(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106945211 A
(43)申请公布日 2017.07.14

(21)申请号 201710127299.0

(22)申请日 2017.03.06

(71)申请人 航天材料及工艺研究所
地址 100076 北京市丰台区南大红门路1号
申请人 中国运载火箭技术研究院

(72)发明人 胡宏林 余瑞莲 王伟 纪高宁 韩大为

(74)专利代理机构 中国航天科技专利中心 11009
代理人 范晓毅

(51)Int.Cl.
B29C 39/02(2006.01)
B29C 39/22(2006.01)
B29C 39/38(2006.01)
B29C 39/00(2006.01)
B29K 61/04(2006.01)

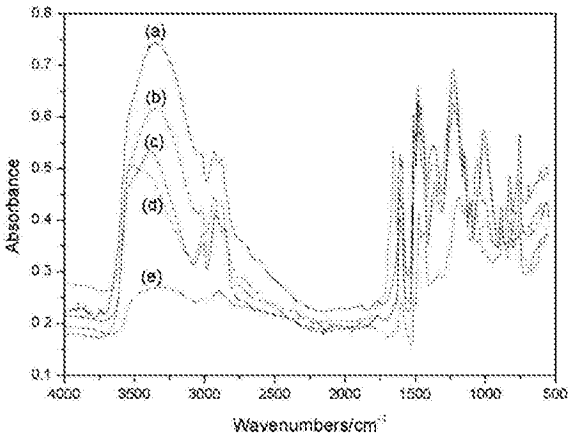
权利要求书2页 说明书9页 附图5页

(54)发明名称

一种热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体

(57)摘要

本发明涉及一种热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，通过设计酚醛树脂拉伸试样结构尺寸、合理设计拉伸试样模具、控制酚醛树脂固化反应历程，采用控制温度和压强的方法来促进羟甲基与苯环上未取代的邻位或对位氢、羟甲基与亚甲基之间、羟甲基之间缩聚反应释放出的水、甲醛等小分子在树脂较低分子量时大量释放、在较高分子量时少量释放，最终制得透明的酚醛树脂固化物拉伸试样，本法米哦那个解决了酚醛树脂拉伸性能数据不可靠、拉伸试样缺陷多、脱模易碎等问题，得到了成功率高且缺陷少的拉伸试样，通过本方法制备的试样测得的拉伸性能数据可靠，离散度低。



CN 106945211 A

1.一种热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，其特征在于：通过如下方法制备得到：

(1)、将酚醛树脂溶液以0.5～10℃/min的升温速率升温至60～80℃，搅拌下抽真空至酚醛树脂溶液60～80℃时粘度达到500～3000mPa·s，停止搅拌；

(2)、将酚醛树脂溶液浇入模具中；

(3)、将浇入酚醛树脂溶液的模具以0.1～1℃/min的升温速率升温至85℃～95℃，恒温预固化8h～40h；然后以0.05～1℃/min的升温速率升温至95℃～105℃，恒温1～40h；再以0.05～1℃/min的升温速率升温至115℃～125℃，恒温1～40h；最后以0.05～1℃/min的升温速率升温至135℃～145℃，恒温1～40h，冷却至室温；

(4)、将模具拆除后，得到试样浇铸体。

2.根据权利要求1所述的一种热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，其特征在于：所述步骤(1)中酚醛树脂溶液中的溶剂为乙醇；所述酚醛树脂溶液的含胶量为40%～80%。

3.根据权利要求1所述的一种热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，其特征在于：所述步骤(1)中采用的设备为旋转蒸馏器；所述步骤(3)中采用的设备为鼓风干燥箱。

4.根据权利要求1～3之一所述的一种热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，其特征在于：所述步骤(1)中将酚醛树脂溶液以1～8℃/min的升温速率升温至63～77℃，搅拌下抽真空至酚醛树脂溶液60～80℃时粘度达到600～2800mPa·s，停止搅拌。

5.根据权利要求4所述的一种热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，其特征在于：所述步骤(1)中将酚醛树脂溶液以3～6℃/min的升温速率升温至65～75℃，搅拌下抽真空至酚醛树脂溶液60～80℃时粘度达到800～2600mPa·s，停止搅拌。

6.根据权利要求1～3之一所述的一种热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，其特征在于：所述步骤(3)中将浇入酚醛树脂溶液的模具以0.2～0.8℃/min的升温速率升温至87℃～93℃，恒温预固化10h～30h；然后以0.08～0.8℃/min的升温速率升温至97℃～103℃，恒温2～30h；再以0.08～0.8℃/min的升温速率升温至117℃～123℃，恒温2～30h；最后以0.08～0.8℃/min的升温速率升温至137℃～143℃，恒温2～30h，冷却至室温。

7.根据权利要求6所述的一种热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，其特征在于：所述步骤(3)中将浇入酚醛树脂溶液的模具以0.4～0.6℃/min的升温速率升温至90℃，恒温预固化14h～20h；然后以0.12～0.4℃/min的升温速率升温至100℃，恒温6～10h；再以0.12～0.4℃/min的升温速率升温至120℃，恒温6～10h；最后以0.12～0.6℃/min的升温速率升温至140℃，恒温6～10h，冷却至室温。

8.根据权利要求1所述的一种热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，其特征在于：所述步骤(2)中的模具由第一拼接单元(1)和第二拼接单元(2)拼接形成，所述模具为扁平结构，模具的一个表面(3)为平面，另外一个表面为带有凹槽(4)的平面，凹槽(4)结构与待制备的浇铸体结构匹配。

9.根据权利要求8所述的一种热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，其特征在于：所述第一拼接单元(1)的一端设有第一台阶(1-1)，拼接时，所述第一台阶(1-1)的端面与第二拼接单元(2)的一端接触，所述第二拼接单元(2)的另一端设有第二台阶(2-1)，拼接时，所述第二台阶(2-1)的端面与第一拼接单元(1)的另一端接触。

10.根据权利要求8或9所述的一种热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，其特征在于：所述模具的横截面为矩形，模具厚度为5～40mm，凹槽(4)的深度为1～8mm。

