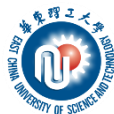


# 体型缩合聚合物生产工艺

材料科学与工程学院



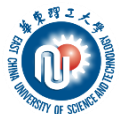


# 1、概述

■ **体型缩聚：**能生成体型大分子的缩聚反应。

**主要品种：**酚醛树脂、氨基树脂、醇酸树脂、不饱和聚酯树脂  
聚酯漆、聚氨酯泡沫塑料  
橡胶、环氧树脂

**应用：**将以上树脂进一步加工可得到各种模塑塑料、层压塑料、玻璃钢以及涂料、粘合剂等



# 1、概述

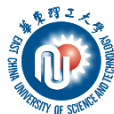
## ■ 体型缩合聚合反应及其产物分类

**第一类：** 2, 3或2, 4官能团体系的缩聚反应形成的树脂，进一步加热即可成为体型结构的高聚物。

这类树脂包括：酚醛树脂、脲醛树脂、醇酸树脂、硅树脂等。

**第二类：** 2, 2官能团体系（加固化剂）的缩聚反应, 成型或固化时需加入固化剂才能成为体型结构的高聚物。

这类树脂包括：不饱和聚酯树脂、环氧树脂、端羟基聚醚或聚酯等。



# 1、概述

## ■ 体型缩聚反应的进行步骤

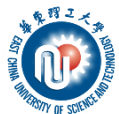
工业生产中，体型缩聚反应常分为**二步**进行：

**第一步：** 各原料单体先在反应器内反应至一定阶段，所生成的大分子只是处于线型或支化型的具有反应活性的低聚物。

此时如将反应停止，则获得可溶可熔树脂状的产物。

**第二步：** 上一步得到的树脂状产物在其应用或成型阶段中，在一定的外界条件下，使潜在的未反应掉的官能团或潜在的双键继续反应，直至生成体型结构的高聚物。

这种体型结构高聚物不溶不熔，其耐热性、耐腐蚀性和尺寸稳定性都比较优良。



## 2、甲醛树脂

### ■ 甲醛树脂：

**酚醛树脂：** 由**酚类**（如苯酚、甲酚、二甲酚等）和**醛类**（甲醛为主）在酸或碱催化剂作用下经缩聚反应得到的低聚物。

**氨基树脂：** 由尿素、三聚氰胺等的**氨基化合物**与**甲醛**合成的具有反应活性的低聚物。

## 2、甲醛树脂

### ■ 甲醛树脂的反应特性：

**活性点：**

甲醛： $f=2$

苯酚： $f=3$

对（邻）甲酚： $f=2$

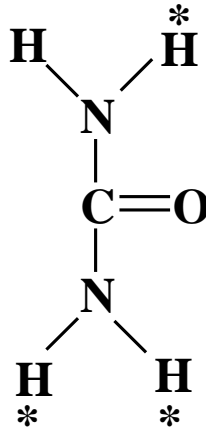
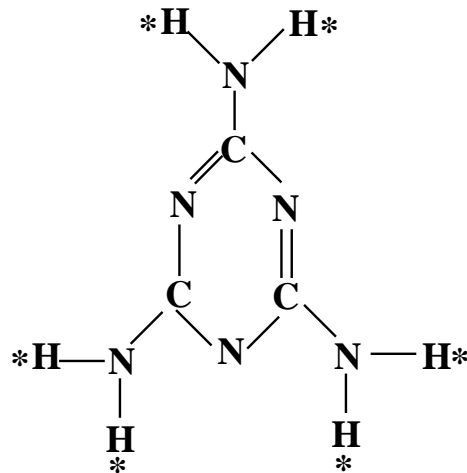
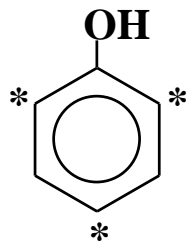
间苯二酚： $f=3$

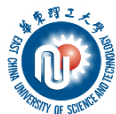
3,5-二甲酚： $f=3$

间甲酚： $f=3$

尿素： $f=3$

三聚氰氨： $f=6$





## 2、甲醛树脂

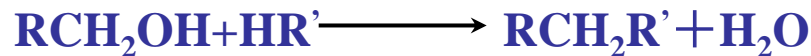
甲醛与酚类或氨类聚合物反应生成树脂的反应分为二步：

**第一步：** 甲醛加成反应，引入羟甲基，称为羟甲基化。



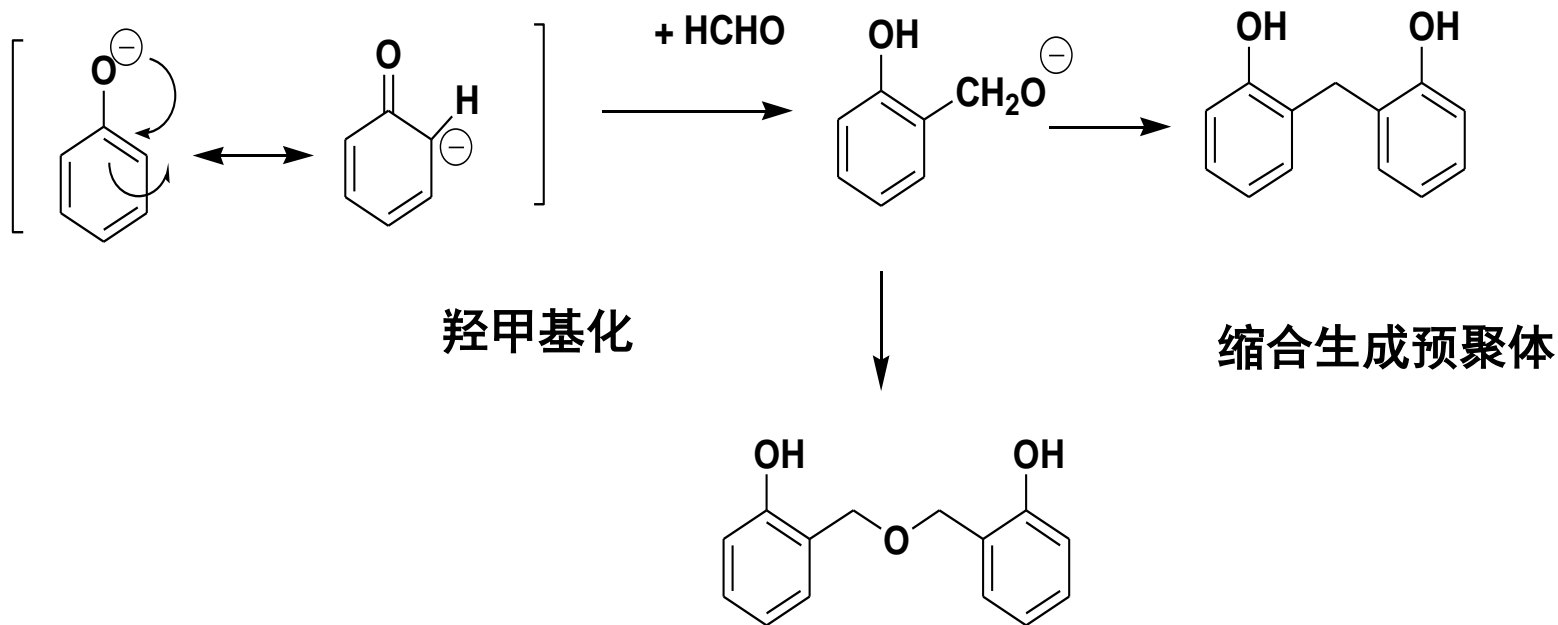
RH——酚或氨基化合物

**第二步：** 缩合反应，生成二聚物，析出小分子。



加成和缩合反应不断进行，生成低聚物乃至体型结构聚合物。

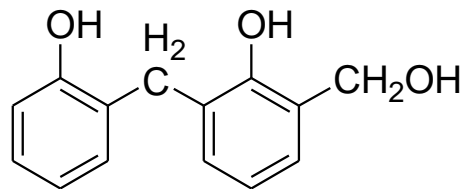
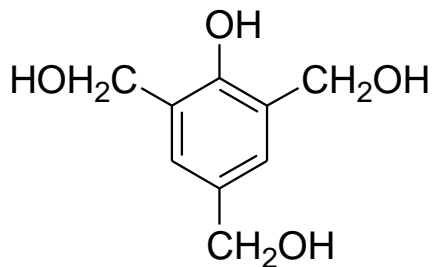
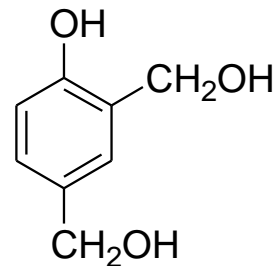
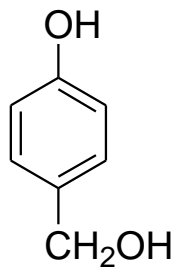
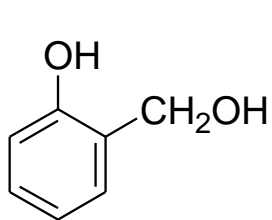
## 2、甲醛树脂





