后加入 0.05 g 六次甲基四胺, 继续搅拌 18 h; 而后将上述混合物倒入反应釜中并置于烘箱, 在 180℃ 条件下反应 24 h 后取出冷却; 离心, 经蒸馏水和无水乙醇交替洗涤 - 离心重复 4 次, 烘干最后得到微米级腰果酚醛树脂微球(CFRM)。

3. 结果与讨论

3.1. 腰果酚基酚醛树脂微球(CFRM)的红外光谱分析

借助改进的 Stöber 法, 腰果酚与甲醛在六次甲基四胺的作用下, 发生缩聚反应, 得到基于腰果酚的酚醛树脂微球(CFRM)。图 1 示出 CFRM 的红外光谱(FT-IR, KBr 法)。从图 1 中腰果酚的 FT-IR (曲线 Cardanol)可以看出, 腰果酚酚羟基的 O-H 伸缩振动吸收峰在 3345 cm^{-1} 处, 苯环间位侧链烯键上 C-H 伸缩振动吸收峰在 3016 cm^{-1} 处, 侧链上亚甲基和甲基的 C-H 伸缩振动吸收峰分别在 2925 和 2845 cm^{-1} 处, 苯环碳骨架上的 C=C 和 C-H 伸缩振动吸收峰分别处在 1600 和 1451 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} 为酚羟基 O-H 键的面内弯曲振动吸收峰, 1265 cm^{-1} 为 C-O 的伸缩振动吸收峰, 1150 cm^{-1} 附近的吸收带可归属于腰果酚苯环 C-H 面外弯曲振动吸收峰, 714 cm^{-1} 为苯环长侧链中 C=C 伸缩振动吸收峰, 在 690 cm^{-1} 处的强吸收峰可归属于苯环上的单取代[6] [7] [9]。与腰果酚单体相比, 酚醛树脂的 FT-IR (曲线 CFRM)显示酚羟基 O-H 伸缩振动吸收峰向高波数位移, 出现在 3440 cm^{-1} 处, C-O 和苯环上 C=C 伸缩振动吸收峰也向高波数位移, 分别出现在 1270 和 1620 cm^{-1} 处, 意味着键振动频率增加。另外, 在 808 cm^{-1} 出现邻位取代酚振动吸收峰, 几乎未出现对位取代酚的振动吸收峰(870 cm^{-1} 左右), 苯环上的单取代特征吸收带(690 cm^{-1})几乎消失, 说明苯环上的酚羟基与碳链的邻位结构[7] [9]。苯环上酚羟基面内弯曲振动吸收峰(1350 cm^{-1})和 C-H 面外弯曲振动吸收峰(1150 cm^{-1})的消失可能由于邻位酚醛树脂的形成所致。此外, 纯腰果酚在指纹区的多峰现象未出现在酚醛树脂 FT-IR 中。FT-IR 特征吸收峰的位移和消失以及新吸收峰的出现证实腰果酚与甲醛之间发生了缩聚反应, 形成高邻位酚醛树脂。酚醛缩聚反应路线如图 2 所示。

