

高邻位高分子量热塑性酚醛树脂研制

任 蕊, 党江敏, 刘春玲*, 董文生

(应用表面与胶体化学教育部重点实验室, 陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062)

摘要:改变传统合成工艺, 在高温高压无催化剂条件下, 合成了无金属杂质的高邻位高分子量热塑性酚醛树脂。考察了苯酚与甲醛加成缩合反应过程中原料种类、原料配比、反应温度及反应压力等因素对酚醛树脂结构性能的影响。通过软化点测试仪、核磁共振谱仪等研究了酚醛树脂合成过程中各个参数对酚醛树脂结构性能的影响。在酚/醛比为 1:0.7、210℃、0.7 MPa、反应时间为 1.5 h 的最佳工艺条件下, 制备了软化点 119.5℃, 邻对位值 1.92, 游离酚含量 1.89%, 收率 90%, 凝胶时间 28s, 流动距离 1.8cm 的高邻位高分子量热塑性酚醛树脂。

关键词: 酚醛树脂; 高邻位; 高分子量

目前电子行业发展迅速, 电子材料快速发展的同时也对酚醛树脂提出了更高的性能要求, 除了具有固化时间短和优异的力学性能外, 还要求酚醛树脂所含的杂质尽可能低, 以减少其对电子材料电性能的影响。高邻位高分子量酚醛树脂与其它耐烧蚀材料相比, 分子结构有序度高、位阻效应低、固化速度快、固化程度高, 制品成型快、质量优异, 具有出色的力学性能和耐热等性能^[1~5], 已成为近年来通用型酚醛树脂的主要发展方向和国内外竞相研究的领域。

上世纪 50 年代初期, Bender、Burke 等^[6]研究了各种催化剂或在催化剂中引入卤化物及多元复合催化剂(如 ZnO/MgBr₂、ZnO/MgBr₂/Mn(Ac)₂)等对酚醛树脂邻对位结构和含量的影响, 此后 Fraser^[6]发现二价金属离子催化剂对形成邻位结构很有效, 采用二价金属的弱酸盐, 尤其是它们的醋酸盐作为催化剂, 既可发挥苯酚环邻位处羟基的亲电子取代作用, 又具有对邻位缩合起引导作用。康明等^[7]通过采用二价金属弱酸盐做催化剂, 控制原料苯酚/甲醛摩尔比小于 1:0.75, 并延长反应时间至 8h 以上, 获得稳定的高邻位酚醛树脂, 但产物游离酚含量高于标准值, 且树脂产出率也低于普通酚醛树脂, 同时软化点仅有 65~70℃, 分子量不高, 使得产物性能不突出, 同时由于反应时间长, 使得生产效率低。三井化学的 Narisawa Hiroaki 等^[8]用二价金属盐催化剂合成低分子高邻位酚醛树脂, 再在高邻位酚醛树脂中添加数均分子量为 33000 的有机聚硅氧烷进行熔融共混, 最后通过添加硅烷醇缩合的交联剂四正丙氧基硅烷和硅烷醇缩合的交联催化剂二乙酸二正丁基锡进行交联反应, 得到 O/P 值在 2~9 之间的树酯, 通过添加高分子量的有机聚硅氧烷来提高分子量和酚醛树脂的耐热性能。以上合成高邻位、高分子量酚醛树脂的方法中, 或采用金属盐作催化剂提高 O/P 值, 或通过引入其它组分来提高分子量, 使得合成的树脂中不可避免地残留金属离子或其它杂质, 从而影响制品的防水性、耐热性以及电绝缘性, 此外, 这些方法还存在易凝胶、收率低、游离酚含量高、工业上生产不安全等缺点, 从而使酚醛树脂在高性能材料中的应用受到了一定的限制。

Masayuki Inagaki^[9]介绍了苯酚、甲醛在较高的温度和较高的压力下无需催化剂反应生成线性高邻位酚醛树脂, 并利用溶剂法除去低分子量产物。本研究受此启发, 在无催化剂下合成了无杂质的高邻位高分子量酚醛树脂。通过原料的选择、原料配比的控制、反应温度及反应压力的优化来控制酚醛缩合反应, 并对合成的树脂结构和性能进行了表征。

收稿: 2010-10-20; 修回: 2010-12-25;

基金项目: 陕西师范大学优秀科技预研项目 200702010;

作者简介: 任蕊(1983-), 女, 硕士, 主要从事高分子材料酚醛树脂方面的研究;

* 通讯联系人, E-mail: cliutt@snnu.edu.cn.

