

· 工程与实践 ·

文章编号:1006-7329(2000)05-0118-04

# 正交试验法在合成磷钼酚醛树脂中的应用\*

118-121

赵会明, 郑怀礼

(重庆建筑大学 应用科学与技术系, 重庆 400045)

0632.72

T8323-106

**摘要:**通过正交试验,确定了合成的技术参数,并得到了磷钼酚醛树脂的最佳合成工艺条件。

**关键词:**磷钼酚醛树脂;合成;正交试验法;高分子材料

**中图分类号:**O632.7+2

**文献标识码:**B

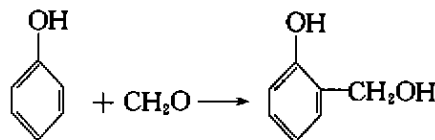
随着现代火箭、导弹以及宇航技术的飞速发展,人们对塑料制品的要求日益提高,对树脂的耐热性有更高的要求<sup>[1,2]</sup>。为了进一步改善酚醛树脂各方面的性能以便能适用于各种材料的应用要求,需要对酚醛树脂进行改性。本文就是基于这种考虑,得到的磷钼酚醛树脂的热分解温度可达790℃,在700℃下失重率为30.3%,而即使控制合成条件很好的普通酚醛树脂(616<sup>#</sup>)也只能处于250℃以下正常工作,700℃下失重率为100%<sup>[3]</sup>。

## 1 实验方法及讨论

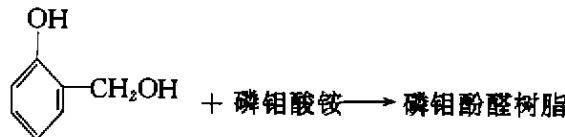
### 1.1 反应原理<sup>[4]</sup>

磷钼酚醛树脂的合成,是通过化学反应的方法,使非金属元素磷和过渡性金属元素钼以化学键的形式,键合于酚醛树脂分子主链中。反应可认为分两步进行:

1) 苯酚和甲醛水溶液在催化剂磷酸作用下进行反应,生成羟甲基苯酚:



2) 羟甲基苯酚生成后,随之可与改性剂磷钼酸铵进行缩聚反应,生成磷钼酚醛树脂。



### 1.2 反应原料及主要仪器

水杨醇(C. P), 苯酚(A. R), 甲醛水溶液(A. R), 磷钼酸铵(A. R), 磷酸(A. R)  
电动搅拌器, 三颈烧瓶, 冷凝管, 温度计, 真空装置, 恒温加热器。

### 1.3 合成工艺

\* 收稿日期:2000-07-05

作者简介:赵会明(1963-),男,重庆人,讲师,硕士,主要从事高分子材料研究。

将一定量的苯酚和磷钼酸铵以及磷酸和一部份的甲醛水溶液放入装有冷凝管,电动搅拌器和温度计的三颈烧瓶中,加热搅拌使其达到一定的温度。然后加入另一部份的甲醛水溶液。继续加热搅拌反应,恒温一段时间后,在真空条件下排除系统中的水份,最后得到所需的磷钼酚醛树脂,该树脂溶于乙醇或丙酮中,得到透明蓝色溶液,没有悬浮物<sup>[5]</sup>。

#### 1.4 工艺条件的选择

##### 1.4.1 苯酚、甲醛、磷钼酸铵比例的确定

当甲醛的用量过高时,对制品的性能(如机械强度)有不利的影晌,甲醛的用量过低时,会影响树脂的固化程度。

加大磷钼酸铵的用量,虽有利于提高树脂的热稳定性,但并不是所有的磷、钼都进入了树脂主链上,从而得不到均一透明的树脂。降低磷钼酸铵的用量,则树脂的热稳定性不会达到预期的效果。

因此,根据热塑性酚醛树脂的合成条件以及大量的实验,最后选用的比例是:苯酚:甲醛:磷钼酸铵为1:0.85:0.05的摩尔比<sup>[6]</sup>。

##### 1.4.2 反应温度、时间以及介质磷酸体积的确定

为了比较科学而全面的考察这三个变化因素,寻求合理的工艺条件,可以在固定苯酚,甲醛以及磷钼酸铵的摩尔比为1:0.85:0.05的条件下,以树脂的转化率(以苯酚的转化率为基准,因为苯酚过量)和钼含量的检测指标,对温度、时间以及磷酸体积进行正交设计,且选择正交表L<sub>9</sub>(3<sup>3</sup>)。

各因素的水平值以及实验结果分别见表1和表2所示:

表1 各因素的水平值表

水 平	因 素		
	温度(°C)	时间(h)	磷酸体积(ml)
1	90	3	3.5
2	100	3.5	3
3	110	4	2.5

表2 正交实验表L<sub>9</sub>(3<sup>3</sup>)

编号	因 素				
	温度(°C)	时间(h)	磷酸体积(mL)	转化率(%)	钼含量(%)
1	90	3	3.5	88.98	12.45
2	100	3.5	3	87.87	12.46
3	110	4	2.5	91.69	14.69
4	90	3.5	2.5	86.91	15.80
5	100	4	3.5	88.76	14.90
6	110	3	3	88.47	14.80
7	90	4	3	88.10	14.02
8	100	3	2.5	89.19	13.08
9	110	3.5	3.5	89.58	14.83

转化率的结果分析:

根据表2进行数据处理,分别计算出转化率的K和k以及R值,结果如表3所示。

表3 处理结果(一)

K、k、R	因 素		
	温度(°C)	时间(h)	磷酸体积(ml)
K <sub>1</sub>	263.99	266.64	267.32
K <sub>2</sub>	265.82	264.36	264.44
K <sub>3</sub>	269.74	268.55	267.79
k <sub>1</sub>	88.00	88.88	89.11
k <sub>2</sub>	88.61	88.12	88.15
k <sub>3</sub>	89.91	89.52	89.26
R	1.91	1.40	1.11