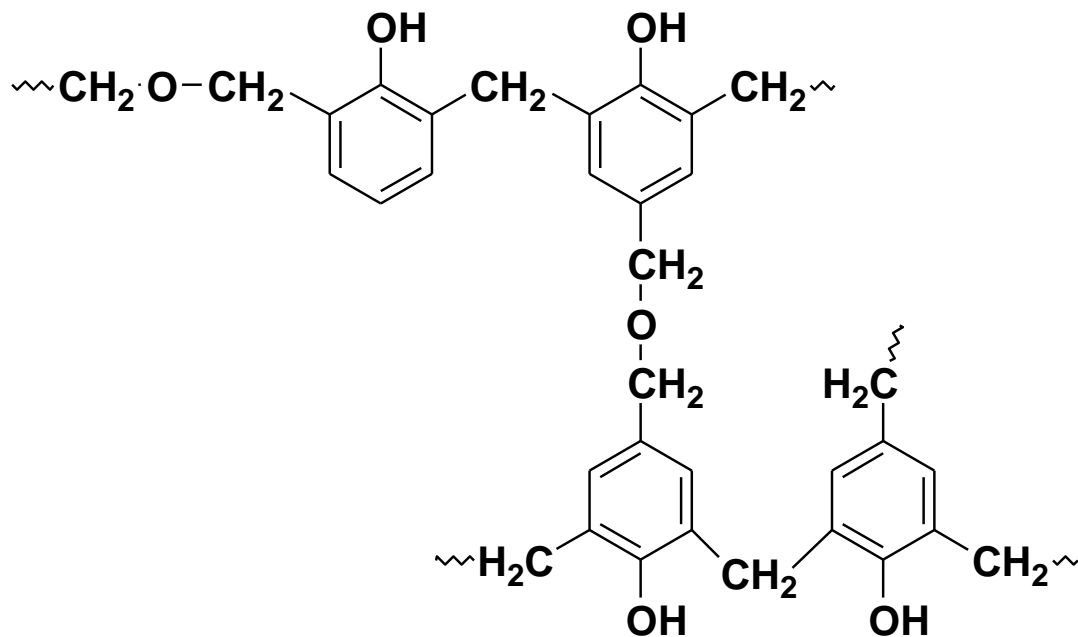
## 2、甲醛树脂

预聚体组成:



## 2、甲醛树脂

固化

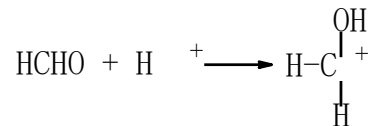


## ■ 甲醛与苯酚的缩聚反应及产物

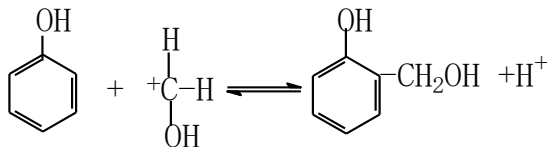
### 1. 甲醛与苯酚的缩聚反应

在**酸**或**碱**催化剂作用下（ $\text{PH} < 3.0$  或  $\text{PH} > 3.1$ ）苯酚与甲醛的羰基加成，生成具有反应官能团的**羟甲基苯酚**：

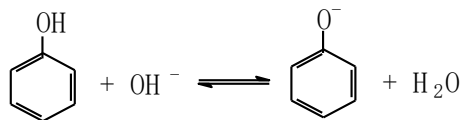
酸催化加强甲醛向苯酚的进攻能力：



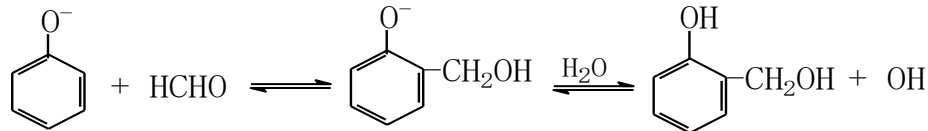
酸性条件下，苯酚羟基邻位上的氢较活泼，故：



碱催化加强苯酚被甲醛进攻的能力：



酚羟基邻、对位的氢都活泼：

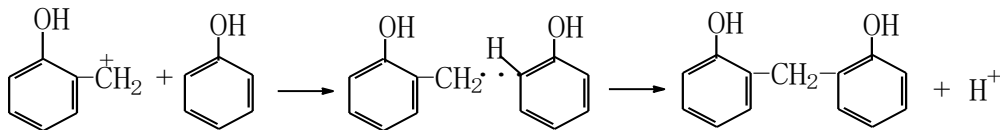
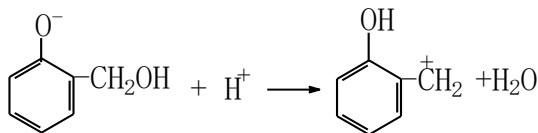


根据合成条件及树脂的用途不同，可分为热塑性酚醛树脂和热固性酚醛树脂。

## 2. 热塑性酚醛树脂的合成

使用酸催化剂，使反应介质的PH值<3，甲醛与苯酚的摩尔比小于1（一般摩尔比为0.8:1）。

反应为：



[illegible]

