

〔美〕G. F. D' Alelio 著

H 1-2

塑料制造实验

科学技术出版社

塑料制造实验

(附:塑料概說、試驗法)

G. F. D'Alelio 著

吳嘉城 譯

科学技術出版社

內 容 提 要

本書主要根據 G. F. D'Alelio 氏所著“塑料和合成樹脂實驗”一書譯成。在書首另由譯者編寫了塑料概說，介紹塑料的種類、取材、合成方式、性能及用途等。全書包括97個實驗，將各種塑料和合成樹脂的製造、特性等具體介紹給讀者。在若干實驗後並附加了思考題和研究提示。書末附有各種切合實際的試驗方法。本書可供化工學校學生和塑料業的從業人員作為參考和實驗之用。

塑 料 制 造 實 驗

Experimental Plastics and Synthetic Resins

原 著 者 G. F. D'Alelio

原出版者 John Wiley & Sons Inc N. Y.

譯 者 吳 嘉 城

*

科學技術出版社出版

(上海建國西路336弄1號)

上海市書刊出版業營業許可証出079號

上海市印刷四廠印刷 新華書店上海發行所總經售

*

統一書號：15119·420

開本 850×1168 1/32·印張 7 3/16·字數 174,000

1956年12月第1版

1957年1月第2次印刷·印數 2,001—5,000

定價：(10) 1.20 元

序 言

塑料因为它的花色繁多和品質优秀的緣故，已在現代工业以及日常生活中占据了重要的地位。最初的塑料，仅作为某些材料的代用品的，而現在已发展到我們几乎可以預定某种用途而合成具有所需特性的塑料了。有关塑料的知識，从前只在普通化学書中附帶講一些，現在已发展为一門独立的学科了。

塑料的大規模工业生产，在化学工厂中进行，但它的制造原理，却可在实验室中得到。也正因为有了实验室的基础，掌握了反应規律，才可为工业生产准备条件。

本書主要在介紹塑料的实验室制造。

本書实验部分根据 G. F. D'Alelio 著 *Experimental Plastics and Synthetic Resins* 一書編譯。共有实验 97 个，从应用最早而到現在仍有很广用途的酚-甲醛树脂开始，及至新穎的聚酰胺物質（耐綸）都罗列在內。所举实验，除指出原料、用量以及操作方法外，并著重反应中各項条件的变化（例如溫度、時間及催化剂等）对生成物有怎样影响的研究，这样可以达到全面理解的目的。

在大部分实验之后，附有“思考題”及“研究提示”。思考題可以帮助了解实验的中心环节，以及应行注意的地方，另外亦相关到原料的来源等。研究提示是指出实验中可以更深钻研的地方，作为进一步研究。但这些也不能硬性地看作是課題，仅供对于实验上的参考罢了。

因为在实验中沒有叙述塑料的一般知識，所以另行在卷首編写“塑料概說”一篇。对于塑料作了一个淺近的綜合介紹。除叙述塑料的特性、种类、原料及用途外，对于合成树脂的生成原理亦作

了比較詳細的解說(但不是操作方法)。这些对于实验可能有所帮助的。

在概說中还叙述了含硅树脂及含氟树脂,因为它们具有独特的耐热耐蚀性質,在現代塑料界引起广大的兴趣。此外也叙述了五倍子塑料,这是我国利用現成的原料創制的树脂。

塑料实验用原料藥品,和其他原料藥品相同,在达到相当濃度时,有些对人体是有害的,或是易燃品。在实验前,应充分了解其性質,并且控制用量或用防护裝置,以免发生事故。在以后实验中,除特別重要的,已經在文中指出外,其他普通原料藥品,請參閱一般化学書籍以明其性質。

本書名詞,主要依据“化学化工術語”。所用單位,都已改为公制。文中有几处加以註解,以助了解。

本書虽經多次校閱,錯誤仍恐难免,請讀者指正!

吳嘉城 1956.7.5.