1 实验

1.1 试剂及仪器

苯酚(天津市福晨化学试剂厂,分析纯)、甲醛(西安化学试剂厂,37%分析纯)、多聚甲醛(天津市博迪化工有限公司,纯度>95.0%)。

高压反应釜(烟台科立自控设备研究所,型号:FCFD03-16,体积:0.3L)、软化点测试仪(广州固垒机电设备有限公司,型号:ETS-D5)、超导傅立叶数字化核磁共振谱仪(Bruker公司,型号:AVANCE 300MHz)。

1.2 无催化剂酚醛树脂的制备

将过量苯酚与甲醛置于装有搅拌桨和热电偶的高压反应釜中,在90~240℃下反应一定时间,待降温、冷却和泄压后,用乙醇溶解样品,把样品溶液转移到减压蒸馏装置中,再在180~260℃和-0.09MPa条件下除去溶剂及低分子挥发物,即制得酚醛树脂。

1.3 结构性能表征方法

1.3.1 酚醛树脂软化点的测定 采用沥青软化点测定方法—针入法评价酚醛树脂的软化点^[10]。将带有氮气保护的样品管置于二甲基硅油浴中,程序升温2℃/min,同时将钢针插入样品中,查看软化温度。

1.3.2 酚醛树脂O/P值的测定 采用Bruker公司AVANCE 300MHz型的超导傅立叶数字化核磁共振谱仪,用氘代丙酮做溶剂,四甲基硅烷为内标,常温下测定DEPT-135碳谱^[11],表征酚醛树脂的结构,DEPT-135碳谱中酚醛树脂分子各种碳的化学位移范围如表1^[12]所示,对测定的DEPT-135碳谱中酚醛树脂分子各种碳的特征峰积分,可以计算出酚醛树脂的O/P值,即计算邻-邻链接的酚醛树脂峰面积 S_1 、邻-对链接的酚醛树脂峰面积 S_2 和对-对链接的酚醛树脂峰面积 S_3 ,按下述公式计算酚醛树脂的邻-对位比^[13]:

$$\text{O/Pvalue} = \left[S_1 + \frac{1}{2} \times S_2 \right] / \left[S_3 + \frac{1}{2} \times S_2 \right]$$

以无催化剂条件下酚/醛比为1:0.7、反应温度为210℃、反应压力为0.7MPa、反应时间为1.5h制备的高邻位高分子量热塑性酚醛树脂为例计算O/P值,测定其DEPT-135碳谱如图1-a和1-b所示,对各种碳的特征峰进行积分,并计算出邻-邻链接的酚醛树脂峰面积 S_1 为0.56、邻-对链接的酚醛树脂峰面积 S_2 为1.00和对-对链接的酚醛树脂峰面积 S_3 为0.052,按照上述计算公式得到酚醛树脂的O/P值为1.92。

表1 热塑性酚醛树脂中碳的化学位移
Table 1 The Chemical Shift fields of the ^{13}C -NMR

Position	Shift (ppm)
O-O	30~32
O-P	35~37
P-P	41~42
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}=\text{O}$: 206.0

1.3.3 游离酚含量的测定 参照GB/T 14074.13-93《木材胶粘剂及其树脂检测方法游离苯酚含量测定方法》测定酚醛树脂中的游离酚含量,即溴化法^[14]。反应原理为酚醛树脂与足量溴标准溶液反应,过量的 Br_2 用KI和盐酸与之反应,反应析出的 I_2 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液标定,从而测得树脂中游离酚的含量。

