

催化剂对热塑性酚醛树脂性能的影响

TQ323·107

22-24 康明 陈勉已 吴桑

(东风汽车公司工艺研究所, 湖北省十堰市, 442001)

王文清 戴绪绮

(华中理工大学材料系, 武汉市, 430074)

摘要 介绍了催化剂对壳法用热塑性酚醛树脂性能的影响, 试验结果表明, 壳法用热塑性酚醛树脂的合成宜采用有机酸作为催化剂, 这样有利于树脂性能的控制, 满足铸造生产的要求。

关键词 酚醛树脂 催化剂 影响 热塑性酚醛树脂

1 前言

近年来, 随着对铸件质量要求日益提高, 铸造技术及市场竞争的日益激烈, 覆膜砂壳法工艺的应用已越来越广泛。不仅广泛地应用于要求高的较简单铸件的铸造生产, 而且相当广泛地应用于如汽车、拖拉机的发动机缸体、缸盖等复杂铸件的生产。为此, 如何进一步提高覆膜砂的质量性能, 降低铸件废品率, 降低生产成本已为广大铸造及化学工作者所注目。

热塑性酚醛树脂作为覆膜砂壳法工艺的粘结剂, 对覆膜砂性能及质量起着至关重要的作用。铸造壳法用酚醛树脂既要求具有高的铸造工艺性能, 如高的抗拉、抗弯强度, 高的韧性等, 又要求树脂具有好的理化性能, 如较快的聚合速度、适宜的软化点、好的流变特性及低的游离酚含量等, 以满足铸造生产的需要, 保证铸件质量, 降低诸如砂型/芯的脱壳、开裂等缺陷。而树脂的这些性能大都与树脂的合成密切相关, 其中合成用催化剂可谓是关键因素。本文侧重探求催化剂及其对树脂合成过程和性能的影响。

2 实验部分

2.1 热塑性酚醛树脂的合成

将苯酚(化学纯)、甲醛(化学纯)按一定的摩尔比加入反应釜中, 开动搅拌机, 加入一定量的催化剂调节反应介质的 pH 值, 升温至物料沸腾, 回流保温若干小时, 减压脱水, 检测树脂的粘度, 放料。

2.2 热塑性酚醛树脂的性能检测

依据国家专业标准 ZBG 39005 - 89 的检测方法, 对树脂的软化点、聚合速度、流动性、游离酚含量进行检测。

3 结果与分析

3.1 催化剂对树脂合成过程的影响

覆膜砂壳法工艺用热塑性酚醛树脂是采用酚与醛物料的摩尔比大于 1, 并在合成过程中用酸作为催化剂。就该催化剂而言, 可分为有机酸与无机酸两大类。无机酸成本低, 来源广泛, 是酚醛树脂合成的主要催化剂; 但由于合成过程中产生有害气氛而使应用受到限制。如合成时以盐酸为代表的无机酸显现的催化反应十分激烈, 物料在反应过程中强烈沸腾, 并伴有刺激性的烟气产生, 整个反应在较短的时间内完成, 参见图 1

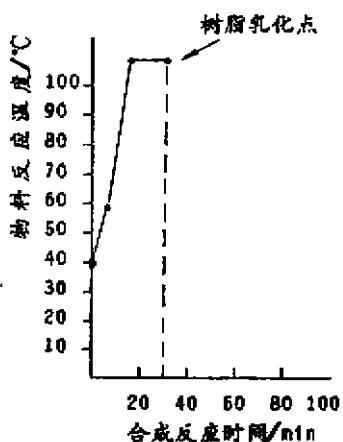


图 1 用盐酸作催化剂对树脂合成过程的影响
反应过程中产生的白色有刺激性的烟气为

1.1 - 二氯二甲基醚、二氯二甲基醚是一种强烈的致癌物质, 目前在西方工业发达国家类似这种催化剂早已被淘汰, 而我国仍然有相当多的化工厂依然在使用。有机酸材料的成本相对略高, 但是由于它有利于树脂合成过程的控制, 近些年来越来越被树脂合成工作者所重视。

