

第二章 热固性塑料

第一节 酚醛材料

Phenol-formaldehyde Resin (PF)

1. 酚醛材料发展历史

(1) 1872~1899 德国化学家 Bayer / Smith / Kleeberg 等人进行了酚与醛的缩合反应，得到棕红色不可处理的树枝状产物。

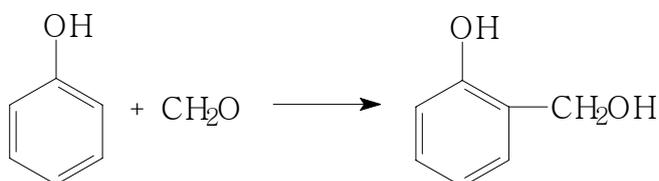
时间	人物	主要贡献	存在问题
1872	BAYER	酸催化下，酚与醛可反应，得到白色结晶物。	难于进一步处理。
1899	Smith	甲醛与多元酚反应，催化剂为浓盐酸和五倍子酸。	反应剧烈，不易控制。
	Kleeberg	进行应用研究，稀盐酸、溶剂、乙醛、多聚甲醛，得到可切削制品。	收缩严重，产物不定。
1902	Blumer Lugt	酒石酸催化，低温反应减少龟裂，得到商品酚醛树脂 Laccain。	多孔、龟裂、收缩
1905 1907	比利时裔 美国科学 家 Baekeland	1. 控制催化剂和酚/醛比，得到热固性和热塑性 PF。 2. 高温模压成型，得到无龟裂制品。 3. 木粉和纤维增加韧性。	烧蚀材料

		4.1910年10月10日，成立 Bakelite 公司，大规模工业化生产 PF。 5.先后申请了 400 个专利，预见所有 PF 的应用。	
1946年	上海塑料厂	小规模生产。	