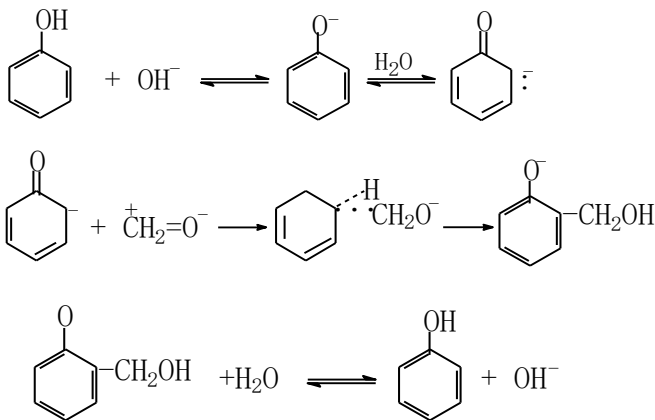
## 3. 热固性酚醛树脂的合成

**过量**甲醛与苯酚〔mol比为(1.1~1.5) : 1〕在氨水或氢氧化钠、氢氧化钾的催化下(PH>7)生成热固性酚醛树脂。

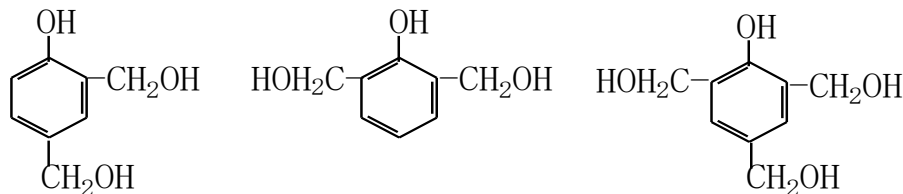
**反应可分为三个阶段：**

### (1) 甲阶树脂 (Resoles)

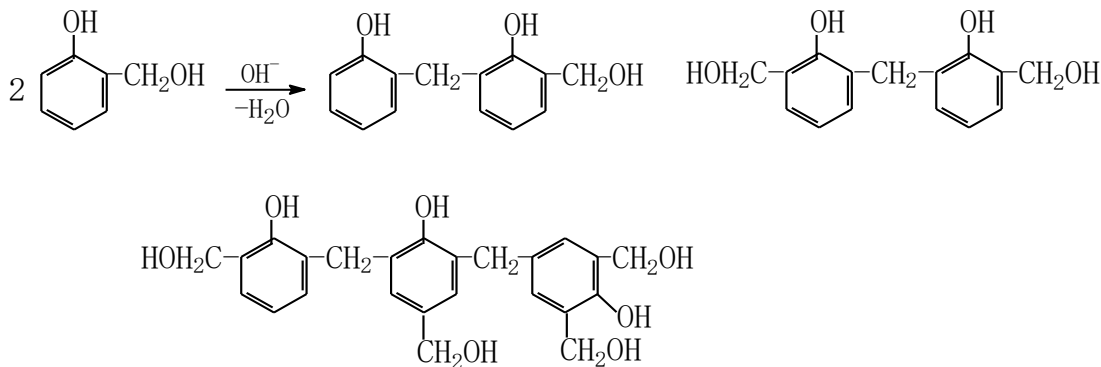
苯酚和甲醛反应形成简单的酚醇：



在碱性介质中酚醇是稳定的，其上的羟甲基与苯酚上活泼氢原子的反应速度小于甲醛与苯酚的加成反应速度，生成二羟甲基或三羟甲基苯酚：



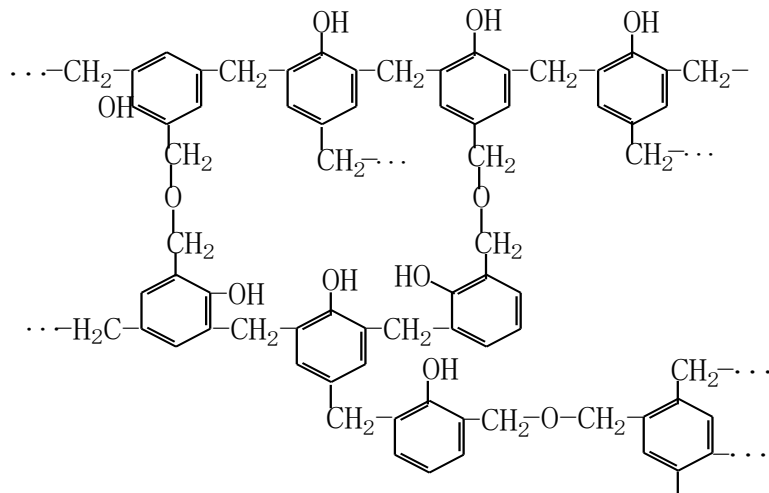
它们可生成二聚体或三聚体：





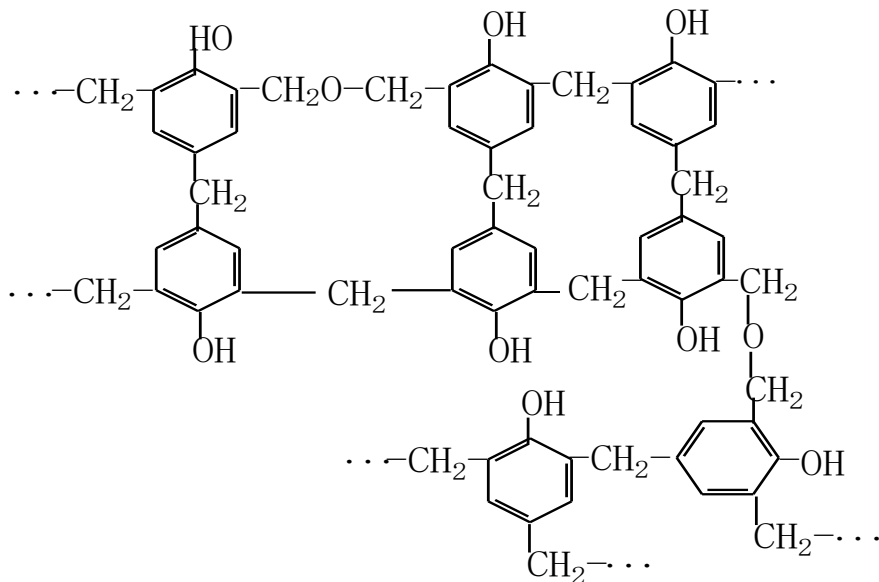
## (2) 乙阶树脂

甲阶树脂在 $100\sim 130^{\circ}\text{C}$ 加热，进一步反应产生部分交联，即可转变为乙阶酚醛树脂（或B阶酚醛树脂），也称半熔酚醛树脂。



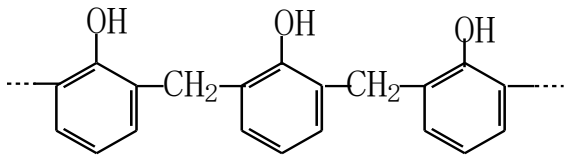
## (3) 丙阶树脂

继续加热乙阶树脂，生成网状结构，苯酚三个官能团位置已经全部发生了作用，达到最理想的分子结构。

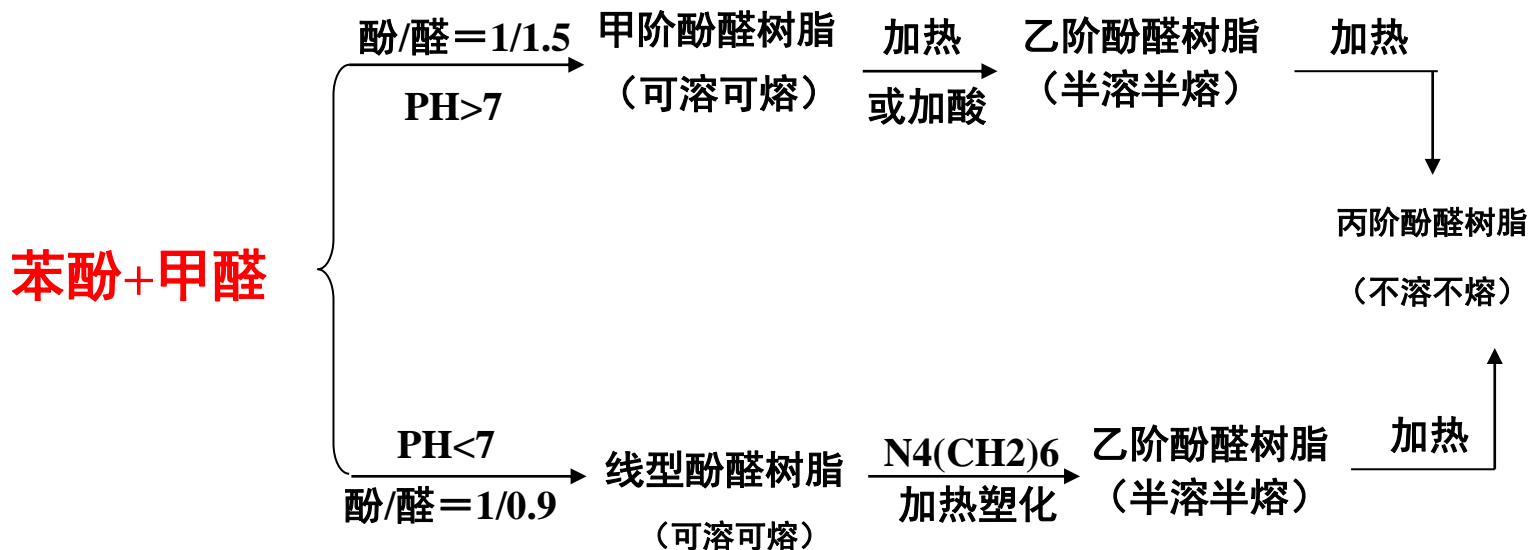


## 4. 中等PH值催化剂存在下苯酚与甲醛的缩聚

- 在中性或弱酸性介质（ $\text{PH}=4\sim 7$ ）中苯酚与甲醛的反应速度较慢，需要加热才能进行反应。
- 采用Zn、Mg、Al的碱式盐（如 $\text{ZnO}$ ）以及Cu、Mn、Co、Ni的氢氧化物作催化剂，使反应介质的PH值在4~7间，苯酚与甲醛的mol比大于1时，可得到高邻位的酚醛清漆：