由上表极差大小可以看出,对树脂的转化率的影响的主次顺序为:

温度——时间——磷酸体积

根据上表中的数据,作出各因素对树脂转化率的影响关系图如图1所示。

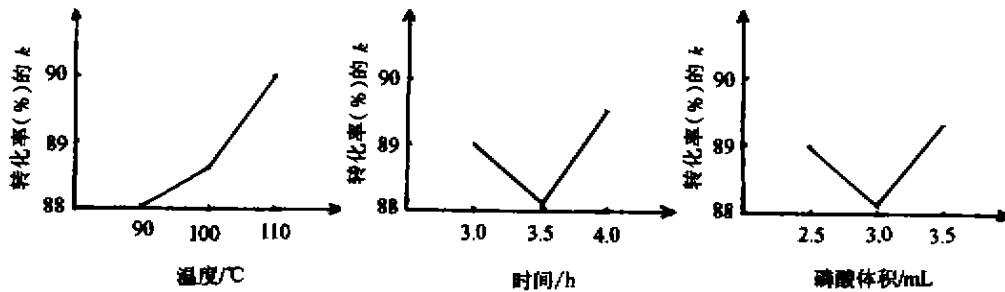


图1 各因素对树脂转化率的影响关系图

对转化率来说,在一定范围内,转化率越大,反应越完全,因此,仅就树脂转化率作检测指标,从图1中可明显看出,温度、时间以及磷酸体积所取最佳水平分别为110℃、4.0h和2.5ml。

钼含量的结果分析:

根据表2进行数据处理,分别计算出钼含量的 $K$ 和 $k$ 以及 $R$ 值,结果如表4所示。

表4 处理结果(二)

$K, k, R$	因 素		
	温度(°C)	时间(h)	磷酸体积(ml)
$K_1$	42.27	40.33	42.18
$K_2$	40.44	43.09	41.28
$K_3$	44.32	43.61	43.57
$k_1$	14.09	13.44	14.06
$k_2$	13.48	14.36	13.76
$k_3$	14.77	14.54	14.52
$R$	1.29	1.10	0.76

由上表极差大小可以明显看出,对钼含量影响最大的是反应温度,其次是反应时间,最小的是磷酸体积。

根据表4的数据,作出各因素对树脂中钼含量的影响关系图如图2所示。

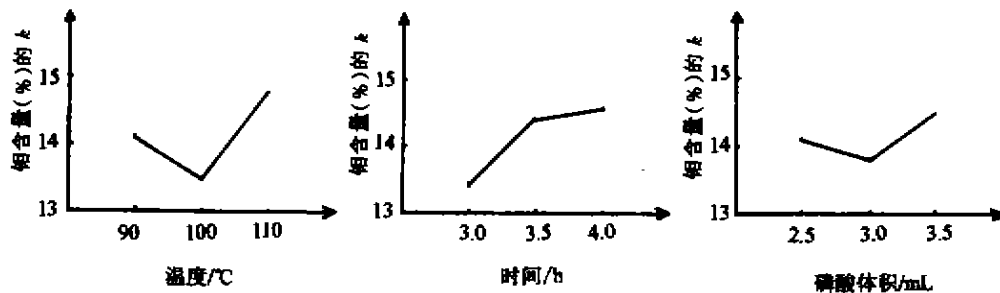


图2 各因素对树脂中钼含量的影响关系图

对于树脂中钼含量,在一定范围内,钼含量越大,树脂的耐热性越好。因此,仅就树脂中钼含量作检测指标,从图2可明显看出,温度、时间以及磷酸体积的最佳水平分别为110℃、4.0h、2.5ml。

工艺条件的确定:

从以上分析结果看出,无论是以转化率还是以钼含量为检测指标,反应时间、反应温度以及磷酸体积均一致,故确定为4.0h、110℃和2.5ml。

## 2 结论

综上所述,磷钼酚醛树脂合成的最佳工艺条件为苯酚和甲醛以及磷钼酸铵的摩尔比为 1 : 0.85 : 0.05;反应温度为 110 C,反应时间为 4 h,磷酸体积为 2.5 ml。有关磷钼酚醛树脂的结构及性能分析另文发表。

## 参考文献:

- [1] 张光复,李桂珍.钼酚醛复合材料的热烧蚀性能分析[J].工程塑料应用,1985,(4):1~5
- [2] 张凤桐,蔡玉海,薛维宝.酚醛树脂及其复合材料最新进展[J].工程塑料应用,1996,24(6):53~57
- [3] 蔡奋,朱虹.含硼苯酚二甲苯缩甲醛树脂[J].工程塑料应用,1991,(4):3~7
- [4] A. Knop, Chemistry and Application of Phenolic Resin[M]. 1979
- [5] 李献运,张光复.钼酚醛树脂的研究[J].工程塑料应用,1983,(2):1~6
- [6] 林尚安.高分子化学[M].北京:科学出版社,1982

## Synthesis $P-M_0$ Phenolic-Formaldehyde Resin with orthogonal experiment method

ZHAO Hui-ming, ZHENG Huai-li

(Faculty of Applied Science and Technology, Chongqing Jianzhu University, Chongqing 400045, China)

**Abstract:** In this paper the synthesis of  $P-M_0$  Phenolic-formaldehyde resin have been studied and technological parameters have been determined with orthogonal experiments. Furthermore the optimum technology for the synthesis of  $P-M_0$  Phenolic-formaldehyde resin have been obtained.

**Keywords:**  $P-M_0$  phenolic-formaldehyde resin, synthesis, polymeric materials, orthogonal experiment