

高中化学“酚醛树脂胶的制备”项目式教学 ——酚醛树脂制备实验的改进与探究

张靖伟*

(西华师范大学化学化工学院 四川南充 637009)

摘要 将教材酚醛树脂制备实验的改进作为项目基础,以制备水溶性酚醛树脂胶为项目主题,通过“分析教材实验装置的不足并设计新的实验装置”“探究反应物药品用量对产物的影响”“探索催化剂的选用对产物的影响”“探究反应时间对于水溶性酚醛树脂制备的影响”“酚醛树脂胶的制备与项目汇报总结”等 5 个子任务,使学生深刻理解有机化学聚合反应与高分子材料的相关内容,促进学科知识与工业生产等生活实际相联系。在项目实施过程中,学生通过小组合作的方式,挖掘并整合关键信息,进行证据推理与实验探究,培养学生的“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”“科学探究与创新意识”等 3 方面的化学学科核心素养。

关键词 项目式教学 酚醛树脂 实验探究 工业生产

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2023050004

1 项目主题分析

1.1 项目主题

“酚醛树脂的制备”是人教版高中化学选择性必修 3 (2019 年版) 中第五章合成高分子第二节高

分子材料中的【实验 5-1】^[1]。该实验是苯酚与甲醛在酸或碱的催化作用下发生缩聚反应得到热塑性、热固性树脂,其反应原理如图 1 和图 2 所示:

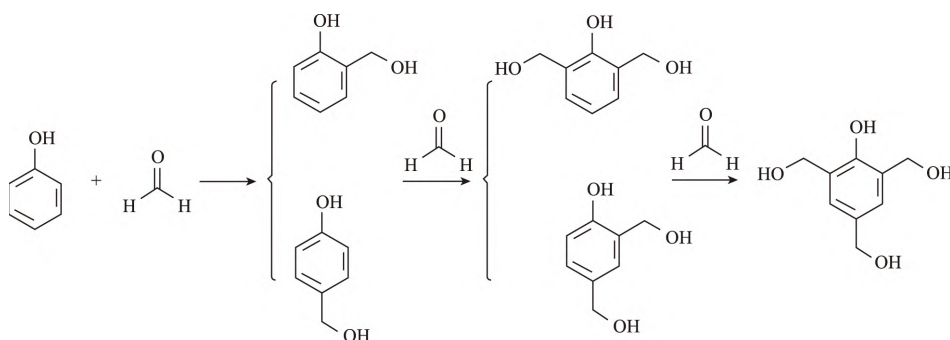


Fig 1 Synthesis principle of thermosetting phenolic resin under alkaline conditions

图 1 碱性条件下热固性酚醛树脂合成原理

在碱催化下制备热固性酚醛树脂分为 3 步^[2-5]: ①苯酚与甲醛加热形成甲阶酚醛树脂(线型低分子),这种分子可溶于水,也可溶于乙醇等有机溶剂,加热熔融,冷却可生成透明固体;②甲阶酚醛树脂继续加热生成乙阶酚醛树脂,熔融时为黏稠液体(线型与体型共存),溶于乙醇等有机溶剂,在冷却后形成脆性固体,其受热能软化;③乙阶酚醛树脂继续加热可生成不溶不熔的体型丙阶酚醛树脂(网状结构)。

甲阶酚醛树脂由于线型低分子链上含有亲水性的羟甲基与酚羟基,并且甲阶酚醛树脂自身可固

化,因此甲阶酚醛树脂会被制成水溶性酚醛树脂胶合剂用于家具建材中胶合板的制造^[6-7]。

在酸催化下制备热塑性酚醛树脂,苯酚与甲醛发生羟醛缩合反应。在酚醛树脂合成过程中,一般认为在强酸性条件下苯酚的对位比较活泼,而邻位反应活化能较高,苯酚与甲醛的缩聚反应主要通过酚羟基的对位进行反应,因此在热塑性酚醛树脂分子中主要以酚环对位连接为主,形成的线型分子由于不具有三向网格结构需要加入固化剂才能固化,同时在反应过程中必须控制甲醛用量,否则放热反应很容易导致交联固化^[5,8-10]。

* 通信联系人, E-mail: 1324418165@qq.com

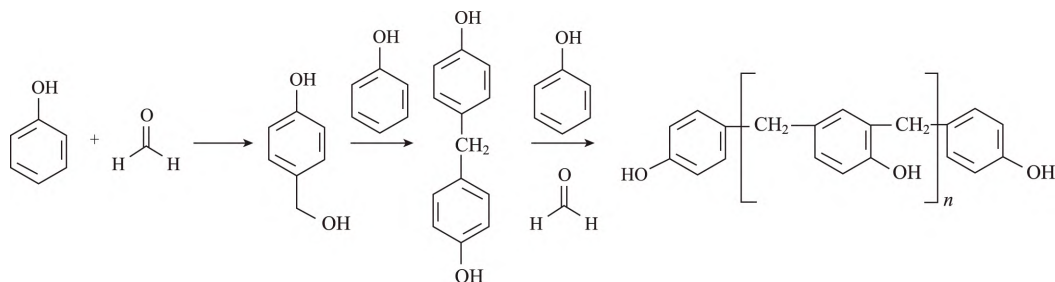


Fig 2 Synthesis principle of thermoplastic phenolic resin under acidic conditions