1.3.4 凝胶时间的测定 按照酚醛树脂凝胶时间的国家机械标准JB/T 8834-2001测试方法^[15],测定酚醛树脂的凝胶时间。

1.3.5 流动距离的测定 按照酚醛树脂流动距离的国家机械标准JB/T 8834-2001测试方法^[15],测定酚醛树脂的流动距离。

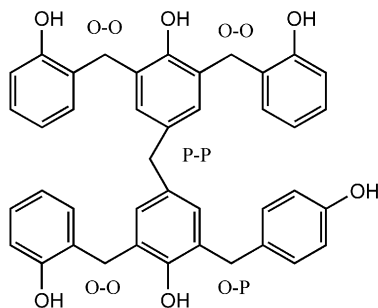


图 1-a 热塑性酚醛树脂的结构式

图 1-a The structure of thermoplastic phenolic resin

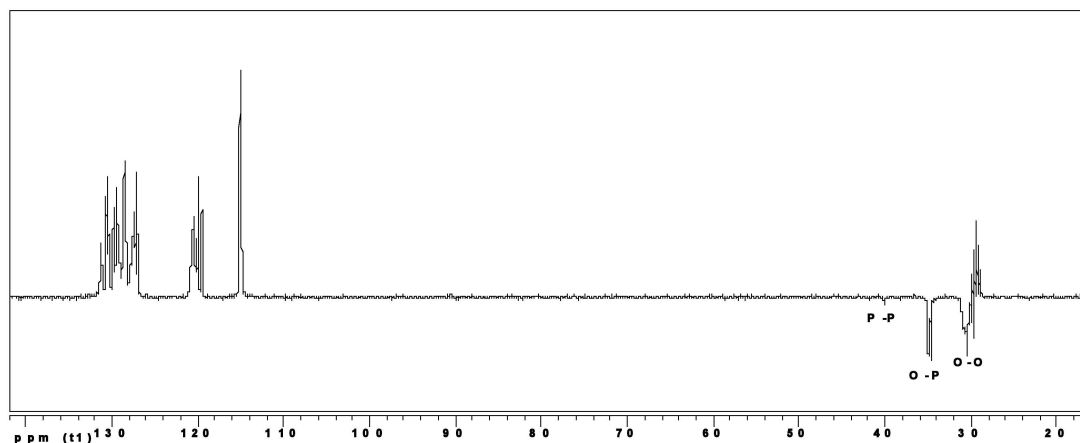


图 1-b 高邻位高分子量热塑性酚醛树脂 DEPT-135 谱

Figure 1-b The DEPT-135 spectrum of High-ortho and high molecular weight thermoplastic phenolic resin

2 结果与讨论

2.1 软化点与重均分子量的关系

图 2 为酚醛树脂软化点与重均分子量关系图。软化点是无定形聚合物开始变软时的温度。重均分子量,指聚合物中用不同分子量的分子重量平均的统计平均分子量。高聚物的软化,本质上是高聚物分子链段运动自由度的增加,分子链越长,其链段运动所需的能量就越高。软化点反映了树脂平均相对分子质量的大小。从图 2 看出,随着软化点升高,分子量增加,因此本研究中采用树脂的软化点来间接表征其分子量大小。

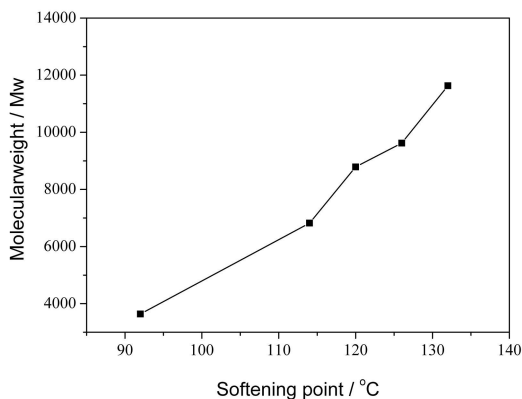


图 2 酚醛树脂软化点与重均分子量的关系

Figure 2 The relationship between phenolic softening point and weight average molecular weight

2.2 反应原料的选择

分别考察了苯酚与 37% 甲醛水溶液和多聚甲醛反应对酚醛树脂结构性能的影响。采用自升压方式, 酚醛比 $P/F = 1:0.7$, 反应温度为 210°C , 反应时间为 1.5h, 减压蒸馏脱水温度为 210°C , 所得树脂结构性能见表 2。

表 2 不同反应原料对树脂性能的影响

Table 2 The influences of different reactants on the performance of phenolic resin