本書編譯过程中,主要参考下列各書及短篇,特志謝意。

1. 科尔沙克: 高分子化合物的化学(錢保功等譯)
2. 斯米諾夫: 合成橡膠(中国科学院長春綜合研究所譯)
3. H. R. Simonds 等: Handbook of Plastics (2nd. 1949)
4. R. Kunin 等: Ion Exchange Resins (1951)
5. Post: Silicones and Other Organosilicone Compounds (1949)
6. 池眞滿: 合成树脂の研究資材
7. 陈建候: 我国膠木工业現狀及將來发展 (中国科学院自然科学講座化学之部, 1950)
8. 杜春宴等: 今日之有机硅化合物工业 (自然科学, 二卷二期, 1952)
9. 王葆仁: 有机高分子化合物的合成 (化学通报, 1955. 2 月份)
10. 徐信: 五倍子塑料 (科学大众, 1955, 1 月)

目 錄

序 言.....	v
----------	---

塑料概說	1
------------	---

塑料是什么——塑料的种类——合成树脂的生成方式——塑料的原料——塑料的性質及用途——酚醛树脂——氨基树脂——醇酸树脂——聚乙烯树脂——聚苯乙烯树脂——聚氯乙烯树脂、聚乙酸乙烯树脂及二者共聚物——聚偏二氯乙烯树脂——聚三氟一氯乙烯树脂及聚四氟乙烯树脂——聚乙烯醇树脂及聚乙烯醇缩醛树脂——聚丙烯酸甲酯树脂及聚甲基丙烯酸甲酯树脂——聚丙烯酯树脂——氧杂茛、茛树脂——人造纖維——合成橡膠——有机硅高分子化合物——离子交换树脂——天然树脂——天然纖維素衍生物——五倍子塑料

实验 1 酚的事前处理.....	34
2 甲醛的定量.....	36
3 鄰、对-羟基苯醇的 制造.....	37
4 羟基苯醇的树脂化.....	38
5 双羟基苯-烷的制造及 树脂化.....	39
6 酚-甲醛树脂的制造 (用不同碱类为催化 剂的比較)	41
7 酚-甲醛鑄模树脂的 制造.....	45
8 酚-甲醛树脂鑄品的 制造.....	47

实验 9 水溶性酚-甲醛树脂 的制造.....	48
10 醇可溶性酚-甲醛清 漆的制造.....	50
11 酚-甲醛树脂粘結薄 片的制造.....	53
12 酚-甲醛粘結层压板 的制造.....	55
13 用酸为催化剂的酚- 甲醛模制树脂的制造.....	58
14 酚-甲醛模制树脂的 熟化.....	60
15 酚-甲醛模制粉的制 造.....	61

实验 16 酚-甲醛模制品的制造.....63	醛丁醇树脂的制造.....90
17 酚-糠醛树脂的制造64	实验 33 醇酸树脂的制造.....91
18 取代酚的制造.....65	34 用脂肪酸使醇酸树脂改性的比较.....93
19 油溶性取代酚-甲醛树脂的制造.....67	35 醇酸树脂的酯交换制造.....97
20 (各种)酚-甲醛树脂的油溶解度比较.....68	36 涂料用醇酸树脂的制造.....97
21 空气干燥油溶性酚-甲醛树脂清漆的制造.....69	37 醇酸树脂与丁醇改性的氨基树脂的相容性.....99
22 脲的羧甲基衍生物制造.....70	38 顺丁烯二酸二乙基乙二醇酯的制造100
23 脲-甲醛模制树脂浆的制造.....75	39 顺丁烯二酸二乙基乙二醇酯的聚合100
24 脲-硫脲-甲醛模制树脂浆的制造.....77	40 多元醇的顺丁烯二酸酯的共聚物102
25 脲-三聚氰胺-甲醛模制树脂浆的制造.....78	41 苯乙烯的聚合104
26 脲和三聚氰胺类树脂模制粉的配制.....81	42 二乙烯基苯聚合物及共聚物的制造..... 110
27 脲和三聚氰胺类模制品的制造.....82	43 甲基丙烯酸酯的制造 112
28 脲及改性脲粘结构树脂浆的制造.....84	44 甲基丙烯酸酯的聚合 113
29 脲-甲醛树脂粘结构薄片的制造.....85	45 丙烯酸酯类的性质与组成的关系114
30 脲-甲醛粘结构层压板的制造.....87	46 交联的甲基丙烯酸酯聚合物115
31 清漆用脲-甲醛丁醇树脂的制造.....88	47 用甲基丙烯酸酯制造交联的凝胶体117
32 清漆用三聚氰胺-甲	48 取代丙烯酸酯(氯丙烯酸酯)的制造与聚合118
	49 阻化剂的效应119

