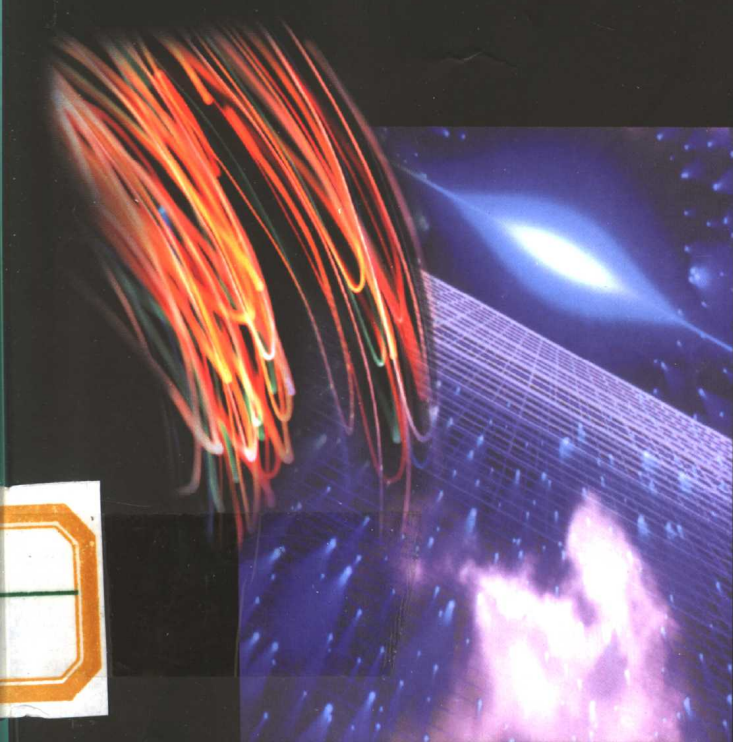


塑料加工工程丛书

合成树脂与工程塑料 生产技术

汪多仁 编著



中国轻工业出版社

合成树脂与工程塑料 生 产 技 术

汪多仁 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

合成树脂与工程塑料生产技术/汪多仁编著. —北京:
中国轻工业出版社, 2001.8
ISBN 7-5019-3312-X

I. 合… II. 汪… III. ①合成树脂—生产工艺
②工程塑料—生产工艺 IV. TQ32

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 049696 号

责任编辑:王 淳
策划编辑:王 淳 责任终审:滕炎福 封面设计:崔 云
版式设计:赵益东 责任校对:李 靖 责任监印:胡 兵

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街 6 号,邮编:100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话:010—65241695

印 刷:中国人民警官大学印刷厂

经 销:各地新华书店

版 次:2001 年 8 月第 1 版 2001 年 8 月第 1 次印刷

开 本:787×1092 1/16 印张:19.75

字 数:456 千字 印数:1—3000

书 号:ISBN 7-5019-3312-X/TQ·253

定 价:35.00 元

京工商广临字:20010011 号

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·



张江市轻工机械有限公司

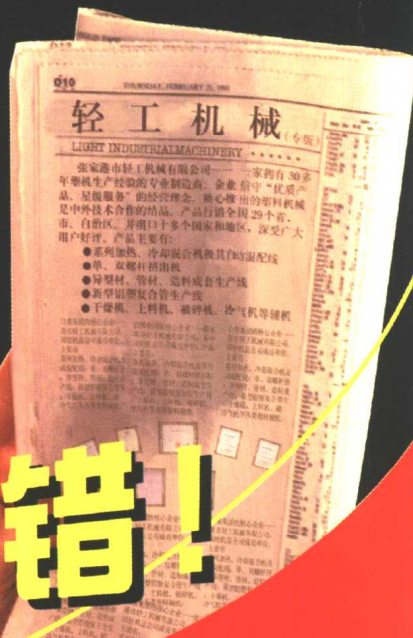
ZHANGJIAGANG LIGHT INDUSTRIAL MACHINERY CO., LTD

(原张江市轻工机械厂)

江苏省高新技术企业
ISO9001认证企业

优质产品 星级服务!!!

选择它，没错!



国内极具规模的专业混合设备制造商

特别推荐:

- ◆ 国家级“火炬”计划-“PVC”自动混配生产线
- ◆ 新型高速铝塑复合管生产线
- ◆ 绿色建材-“PPR”管生产线
- ◆ “SPT-6”塑料型材喷涂生产线
- ◆ 干燥机、破碎机、冷水机等塑料辅机