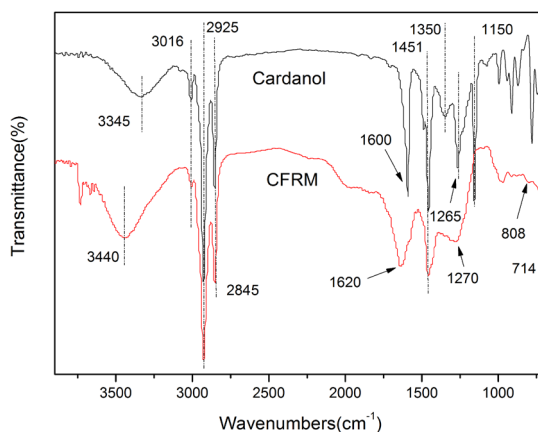


Figure 1. The FT-IR spectrum of CFRM

图 1. CFRM 的 FT-IR

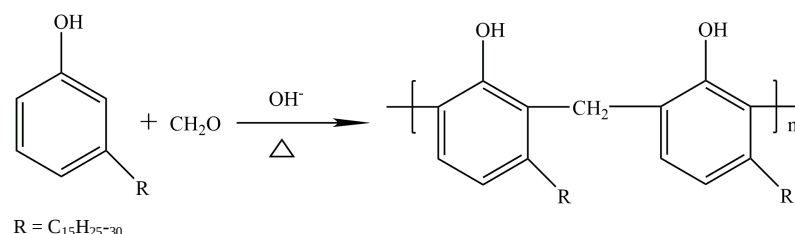


Figure 2. The polycondensation reaction route of cashew-formaldehyde

图 2. 腰果酚甲醛缩聚反应路线

3.2. CFRM 微观形貌的影响因素

图 3 显示不同乙醇/水体积比对 CFRM 形貌的影响, 由于反应物单体浓度和溶剂的不同配比的改变促使表面张力改变, 而对微球尺寸大小产生影响。从图 3 中可以看出, 混合溶剂乙醇/水体积比的不同对微球尺寸的均匀性影响较大。只有当乙醇/水比为 2:5 (v/v) 时 CFRM 球形度完好且粒径大小较均匀, 表明在其它条件相同时该混合溶剂组分比例使得微球表面张力减小, 分散微球体系达到一种平衡状态。低于和高于该体积比得到的 CFRM 尺寸分布宽。

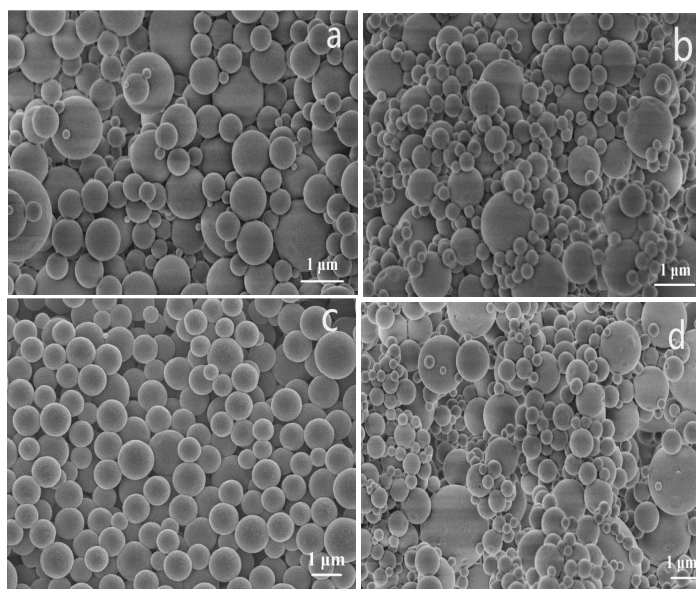


Figure 3. SEM images of the CFRM under different ratios (v/v) of ethanol/water at (a) 0:28, (b) 1:6, (c) 2:5 and (d) 3:4

图 3. 在醇/水比为(a) 0:28, (b) 1:6, (c) 2:5 和(d) 3:4 条件下 CFRM 的 SEM

氨水作为聚合反应中的催化剂, 对聚合反应进程起到关键作用, 氨水中的 NH_4^+ 正离子会附着在微球表面使微球表面带有电荷发生静电相互作用产生均匀微球。从氨水量对微球单分散性的影响(见图 4)可以看出, 随着氨水浓度从 0.05 [图 4(a)] 增加到 0.1 [图 4(b)] ml, 微球粒径趋于均匀性; 当氨水量增加到 0.4 [图 4(c)] 和 0.7 [图 4(d)] ml, 微球的粒径分布显然变宽。本文氨水催化剂加入量选择在 0.1 ml, 正如图 4(b)得到的微球粒径均匀、球形度好。

单体投料摩尔比对 CFRM 的形貌影响如图 5 所示。从图 5 中发现尽管投料摩尔比不同, 得到的 CFRM 的球形度均完好, 但是微球粒径分布不同。当甲醛/腰果酚的摩尔比从 0.5 增加到 1.5 时, 微球的尺寸均