11.根据权利要求10所述的一种热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，其特征在于：所述凹槽(4)为对称结构，中部的宽度H1与两端的宽度H2的比值为H1:H2＝0.25～0.35:1。

一种热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，特别是涉及一种高效简易制备热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，用于评价酚醛树脂拉伸性能，属于复合材料技术领域。

背景技术

[0002] 热固性酚醛树脂是一类由苯酚(或混酚)和甲醛在碱性条件下加成与缩聚反应生成的低分子量混合物，升高温度可使其进一步固化，其缺点在于固化反应主要为脱水缩合反应，会释放大量小分子，从而造成制品多孔。有文献报道，酚醛树脂从合成、固化至热裂解一直伴随着水等小分子物质的产生。因此，其固化反应的特殊性决定了制备满足要求的树脂拉伸试样具有很大的难度，从而无法准确评价酚醛树脂拉伸性能。此外，现有树脂浇铸体拉伸性能试验标准规定的试样尺寸较大，不适合脆性大、脱模易碎的酚醛树脂固化物。

[0003] 目前已经报道的热固性酚醛树脂拉伸性能在30～60MPa之间，且数据离散度很大。热固性酚醛树脂拉伸试样的制备主要技术难点在于：(1)拉伸试样内部缺陷较多，制样无法满足要求；(2)国标拉伸试样尺寸过大，不适合固化反应释放小分子的热固性酚醛树脂，易产生气泡；(3)酚醛树脂固化物性脆，脱模过程易造成树脂碎裂，产率较低。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的上述缺陷，提供一种热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，通过设计酚醛树脂拉伸试样结构尺寸，合理设计拉伸试样模具，控制酚醛树脂固化反应历程，采用控制温度和压强的方法来促进羟甲基与苯环上未取代的邻位或对位氢、羟甲基与亚甲基之间、羟甲基之间缩聚反应释放出的水、甲醛等小分子在树脂较低分子量时大量释放、在较高分子量时少量释放，最终制得透明的酚醛树脂固化物拉伸试样，所测得的拉伸性能数据可靠，离散度低。

[0005] 本发明的上述目的主要是通过如下技术方案予以实现的：

[0006] 一种热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，通过如下方法制备得到：

[0007] (1)、将酚醛树脂溶液以0.5～10℃/min的升温速率升温至60～80℃，搅拌下抽真空至酚醛树脂溶液60～80℃时粘度达到500～3000mPa·s，停止搅拌；

[0008] (2)、将酚醛树脂溶液浇入模具中；

[0009] (3)、将浇入酚醛树脂溶液的模具以0.1～1℃/min的升温速率升温至85℃～95℃，恒温预固化8h～40h；然后以0.05～1℃/min的升温速率升温至95℃～105℃，恒温1～40h；再以0.05～1℃/min的升温速率升温至115℃～125℃，恒温1～40h；最后以0.05～1℃/min的升温速率升温至135℃～145℃，恒温1～40h，冷却至室温；

[0010] (4)、将模具拆除后，得到试样浇铸体。

[0011] 在上述热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体中，所述步骤(1)中酚醛树脂溶液中的溶剂为乙醇；所述酚醛树脂溶液的含胶量为40％～80％。

[0012] 在上述热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体中，所述步骤(1)中采用的设备为旋转蒸

馏器;所述步骤(3)中采用的设备为鼓风干燥箱。

[0013] 在上述热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体中,所述步骤(1)中将酚醛树脂溶液以1～8℃/min的升温速率升温至63～77℃,搅拌下抽真空至酚醛树脂溶液60～80℃时粘度达到600～2800mPa·s,停止搅拌。

[0014] 在上述热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体中,所述步骤(1)中将酚醛树脂溶液以3～6℃/min的升温速率升温至65～75℃,搅拌下抽真空至酚醛树脂溶液60～80℃时粘度达到800～2600mPa·s,停止搅拌。

[0015] 在上述热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体中,所述步骤(3)中将浇入酚醛树脂溶液的模具以0.2～0.8℃/min的升温速率升温至87℃～93℃,恒温预固化10h～30h;然后以0.08～0.8℃/min的升温速率升温至97℃～103℃,恒温2～30h;再以0.08～0.8℃/min的升温速率升温至117℃～123℃,恒温2～30h;最后以0.08～0.8℃/min的升温速率升温至137℃～143℃,恒温2～30h,冷却至室温。

[0016] 在上述热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体中,所述步骤(3)中将浇入酚醛树脂溶液的模具以0.4～0.6℃/min的升温速率升温至90℃,恒温预固化14h～20h;然后以0.12～0.4℃/min的升温速率升温至100℃,恒温6～10h;再以0.12～0.4℃/min的升温速率升温至120℃,恒温6～10h;最后以0.12～0.6℃/min的升温速率升温至140℃,恒温6～10h,冷却至室温。

[0017] 在上述热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体中,所述步骤(2)中的模具由第一拼接单元和第二拼接单元拼接形成,所述模具为扁平结构,模具的一个表面为平面,另外一个表面为带有凹槽的平面,凹槽结构与待制备的浇铸体结构匹配。

[0018] 在上述热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体中,所述第一拼接单元的一端设有第一台阶,拼接时,所述第一台阶的端面与第二拼接单元的一端接触,所述第二拼接单元的另一端设有第二台阶,拼接时,所述第二台阶的端面与第一拼接单元的另一端接触。

[0019] 在上述热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体中,所述模具的横截面为矩形,模具厚度为5～40mm,凹槽的深度为1～8mm。

[0020] 在上述热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体中,所述凹槽为对称结构,中部的宽度H1与两端的宽度H2的比值为H1:H2＝0.25～0.35:1。

[0021] 本发明与现有技术相比具有如下有益效果:

[0022] (1)、本发明通过设计酚醛树脂拉伸试样结构尺寸、合理设计拉伸试样模具、控制酚醛树脂固化反应历程,采用控制温度和压强的方法来促进羟甲基与苯环上未取代的邻位或对位氢、羟甲基与亚甲基之间、羟甲基之间缩聚反应释放出的水、甲醛等小分子在树脂较低分子量时大量释放、在较高分子量时少量释放,最终制得透明的酚醛树脂固化物拉伸试样。