欢迎拨打免费咨询电话8008282069



SHR系列加热混合机



SHL系列冷却混合机



SRL-Z系列混合机组



SRL-W系列卧式混合机组



SRL混合机组及上料系统



地址: 江苏张家港市三兴镇白熊路2号

电话: 0520-8578000

传真: 0520-8570215

Http://www.baixiong.com.cn 总经理: 黄学祥

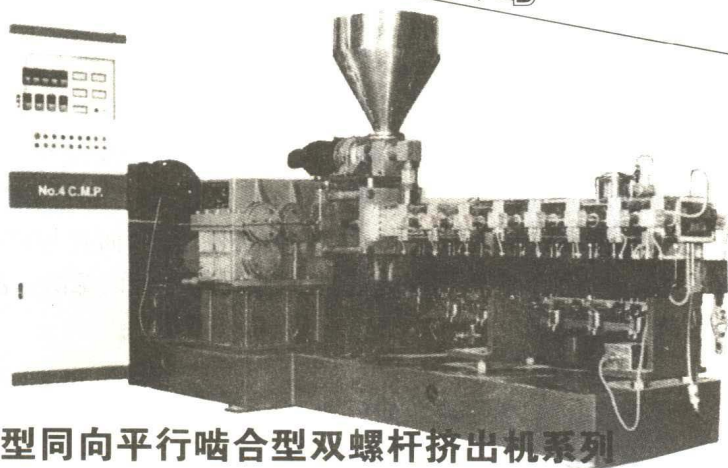
E-mail: HuangXueXiang@baixiong.com.cn



上海化四塑机

上海化工机械四厂

新颖 高效经济实用



SJS 型同向平行啮合型双螺杆挤出机系列

化机四厂简介

上海化工机械四厂系隶属于上海华谊集团下的骨干企业,建厂四十二年来,该厂严格按照国内外有关标准及用户特殊需要,设计、制造各种不同用途的橡胶、塑料专用机械定型产品及其他非标产品。该厂多项产品多次荣获化工部、上海市部优、市优称号,产品畅销国内市场并远销至国外,在用户中享有盛誉。

该厂技术力量雄厚,加工设备先进,质保体系健全,测试手段完善。产品广泛采用国内外最先进的技术、质量好、信誉高,朱镕基总理亲自授予该厂技术人员“五·一”劳动奖章。

该厂愿为国内外用户提供各种系列的优质产品,并负责帮助国内外用户安装、调试本厂产品,同时培训操作维修人员。该厂恭迎尊贵的国内外客户光临!

同向、平行双螺杆挤出机系列一览表

产品名称及型号	主要技术参数				主电机功率 (kw)	外形尺寸 (长×宽×高) (mm)	重量 (t)
	螺杆直径 (mm)	螺杆长径比	螺杆转速 (r/min)	生产能力 (kg/h)			
SHL-φ35	φ35	25~52	25~400	10~40	11	1250×600×2000	1
SJS-φ53	φ53	28~52	30~300/400	60~250	37	4100×640×2270	4
SJS-φ57	φ57	28~52	30~300/400	60~250	37	4100×640×2270	4
SJS-φ58	φ58	32~52	30~300/400	60~250	55	6000×1300×2200	5.5
SJS-φ70	φ70	28~52	30~300/400	100~400	75	4500×1000×2000	6
SJS-φ80	φ80	28~48	30~300	200~700	110	5500×1350×2100	6
SJS-φ90	φ90	28~48	30~300	300~900	160	4800×1400×2300	7

上海化工机械四厂

厂址:上海新闻路 126 号 电挂:0488 传真:(021)63596366 邮编:200003
电话:(021)63278517 63275686 63596367 63751544

前 言

材料、能源、信息是当代科学技术三大支柱产业,而材料是工业发展的基础,是现代社会经济的先导。合成树脂(塑料材料)是材料领域中的后起之秀,自它的出现以来使材料领域发生了重大变革,从而使它与金属材料、无机非金属材料等形成多角共存的格局。随着我国石油化工工业的蓬勃发展,合成树脂的生产技术不断进步,新产品、新材料、新工艺、新设备不断促进着合成树脂的发展。

目前,合成树脂及工程塑料已在尖端技术、国防建设、国民经济中得到广泛的应用,合成树脂及工程塑料已成为现代社会生产中衣、食、住、行各个方面不可缺少的重要材料。用合成树脂材料可制造出工作温度在 $-100\sim 350^{\circ}\text{C}$ 范围、耐深度真空、耐高压、耐腐蚀、耐辐射、耐紫外线和臭氧、阻燃、隔热、消音、减震,还能制成具有生物功能等特殊性能的制品。合成树脂原料丰富、制造方便、加工容易,用途广泛,投资收效显著,因此在国民经济中占有非常重要的地位。

合成树脂生产的各种制品之所以具有许多优异性能,应归因于组成合成树脂材料工业的两个领域。第一是原材料制备工业,它是通过天然培育和人工合成的方法,生产具有特定化学组成、链结构及凝聚态结构的高分子化合物。第二是制品生产工业,即制品成型加工业。该领域是通过配方设计、混炼加工、使高分子化合物与各种配料形成具有高次聚集态结构或织态结构的材料,然后采用各种成型方法,将高分子材料成型为具有一定形状和使用价值的制品。因此合成树脂材料工业包含着材料的制备和制品生产两个部分。没有原材料制备,就没有制品的生产,两个部分是一个体系的两个连续部分,是相互依存,且构成合成树脂材料工业及科技发展两个整体。