图 2 酸性条件下热塑性酚醛树脂合成原理

因此, 酚醛树脂的制备实验既考查了学生已经学过的苯酚、甲醛的性质, 又涵盖了聚合反应以及有机合成的相关内容, 同时还涉及实验室安全问题, 因此该实验是对学生在高中阶段有机化学所学内容的综合应用。

但是该实验在教材中所呈现的方案存在一定的不足, 因此可以将实验改进作为一个项目基础, 以制备水溶性酚醛树脂胶作为主题进行项目设计。

1.2 教材实验的不足

教材中对于该实验的操作描述为: ①在大试管中加入 2 g 苯酚、3 mL 质量分数为 40% 的甲醛溶液和 3 滴浓盐酸, 在水浴中加热。当试管中反应物接近沸腾时, 从水浴中取出试管, 并用玻璃棒搅拌, 观察产物颜色与状态; ②在大试管中加入 2 g 苯酚、3 mL 质量分数为 40% 的甲醛溶液, 在水浴中加热片刻, 稍加振荡后, 加入 0.5 mL 浓氨水, 在水浴中加热^[1]。而针对教材所提出的方案, 经过查阅相关文献可以提出下列问题:

①药品比例问题:

在酸性条件下制备热塑性酚醛树脂时, 苯酚与甲醛的物质的量之比应当在 1:(Q 75~Q 85)^[4,8-9], 否则甲醛过量会导致制取的酚醛树脂出现网状结构而固化, 难溶于水以及有机溶剂。在碱性条件下制备热固性酚醛树脂时, 苯酚与甲醛的物质的量之比应当在 1:(1.2~3)^[2-4]。而教材所用的实验药品不论是碱性条件还是酸性条件, 其物质的量之比都为 1:2.03, 因此教材所提供的实验方案的药品用量有待商榷。

②催化剂选择问题:

碱催化下制备热固性酚醛树脂时, 教材使用浓氨水作为催化剂, 反应时间较长, 因此可以使用强碱例如氢氧化钠作为催化剂, 催化效率更高, 反应时间更短^[2,4,11]。酸催化下制备热塑性酚醛树脂时, 强酸性环境有利于形成以酚环对位连接为主的线型分子链, 由于浓硝酸、浓硫酸具有强氧化性会与苯

酚、甲醛反应, 并且磷酸等弱酸催化效果较差, 因此教材使用浓盐酸作为催化剂是一个较好的选择, 但是达到最佳催化效果的浓盐酸的用量值得探究^[4,8,10]。

③实验装置问题:

教材实验装置图如图 3 所示, 由于反应物中 HCl, NH₃, HCHO 都易挥发, 对人体存在较大危害, 特别是甲醛更是 1 类致癌物, 因此, 如图 3 的实验装置不适合用作实验制备装置。虽然有学者在图 3 基础上增加了一个导管作为空气冷凝装置(如图 4 所示), 但是此方法冷凝效果不佳, 依旧有部分甲醛挥发而出。

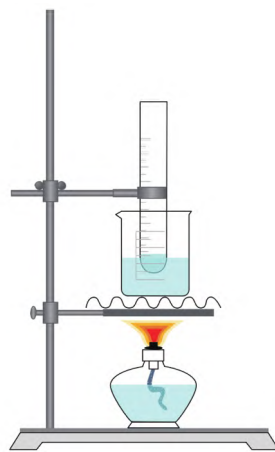


Fig 3 Phenolic resin preparation device (textbook)

图 3 酚醛树脂制备装置(教材)

④产品问题:

根据教材实验方案表述, 不论是碱催化下还是酸催化下, 皆是在经过一段时间加热制得产物便停止反应。此时酸催化下得到的产物呈现白色不透明液体, 冷却可凝固, 可溶于乙醇等有机溶剂, 是线型热塑性酚醛树脂, 在此条件下继续加热才能得到网状结构的高分子, 碱催化下的产物呈现黄色或红色透明液体, 冷却可凝固, 可溶于乙醇等有机溶剂, 是线型低分子的甲阶酚醛树脂, 需要继续加热反应才能得到网状结构的丙阶酚醛树脂^[2-3,8-9]。