## 5. 酚醛树脂的固化

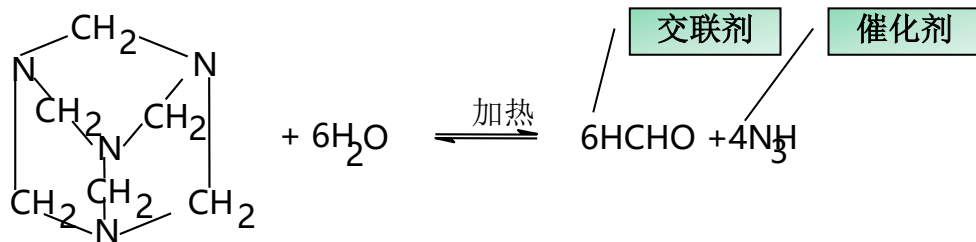


## (1) 热塑性酚醛树脂的固化

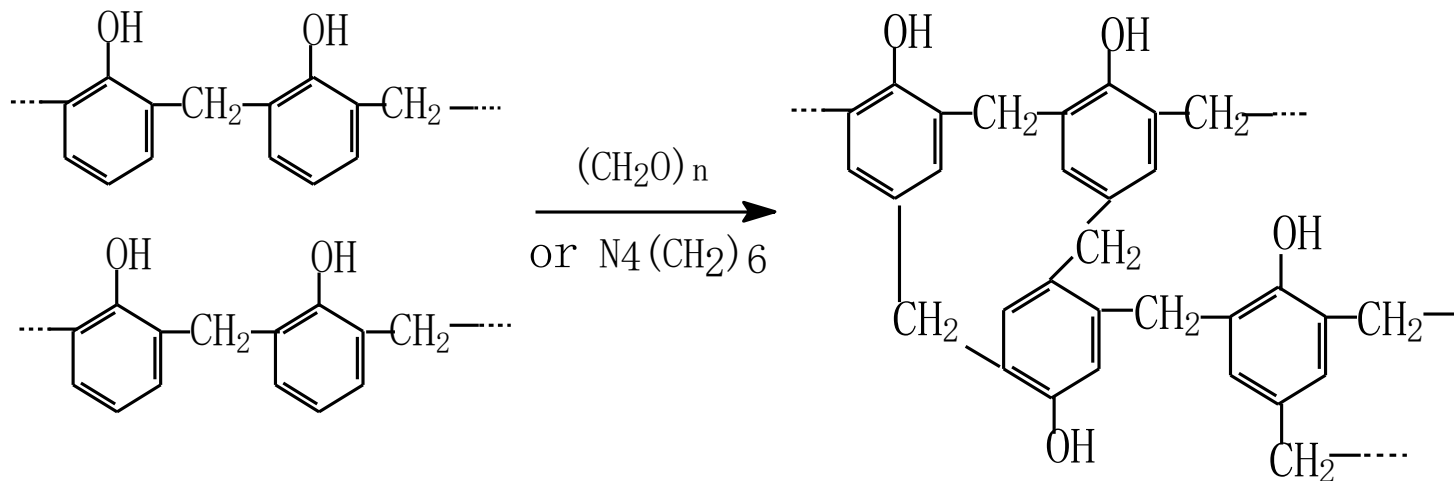
热塑性酚醛树脂大分子结构中没有能进一步缩合的羟甲基，必须加入多官能的固化剂，才能与树脂分子中苯酚上的活性点反应形成体型结构。

常用的固化剂为**多聚甲醛**、**六次甲基四胺**等。

六次甲基四胺又名乌洛托品，其用量通常为树脂量的10%~15%，成型温度160℃左右。

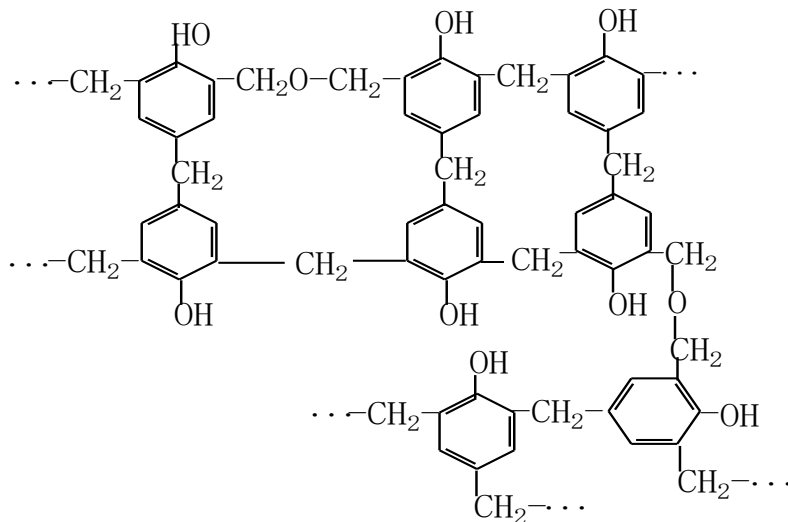


在六次甲基四胺的作用下，酚醛树脂和填充剂、润滑剂、颜料以及固化剂混合，并在110~120℃塑化、树脂由甲阶向乙阶转变；在最后的加工成型过程中，乙阶树脂向丙阶转化，最后生成网状结构的树脂。



## (2) 热固性酚醛树脂的固化

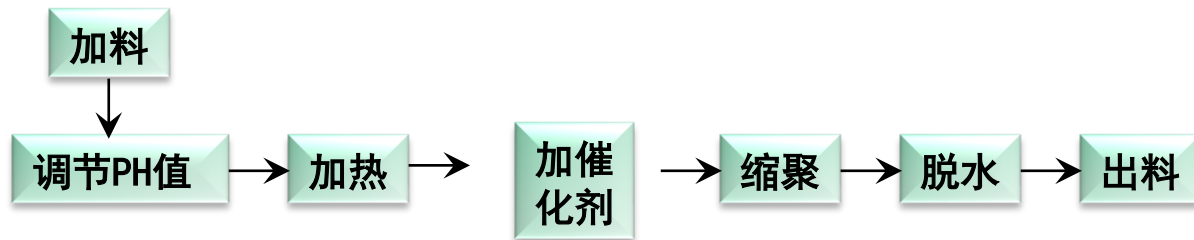
无须加入固化剂，单独受热固化。一般将甲阶树脂浸渍填料（纸、布等）再经烘焙，这时树脂转变为乙阶树脂。然后在压机中热压成型，树脂完成向丙阶的转化，生成网状结构树脂。