[0023] (2)、本发明解决了酚醛树脂拉伸性能数据不可靠、拉伸试样缺陷多、脱模易碎等问题,得到了成功率高且缺陷少的拉伸试样,通过本方法制备的试样测得的拉伸性能数据可靠,离散度低。

[0024] (3)、大量实验证明,本发明制备得到的热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体,拉伸强度平均值在60MPa～90MPa,离散度标准差小于15;拉伸模量平均值3～6GPa,离散度标准差小于0.8,平均试样成功率大于80%,所测得的拉伸性能数据可靠,离散度低。

[0025] (4)、本发明通过特殊设计的模具辅助试样浇铸体的制备，该模具具有便于安装和拆卸，可以精确控制浇注体形状尺寸的优点，使得制备过程更加简便高效。

[0026] (5)、本发明通过理论研究结合大量试验给出了浇注体制备过程中最佳的工艺条件，通过优化设计的程序升温，使得制备得到的试样浇注体具有更加优异的性能，不仅成功率高、缺陷少，而且力学性能优异，具有较低的离散度。

[0027] (6)、本发明热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体制备方法工艺简单、操作简易、设备要求性能低，易于推广应用。

附图说明

[0028] 图1为本发明制备得到的酚醛树脂试样浇铸体结构示意图；

[0029] 图2为本发明模具示意图；其中图2a为模具拼接后正面示意图；图2b为模具拼接后背面示意图；图2c为模具分解图；图2d为模具剖面图。

[0030] 图3为本发明模具凹槽宽度对比示意图；

[0031] 图4为本发明热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体固化反应机理示意图。

[0032] 图5为本发明实施例1中酚醛树脂不同固化阶段红外光谱图。

[0033] 图6为本发明实施例1中试样浇铸体截面不同放大倍数的扫描电镜图，其中图6a、6b、6c和6d分别为放大倍数为300倍、500倍、1000倍和2000倍的扫描电镜图。

具体实施方式

[0034] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步详细的描述：

[0035] 本发明酚醛树脂试样浇铸体通过如下方法制备得到，具体步骤如下：

[0036] (1)、将酚醛树脂溶液置于单口瓶中，放置在旋转蒸馏器上，以0.5～10℃/min的升温速率升温至60～80℃后，旋转的同时开始抽真空，直至酚醛树脂溶液在60～80℃时粘度达到500～3000mPa·s，停止。

[0037] (2)、将模具用硅基脱模剂处理，将酚醛树脂溶液浇入模具中；

[0038] (3)、将浇入酚醛树脂溶液的模具放入恒温60～80℃的鼓风干燥箱中，以0.1～1℃/min的升温速率升温至85℃～95℃，恒温预固化8h～40h，除去低温固化阶段释放的小分子水及未蒸发完全的溶剂等物质，然后以0.05～1℃/min的升温速率升温至95℃～105℃，恒温1～40h，再以0.05～1℃/min的升温速率升温至115℃～125℃，恒温1～40h，最后以0.05～1℃/min的升温速率升温至135℃～145℃，恒温1～40h，自然冷却至室温。

[0039] (4)、将模具拆除后，按要求加工，打磨，得到试样浇铸体。

[0040] 优选工艺为，以1～8℃/min升温速率升至63～77℃后，旋转的同时开始抽真空，直至酚醛树脂溶液60～80℃时旋转粘度达到600～2800mPa·s，停止。

[0041] 将浇铸树脂的模具放入恒温70℃的鼓风干燥箱中，以0.2～0.8℃/min升温至87℃～93℃，恒温预固化10h～30h，然后以0.08～0.8℃/min升温至97℃～103℃，恒温2～30h，再以0.08～0.8℃/min升温至117℃～123℃，恒温2～30h，最后以0.08～0.8℃/min升温至137℃～143℃，恒温2～30h，自然冷却至室温。

[0042] 进一步优选工艺为，以2～6℃/min升温速率升至65～75℃后，旋转的同时开始抽真空，直至酚醛树脂溶液70℃时旋转粘度达到700～2600mPa·s，停止。

[0043] 将浇铸树脂的模具放入恒温70℃的鼓风干燥箱中，以0.3～0.7℃/min升温至89℃～91℃，恒温预固化12h～25h，然后以0.1～0.6℃/min升温至99℃～101℃恒温4～20h，再以0.1～0.6℃/min升温至119℃～121℃恒温4～20h，最后以0.1～0.6℃/min升温至139℃～141℃恒温4～20h。自然冷却至室温。

[0044] 更进一步优选工艺为：以3～6℃/min升温速率升至65～75℃后，旋转的同时开始抽真空，直至酚醛树脂溶液70℃时旋转粘度达到800～2600mPa·s，停止。

[0045] 将浇铸树脂的模具放入恒温70℃的鼓风干燥箱中，以0.4～0.6℃/min升温至90℃，恒温预固化14h～20h，然后以0.12～0.4℃/min升温至100℃恒温6～10h，再以0.12～0.4℃/min升温至120℃恒温6～10h，最后以0.12～0.6℃/min升温至140℃恒温6～10h。

[0046] 最优选工艺为，以4℃/min升温速率升至70℃后，旋转的同时开始抽真空，直至酚醛树脂溶液70℃时旋转粘度达到1000～2000mPa·s，停止。

[0047] 将浇铸树脂的模具放入恒温70℃的鼓风干燥箱中，以0.5℃/min升温至90℃，恒温预固化16h，然后以0.2℃/min升温至100℃恒温8h，再以0.2℃/min升温至120℃恒温8h，最后以0.2℃/min升温至140℃恒温8h。