匀性趋于单分散[见图 5(a)到图 4(c)], 而甲醛/腰果酚的摩尔比从 1.5 增加到 2.0 后, 微球均匀性有所变差[见图 5(d)]。本制备方法中选择甲醛/腰果酚的摩尔比 1.5, 微球粒径尺寸相对均匀。由此表明单体投料比在一定范围内能制备出球形且尺寸均匀的酚醛树脂微球。

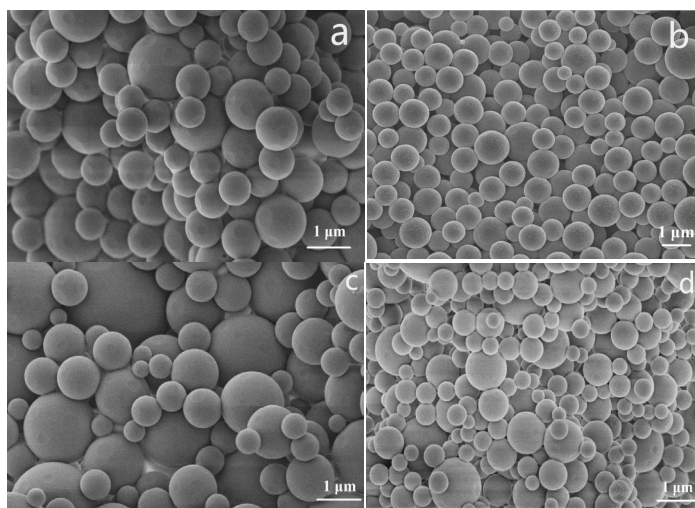


Figure 4. SEM images of the CFRM under different ammonia concentrations of 0.05, (b) 0.10, (c) 0.40 and (d) 0.7 ml

图 4. 在氨水量为(a) 0.05, (b) 0.10, (c) 0.40 和(d) 0.7 ml 时 CFRM 的 SEM

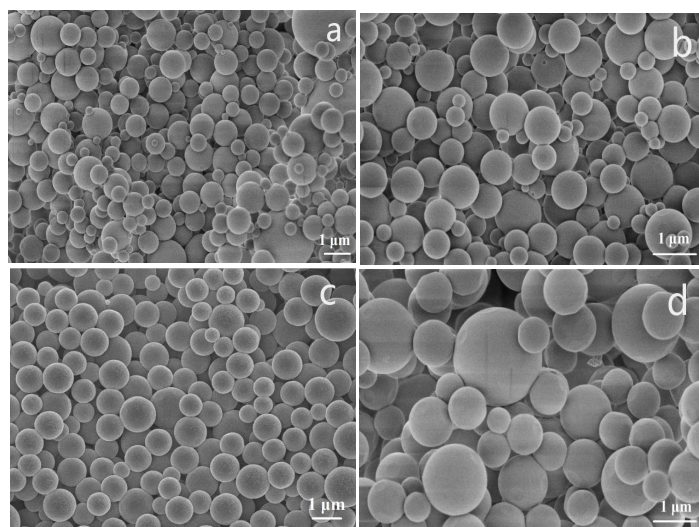


Figure 5. SEM images of the CFRM under different mole ratios of formaldehyde/cardanol at (a) 0.5, (b) 1, (c) 1.5 and (d) 2.0

图 5. 在甲醛/腰果酚摩尔比为(a) 0.5, (b) 1, (c) 1.5 和(d) 2.0 时 CFRM 的 SEM

六次甲基四胺作为固化剂提高酚醛树脂的交联度。由于反应温度的升高六次甲基四胺分解为甲醛提高反应活性从而提高交联度。从固化剂用量对酚醛树脂微球的微观结构的影响(见图 6)中可以看出, 随着六次甲基四胺的量的增大微球的粒径变大, 微球表面存在缺陷。当六次甲基四胺的加入量为 0.05 g 时, 微球粒径较均匀且尺寸在 1 μm 左右, 如图 6(b)所示; 而六次甲基四胺的量在 0.03 g 时, 微球粒径尺寸不

均一且差别大[见图 6(a)], 六次甲基四胺量从 0.05 增加到 0.11 g 时, 微球表面缺陷明显, 且粒径增大到 4 μm 左右[见图 6(c)和图 6(d)]。因此六次甲基四胺的加入量控制在一定范围内才能制备出均一尺寸的微球。

