

合成树脂及应用丛书

酚醛树脂及其应用

殷荣忠 山永年 毛乾聪 方夔奎 编

化学工业出版社

82.322
1195

合成树脂及应用丛书

酚醛树脂及其应用

殷荣忠 山永年 编
毛乾聪 方燮奎

24218

24218

化学工业出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了酚醛树脂与塑料的生产工艺和应用。

全书共分六章，第一章为概述，其余五章分别详细介绍了酚醛树脂及其模塑料、层压材料、涂料、胶粘剂、壳模材料、研磨材料、磨擦材料、泡沫塑料、纤维、半导体封装材料、感光材料等品种的合成原理，生产工艺，分析检验以及加工方法和应用范围等。同时还着重介绍了酚醛树脂与塑料在开发和应用领域中的发展前景。

本书在理论方面力求简明扼要，并反映了生产单位的实践经验，对应用方面则作了较详细的说明。

本书可供从事热固性塑料，特别是酚醛树脂与塑料行业的有关生产，加工和应用部门的工程技术人员，管理干部和工人阅读。也可作为有关专业技术工人的培训教材，中考和大专院校有关合成树脂与塑料专业的学生参考。

合成树脂及应用丛书

酚醛树脂及其应用

殷荣忠 山永年 编
毛乾聪 方燮奎

责任编辑：侯奎荣

封面设计：许立

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

豆各庄装订厂装订

新华书店北京发行所经销

开本 850 × 1168¹/₃₂ 印张 9³/₄ 字数 261 千字
1990年6月第1版 1990年6月北京第1次印刷
印数 1—2500
ISBN 7-5026-0692-6/TQ·409
定 价 6.90 元

前 言

酚醛树脂和塑料是世界上最早实现工业化的合成树脂品种，迄今已有80多年的历史，当前世界上年产量为300万吨左右（其中酚醛塑料约为50万吨），在产量上为合成树脂品种的第五位。

酚醛树脂和塑料由于它的主要原材料来源较广，生产工艺和设备不太复杂，而产品具有独特的耐热、难燃、电气绝缘、机械性能和尺寸稳定等优良性能，因此，它已成为机械、电气、电子、通讯仪表、交通运输、纺织、轻工、建筑、国防等工业部门不可缺少的材料，工业用酚醛树脂更可大量应用于铸造、耐火器材、油田、木材加工等工业部门，具有广泛的用途。

我国酚醛树脂和塑料工业自40年代工业化以来，已有近50年的历史，目前已有70多个生产单位，其产量已名列热固性塑料品种之首位，属于量大面广的通用类塑料大品种。

近年来，酚醛树脂和塑料在产品性能和质量，新技术和新品种的开发，生产工艺和设备，基础理论研究和测试手段方面都有了新的发展。诸如不断开发了各种用途的酚醛树脂品种，增强、耐磨、导电等塑料的新品种，它们代替有色金属部件，在汽车和机械工业部门开拓了新的应用领域；酚醛注塑料材料的开发，注塑成型新工艺和模具设计技术的革新，大大提高了工效和节约能源，从而使古老而暂新的酚醛树脂和塑料工业开辟了广阔的前景。

为了促进我国酚醛树脂与塑料工业的发展，交流这方面的经验，更好地为四化建设服务，我们编写了本书。编写中编者力求做到理论联系实际，内容具体系统，并着重介绍新的发展和应用领域。

本书重点介绍酚醛树脂，酚醛模塑料，酚醛层压材料和层压品，酚醛树脂在涂料，胶粘剂和铸造领域中的生产和应用，以及酚醛树脂的其它用途等。

本书由殷荣忠（第一、二、五、六章及第三章部分内容）、毛乾聪、方燮奎（第三章部分内容）、山永年（第四章）编写。季和平为本书绘制了插图。本书在编写过程中曾得到上海市化工局塑料专业处，以及国内有关研究所和工厂的大力支持，特此表示谢意。

