环保型酚醛树脂合成工艺链与经济分析

顾婉娜 (辽宁石化职业技术学院, 辽宁 锦州 121000)

摘要: 本文简要介绍了合成清洁型酚醛树脂需准备的材料, 从树脂流动性、弯曲强度等多个方面, 给出了样品性能的测定方法; 探索了环氧改性合成的技术方法; 当环氧树脂添加量为 15% 时, 酚醛树脂流动性变弱、弯曲强度提高 8MPa, 冲击强度增加 $0.53\text{kJ}/\text{m}^2$, 热稳性略微降低, 整体黏性、力学性、耐磨性有所增强; 经济分析时, 合成成本节本效益为 9.01%, 磨具生产节本效益大于 20%。

关键词: 酚醛树脂; 弯曲强度; 成本

0 引言

对酚醛两种化合物, 使用酸碱两类催化物质后, 进行缩聚反应获得的生成物, 具有高分子特点, 称之为“酚醛树脂”。早期生产工艺, 具有流程少、生产材料简单、工艺条件可控等优势。生产获得的树脂, 具有较强的力学性、不易燃等特性, 在建筑、机械各个行业获得了有效利用。当前, 以环保角度, 改进树脂的生产工艺, 减少材耗量, 节约成本。

1 合成清洁型酚醛树脂的准备材料

1.1 生产材料

- ①分析纯级别的材料: 苯酚、多聚甲醛等;
- ②工业级的材料: 环氧树脂、酚醛树脂液;
- ③其他规格的材料: 金刚石(35/40)、铜粉(663#)等。

各类生产材料, 均由国内化学试剂、生化科技等单位生产而成, 经过材料性能检测, 符合环保酚醛树脂生产的要求。

1.2 生产设备

在清洁型酚醛树脂合成中, 会使用多种类型的生产设备, 具体包括电子天平、三口烧瓶等。各类设备均需进行读数校准、归零处理, 保证读数准确。生产人员需查看各类设备的性能证件, 查看校准保养的设备档案, 防止出现设备性能问题, 切实保证酚醛树脂合成效果。

1.3 试样处理方法

1.3.1 样条制备

碳酸钙的质量假定为 1, 刘木粉的质量是碳酸钙的 1.5 倍, 树脂粉的质量等同于碳酸钙的 2.5 倍。三种材料混合后, 进行投料处理, 放置在模具中。在平板硫化机内, 温度与固化条件一致, 均取 180°C 。加热时间设计为 5min, 压力保持 20min。在预热处理后, 将模具取出, 放置在实验室内, 进行自然冷却处理。

脱模后, 制备获得的树脂样条底面边长均为 8mm、条长 100mm。在 80°C 至 160°C 之间, 设定五级温度, 相邻两级温度相差 20°C , 均进行 2h 固化处理。在 180°C 条件下进行 4h 固化处理, 制成固化后的样条, 准备测定其力学性能。

1.3.2 金刚石磨具的生产方案

其一, A 组。在陶瓷研钵内添加白刚玉、金刚石两种材料, 进行充分混合, 保证混合处理的均匀性, 添加一定量的润湿剂。

其二, B 组。白刚玉、碳化硅相互混合后, 不添加任何物质。

其三, C 组。使用铜粉、石墨等材料, 进行混合处理。

其四, 成型料制备。三种材料进行混合后, 添加树脂粉。过筛处理后, 可获取成型料, 用于生产金刚石磨具。在成型模具内放入成型料, 运行平板硫化机, 温度调至 180°C , 加热时间设为 5min, 保压强度设计为 50MPa, 保压持续时间为 20min。预热完成, 在室内进行自然冷却处理。脱模完成, 在鼓风干燥箱内放入超硬磨具, 进行固化处理。完成固化时, 能够获取超硬磨具, 可作为磨具性能检测的工具。

1.4 样品性能的测试方法

1.4.1 树脂流动性检测

利用树脂流动性, 判断树脂结构整体的流动性能力, 是衡量树脂可加工性的关键指标。如果树脂流动性较高, 树脂加工期间, 可能会出现溢料问题, 相应削弱填充物的黏附性能。如果树脂流动性较小, 需要较强的压力、较高的成型温度条件, 开展各项加工活动, 极易形成不利问题。多数情况下, 酚醛树脂流动性的测定结果分布在 30 至 60mm 以内。在测定流动性时, 使用一块玻璃片, 进行倾斜放置后, 添加一块树脂, 在一段时间内查看树脂流动长度。在进行流动

性检测时,依照 GB/T24412 的各项要求,保证检测结果具有一定参考性。运行真空压片机,处理树脂粉,制成圆形薄片,片厚 4.8mm、片径为 12.5mm。玻璃片放置的倾斜角度设计为 60°,在玻璃片上添加一块薄片,测定 20min 时段内的流动量。玻璃片的温度设计为 125℃,玻璃片表面的粗糙程度为 5.30Nm。