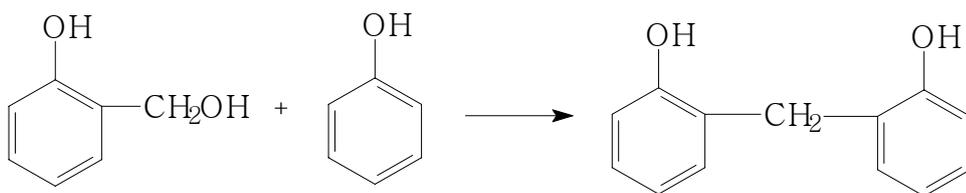
2.合成反应

2.1 基本反应

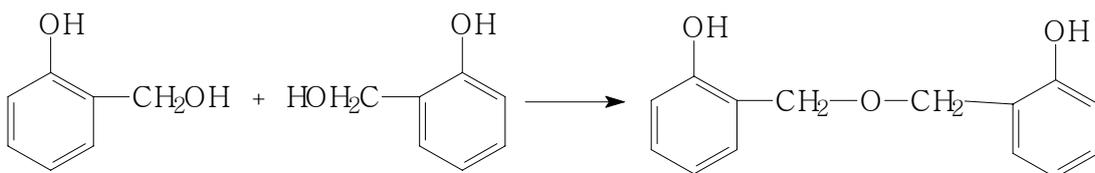
(1) 苯酚与甲醛反应生成羟甲基酚



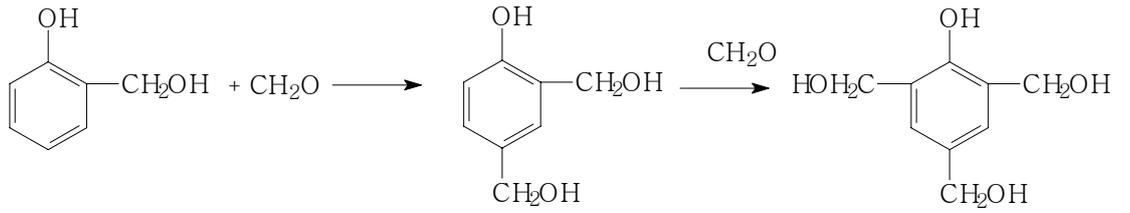
(2) 羟甲基酚与苯酚反应



(3) 羟甲基酚之间的反应



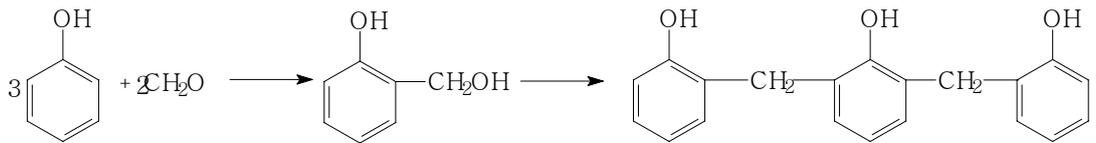
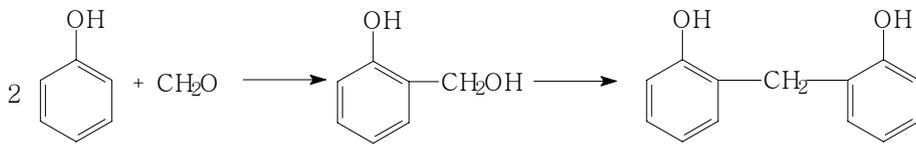
(4) 羟甲基酚与甲醛反应