## ■ 酚醛树脂及压缩粉（注塑粉）生产工艺

### 1. 酚醛树脂的生产

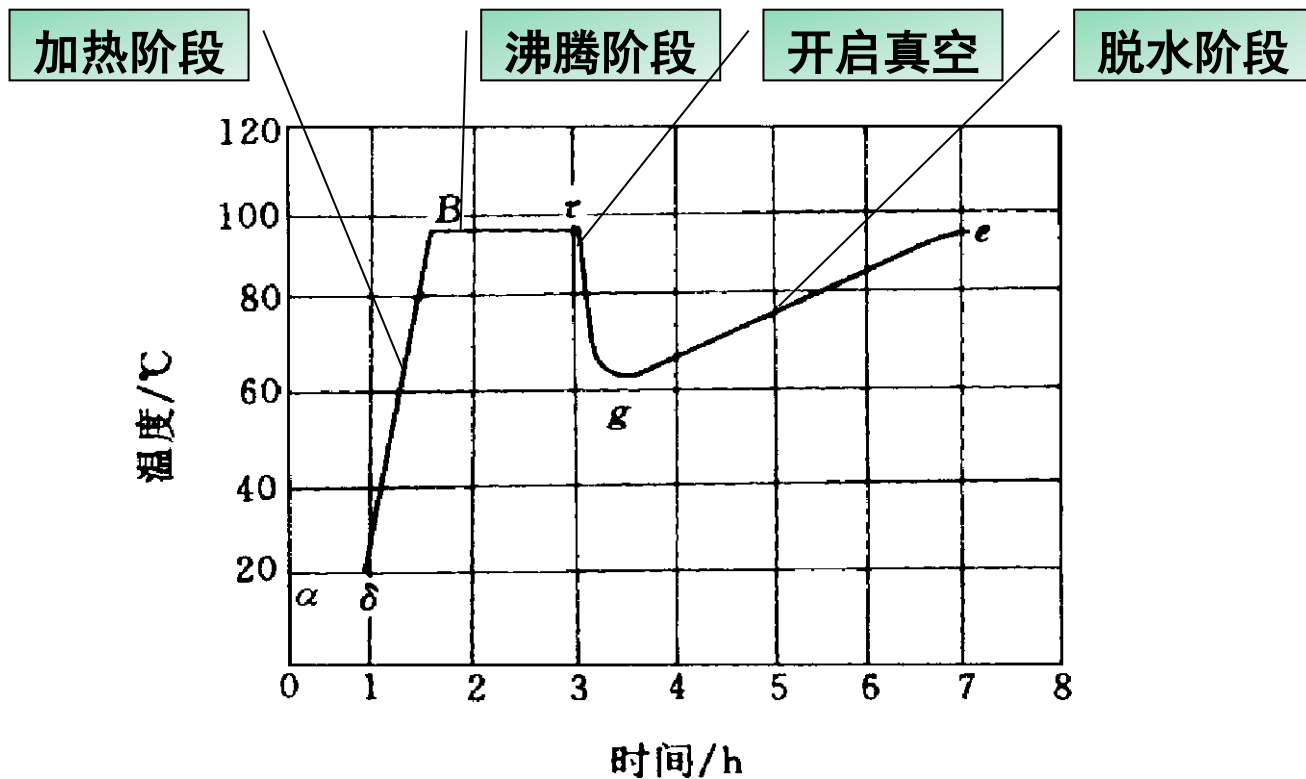
#### (1) 热塑性酚醛树脂的生产工艺



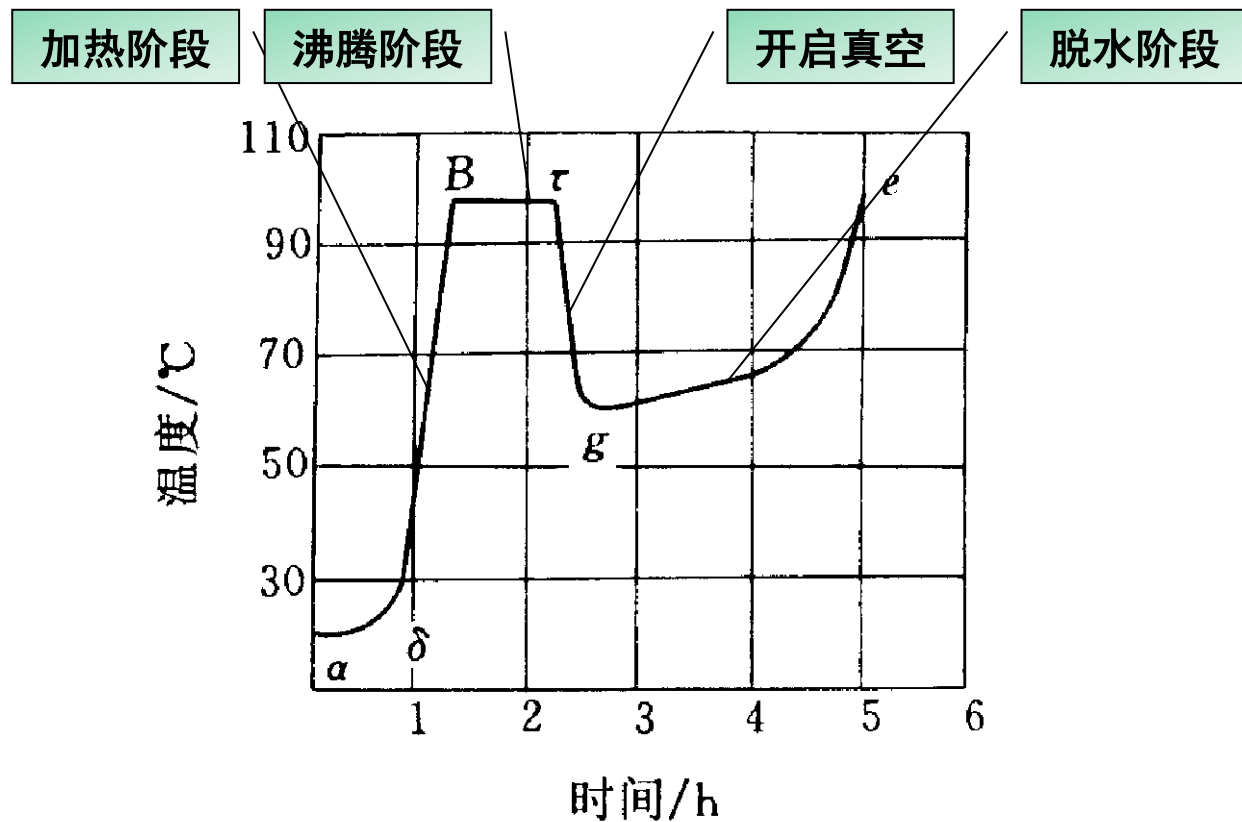
#### (2) 热固性酚醛树脂的生产工艺





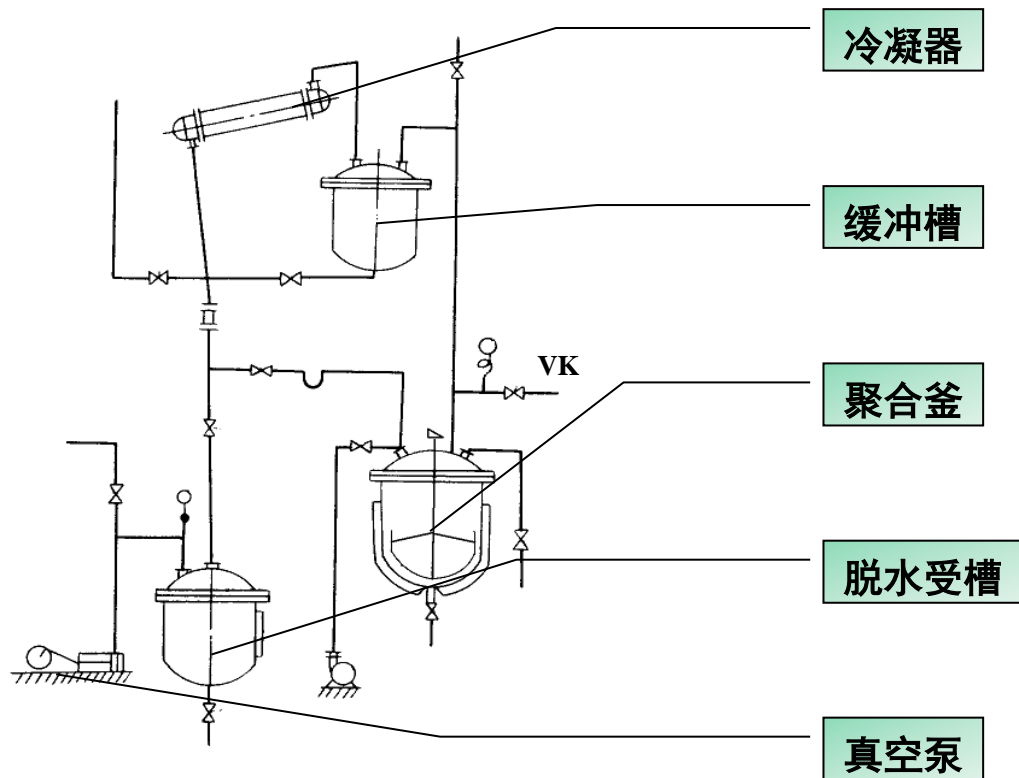


热塑性酚醛树脂的缩聚与干燥温度曲线

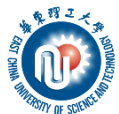


热固性酚醛树脂的缩聚与干燥温度曲线

# 酚醛树脂



酚醛树脂合成工艺流程图



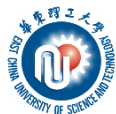
# 酚醛树脂

## 2. 酚醛树脂压缩粉（注塑粉）生产工艺

**压塑粉（模塑粉）：** 供模压成型的制造热固性塑料制品的粉状物料。

**注塑粉：** 供注塑成型制造热固性塑料制品的粉状物料。

**用途：** 制造模塑制品，如用于压制电气用品：灯头、开关、插座、  
闸刀壳、仪表外壳等。



# 酚醛树脂

## ■ 压（注）塑粉组成：

### （1）树脂

树脂的性能对于压塑料的性能有很大的影响，它也起着把其他各类添加剂粘合起来的作用。

种类：酸法酚醛树脂或碱法酚醛树脂

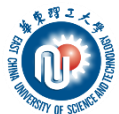
用量：40～50%

### （2）填充剂

降低制品价格，改善制品的物理机械性能，提高成型能力和减小塑料制件的成型收缩率。

种类：木粉、短纤维、陶土、纸浆、石棉粉及石英粉等。

用量：40～50%



# 酚醛树脂

**(3) 固化剂**      种类：六次甲基四胺

用量：5~7%

**(4) 固化促进剂**

种类：氧化镁/氧化锌以及其他一些碱性物质，如石灰等。