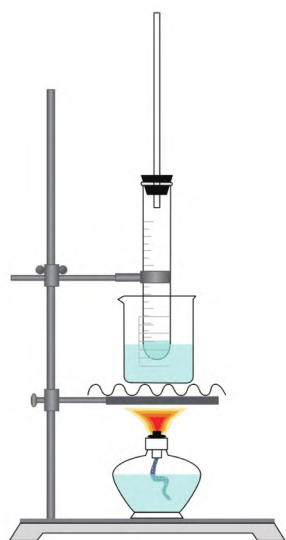


Fig. 4 Phenolic resin preparation device with air condensation

图4 带有空气冷凝的酚醛树脂制备装置

对于教材所写“具备网状结构的高分子受热后不能软化或熔融”无法通过获得的产品进行“不溶不熔”实验验证说明。

综上所述,利用甲阶酚醛树脂有别于乙阶、丙阶、热塑性酚醛树脂的特殊结构以及由结构产生的

不同性质,可以设计一个以改进此实验为基础、以探究制备酚醛树脂胶合剂为主题的项目,引导学生依次探究实验装置设计、药品用量、催化剂的选择及用量、反应时间等4个任务,最终得到水溶性酚醛树脂胶合剂。

2 项目教学目标

(1) 通过对实验原理的分析与探究,掌握酚醛树脂制备方法、缩聚反应的原理以及高分子材料合成方法的一般思路。

(2) 通过分析不同酚醛树脂之间的性质差异,理解高分子材料结构对于性能差异的影响,培养学生宏观辨识与微观探析的化学学科核心素养。

(3) 通过对提供的信息进行分析、整理获取证据,支撑并自主制定实验方案,培养学生的信息处理能力以及知识迁移运用能力。

(4) 通过引导学生根据相关信息自主设计实验方案,打破学生思维中“答案唯一”固有思想,培养学生的证据推理与模型认知、科学探究与创新意识的化学学科核心素养。

3 项目任务及教学流程 (表1)

表1 项目任务及教学流程

Table 1 Project tasks and teaching process

项目任务	驱动性问题	教师支持	学生活动	设计意图
【项目引入】	利用生活中常见的家具材料胶合板引入水溶性酚醛树脂胶合剂,提出项目主题“制备水溶性酚醛树脂胶”;向学生讲解酚醛树脂制备原理以及水溶性酚醛树脂是酚醛树脂制备过程的阶段产物			
【任务1】 分析教材实验装置的不足并设计新的实验装置	1. 实验装置是否存在缺陷? 2. 如何改进该装置并验证可行性	1. 展示教材实验装置并播放实验视频; 2. 引导学生从反应物性质分析装置缺陷,并设计和改进实验装置	小组讨论、分析实验装置的不足并设计改进方案	通过创设真实问题情境,激发学生学习兴趣,促使学生将高中阶段所学的有机化学知识进行整合与运用,打破高中单元教学造成的体系割裂
【任务2】 探究反应物药品用量对产物的影响	1. 教材的实验方案是否可行?如何重新设计实验药品使用方案? 2. 为什么在酸性与碱性催化作用下的实验现象不同? 3. 最佳的药品使用方案是什么	1. 整合相关文献,提供汇编的论文材料; 2. 指导各小组设计探究药品用量的实验方案; 3. 提供实验仪器、试剂,指导各小组按照各自的设计方案进行实验; 4. 引导学生根据材料分析不同比例的反应物以及酸碱条件对于产物的影响	1. 根据文献分析教材的实验方案是否可行; 2. 以大组为项目任务单位探究反应物药品用量,讨论确定实验方案并进行实验; 3. 各大组汇总实验结果,分析反应物不同的比例以及酸碱条件对于产物的影响; 4. 讨论并选出不同条件的反应物用量的最佳比例	1. 通过提供汇编的相关文献让学生自主提取关键信息,使学生感受科研工作的一般过程,培养学生的实验方案设计能力、信息整合能力; 2. 通过实验探究过程,锻炼学生的动手操作能力和观察能力; 3. 通过引导学生分析原料之比对于产物的影响,培养学生的知识迁移应用能力以及从实验现象出发的证据推理能力