由于编者水平所限，错误和不当之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者

1988年5月

~~~~~

### 国营常熟塑料厂

（1988年达标批准的省级先进企业）

我厂是生产酚醛塑料粉具有近40年历史的专业厂，品种齐全、质量可靠、产品畅销全国，远销东南亚6国。PF<sub>2</sub>A<sub>4</sub>-161、PF<sub>2</sub>A<sub>2</sub>-141酚醛塑料粉获部省优质品称号，PF<sub>2</sub>A<sub>2</sub>-131酚醛塑料粉获省优称号。

我厂生产电玉粉使用上海天山塑料厂天山牌氨基树脂。并与香港汇奇企业（中国）有限公司合资经营生产酚醛泡沫塑料产品。

欢迎用户来厂洽谈业务

厂 址 江苏省常熟市环城北路24号

邮政编码 215500

电 话 623831

电 挂 1043

# 目 录

## 前言

|                                        |    |
|----------------------------------------|----|
| <b>第一章 概述</b> .....                    | 1  |
| <b>第一节 酚醛树脂与塑料的发展简史</b> .....          | 1  |
| <b>第二节 酚醛树脂与塑料在开发和应用领域中的发展趋势</b> ..... | 4  |
| <b>一、巴克兰提倡的酚醛树脂的主要市场</b> .....         | 4  |
| <b>二、生产和需求动向</b> .....                 | 5  |
| <b>三、技术开发趋势</b> .....                  | 8  |
| <b>(一) 酚醛模塑料</b> .....                 | 8  |
| <b>(二) 酚醛层压板</b> .....                 | 9  |
| <b>(三) 工业用酚醛树脂</b> .....               | 10 |
| <b>(四) 酚醛树脂纤维</b> .....                | 12 |
| <b>(五) 碳纤维酚醛树脂</b> .....               | 12 |
| <b>(六) 酚醛泡沫塑料</b> .....                | 13 |
| <b>(七) 感光性树脂</b> .....                 | 13 |
| <b>(八) 复合材料及其它</b> .....               | 14 |
| <b>第二章 酚醛树脂</b> .....                  | 15 |
| <b>第一节 酚醛树脂原料的制造</b> .....             | 15 |
| <b>一、酚类</b> .....                      | 15 |
| <b>(一) 苯酚</b> .....                    | 15 |
| <b>(二) 工业酚</b> .....                   | 20 |
| <b>(三) 甲酚</b> .....                    | 20 |
| <b>(四) 二甲酚</b> .....                   | 21 |
| <b>二、醛类</b> .....                      | 22 |
| <b>(一) 甲醛</b> .....                    | 22 |
| <b>(二) 糠醛</b> .....                    | 24 |
| <b>三、催化剂</b> .....                     | 25 |
| <b>(一) 盐酸</b> .....                    | 25 |

|                                           |           |
|-------------------------------------------|-----------|
| (二) 草酸 .....                              | 25        |
| (三) 液碱 .....                              | 26        |
| (四) 氨水 .....                              | 26        |
| (五) 苯胺 .....                              | 26        |
| <b>第二节 缩聚反应机理和酚醛树脂结构 .....</b>            | <b>27</b> |
| <b>一、反应条件和影响树脂性能的因素 .....</b>             | <b>27</b> |
| (一) 所用原料的化学结构和单体官能度的影响 .....              | 27        |
| (二) 酚与醛用量的摩尔比 .....                       | 29        |
| (三) 催化剂性质的影响 .....                        | 31        |
| (四) 反应介质pH值的影响 .....                      | 32        |
| <b>二、两种类型的酚醛树脂 .....</b>                  | <b>32</b> |
| (一) 热塑性酚醛树脂 .....                         | 32        |
| (二) 热固性酚醛树脂 .....                         | 38        |
| <b>第三节 酚醛树脂的生产 .....</b>                  | <b>41</b> |
| <b>一、酚醛树脂的制造设备 .....</b>                  | <b>42</b> |