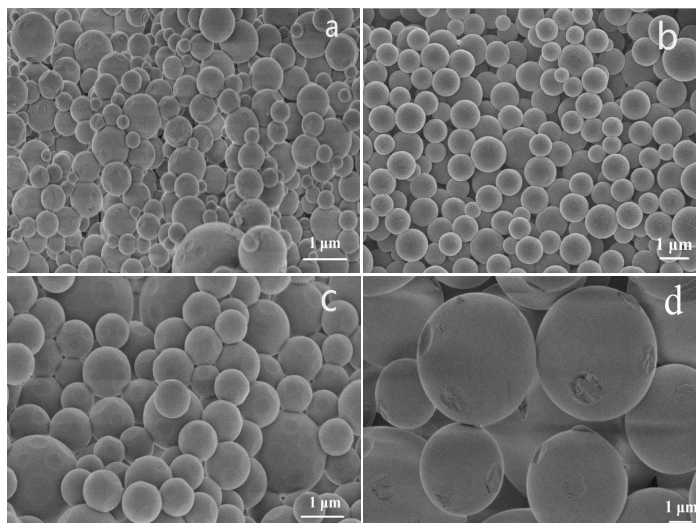


Figure 6. SEM images of the CFRM under different methenamin concentrations of (a) 0.03, (b) 0.05, (c) 0.07 and (d) 0.11 g

图 6. 在六次甲基四胺的量为(a) 0.03, (b) 0.05, (c) 0.07, (d) 0.11 g CFRM 的 SEM

3.3. CFRM 的 DLS 粒度分析

从图 7 显示的 CFRM 的 DLS 粒度分析曲线中可以看出, 微球的多分散系数(PDI)为 0.286, 说明微球分散性较好且粒径在 1 μm 左右, 由此证实制备的 CFRM 单分散性较好。

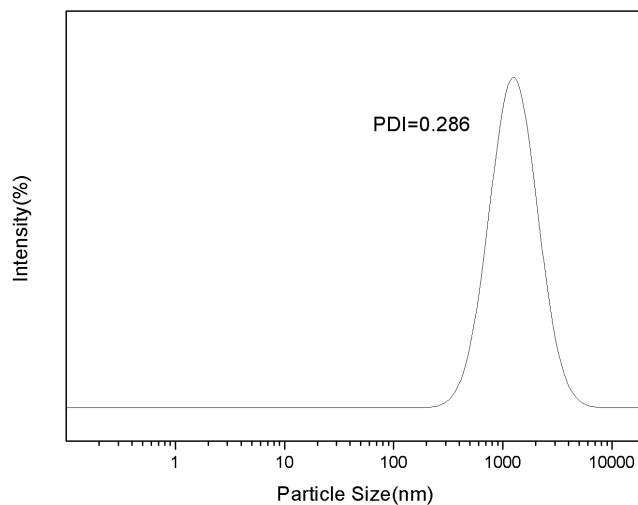


Figure 7. The DLS curve of CFRM

图 7. CFRM 的 DLS 曲线

3.4. CFRM 的热性能

从图 8 显示的 CFRM 的热重分析(N_2 气氛, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)曲线中可以看出, 在 100°C 之前微球

吸附的水分挥发；从 200℃开始 CFRM 缓慢失重，在 380℃~480℃之间的剧烈失重是由于苯环取代侧链分解和主链的解交联和断裂，从而进行热氧化降解，使得残炭量迅速减少；500℃后失重趋于平衡，残炭量变化很小，残炭量为 19 %。