[0048] 其中，可以在250ml单口瓶中加入含溶剂的酚醛树脂20～100g，模具中浇入4～8g酚醛树脂溶液。

[0049] 如图2所示为本发明模具示意图；其中图2a为模具拼接后正面示意图；图2b为模具拼接后背面示意图；图2c为模具分解图；图2d为模具剖面图。

[0050] 本发明中采用的模具由第一拼接单元1和第二拼接单元2拼接形成，便于拆卸和脱模。所述模具为扁平结构，模具的下表面3为平面，上表面为带有凹槽4的平面，凹槽4结构与待制备的浇铸体结构匹配。

[0051] 第一拼接单元1的一端设有第一台阶1-1，所述第一台阶1-1的端面与第二拼接单元2的一端接触，所述第二拼接单元2的另一端设有第二台阶2-1，所述第二台阶2-1的端面与第一拼接单元1的另一端接触。

[0052] 模具的横截面为矩形，模具厚度为5～40mm，凹槽4的深度为1～8mm。凹槽4为对称结构，中部的宽度H1与两端的宽度H2的比值为H1:H2＝0.25～0.35:1，优选为:H1:H2＝0.30～0.32:1。如图3所示为本发明模具凹槽宽度对比示意图。

[0053] 如图1所示为本发明制备得到的酚醛树脂试样浇铸体结构示意图，本发明中浇注体试样件为扁平结构，为中部窄两端宽的对称结构。

[0054] 如图4所示为本发明热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体固化反应机理示意图，采用控制温度和压强的方法来促进羟甲基与苯环上未取代的邻位或对位氢脱水缩合反应(图3中①)，羟甲基与亚甲基之间脱水缩合反应(图3中②)、羟甲基之间缩聚反应释放出的水、甲醛等小分子(图3中③)，在树脂较低分子量时大量释放、在较高分子量时少量释放，最终制得透明的酚醛树脂固化物拉伸试样，所测得的拉伸性能数据可靠，离散度低。

[0055] 本发明制作的热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，拉伸强度平均值在60MPa～90MPa，离散度标准差小于15；拉伸模量平均值3～6GPa，离散度标准差小于0.8，平均试样成功率大于80％。所测得的拉伸性能数据可靠，离散度低。

[0056] 实施例1

[0057] 热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体制备过程如下：(1)取60g含溶剂(乙醇)的酚醛树

脂(酚醛树脂的质量百分比含量为70%)溶液置于250ml单口瓶中,放置在旋转蒸馏器上,以4℃/min升温速率升至70℃后,旋转的同时开始抽真空,直至酚醛树脂溶液70℃时旋转粘度达到1000～2000mPa·s,停止。(2)预先将模具用硅基脱模剂处理,模具中每个试样单元浇入6g处理后树脂,将浇铸树脂的模具放入恒温70℃的鼓风干燥箱中,以0.5℃/min升温至90℃,恒温预固化16h,除去低温固化阶段释放的小分子水及未蒸发完全的溶剂等物质,反应机理如图4所示,然后以0.2℃/min升温至100℃恒温8h,再以0.2℃/min升温至120℃恒温8h,最后以0.2℃/min升温至140℃恒温8h,自然冷却至室温,按模块顺序拆卸后,加工,打磨。

[0058] 本实施例中制备得到的浇铸体尺寸为长115mm,宽19mm,厚度为2mm。

[0059] 如图5所示为本发明实施例1中酚醛树脂不同固化阶段红外光谱图,图5中曲线(a)为原始树脂,曲线(b)为90℃反应后,曲线(c)为100℃反应后,曲线(d)为120℃反应后,曲线(e)为140℃反应后。

[0060] 本实施例得到的热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体透明,试样基本无气孔等缺陷,随机截面扫描电镜图片可观测到基本没有1～100um气孔,如图6所示为本发明实施例1中试样浇铸体截面不同放大倍数的扫描电镜图,其中图6a、6b、6c和6d分别为放大倍数为300倍、500倍、1000倍和2000倍的扫描电镜图。浇铸体拉伸强度平均值在82MPa～92MPa,离散度标准差小于12.7;拉伸模量平均值5.4～5.6GPa,离散度标准差小于0.5,平均试样成功率大于80%。所测得的拉伸性能数据可靠,离散度低。具体性能数据如表1、表2所示:

[0061] 表1 热固性酚醛树脂拉伸模量

[0062]

批次号	拉伸模量(GPa)					平均值(GPa)	S	Cv(%)	备注
	1	2	3	4	5				
2015-8-42-1	5.25	5.40	6.09	5.87	5.59	5.56	0.48	8.6	共12组
2015-8-42-2	5.15	5.93	5.27	5.04	5.88	5.43	0.36	6.6	共7组
2015-8-42-3	5.42	5.35	5.19	5.36	4.53	5.50	0.48	8.7	共11组

[0063] 表2 热固性酚醛树脂拉伸强度

[0064]

批次号	拉伸强度(MPa)					平均值	S	Cv

[0065]

	1	2	3	4	5	(MPa)		(%)
2015-8-42-1	87.44	83.75	84.22	76.83	81.04	82.65	3.55	4.30
2015-8-42-2	77.59	100.86	88.28	102.63	86.31	91.13	9.40	10.31
2015-8-42-3	80.99	104.53	69.725	93.42	99.12	89.56	12.63	14.10

[0066] 实施例2

[0067] 热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体制备过程如下：(1)取80g含溶剂(乙醇)的酚醛树脂(酚醛树脂的质量百分比含量为70％)溶液置于250ml单口瓶中，放置在旋转蒸馏器上，以10℃/min升温速率升至80℃后，旋转的同时开始抽真空，直至酚醛树脂溶液70℃时旋转粘度达到1000～3000mPa·s，停止。(2)预先将模具用硅基脱模剂处理，模具中每个试样单元浇入8g处理后树脂，将浇铸树脂的模具放入恒温70℃的鼓风干燥箱中，以1℃/min升温至90℃，恒温预固化40h，除去低温固化阶段释放的小分子水及未蒸发完全的溶剂等物质，然后以1℃/min升温至100℃恒温40h，再以1℃/min升温至120℃恒温40h，最后以1℃/min升温至140℃恒温40h，自然冷却至室温，按模块顺序拆卸后得到。