**(5) 着色剂（耐高温）**

种类：油墨，及其他的有机染料和无机颜料。

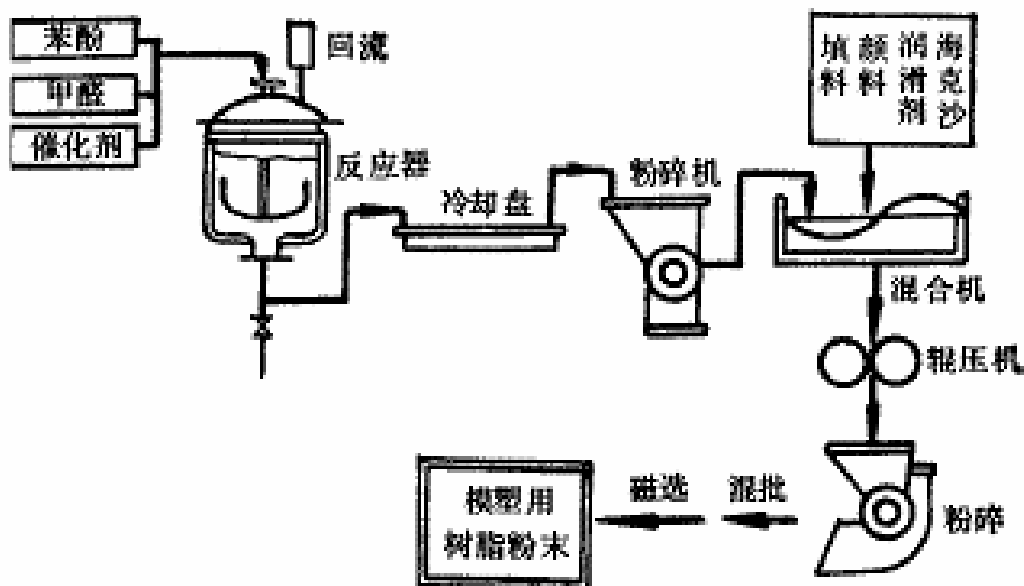
**(6) 润滑剂（脱模剂）**

种类：常用的润滑剂有硬脂酸，硬脂酸锌或硬脂酸钙。

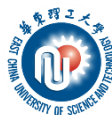
**(7) 其他添加剂**

种类：滑石粉，高岭土等

## ■ 酚醛压（注）塑粉生产工艺



酚醛压（注）塑粉的生产工艺过程



# 环氧树脂

## (1) 环氧树脂(EP)预聚体

主链上含醚键和仲羟基，端基为**环氧基**的预聚体。

环氧树脂具有独特的黏附力，配制的粘合剂对多种材料具有良好的粘接性能，常称“万能胶”。

### 合成

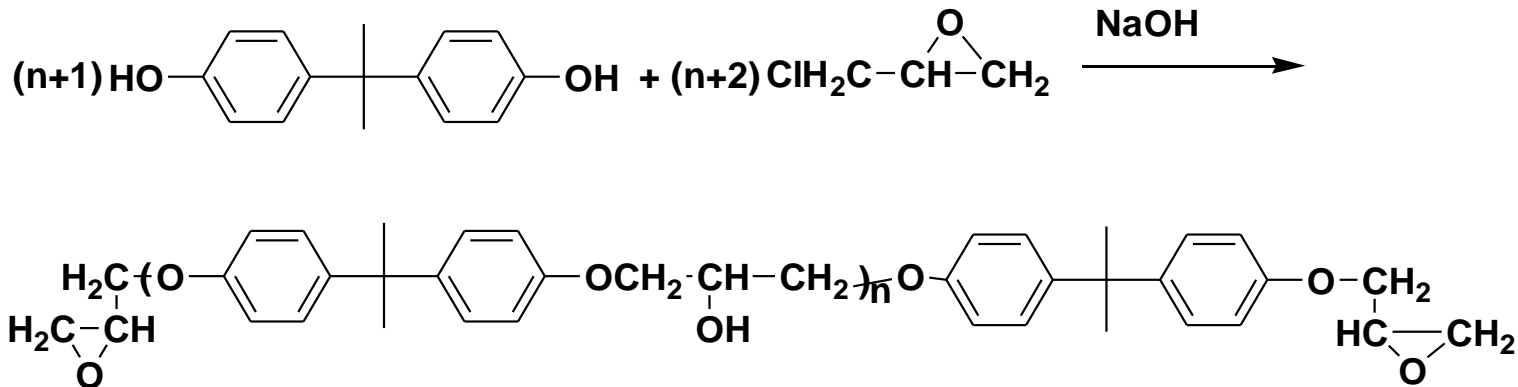
目前使用的环氧树脂预聚体90%以上是由双酚A与过量的环氧氯丙烷缩聚而成。



## 树脂的合成

### (1) 反应历程

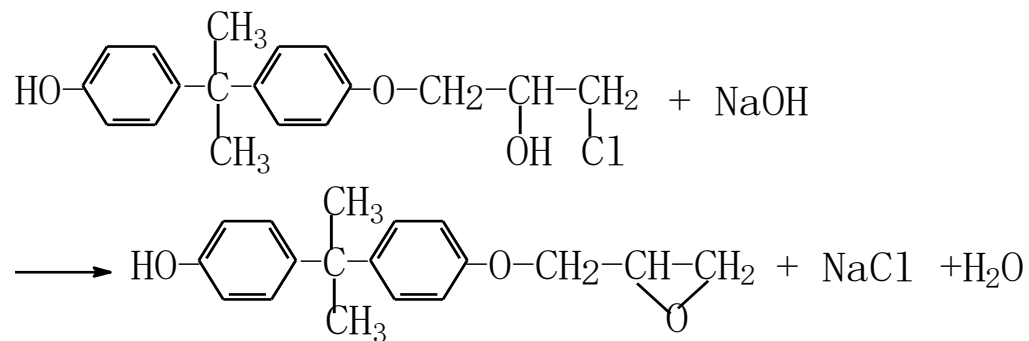
环氧氯丙烷和双酚A在NaOH存在下进行缩聚反应：



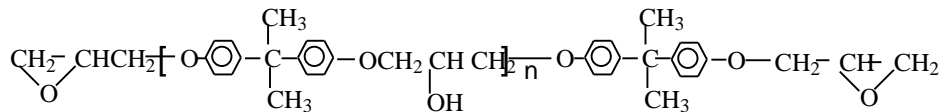
## 树脂的合成

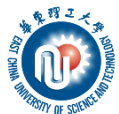
### (1) 反应历程

在NaOH作用下，链端的氯原子与羟基上的氢原子结合成HCl而脱除，闭合为新的环氧基。



这样开环、闭环反应重复下去，得到环氧高聚物。

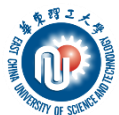




# 环氧树脂

---

环氧树脂的品种很多，分子量一般在300~7000，分为低分子量、中等分子量及高分子量三类，软化点在50℃以下的为低分子量，100℃以上为高分子量，居中为中等分子量。



