

合成树脂及应用丛书

● 黄发荣 焦杨声 主编

酚醛树脂 及其应用



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

合成树脂及应用丛书

酚醛树脂及其应用

黄发荣 焦杨声 主编

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

酚醛树脂及其应用/黄发荣, 焦杨声主编. —北京:
化学工业出版社, 2003.1
(合成树脂及应用丛书)
ISBN 7-5025-3448-2

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 096116 号

合成树脂及应用丛书

酚醛树脂及其应用

黄发荣 焦杨声 主编

责任编辑: 龚浏澄 王苏平

责任校对: 李 林

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 16½ 字数 444 千字

2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3448-2/TQ·1430

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

编者的话

合成材料的发现、应用及推广，构成了人类的进步和文明。从20世纪50年代迅速发展起来的合成树脂是产量最高、需求量最大、应用面最广的合成材料，已成为继金属、水泥、木材之后的第四种材料支柱，在尖端技术、国防建设、国民经济和人民生活等领域发挥着重要作用。20世纪80年代以来，我国合成树脂和塑料制品的生产量以每年两位数的速度增长，塑料制品的产量已超过2000万t/a，合成树脂消费量也逐年提高，成为仅次于美国的世界第二大合成树脂消费国。但我国合成树脂在产品数量和质量、生产加工技术与装备、科研开发力度，特别是应用技术等方面都落后于发达国家。进入21世纪，科学技术发展势头更快，合成树脂和塑料行业的科研开发人员、技术工人、管理人员和应用领域的科研工作者，都迫切希望提高自己的专业知识水平，掌握更先进的专业技术，以跟上时代的步伐。

为满足广大读者的愿望，我社组织国内有关的专家、学者编写了《合成树脂及应用丛书》。该丛书各分册如下。

聚酰胺树脂及其应用	有机硅树脂及其应用
甲基丙烯酸酯树脂及其应用	不饱和树脂及其应用
ABS树脂及其应用	聚氨酯树脂及其应用
聚乙烯树脂及其应用	环氧树脂及其应用
聚丙烯树脂及其应用	酚醛树脂及其应用
聚苯乙烯系列及其应用	

该丛书全面、系统地阐述了各种合成树脂的制造技术、结构性能、改性技术、成型工艺与设备、模具制造、产品质量检测及应用技术等，对广大用户关注的各种合成树脂的性能与应用在写法上给予了高度重视。在内容取舍上既充分注意了成熟、稳定、可靠、先

进的技术内容，又对有发展前途的前瞻性技术给予了充分的反映。内容上突出科学性、实用性、针对性和通用性是本书追求的主要特色。

希望本丛书的出版对广大读者有所裨益，并对我国合成树脂工业的发展起到促进作用。

化学工业出版社

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，广泛用作模塑料、胶黏剂、涂料等。虽然用量不及不饱和聚酯树脂，但也已应用于国防军工及工业、农业、建筑、交通等各部门，不仅以树脂形式，而且以增强材料形式如玻璃纤维增强材料的基体应用。酚醛树脂的显著特征是价格低廉、耐热、耐烧蚀、阻燃、燃烧发烟少等，作烧蚀材料、作木材胶黏剂目前还没有任何树脂与其可竞争，作阻燃结构材料或涂料显示独特的优势。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进行研究，如用计算机技术研究酚醛树脂合成反应、固化反应及结构等方面。酚醛树脂的成型工艺也获得发展，可满足更多的使用要求。目前，酚醛树脂已成为一个很有特色的重要行业。

我们在收集和参阅了许多国内外酚醛树脂方面的专著、文献资料的基础上，编写了该书。在介绍酚醛树脂的基本理论之后，本手册着重介绍酚醛树脂的生产、加工技术及各方面的应用，最后对酚醛树脂的发展与未来作了论述。书中尽量顾及全面，提供数据，包括参考文献，以供从事酚醛树脂行业的工作人员、科研人员、教学人员作参考用书。

