



“十二五”国家重点图书  
合成树脂及应用丛书

# 酚醛树脂 及其应用

■ 黄发荣 万里强 等编著



化学工业出版社



“十二五”国家重点图书  
合成树脂及应用丛书

# 酚醛树脂 及其应用

■ 黄发荣 万里强 等编著



化学工业出版社

·北京·

本书重点介绍了酚醛树脂及其制品的生产、加工技术及其在相关领域中的应用。主要内容可分为三部分。第一部分,在简述酚醛树脂的发展之后,比较详细地介绍了酚醛树脂化学、合成及生产,结合酚醛树脂的结构与性能,侧重阐述酚醛树脂的改性及其应用。第二部分,重点介绍酚醛树脂的后加工技术及各方面的应用,涉及酚醛泡沫塑料、涂料、胶黏剂、油墨及其应用、苯并噁嗪树脂及其材料与应用、酚醛树脂复合材料加工技术、酚醛树脂复合材料的制备与应用,包括酚醛模塑料、酚醛层压材料和酚醛树脂木材复合材料以及特种功能酚醛树脂复合材料的制备与应用。第三部分,在介绍酚醛树脂的生产和使用的安全与防护内容后,对酚醛树脂的发展与展望做了讨论。书后还附上酚醛树脂的原材料、国内外主要酚醛树脂生产厂家及其相关产品、有关酚醛树脂及其材料的测试标准和酚醛树脂有关的出版物,便于读者参考。

本书内容系统全面,提供许多实用数据,包括应用实例、产品特性、参考文献,可供从事酚醛树脂及其制品的生产、加工、制造等生产企业或公司的管理和技术人员参考,也可供科研院所从事与酚醛树脂相关的科研人员和树脂基复合材料教学人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

酚醛树脂及其应用/黄发荣,万里强等编著.  
北京:化学工业出版社,2011.6  
(合成树脂及应用丛书)  
ISBN 978-7-122-11019-0

I. 酚… II. ①黄… ②万… III. 酚醛树脂  
IV. TQ323.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第067180号

---

责任编辑:王苏平  
责任校对:陶燕华

文字编辑:王琪  
装帧设计:尹琳琳

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)  
印刷:北京永鑫印刷有限责任公司  
装订:三河市万龙印装有限公司  
710mm×1000mm 1/16 印张27¼ 字数526千字 2011年10月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899  
网 址:<http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:78.00元  
京化广临字2011—30号

版权所有 违者必究

## 《合成树脂及应用丛书》编委会

高级顾问：李勇武 袁晴棠

编委会主任：杨元一

编委会副主任：洪定一 廖正品 何盛宝 富志侠 胡杰  
王玉庆 潘正安 吴海君 赵起超

编委会委员（按姓氏笔画排序）：

王玉庆	王正元	王荣伟	王绪江	乔金樑
朱建民	刘益军	江建安	杨元一	李杨
李玲	邴涓林	肖淑红	吴忠文	吴海君
何盛宝	张师军	陈平	林雯	胡杰
胡企中	赵陈超	赵起超	洪定一	徐世峰
黄帆	黄锐	黄发荣	富志侠	廖正品
颜悦	潘正安	魏家瑞		

## Preface 序



合成树脂作为塑料、合成纤维、涂料、胶黏剂等行业的基础原料，不仅在建筑业、农业、制造业（汽车、铁路、船舶）、包装业有广泛应用，在国防建设、尖端技术、电子信息等领域也有很大需求，已成为继金属、木材、水泥之后的第四大类材料。2010年我国合成树脂产量达4361万吨，产量以每年两位数的速度增长，消费量也逐年提高，我国已成为仅次于美国的世界第二大合成树脂消费国。

近年来，我国合成树脂在产品质量、生产技术和装备、科研开发等方面均取得了长足的进步，在某些领域已达到或接近世界先进水平，但整体水平与发达国家相比尚存在明显差距。随着生产技术和加工应用技术的发展，合成树脂生产行业和塑料加工行业的研发人员、管理人员、技术工人都迫切希望提高自己的专业技术水平，掌握先进技术的发展现状及趋势，对高质量的合成树脂及应用方面的丛书有迫切需求。