实验 50 聚乙酸乙烯酯的制造	120	——冷拉伸	155
51 聚乙烯醇的制造	121	实验 70 乙烯类的共聚合实验	156
52 聚乙烯醇缩甲醛的制造	123	71 丙烯腈及甲基丙烯腈的性質对結構	158
53 聚乙烯醇缩丁醛的制造和性質	125	72 单体間的相互阻化	159
54 氯乙烯单体的制造	127	73 丁二烯聚合物的制造	160
55 氯乙烯的用紫外綫照射聚合	129	74 丁二烯聚合物的硫化作用	162
56 氯乙烯的共聚物	130	75 可塑性与彈性的比較	164
57 增塑的聚氯乙烯的制造	132	76 聚硫烯烴的制造	165
58 安定剂在聚氯乙烯及其共聚物中的效应	133	77 硝化纖維的制造	167
59 偏二氯乙烯的制造	135	78 乙酸纖維素的制造	168
60 偏二氯乙烯聚合物及共聚物	136	79 纖維素衍生物的溶解度	169
61 聚丙烯酯的制造	139	80 纖維素衍生物的增塑作用	171
62 丙烯基的構造对聚合能力的关系	141	81 纖維素衍生物凝膠体	173
63 乙酸乙烯酯和二丙烯衍生物的共聚物	144	82 硬化作用增塑剂	174
64 酯交换反应的比較	146	83 高聚合酯的制造	175
65 順丁烯二酐及其衍生物的聚合	147	84 高聚酰胺(耐綸)的制造	177
66 順丁烯二酐、其衍生物及同分异构物的共聚物	149	85 混合的高聚合-酯-酰胺的制造	181
67 聚合物的解聚	151	86 蛋白質树脂的制造	182
68 聚合物構造的測定	153	87 单体与聚磺酰胺树脂的制造	184
69 丙烯类的共聚合实验		88 芳香系氨基化合物的官能度	185
		89 聚合的糖醇	187
		90 氧杂茛-茛树脂的制造	189

实验 91	硬化松香和虫胶	190
92	松香的衍生物和絡合物	192
93	树脂浸渗并压缩的木片和膠合版	194
94	酚-甲醛树脂膠粘剂的制造	197
95	脲-甲醛树脂膠粘剂的制造	199
96	阴离子交换树脂的制造	200
97	阳离子交换树脂的制造	201
試驗法1	甲醛的測定——用氫氯化羥基氨	202
2	甲醛的測定——用亞硫酸鈉	203
3	溶液的树脂含量	204
4	成熟	205
5	折射率	206
6	清漆的比重	206
7	粘滯度的測定	207
8	树脂溶液的 pH	208

試驗法9	沉淀度	209
10	丙酮溶解度	210
11	粘結薄片的树脂含量及揮发含量	211
12	树脂流点的測定	212
13	模制品的水吸收性	212
14	沸水試驗	213
15	模制品的比重	214
16	油溶解度	216
17	溶剂溶解度	216
18	油的凝膠時間	216
19	醇酸树脂的酸值	216
20	醇酸树脂的凝膠作用	217
21	未飽和的測定	217
22	聚乙烯醇縮甲醛	219
23	乙酰基	220
24	羥基	220
25	縮甲醛基	221
26	松香及其衍生物的酸值的測定	221
27	模制品的湿量(水分含量)	222

塑料概說

1. 塑料是什么

我們对于塑料是很熟悉的,在日常应用的器物中、在工业材料中都很多的用到它。它还有“塑膠”“可塑体”“受范物”“电木”等別名。那末它究竟是怎样的一种东西呢?

要了解塑料是什么,可从三方面来考察:它是什么組成的(或者它的来源是什么);它有怎样的特性;它有什么用处。現在試就这三点加以研究。

塑料中大部分是由合成树脂制成的^①,所謂合成树脂是一类人工合成的、有很大分子量及复杂結構的有机化合物。这些化合物的平均分子量一般都在一万以上,大的到几十万甚至几百万的,所以特称它为“高分子化合物”(分子量在一、二千以下的化合物就称做“低分子化合物”)。它是大小不同分子量分子的集合体(所以只有平均分子量),所以沒有尖銳的熔点以及很好的結晶性。

塑料中一小部分由天然树脂狀物質或天然物的衍生物(也称做“天然高分子化合物”)制成。

^① 普通把“塑料”与“合成树脂”二名詞混淆使用,嚴格說来是有区别的。凡人工合成的高分子量化合物统称为合成树脂,合成树脂經過熟化或硫化或其他处理后(常加入色質、填料、增塑剂及潤滑剂等)成为可以模制的材料,或是已經模制完成的物品,才称为塑料。所以合成树脂是塑料的主要組成成分。原来我們最早仅習用于天然树脂狀物質(如松香、虫膠),到二十世紀初,才开始了酚醛树脂的大規模制造,就称它为人造树脂或合成树脂,其性能較天然树脂好得多。及到現在,合成树脂的种类、用途以及性質的优秀,远远超过天然树脂,塑料的园地都被它所填滿了