本书第一篇、第二篇的第五章由黄发荣、焦杨声同志编写，第六、七章由周权、姚希增同志编写，第八、九章由倪礼忠、顾澄中同志编写，第十章由胡福增、吴世民、顾澄中同志编写，第十一、十二章由黄发荣同志编写，其中第十一章第 1 节由陆关兴同志编写，第十三章由陈麒同志编写，第十四章由黄发荣同志编写，第三篇由黄发荣和林嘉平编写，其余由黄发荣同志编写，全书最终由黄

发荣和焦杨声教授审阅和校改。由于作者水平有限和时间仓促，书中肯定会有许多不足之处或不当之处，恳请读者不吝指正。

最后作者在编写过程中，方俊、孙昱昊、董旭、王靖、赵光涛、戴日金、唐杰、史中元等同志协助或参与了查资料、组织资料、输入字及编排等工作，在此表示衷心的感谢。王彬芳、沈学宁等同志也积极给予支持与帮助，在此也表示谢意。此外，对给予支持、帮助和关心的老师、同事、编辑及家人表示真诚的感谢！

编者于华东理工大学

2002年7月25日

内 容 提 要

本书重点介绍了酚醛树脂的生产、加工技术及其在各领域的应用。

本书第一篇介绍了酚醛树脂的性能、结构、原材料、合成方法、酚醛树脂改性方法等。第二篇主要介绍了酚醛层压材料、酚醛树脂-木材复合材料，隔热、隔声、阻燃酚醛材料，酚醛涂料，酚醛胶黏剂，酚醛油墨和铸造树脂等产品的制造加工方法、产品的性能及应用领域，并介绍了酚醛树脂制品的质量控制方法，生产安全及防护等。第三篇重点介绍了酚醛树脂的发展方向及发展趋势展望。

本书内容全面系统，适合酚醛树脂制品生产加工、酚醛树脂合成生产企业的技术人员参考，也适合从事酚醛树脂合成及制品生产的科研院所的技术人员参考。

目 录

第一篇 酚醛树脂的理论基础

第一章 绪言	黄发荣, 焦杨声	1
1.1 酚醛树脂的发展历史		1
1.2 酚醛树脂的一些特性		5
1.2.1 酚醛树脂的基本性能		7
1.2.2 酚醛树脂的热性能及烧蚀性能		8
1.2.3 酚醛树脂的阻燃性能和发烟性能		9
1.2.4 酚醛树脂的耐辐射性		12
1.3 酚醛树脂的品种及应用		13
1.3.1 酚醛树脂的种类		13
1.3.2 酚醛树脂的应用		14
1.4 酚醛树脂的发展和展望		20
1.4.1 酚醛树脂的发展现状		20
1.4.2 酚醛树脂的新发展		22
参考文献		27
第二章 酚醛树脂的原材料	黄发荣	29
2.1 引言		29
2.2 酚类化合物		29
2.2.1 苯酚		29
2.2.2 工业酚		34
2.2.3 甲酚		35
2.2.4 二甲酚		36
2.2.5 间苯二酚		36
2.2.6 烷基苯酚或芳烷基苯酚		37
2.2.7 双酚 A		38
2.3 醛类		41
2.3.1 甲醛		41
2.3.2 多聚甲醛		44

2.3.3	三聚甲醛	45
2.3.4	乙醛	45
2.3.5	三聚乙醛	45
2.3.6	糠醛	46
2.4	催化剂	46
2.4.1	合成催化剂	46
2.4.2	固化催化剂	48
2.5	固化剂	51
2.5.1	苯胺	51
2.5.2	六次甲基四胺	51
2.5.3	三聚氰胺	52
	参考文献	53
第三章	酚醛树脂的合成和固化等化学反应	黄发荣 54
3.1	引言	54
3.2	酚醛树脂的合成反应	54
3.2.1	酚醛反应的一般特性	54
3.2.2	热固性酚醛树脂的合成反应	57
3.2.3	热塑性酚醛树脂合成反应	62
3.2.4	高邻位酚醛树脂合成反应	66
3.2.5	影响酚醛反应的因素	69
3.2.6	酚醛树脂的合成举例	74
3.3	酚醛树脂的固化	77
3.3.1	前言	77
3.3.2	热固性酚醛树脂的固化	78
3.3.3	热塑性酚醛树脂的固化反应	85
3.4	酚醛树脂的其他化学反应	89
3.4.1	酚醛树脂可发生的各种反应	89
3.4.2	固化酚醛树脂的分解反应	91
	参考文献	92
第四章	酚醛树脂的结构、性能及应用	黄发荣 94
4.1	引言	94
4.2	酚醛树脂的结构与性能表征	95
4.2.1	引言	95
4.2.2	红外光谱	96
4.2.3	核磁共振	96