[0068] 本实施例得到的热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，其拉伸强度平均值在61MPa～70MPa，离散度标准差小于12；拉伸模量平均值3.6～5.0GPa，离散度标准差小于0.5，平均试样成功率大于80％。所测得的拉伸性能数据可靠，离散度低。具体性能数据如表3、表4所示：

[0069] 表3 热固性酚醛树脂拉伸模量

[0070]

批次号	拉伸模量（GPa）					平均值（GPa）	S	Cv (%)
	1	2	3	4	5			
2015-8-42-1	3.65	3.53	3.86	4.57	3.95	3.91	0.40	10
2015-8-42-2	4.89	5.64	4.87	4.93	4.50	4.97	0.41	8.2
2015-8-42-3	3.63	4.15	3.65	3.38	3.55	3.67	0.29	7.9

[0071] 表4 热固性酚醛树脂拉伸强度

[0072]

批次号	拉伸强度（MPa）					平均值（MPa）	S	Cv (%)
	1	2	3	4	5			
2015-8-42-1	71.100	63.300	65.700	67.100	39.400	61.320	11.249	18.344
2015-8-42-2	66.737	66.305	58.639	61.383	54.711	61.555	4.578	7.4370
2015-8-42-3	84.579	73.757	54.118	76.568	57.991	69.403	11.528	16.610

[0073] 实施例3

[0074] 热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体制备过程如下(1)取60g含溶剂(乙醇)的酚醛树脂(酚醛树脂的质量百分比含量为70％)溶液置于250ml单口瓶中，放置在旋转蒸馏器上，以0.5℃/min升温速率升至60℃后，旋转的同时开始抽真空，直至酚醛树脂溶液70℃时旋转粘度达到500～2000mPa·s，停止。(2)预先将模具用硅基脱模剂处理，模具中每个试样单元浇入6g处理后树脂，将浇铸树脂的模具放入恒温70℃的鼓风干燥箱中，以0.1℃/min升温至90℃，恒温预固化8h，除去低温固化阶段释放的小分子水及未蒸发完全的溶剂等物质，然后以0.05℃/min升温至100℃恒温1h，再以0.05℃/min升温至120℃恒温1h，最后以0.05℃/min升温至140℃恒温1h，自然冷却至室温，按模块顺序拆卸后得到。

[0075] 本实施例得到的热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，其拉伸强度平均值在69MPa～79MPa，离散度标准差小于15；拉伸模量平均值3.6～4.7GPa，离散度标准差小于0.7，平均试

样成功率大于80％。所测得的拉伸性能数据可靠，离散度低。具体性能数据如表5、表6所示：

[0076] 表5 热固性酚醛树脂拉伸模量

[0077]

批次号	拉伸模量（GPa）					平均值（GPa）	S	Cv (%)
	1	2	3	4	5			
2015-8-42-1	3.97	5.81	4.33	4.14	5.04	4.62	0.69	15
2015-8-42-2	4.46	3.85	4.87	3.94	3.71	4.17	0.49	12
2015-8-42-3	3.69	3.69	4.22	3.71	3.13	3.68	0.35	9.5

[0078] 表6 热固性酚醛树脂拉伸强度

[0079]

批次号	拉伸强度（MPa）					平均值（MPa）	S	Cv (%)
	1	2	3	4	5			
2015-8-42-1	84.579	73.757	54.118	76.568	57.991	69.403	11.528	16.610
2015-8-42-2	83.194	63.426	77.300	59.067	88.879	74.373	11.410	15.341
2015-8-42-3	95.263	83.366	85.575	51.156	76.117	78.295	14.886	19.012

[0080] 实施例4

[0081] 热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体制备过程如下：(1)取60g含溶剂(乙醇)的酚醛树脂(酚醛树脂的质量百分比含量为70％)溶液置于250ml单口瓶中，放置在旋转蒸馏器上，以2℃/min升温速率升至65℃后，旋转的同时开始抽真空，直至酚醛树脂溶液70℃时旋转粘度达到1000～2000mPa·s，停止。(2)预先将模具用硅基脱模剂处理，模具中每个试样单元浇入6g处理后树脂，将浇铸树脂的模具放入恒温70℃的鼓风干燥箱中，以0.3℃/min升温至90℃，恒温预固化12h，除去低温固化阶段释放的小分子水及未蒸发完全的溶剂等物质，然后以0.1℃/min升温至100℃恒温4h，再以0.1℃/min升温至120℃恒温4h，最后以0.1℃/min升温至140℃恒温4h，自然冷却至室温，按模块顺序拆卸后得到。

[0082] 本实施例得到的热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，其拉伸强度平均值在73MPa～90MPa，离散度标准差小于12；拉伸模量平均值4.4～5.2GPa，离散度标准差小于0.5，平均试样成功率大于80％。所测得的拉伸性能数据可靠，离散度低。具体性能数据如表7、表8所示：

[0083] 表7 热固性酚醛树脂拉伸模量

[0084]

批次号	拉伸模量（GPa）					平均值（GPa）	S	Cv (%)	备注
	1	2	3	4	5				
2015-8-42-1	5.24	5.13	4.76	5.35	5.12	5.12	0.20	3.9	共6组
2015-8-42-2	4.41	4.74	4.32	5.07	4.34	4.47	0.30	6.7	共9组
2015-8-42-3	5.09	4.48	4.18	5.51	4.54	4.63	0.46	9.9	共9组

[0085] 表8 热固性酚醛树脂拉伸强度

[0086]

批次号	拉伸强度（MPa）					平均值（MPa）	S	Cv (%)
	1	2	3	4	5			
2015-8-42-1	79.082	62.076	92.765	90.626	72.593	79.428	11.412	14.368
2015-8-42-2	58.197	70.880	73.186	89.830	73.010	73.023	11.257	15.416
2015-8-42-3	84.501	101.138	89.738	101.517	72.088	89.797	11.024	12.277