| <b>二、热塑性酚醛树脂的生产 .....</b>                 | <b>45</b> |
| <b>三、热固性酚醛树脂的生产 .....</b>                 | <b>53</b> |
| (一) 固体状热固性酚醛树脂的生产 .....                   | 54        |
| (二) 酚醛树脂乳液的生产 .....                       | 56        |
| (三) 影响树脂生产的因素 .....                       | 57        |
| <b>第四节 酚醛树脂生产过程中可能发生的异常情况及消除方法 .....</b>  | <b>59</b> |
| <b>一、热塑性酚醛树脂生产中可能发生的异常情况及消除方法 .....</b>   | <b>59</b> |
| <b>二、热固性酚醛树脂生产中可能发生的异常情况及消除方法 .....</b>   | <b>62</b> |
| <b>第五节 酚醛树脂生产工艺的新发展 .....</b>             | <b>63</b> |
| <b>一、反应釜大型化, 微机仪表程序控制, 钢带薄层冷却工艺 .....</b> | <b>63</b> |
| <b>二、管式连续反应法 .....</b>                    | <b>64</b> |
| <b>三、用悬浮法生产粒状酚醛树脂 .....</b>               | <b>66</b> |
| <b>第六节 酚醛树脂的固化性质 .....</b>                | <b>67</b> |
| <b>一、线型热塑性酚醛树脂的固化 .....</b>               | <b>67</b> |
| (一) 结构 .....                              | 67        |
| (二) 六次甲基四胺的作用 .....                       | 67        |
| (三) 对固化性能的影响因素 .....                      | 68        |
| <b>二、热固性酚醛树脂的固化 .....</b>                 | <b>69</b> |

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 第七节 酚醛树脂常用原材料及树脂质量的检验方法 ..... | 71  |
| 一、酚醛树脂主要原料的分析方法 .....         | 71  |
| (一) 苯酚 .....                  | 71  |
| (二) 工业酚 .....                 | 74  |
| (三) 苯胺 .....                  | 76  |
| (四) 甲醛 .....                  | 77  |
| (五) 糠醛 .....                  | 79  |
| (六) 盐酸 .....                  | 84  |
| (七) 氨水 .....                  | 84  |
| (八) 液碱 .....                  | 85  |
| (九) 草酸 .....                  | 85  |
| 二、酚醛树脂质量检验方法 .....            | 86  |
| (一) 滴落温度的测定 .....             | 86  |
| (二) 聚合速度的测定 .....             | 87  |
| (三) 粘度的测定 .....               | 88  |
| (四) 水分的测定 .....               | 90  |
| (五) 游离酚含量的测定 .....            | 91  |
| (六) 耐热性测定——热失重分析与差热分析法 .....  | 93  |
| (七) 酚醛树脂的结构分析和分子量分布的测定 .....  | 95  |
| 第八节 酚醛树脂的改性 .....             | 97  |
| 一、醚化反应 .....                  | 99  |
| 二、酯化反应 .....                  | 100 |
| 三、硼改性酚醛树脂 .....               | 100 |
| 四、有机硅改性酚醛树脂 .....             | 101 |
| 五、磷改性酚醛树脂 .....               | 102 |
| 六、重金属改性酚醛树脂 .....             | 103 |
| 七、二甲苯改性酚醛树脂 .....             | 103 |
| (一) 二甲苯甲醛树脂的合成反应 .....        | 104 |
| (二) 酚改性二甲苯甲醛树脂的合成反应 .....     | 105 |
| 八、芳烷基醚甲醛树脂 .....              | 107 |
| 第九节 生产酚醛树脂时废水的治理和利用 .....     | 109 |
| 第三章 酚醛模塑料的生产和成型加工方法 .....     | 126 |
| 第一节 酚醛模塑料各组分的规格和作用 .....      | 126 |



|                                         |     |
|-----------------------------------------|-----|
| 一、树脂 .....                              | 126 |
| 二、填料 .....                              | 127 |
| (一) 有机填料 .....                          | 127 |
| (二) 无机填料 .....                          | 128 |
| 三、固化剂 .....                             | 130 |
| 四、固化促进剂 .....                           | 130 |