续表 1

项目任务	驱动性问题	教师支持	学生活动	设计意图
【任务 3】 探索催化剂的选用对产物的影响	1. 本实验可以选用哪些催化剂进行实验？ 2. 实验效果最好的催化剂是什么？为什么	1. 整合相关文献，提供汇编的论文材料； 2. 引导学生根据反应原理筛选催化剂； 3. 提供实验仪器、试剂，指导各小组按照实验方案进行实验； 4. 引导学生分析并选出最佳催化剂	1. 分析文献，总结可以用于该实验的催化剂； 2. 以大组为项目任务单位探究催化剂的选用，讨论确定实验方案并进行实验； 3. 各大组汇总实验结果，分析并确定最佳催化剂及原因	1. 通过提供汇编的相关文献让学生自主提取关键信息并制订相关实验方案，培养学生的信息提取能力与实验设计能力； 2. 通过实验探究过程，培养学生的科学探究与创新意识
【任务 4】 探究反应时间对于水溶性酚醛树脂制备的影响	1. 反应时间对于水溶性酚醛树脂的制备是否有影响？为什么？ 2. 为什么市售酚醛树脂胶都是使用乙醇作为溶剂？ 3. 工业生产成型的热固性酚醛树脂的流程是什么	1. 引导学生根据反应原理，推测不同反应时间得到的产物可能具有的性质； 2. 提供实验仪器、试剂，指导各小组按照实验方案进行实验； 3. 引导学生从结构的角度分析不同产物具备不同性质的原因以及热固性树脂与热塑性树脂的性质区别； 4. 引导学生从实际生产的角度分析市售酚醛树脂胶的溶剂为乙醇； 5. 呈现丙阶酚醛树脂，并实验演示丙阶酚醛树脂“不溶不熔态”的性质	1. 确定实验药品及催化剂使用方案； 2. 讨论反应时间对产物性质可能的影响； 3. 以大组为项目任务单位探究反应时间对于产物的影响，讨论确定实验方案并进行实验； 4. 各大组汇总实验结果，分析并总结反应时间对于产物的影响； 5. 分析讨论为什么市售酚醛树脂胶的溶剂为乙醇； 6. 根据丙阶酚醛树脂的性质分析推测，工业生产成型的热固性酚醛树脂的流程	1. 通过实验探究反应时间对于产物性质的影响，培养学生科学探究意识； 2. 通过分析引发产物的不同性质的原因，培养学生证据推理能力与模型认知意识； 3. 通过实验探究热固性树脂与热塑性树脂的性质区别，培养学生宏观辨识与微观探析的核心素养； 4. 通过分析工业生产酚醛树脂胶以及如何成型热固性酚醛树脂，让学生将所学与化工生产相联系，培养学生科学探究与创新意识的核心素养
【任务 5】 酚醛树脂胶的制备与项目汇报总结	根据前 4 个任务的结果，如何制备酚醛树脂胶	1. 引导学生确定制备水溶性酚醛树脂胶的方案并制备； 2. 指导各小组汇报展示	1. 制订制备酚醛树脂胶的方案并进行制备； 2. 学生小组合作汇报展示	1. 通过制备酚醛树脂胶的实验过程，培养学生实验探究能力； 2. 通过汇报总结，培养学生的语言组织、表达能力及评价能力

4 项目实施过程及学生学习成果

4.1 情境导入

【情境引入】呈现常用家具制备材料“胶合板”以及其制备工艺，引入制备过程必备原料——水溶性酚醛树脂胶。

【提出项目主题】水溶性酚醛树脂胶是轻工业制造的必备原料。那么，假如同学们你们现在是工业技术研究员，准备研究水溶性酚醛树脂胶的生产过程，我们需要探究制备过程中的那些问题？

【学生回答】原料、催化剂、装置、反应时间……

【教师】在研究之前，我们需要掌握反应原理才能更好探究这些生产中的问题。

【展示反应原理】图 1、图 2、人教版选修 3 教材呈现反应原理的内容^[1]；

【提问】根据酚醛树脂的制备机理，为什么甲

阶酚醛树脂可以溶于水，而其他阶段的热固性酚醛树脂以及热塑性酚醛树脂不能溶于水呢？

【学生回答】因为甲阶酚醛树脂是线型低分子，同时链上含有亲水性的羟甲基与酚羟基。而其他酚醛树脂所含的羟甲基与酚羟基都在缩聚过程中反应成键，因此其余酚醛树脂不溶于水。

4.2 分析教材实验装置的不足并设计新的实验装置

【教师】首先，我们先进行反应装置的探究。讲台上向大家展示的这 2 种装置是进行教材实验的常用装置（如图 3、图 4 所示）。

【提问】根据我们刚才所学的反应原理观察，这 2 种实验装置是否存在缺陷？

【学生回答】2 种装置都存在缺陷，因为反应物中使用了浓盐酸、浓氨水以及甲醛溶液，这些药品都易挥发，挥发出的 HCl, NH₃, HCHO 气体对人体存在较大危害，而图 3 的装置没有气体冷凝功能，图 4 的装置空气冷凝效果不佳。因此，2 个

装置都需要改进。

【展示课前录制的实验视频】

【提问】根据此视频，我们可以得出什么结论？

【学生回答】此实验反应较为剧烈，在试管中不方便进行搅拌。

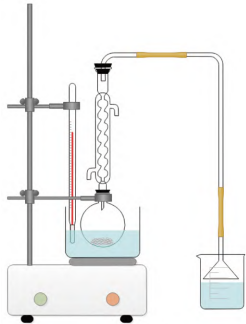
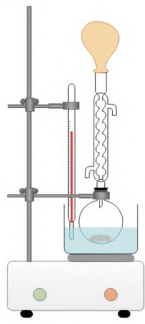
【教师】向学生介绍磁力搅拌加热器。

