



高性能酚醛树脂 及其应用技术

唐路林 李乃宁 吴培熙 编著

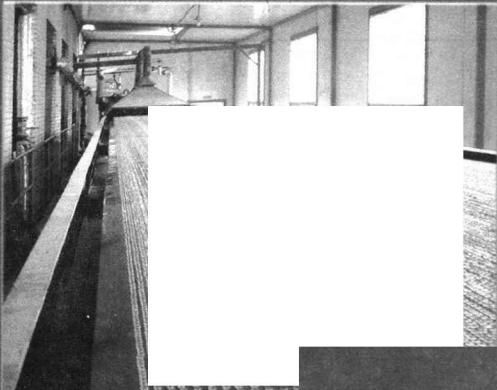


化学工业出版社

TQ323.1
0064

高性能酚醛树脂 及其应用技术

唐路林 李乃宁 吴培熙 编著



化学工业出版社

·北京·

酚醛树脂是人类最早合成的一类高分子，因其具有原料易得，生产工艺简单，综合性能优良，应用范围广等特点，至今仍是最主要的合成树脂之一。本书在简述酚醛树脂的化学反应机理和通用酚醛树脂生产技术的基础上，重点论述了近年来高性能酚醛树脂的发展、生产原理和工艺以及高性能酚醛树脂的最重要、最新应用技术：即在复合材料、造型材料、摩擦材料、磨具磨削材料、耐火材料、炭化功能性材料、隔热隔音泡沫材料及电子封装材料等领域应用的原理和应用新技术。

本书内容丰富、新颖，实用性强，特别适用于涉及酚醛树脂生产及加工应用的各领域的工程技术人员、产品开发人员阅读，对相关专业的大、中专师生和新材料研究、开发工作者也很有参考价值。

图书在版编目（CIP）数据

高性能酚醛树脂及其应用技术/唐路林，李乃宁，吴培熙编著。—北京：化学工业出版社，2007.10

ISBN 978-7-122-01238-8

I. 高… II. ①唐… ②李… ③吴… III. 酚醛树脂
IV. TQ323.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2007）第 152147 号

责任编辑：王苏平

装帧设计：郑小红

责任校对：凌亚男

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：大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市万龙印装有限公司

850mm×1168mm 1/32 印张 16 1/4 字数 466 千字

2008 年 1 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：38.00 元

版权所有 违者必究

前　　言

酚醛树脂是世界最早人工合成和工业化生产的一类合成树脂，其原料易得，生产工艺简单，综合性能优良，应用非常广泛，所以各国竞相发展，目前全世界酚醛树脂总产量约为380万吨。我国虽早在20世纪40年代就已有小规模酚醛树脂厂，解放后又首先着力发展，但由于生产技术落后，且长期未有显著改进，以致直到20世纪80年代末，酚醛树脂生产及应用并未取得长足的进步。

20世纪90年代初，我们发现世界几个工业先进国的酚醛树脂生产技术早已实现装置大型化，生产操作自动化、程序化，产品呈现高性能化、功能化，应用更是进入诸多工程领域，而酚醛树脂已跳出了通用树脂的概念范畴。于是，笔者所在的济南圣泉集团股份有限公司经深入调研做出决策，与有着多年酚醛树脂生产历史，掌握世界先进生产技术的英国海沃斯矿物化学有限公司共同投巨资组建了中英合资济南圣泉海沃斯化工有限公司，并于1997年顺利投产，使我们的酚醛树脂生产技术水平一跃进入了世界先进行列。

近年来，我们在消化吸收世界各国先进生产技术的基础上，又加强有关酚醛树脂生产技术的自主创新，现已申报国家专利几十项，在改性酚醛树脂研发、酚醛树脂质量在线控制、酚醛树脂应用领域的扩展、含酚污水处理及资源循环利用等领域有了许多重大成果。先进的技术，严格的质量管理，锐意的技术创新保证了我们所生产的酚醛树脂质量的稳定和提升，从而使我们公司酚醛树脂产销量连年跃增，至2006年已达年产8万吨，稳居国内首位和亚洲第二。2007年7月山东圣泉化工有限公司成立，标志着独立技术产权的自主中国企业正式运营。