| (一) 氧化镁 .....                           | 131 |
| (二) 氢氧化钙 .....                          | 131 |
| 五、润滑剂 .....                             | 131 |
| (一) 硬脂酸 .....                           | 131 |
| (二) 硬脂酸锌 .....                          | 132 |
| 六、着色剂 .....                             | 132 |
| (一) 油黑 .....                            | 132 |
| (二) 氧化铁红 .....                          | 132 |
| 七、增塑剂 .....                             | 132 |
| 第二节 酚醛模塑料制造工艺 .....                     | 133 |
| 一、酚醛模塑料的干法生产工艺 .....                    | 133 |
| (一) 辊压法 .....                           | 133 |
| (二) 螺旋挤压法 .....                         | 138 |
| 二、酚醛模塑料的湿法生产工艺 .....                    | 139 |
| (一) 溶液法 .....                           | 140 |
| (二) 水乳液法 .....                          | 140 |
| (三) 树脂原料浸渍法 .....                       | 140 |
| 第三节 酚醛模塑料在生产过程中可能发生的反常情况<br>及消除方法 ..... | 140 |
| 第四节 酚醛模塑料的性能和成品检验 .....                 | 142 |
| 一、酚醛模塑料的类别、牌号和用途 .....                  | 142 |
| 二、酚醛模塑料的技术要求、成品检验标准和方法 .....            | 143 |
| (一) 体积系数 .....                          | 147 |
| (二) 流动性 .....                           | 147 |
| (三) 弯曲强度 .....                          | 152 |
| (四) 冲击强度 .....                          | 152 |
| (五) 热变形温度 .....                         | 152 |

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| (六) 耐炽热性 .....                | 153        |
| (七) 绝缘电阻 .....                | 153        |
| (八) 介电强度 .....                | 154        |
| (九) 介质损耗角正切 .....             | 155        |
| (十) 耐漏电痕迹性 .....              | 156        |
| (十一) 游离氨 .....                | 156        |
| (十二) 收缩率 .....                | 158        |
| (十三) 吸水性 .....                | 158        |
| (十四) 吸酸率 .....                | 158        |
| <b>第五节 酚醛模塑料的成型加工方法 .....</b> | <b>158</b> |
| <b>一、压塑成型工艺 .....</b>         | <b>159</b> |
| (一) 工艺各要素 .....               | 159        |
| (二) 压塑成型法的优缺点 .....           | 161        |
| <b>二、传递成型工艺 .....</b>         | <b>162</b> |
| (一) 成型原理 .....                | 162        |
| (二) 工艺各要素 .....               | 162        |
| (三) 传递成型的优缺点 .....            | 163        |
| <b>三、注塑成型工艺 .....</b>         | <b>163</b> |
| (一) 成型原理 .....                | 163        |
| (二) 工艺各要素 .....               | 165        |
| (三) 对注塑料的基本要求 .....           | 169        |
| (四) 注塑成型制品产生的缺陷及原因 .....      | 169        |
| (五) 注塑成型技术的优缺点 .....          | 169        |
| <b>第六节 酚醛模塑料的性能与应用 .....</b>  | <b>171</b> |
| <b>一、酚醛模塑料的性能 .....</b>       | <b>171</b> |
| <b>二、酚醛模塑料的应用 .....</b>       | <b>181</b> |
| <b>第七节 酚醛模塑料新品种的发展 .....</b>  | <b>181</b> |
| <b>一、高强度品种 .....</b>          | <b>181</b> |
| <b>二、难燃耐热酚醛塑料 .....</b>       | <b>182</b> |
| <b>三、无流道品种 .....</b>          | <b>187</b> |