化学工业出版社急行业之所需，组织编写《合成树脂及应用丛书》（共17个分册），开创性地打破合成树脂生产行业和加工应用行业之间的藩篱，架起了一座横跨合成树脂研究开发、生产制备、加工应用等领域的沟通桥梁。使得合成树脂上游（研发、生产、销售）人员了解下游（加工应用）的需求，下游人员了解生产过程对加工应用的影响，从而达到互相沟通，进一步提高合成树脂及加工应用产业的生产和技术水平。

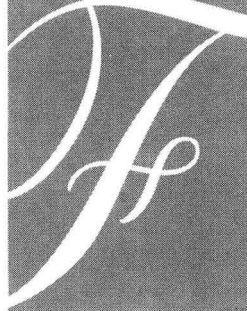
该套丛书反映了我国“十五”、“十一五”期间合成树脂生产及加工应用方面的研发进展，包括“973”、“863”、“自然科学基金”等国家级课题的相关研究成果和各大公司、科研机构攻关项目的相关研究成果，突出了产、研、销、用一体化的理念。丛书涵盖了树脂产品的发展趋势及其合成新工艺、树脂牌号、加工性能、测试表征等技术，内容全面、实用。丛书的出版为提高从业人员的业务水准和提升行业竞争力做出贡献。

该套丛书的策划得到了国内生产树脂的三大集团公司（中国石化、中国石油、中国化工集团），以及管理树脂加工应用的中国塑料加工工业协会的支持。聘请国内 20 多家科研院所、高等院校和生产企业的骨干技术专家、教授组成了强大的编写队伍。各分册的稿件都经丛书编委会和编著者认真的讨论，反复修改和审查，有力地保证了该套图书内容的实用性、先进性，相信丛书的出版一定会赢得行业读者的喜爱，并对行业的结构调整、产业升级与持续发展起到重要的指导作用。

袁晴棠

2011 年 8 月

## Foreword 前言



酚醛树脂作为三大合成热固性树脂之一，经历了100多年的历史，至今已广泛用作模塑料、胶黏剂、涂料、泡沫塑料、油墨等，虽然用量不及不饱和聚酯树脂和环氧树脂，但已在国防军工及建筑、交通、化学工业等领域发挥重要的作用，不仅以树脂形式，而且以复合材料形式应用。相比其他树脂，酚醛树脂的显著特征是耐热、耐烧蚀、阻燃、耐辐照、耐摩擦磨损等，且成本低，用作烧蚀材料、木材黏合剂、覆膜砂、摩擦材料目前还没有任何树脂可与其竞争；用作阻燃材料或涂料、耐火材料显示出独特的优势。在酚醛树脂理论方面，先由经验上升到理论，然后理论再指导实践，实践又发展了理论，经过一个多世纪的发展，已达到比较完善的程度，然而在酚醛反应机理、结构与性能等方面仍在研究，如用计算机技术研究酚醛树脂合成反应、固化反应及其树脂结构。酚醛树脂的复合成型工艺也获得发展，从模塑粉和浸渍物的模压成型发展到注射成型、手糊成型、拉挤成型及RTM成型等。新型加聚型酚醛结构树脂如苯并噁嗪树脂等也获得迅速发展，并已走向应用。酚醛合成反应的连续化、共混和共聚等技术的实施使酚醛树脂性能更加稳定、性能范围更加广大，可满足更多的使用要求。目前酚醛树脂及其材料已成为一个很有特色的重要化工行业。

作者在《酚醛树脂及其应用》2003年版本的基础上，收集和参阅了近年来国内外酚醛树脂方面的专著、文献资料，编写了本书。在介绍酚醛树脂的反应基本理论之后，本书适当介绍酚醛树脂结构与性能，重点叙述酚醛树脂的制备及其改性、酚醛树脂的后加工技术及各方面的应用，最后对酚醛树脂的发展与展望做了讨论。本书内容全面，并尽量提供实用数据，包括应用实例、产品特性、参考文献，以供从事酚醛树脂行业的工作人员、科研人员、教学人员参考。

本书第1、2、3章由万里强、黄发荣编写；第4章第1、2、3节由胡福增编写，第4章第4节由吴世明编写；第5章由顾宜、王智编写；第6章由邓诗峰、黄发荣、陆关兴编写；第7章