原料	收率/%	软化点/ $^{\circ}\text{C}$	游离酚含量/%	聚合速率/s	流动距离/cm	O/P
甲醛溶液(37%)	89.6	118	2.03	33	1.3	1.92
多聚甲醛(95%)	79.20	交联	1.92	—	—	—

从表 2 数据可以看出, 采用多聚甲醛做反应原料时在反应过程中出现了凝胶现象。其原因为: 多聚甲醛本身无化学活性, 只有将多聚甲醛解聚成单体甲醛, 才能参与反应, 并且解聚温度较高(100°C)。若温度低, 多聚甲醛不解聚或解聚不完全; 若温度过高, 多聚甲醛解聚剧烈, 反应放热大, 促使升温速率较大, 反应温度不容易控制^[16,17]; 此外, 其反应体系中所含的水分少, 过早出现高粘性的高分子酚醛树脂, 阻碍了酚醛的进一步混合, 使体系粘度增大, 分散不均匀, 因而容易出现凝胶。

采用 37% 甲醛水溶液为原料时, 反应体系中含有大量水分子, 高水含量会抑制缩合反应的进行。通过改变其它反应条件可有效地控制反应的进行程度, 从而得到稳定性较好的酚醛树脂, 因此, 选择 37% 甲醛水溶液作为反应原料。

2.3 酚醛比(P/F)对酚醛树脂结构性能的影响

采用自升压方式, 反应温度为 210°C , 恒温反应 1.5h, 减压蒸馏在 210°C 和 -0.09MPa 下脱水, 考察酚醛比对树脂软化点、O/P 值、游离酚含量等的影响, 其结果如表 3。

表 3 酚醛比(P/F)对酚醛树脂结构性能的影响

Table 3 The influence of phenol-formaldehyde (P/F) ratio on the structure and properties of phenolic resin

酚醛比	收率/%	软化点/ $^{\circ}\text{C}$	游离酚含量/%	聚合速率/s	流动距离/cm	O/P
1:0.60	77.20	107	2.31	67	4.9	2.20
1:0.70	89.6	118	2.03	33	1.3	1.92
1:0.75	—	crosslinked	—	—	—	—

从表 3 可以看出, 随着 P/F 增大, 酚醛树脂的收率相应增大, 但实验中发现 P/F 为 1:0.75 时出现凝胶。其原因为: P/F 增大意味着甲醛用量的增加, 有利于苯酚羟甲基化反应的进行, 在苯酚之间形成更多的亚甲基桥键^[18], 从而使得酚醛树脂收率增大; 但当 P/F 为 1:0.75 时生成的酚醛树脂中亚甲基桥键过多, 树脂分子量和粘度增大, 最终导致树脂凝胶。

随着 P/F 值升高, 软化点总体呈现上升趋势。原因可能是: P/F 较低时, 主要发生苯酚和甲醛的加成反应形成羟甲基苯酚, 而缩聚反应相对较少, 因此所得树脂软化点偏低; 随着甲醛用量的增加, 加成反应速率和缩聚反应速率均增大, 所得酚醛树脂分子量增大, 表现为树脂软化点升高、粘度增大。

O/P 值随着 P/F 值升高而减小。其原因为: 随 P/F 增大, 提高了甲醛的反应活性, 使苯环上的羟基的邻位与对位的亲电取代程度差别缩小, 使甲醛既可在邻位又可在对位与苯酚缩聚, 故 O/P 值下降。

在尽可能提高产物收率的前提下, 选择酚醛比为 1:0.70 的反应条件制备酚醛树脂。

2.4 反应温度对酚醛树脂结构的影响

采用自升压方式(初始压力为 0.5MPa), $P/F = 1:0.7$, 反应时间为 1.5h, 考察不同反应温度对酚醛树脂结构的影响。

图 3 为反应温度对酚醛树脂软化点和 O/P 值的影响。在高压反应过程中, 反应温度在 90°C 时基本不发生反应, 当温度在 130°C 以上时, 随反应温度的增加, 反应产物的软化点相应升高, 即分子量增大, 当

温度升高到一定时,出现凝胶现象。原因:温度低时,苯酚与甲醛缩聚反应速度很慢,得到的产物未能充分聚合;随反应温度的升高,苯酚与甲醛缩聚反应速度加快,树脂分子量增大,软化点升高,反应体系黏度逐渐增大^[19],但当温度增加到一定程度(220℃以上)时缩聚反应过分剧烈,出现凝胶现象。