| <b>四、速固化品种 .....</b>          | <b>188</b> |
| <b>五、无氨酚醛塑料 .....</b>         | <b>188</b> |
| <b>六、浅色耐弧酚醛塑料 .....</b>       | <b>189</b> |

|                                     |            |
|-------------------------------------|------------|
| 七、无石棉酚醛塑料 .....                     | 189        |
| 八、连续挤出成型的酚醛塑料 .....                 | 191        |
| 九、具有特殊功能性的酚醛塑料 .....                | 191        |
| <b>第四章 酚醛层压材料和层压卷制品 .....</b>       | <b>195</b> |
| <b>第一节 层压用酚醛树脂的制造、性能与检测方法 .....</b> | <b>196</b> |
| 一、酚醛树脂制造工艺 .....                    | 196        |
| 二、酚醛树脂性能与检测方法 .....                 | 197        |
| <b>第二节 浸渍上胶 .....</b>               | <b>199</b> |
| 一、浸渍上胶的基本条件 .....                   | 199        |
| (一) 绝缘纸 .....                       | 199        |
| (二) 绝缘棉布 .....                      | 201        |
| (三) 玻璃布 .....                       | 202        |
| 二、浸渍上胶设备 .....                      | 204        |
| (一) 立式浸胶机 .....                     | 204        |
| (二) 卧式浸胶机 .....                     | 207        |
| 三、浸渍上胶工艺 .....                      | 207        |
| (一) 纸、布、玻璃布的浸渍与干燥 .....             | 208        |
| (二) 浸胶工艺参数 .....                    | 208        |
| <b>第三节 层压板的制造 .....</b>             | <b>212</b> |
| 一、层压压制设备 .....                      | 213        |
| 二、压制前的准备工作 .....                    | 214        |
| (一) 配送 .....                        | 214        |
| (二) 迭合本 .....                       | 216        |
| 三、压制工艺及压制条件对层压板性能的影响 .....          | 218        |
| (一) 压制工艺 .....                      | 218        |
| (二) 压制条件对层压板性能的影响 .....             | 219        |
| <b>第四节 层压板的性质 .....</b>             | <b>221</b> |
| 一、胶纸板 (纸质层压板) .....                 | 221        |
| 二、胶布板 (布质层压板) .....                 | 223        |
| 三、玻璃布层压板 .....                      | 224        |
| <b>第五节 敷铜箔酚醛层压板的制造 .....</b>        | <b>225</b> |
| 一、敷铜箔层压板所用的主要原材料 .....              | 226        |
| (一) 铜箔 .....                        | 226        |

|                                        |            |
|----------------------------------------|------------|
| (二) 酚醛胶纸和环氧酚醛玻璃胶布 .....                | 227        |
| 二、铜箔氧化及上胶工艺 .....                      | 228        |
| (一) 铜箔氧化 .....                         | 228        |
| (二) 铜箔上胶 .....                         | 230        |
| 三、敷铜箔层压板的压制 .....                      | 231        |
| (一) 迭合本组成 .....                        | 231        |
| (二) 压制 .....                           | 231        |
| (三) 剪切 .....                           | 232        |
| 四、敷铜箔层压板的性质 .....                      | 232        |
| 第六节 酚醛层压管的制造 .....                     | 234        |
| 一、酚醛层压管原材料 .....                       | 235        |
| 二、卷管机 .....                            | 235        |