本书围绕着前者针对合成树脂的每种材料进行讨论。作者收集了国内外先进的生产技术资料,结合自己工作经验,阐述了世界进入 21 世纪合成树脂和工程塑料的新产品、新技术,从推广应用的角度向读者展示各种合成树脂的重要工艺,有些技术代表了目前国内外最高水平或发展方向,可供有志于新产品开发,生产产品推销和大专院校同行业师生参考。本书在编写中得到了安宏星、周江宁、宋丽娜、李玉琴、潘小璋、刘光知、汪颐、刘英俊等高级工程师的帮助,在此表示感谢。

作者

2001 年 4 月

“塑料加工工程丛书”包括:

《塑料加工技术大全》

《合成树脂与工程塑料生产技术》

《塑料挤出制品生产技术手册》

《塑料制品与模具设计题案》

《塑料连接技术手册》

WELCOME TO CHINA KEYA

科亚“小巨人”

<< 2000 年又一新飞跃

- * 创年销售 244 套各种规格配混造粒挤出机优异成绩
- * 全球大型 (螺杆直径 $\phi < 100\text{mm}$) 同向双螺杆制造商
- * 中国同行首家年销售超亿元
- * 创业八年国内外销售累积 832 套

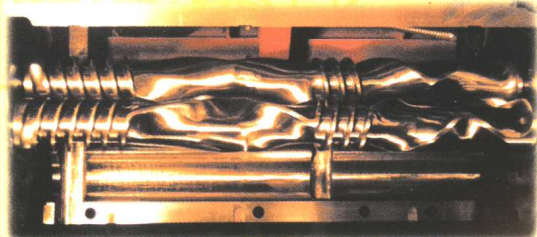


MD 系列连续密炼机适用:

高填充母粒、橡塑共混及对高剪切敏感物料的加工

2001 年推出新一代机型

- TE 系列双螺杆挤出机组
- KY 系列双阶配混挤出机
- MD 系列连续密炼挤出机
- MP 系列高温熔体齿轮泵



科亚

科亚公司总部地址: 南京市光华门外大校场路 8 号 邮编: 210007 电话: 025-2622981 2630877 2608401 2622844 (转市场部) 传真: 025-2611188

E-mail: jskeyags@public1.ptt.js.cn chinakeya@163.net chinakeya@21cn.com URL: <http://www.keya-cn.com>

华南销售服务中心 电话: 020-82323581 13501526058 传真: 020-82311243

北京销售服务中心 电话 \ 传真: 010-84271653 13905153667 13910028033 浙江销售服务中心 电话 \ 传真: 0574-2536300 13951018912

目 录

1. 双酚 A 树脂	(1)
2. 酚醛树脂.....	(3)
3. 二甲苯树脂改性酚醛树脂.....	(9)
4. 明胶树脂.....	(12)
5. 环氧树脂.....	(15)
6. 松香树脂模塑物.....	(19)
7. 二聚酸.....	(20)
8. 羟乙基纤维素.....	(21)
9. 羧甲基纤维素.....	(24)
10. 羟丙基甲基纤维素	(25)
11. 聚乙醇酸	(26)
12. 聚乙烯吡咯烷酮树脂	(31)
13. 聚碳酸酯	(38)
14. 三聚氰胺树脂	(45)
15. 聚苯醚与改性聚苯醚	(47)
16. 双马来酰亚胺	(50)
17. 聚酰胺亚胺	(54)
18. 聚砜	(55)
19. 聚醚砜	(61)
20. 不饱和聚酯腻子	(67)
21. 乙烯基树脂	(70)
22. 多环芳烃树脂	(71)
23. 氟碳树脂	(72)
24. 离子交换树脂	(73)
25. 环己酮-甲醛树脂	(77)
26. 双氰胺甲醛树脂	(79)
27. 高碳醇	(81)
28. 醇酸树脂	(84)
29. 氨基树脂	(86)
30. 不饱和聚酯	(88)
31. 呋喃树脂	(92)
32. 环戊二烯树脂	(94)
33. 聚对苯二甲酸乙二醇酯	(97)
34. 尿醛树脂	(99)

35. 苯酐	(102)
36. 顺丁烯二酸酐	(104)
37. 均苯四酸	(106)
38. 1,4-丁二醇	(108)
39. 聚对苯二甲酸丁二醇酯	(112)
40. 2,6-萘二甲酸	(115)
41. 1,3-丙二醇	(117)
42. 聚萘二甲酸乙二醇酯	(119)
43. 聚苯胺	(121)
44. 聚酯酰亚胺	(123)
45. 聚苯撑硫	(124)
46. 对聚芳基酰胺	(124)
47. 聚酰胺亚胺	(125)
48. 聚芳酯	(126)
49. 聚醚亚胺	(131)
50. 聚硫醚砜	(132)
51. 聚醚酮	(133)
52. 聚醚酮酮	(136)
53. 聚醚醚酮	(138)
54. 聚苯硫醚	(141)
55. 聚酮硫醚	(146)
56. 聚乙烯醇缩甲醛	(148)
57. 聚乙烯	(148)
58. 聚氯乙烯	(153)
59. ACS 热塑性树脂	(154)
60. 乙烯-丙烯共聚物	(156)
61. 聚丙烯	(157)
62. 氯化聚丙烯	(166)
63. 丙烯腈	(168)
64. 聚丙烯腈	(169)
65. 高腈树脂	(171)
66. SMA 树脂	(171)
67. 对甲基苯乙烯	(173)
68. SAN 树脂	(175)
69. 苯乙烯-丁二烯共聚物	(178)
70. 苯乙烯-顺酐共聚物	(180)
71. 聚苯乙烯	(182)
72. N-(1,1-二甲基-3-氧代丁基)丙烯酰胺	(185)
73. MBS 树脂	(189)