第1节由朱永茂、刘勇、殷荣忠编写，第7章第2节由邓诗峰、黄发荣、姚希增编写，第7章第3节由万里强、黄发荣、倪礼忠编写；第8章第1、4、5节由陈麒编写，第8章第2节由万里强、黄发荣、顾澄中编写，第8章第3节由黄发荣编写；第9章由邓诗峰、王灿锋、姜云、黄发荣编写；附录由王灿锋、黄发荣编写，全书由黄发荣初审并定稿，最终请中国科学院北京化学研究所赵彤审阅。由于作者时间仓促，书中不当之处在所难免，恳请广大读者不吝指正。

作者在编写过程中，得到特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室、耐高温材料研究室的老师、同事的支持与帮助，王嵘在书稿修订等方面做了工作，在此一并致以谢意！

**编著者**

**2011年6月**





## 第 1 章 绪言 1

1.1 酚醛树脂的发展 .....	1
1.2 酚醛树脂的性能 .....	4
1.2.1 酚醛树脂的基本性能 .....	4
1.2.2 酚醛树脂的热性能及烧蚀性能 .....	7
1.2.3 酚醛树脂的阻燃性能和发烟性能 .....	8
1.2.4 酚醛树脂的耐辐射性 .....	10
1.3 酚醛树脂的应用 .....	11
1.3.1 酚醛树脂的种类 .....	11
1.3.2 酚醛树脂的主要应用 .....	11
参考文献 .....	13

## 第 2 章 酚醛树脂的化学、合成及生产 14

2.1 引言 .....	14
2.2 酚醛树脂的合成化学 .....	14
2.2.1 酚与醛的化学反应性 .....	14
2.2.2 热固性酚醛树脂的合成反应 .....	16
2.2.3 热塑性酚醛树脂的合成反应 .....	20
2.2.4 高邻位酚醛树脂的合成反应 .....	23
2.2.5 影响酚醛反应的因素 .....	25
2.3 酚醛树脂的反应 .....	29
2.3.1 酚醛树脂的固化反应 .....	29
2.3.2 酚醛树脂的其他化学反应 .....	36
2.4 酚醛树脂的合成与生产 .....	39
2.4.1 酚醛树脂的合成 .....	39
2.4.2 酚醛树脂的生产 .....	41
2.5 酚醛树脂的质量控制 .....	56
2.5.1 酚醛树脂常用的原材料及其质量控制 .....	56
2.5.2 酚醛树脂的质量检验方法 .....	56
参考文献 .....	62

## 第3章 酚醛树脂的结构、性能及改性与应用 64

3.1 引言	64
3.2 酚醛树脂的结构与性能表征	65
3.2.1 红外光谱	65
3.2.2 核磁共振	66
3.2.3 色谱分析法	68
3.2.4 热分析	73
3.2.5 黏度测定	74
3.2.6 电子能谱	74
3.2.7 其他表征方法	75
3.3 酚醛树脂的改性及产品、应用	75
3.3.1 醚化酚醛树脂	76
3.3.2 酯化酚醛树脂	80
3.3.3 金属改性酚醛树脂	83
3.3.4 有机硅改性酚醛树脂	83
3.3.5 磷改性酚醛树脂	85
3.3.6 氮改性酚醛树脂	86
3.3.7 硫改性酚醛树脂	92
3.3.8 呋喃改性酚醛树脂	93
3.3.9 二甲苯改性酚醛树脂	94
3.3.10 二苯醚改性酚醛树脂	98
3.3.11 聚乙烯醇缩醛改性酚醛树脂	99
3.3.12 环氧改性酚醛树脂	102
3.3.13 天然产物改性酚醛树脂	105
3.3.14 双马来酰亚胺改性酚醛树脂	110
3.3.15 丙烯酸改性酚醛树脂	112
3.3.16 橡胶改性酚醛树脂	112
3.3.17 其他改性酚醛树脂	115
参考文献	116

## 第4章 酚醛泡沫塑料、涂料、胶黏剂、油墨及其应用 118

4.1 酚醛泡沫塑料	118
4.1.1 泡沫塑料概述	118
4.1.2 酚醛泡沫塑料概述	123
4.1.3 酚醛泡沫塑料的制备	125
4.1.4 酚醛泡沫塑料的应用	131
4.2 酚醛涂料	133