我们深感酚醛树脂高性能化是其生产技术发展的关键，主要的创新应围绕着酚醛树脂高性能化来进行。酚醛树脂只有高性能化，才会产生新的生命力，才会拓宽新的应用空间，才会创造更高的性价比和更好的技术服务。

为促进我国酚醛树脂整体生产及应用水平的提高和发展，我们广收国内外相关资料并结合我们的实际经验编著论述高性能酚醛树脂生产及应用技术的专著。我们自知水平有限，书中难免出现不足之处，敬请读者不吝斧正，在此预致谢意。

本书共分 12 章，前 3 章分别简介酚醛树脂的发展史、特性、应用的概况，酚醛树脂化学反应机理，通用酚醛树脂的生产技术；第四章重点论述高性能酚醛树脂的合成原理及生产技术；第五章至第十二章分别介绍高性能酚醛树脂的一些最重要的应用技术，它们分别是在增强复合材料、造型材料、摩擦材料、磨具磨削材料、耐火材料、炭化功能性材料、隔热隔音泡沫材料、电子封装材料等领域的应用。

本书初稿由唐路林、李乃宁完成，大林标准砂厂总工刘鸿勋以及邓刚、薛斌等同事对本书编写提供了许多帮助，全书由吴培熙全面修改、补充、整理后完成，最后经唐路林审读后定稿。

在本书编著过程中，王耀、孙传东、张兴林、张吉瑞、刘志远、马文、赵宪尧分别提供了若干技术、经济方面有价值的资料；徐玉莲协助完成了书稿的电子版录入，在此一并表示真诚的谢意。

我们还要特别感谢的是：兴亚汽车刹车制动器有限公司总工赵金宝、乐陵金麒集团总经理王广兴、宁波树脂砂轮厂荆祖惠，他们对此书的撰写提供了宝贵的支持。

编者：唐路林（山东圣泉化工有限公司总经理）

李乃宁（山东圣泉化工有限公司总工程师）

吴培熙（山东圣泉化工有限公司技术顾问）

2007 年 7 月于济南

目 录

第一章 概论	1
第一节 酚醛树脂的特点	1
第二节 酚醛树脂及其塑料的发展史	4
一、世界酚醛树脂及其塑料的发展史	4
二、我国酚醛树脂及其塑料的发展史	7
第三节 酚醛树脂的应用领域	9
第四节 酚醛树脂生产现状及发展动态	16
一、国外企业	16
二、国内企业	19
参考文献	20
第二章 酚醛树脂的化学反应原理	21
第一节 合成酚醛树脂的原料	21
第二节 酚醛树脂的合成反应	24
一、合成反应	24
二、影响因素	25
三、热塑性酚醛树脂合成中的结构及控制	28
四、热固性酚醛树脂合成中的结构及控制	33
第三节 酚醛树脂的固化反应	40
一、固化的意义	40
二、热塑性酚醛树脂的固化	41
三、热固性酚醛树脂的固化	45
四、固化剂及固化促进剂	50
参考文献	57
第三章 通用酚醛树脂的生产	58
第一节 热塑性酚醛树脂的间歇法生产	59
一、生产工艺流程	59
二、生产操作工艺	60
三、影响缩聚反应及产品性能的主要因素	62