【提问】那么，根据这些因素，我们是否可以设计出适合本实验的一个装置图呢？

【学生小组合作，讨论并设计方案】（节选部分小组设计图如表2所示）

表2 学生设计的实验装置

Table 2 Student-designed experimental setup

实验装置 1	实验装置 2
 恒温磁力搅拌器	 恒温磁力搅拌器

4.3 探究反应物药品用量对产物的影响

【教师】在确定实验装置的设计后，我们就可以用实验继续探究影响生产的其他几个因素。接下来，我们来探究反应物药品比例对于实验的影响。

【提供节选的文献材料^[2,4,8]以及40%甲醛溶液与苯酚的试剂标签】

【提问】根据此材料以及该反应的反应原理，对比教材给出的实验方案^[1]，教材的方案是否可行？

【小组讨论并回答】不可行，根据计算教材所用的实验药品不论是碱性条件还是酸性条件，苯酚与甲醛的物质的量之比都为1:2.03。而根据文献材料，在酸性条件下制备热塑性酚醛树脂物质的量之比应当在1:(0.75~0.85)，否则甲醛过量会导致制取的酚醛树脂出现网状结构，从而出现热固性酚醛树脂的性质。与之相对的，在碱性条件下制备热固性酚醛树脂时，苯酚与甲醛的物质的量之比应当在1:(1.2~3)。

【提问】那我们该如何重新设计实验药品使用方案？

【以大组为项目任务单位探究药品用量，各大组组内讨论确定实验方案，组内成员按照方案分配不同任务进行实验】

【教师指导各组学生进行实验探究】

【各大组汇总各小组实验结果】（节选某大组实验记录如表3、表4所示）

试剂：苯酚（AR：≥99.0%）（成都科隆）、甲醛溶液（AR：37%~40%）（成都科隆）、氨水（AR：25%~28%）（成都科隆）、盐酸（AR：36%~38%）（成都科隆）。

表3 实验药品用量记录表（酸性条件）

Table 3 Experimental drug dosage record table (acidic conditions)

药品比例（苯酚：甲醛溶液）	2 g：1.1 mL	2 g：1.2 mL	2 g：3 mL
现象	产生白色黏稠液体，冷却后不凝固，溶于乙醇，不溶于水	产生白色黏稠液体，冷却后不凝固，溶于乙醇，不溶于水	产生粉色固体，加热不熔，不溶于水，不溶于乙醇
产品			

表 4 实验药品用量记录表 (碱性条件)

Table 4 Experimental drug dosage record table (Alkaline conditions)

药品比例 (苯酚: 甲醛溶液)	2 g : 2 mL	2 g : 3 mL	2 g : 4 mL
现象	溶液由无色变为黄色, 冷却后凝固, 能溶于乙醇, 也溶于水	溶液由无色变为橙色, 冷却后凝固, 能溶于乙醇, 也溶于水	溶液由无色变为橙红色, 冷却后凝固, 能溶于乙醇, 也溶于水
产品			

【提问】根据实验现象以及文献材料分析, 为什么酸性与碱性条件下反应呈现不同的实验现象? 反应初步制备获得的产物是什么?

【小组讨论并回答】在酸性条件下, 按照文献提出的物质的量之比为 1 : (Q 75~Q 85) 计算得到苯酚与甲醛溶液用量比为 2 g : (1.1~1.2) mL, 制备得到的产物为热塑性酚醛树脂, 是线型分子, 该树脂在没有固化剂的条件下无法固化, 并且由于热塑性酚醛树脂分子链上含有的亲水性的羟甲基与酚羟基较少, 导致其不溶于水, 仅能溶于乙醇等有机溶剂。而 2 g : 3 mL 这个教材用量方案中, 由于甲醛过量, 促使缩聚反应产物部分向体型分子转化, 变为了固体形式。

在碱性条件下, 按照文献提出的物质的量之比为 1 : (1.2~3) 计算得到苯酚与甲醛溶液用量比为 2 g : (1.8~4.4) mL, 制备的产物为甲阶酚醛树脂, 是线型低分子产物, 分子链上含有亲水性的羟甲基与酚羟基, 促使甲阶酚醛树脂能溶于水。

【提问】水溶性酚醛树脂其实质是什么?

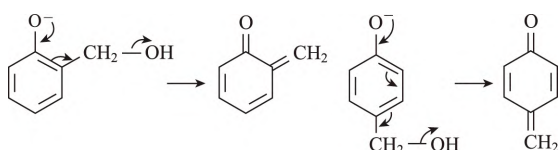
【学生回答】甲阶酚醛树脂, 是碱性条件制备热固性酚醛树脂的阶段产物。

【教师】因此, 我们最终制备水溶性酚醛树脂时, 是在碱性条件下进行制备。

【提问】那么, 为什么碱性条件下制备的酚醛树脂颜色会呈现红色呢?