# 环氧树脂

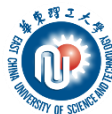
## (2) 影响因素

### (a) 摩尔比的影响

过量的环氧氯丙烷起分子量调节剂的作用。

原料摩尔比对产品性能的影响

| 产品               | 环氧氯丙烷：双酚A（mol） |        |             |
|------------------|----------------|--------|-------------|
|                  | 10/1           | 1.48/1 | 1.22/1      |
| 环氧值，当量/100g      | 0.5            | 0.2    | 0.1         |
| 软化点，℃            | 9              | 69     | 98          |
| 平均分子量（沸点<br>升高法） | 370            | 900    | 1400        |
| 环氧基数/分子          | 1.85           | (n=2)  | 1.44(n≈3.7) |



# 环氧树脂

## (b) 氢氧化钠的影响

浓碱介质中，环氧氯丙烷的活性大，脱氯化氢比较迅速，有利于低分子量树脂的生成。碱液一般分两次加入，可使环氧氯丙烷的回收率提高。

## (c) 温度

在碱性条件下， $50^{\circ}\text{C}$ 就可反应，反应温度升高，有利于提高反应速率和产物分子量。

## (d) 加料顺序

先将双酚A溶于碱液中，然后加入环氧氯丙烷，可得分子量较大的树脂。

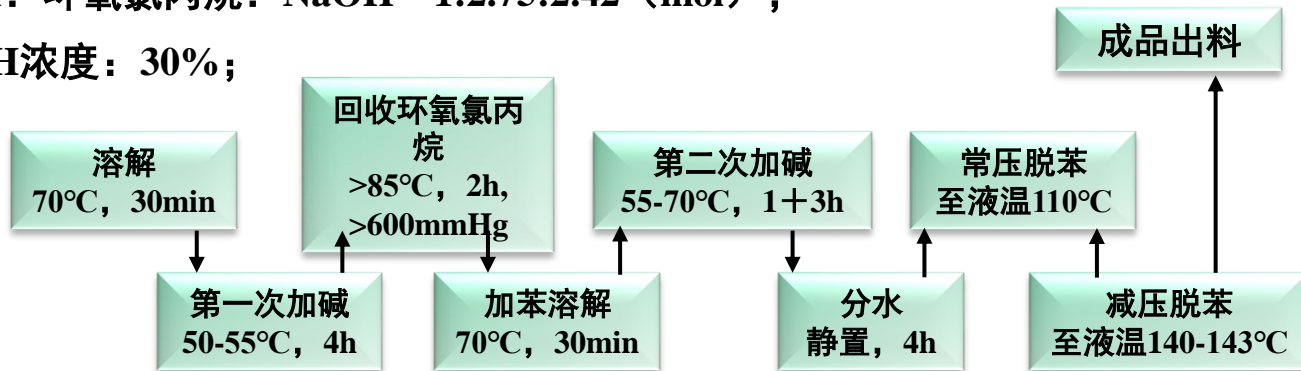
## (3) 树脂的生产

### (a) 低分子量树脂的生产

双酚A：环氧氯丙烷：NaOH=1:2.75:2.42 (mol)；

NaOH浓度：30%；

生产步骤：

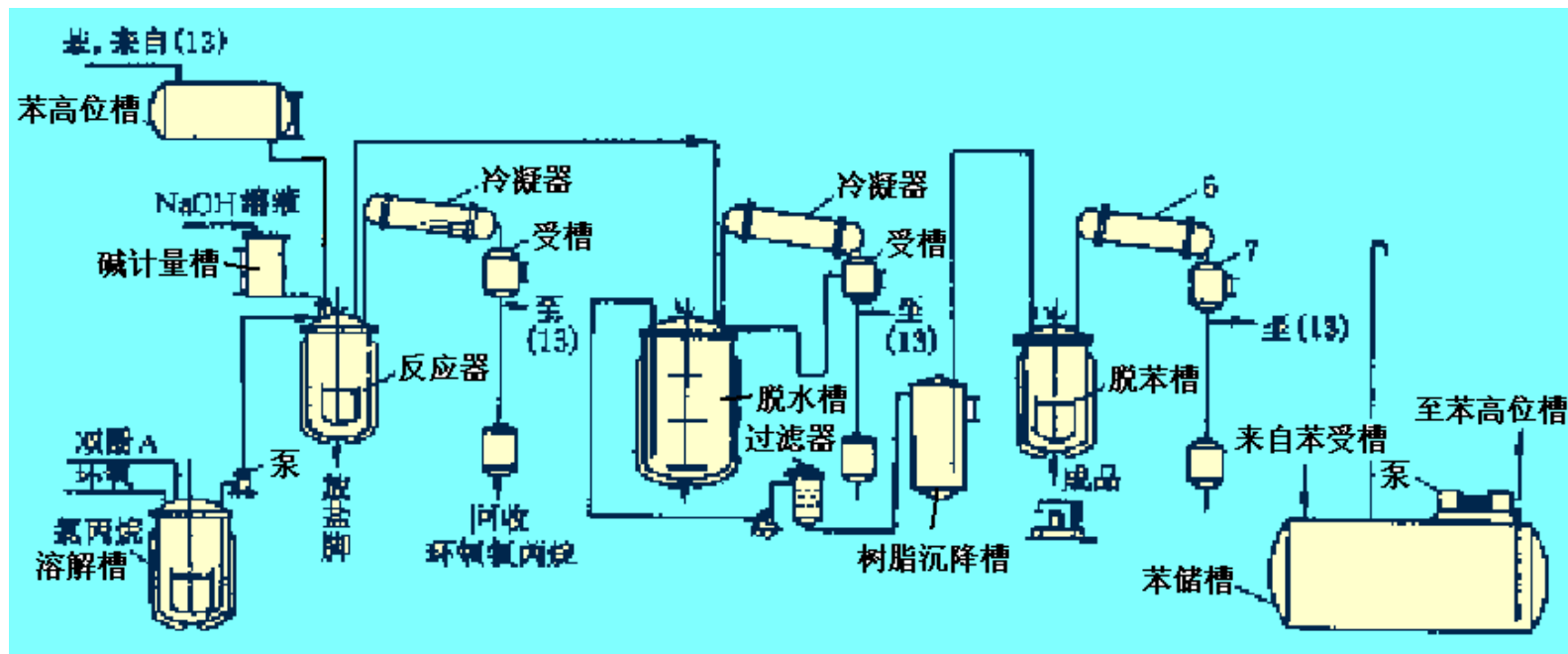


### (b) 中等分子量和高分子量环氧树脂

双酚A：环氧氯丙烷：NaOH=1:1.75:2.42 (mol)；

操作和温度基本一致。

# 环氧树脂



低分子量树脂生产的工艺流程图



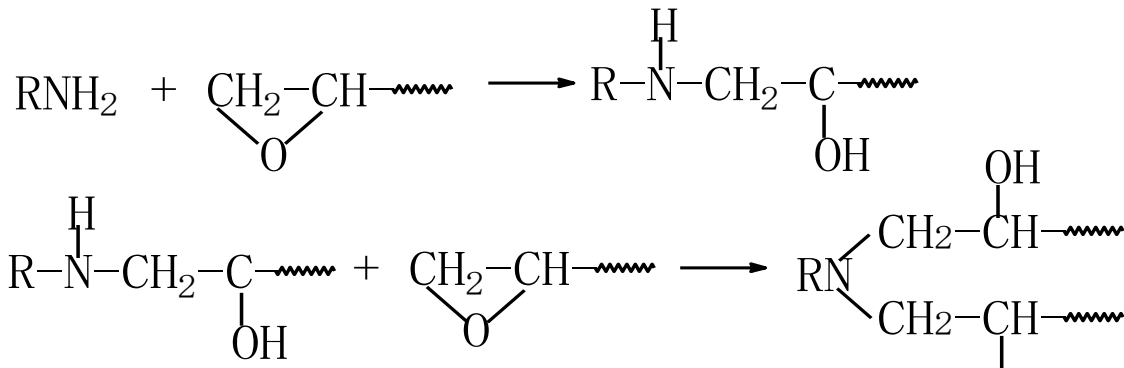
## ■ 环氧树脂的交联固化

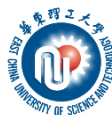
树脂中含有很多可以反应的活性基团（环氧基、羟基），能在酸性或碱性固化剂作用下固化。