第二节 热固性酚醛树脂的间歇法生产	67
一、热固性酚醛树脂的生产特点	67
二、影响缩聚反应及产品性能的主要因素	69
第三节 酚醛树脂的连续法生产	71
一、管道式连续法	71
二、塔式连续法	74
第四节 酚醛树脂的悬浮法生产	75
第五节 酚醛树脂质量的检验方法	77
一、滴落温度的测定	77
二、环球软化点的测定	78
三、聚合速度的测定	80
四、流动度的测定	81
五、黏度的测定	81
六、水分的快速测定	84
七、水分的简易测定	84
八、游离酚含量的测定	85
参考文献	87
第四章 高性能酚醛树脂的生产	88
第一节 先进的生产技术	88
一、分子量及分子量分布的可控化	88
二、生产设备大型化	90
三、生产操作自动化	92
四、树脂质量检测及时化、科学化	93
五、树脂质量超纯化	94
六、树脂粒化及超细化	95
第二节 化学改性酚醛树脂	97
一、烷基酚改性酚醛树脂	98
二、聚乙稀醇缩醛改性酚醛树脂	101
三、环氧树脂改性酚醛树脂	103
四、三聚氰胺等胺类改性酚醛树脂	104
五、有机硅改性酚醛树脂	105
六、硼改性酚醛树脂	106

七、钼、磷改性酚醛树脂	108
八、二甲苯甲醛树脂改性酚醛树脂	110
九、桐油改性酚醛树脂	113
十、亚麻油改性酚醛树脂	114
十一、腰果壳油改性酚醛树脂	114
十二、碘化酚醛树脂	116
十三、马来酰亚胺系聚合物改性酚醛树脂	117
十四、酚三嗪树脂	122
十五、松香改性酚醛树脂	123
十六、炔基官能酚醛树脂	125
第三节 酚醛树脂的共混改性	126
一、聚合物共混改性基本概念	126
二、共混改性酚醛树脂及其特点	133
参考文献	152
第五章 高性能酚醛树脂在复合材料领域中的应用	154
第一节 概论	154
一、树脂基复合材料基本概念	154
二、树脂基复合材料的形态	156
三、酚醛树脂基复合材料概述	159
第二节 木粉等粉粒体增强酚醛树脂基复合材料	160
一、组成与配方	161
二、生产工艺	167
三、类别、牌号、用途及技术指标	173
四、成型加工工艺	177
第三节 短纤维增强酚醛树脂基复合材料	182
一、组成与配方	182
二、生产工艺	185
三、类别、牌号、用途及技术性能	191
四、成型加工工艺	193
第四节 纸、布、织物及长纤维增强酚醛树脂基复合材料	194
一、原材料	195
二、浸胶材料生产	201

三、酚醛层压板的生产、性能指标	208
四、酚醛层压管的生产、性能指标	214
五、酚醛层压棒的生产、性能指标	219
六、酚醛层压特种制品的生产、性能指标	221
第五节 碎屑料增强酚醛树脂基复合材料	226
一、碎布、碎纸增强类	226
二、碎木增强类	227
三、刨花增强类	228
四、植物纤维增强类	229
第六节 酚醛层压覆铜板	231
一、概述	231
二、酚醛覆铜板的构成	235
三、覆铜板的生产工艺	238
四、覆铜板的性能	240
第七节 酚醛粘接类层合材料	242
一、胶木板	243
二、竹胶板	245
参考文献	258
第六章 高性能酚醛树脂在覆膜砂领域的应用	259
第一节 概述	259
第二节 覆膜砂所用原辅材料	264
一、骨料	264
二、热塑性酚醛树脂	275
三、固化剂	276
四、润滑剂	277
五、附加剂	278
第三节 覆膜砂生产工艺、生产设备和典型产品	280
一、覆膜砂生产工艺	280
二、树脂的选择	282
三、生产设备	283
四、几种典型覆膜砂	284
五、覆膜砂产品的分类	289