74. ABS	(191)
75. 聚丙烯酰胺树脂	(193)
76. 醋酸乙烯	(199)
77. 聚乙二醇树脂	(201)
78. 尼龙 11	(207)
79. 尼龙 46	(215)
80. 尼龙 1010	(218)
81. 尼龙 6	(227)
82. 聚甲醛	(233)
83. 聚醚	(244)
84. 聚四甲撑乙二醇醚	(248)
85. MDI(4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯)	(253)
86. 高分子分离膜	(260)
87. 淀粉塑料	(262)
88. 脂肪族聚酮	(266)
89. 微生物聚酯	(268)
90. 聚乳酸	(273)
91. 聚丙烯交酯	(276)
92. 聚己内酯	(278)
93. 超高分子量及超低密度聚烯烃	(279)
94. 硅树脂	(283)
95. 有机硅丙烯酸树脂	(291)
96. 丙烯酸树脂	(293)
97. 聚丙烯酸酯树脂	(300)
98. 聚氨酯丙烯酸树脂	(302)

1. 双酚 A 树脂

1.1 概述

双酚 A(BPA),学名为 2,2-二对羟基苯基酚,是苯酚衍生物中生产增长最快的品种,占苯酚总需用量的 30% 以上,在世界合成塑料工业中占有重要的位置。自 1923 年实现工业化生产后,已成为在世界范围内生产和需求均增长很快的畅销产品。

BPA 是合成环氧树脂、聚碳酸酯、聚砜树脂、聚苯醚树脂等高分子材料的重要原料,可用于聚氯乙烯的热稳定剂、阻燃剂、橡胶防老剂、增塑剂、农药、油漆油墨抗氧剂和紫外线吸收剂等,世界年需求增长率为 6%。BPA 有 98% 用于合成树脂,特别是生产环氧树脂和聚碳酸酯。聚碳酸酯为 BPA 的最大用户,占总需求量的 60%,年需求增长率为 10%。此外,特种新型环氧树脂也在以较高速率增长。将 BPA 开发用于生产聚酰亚胺、聚芳酯、特种丙烯酸树脂、苯氧基树脂、四溴双酚 A 等。BPA 的需求最大市场在欧洲和美国,占世界市场总需求量的 25%。由于 GE plastics 和 Bayer 公司已计划建设世界级的聚碳酸酯装置,也会增加对 BPA 的需求。

1.2 合成工艺

世界上双酚几乎都是使用苯酚和丙酮为原料,在酸性催化条件下合成。按使用的催化剂的差异,可分为硫酸法、氯化氢法(盐酸法)和离子交换树脂法等。

1.2.1 硫酸法

使用 73% 的硫酸催化剂,甲苯为反应溶剂,使苯酚、丙酮、硫酸按 2:1:6 的摩尔比,在助催化剂巯基乙酸作用下,于 38℃ 反应 5.5h 生成产物,经后处理得成品,收率 84%。

此法易腐蚀设备,产品难于用作生产高级环氧树脂和聚碳酸酯及聚砜树脂等,故此法已被淘汰。

1.2.2 氯化氢法

此法是使苯酚和丙酮在 7:1 的摩尔比和饱和氯化氢气体作用下,用巯基乙酸为助催化剂,于 63℃、130~150kPa 下反应生成产物,再用冷法提纯得到质量较好的产品。

此法不足之处在于副产物较多,由于焦油的存在,严重影响色泽;另外存在污染环境问题,故不具开发前景。

1.2.3 离子交换树脂法

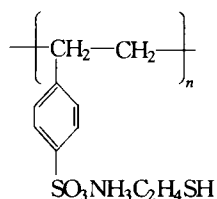
1.2.3.1 催化剂

离子交换树脂为不溶解、不熔融的多孔性高分子固体微粒,在树脂内存在着三维空间立

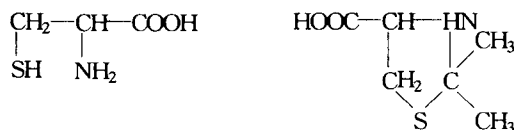
体结构的网络骨架,骨架上连有许多可离解出离子的活动功能基团。通常使用磺酸基阳离子交换树脂催化制取双酚,如使用苯乙烯-二乙烯基苯磺酸型离子交换树脂等。