1.4.2 弯曲强度检测

在弯曲强度检测设备上,放入试样,精调跨距,施加带有速度的力,开展弯曲试验,直至发展至前期预设的弯曲角度。在出现试样断裂时,需暂停测试。设计两个固定点的跨距参数为 1,添加的荷载作用标记为 F。样品表面宽度标记为 b,样品高度标记为 h,则加压条件下弯曲梁实际承受的荷载作用。弯曲强度测定期间,依照 GB/T9341 的各项要求进行。使用三点弯曲测定方法,获取样品强度。在两个固定点之间的跨距,应等同于样条长度的 3/5,即 100mm×3/5=60mm。荷载作用的测试速度为 1mm/min。运行电子万能试验设备,测定试样强度。

1.4.3 冲击强度检测

在运动荷载作用下,判断材料的对抗性能,采取冲击检测方式。此项检测活动,在抗冲击强度测定设备表面,放入一块试样,使用锤摆放出势能,形成一定冲击作用,致使试样断裂。冲击强度检测需参照 GB/T1843 的各项要求进行。冲击速度参数为 3.5m/s,下放摆锤势能取 5.5J。在悬臂梁冲击测试设备内,开展冲击强度测试。检测后,依照获得的各项参数,进行计算分析,算法见式(1):

$$\alpha_k = \frac{w}{bh} \quad (1)$$

式(1)中:

- α_k 表示试样对抗冲击作用的强度;
- w 表示试样冲击断裂实际消耗的功;
- b 表示样品截面边长;
- h 表示被测样品厚度。

1.4.4 热稳定性检测

在装置温度增长期间,查看样品质量、装置温度之间存在的关联性,称之为“热重分析”。利用此项检测活动,能够判定样品在高温条件下的稳定状态、分析样品组成、判定样品分解物的成分特点等。酚醛树脂生产后,会以结合剂的形式,用于磨具生产活动。在磨具生产期间,需要设计较高的温度条件,间接要求酚醛树脂具有较强的耐热性。运行热重分析仪

进行检测时,选择高纯度氩气进行样品保护,氩气流速参数设计为 20mL/min,温度增长速度设计为 10℃/min,温度调整值域为 30 至 1000℃。

1.4.5 耐磨性检测

耐磨性检测,能够判断酚醛树脂的耐磨性。在性能检测时,使用 1.3 制备的金刚石磨具。此材料内径 20mm,外径比内径多 60mm,磨具厚度参数为 10mm。使用不锈钢制作磨件,在耐磨性测试期间,无须添加冷却液。每次的进给量参数为 100μm,磨削测试条件设计为 23m/s,综合测定磨具磨削比例,用于表示磨具耐磨性。检测期间产生的磨损量 W_s ,等同于磨削前、测定完成的质量之差。磨件自身材料的削除量 W_w 、磨损量 W_s 相比的结果,称为“磨削比 G”。

2 环氧改性合成工艺

2.1 环氧合成机理

在酸性环境中,环氧树脂内有两个组成中含有酚羟基,会借助开环反应,关闭酚羟基。而环氧基、苯酚相互反应后,得出的生成物,会与甲醛反应,获取分子量较低的聚合物。在聚合反应时间增加后,生成物分子量会逐步增多。在反应时间获得有效控制后,生产出环氧酚醛树脂。

2.2 环氧改性前后性能对比

2.2.1 树脂流动性

添加环氧树脂(E)后,环氧酚醛树脂(ES)的流动能力,会发生一定改变。当 E 添加量增加时,ES 流动长度会减小。E 含量 < 5% 时, E 添加量增加时,会引起 ES 流动性变小。当 E 含量 = 5% 时, ES 流动性降至 50mm。当 5% < E < 15% 时, ES 流动长度会发生快速下降现象。当 E=15% 时, ES 流动长度减小至 37mm。当 E 添加量继续增加时, ES 会再次出现流动长度变小的现象。当 E 含量达到 20% 时, ES 流动性降至最小值 36mm。一般情况下,酚醛树脂流动长度值处于 30 至 60mm 以内。E 含量引起 ES 流动长度变小的原因,分析过程如下。

其一,在环氧树脂添加后,酚醛树脂体系的交联量增加。在分子组成内添加的环氧基,会增加反应基团数量,间接提高平均官能度。新增的交联点,会增大酚醛树脂体系内的交流次数,降低了树脂流动性。