[0087] 实施例5

[0088] 热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体制备过程如下：(1)取100g含溶剂(乙醇)的酚醛树脂(酚醛树脂的质量百分比含量为70％)溶液置于250ml单口瓶中，放置在旋转蒸馏器上，以8℃/min升温速率升至75℃后，旋转的同时开始抽真空，直至酚醛树脂溶液70℃时旋转粘度达到1000～3000mPa·s，停止。(2)预先将模具用硅基脱模剂处理，模具中每个试样单元浇入7g处理后树脂，将浇铸树脂的模具放入恒温70℃的鼓风干燥箱中，以0.7℃/min升温至90℃，恒温预固化30h，除去低温固化阶段释放的小分子水及未蒸发完全的溶剂等物质，然后以0.6℃/min升温至100℃恒温24h，再以0.6℃/min升温至120℃恒温24h，最后以0.6℃/min升温至140℃恒温24h，自然冷却至室温，按模块顺序拆卸后得到。

[0089] 本实施例得到的热固性酚醛树脂拉伸试样浇铸体，其拉伸强度平均值在68MPa～82MPa，离散度标准差小于15；拉伸模量平均值4.5～5GPa，离散度标准差小于0.6，平均试样成功率大于80％。所测得的拉伸性能数据可靠，离散度低。具体性能数据如表9、表10所示：

[0090] 表9 热固性酚醛树脂拉伸模量

[0091]

批次号	拉伸模量（GPa）					平均值（GPa）	S	Cv (%)	备注
	1	2	3	4	5				
2015-8-42-1	4.07	4.73	5.14	3.95	4.62	4.53	0.5	11	共11组
2015-8-42-2	4.47	4.69	4.51	4.67	4.71	4.66	0.15	3.2	共6组

[0092]

2015-8-42-3	4.92	4.77	4.56	5.28	4.66	4.92	0.30	6.1	共9组

[0093] 表10 热固性酚醛树脂拉伸强度

[0094]

批次号	拉伸强度（MPa）					平均值（MPa）	S	Cv (%)
	1	2	3	4	5			
2015-8-42-1	92.11	77.99	82.82	72.63	83.40	81.790	6.458	7.895
2015-8-42-2	90.08	72.42	85.71	67.21	75.27	78.138	8.489	10.864
2015-8-42-3	56.19	78.803	70.813	66.014	71.20	68.604	7.436	10.839

[0095] 以上所述，仅为本发明最佳的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，可轻易想到的变化或替换，都应涵盖在本发明的保护范围之内。