4.2.4	色谱分析法	100
4.2.5	热分析	108
4.2.6	黏度测定	109
4.2.7	电子能谱	110
4.2.8	其他表征方法	110
4.3	酚醛树脂的改性、结构、性能及应用	111
4.3.1	引言	111
4.3.2	各类改性的酚醛树脂合成、结构、性能及其产品	112
4.4	酚醛树脂其他产品介绍	181
4.4.1	一般酚醛树脂产品	181
4.4.2	特殊酚醛树脂产品	192
4.4.3	其他酚醛树脂产品	205
	参考文献	207

第二篇 酚醛树脂的生产、加工和应用

第五章	酚醛树脂的生产及加工	黄发荣, 焦杨声	211
5.1	引言		211
5.2	酚醛树脂的制造设备		212
5.3	热塑性酚醛树脂的生产		214
5.3.1	热塑性树脂的批量生产		215
5.3.2	酚醛树脂的连续生产		221
5.3.3	热塑性酚醛树脂的实验室制备		222
5.3.4	糠醛苯酚树脂		223
5.4	热固性酚醛树脂的生产		225
5.4.1	固体热固性酚醛树脂的生产		226
5.4.2	实验规模制备 Resol 树脂		228
5.4.3	酚醛树脂乳液的生产		228
5.4.4	影响热固性树脂生产的因素		229
5.5	高邻位酚醛树脂的制备		231
5.5.1	Novolak 树脂		231
5.5.2	高邻位 Resol 树脂		231
5.6	酚醛树脂的后加工		232
5.6.1	酚醛树脂的分散		232
5.6.2	酚醛树脂的喷射干燥		232
5.7	酚醛树脂生产工艺的新发展		232

5.7.1	生产大型化和自动化	232
5.7.2	反应连续化	233
5.7.3	悬浮法生产粒状酚醛树脂	234
5.8	酚醛树脂生产过程控制	236
5.8.1	热塑性酚醛树脂生产过程中的控制	236
5.8.2	热固性酚醛树脂生产过程中的控制	238
	参考文献	239
第六章	酚醛模塑料	姚希增, 周权 241
6.1	模塑料组分及作用	241
6.2	模塑料制造工艺	242
6.2.1	预混法制备工艺	242
6.2.2	预浸法制备工艺	243
6.2.3	模塑料的质量控制	244
6.2.4	模塑料的存放	246
6.3	模塑料注射成型	246
6.3.1	注射成型原理	247
6.3.2	注射用酚醛模塑料的工艺性	247
6.3.3	注射成型工艺	248
6.3.4	酚醛树脂传递模塑	249
6.4	酚醛模塑粉	249
6.4.1	酚醛模塑粉组成	249
6.4.2	酚醛模塑粉制造工艺	251
6.4.3	酚醛模塑料的性能检测	253
	参考文献	259
第七章	酚醛层压材料	姚希增 260
7.1	酚醛层压板的制造及性能	260
7.1.1	酚醛胶布的制备	260
7.1.2	酚醛层压板成型工艺	265
7.2	酚醛层压管、棒的制造及性能	270
7.2.1	酚醛层压管、棒的成型工艺	270
7.2.2	卷管工艺要求	271
7.2.3	卷管工艺中主要技术环节和工艺参数	271
7.2.4	卷制酚醛层压管的基本性能	272
	参考文献	273
第八章	酚醛树脂-木材复合材料	顾澄中, 倪礼忠 274