第四节 覆膜砂的应用技术	290
一、用户如何选择覆膜砂和制定技术标准	290
二、覆膜砂使用过程中常见的问题及解决的方法	291
第五节 覆膜砂的性能指标及其检测方法	297
一、必测性能指标及检测方法	298
二、其他性能指标及检测方法	301
三、特殊性能指标及检测方法（参考方法）	303
第六节 覆膜砂旧砂再生与利用	305
一、热法再生工艺	306
二、热法再生设备	307
三、再生砂的铸造工艺性能	309
四、再生砂的经济效益分析	311
参考文献	312
第七章 高性能酚醛树脂在摩擦材料领域的应用	313
第一节 概论	313
一、摩擦材料及其类别	313
二、树脂基摩擦材料的组成	314
第二节 树脂基摩擦材料的摩擦学特性	318
一、摩擦学基本概念	318
二、树脂基摩擦材料的摩擦与磨损	323
第三节 树脂基摩擦材料应具有的特性及其影响因素	332
一、符合要求的摩擦因数	332
二、符合要求的较低的磨损率	334
三、摩擦因数及磨损率的抗热衰退性	335
四、摩擦因数的正常恢复性	336
五、适当的硬度	338
六、足够的机械强度	343
七、无摩擦噪声	343
八、有限的热膨胀性	345
九、防湿性及防腐蚀性	348
十、对偶材料的低磨蚀性	349
第四节 制动器衬片及离合器面片的生产	350

一、汽车等车辆用鼓式衬片生产工艺流程	350
二、汽车等车辆用盘式衬片生产工艺流程	351
三、离合器面片生产工艺流程	353
四、铁路车辆合成闸瓦的生产	356
第五节 树脂基摩擦材料组成中黏结剂的选用原则	359
一、粘接强度	360
二、柔韧性	361
三、耐热性	361
四、树脂热分解物的特征	362
五、树脂主要技术参数	363
参考文献	365
第八章 高性能酚醛树脂在研磨材料及磨具领域的应用	366
第一节 概论	366
一、研磨材料与磨具	366
二、影响磨具性能的主要因素	367
第二节 涂附磨具及其生产过程	368
一、涂附磨具简介	368
二、涂附磨具的生产	371
第三节 固结磨具及其生产过程	372
一、固结磨具简介	372
二、固结磨具的生产	373
第四节 磨具专用酚醛树脂	378
一、涂附磨具专用酚醛树脂	379
二、固结磨具专用酚醛树脂	380
参考文献	382
第九章 高性能酚醛树脂在耐火材料领域的应用	383
第一节 概论	383
一、基本概念	383
二、耐火材料及制品生产过程	385
第二节 耐火材料的组成	387
一、耐火材料的化学组成	387
二、耐火材料的矿物组成	388

三、耐火材料中的添加成分	388
第三节 耐火材料及制品应具有的性能	390
一、耐火制品的高温使用性能	390
二、耐火制品的其他重要性能	395
第四节 酚醛树脂作为耐火材料结合剂的特点	396
一、良好的胶黏性和工艺性	397
二、炭化的产碳率高	397
三、更利于环境保护	398
四、突出的高温结合强度	399
第五节 以高性能酚醛树脂作为结合剂生产定型耐火制品	400
一、应用概况	400
二、生产工艺	400
三、高性能酚醛树脂的选用	404
四、几种重要的定型耐火制品	408
第六节 以高性能酚醛树脂作为结合剂生产不定形 耐火材料	412
- 一、应用概况	412
二、生产工艺	413
三、高性能酚醛树脂的选用	414
第七节 高性能酚醛树脂用作浸渍液生产浸渍型耐火制品	415
参考文献	417
第十章 高性能酚醛树脂在炭化功能性材料领域的应用	418
第一节 概述	418
第二节 酚醛树脂的热解及炭化	420
一、酚醛树脂的热解产物	420
二、影响酚醛树脂残碳率的因素	422
第三节 几类重要的酚醛碳材料	425
一、碳/碳复合材料	425
二、石墨/酚醛碳复合材料	430
三、活性碳纤维	431
四、酚醛碳泡沫材料	441
五、碳（质）气体分离膜	442