为增强反应活性,通常加入巯基化合物如甲硫醇等。即先将树脂巯基化后,使之具有催化和助催化的双重功能。这种方法称之为固定法。

固定法可分为酯化法和中和法。酯化法是使用硫代醇如乙硫醇、丙硫醇等对 3% ~ 15% 的磺酸基团加以酯化改性后引上巯基。中和法最初用巯基胺中和磺酸型离子交换树脂形成下述结构的树脂:

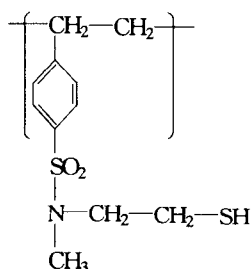


用此树脂催化制备 BPA,于 25℃ 下接触 1.3h,丙酮转化率 73%,BPA 收率 80%。荷兰壳牌公司使用两种中和剂:



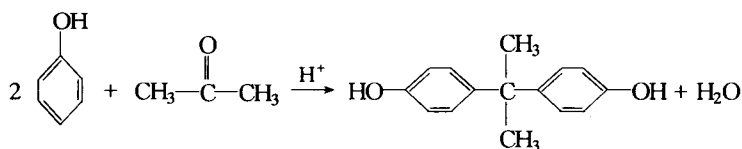
中和磺酸离子交换树脂后用于催化反应,生成 BPA,收率为 95%。

此催化剂的不足之处在于:长期使用后巯基会部分脱落,由此降低催化活性。其改进方法是:用 S-N 共价键将巯基胺连接在骨架上,形成不易降解的巯基改性磺酸离子交换树脂,具体结构如下:



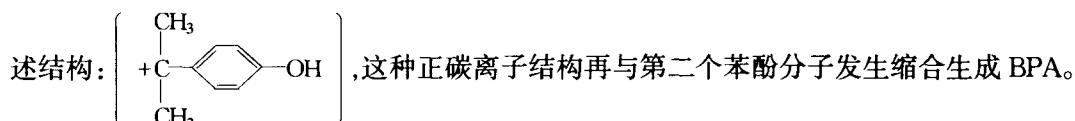
可以使树脂在二氯乙烷或氯仿中溶胀并使之氯磺酸化,再用巯基化合物中和,最后水解树脂为磺酸基,干燥脱除溶剂。也可以使磺酸型离子交换树脂在磺酰氯作用下还原部分磺酸基,再重复上述步骤。目前由于采用磺酸型用巯基化合物改性的强酸性树脂已能大幅度提高其催化活性,故在催化剂体系中强酸性离子交换树脂催化生产 BPA 已占主导地位。

1.2.3.2 催化机理



用苯乙烯-二乙烯基苯交联的球形树脂,具有内紧外松的多孔结构,其磺酸基是连接在内部空间网状骨架上,在溶胀后表面及内孔结构可以发生变化,用于催化制备 BPA。

反应第一步丙酮发生化学吸附,与树脂骨架的磺酸基形成氢键;活化后的羰基碳离子攻击苯酚分子上的负电荷集中的对位后生成二甲基苯酚甲醇。后者在酸性条件下脱水生成下述结构:



1.2.3.3 实验过程

a. 催化剂

基础树脂为 Amberlite AIR 0118-H 型,用 2-巯基乙胺改性,酸性基团中和率为 10%,制成 Amberlite IR 118-H 树脂,使用前于 80℃ 下干燥。

b. 实验

反应可以采用悬浮床或固定床反应器,苯酚与丙酮的投料摩尔比为 10:1,在氮气保护下于 70℃ 反应,停留时间为 40min。反应结束后蒸馏脱除低沸物,用冷法分离苯酚和副产物,最终制成 BPA。转化率 95%,选择性 96%。

1.2.3.4 离子交换树脂法催化优点

采用离子交换树脂法,无需使用防腐蚀设备,因此大大降低了整个反应系统的投资。由于反应中副反应少,产品选择性高和产品纯度高,且催化剂可以再生,在长期使用后催化活性无明显下降。后处理简单。在对结晶器设备组成、细晶消除方法、工艺参数进行优化后,对加合物分离蒸馏和洗涤过滤进行改进后,使冷法精制更趋完善,已不失为生产 BPA 的最优方法。

2. 酚醛树脂

2.1 概述

高纯酚醛树脂为无色或淡黄色的透明树脂,用于复合材料具有良好的力学性能,特别适用于电子高新技术材料的开发。

高纯酚醛树脂耐化学耐药品性好;在常温下浸于汽油中弯曲强度为 96MPa,弯曲模量为 95MPa;在苯乙烯中弯曲强度为 96MPa,弯曲模量为 97.5MPa。

高纯酚醛树脂的最大特点是耐热性,阻燃性好,其力学强度、尤其是断裂延伸率高。在酚醛树脂的结构中,聚合物分子链间结合能高,由此使耐氧化性高。酚醛树脂本身具有三维环状分子结构,在加入硼、磷、硅、氯等多种无机原子共混后,使树脂获得更高的贮存和使用稳定性。在聚合物中,酚醛树脂的阻燃性最佳,氧指数可达 70% 以上,阻燃性较 PVC 好,且具有自熄性,在外部强制点火下不产生有害气体,最高使用温度为 230℃,是建筑材料中惟一使用的可燃性有机材料。