8.1	概述	274
8.1.1	胶合板的生产	274
8.1.2	模压成型胶合板	277
8.1.3	夹芯板	278
8.1.4	胶合板用酚醛树脂胶黏剂	279
8.2	酚醛树脂刨花板	282
8.2.1	刨花板的原材料	283
8.2.2	酚醛树脂刨花板生产工艺	283
8.2.3	刨花板的性能	285
8.3	酚醛树脂纤维板	285
8.3.1	酚醛树脂纤维板生产工艺	285
8.3.2	纤维板用酚醛树脂的制备方法	287
8.4	酚醛树脂装饰板	288
8.4.1	酚醛树脂装饰板生产所需的原材料	289
8.4.2	浸胶	289
8.4.3	装饰板的压制	294
	参考文献	295
第九章	隔热、隔音、阻燃酚醛材料	顾澄中, 倪礼忠 296
9.1	酚醛泡沫塑料	296
9.1.1	概述	296
9.1.2	泡沫塑料的分类及构造	297
9.1.3	泡沫塑料的制造方法	297
9.1.4	泡沫塑料形成原理	298
9.1.5	酚醛泡沫塑料的制备	299
9.1.6	酚醛泡沫材料的进展	301
9.2	酚醛树脂无机纤维保温材料	303
9.2.1	酚醛树脂无机纤维保温材料的生产工艺	303
9.2.2	酚醛树脂无机纤维保温材料的性能	304
9.2.3	酚醛树脂黏结剂的制备	306
9.3	酚醛蜂窝结构材料	307
9.3.1	概述	307
9.3.2	蜂窝夹芯材料	308
9.3.3	酚醛蜂窝结构材料的制造	316
	参考文献	318
第十章	酚醛树脂涂料、胶黏剂、油墨和铸造树脂	

.....	胡福增, 吴世民, 顾澄中	319
10.1	酚醛树脂涂料	319
10.1.1	概述	319
10.1.2	醇溶性酚醛树脂漆	319
10.1.3	松香改性酚醛树脂漆	321
10.1.4	丁醇醚化酚醛树脂	323
10.1.5	油溶性纯酚醛树脂	323
10.2	酚醛胶黏剂	325
10.2.1	酚醛胶黏剂的特点与性能	325
10.2.2	未改性酚醛胶黏剂	326
10.2.3	改性酚醛树脂胶黏剂	326
10.3	酚醛油墨	340
10.3.1	概述	340
10.3.2	印刷油墨对其连接料的性能要求	341
10.3.3	酚醛树脂在各类油墨中的应用	345
10.3.4	酚醛树脂在油墨工业中的应用前景	355
10.4	酚醛铸造树脂	356
10.4.1	概述	356
10.4.2	酚醛树脂在壳模中应用	356
10.4.3	酚醛树脂砂的生产	357
10.4.4	酚醛铸型树脂砂的制备	360
10.4.5	铸造树脂的发展	362
10.4.6	树脂砂性能的试验方法	364
参考文献		367
第十一章	酚醛树脂的其他成型加工及其应用	368
11.1	酚醛树脂的缠绕成型玻璃钢	368
11.1.1	纤维缠绕制品的特点	368
11.1.2	纤维缠绕玻璃钢制品的应用	369
11.1.3	影响纤维缠绕玻璃钢性能的主要因素	370
11.1.4	芯模和内衬	373
11.1.5	用标准线法分析缠绕规律	374
11.1.6	内压容器的强度设计计算	383
11.1.7	纤维缠绕内压力容器设计实例	389
11.1.8	缠绕成型工艺参数	390
11.2	酚醛树脂的拉挤成型工艺	394

11.2.1	前言	394
11.2.2	拉挤用酚醛树脂的优缺点	395
11.2.3	酚醛树脂的拉挤成型工艺	396
11.3	手糊成型	397
11.4	树脂传递模塑	398
11.5	喷射成型	398
11.6	酚醛树脂预浸料	399
11.6.1	酚醛树脂浸料坯的制造及原料	399
11.6.2	酚醛树脂预浸料坯的加工工艺和固化条件	399
11.6.3	酚醛树脂预浸料坯未来的发展	402
11.7	酚醛树脂 SMC/BMC	403
	参考文献	404
第十二章	酚醛树脂及其制品的质量控制	黄发荣 406
12.1	酚醛树脂常用原材料的质量控制	406
12.1.1	苯酚	406
12.1.2	工业酚	408
12.1.3	苯胺	409
12.1.4	甲醛	410
12.1.5	糠醛	414
12.1.6	盐酸	415
12.1.7	氨水	415
12.1.8	液碱	416
12.1.9	草酸	416
12.2	酚醛树脂质量检验方法	417
12.2.1	树脂溶液的折射率	417
12.2.2	树脂的水稀释度	417
12.2.3	树脂的滴落温度	418
12.2.4	树脂聚合速度(凝胶时间)	419
12.2.5	树脂黏度	419
12.2.6	树脂的固体含量及水分含量	421
12.2.7	树脂中游离甲醛含量的测定	422
12.2.8	树脂中游离酚含量的测定	423
12.2.9	树脂的流动距离	425
12.2.10	酚醛树脂的耐热性和相对分子质量测定	426
12.3	酚醛树脂模压料的质量检验	426