六、新电源材料	444
七、玻璃碳	447
八、木陶瓷	450
参考文献	453
第十一章 高性能酚醛树脂泡沫塑料	455
第一节 概述	455
一、国际发展历程	455
二、国内发展现状	456
三、酚醛泡沫塑料生产特点简介	457
第二节 酚醛泡沫塑料的组成及生产配方	458
一、组成及讨论	458
二、生产配方	462
第三节 泡沫塑料用高性能酚醛树脂的特点、生产与选用	463
一、性能特点	463
二、树脂的生产	465
三、选用	466
第四节 酚醛泡沫塑料的生产工艺	467
一、生产工艺流程	467
二、生产操作	468
第五节 酚醛泡沫塑料的特性及几种代表性制品	471
一、特性评述	471
二、几种代表性制品	474
参考文献	476
第十二章 高性能酚醛树脂在电子封装材料领域中的应用	477
第一节 概述	477
第二节 环氧模塑料的组成	480
一、环氧树脂	480
二、固化剂——酚醛树脂	482
三、固化促进剂	483
四、填料	484
五、偶联剂	486
六、其他助剂	486

第三节	高性能酚醛树脂在 EMC 中的应用	488
一、	对酚醛树脂的基本要求	488
二、	推荐的酚醛树脂牌号	490
第四节	环氧模塑料（EMC）的生产工艺	492
一、	经验配方	492
二、	生产工艺流程	493
第五节	环氧模塑料（EMC）封装成型工艺	497
一、	EMC 封装成型工艺	497
二、	EMC 封装成型中不正常现象及其解决途径	499
第六节	环氧模塑料（EMC）固化物的性能及应用	501
参考文献	504
附录一	关于酚醛树脂性能及检测方法的国际标准	505
附录二	关于酚醛模塑料的性能及检测方法的国际标准	509
附录三	耐火材料用酚醛树脂行业标准（YB/T 4131—2005）	515

第一章 概 论

第一节 酚醛树脂的特点

酚醛树脂（Phenolic resins）是一种以酚类化合物与醛类化合物经缩聚而制得的一大类合成树脂。所用酚类化合物主要是苯酚，其他还可用甲酚、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，其他还常用多聚甲醛、糠醛、乙醛或几种醛的混合物。由于苯酚-甲醛树脂是酚醛树脂中最典型和最重要的一种，所以若不特别说明，一般即以其为代表进行论述。生产酚醛树脂，根据所采用原料反应官能度、酚与醛的摩尔比及合成反应催化剂（反应物系 pH 值）的不同又分为热塑性酚醛树脂（Novolaks）和热固性酚醛树脂（Resoles）两大类产品，前者在无固化剂促进下具有热可塑性，后者则不需固化剂也具有自固化特性（甚至于常温环境）。

酚醛树脂是被人类最早合成的一种树脂。树脂是高分子化合物，所以酚醛树脂具有高分子化合物的基本特点，即：(1) 分子量（相对分子质量）大，且呈现多分散性；(2) 分子结构有多样性，在不同条件下可分别制成线型、支链型、网状结构；(3) 酚醛树脂处于线型、支链型结构状态，具有可溶可熔可流动的可加工性，当转变为体型（三向网状）结构状态，就固化定型且失去可溶可熔和可加工性；(4) 酚醛树脂如同所有高分子化合物一样不能被加热蒸发，过高的温度只能使其裂解，甚至炭化。综上可知，即使同一种类型酚醛树脂产品，其性能也可多变的。

没有固化形成网状结构之前的酚醛树脂，其性能是不稳定的，不能作为制品来使用，它对于酚醛树脂生产企业虽然是产品，但实

际却是制造各种各样有用材料或制品的中间品。因而酚醛树脂产品的性能，必然要与其下游材料或制品的生产相适应。

在各种实用性材料和制品结构中，绝大多数场合酚醛树脂都是起着黏结剂的作用，且在各种材料和制品生产的最终，转变为网状结构。酚醛树脂特有的化学结构和大分子交联网状结构赋予了它许多优良性能。