| 三、卷制工艺 .....                           | 236        |
| 四、层压管的性能 .....                         | 237        |
| 第七节 酚醛层压棒的制造 .....                     | 239        |
| 一、酚醛层压棒原材料 .....                       | 240        |
| 二、层压棒模具 .....                          | 240        |
| 三、层压棒工艺 .....                          | 240        |
| 四、层压棒的性能 .....                         | 242        |
| <b>第五章 酚醛树脂在涂料、胶粘剂和铸造等领域中的应用 .....</b> | <b>244</b> |
| 第一节 酚醛树脂在涂料工业中的应用 .....                | 244        |
| 一、醇溶性酚醛树脂 .....                        | 244        |
| (一) 概述 .....                           | 244        |
| (二) 醇溶性热固性酚醛树脂的实例 .....                | 244        |
| 二、油溶性酚醛树脂 .....                        | 246        |
| (一) 松香改性酚醛树脂 .....                     | 246        |
| (二) 利用油类作为改性剂的酚醛树脂 .....               | 247        |
| (三) 纯油溶性酚醛树脂 .....                     | 247        |
| 三、醚化酚醛树脂 .....                         | 250        |
| 第二节 酚醛树脂在胶粘剂方面的应用 .....                | 250        |
| 一、酚醛树脂胶粘剂在木材工业上的应用 .....               | 250        |
| 二、丁腈橡胶改性的酚醛树脂胶粘剂 .....                 | 255        |
| 三、酚醛-氯丁橡胶胶粘剂 .....                     | 259        |

|                            |            |
|----------------------------|------------|
| 四、酚醛-氟橡胶胶粘剂.....           | 260        |
| 五、酚醛-聚乙烯醇缩醛胶粘剂.....        | 260        |
| 第三节 石棉酚醛塑料 .....           | 261        |
| 一、石棉酚醛塑料的生产 .....          | 262        |
| 二、石棉酚醛塑料的性能和应用 .....       | 264        |
| 第四节 酚醛树脂在铸造领域中的应用 .....    | 265        |
| 一、概述 .....                 | 265        |
| 二、酚醛树脂在壳模中的应用 .....        | 266        |
| <b>第六章 酚醛树脂的其它用途 .....</b> | <b>270</b> |
| 第一节 研磨材料 .....             | 270        |
| 一、砂轮 .....                 | 270        |
| 二、涂层研磨材料 .....             | 275        |
| 第二节 摩擦材料 (刹车材料).....       | 278        |
| 一、摩擦材料的配方 .....            | 278        |
| 二、制动刹车带和离合器面料的制造 .....     | 279        |
| 第三节 酚醛泡沫塑料 .....           | 281        |
| 一、发展概况 .....               | 281        |
| 二、酚醛泡沫塑料的制造 .....          | 282        |
| 三、制造酚醛泡沫塑料的几种新方法 .....     | 286        |
| 第四节 酚醛纤维 .....             | 287        |
| 一、概况 .....                 | 287        |
| 二、酚醛纤维的制造 .....            | 288        |
| 三、酚醛纤维的应用 .....            | 291        |
| 第五节 酚醛树脂在半导体封装材料上的应用 ..... | 292        |
| 第六节 线型酚醛树脂在感光性树脂中的应用 ..... | 294        |
| <b>参考文献 .....</b>          | <b>297</b> |

# 第一章 概 述

## 第一节 酚醛树脂与塑料的发展简史

酚类化合物与醛类化合物缩聚而得的树脂统称为酚醛树脂。其中以苯酚与甲醛缩聚而得的酚醛树脂最为重要，在缩聚类塑料中，以酚醛树脂为基础的塑料应用最广，产量也最大。

早在1872年西德化学家拜耳（A. Bayer）曾首先发现酚与醛在酸的存在下，可以缩合得到作为中间体或药物合成原料应用的结晶产物或无定型的树脂状产物，但当时对这种树脂状产物很少研究。