图 2 为以草酸为代表的有机酸对树脂合成过程的影响。

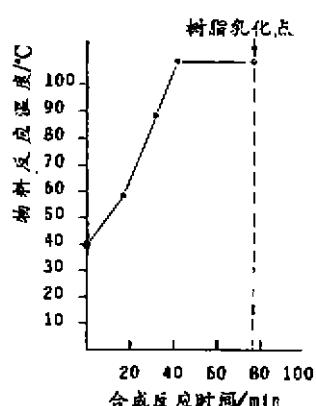


图 2 用草酸作催化剂对树脂合成过程的影响

从试验结果可见, 草酸的催化反应温和, 整个合成过程比较平缓, 反应持续的时间长。究其原因在于酸参与树脂合成过程反应的机理不同。对于盐酸等无机酸而言, 在催化树脂的反应过程中, 其可能的催化反应机理是: 盐酸与甲醛首先相互作用形成氯甲醇中介物, 氯甲醇与苯酚的反应十分激烈, 它与苯环上三个激活反应点的反应能力基本相同, 因此既可形成 P(对) - 苯氯甲基及 O(邻) - 苯氯甲基。因此对于树脂而言, 就既可形成邻位也可形成对位或混合型结构的树脂。

对于无机酸而言, 其催化的树脂结构含 P - P (对 - 对)联接量与 P - O(邻 - 对)联接量基本相

等, 每种约为 45%, 而 O - O(邻 - 邻)通常只有 10% 左右。

对于草酸等有机催化剂而言, 在催化过程中首先使甲醛经水合作用而产生的亚甲基乙二醇转化为羟甲基正碳离子, 羟甲基正碳离子与苯环上由于 -OH 的影响而被激活的邻位 -H 相反应形成羟甲基酚。通常羟甲基酚在酸性介质中不稳定而分解成苯甲基正碳离子, 苯甲基正碳离子与苯酚相作用, 即形成酚醛树脂。同时羟甲基酚之间也可相互作用, 所形成的醚键不稳定, 在酸性介质中分解而形成酚醛树脂。

由于草酸等有机催化剂在引导反应时比较平缓, 使得甲醛可以有选择地与苯环上的三个激活点相反应, 通常苯环上邻位点的反应能力要略强于对位, 因此采用有机催化剂有利于邻位结构树脂的形成。西方工业发达国家目前通过选用适宜的有机催化剂合成含有大量 O - O 联接的高邻位酚醛树脂, O - O(邻位)联接量可达 65%, P - P(对位)联接没有, O = P(邻对位)联接量为 35%。

对热塑性酚醛树脂而言, 一般在热的作用下, 在有外界提供足量的 -CH- 条件下, 酚醛树脂的分子交联以 P - P 形式最快, O - O 次之, 而 O - P 的联接速度最慢。因此采用不同种类的催化剂, 树脂性能的表现往往不同。

3.2 催化剂对树脂性能的影响

树脂的性能取决于树脂的结构, 由于不同类型的催化剂对树脂合成过程的引导方式及程度不同, 因此树脂的结构往往不同, 导致树脂的性能出现差异。图 3 为采用两类不同催化剂所合成的树脂性能对比结果。