随着反应温度的增加,生成酚醛树脂的 O/P 值有下降趋势,但当温度增加到 180℃以上时, O/P 值变化不大。这与柯尔伯-施密特(Kolbe-Schmitt)反应结果相似,在柯尔伯-施密特反应中羧基进入芳核的位置很大程度上取决于酚盐的种类及反应温度。在苯酚与甲醛的反应中,反应处于 0.5 MPa 时,当反应在较低温度下进行利于邻位异构体的生成,而在较高温度下进行邻对位反应活性差异减小,产物 O/P 值降低。

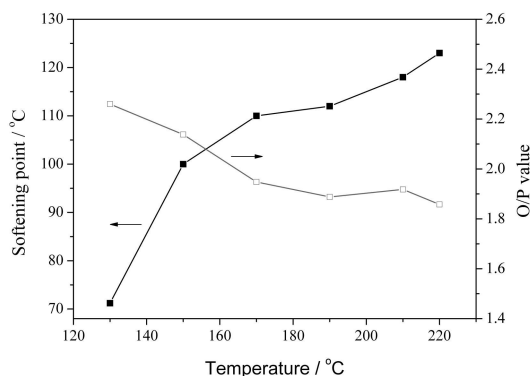


图 3 反应温度对酚醛树脂软化点和 O/P 值的影响

Figure 3 The reaction temperature impact on softening point and O/P value

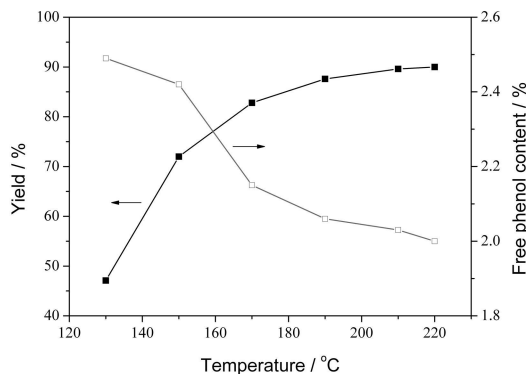


图 4 反应温度对酚醛树脂收率和游离酚含量的影响

Figure 4 The reaction temperature influence on phenolic resin yield and free phenol content

图 4 为反应温度对酚醛树脂收率和游离酚含量的影响。由图可见,在反应温度小于 210℃时,酚醛树脂收率增加很快,当反应温度高于 210℃后,树脂收率变化不大。这是因为在低温区时,随温度升高,苯酚羟甲基化反应速率和缩聚反应速度增加很快,使得酚醛树脂收率迅速增加,当温度增加到一定程度(>210℃)时,缩聚反应趋于完全,故收率变化不大。

随着反应温度的升高,游离酚含量总体上呈下降趋势,原因可能是:在较低温度时,反应进行程度小,苯酚参与反应机会小,但随着反应温度的增加,羟甲基化反应速率和缩聚反应速度均有所提高,加大了苯酚与甲醛间加成反应程度,使消耗的苯酚量增大,所以树脂的游离酚含量迅速下降。

因此,高压反应时反应温度是控制酚醛反应的一个关键影响因素。在力图获得高收率、高软化点即高分子量和低游离酚且邻对位值相差不大的前提下,选择反应温度为 210℃。

2.5 反应初始压力对酚醛树脂结构的影响

在确定反应温度对酚醛树脂结构的影响之后,控制 P/F = 1; 0.7、反应时间为 1.5h、反应温度为 210℃条件下,在反应前给体系中填充氮气,添加压力分别为 0.3 MPa、0.5 MPa、0.7 MPa、0.9 MPa、1.0 MPa 考察反应初始压力对酚醛树脂结构的影响。

图 5 为反应初始压力对酚醛树脂软化点和 O/P 值的影响。由图可见:随着反应初始压力的增大,酚醛树脂软化点迅速增加,当填充压力大于 0.7 MPa 时,软化点变化不大。这是因为随填充压力的增大,可促进苯酚和甲醛的加成反应速率,羟甲基酚之间的缩聚程度也逐渐增大,制备的酚醛树脂的分子量逐渐增大,从而导致软化点升高,分子量增大。当反应压力超过 0.7 MPa 以后,缩聚反应趋于完成,酚醛树脂软化点变化趋缓。