【学生回答】因为苯酚被氧化成苯醌导致其呈现红色。

【提供相关材料】(如图 5 所示)

Fig 5 Conversion of hydroxymethylphenol to quinonemethane^[5]图 5 羟甲基苯酚转化为醌甲烷^[5]

【教师】酚醛树脂呈现红色并不是因为苯酚被氧化成苯醌。其原因在于反应过程中会存在游离的羟甲基苯酚, 而羟甲基苯酚不稳定会转化为醌式结构——醌甲烷, 致使酚醛树脂呈现红色^[5]。

【提问】那么, 根据实验现象以及结论, 在 2 种条件下制备酚醛树脂的最适合的药品比例是什么?

【小组讨论并回答】酸性条件下, 苯酚与甲醛溶液用量比为 2 g : 1.1 mL 或 1.2 mL。碱性条件下, 苯酚与甲醛溶液用量比为 2 g : 4 mL。

4.4 探索催化剂的选用对产物的影响

【教师】根据最开始的设想, 对于酚醛树脂的实验需要探究实验装置、反应物、催化剂、反应时间等 4 个项目, 而在前 2 个项目中, 已经确定了实验装置的设计、反应物药品用量的方案。那么, 接下来就需要继续探究催化剂的选用对于实验制备的影响。

【提供节选的文献材料^[4,10-12]】

【提问】通过这些文献资料, 同学们可以获得哪些信息?

【小组讨论并回答】碱性催化剂除了教材使用的氨水, 还可以使用氢氧化钠等强碱。酸性催化剂的选择以浓盐酸为主。

【提问】为什么酸性条件下, 主要使用浓盐酸, 而不使用浓硫酸、浓硝酸等强酸?

【学生回答】因为浓硫酸、浓硝酸具有强氧化性, 会将苯酚、甲醛氧化, 导致反应产率降低。

【提问】在碱性条件下, 为什么教材的方案使用了浓氨水, 而没用氢氧化钠溶液呢?

【小组讨论并回答】因为氨水催化效率比氢氧化钠低, 反应较为温和但反应时间较长, 而氢氧化钠反应较为剧烈, 反应时间较短。

【教师】那么, 根据这些文献资料以及小组讨

论的结果，各组不妨设计实验探究催化剂对于实验的影响呢？

【以大组为项目任务单位探究催化剂的选用，各大组组内讨论确定实验方案，协调组内成员按照

方案分配不同任务进行实验】

【教师指导各组学生进行实验探究】

【各大组汇总各小组实验结果】（节选某大组实验记录如表 5、表 6 所示）

表 5 催化剂的选用实验记录（酸性条件）

Table 5 Experimental record of catalyst selection (acidic conditions)

催化剂的选择及用量	浓盐酸（1 滴）		浓盐酸（3 滴）		浓盐酸（6 滴）		浓盐酸（0.5 mL）		浓盐酸（1 mL）	
反应时间/min	4.1	4.3	3.9	3.8	3.2	3.2	3.1	3.1	3	3.1

表 6 催化剂的选用实验记录（碱性条件）

Table 6 Experimental record of catalyst selection (alkaline conditions)

催化剂的选择及用量	0.5 mL 浓氨水		1 mL 浓氨水		0.5 mL NaOH 溶液		1 mL NaOH 溶液		0.5 mL 浓氨水 + 0.5 mL NaOH 溶液	
反应时间/min	14	13.7	10.5	10.3	11	11.2	10	10.1	10.3	10.2

试剂：苯酚（AR：≥99.0%）（成都科隆）、甲醛溶液（AR：37%~40%）（成都科隆）、氨水（AR：25%~28%）（成都科隆）、盐酸（AR：36%~38%）（成都科隆）、氢氧化钠溶液（12 mol/L）；

方案：酸性条件下，苯酚与甲醛溶液用量为 2 g : 1.2 mL；

碱性条件下，苯酚与甲醛溶液用量为 2 g : 4 mL。

【提问】根据实验结果，实验应当怎样选择使用合适的催化剂？

【学生回答】酸性条件下，在加入 0.5 mL 浓盐酸时催化效果到达顶峰，3.1 min 就可以观察到产生了白色黏稠液体。并且 1 mL 浓盐酸的催化效果与 0.5 mL 相近，而当加入 6 滴浓盐酸即 0.3 mL 时，反应催化效率最高。因此，酸性条件下，加入 6 滴浓盐酸进行催化较为合适。

在碱性条件下，NaOH 溶液的催化效果强于浓氨水，但使用 1 mL NaOH 溶液作为催化剂时反应稍显剧烈，因此选择 0.5 mL 浓氨水 + 0.5 mL NaOH 溶液作为碱性条件的催化剂。