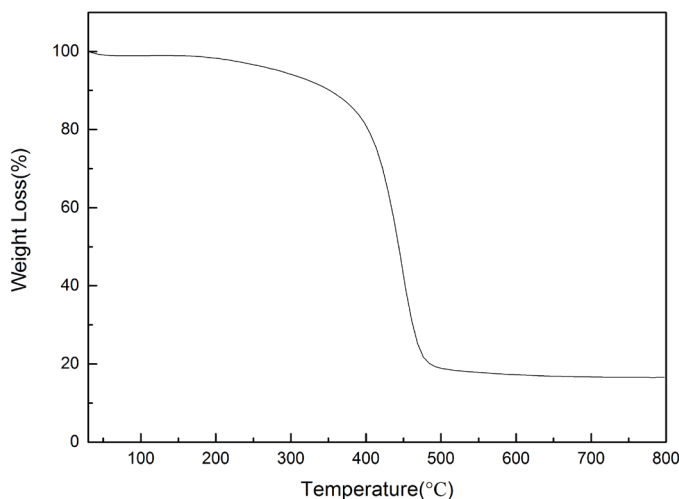


Figure 8. The TGA curve of CFRM
图 8. CFRM 的 TGA 曲线

4. 结论

通过本文改进的 Stöber 方法，在六次甲基四胺固化剂的存在下，腰果酚和甲醛缩聚形成高邻位腰果酚醛树脂微球。在最佳反应条件(腰果酚/甲醛摩尔比 1:1.5、乙醇/水体积比 2:5、氨水 0.1 ml 和六次甲基四胺 0.05 g)下，腰果酚醛树脂微球的球形度完好、微米级粒径尺寸较为均一。热性能结果显示腰果酚醛树脂微球的残炭量率为 19%。

资助项目

横向项目资助(DH-1459)。

参考文献

- [1] Xiao, L.F., Sheng, J.L. and Jun, Z. (2013) Precisely Controlled Resorcinol-Formaldehyde Resin Coating for Fabricating Core-Shell, Hollow, and Yolk-Shell Carbon Nanostructures. *Nanoscale*, **5**, 6908-6916. <https://doi.org/10.1039/c3nr01723k>
- [2] Mei, L., Yun, Q.Z. and Lan, L.Y. (2015) Hollow Melamine Resin-Based Carbon Spheres/Graphene Composite with Excellent Performance for Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **166**, 310-319. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.078>
- [3] Tsyurupa, M.P., Blinnikova, Z.K., Il'in, M.M., Davankov, V.A., Parenago, O.O., Pokrovskii, O.I. and Usovich, O.I. (2015) Monodisperse Microbeads of Hypercrosslinked Polystyrene for Liquid and Supercritical Fluid Chromatography. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **89**, 2064-2071. <https://doi.org/10.1134/S0036024415110217>
- [4] Rheem, M.J., Jung, H., JinUk, H., Baek, S.H. and Shim, S.E. (2017) Suspension Polymerization of Thermally Expandable Microspheres Using Low-Temperature Initiators. *Colloid and Polymer Science*, **295**, 171-180. <https://doi.org/10.1007/s00396-016-3993-5>
- [5] Jian, L., Shi, Z.Q., Hao, L., Jun, C., Ajay, O., Dong, Y.Z. and Gao, Q.L. (2011) Extension of the Stöber Method to the Preparation of Monodisperse Resorcinol-Formaldehyde Resin Polymer and Carbon Spheres. *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 5947-5951. <https://doi.org/10.1002/anie.201102011>
- [6] Mubofu, E.B. and Mgaya, J.E. (2018) Chemical Valorization of Cashew Nut Shell Waste. *Topics in Current Chemistry*,

- 376, 1-15. <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0177-9>
- [7] Jebastin Andrews, S.G., Rama, V. and Mythili, C.V. (2017) Synthesis and Characterization of Polymer Resins from Renewable Resource. *International Journal of Plastics Technology*, **21**, 427-443. <https://doi.org/10.1007/s12588-017-9195-2>
- [8] Zeng, S.L., Jie, C. and Gerhard, K. (2016) Synthesis of Epoxidized Cardanol and Its Antioxidative Properties for Vegetable Oils and Biodiesel. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **4**, 901-906. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00991>
- [9] Balaji, A., Karthikeyan, B., Swaminathan, J. and Raj, C.S. (2017) Mechanical Behavior of Short Bagasse Fiber Reinforced Cardanol-Formaldehyde Composites. *Fibers and Polymers*, **18**, 1193-1199. <https://doi.org/10.1007/s12221-017-7009-y>
- [10] 林金火, 刘小英. 悬浮缩聚法制备腰果酚醛树脂多孔微球的特性[J]. 应用化学, 2006, 23(4): 432-434.