2.2 用途

2.2.1 粘合剂

酚醛树脂最重要的用途是粘合剂,占总用量的 30%,为三醛胶的第二大胶,广泛用于人造板、刨花板、碎木板等建筑材料的粘接。

高性能的酚醛树脂近年需求增长快,汽车制造用酚醛树脂粘合剂为国家“九五”规划的重点项目。

新型酚醛玻纤增强塑料使用的水溶性酚醛树脂粘合剂,其重要特点为基体树脂是水溶性材料,弯曲强度可达 85MPa 以上,冲击强度 $\geq 30\text{kJ/m}^2$,收缩率 $\leq 0.15\%$,储存稳定期超过三个月。用于酚醛玻璃纤维塑料的加工成型,具有良好的工艺性能,广泛地应用于机械、化工、仪表、车船制造等。

粘合剂是铸造行业中重要的造型材料。由于酚醛树脂独具的粘结强度高、低氮、低粘度的优点,在铸造行业中应用十分广泛。铸模粘合剂由水溶性酚醛树脂和有机酯硬化剂形成大于 3 价离子化合物的金属成分,这种气固性粘合剂特别适用于采用含有水溶性酚醛树脂的再生回收的型砂作铸造模型时的粘合剂。取此粘合剂 1.5g,与 100g 重复使用的型砂和 0.375g 三醋酸甘油酯混合均匀,浇注成模型,抗压强度达 3.25MPa,不使用含铝粉的酚醛粘合剂,拉伸强度仅为 0.69MPa。山东、天津、上海等地相继建成的树脂砂铸造生产线,对酚醛树脂的需求量剧增,发展新型高质量酚醛树脂产品已是势在必行。

改性的酚醛树脂制成的粘合剂可用于摩擦材料、模塑材料和粘接材料及涂料等,但其最大用途是在木材、建筑行业。上海在木材方面年用胶量为 2 万 t,居全国之首,尤以尿醛、酚醛胶用量最大。国内木器家具、纺织器材、文体用品、工艺品的生产和农机具修造中普遍使用的粘接技术,也使尿醛、酚醛树脂的需求呈快速增长之势。作为木板胶粘剂第二大胶种的酚醛树脂,在建材行业中有它潜在的市场。

酚醛树脂用丁腈橡胶、氯丁橡胶、有机硅树脂、丙烯酸树脂、聚乙烯醛树脂等改性,可获得优良的综合性能。

2.2.2 酚醛塑料

酚醛塑料占酚醛树脂总消费量的 60%。酚醛树脂具有耐热、绝缘、不易变形、表面光滑和硬度高的优点,可用于制造大理石,也可以制成带有许多小气孔的泡沫塑料,用于建筑绝热和隔音材料。

由于酚醛树脂的难燃性、低毒和优异的耐热性,在 20 世纪 80 年代中期,被应用于地铁车站、机场建筑、学院、医院、移动式房屋、变电所顶棚、车间等。进入 20 世纪 90 年代,包括酚醛泡沫在内的复合材料的应用获得了进一步的发展,已由民用飞机、船舶、车站、油井等防火要求严格的场所,推向高层建筑、医院、体育设施等领域。香港将进口的大量酚醛泡沫塑料作为中央空调及高层建筑的墙体材料。

BP 公司开发的酚醛树脂,能在树脂中产生“穿透色”,并使用丙烯酸凝胶涂层,化学地粘合到酚醛底基上。凝胶涂层高度着色,能出现多种不同的表面外观。此涂层不影响酚醛基

材的阻燃性能,产品安全、美观,涂敷后的材料保留着酚醛原有的烟率低、毒烟少等特点。用于英国耐火性要求非常严格的伦敦地下建筑及加工用于轿车的前端、尾部、座位和内模塑件。

目前酚醛泡沫作为难燃、低毒、低烟材料已达到聚氨酯泡沫材料的综合使用性能。随着建筑业墙体材料的改革,使制品向大型、节能、利废和复合的方向发展,以泡沫塑料为材料的墙体材料已成为墙体材料改革的发展趋势。隔热、保温用酚醛泡沫塑料具有优异的绝热性能,它的导热系数接近硬质聚氨酯泡沫,但耐热性却远远优于其它泡沫塑料,它的氧指数甚至高达 50,烟密度小于 50,长期使用温度为 $-200^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

国家公安部天津消防科研所制成的耐火、隔热泡沫塑料——酚醛泡沫塑料,及用酚醛泡沫塑料板制成的新型耐火保温轻质墙体材料,耐火试验按 GB 9978—90 标准。试验结果表明,试件无明显变形、窜火现象,背火面温度最高值 78°C ,平均温度 61.2°C ,具有在空气中不燃烧、不熔融滴落的特点,可替代易燃燃烧、耐火性较差的聚氨酯和聚苯乙烯泡沫材料。由于聚氨酯泡沫塑料发烟温度低,遇火时产生大量的烟与有毒气体,容易造成火灾和人身伤亡,它的应用将会受到限制。