[0096] 本发明说明书中未作详细描述的内容属于本领域专业技术人员的公知技术。

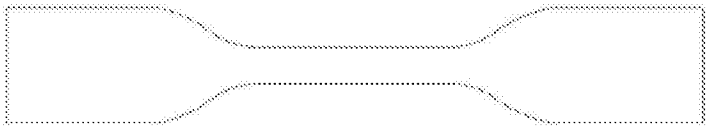


图1

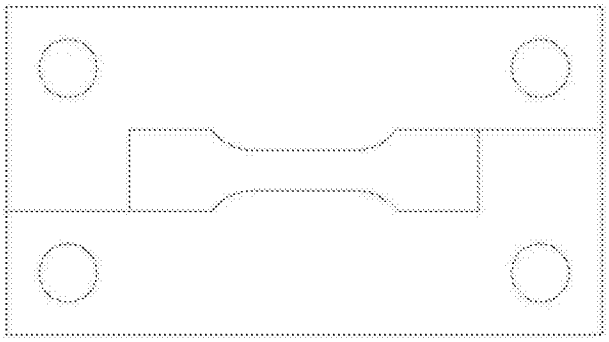


图2a

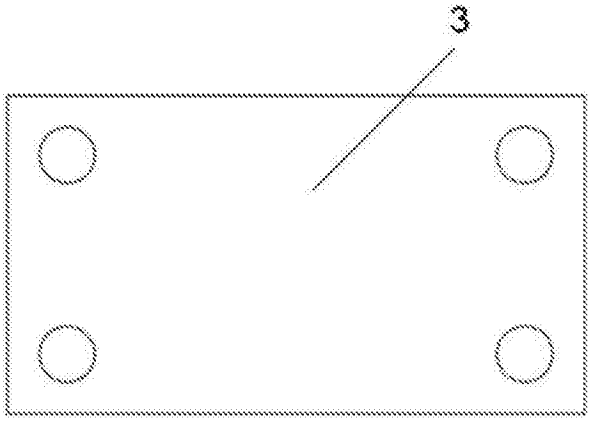


图2b

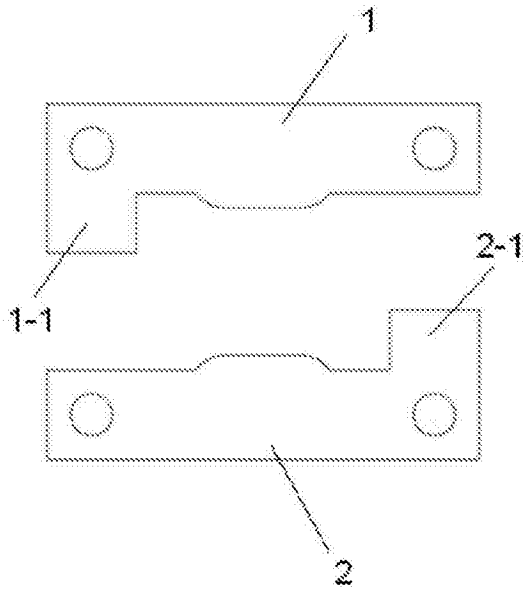


图 2c

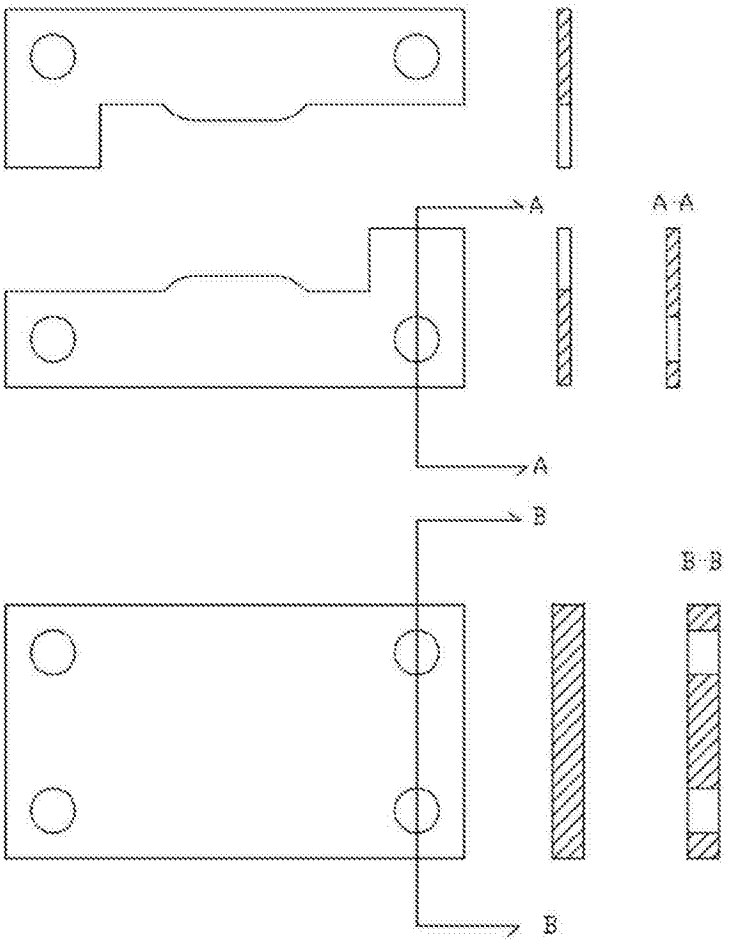


图 2d

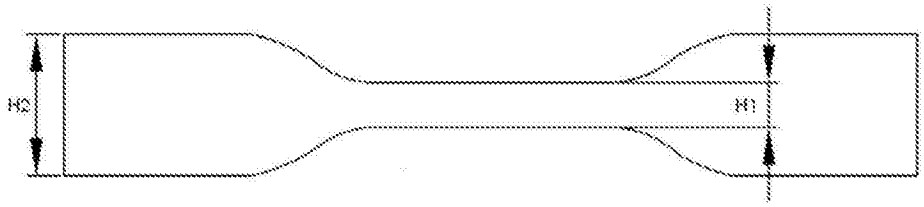

H2
H1

图3

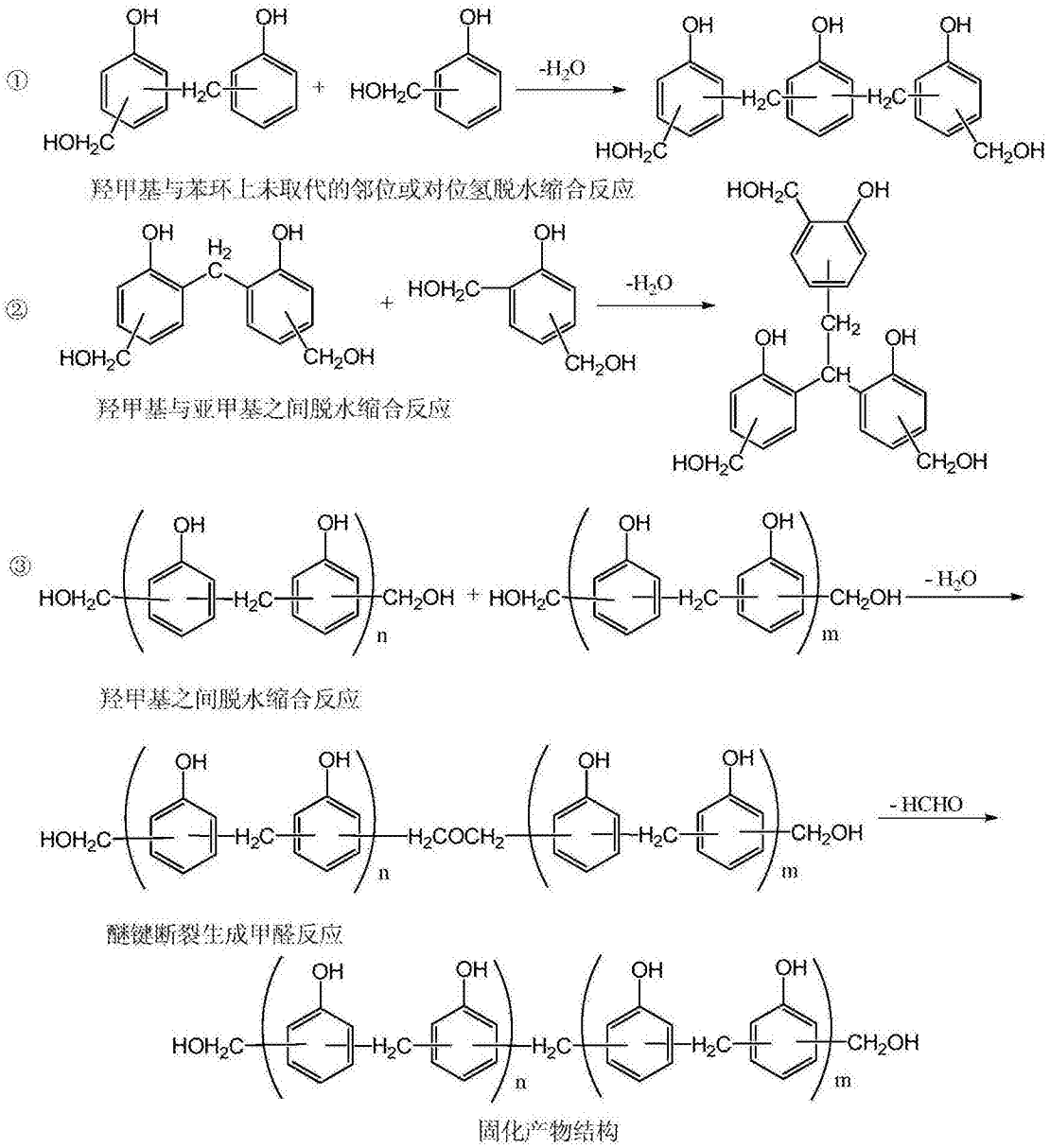

①
羟甲基与苯环上未取代的邻位或对位氢脱水缩合反应
②
羟甲基与亚甲基之间脱水缩合反应