塑料的主要成分就是上面二种树脂中的一种，再加上适当的增塑剂、填料、色质等。

其次，塑料的最重要特性，是具有可塑性。所谓可塑性，就是指：当其在成为固体的过程中，可因加热或加压（常常二者并用），暂时经过半流动状态，最后达到我们所希望的形状；去压和冷却后，仍能保持既得之形状而不变的性质。换句话说，就是它最适宜于用模型来模制的。不过具有可塑性的天然无机物如石膏、粘土及简单有机物如石蜡、沥青等，却不能算作塑料的，这是因为它们不适合前面一个条件的缘故。

就塑料的用途说来，它是一种有用的材料。各种塑料有不同的性质：有的硬如钢铁、有的轻如纸片、有的透明如玻璃、有的能耐化学品及潮气的侵蚀、有的是电的优秀绝缘体、有的弹性很好、有的可拉成细丝。所以就它们各有的特点应用于电器工业、化学工业、建筑工业、机械工业、纺织工业以及日用品工业等。

综合上面所述，可给塑料下一简单定义：塑料是主要由高分子量有机化合物组成的具有可塑性的材料。

2. 塑料的种类

多种多样的塑料，已被我们制造出来，品种还在不断地增加中，我们为研究方便起见，常把塑料加以分类。普通按照塑料的性质分为热塑塑料及热固塑料；也有按照其来源分为天然塑料及合成塑料；也有按照其合成方法分为缩聚物（缩合物）及加聚物（聚合物）；此外还有按照它的化学组成或构造来分类的。但每种分类方法都难十分完善。兹参考各家所述，把现有重要塑料归纳成下面数种，亦未能称为恰当，只是便于以后叙述而已。

I 天然高分子化合物及其衍生物

(1) 天然树脂状物质（如松香、虫胶等）

(2) 纤维素衍生物（纤维素酯如硝化纤维、乙酸纤维素

等；纖維素醚如乙基纖維素、苄基纖維素等)

(3) 天然橡膠及其衍生物

(4) 木素樹脂

(5) 酪素樹脂

II 縮聚反應生成樹脂

(1) 酚系樹脂(酚-甲醛樹脂、酚-糠醛樹脂等)

(2) 氨基樹脂(脲-甲醛樹脂、三聚氰胺-甲醛樹脂、苯胺-
甲醛樹脂等)

(3) 醇酸樹脂

III 加聚反應生成樹脂

(1) 聚乙烯樹脂

(2) 聚苯乙烯樹脂

(3) 聚氯乙烯樹脂

(4) 聚乙酸乙烯樹脂

(5) 氯乙烯-乙酸乙烯共聚物

(6) 聚乙烯醇樹脂

(7) 聚乙烯醇縮醛樹脂

(8) 聚偏二氯乙烯樹脂

(9) 聚四氟乙烯樹脂

(10) 聚丙烯酸酯樹脂

(11) 聚甲基丙烯酸酯樹脂

(12) 聚丙烯酯樹脂

(13) 聚氧雜茛-茛樹脂

IV 人造纖維

(1) 高聚酰胺樹脂(耐綸)

(2) 蛋白質纖維

V 合成橡膠

(1) 丁二烯橡膠、丁二烯-苯乙烯橡膠、丁二烯丙烯腈橡

膠

(2) 异丁烯橡膠

(3) 氯丁二烯橡膠

(4) 聚硫橡膠

VI 有机硅高分子化合物

VII 离子交换树脂

(1) 阴离子交换树脂

(2) 阳离子交换树脂

除了上面所列重要塑料外,我国利用天然特产,制出了五倍子塑料,并且已经工业化。此外,桐油也可以研究制成塑料(参阅陈关惠:“桐油塑料”,载“化学世界”第9卷第11、12期—1954,11月12月)。

3. 合成树脂的生成方式

塑料既然大部分是由合成树脂制成的,那末研究合成树脂的制造,就具有重要的意义。合成树脂的生成,主要有二种方式:缩合聚合反应(简称缩合反应或缩聚反应)和加成聚合反应(简称聚合反应或加聚反应)。