其二,酚醛树脂组成内的分子量增多。在树脂体系内添加一定量的环氧基,会增加整体的分子量。在较多的分子量中,会减缓树脂流动性。

由此得出:在酚醛树脂内添加环氧树脂,能够持

续提高酚醛树脂整体的黏性，使其流动性变小，有助于增强酚醛树脂的可生产性。

2.2.2 弯曲强度

在 E 含量为 0 时，酚醛树脂的弯曲强度为 47MPa；当 E 含量从 0 增加至 15% 时，ES 弯曲强度持续增强，在 E=15% 时，ES 弯曲强度达到最大值 55MPa。在后续 E 含量增加时，ES 弯曲强度会有所降低。

2.2.3 冲击强度

在表 1 中，E 为 0 时，ES 的冲击强度为 3kJ/m²。在 E 从 0 增长至 15% 的过程中，ES 冲击强度持续增长。在 E 达到 15% 时，ES 冲击强度为峰值 3.5kJ/m²。在 E 含量 15% 后，再增加含量时，会出现 ES 冲击强度低于 E 为 0 的情况。为此，综合弯曲强度、冲击强度两项测定结果，最终确定 E 含量的最佳值为 15%，以此保证酚醛树脂拥有较好的力学性能。

2.2.4 热稳定性

如表 1 所示，是在不同环氧树脂添加量的工艺配方下，酚醛树脂热重测试的数据。

表 1 酚醛树脂热重测试情况 (单位: °C)

E 含量	0	5%	10%	15%	20%
10% 失重的温度	458	421	420	388	385
30% 失重的温度	735	655	621	596	500

由表 2 可知：在相同测试环境中，E 含量为 0 时的耐热性较强。E 添加后，在一定程度上削弱了酚醛树脂的耐热性。在 E 含量增加时，酚醛树脂不耐热的表现愈加明显。整体来看，E 的添加，会降低小幅度的树脂耐热性，间接增强了树脂的黏性、力学性能，综合性能更好。

2.2.5 耐磨性

以“给进量 L”为变量，观察各类 E 含量条件下，磨具磨削表现，具体见表 2。

表 2 磨具磨削表现

E 含量	0	5%	10%	15%	20%
L=100mm 的磨削比	14	16	20	21	17
L=200mm 的磨削比	15	9	15	15.6	18

L=300mm 的磨削比	11	12.6	13	18	17
--------------	----	------	----	----	----

由表 3 可知：在 E 含量增加时，磨削比出现了一定浮动。当 L=100mm，E=15% 时，磨削比出现最大值 21。由此说明：环氧树脂的添加，在一定程度上可增强磨具耐用性。环氧树脂的最佳添加比例为 15%。

3 经济分析

使用环氧树脂，给出清洁型酚醛树脂的合成方法，能够在黏性、力学性能、材料耐磨性各方面增强酚醛树脂的综合性能。针对环氧改性、未改性两种酚醛树脂的实际情况，对比其在磨具生产的成本。使用环氧树脂生产清洁型酚醛树脂，材料成本增加了 1.56%，工艺成本减少了 10.57%，整体节本效益为 9.01%。将环保酚醛树脂用于磨具生产，全年可节省 2.56 万元的成本，生产节本效益达到 20.25%。

4 结论

①使用环氧树脂生产清洁型酚醛树脂，最终确定 E 含量为 15%，以此增强酚醛树脂的黏性，使其力学性能、耐磨性更好。其中，弯曲强度增加了 8MPa、冲击强度提高了 0.53kJ/m²；

②在经济性分析中，酚醛树脂合成成本减少了 9.01%，磨具生产成本节约了 20.56%，此合成方案节本效益较高。

参考文献：

- [1] 葛铁军, 灵芝, 唐恺鸿等. 苯硼酸结构修饰酚醛树脂的合成及其热性能研究 [J/OL]. 化工新型材料, 1-14.
- [2] 陈双, 雷子莹, 徐力等. 线型酚醛树脂结构改性的研究进展 [J]. 材料导报, 2023, 37(23): 209-218.
- [3] 邢介名, 袁天顺, 董岳等. 环保型酚醛树脂研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2023, 21(04): 38-41.
- [4] 李冬娜, 王召霞, 黄煜琪等. 酚醛树脂基活性炭球的合成及研究进展 [J]. 天津造纸, 2023, 45(02): 14-20.
- [5] 王作尧, 高煜, 贾历力等. 硼酚醛树脂的合成改性及其应用研究 [J]. 塑料科技, 2023, 51(03): 106-110.

作者简介：

顾婉娜 (1982-), 女, 汉族, 籍贯: 辽宁锦州, 辽宁石化职业技术学院, 硕士学位, 专业: 无机化学, 研究方向: 化学。

基金项目：

辽宁石化职业技术学院 2021 年度学院课题 (LSHYKY2107) 成果。