4.2.1	概述 .....	133
4.2.2	醇溶性酚醛树脂漆 .....	134
4.2.3	松香改性酚醛树脂漆 .....	136
4.2.4	丁醇醚化酚醛树脂 .....	139
4.2.5	油溶性纯酚醛树脂 .....	140
4.2.6	油基酚醛涂料 .....	141
4.2.7	酚醛涂料的应用 .....	144
4.3	酚醛胶黏剂 .....	145
4.3.1	胶黏剂概述 .....	145
4.3.2	酚醛胶黏剂 .....	147
4.3.3	未改性酚醛树脂胶黏剂 .....	148
4.3.4	改性酚醛树脂胶黏剂 .....	150
4.3.5	酚醛胶黏剂的应用 .....	161
4.4	酚醛油墨 .....	164
4.4.1	概述 .....	164
4.4.2	印刷油墨对其连接料的性能要求 .....	164
4.4.3	酚醛树脂在各类油墨中的应用 .....	167
4.4.4	酚醛树脂在油墨工业中的发展前景 .....	177
	参考文献 .....	178

## 第5章 苯并噁嗪树脂及其材料与应用 179

5.1	引言 .....	179
5.1.1	苯并噁嗪树脂的发展历史 .....	179
5.1.2	苯并噁嗪树脂的种类、特点及其发展 .....	180
5.2	苯并噁嗪树脂及其材料的制备、性能 .....	182
5.2.1	苯并噁嗪树脂的合成与表征 .....	182
5.2.2	苯并噁嗪树脂的固化反应 .....	186
5.2.3	聚苯并噁嗪的结构、性能与表征 .....	190
5.2.4	苯并噁嗪树脂的改性原理及基本方法 .....	198
5.3	苯并噁嗪树脂的应用 .....	210
5.3.1	苯并噁嗪的应用 .....	210
5.3.2	苯并噁嗪树脂的工业化产品及主要性能指标 .....	215
5.4	苯并噁嗪树脂及其材料的展望 .....	216
	参考文献 .....	217

## 第6章 酚醛树脂复合材料加工技术 222

6.1	引言 .....	222
6.2	酚醛树脂的缠绕成型 .....	222
6.2.1	概述 .....	222

6.2.2	缠绕复合材料成型的芯模和内衬 .....	223
6.2.3	缠绕复合材料的设计 .....	224
6.2.4	纤维缠绕复合材料成型工艺 .....	231
6.2.5	影响缠绕复合材料性能的主要因素 .....	234
6.2.6	纤维缠绕复合材料制品的应用 .....	235
6.3	酚醛树脂的拉挤成型工艺 .....	236
6.3.1	引言 .....	236
6.3.2	酚醛树脂的拉挤成型工艺 .....	236
6.3.3	酚醛树脂拉挤成型工艺的主要影响因素 .....	237
6.3.4	酚醛树脂拉挤成型工艺的挑战 .....	238
6.3.5	酚醛树脂拉挤复合材料的性能 .....	239
6.3.6	酚醛树脂拉挤工艺的研究和发展 .....	240
6.4	树脂传递模塑 RTM 成型工艺 .....	240
6.4.1	引言 .....	240
6.4.2	RTM 成型原理 .....	241
6.4.3	RTM 成型技术应用及制品性能 .....	241
6.5	酚醛树脂预浸料成型 .....	243
6.5.1	酚醛树脂预浸料(坯)的制备及原料 .....	243
6.5.2	酚醛树脂预浸料(坯)的加工工艺和固化条件 .....	244
6.5.3	酚醛树脂预浸料成型的应用 .....	245
6.5.4	酚醛树脂预浸料(坯)成型的未来发展 .....	246
6.6	酚醛树脂 SMC/BMC 模压成型工艺 .....	246
6.7	其他酚醛树脂复合材料成型技术 .....	248
	参考文献 .....	249

## **第 7 章 酚醛树脂复合材料的制备与应用**————— **250**

7.1	酚醛模塑料 .....	250
7.1.1	概述 .....	250
7.1.2	酚醛模塑料的制造 .....	252
7.1.3	酚醛模塑料的性能 .....	262
7.1.4	酚醛模塑料的品种与发展 .....	274
7.1.5	酚醛模塑料的注射成型加工工艺 .....	281
7.1.6	酚醛模塑料的质量检验及标准 .....	285
7.1.7	酚醛模塑料的应用 .....	290
7.2	酚醛层压材料 .....	295
7.2.1	酚醛层压板的制备及性能 .....	295
7.2.2	酚醛层压管、棒的制造及性能 .....	303
7.2.3	酚醛层压材料的应用 .....	304
7.3	酚醛树脂木材复合材料 .....	305