③
羟甲基之间脱水缩合反应
醚键断裂生成甲醛反应
固化产物结构

图4

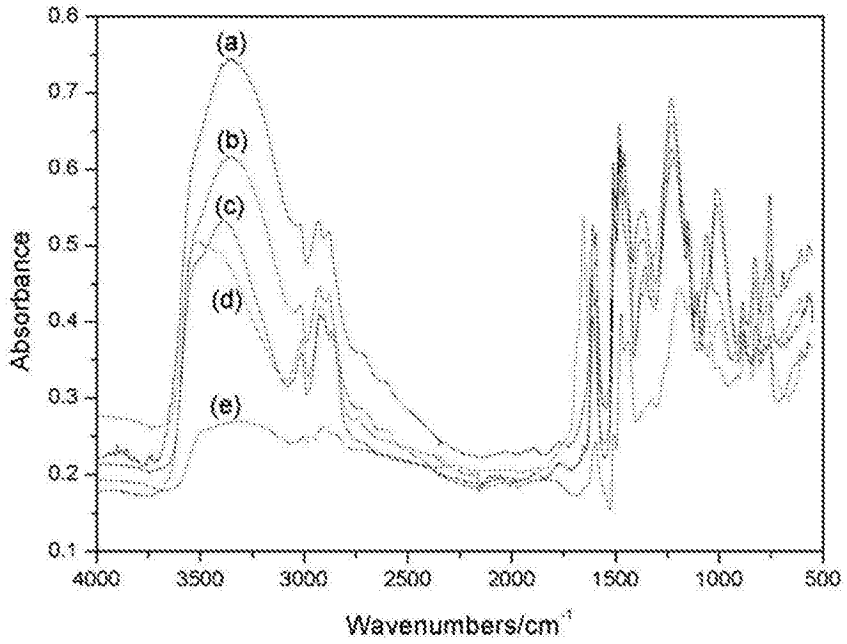

(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
Absorbance
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumbers/cm-1

图5

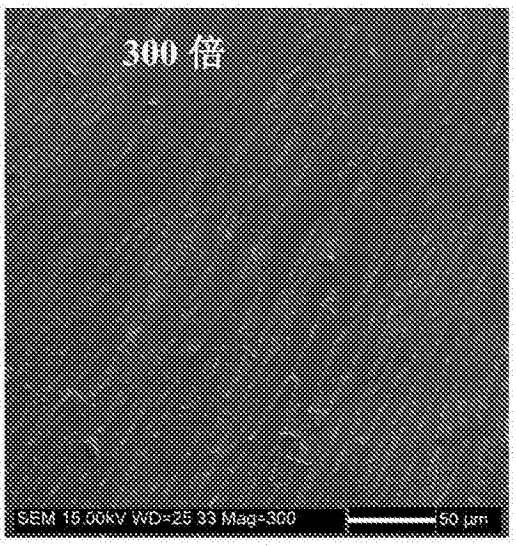


图 6a

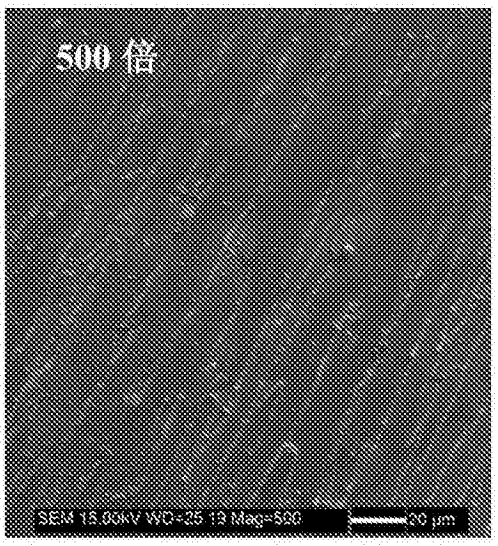


图 6b

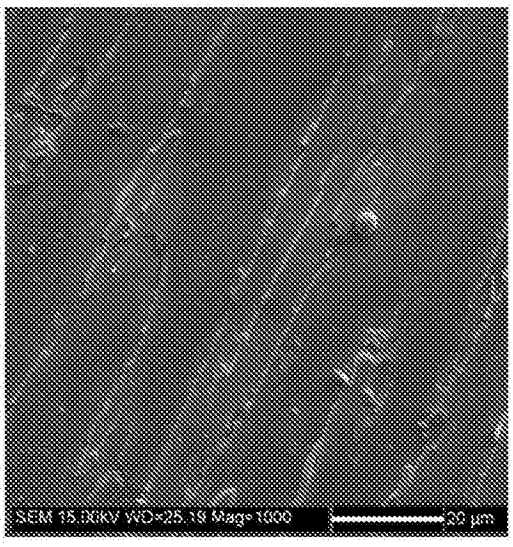


图 6c

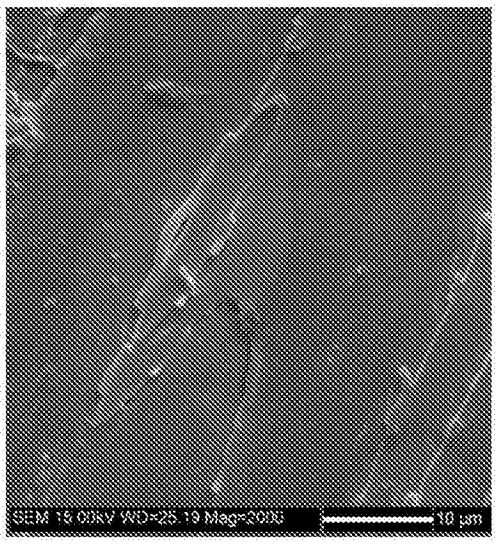


图 6d