酚醛树脂 O/P 值随反应压力的增加而逐渐下降,其结果与柯尔伯-施密特(Kolbe-Schmitt)反应相似。当反应温度一定时,反应在较低压力下进行时,苯酚和甲醛有序缩聚反应有利于邻位异构体的形成,随着压力的增大,羟甲基酚之间的缩聚程度加大,缩聚反应的有序性降低,相应的羟甲基稳定性降低,从而使羟甲基既可在苯酚的邻位也可在苯酚的对位发生亲电取代反应^[20,21],造成树脂的支化度增加,不利

于邻位异构体的形成,从而使酚醛树脂的 O/P 值下降。

图 6 为反应初始压力对酚醛树脂收率和游离酚含量的影响。由图 6 可见:随着初始压力的增大,酚醛树脂收率逐渐提高且其游离酚含量呈下降趋势,说明提高初始压力有利于促进反应的进行。其原因为:随着初始压力的增大,甲醛和苯酚的缩聚反应趋于完全,故收率增大,树脂游离酚含量下降。

以上现象说明反应初始压力能促进苯酚与甲醛的反应,反应压力亦是控制酚醛反应的一个关键影响因素。在不影响树脂邻对位值同时获得高收率、高软化点即高分子量和低游离酚的前提下,选择初始压力为 0.7 MPa。

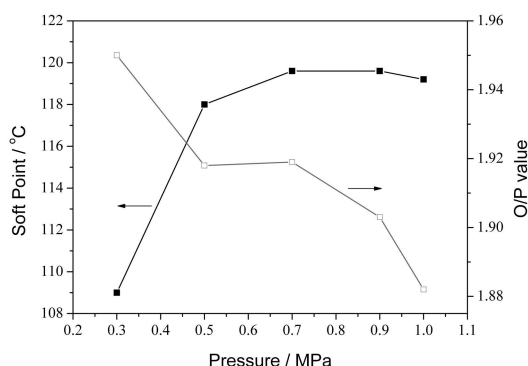


图 5 反应初始压力对酚醛树脂软化点和 O/P 值的影响

Figure 5 The initial reaction pressure influence on softening point and O/P value

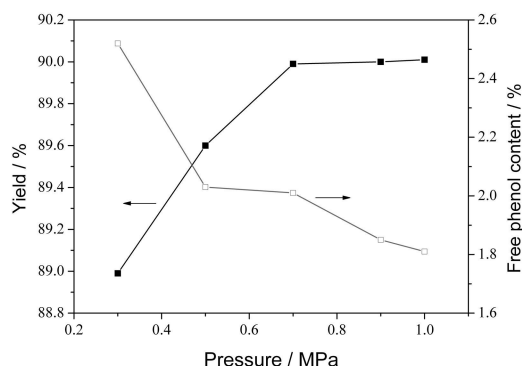


图 6 反应初始压力对酚醛树脂收率和游离酚含量的影响

Figure 6 The initial reaction pressure effect on phenolic resin yield and free phenol content

2.6 不同软化点对酚醛树脂性能的影响

图 7 为在邻对位值相近的情况下,酚醛树脂软化点对凝胶时间和流动距离的影响。凝胶时间反映了热塑性酚醛树脂在加入固化剂的情况下聚合速度的快慢,从图 7 可知,酚醛树脂的聚合速度随树脂软化点的升高而增大,故凝胶所需时间逐渐缩短。其主要原因可能是:随着反应程度的加大,树脂中潜在的亚甲基桥就越多,树脂的平均相对分子质量增加,即树脂的软化点升高。软化点高的树脂在凝胶、固化时其联结点及其联结量相对减少,使得酚醛树脂的聚合速度加快^[22],最终使得在一定时间及一定温度下所得的固化度逐渐升高,表现为凝胶时间逐渐缩短。