7.3.1 概述 .....	305
7.3.2 酚醛树脂多层复合板 .....	306
7.3.3 酚醛树脂刨花板 .....	312
参考文献 .....	314

## 第8章 特种功能酚醛树脂复合材料的制备与应用——315

8.1 酚醛树脂摩擦材料 .....	315
8.1.1 摩擦材料的主要性能和成分 .....	315
8.1.2 摩擦材料的主要制造工艺 .....	318
8.1.3 摩擦材料中使用的酚醛树脂 .....	324
8.1.4 酚醛树脂摩擦材料的发展 .....	325
8.2 酚醛树脂覆膜砂 .....	327
8.2.1 概述 .....	327
8.2.2 覆膜砂用酚醛树脂 .....	327
8.2.3 覆膜砂用酚醛树脂的发展 .....	333
8.3 酚醛树脂耐火材料 .....	334
8.3.1 引言 .....	334
8.3.2 耐火材料的主要成分及其作用 .....	334
8.3.3 耐火材料的制备过程 .....	337
8.3.4 耐火材料的性能及其影响因素 .....	341
8.3.5 酚醛树脂黏合剂 .....	345
8.3.6 酚醛树脂在耐火材料中的应用 .....	348
8.3.7 酚醛树脂耐火材料的发展 .....	352
8.4 酚醛树脂烧蚀材料 .....	352
8.4.1 材料的耐烧蚀性 .....	352
8.4.2 酚醛树脂的耐烧蚀性 .....	353
8.4.3 耐烧蚀改性酚醛材料的合成和应用 .....	356
8.5 酚醛树脂碳/碳复合材料 .....	358
8.5.1 碳/碳复合材料简介 .....	358
8.5.2 碳/碳复合材料的制备工艺 .....	359
8.5.3 碳/碳复合材料的性能 .....	362
8.5.4 碳/碳复合材料的应用 .....	363
参考文献 .....	366

## 第9章 酚醛树脂材料的发展与展望——367

9.1 概述 .....	367
9.2 新型加聚型酚醛树脂 .....	368
9.2.1 烯丙基酚醛树脂 .....	368
9.2.2 炔基酚醛树脂 .....	369

9.2.3 氰酸酯基酚醛树脂 .....	372
9.3 酚醛树脂纳米复合材料 .....	374
9.3.1 碳纳米管/酚醛树脂复合材料 .....	375
9.3.2 纳米碳纤维/酚醛树脂复合材料 .....	375
9.3.3 蒙脱土/酚醛树脂复合材料 .....	376
9.3.4 笼形倍半硅氧烷 (POSS) /酚醛树脂复合材料 .....	376
9.3.5 纳米二氧化硅/酚醛树脂复合材料 .....	377
9.4 酚醛碳材料 .....	377
9.4.1 碳/碳 (C/C) 复合材料 .....	377
9.4.2 酚醛碳泡沫 .....	378
9.4.3 酚醛基活性碳纤维 .....	379
9.4.4 酚醛玻璃碳 .....	381
9.5 环境友好型酚醛树脂 .....	383
9.5.1 水溶性酚醛树脂 .....	383
9.5.2 生物质资源改性酚醛树脂 .....	384
9.6 酚醛树脂及其材料的绿色化 .....	386
9.6.1 酚醛树脂的物理循环利用 .....	386
9.6.2 酚醛树脂的化学循环利用 .....	387
9.6.3 清洁生产工艺 .....	388
参考文献 .....	388

## 附录

391

附录一 酚醛树脂材料的主要原材料 .....	391
附录二 国内外主要酚醛树脂生产厂家及其相关产品 .....	396
附录三 酚醛树脂及其材料测试标准和酚醛模塑料试验与性能 .....	398
附录四 酚醛树脂有关的出版物 .....	413

# 第 1 章 绪言

## 1.1 酚醛树脂的发展

一般由酚类化合物与醛类化合物缩聚而成的树脂称为酚醛树脂。所用酚类化合物主要是苯酚，还可用甲酚、混甲酚、壬基酚、辛基酚、二甲酚、腰果酚、芳烷基酚、双酚 A 或几种酚的混合物等；所用醛类化合物主要是甲醛，还可用多聚甲醛、糠醛、乙醛或几种醛的混合物，其中由苯酚与甲醛缩聚而成的酚醛树脂是最典型和最重要的一种酚醛树脂，本书以其为代表展开论述。