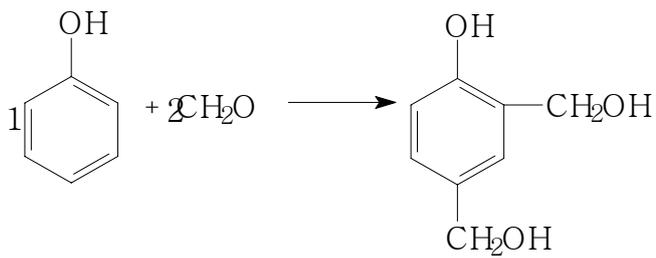
2.2 影响反应的因素

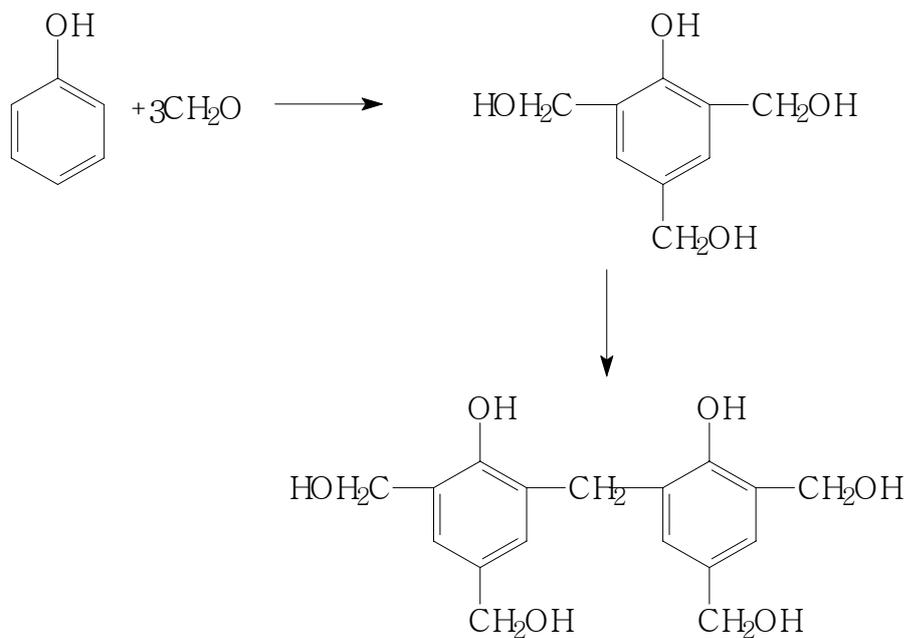
(1) 原料比

酚 / 醛 > 1 主要反应



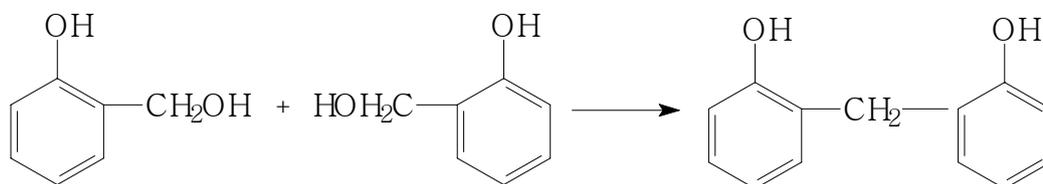
酚 / 醛 < 1



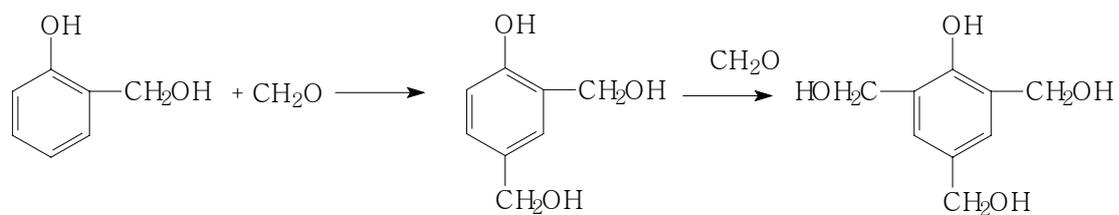


(2) 催化剂

PH<5 (酸性催化剂)



PH>10 (碱性催化剂)



<div style="text-align: center;"> 酚 / 醛 催化剂 </div>	<div style="text-align: center;"> PH<5 (酸性) </div>	<div style="text-align: center;"> PH>10 (碱性) </div>
>1 (酚>醛)	1.迅速反应, 产物不含有羟甲基。 2.得到热塑性 P F。	1.反应速度慢, 产物不含有羟甲基。 2.工业上不采用。
<1 (酚<醛)	1.反应剧烈, 直接固化成热固性产品。 2.无工业价值。	1.反应速度慢。含有羟甲基基团。 2.热固性酚醛树脂。

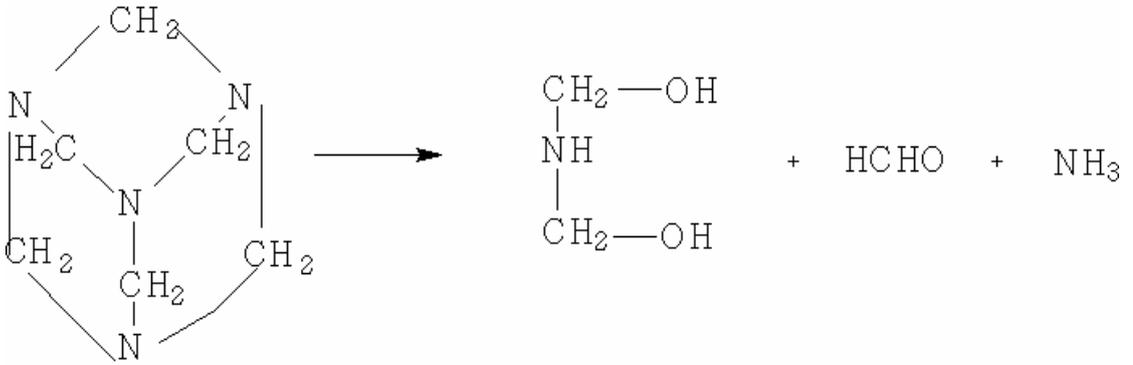
1.材料分子结构特征

- (1) 具有优良的力学性能和电性能, 强度和弹性模量都比较高, 长期经受高温后的强度保持率高, 使用温度高。
- (2) 尺寸稳定性好, 且阻燃性好, 发烟量低。
- (3) 模量高, 可做轻结构材料使用。
- (4) 耐热性好, 通常可以在 150℃ 以下长期使用。
- (5) 耐化学腐蚀性好, 能耐有机溶剂和弱酸弱碱, 但不耐浓硫酸, 硝酸, 强碱及强氧化剂的腐蚀。
- (6) 绝热性能好, 有较高的绝缘电阻和介电强度, 所以是一种优良