接着，化学家克莱堡（W. Kleeberg, 1891年）和史密斯（A. Smith, 1899年）再次深入研究了苯酚与甲醛的缩合反应。克莱堡还在学术杂志上详细发表了在浓盐酸存在下的反应情况，但由于反应生成物不结晶，而且一经精制就成为不溶不融物，达不到实用目的。于是他转向研究甲醛与多元酚在五倍子酸存在下生成结晶性化合物。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成形性化合物，并使反应由原来过分激烈而趋于平稳控制，这主要是使苯酚与甲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，并控制反应在100℃以下进行，然后在12~30小时内蒸出反应物中的溶剂，得到片状或板状硬化物，再通过切削加工成各种形状的制品，但最后由于在溶剂蒸发中容易引起不规则收缩使制品变形，也就无法达到实际应用的目的。

进入20世纪后，各国化学家对苯酚-甲醛缩合反应越来越感兴趣，1902年布卢默（L. Blumer）发表用40%的甲醛溶液150份与苯酚195份，以135份酒石酸作催化剂反应后得到油状物，然后把这种油状物注入温水中，同时加入少量的氨水，并加热除去过量的苯

酚、甲醛，能得到树脂状的白色物质。

1903年卢格特 (A. Lugt) 发表了用40%甲醛溶液与同份量的苯酚混合，以盐酸、硫酸或草酸作催化剂制得耐酸碱性树脂，并指出还可以加入樟脑、橡胶、甘油等来改善其表面硬度。

在这段时间，还有人发现在较低温度下经过长时间变定，可以克服由于温度过高，水分蒸发过快，而产生多孔结构的缺点，以制得铸塑制品。但由于变定时间过长，缺乏了实际应用价值。因此，当时研究重点只是以酚醛树脂作为虫胶的代用品，如用于油漆中作为天然树脂的代用品，称为“清漆树脂”。但还没有形成工业化规模，至于对酚醛树脂作为成形物的研究还未突破，这是因为当时急待解决的是酚醛树脂易碎，在硬化过程中放出水分等挥发性成分使制件成为多孔性，并存在鼓泡、龟裂等问题。

直到1905~1907年，有名的酚醛树脂创始人比利时裔的美国科学家巴克兰 (Bakeland) 对酚醛树脂进行了系统而广泛的研究之后，于1910年提出了关于酚醛树脂“加压，加热”固化的专利，解决了重大的关键问题，他成功地确立了通过“缩合反应”，即在施加高压的情况下，使预聚物发生固化的技术。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，以及所用催化剂类型，在碱性催化剂存在下，即使苯酚过量，生成物也是热固性树脂，受热后能够转变为不溶不熔状态。并介绍采用木粉或其它填料可以克服树脂性脆的缺点，从而提出了在模型中加热加压快速变定的专利。他的主要功绩在于实现了酚醛树脂的实用化，这对酚醛塑料的生产起了重大的作用。正因如此，有人曾提议将此年(1910年)定为酚醛树脂元年 (或合成高分子元年)。

巴克兰把碱性催化剂制得的热固性酚醛树脂，根据其缩聚程度的不同，分别取名为巴克兰A, B, C。以它们分别指“可溶性酚醛树脂”、“半溶性酚醛树脂”，“不溶性酚醛树脂”的名称一直沿用至今。现在，通常把酚基由亚甲基连接，不带羟甲基这样的反应官能基的热塑性树脂称为线型酚醛树脂。把含有羟甲基或二亚甲基醚键结构且具有自固化性的树脂称为甲阶酚醛树脂。

巴氏后来在德国设立了巴克兰（酚醛树脂商用名）事务所，在美国建立了通用巴克兰公司（后并入通用电气公司），最初生产并进入市场的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，主要用于制作电器绝缘制品，当然也用于涂料、清漆等。

依靠巴氏专利，德国、英国、法国和日本等国都先后实现了酚醛树脂的工业化生产。在日本于1914年，就由三共株式会社引进了酚醛树脂技术，并在东京开始生产。

1911年艾尔斯沃思（Aylesworth）发现应用六次甲基四胺（乌洛托品）可使当时认为仅具有永久可溶可熔性质的清漆树脂转变为不溶不熔的产物。因为清漆树脂性脆，可以粉碎，易于制造，而且长时间贮存亦不会变质，加六次甲基四胺变定后的制品电绝缘性能优良，因此为酚醛树脂用在电器工业部门上作为绝缘零部件开辟了广阔的前途。

苏联彼得洛夫，塔拉索夫等在1912~1913年研究成功了在石油磺酸和芳磺酸的存在下，制取铸塑体的方法，这种铸塑体被称作卡尔波里特。

1913年德国科学家阿尔伯特（K. Albert）发明了在本酚，甲醛酸性缩合物中加入松香，然后根据加热熔融而溶于松节油中，植物油中的所谓油溶性酚醛树脂的制造方法，这一发明开辟了酚醛树脂在涂料工业中应用的新领域。后来又发现树脂与桐油结合制成油漆，涂刷后经过4小时即可完全干燥，形成的漆膜对户外气候的抵抗力极强，这个发现使酚醛树脂的用途又有了新的发展。

到1929年发明了纯油溶性酚醛树脂，为合成树脂在涂料工业上的应用带来了极大的推动力，从而确立了重要的地位。

酚醛树脂不仅可用于制造模塑料、层压塑料、泡沫塑料、蜂窝塑料等，还可以用作油漆原料，胶粘剂，防腐蚀用胶泥，以及以酚醛树脂为基础的离子交换树脂等。

酚醛塑料和酚醛绝缘涂料广泛应用于电气工业，它的发展简史充分说明酚醛树脂正是因为它固化后机械强度高，性能稳定，坚硬



耐磨、耐热、耐燃，耐大多数化学试剂，吸湿性低，电绝缘性能优异，尺寸稳定，价格低廉是一种理想的电绝缘材料，酚醛塑料又俗称“电木”。

酚醛层压塑料已广泛用作制造机械零件和齿轮等的结构材料，酚醛覆铜箔板已应用在无线电、电视机、计算机等电子工业的关键部件上，酚醛树脂可作为砂轮，刹车片，金属铸造模型的胶粘剂，在国防工业上，酚醛树脂也得到了广泛的应用。

总之，人类自1910年始首先将纯净的合成高分子化合物作为工业原料而开始了工业化生产，为了纪念现代化高分子化学工业这个光辉起点，美国化学会于1984年召开了以酚醛树脂为专题的讨论会，重新评价了这种“古老而又崭新的合成树脂——酚醛树脂”。它引起了全世界的普遍关注，可以预见，酚醛树脂与塑料必将随着新的应用领域的开拓而得到其更多地发展。

## 第二节 酚醛树脂与塑料在开发和应用领域中的发展趋势

### 一、巴克兰提倡的酚醛树脂的主要市场

巴克兰公司第一次出售的产品是将甲阶酚醛树脂清漆浸渍在纸上，然后使其固化而制成的纸质层压板和层压管。这些产品过去是用浸渍过虫胶清漆的纸经热压而成的，由于它具有过去的老产品所无法比拟的优异性能，所以自开始生产就发展的很顺利。

在此期间，他还开拓了各种酚醛树脂的应用领域，发表了很多专利，他所开发的主要酚醛树脂有：低噪音齿轮（以棉布为基材）；粘合各种材料的油灰，粘合剂；电灯头和玻璃灯泡的粘合剂；线圈等使器品体用的浸渍树脂；用磷酸三甲酚酯配合的可塑性涂料；桐油改性树脂（浸渍用，涂料用）；硬化纸板；双辊加工模塑料的生产技术；无机质材料的粘结制品，如砂轮机的砂轮片，汽车的制动器；木材用浸渍树脂（强化木材），木材粘合剂等。

当时由巴氏开发的这些产品，时至现在几乎仍在发展和使用