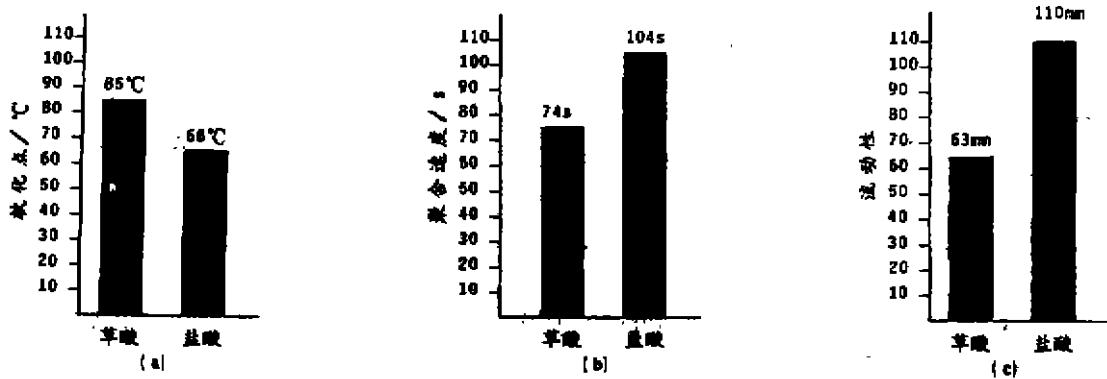


图 3 两类不同的催化剂对树脂性能的影响

热塑性酚醛树脂属非晶相高聚物,因此没有固定的熔点,只有一定温度范围的软化。高聚物的软化实质是分子链段运动自由度的增加。分子链越长,其链段运动所需要的能量越高。因此树脂的软化点反映了树脂分子链的相对长短。由于盐酸等无机催化剂对树脂合成过程催化速度快,树脂反应剧烈,苯环上的邻位与对位均可与甲醛反应,形成一羟甲基酚或二羟甲基酚甚至三羟甲基酚,使得树脂分子链较短,故而树脂的软化点相对地较低(如图3 a);同时由于苯环上的对位被占领(P-P的联接约为45%,O-P的联接约为45%),因此树脂的聚合速度较慢,流动距离较长(如图3 b,c)。软化点低,聚合速度慢的树脂是铸造生产所不希望的,因为这类树脂易导致壳型/芯在结壳过程中的脱壳、壳型/芯表面疏松等质量问题,而聚合速度慢又会使砂型/芯的初始强度较低,而使在实际生产过程中,覆膜砂的树脂加入量高,这是壳型/芯产生脱壳的另一重要原因。为此,要满足铸造生产的需要,保证铸件的质量,把握住树脂的性能是关键,这就要求在树脂的合成过程中控制好树脂的反应过程,依据树脂的具体

要求,采用适宜的催化剂。

4 结论

从采用两种催化剂合成的树脂结果来看,我们认为对于铸造覆膜砂壳法工艺用热塑性酚醛树脂的合成宜采用有机酸盐或有机酸或有机酸复合材料作为催化剂,这样有利于树脂合成过程的控制,提高树脂的性能。

参考文献

- Knop A, Pilato L A. Phenolic Resin Chemistry Application and Performance. Berlin: Spring - Verlag, 1985
- Bakelite GmbH. Industrial Phenolic Resin of Bakelite GmbH. Bakelite GmbH West Germany, 1989
- PHRB Lemon. First Report of Institute Working Party T30 - Mould and Core Production. Foundryman, 1993 (4), 86(3): 94~104
- Foundry Trade Journal. General and Proprietary Chemical Bonding System for Moulding and Coremaking. Supplement to Foundry Trade Journal, March 20th 1992
- 天津大学有机化学教研室,华东石油学院有机化学教研室. 有机化学. 北京:人民教育出版社, 1982

(收稿日期:1997-08-21)

(上接第8页)

表2 性能比较

指标名称	改性胶	PVAc 乳液
外观	白色粘稠状流体	白色粘稠状流体
粘度(30℃)/Pa·s	3~7	1.5~5
固含量/%	20±2	50±2
pH值	7~8	4~6
贮存期/a	≥1	≥1
粘接强度/MPa	9.5	13.2

5 结束语

以PVAc乳液对PVA-F-U三元共聚物进行

掺混改性所制得的胶粘剂,生产工艺简单,周期短,成本低,粘接强度高,耐低温性能好,能在-5℃的环境中长期储存不变质,可广泛用于建筑装饰、木材加工及包装等领域。

参考文献

- 张洪贤. 杭州化工, 1993, (3): 25
- 李承茂. PVA缩甲醛地毯粘合剂. 粘合剂, 1990, (1): 54
- 黄世强等. 聚乙烯醇-甲醛-脲三元共聚物的合成及其粘接性能的研究. 中国胶粘剂, 1996, 5(4): 9

(收稿日期:1996-09-17)

消息:

1997年度《粘接》杂志已装订成册,邮购价50元/册,欲购者请直接汇款至湖北省襄樊市春园路8号粘接编辑部,款到即发书。