的工频绝缘材料，但其介电常数的介电损耗比较大。此外，但性能会受到温度和湿度的影响，特别是含水量大于 5% 时，电性能会迅速下降。

2. 热塑性酚醛树脂合成与固化

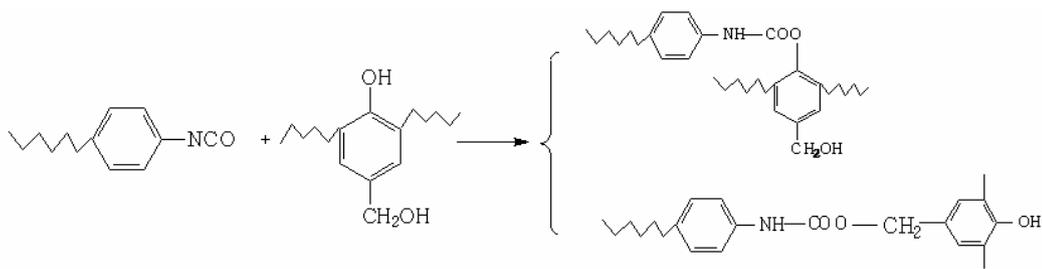
热塑性酚醛树脂 + 六次甲基四胺 → 固化产物



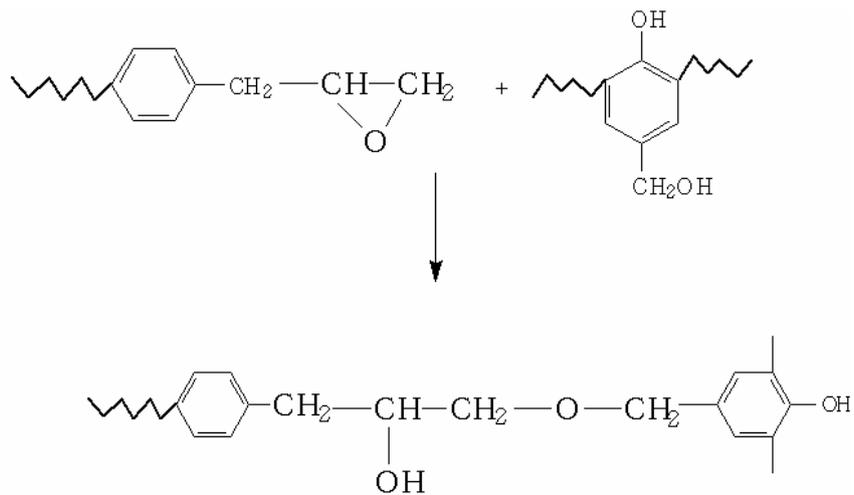
六次甲基四胺

二甲醇胺

或



或



3. 热固性酚醛树脂合成与固化

热固性酚醛树脂的合成是用苯酚和过量的甲醛在（物质的量的比为 1.1~1.5）。在碱性催化剂如氢氧化钠存在下（PH=8~11）缩聚反应而成的

热固性酚醛树脂在固化过程中可以分为三个阶段，甲阶酚醛树脂为线性结构，可溶于丙酮、乙醇中。由于甲阶酚醛树脂带有可以反应的羟甲基和活泼的氢原子，所以在一定的条件下，它就可以继续进行缩聚反应成为一种部分溶解于丙酮或乙醇中的酚醛树脂，称为乙阶酚醛树脂。乙阶酚醛树脂的分子链上有支链，有部分的交联，结构也较甲阶酚醛树脂复杂。这种数值呈固态，有弹性，加热只能软化，不熔化。乙阶酚醛树脂中仍然带有可反应的羟甲基。如果对乙阶酚醛树脂继续解热，它就会继续反应，分子链交联成立的立体网状结构后，形成了不溶不熔，完全硬化的固体，成为丙阶酚醛树脂。

4. 酚醛制品

（1）酚醛泡沫塑料

酚醛泡沫塑料是热塑性或甲阶热固性酚醛树脂，加入发泡剂（如 NH_4SO_4 , CaHSO_3 等）固化剂等，经发泡固化后，即得到酚醛泡沫塑料。酚醛泡沫塑料的优点是质量轻，刚性大，尺寸稳定性好、耐热性高、阻燃性好、价格低等，缺点是脆性大。酚醛泡沫塑料主要可用于耐热和隔热的建筑材料、救生材料、以及保存和运输鲜花的亲水材料。

（2）酚醛蜂窝板

（3）酚醛层压板

酚醛层压塑料是以甲阶热固性酚醛树脂以粘合剂，以石棉布、牛皮、玻璃布、木材片以及绝缘纸等片状填料为基材，放入到层压机内通过加热加压成层压板、管材、棒材或其他制品。酚醛层压塑料的特点是力学性能好，吸水小，尺寸稳定性好、耐热性优良、价格低廉且可根据不同的性能要求选择不同的性能要求选择不同的填料和配方来满足不同的需要。

（4）酚醛纤维