### 1. 胺类固化剂

有脂肪胺类、脂环族胺类和芳香族胺类。

固化机理：





# 环氧树脂

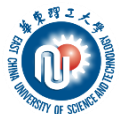
**脂肪族胺类 固化剂：** 乙二胺、己二胺、二乙烯基四胺、三乙胺、三乙醇胺等。

用量一般为树脂量的8~15%。室温固化，为提高制品机械强度在固化后再在100~140℃处理4~6h。

**芳香族胺类固化剂：**

- (1) 间苯二胺，用量为树脂量的14~16%，分段加热至150℃。
- (2) 苯二甲胺，用量为树脂量的16~20%，常温固化。
- (3) 二氨基二苯砜，用量为树脂量的30~35%，125~200℃固化。
- (4) 二氨基二苯甲烷，用量为树脂量的30%，165℃固化4~6h。

芳香族胺类固化剂分子中有苯环存在，故固化环氧制品热性能较好。



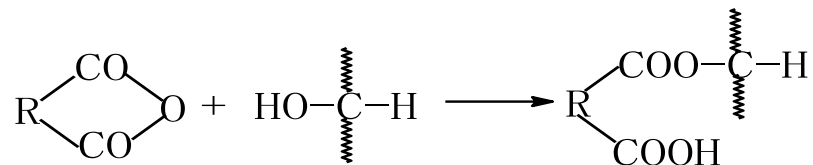
# 环氧树脂

## 2. 酸酐类固化剂

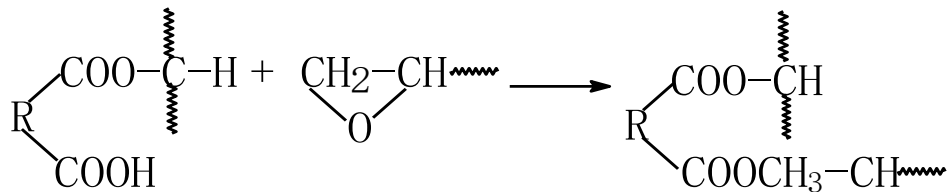
**优点：** 固化过程放热缓和，产品收缩小，有酯键存在使产品韧性提高。

**缺点：** 固化速度慢，固化温度高，多为固体，加料及操作不便。

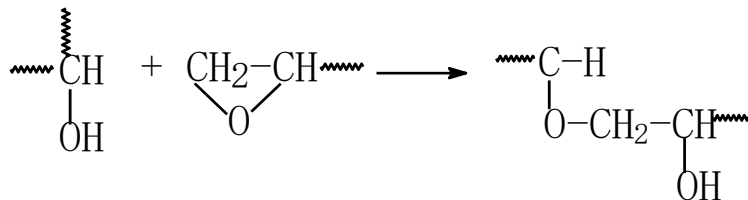
固化反应步骤：（1）酸酐与环氧树脂上的一OH反应生成单酯：



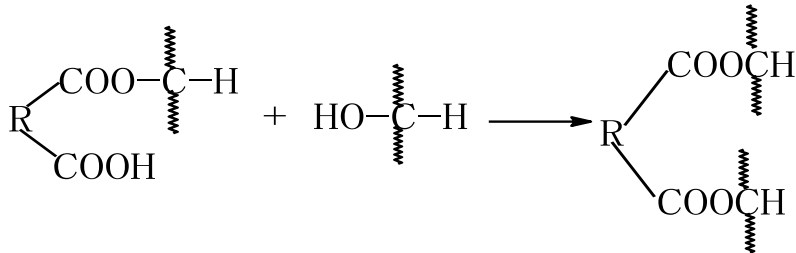
(2) 此单酯中的羧基与环氧基反应生成二酯：

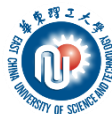


(3) 由于酸的催化作用，环氧树脂上的一OH与环氧基反应：



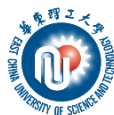
(4) 单酯中的一COOH和-OH反应：





## ■ 酸酐类固化剂

- (1) 顺酐（马来酸酐），用量：30~40%（树脂重）
- (2) 苯酐（邻苯二甲酸酐），用量：30~45%（树脂重）
- (3) 内次甲基四邻苯二甲酸酐，用量：80~93%（树脂重）
- (4) 聚壬二酸酐，用量：20~25%（树脂重）
- (5) 均苯四甲酸二酐，用量：20~25%（树脂重）
- (6) 桐油酸酐树脂，用量为树脂重1~2倍。



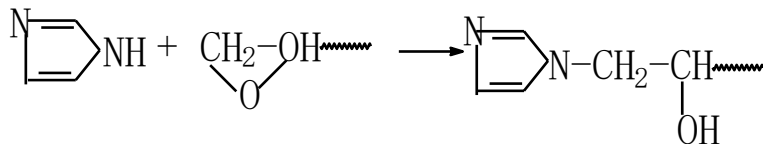
# 环氧树脂

## 3. 咪唑类固化剂

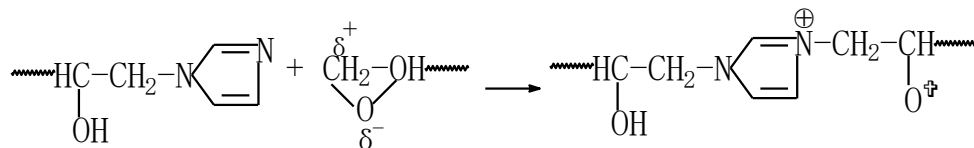
中温固化剂，在室温下无挥发物，毒性低。

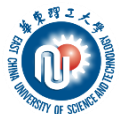
### 固化机理：

首先氮原子上的活泼氢先和环氧基加成：



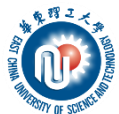
之后咪唑环上的叔氮原子催化环氧均聚反应：





## 4. 树脂固化剂

利用树脂中存在的活性基团如氨基、羟基、羟甲基、羧基等与环氧树脂中的环氧基和羟基反应，达到交联的目的。



## ■ 环氧树脂制品生产中的其它添加剂

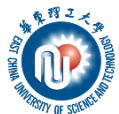
**1. 促进剂**      在不影响树脂固化剂混合物贮存期的情况下，降低固化温度，提高固化速度的添加剂，多为叔胺、季胺盐、乙酰丙酮金属盐，用量一般为树脂重的0.5~1.5%。

胺类固化剂：酚类、醇类（双酚A）、咪唑；

酸酐固化剂：叔胺、咪唑、吡啶；

含羟基的低分子树脂：叔胺。





# 环氧树脂

## 2. 增韧剂      增加韧性，提高抗弯及抗冲强度。

(1) 非活性增韧剂： 邻苯二甲酸酯类和磷酸酯类化合物。

(2) 活性增韧剂： 低分子聚酰氨，聚硫橡胶，聚乙烯醇缩醛，端羧基丁腈橡胶，聚酯树脂，环氧化植物油，有机硅橡胶等。

## 3. 填料      降低成本，降低制品收缩率。

## 4. 偶联剂和稀释剂

(1) 填料表面处理剂，使其与树脂更好地结合；

(2) 为降低粘度，方便操作，往往还需加入稀释剂。