目前,新型轻质酚醛泡沫建筑材料已广泛地应用于化工管道系统,设备的绝热保温,冷藏冷库保冷,工业墙体的隔热衬里,易燃库房的防火门,火车、船舶的轻质保温材料及轻工、仪器、石油、建筑等阻燃要求严格的场合。

重庆磷肥厂采用酚醛塑料软片衬里为尾气系统的设备衬里,经长年使用证明可耐氢氟酸、氟硅酸、盐酸、硫酸等的侵蚀。这种新型防腐材料可每年为厂节约维修费近 10 万元。

日本开发的酚醛树脂复合材料,75%用于模压制品,主要用于公共汽车内外装饰材料、建筑内外装饰材料、天棚等防火材料及飞机尾座、舱内装饰板、装甲材料及隔热材料等。

美国酚醛树脂复合材料用于制造装甲车辆的耐热、隔热防护板。

2.2.3 电子电器行业

在电子电器行业,酚醛树脂塑料可用于生产耐高温的电器零部件,具有噪音低、重量轻的优点。在制取电器零部件、机电仪表、电器绝缘件及配件中,酚醛树脂的缺口在增大。酚醛塑料可用于制造家用电器,如电视机、录像机、洗衣机等外壳;高绝缘性的各种零部件,如家用电炉、电熨斗座子、电闸刀、电子管插座、洗衣机搅拌器等。

酚醛模塑料在发达国家中占酚醛树脂总消费量的 13%左右,由于高性能、阻燃、低烟性产品的开发,纤维增强复合材料、模塑料及耐热酚醛树脂新品种的推出,拓宽了应用范围,已广泛用于烘箱、烤炉、线路和配电装置上。

特种酚醛树脂可用于集成电路的封装剂和印刷电路板,它有助于加速在电路板上的电信号流,并适用于通风设备。特种酚醛树脂能加速在印刷电路板上电信号的传播,其吸水量少,适用于先进的印刷线路板。

作为集成电路封装材料的硬化剂,也可防止因加热可能引起的材料断裂现象。

2.2.4 汽车制造业

工程级酚醛塑料主要用于在强度、硬度、耐磨性、介电性、抗冲击性、高温下尺寸稳定性要求特别高的场合。用于汽车零部件取代金属,能精密成型和缩短成型周期,提高生产效

率,制成的汽车零部件具有低噪音和低震性。用碳纤维等制成的有机纤维增强塑料,缺口冲击强度可达酚醛塑料的 10 倍以上。

酚醛树脂复合材料还可用于汽车、铁路运输、飞机等的座椅、排气管、隔热板和防护盖板等;也用于高级轿车、赛车的隔热罩、发动机盖板、同步电机等;也用于装甲车的耐热、隔热防护板,防爆车辆的防弹、隔热系统、门窗等。

由于酚醛树脂在轻量性、机械性、耐热性、线膨胀系数、尺寸稳定性等方面与铝相近,其零件的整体性好,用于发动机座、盖、变速器、转矩变换器等,可减少机械加工和降低生产成本。

2.3 制备方法

2.3.1 大粒径酚醛树脂和具有低成本的反应制备过程

例 1 向 3L 的三口玻璃反应瓶中加入甲酚 700g,甲醛(36%)1100g,水 350g 及氨水(27%)20g,在 100℃下加热;加入 PVA 117(碱化度 98%,聚合度 1700)10%水溶液 150g,在 100℃下继续反应 5h 后,在 80℃下水洗三次,过滤,于 80℃下干燥得固体 813g,粒径 600 μm 以上 709g,约占 87%。丙酮抽出率 4%。160℃以上的粒状不熔物,为乳白色的大粒径酚醛树脂。

例 2 向 3L 的三口玻璃反应瓶中加入甲酚 700g,甲醛(36%)1100g,水 350g,DBU 20g,在 100℃下加热;加入乳白色 PVA 117(碱化度 98%,聚合度 170)10%水溶液 170g,在 100℃下继续反应 5h。之后在 80℃下水洗三次,过滤,于 80℃下干燥得固体树脂 933g,粒径 600 μm 以上约 604g,占 65%。丙酮抽出率 6%。在 160℃以上不熔,为粒状。

例 3 向 3L 的三口玻璃反应瓶中加入甲酚 600g,甲醛(36%)750g,水 650g,甲醇 200g 及 DBU 25g,将溶液加热至 100℃;回流开始 35min 后加入 PVA 117(碱化度 8%,聚合度 1700)10%水溶液 150g,在 100℃下反应 5h。之后在 80℃下水洗三次,过滤,于 80℃下干燥得固体 913g,粒径 600 μm 以上为 862g,占 95%。丙酮抽出率 8%。为在 160℃以上不熔的粒状酚醛树脂。