4.5 探究反应时间对于水溶性酚醛树脂制备的影响

【教师】通过前 3 个项目已经确定了实验所用的装置设计、药品用量、催化剂的选择等 3 个方面的内容，接下来就要用实验继续探究制备水溶性酚醛树脂所需的反应时间是多少。

【提问】制备水溶性酚醛树脂时，为什么要确定反应时间？

【学生回答】因为水溶性酚醛树脂是热固性酚醛树脂的阶段产物——甲阶酚醛树脂，反应时间过长会导致甲阶酚醛树脂变成不溶于水的乙阶酚醛树脂以及不溶不熔态的丙阶酚醛树脂。

【教师】那么，我们就可以通过进行长时间反应的实验，探究热固性树脂与热塑性树脂的性质区别。

【以大组为项目任务单位探究反应时间对于实验的影响，各大组组内讨论确定实验方案，协调组内成员按照方案分配不同任务进行实验】

【教师指导各组学生进行实验探究】

【各大组汇总各小组实验结果】（节选某大组实验记录如表 7、表 8 所示）

表 7 酸性条件下不同反应时间实验现象

Table 7 Experimental phenomena of different reaction time under acidic conditions

3 min	10 min	20 min	40 min	1 h
出现白色黏稠液体，吸取部分液体，冷却后不凝固，不溶于水	溶液全部转化为白色黏稠液体，吸取部分液体，冷却后不凝固，不溶于水	无明显现象，吸取部分液体，冷却后不凝固，不溶于水	无明显现象，液体冷却后不凝固，不溶于水	无明显现象，液体冷却后不凝固，不溶于水

表 8 碱性条件下不同反应时间实验现象

Table 8 Experimental phenomena of different reaction time under alkaline conditions

10 min	20 min	30 min	40 min	1 h
溶液由无色变为淡红色，吸取部分液体，冷却后凝固成凝胶状，质地很软，加热熔融，融化后可溶于水	溶液由淡红色转变为红色，吸取部分液体，冷却后凝固成凝胶状，质地较软，加热熔融，融化后可溶于水	溶液由红色转变为深红色，吸取部分液体，冷却后凝固成凝胶状，质地较软，加热熔融，融化后部分可溶于水	溶液由深红色变为暗红色，黏度变大，吸取部分液体，冷却后凝固，质地较硬，加热熔融，融化后不溶于水	暗红色黏稠液体，吸取部分液体，冷却后凝固，质地很硬，质脆，加热熔融，融化后不溶于水

试剂: 苯酚 (AR: $\geq 99.0\%$) (成都科隆)、甲醛溶液 (AR: $37\% \sim 40\%$) (成都科隆)、氨水 (AR: $25\% \sim 28\%$) (成都科隆)、盐酸 (AR: $36\% \sim 38\%$) (成都科隆)、氢氧化钠溶液 (12 mol/L)。

方案: 酸性条件下, 苯酚与甲醛溶液用量为 $6 \text{ g} : 3.6 \text{ mL}$, 1 mL 浓盐酸; 碱性条件下, 苯酚与甲醛溶液用量为 $6 \text{ g} : 12 \text{ mL}$, 1.5 mL 浓氨水, 1.5 mL NaOH 溶液。

【提问】那么, 根据这些实验现象以及提供的文献材料, 我们可以得出哪些结论?

【学生回答】酸性条件下制备的热塑性酚醛树脂其本身不能固化, 需要使用固化剂, 因此热塑性树脂不能作为胶合剂使用。而在热固性树脂的制备过程中, 10 min 左右即可产生甲阶酚醛树脂, 其冷却后可自行凝固, 固体质地较软, 可溶于水。而后继续加热, 当分子链逐步向体型转化变成线型体型共存的乙阶酚醛树脂时, 冷却固化后质地变硬, 不溶于水。因此, 想要制备水溶性酚醛树脂需要控制反应时间, 使反应停留在甲阶酚醛树脂的阶段。

【提问】为什么市售酚醛树脂胶的溶剂为乙醇而不是水呢?

【回答】因为使用乙醇作为溶剂溶解酚醛树脂, 将胶合剂涂抹在需要黏结的平面上时, 乙醇易挥发, 利于酚醛树脂胶的快速固化;

【教师】根据文献材料知晓, 在制备获得乙阶酚醛树脂之后, 应当继续加热以制备最终的丙阶酚醛树脂。因为总体过程时间较长, 我在课前提前制备了丙阶酚醛树脂, 接下来我们通过实验探究一下它的性质。

【实验演示丙阶酚醛树脂的“不溶不熔态”】

【提问】根据这个实验, 我们可以得出什么结论?