酚醛树脂作为三大热固性树脂之一，应用面广、量大，发展历史悠久。早在 1872 年西德化学家拜耳 (A. Baeyer) 首先发现酚与醛在酸存在下可以缩合得到结晶的产物 (作中间体或药物合成原料) 及无定形的、棕红色的、不可处理的树脂状产物，但当时对这种树脂状产物未曾展开研究。随后，化学家克莱堡 (Kleeberg, 1891 年) 和史密斯 (Smith, 1899 年) 再次对苯酚与甲醛的缩合反应进行了研究。克莱堡在学术刊物上详细发表了在浓盐酸存在下酚醛的反应，发现反应生成物不结晶，不易精制，但易成为不溶不熔物，于是他研究在五倍子酸存在下甲醛与多元酚的反应，发现生成结晶性化合物。史密斯从克莱堡的反应中得到启示，认为苯酚与甲醛缩合反应可得到某种可成型的化合物，并使原来过分激烈的反应趋于平稳，即把酚与醛的缩合反应在甲醇等溶剂中进行，同时以稀盐酸代替浓盐酸作为反应催化剂，以乙醛或多聚甲醛代替甲醛，控制反应在  $100^{\circ}\text{C}$  以下进行，然后在 12~30h 内蒸出反应物中的溶剂，得到片状或块状硬化物，再通过切削加工成各种形状的制品，但树脂收缩易变形，还无法达到实用。

进入 20 世纪后，各国化学家对苯酚与甲醛缩合反应越来越感兴趣，1902 年布卢默 (Blumer) 用酒石酸 (135 份) 作催化剂，用 40% 的甲醛溶液 (150 份) 与苯酚 (195 份) 进行反应，把得到的油状物倒入温水中，同时加入少量的氨水，并加热除去过量的苯酚和甲醛，最终得到树脂状物质，后来成为第一个商业化酚醛树脂 Laccain。1903 年卢格特 (Lugt) 用 40% 的甲醛溶液与同分量的苯酚混合，以盐酸、硫酸或草酸作催化剂制得树脂。当

时研究的重点只是用酚醛树脂作为虫胶的代用品用于涂料，称为“清漆树脂”，但没有形成工业化规模。至此，酚醛树脂作为材料还未有突破性进展，这是因为酚醛树脂易碎，且在硬化过程中放出水分等易使制件具有多孔性，并存在龟裂等问题。

直到1905~1907年，比利时出生的美国科学家巴克兰（Baekeland，酚醛树脂创始人）对酚醛树脂进行了系统而广泛的研究之后，发现低温成型可以避免形成气泡，但生产周期太长，固化树脂也太脆，多数场合不能使用，但通过加木粉或其他填料可以克服脆性，在密闭模具中加压可减少气体和蒸汽的放出，较高温度模压有助于缩短生产周期，从而于1907年申请了关于酚醛树脂“加压、加热”固化的专利，并于1910年10月10日成立巴克兰（Bakelite）公司。随后，他们先后申请了400多个专利，预见到目前除酚醛树脂作烧蚀材料以外的主要应用，解决了酚醛树脂应用的关键问题。Baekeland成功地发展了施加高压使酚醛树脂发生固化的技术，他还明确指出酚醛树脂是否具有热塑性取决于苯酚与甲醛的用量比和所用催化剂类型，在碱性催化剂存在下，即使苯酚过量一些，生成物也是热固性树脂，受热后能够转变为不溶不熔树脂。之后Bakelite酚醛树脂一直控制着塑料市场，直到1926年、1928年醇酸树脂和氨基树脂的出现。

通用巴克兰公司最初生产并进入市场的产品就是甲阶酚醛树脂系列的纸质层压板，以木粉、云母、石棉作填料的模塑料主要用于制作电气绝缘制品。1911年艾尔斯沃思（Aylesworth）发现应用六亚甲基四胺（乌洛托品）可使当时认为仅具有永久可溶可熔的乙阶酚醛树脂转变为不溶不熔的产物。因为乙阶酚醛树脂性脆，所以可以粉碎，易于加工，且长时间贮存也不会变质，加六亚甲基四胺后制成的制品具有优良的电绝缘性能，从而使乙阶酚醛树脂作为绝缘材料也广泛用于电气工业部门。依靠Baekeland专利，德国、英国、法国和日本等国家都先后实现了酚醛树脂的工业化生产。