12.3.1	挥发分测定	426
12.3.2	树脂含量和不溶性树脂含量的测定	426
12.4	酚醛层压塑料玻璃胶布的质量检验	427
12.4.1	挥发分测定	427
12.4.2	不溶性树脂含量的测定	427
12.4.3	含胶量测定	428
12.5	酚醛注射料质量检验	428
	参考文献	428
第十三章	酚醛树脂高技术及其新应用	陈麒 429
13.1	酚醛烧蚀材料	430
13.1.1	材料的耐烧蚀性	430
13.1.2	耐烧蚀酚醛树脂的制备	432
13.1.3	酚醛树脂的耐烧蚀性能	433
13.1.4	耐烧蚀改性酚醛材料的合成和应用	435
13.2	碳-碳复合材料	437
13.2.1	碳-碳复合材料的制造工艺	438
13.2.2	碳-碳复合材料的性能	442
13.2.3	碳-碳复合材料的应用	444
13.3	酚醛摩擦材料	447
13.3.1	摩擦材料的基本要求	447
13.3.2	摩擦材料的制造工艺	447
13.3.3	酚醛树脂对摩擦材料性能的影响	448
13.3.4	摩擦材料的开发应用	451
13.4	酚醛防腐蚀涂料	453
13.4.1	防腐蚀涂料的特点及作用	453
13.4.2	酚醛防腐蚀涂料的制备	454
13.4.3	酚醛防腐蚀涂料的性能	456
13.4.4	酚醛防腐蚀涂料的应用	457
13.5	酚醛离子交换树脂	459
13.5.1	离子交换树脂的基本要求和分类	459
13.5.2	酚醛离子交换树脂的制备	460
13.5.3	酚醛离子交换树脂的性能	461
13.5.4	酚醛离子交换树脂的应用	462
13.6	酚醛纤维	463
13.6.1	酚醛纤维	463

13.6.2	酚醛纤维的制造	465
13.6.3	酚醛纤维的性能	467
13.6.4	酚醛纤维的应用	469
	参考文献	470
第十四章	酚醛树脂生产和使用的安全与防护	黄发荣 472
14.1	酚醛树脂的原料毒性及安全使用	472
14.1.1	苯酚	472
14.1.2	甲醛	473
14.2	酚醛树脂的毒性及使用安全	473
14.3	酚醛树脂生产和加工中的安全与防护	474
14.3.1	酚醛模塑料粉尘	474
14.3.2	灰粉爆炸	474
14.3.3	酚醛树脂生产和使用的安全	475
	参考文献	475

第三篇 酚醛树脂的发展与未来

第十五章	酚醛树脂的绿色化	黄发荣 476
15.1	酚醛树脂生产产生的污染及其治理	476
15.1.1	酚的毒性	477
15.1.2	含酚废水的处理	479
15.2	酚醛树脂及其复合材料的循环利用	493
15.2.1	酚醛树脂的物理循环利用	493
15.2.2	酚醛树脂的化学循环利用	495
	参考文献	495
第十六章	酚醛树脂的最新发展及展望	林嘉平 497
16.1	概况	497
16.2	工业进展与开发	498
16.2.1	主要原料苯酚	498
16.2.2	合成工艺及装置	498
16.2.3	产品开发及应用	498
16.2.4	酚醛树脂的回收利用	503
16.3	最新研究进展及成果	504
16.3.1	高相对分子质量酚醛树脂的合成	504
16.3.2	酚醛树脂溶液	505
16.3.3	酚醛树脂的功能化	506