(1) 卓越的黏附性 交联固化的酚醛树脂由于性脆，强度低，单独使用几乎没有可能。以酚醛树脂为黏结剂，与各种填料或增强材料结合制成的多种多样复合型材料却有着优良的物理、化学性能和使用性能。填料和增强剂，按化学成分有无机物、有机物和金属之分；按物种有植物、矿物、人工制成品之分；按几何形状有粉、珠粒、短纤维、长纤维、小薄片、大片板等之分。这些材料的表面和表层性能差异极大，正是由于酚醛树脂具有卓越的对各种各样填料和增强剂的黏附性，才能使之与它们良好粘接，制成种类繁多的复合型材料。

酚醛树脂卓越的黏附性首先源自于其大分子结构上的大量极性基团，极性强是促成其对其他材料浸润、黏附的有利因素；酚醛树脂固化前可以制成固态粉末，具有可熔流动的加工性，也可以制成水溶液、乙醇溶液、水乳液，它们在填料和增强剂表面均有良好的铺展性；当前述酚醛树脂复合型材料加工成型为最终制品后，其中酚醛树脂黏结剂已转变为交联网状结构并固化，得以保证黏结界面的稳定和持久。

(2) 优良的耐热性 酚醛树脂固化后依靠其芳香环结构和高交联密度的特点而具有优良的热稳定性。酚醛树脂在 200℃以下基本是稳定的，一般可在不超过 180℃条件下长期使用。酚醛树脂与同样能形成交联网状结构热固性树脂（不饱和聚酯树脂、环氧树脂）的热性能数据对比于表 1-1。图 1-1 为通用酚醛树脂的热失重曲线。

(3) 独特的抗烧蚀性 酚醛树脂交联网状结构有高达 80%（质量份）左右的理论含碳率，在无氧气氛下的 700℃高温热解的残碳率通常在 55%~75% 之间，见表 1-2。

表 1-1 几种热固性树脂的热性能

项 目	酚醛树脂	不饱和聚酯树脂	环氧树脂
耐热/°C (Martens), DIN 53458	180	115	170
耐热/°C, DIN 53461	210	145	180
玻璃化转变温度/°C, DIN 53445	>300	170	200

表 1-2 各种酚醛树脂的氧指数和残炭率

所用的酚	氧指数/%		残炭率/%	
	Novolak	Resole	Novolak	Resole
苯酚	34~35	36	56~57	54
m-甲酚	33		51	
m-氯代苯酚	75	74	50	50
m-溴代苯酚	75	76	41	46

酚醛树脂在更高温度下热解时将吸收大量热能，同时形成具有隔热作用的较高强度的炭化层，当用于航天飞行器的外部结构时，在其返回地面穿过大气之际，酚醛树脂的热解高残炭特性就起到了独特的抗烧蚀性作用和对航天飞行器的保护作用。

(4) 良好的阻燃性 阻燃性对于建筑材料、石油化工业设备和管道保温材料、交通运输工具（车、船、飞机等）的结构和装饰材料都是极重要的性能。酚醛树脂制

成的泡沫塑料以及酚醛树脂基复合材料在这些领域都有极高的利用价值，这是因为酚醛树脂有良好的阻燃性。关于高分子树脂的阻燃性的讨论，通常包括是否可燃、燃烧时有无明焰、燃烧过程有无滴落物、燃烧时的发烟率、所发烟的毒性等。表征高分子树脂阻燃性的参数主要有氧指数和燃烧速率。氧指数越高，树脂的阻燃性越

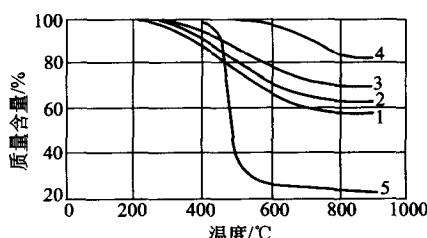


图 1-1 酚醛树脂的热失重曲线
(N₂, 15°C/min)

1—Novolak 树脂, 10% HMTA; 2—Novolak-resole (60: 40) 树脂, 6% HMTA; 3—改性酚醛树脂 (18% B); 4—聚对亚苯;
5—聚碳酸酯