流动距离从直观上反映了酚醛树脂流动性的好坏,酚醛树脂的流动距离随着树脂软化点的升高而减小。其原因为:反应进行程度较低时,苯酚与甲醛间的反应多以加成反应为主,生成树脂的平均分子量小,软化点低,因而树脂黏度小,树脂的流动性好;随着苯酚与甲醛间反应程度的加大,树脂的分子量增大即软化点升高,黏度上升,流动性因此变差。此外,树脂的聚合速度随着软化点的升高而增大,过快的聚合速度会使得树脂在流动过程中过早的固化,最终导致流动性变差。

2.7 不同 O/P 值对酚醛树脂性能的影响

图 8 为在软化点相近的情况下,树脂 O/P 值对聚合速度和流动距离的影响。由图 8 可以看出:酚醛树脂的凝胶时间随着其 O/P 值增大而减少,表明树脂固化反应能更快进行。随着酚醛树脂 O/P 值的增加, Kissinger 和 Ozawa 固化活化能^[23]逐渐降低,固化速率加快,酚醛树脂 O/P 值越大,说明树脂分子中酚核

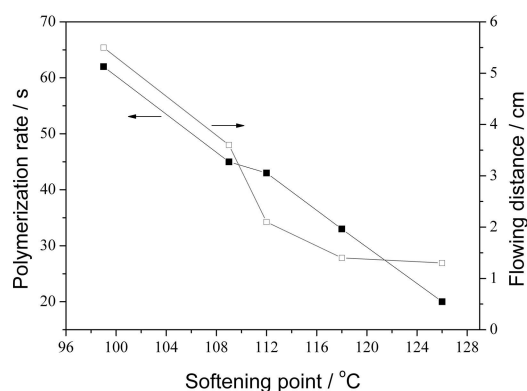


图 7 不同软化点树脂的性能

Figure 7 The resin properties with different softening points

邻位取代基越多而对位的取代基越少,其固化位阻随之减小,固化剂释放出的一 CH_2 —能够很容易的链接到酚环上,且邻-邻链接的酚核上的羟基易形成氢键而产生 H^+ ,对固化反应有附加的催化效应^[24],二者共同作用从而降低了固化反应的活化能,使得固化反应可以更快的进行。这表明 O/P 值大的酚醛树脂,具有较快的固化速率,在相同的反应时间内,其固化反应程度大,表现为凝胶时间随着邻对位 O/P 增加而减少。

酚醛树脂的流动距离随着 O/P 值的增大而减小。随着 O/P 值的增大,酚醛树脂的凝胶时间逐渐缩短,即树脂固化时所需的时间减小,表明树脂在固化反应时固化速率加快,即聚合速度加快,导致树脂在流动过程中很快固化,流动性变差。

3 结论

与多聚甲醛相比,用 37% 甲醛水溶液作反应原料时,反应易于控制,合成的酚醛树脂收率高。

随着 P/F 增大,酚醛树脂的收率增加,树脂软化点升高,O/P 值减小,最佳 P/F 比为 1:0.7。

升高反应温度能够促进苯酚与甲醛的缩聚反应,使酚醛树脂的收率增加,游离酚含量下降,酚醛树脂的软化点升高,邻对位 O/P 值下降。但温度高于 210℃ 时,酚醛树脂收率和邻对位 O/P 值变化不明显,因此选择最佳反应温度为 210℃。

增大初始压力可以促进苯酚与甲醛的缩聚反应,使酚醛树脂的收率增加,游离酚含量下降,酚醛树脂的软化点升高,邻对位 O/P 值下降。但初始压力高于 0.7 MPa 时,酚醛树脂收率和软化点变化不明显,因此最佳初始压力为 0.7 MPa。

酚醛树脂软化点越高,树脂聚合速度越快,凝胶所需时间越短。O/P 值高的酚醛树脂,凝胶时间短,其固化反应更容易进行。

在最佳反应条件下制备了软化点 119.5℃,邻对位值 1.92,游离酚含量 1.89%,收率 90%,凝胶时间 28s,流动距离 1.8cm 的高邻位高分子量热塑性酚醛树脂。

参考文献:

- [1] 赵德仁,张慰盛. 高聚物合成工艺学. 第2版. 北京:化学工业出版社,1997:285~289.
- [2] 唐路林,李乃宁,吴培照. 高性能酚醛树脂及其应用技术. 北京:化学工业出版社,2008:2~7.
- [3] Shinichi T. JP, 2009-120649. 2009-06-04.
- [4] Walker, Terence B. USP, 20080085991. 2008-04-10.
- [5] 刘建平,郑玉斌. 高分子科学与材料工程实验. 北京:化学工业出版社,2005:40~45.
- [6] 孙士勇,赵秀玲,王致禄. 中国胶粘剂,1993,3(3):1~9.
- [7] 康明,陈勉己,吴桑,王文清,戴绪绮. 铸造,1998,(6):3~6.
- [8] 三井化学株式会社. 中国,01 802 336. 3. 2001-06-08.
- [9] Inagaki M. Tomita S. USP, 5986035. 1999-11-16.
- [10] 刘银全,王秀娥,李安邦,刘忠芝,刘俊安. 新型碳材料,1994,(3):30~31.
- [11] 余尚先,杨金瑞. 热固性树脂,2007,(2):11~15.
- [12] Zhang X Q, Looney G, Solomon D H. Polymer, 1997, 38(23): 5835~5848.
- [13] 周大鹏. 快速成型与耐热、高强度酚醛注塑料的制备技术及性能研究. 杭州:浙江大学,2005.
- [14] 木材胶剂及其树脂检测方法游离苯酚含量测定方法,GB/T 14074.13~93.
- [15] 铸造用壳型(芯)酚醛树脂,JB/T 8834~2001.
- [16] 马榴强,贺光庆. 石油化工技术与经济,2008,24(2):11~14.
- [17] 伍艳辉,白素松,谭露露,臧红霞. 实验室研究与探索,2008,27(6):69~71.

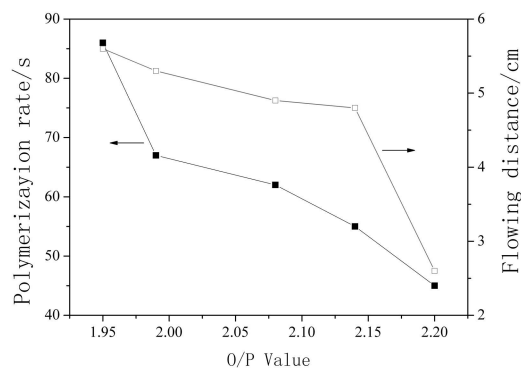


图 8 不同 O/P 值树脂的性能
Figure 8 The resin properties with different O/P values

- [18] Tadayuki I, Mineo Y, Shigeo T. JP, 2007—106825. 2007—04—26.
- [19] Astarloa Aierbe G, Echeverria J M, Riccardi C C, Mondragon I. Polymer, 2002, 43; 2239~2243.
- [20] 李荣启, 李远才, 张浩然, 王文清, 王新基. 热加工工艺, 2003, (5); 8~10.
- [21] 马俊杰, 程珏, 杨万泰. 化工学报. 2006, 57(7); 1659~1693.
- [22] Vedage G A, Monaghan S F, Raymond W R E, Cook M I, Popule M P. USP, 20080227928. 2008—09—18.
- [23] Agrawal R, Saxena N S, Sharma K B, Thomas S, Sreekala M S. Mater Sci Eng, 2000, 277(1—2); 77~82.
- [24] 黄发荣, 焦杨声. 酚醛树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2002; 67.

Study on High-ortho and High Molecular Weight Thermoplastic Phenolic Resin

REN Rui, DANG Jiang-min, Liu Chun-ling^{*}, DONG Wen-sheng

(Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry (Shaanxi Normal University), Ministry of Education, and School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: The high-ortho and high molecular weight thermoplastic phenolic resin was synthesized by using formaldehyde and excessive phenol as reactants in the absence of catalysts under high pressure and high temperature conditions. The influences of various parameters such as reactant type, the ratio of raw materials, reaction temperature and pressure on the structure and properties of the resultant phenolic resin were investigated. The softening point, O/P (ortho/para) value, the content of free phenol, gel time and flow distance of the resins were analyzed. The high-ortho and high molecular weight thermoplastic phenolic resin with a softening point of 119.5°C, O/P value of 1.92, free phenol content of 1.89%, a yield of 90%, gel time of 28s and flowing distance of 1.8 cm was successfully synthesized.

Key words: Phenolic resin; High-ortho; High molecular weight