【学生回答】当热固性酚醛树脂制备到达丙阶酚醛树脂阶段时, 无法通过加热塑形。

【教师】因此, 在工业生产中, 常常将热固性树脂制备到达乙阶酚醛树脂阶段, 而后加热熔融进行塑形, 最后继续加热直至丙阶酚醛树脂阶段。

4.6 酚醛树脂胶的制备与项目汇报总结

【学生制备以乙醇为溶剂的水溶性酚醛树脂胶】(学生制备的产品如图 6 所示)

【各组学生派代表进行产品展示并讲述各组在实验中的心得体会】



Fig 6 Phenolic resin glue prepared by students

图 6 学生制备的酚醛树脂胶

5 项目教学反思

本项目将中学化学教学与工业生产相联系, 使学生自主分析文献提取关键信息、设计实验并探究, 最终制备获得项目产品。在此过程中, 通过引入陌生情境锻炼学生的知识迁移运用能力, 通过实验制备以及产品分析, 培养学生的“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”“科学探究与创新意识”等 3 方面的化学学科核心素养。

在项目实施过程中, 也不可避免地产生了一些问题。(1) 在阅读文献材料提取信息设计实验方案的时候, 部分学生选择照搬文献的方案, 而不考虑作者为什么如此设计, 未能做到从本质出发去看待问题。(2) 由于丙阶酚醛树脂的合成时间过长, 不适合作为项目任务进行制备, 因此采取了提前制备好后课堂实验演示其“不溶不熔态”的方法。(3) 胶合板的制备过程需要使用到热压机等工具, 因此由于条件限制在本次项目开展过程中没有让学生使用自己制备的胶合剂进行胶合板的制造, 从而让学生在链接知识与已有生活经验的程度上不是很完美, 而这也是项目最终收尾工作较为遗憾的地方。

同时, 本项目没有开发出适宜的测评工具测评学生是否通过此项目获得化学学科核心素养的提升。虽然通过在课后与学生进行对话访谈得知, 学生均表示经过此项目, 他们对于高分子材料结构与性质的关系有了很深刻的认识, 对比常规课堂教学此种模式更具有学习兴趣, 课堂参与度更高, 对于知识的理解也更加深刻。因此, 在核心素养层面上的教学测评手段的开发也是本次项目式教学后续研究的重点方向。

参 考 文 献

- [1] 王晶, 郑长龙. 普通高中教科书: 有机化学基础 (化学选择性必修 3). 北京: 人民教育出版社, 2020: 136

- [2] 王健. 低游离酚、醛含量酚醛树脂合成及其用尿素改性的研究. 西安: 长安大学硕士学位论文, 2015: 15—20
- [3] 高辉. 改性酚醛树脂对丙烯酸阻聚作用. 北京: 北京化工大学硕士学位论文, 2021: 26—28
- [4] 陆燕海, 姚红英. 化学教学, 2015 (10): 49—52
- [5] 邢其毅, 裴伟伟. 基础有机化学. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2017: 827.
- [6] 胡健, 杨进, 詹怀宇, 等. 中国造纸, 2009, 28 (4): 23—25
- [7] 张建辉, 常丽娟. 林产工业, 2005 (4): 26—28
- [8] 陈滨. 改性热塑性酚醛树脂的制备及其成纤性能研究. 上海: 东华大学硕士学位论文, 2016: 15—19
- [9] 景晨丽. 热塑性酚醛树脂绿色生产新工艺的研究. 西安: 西北工业大学硕士学位论文, 2007: 11—15
- [10] 杨阶桐, 徐雨, 王斌, 等. 塑料工业, 2023, 51 (1): 12—22
- [11] 彭通, 李一琳, 王振远, 等. 石油化工, 2021, 50 (7): 691—697
- [12] 柳建新, 董沅武, 张亚飞, 等. 化学教育 (中英文), 2020, 41 (12): 71—74

Project-Based Teaching of “Preparation of Phenolic Resin Glue” in High School: Improvement and Exploration of Phenolic Resin Preparation Experiment

ZHANG Jing-Wei*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, China West Normal University, Nanchong 637009, China)

Abstract The improvement of the preparation experiment of phenolic resin in the textbook was taken as the project basis, and the preparation of water-soluble phenolic resin glue was taken as the project theme. Through the five sub-tasks of “analyzing the shortcomings of the experimental device of the textbook and designing a new experimental device” “exploring the influence of the usage amounts of the reactants on the product” “exploring the influence of catalysts selection on the products” “exploring the influence of reaction time on the preparation of water-soluble phenolic resin” “preparation of phenolic resin glue and summary of project report”, students could deeply understand the related contents of organic chemical polymerization reaction and polymer materials and promote the connection between subject knowledge and real life such as industrial production. In the process of project implementation, students excavated and integrated key information through group cooperation, carried out evidence reasoning and experimental inquiry, and cultivated core literacy of chemistry in three aspects: macro identification and micro analysis, evidence reasoning and model cognition, scientific inquiry and innovation consciousness.

Keywords project-based teaching; phenolic resin; experimental inquiry; industrial production