例 4 向 3L 的三口玻璃反应瓶中加入甲酚 700g,甲醛(36%)1100g,水 350g 及氨水(27%)20g,加热至 100℃;加入白乳状 PVA 117(碱化度 98%,聚合度 1700)10%水溶液 150g,在 100℃下继续反应 2.5h。之后在 80℃的热水中水洗三次,过滤,干燥得固体 820g,粒径 600 μm 以上为 689g,占 84%。丙酮抽出率 8%。160℃热熔融。

用此方法制造树脂为粒径 600 μm 以上的组分,不需复杂和特殊装置,不需使用高价原料。在脱除水等不纯物后为无色透明树脂。反应度可变,并可具有热熔融性,可按需任意制造粉末酚醛树脂。

2.3.2 高强度快固化酚醛树脂的制备过程

例 1 向带搅拌器、冷却器的反应器内加入甲酚 470 份(5mol),37% 甲醛 730 份(9mol),50% NaOH 40 份(0.5mol)后,缓慢升温至 85℃;在 85℃下开始回流,并保持回流 2h,出水率 480%。冷却,用乙酸调 pH 为 5.5,中和后用水 500 份在 40℃以下水洗、搅拌、冷却,经充分搅拌 30min 后静置。沉淀 2 核体以上的高分子化合物,再次加水水洗分离除去 1

核体。重复此操作三次。加 50% NaOH 200 份冷却,使 pH 为 12,调节粘度为 $8 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$ (25℃),与 0.5% 氨基硅烷交联剂混合制成树脂。不挥发分 50%。游离 1 核体含量 7%,3 核体以上的高分子化合物含量 64.2%,残余的 2 核体化合物含量为 28.8%。

例 2 向带搅拌器、冷却器的反应器内加入甲酚 470 份 (5mol),37% 甲醛 811 份 (10mol),50% NaOH 40 份 (0.5mol),缓慢升温,在 80℃ 下回流,并保持回流反应 2h,水倍率 400%。将反应液冷却,在冷却开始时加入 50% (温度 50℃) 乙酸,中和溶液 pH 为 5.5,中和后用 500 份水进行水洗,在 40℃ 以下搅拌、冷却,在充分搅拌 30min 后静置。沉淀 2 核体以上的高分子化合物,加水分离除去 1 核体。如此重复操作五次。再用 50% NaOH 200 份将冷却液调至 pH 为 12,调节粘度为 $7 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}/25^\circ\text{C}$,加入 0.5% 氨基硅烷交联剂后得树脂。不挥发分 53%,含游离甲酚 0.9%。1 核体化合物含量 4.8%,3 核体以上的高分子化合物含量 67.2%,其余为含量 28% 的 2 核体组分。

例 3 向带搅拌器、冷却器的反应容器中加入甲酚 470 份 (5mol),37% 甲醛 730 份 (9mol),50% NaOH 56 份 (0.5mol),缓慢升温,在 85℃ 下回流,并保持回流 2h,反应水倍率 300%。将反应液冷却,在冷却开始时用 50% 乙酸 (温度 50℃) 调 pH 为 5.5,中和后用 500 份水在 40℃ 以下水洗、搅拌、冷却,在充分搅拌 30min 后静置。沉淀 2 核体以上的高分子化合物,加水水洗除去 1 核体。如此重复操作三次后,加 50% NaOH 200 份,将溶液冷却,调 pH 为 12,粘度为 $9 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}/25^\circ\text{C}$,与 0.5% 氨基硅烷混合得树脂。不挥发分 50%,含游离甲酚 1.4%。1 核体含量 6%,3 核体以上的高分子化合物含量 66.2%,其余为含量 27.8% 的 2 核体。

例 4 向带搅拌器、冷却器的反应容器中加入甲酚 470 份 (5mol),37% 甲醛 811 份 (10mol),50% NaOH 56 份 (0.5mol),缓慢升温至 80℃,在 80℃ 下回流反应 2h,反应出水率 350%。将反应液冷却,在冷却开始时用 50% 乙酸 (温度 50℃) 调 pH 为 5.5,中和后在 40℃ 以下用 500 份水水洗,充分搅拌后冷却,静置 30min。沉淀 2 核体以上的高分子化合物。重复水洗五次除去 1 核体。再用 50% NaOH 200 份冷却,调 pH 为 12,粘度 $7.5 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}/(25^\circ\text{C})$,与 0.5% 氨基硅烷混合得树脂。不挥发分 51%,含游离甲酚 0.8%。1 核体含量 4.5%,3 核体以上的高分子化合物含量 68.3%,其余为含量 27.2% 的 2 核体。

2.3.3 改性酚醛树脂的制备过程

本方法制得的树脂用于热成型体,具有致密耐热性、耐酸性和力学性能优良的特点。本方法使用的改性剂为石油系重质油类,具有十分优异的特性。在添加这种石油系重质油类后,通过调整添加量可制得相对分子质量均匀的改性树脂。

本方法所用的原料油性质见表 2-1。

表 2-1 原料油性质

项 目	原 油	沥 青
平均相对分子质量	272	372
碳氢馏分	0.68	0.80
芳香环(H)含量/%	29	40
沸点(常压)/℃	229~465	>431
2-4 环比例/%	75.7	
软化点/℃	—	54