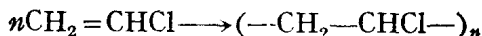
(1) 缩聚反应——凡同种或不同种低分子化合物,反应生成新的高分子化合物及分离出一些水或醇或氯化氢等简单化合物的作用,叫做缩聚反应。这种高分子化合物与低分子原料化合物,有不同的成分,这是因为反应过程中,有水等简单分子析出的缘故。

不是所有化合物都能进行缩聚的。凡具有二个或二个以上(能相互作用的)官能基的化合物,才可缩聚,这一点是很重要的。例如含有二个官能基的羧酸,可以自身进行缩聚(同种化合物的缩聚);含二个或二个以上官能基的酸与醇可以缩聚;酚与醛、脲与醛也可以缩聚(不同种化合物的缩聚)。

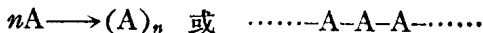
而且原料化合物所含官能基对于生成物的结构,起决定作用。

含二个官能基的原料化合物反应生成綫型縮聚物，含二个以上官能基的原料化合物反应生成体型縮聚物。例如乙酸和乙醇（都具有双官能基）的聚酯化縮聚反应，生成綫型縮聚物，順丁烯二酸和丙三醇（二及三官能基）反应生成体型縮聚物。

(2) 加聚反应——凡同种低分子化合物分子反应生成高分子化合物的作用，叫做加聚反应。例如氯乙烯的聚合，如下式：

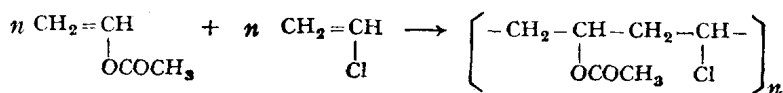


也可用通式表示：

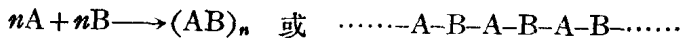


有許多不飽和化合物可以很快地自己聚合起来，有許多化合物須借外力象光、热、过氧化物等催化劑来推动使其聚合。加聚反应过程中，不析出低分子物質如水、氨等。而且聚合物的成分与原料化合物的成分是相同的。这些都是和縮聚反应差別的地方。

此外还有“共聚合反应”，是不同种化合物單体分子相互聚合成高分子化合物的反应。換句話說，这种高分子化合物的个体（鏈），是二种或二种以上單体分子。它不是几种聚合物的混合物。例如乙酸乙烯和氯乙烯可以发生共聚合反应。



生成物就叫做“共聚物”。如用通式表示，有如下式：



共聚物具备單一聚合物的优点而弥补其缺点，扩大了聚合物的用途。

但須注意的是：不是所有能聚合的化合物都可以进行“共聚合”，而只是化学結構相似的化合物才可以有共聚合作用。

高分子化合物一般分为綫型結構和体型結構二种。

綫型高分子化合物也称做鏈型高分子化合物。这种化合物的

个体(鏈)前后銜接成綫狀。它們的性質,一般是可溶的及熱可熔的。常溫時硬化。可以經過拉伸,使結晶排列整齊。

体型高分子化合物的个体(鏈)相互交联成網狀結構,一般是不可溶性及不可熔性。

有些綫型高分子化合物可加熱使其變為体型結構。即中間產物是可溶可熔性,經加熱及加壓後,變成不溶不熔性物質,酚醛樹脂就是其中之一。

4. 塑料的原料

塑料除少數天然高分子化合物外,大部分以合成樹脂為主要成分,其原料系簡單天然物經過一系列化學加工制成,茲列一簡表如下:

天 然 物	由天然物制成的重要化學品	由化學品制成的合成樹脂
煤,煤的分餾物, 煤氣	酚,甲醛,氰胺,萘,苯,己二酸,己二胺,氨,乙炔,苯乙炔,乙酸,氧雜萘	酚醛樹脂,三聚氰胺樹脂,苯二甲酰樹脂,聚苯乙炔樹脂,聚酰胺樹脂,脲醛樹脂,氯乙烯樹脂,乙酸纖維素
石油分裂產物	乙烯,丙烯,丁烯,丙酮,甲醇	聚乙烯樹脂,乙烯酯樹脂,丙烯酸樹脂,聚甲基丙烯酸甲酯樹脂,丁二烯橡膠
天然氣分裂產物	甲醇,乙炔,乙烯,丙烯,丙酮	同上樹脂
農 產 物	由農產物制成的重要化學品	由化學品制成的合成樹脂
木材,果壳,莖杆, 皮,甘蔗粕	糠醛,木素	糠醛樹脂,木素樹脂
棉花	纖維素	纖維素衍生物
木屑		填料用
牛乳,大豆	酪素,蛋白質	酪素樹脂,蛋白質纖維
(含脂)樹	松香	改性松香
橡膠樹,橡膠草	橡漿	橡膠及橡膠衍生物
桐樹	桐油	桐油塑料及樹脂改性用
某種樹的寄生蟲 副產物	虫膠,焦倍酸(由五倍子制出)	改性虫膠,五倍子塑料