20世纪40年代后，酚醛树脂的合成方法进一步成熟并多元化，出现了许多改性酚醛树脂，使综合性能不断提高，其应用也发展到宇航工业。美国和前苏联20世纪50年代就开始将酚醛复合材料用于空间飞行器、火箭、导弹和超声速飞机的部件，也用作耐瞬时高温和烧蚀材料。20世纪60~70年代出现多种热固性和热塑性树脂，如乙烯基树脂、环氧树脂、聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚碳酸酯、ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）等，它们具有优良的性能，其使用几乎占据整个塑料领域，使酚醛树脂的应用和发展受到限制。

在随后的多年工作中，许多科学家从事酚醛树脂的研究，有许多综述和专著出版，如Hultsch、Martin、Megson、Robitschek、Knop等对酚醛树脂化学、改性、加工工艺和应用等方面均有研究。

20世纪80年代初，发达国家经济繁荣、交通发达、建设昌盛，但火灾事故频繁发生，80%~85%的人员致死和致伤是由着火时产生的浓烟和毒气



所致，因此各国政府在建筑、运输等领域对材料提出严格的阻燃、低火焰或发烟、低毒等要求，酚醛树脂正是此类材料因而受到重视。

进入 21 世纪以来，酚醛树脂的发展处于稳定的发展时期。从美国 SCI Finder 数据库统计，酚醛树脂的研究论文和专利数每年基本稳定，如 2000~2004 年总共发表论文 5635 篇，申请专利 4133 项；2005~2009 年总共发表论文 5777 篇，申请专利 4033 项，而酚醛树脂的产量有所增长。表 1-1 列出了 1993 年、2003 年、2006 年世界酚醛树脂的生产情况。与 1955 年对比，世界酚醛树脂的总产量增长了 16.2 倍，而美国增长了 21.0 倍，快于其他国家的增长速度，但美国在 2003 年之后酚醛树脂的产量就稳定在 200 万吨左右不再增长，相对而言近些年来大幅度增长主要在亚洲，尤其中国、日本、韩国三国产量提高明显。世界上从事酚醛树脂行业的厂家不少，但主要集中在 20 多家公司，表 1-2 列出了世界上主要酚醛树脂生产厂家及其生产的主要产品情况。

■表 1-1 近年来世界酚醛树脂的生产情况<sup>①</sup>

单位：万吨

国家或地区	1993 年	2003 年	2006 年
美国	71.0	201.5	205.1
西欧	49.9	33.4	37.06
日本	13.4	26.1	34.1
中国	6.4	31.6	45.0
其他	84.4	31.4	80.24
合计	225.1	324	401.5

① 根据苯酚用量推算：产量=苯酚×1.2。

我国生产酚醛树脂具有 50 多年的历史。新中国成立前，我国只有在上海和天津有小型工厂以落后的工艺生产酚醛树脂，并且当时酚醛树脂在国内的应用领域仅限于模塑粉（电木粉），用于压制电气开关、闸盒、插座等小件电绝缘制品等；新中国成立后，在政府的大力扶持下，各酚醛树脂生产企业广泛进行技术革新，至 20 世纪 50 年代中期，国内技术比较成熟，有一定能力的酚醛树脂及其塑料的生产企业有上海塑料厂、上海天山塑料厂、天津卫津化工厂、重庆塑料厂等。当时引进前苏联技术和装备建成的哈尔滨绝缘材料厂和西安绝缘材料厂是国内技术和装备最先进、生产规模最大的酚醛树脂及其制品厂，对推动我国酚醛树脂及其塑料工业技术的发展和起到了很大的作用。

1978 年以前，我国酚醛树脂的产量增长速度很慢，技术水平远远落后于先进国家。1978 年后，酚醛树脂及其塑料获得飞跃发展，2003 年酚醛树脂产量迅猛增加至 20 万吨，2008 年又增至 58 万吨左右。目前约有 100 多家酚醛树脂生产企业，生产能力为 65 万吨/年。我国酚醛树脂行业虽然获得了较快发展，但是我国酚醛树脂企业技术水平有限，每年还需进口较大数量的高性能酚醛树脂。表 1-3 列出了我国酚醛树脂的应用情况。