无 机 物	由无机物制成的重要化学品	由化学品制成的合成树脂
鹽	氯	氯乙烯树脂, 偏二氯乙烯树脂
螢石	氟	四氟乙烯树脂
石灰石	二氧化碳, 碳化鈣, 乙炔	氨基树脂, 聚乙烯树脂
沙(石英)	硅	有机硅树脂
云母, 石棉	云母粉, 石棉粉	作为塑料的填料
水, 空气(氧, 氮)	氫、氮、硝酸、苯二甲酐	氨基树脂, 醇酸树脂, 硝化纖維

5. 塑料的性質及用途

最初, 塑料只是作为其他材料的代用品来看待的, 后来, 发现了它的独特性能, 为其它材料所不及. 到现在, 其用途已发展到专业的阶段, 就是某种性質的塑料应用到某种特定場所, 恰到好处. 所以变成現代工业中不可缺少的材料了.

各种不同塑料的特性及用途, 將分述于后. 茲先說明塑料的通性如下:

(1) 合成树脂是化学工业产品, 可以大量生产, 很少受天时地理的限制.

(2) 塑料成品(模制品)很容易达到我們所希望的复杂形狀, 毋須多次加工, 模制快, 時間省.

(3) 塑料成品比重輕、質地堅固、有抗張性及彈性. 有些塑料可以着色; 有些塑料是透明的或半透明的.

(4) 耐空气、湿气及化学品等的侵蝕.

(5) 对电的絕緣能力高.

塑料的应用方式, 有下列几种:

(1) 用模制、鑄模及注塑等方法制成各种物品. 日常生活用品如文具、玩具、鈕扣及皂盒等, 电器絕緣材料如灯头、开关及电子

管底座等是最普遍的应用。

(2) 預先制成板、片及管等以備机械加工制成各种器物或配件。

(3) 用作涂敷材料，在器物表面形成薄膜，作为器材保护用（例如防水）或电的絕緣用。

(4) 有些合成树脂可以拉伸成纖維，用于紡織。

(5) 用作粘結剂或浸滲剂，制造三夾板及层压板。

以下介紹几种重要的塑料，叙述其原料、反应原理、主要性質及用途。

6. 酚醛树脂

酚醛树脂普通指酚-甲醛树脂，是发明最早，应用最广的树脂。它的主要原料是酚 (C_6H_5OH) 和甲醛 ($HCHO$)。酚即苯酚，俗名石炭酸（其水溶液普通用作消毒剂），是煤渣的分餾物；酚也有由苯經氯化或磺化大量合成的。酚的同系物如甲酚、二甲酚及乙酚有时掺在酚中应用。甲醛亦称蟻醛，是用木精（甲醇）蒸汽混以空气，通过赤热的催化剂（銅、銀、鉑）氧化制成；或用氨和一氧化碳直接合成。甲醛的 40% 水溶液，俗称“福馬林”（甲醛水），普通用作防腐剂。此外，有时用六次甲基四胺 $[(CH_2)_6N_4]$ 作为硬化剂，它是由甲醛水与氨反应制成，是白色結晶物質，其作用如甲醛与氨的混合物。

酚与甲醛的縮聚反应，通常都用催化剂促进之。碱性催化剂如氨、氢氧化鈉、氢氧化鉀及碳酸鈉等；酸性催化剂如鹽酸、硫酸、磷酸及乙酸等。从已往实验看来，酚醛縮聚物的生成方式、生成物的結構及性質視酚与甲醛的用量比例和催化剂的种类而不同。

(1) 用等克分子数的酚与甲醛（或甲醛过量）并在碱性催化剂下反应，則先生成中間物羟基苧醇（理論上有五种异构物，主要是鄰-羟基苧醇及对-羟基苧醇）：