

改性酚醛树脂复合材料的研究及应用

张博宇¹, 李亚坤^{1*}, 王彦明¹, 张志晓¹, 李 萍¹, 张晓亮¹, 王光硕^{1,2,3*}

¹河北工程大学材料科学与工程学院, 河北 邯郸

²河北工程大学, 河北省改性塑料技术创新中心, 河北 邯郸

³河北工程大学, 邯郸市新型无机非金属材料重点实验室, 河北 邯郸

收稿日期: 2022年9月20日; 录用日期: 2022年10月16日; 发布日期: 2022年10月25日

摘 要

酚醛树脂材料制作成本低、原材料易得、生产工艺简单, 被广泛应用在日常生活及工程领域。但随着科技水平的进步和使用要求的提高, 传统酚醛树脂材料在高性能工程材料领域严重受限。因此, 对酚醛树脂进行复合改性以制备出具有优良性能和形式多样的复合材料, 已成为必然的趋势。本文主要针对酚醛树脂基复合材料的研究现状与应用进行系统阐述。

关键词

酚醛树脂, 复合材料, 研究进展, 应用

Study and Application of Modified Phenolic Resin Composites

Boyu Zhang¹, Yakun Li^{1*}, Yanming Wang¹, Zhixiao Zhang¹, Ping Li¹, Xiaoliang Zhang¹, Guangshuo Wang^{1,2,3*}

¹School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan Hebei

²Technology Innovation Center of Modified Plastics of Hebei Province, Hebei University of Engineering, Handan Hebei

³Key Laboratory of New Inorganic Nonmetallic Composite of Handan, Hebei University of Engineering, Handan Hebei

Received: Sep. 20th, 2022; accepted: Oct. 16th, 2022; published: Oct. 25th, 2022

Abstract

Phenolic resin materials are widely used in daily life and engineering fields due to their low pro-

*通讯作者。

文章引用: 张博宇, 李亚坤, 王彦明, 张志晓, 李萍, 张晓亮, 王光硕. 改性酚醛树脂复合材料的研究及应用[J]. 材料科学, 2022, 12(10): 965-971. DOI: 10.12677/ms.2022.1210108

duction cost, easy availability of raw materials and simple production process. However, with the progress of science and technology and the improvement of application requirements, traditional phenolic resin materials can no longer meet the requirements of high-performance engineering materials. Therefore, it is an inevitable trend to composite modify phenolic resin to prepare composite materials in various forms. In this paper, the research status and application of phenolic resin matrix composites are systematically described.

Keywords

Phenolic Resin, Composite Materials, Research Progress, Application

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 酚醛树脂基复合材料研究现状

1.1. 酚醛树脂简介

酚醛树脂主要有苯酚与甲醛缩聚而成, 其分子结构如图 1 所示。酚醛树脂最早由德国科学家拜尔在 18 世纪 80 年代无意中制备而来, 其将苯酚与甲醛混合经过加工得到了流体状的产物, 但拜尔并没有对此产物展开研究与讨论, 直到 19 世纪布卢默开始在德国化学家拜尔的基础下使用酒石酸作催化剂, 成功制作酚醛树脂, 但因为操作复杂, 成本高等因素, 并没有实现工业化。直到十九世纪二十年代, 美国科学家巴克兰开启了酚醛树脂元年, 因为他注意到酚醛树脂这一化工产品, 通过对酚醛树脂进行系统的讨论与研究, 最终提出酚醛树脂“加压、加热”固化方式, 并且凭借其成功申请了专利, 为今后酚醛树脂的发展奠定了基础, 此后该类型树脂的发展进入快车道。

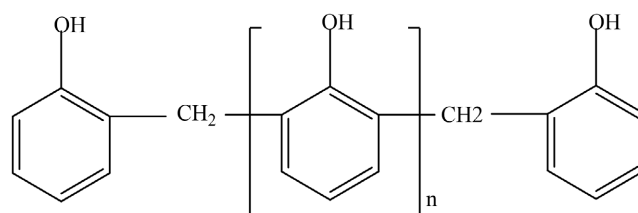


Figure 1. Molecular structure formula of phenolic resin

图 1. 酚醛树脂分子结构式

1.2. 改性酚醛树脂研究

但随着科技发展, 科学家发现传统的酚醛树脂材料越来越不能满足新型产业的需求, 因此改性酚醛树脂的概念被提出, 即以酚醛树脂作为基体, 通过添加增强相, 通过增强相所具备的性能来增强酚醛树脂的性能。传统酚醛树脂由于基体中苯环等刚性基团的引入使其具备显著的耐热性和抗氧化性但其也存在很多缺点。在进行制备时由于酚羟基容易氧化, 在此过程中不参与反应, 所以成品当中会有很多酚羟基的存在, 导致产品不纯。且酚羟基的极性也很强, 容易和水相互吸引, 在水的作用下容易使得酚醛树脂制品的强度很低, 导电性能也很差。尤其是在太阳下长时间暴露, 会非常容易使得酚醛树脂发生变化, 导致材料变色, 脆性增大。这些缺点在很大程度上限制了酚醛树脂的应用, 所以对酚醛树脂进行改性来

改善这些缺点是非常必要的。可以通过添加硬度大的材料或者导电性强的材料作增强相来改变酚醛脆性大、导电性差的缺点。也可以增加粘性大的增强相材料来提高酚醛树脂的粘接性能。工程常采用封锁酚羟基阻止其与空气接触发生氧化,或者引入其他组分,也可以在高分子链上引入氧、氮、硫等其他杂原子[1][2]。目前关于酚醛树脂的改性主要有聚乙烯醇缩醛树脂、环氧改性酚醛树脂、有机硅改性酚醛树脂、硼酚醛树脂、芳烷基醚甲醛树脂等几类。

1.3. 聚乙烯醇缩醛树脂

聚乙烯醇缩醛树脂目前是采用引进其他组分的方法进行改进的,其原理主要是在酸性条件下由聚乙烯醇和醛缩合制成聚乙烯醇缩醛其主要目的是因为聚乙烯醇为水溶性和醛缩合后可以防止被水溶解。之后将其与酚醛树脂在一定条件下混合反应,使酚醛树脂中的羟基和聚乙烯醇缩醛中的羟基结合,进行缩聚脱去一分子水,形成接枝共聚物。由于引入柔性基团,导致添加的聚乙烯醇缩醛对酚醛树脂起到了增强韧性的作用,也降低了酚醛树脂的凝固速度,因此可以降低聚乙烯醇缩醛树脂制品的成型压力,但是唯一的缺点就是聚乙烯醇缩醛树脂制品的耐热性能会降低。因此该改性酚醛树脂常用于注射塑料等领域[3][4]。

1.4. 环氧改性酚醛树脂

环氧改性酚醛树脂通常是采用二酚基丙烷型(简称双酚 A)环氧树脂作为增强相,酚醛树脂作为基体,进行制备。其主要是由酚醛树脂中的酚羟基和双酚 A 型环氧树脂中的羟基进行醚化反应,使酚醛树脂中的羟基和双酚 A 型环氧树脂的羟基相互结合,脱去一分子水,形成醚键。之后酚醛树脂中的羟甲基和双酚 A 型环氧树脂中端部的环氧基进行开环反应,形成体型结构,也可以说双酚 A 型环氧树脂的固化作用被酚醛树脂激发,进一步结构发生变化。由于其复杂的结构,所以该改性树脂会有良好粘结性与韧性。而且改性后的产品也兼具了双酚 A 型环氧树脂的耐热性能,所以可以看作这两种材料相辅相成,相互改良。因此该材料主要用于模压、粘连剂、涂层等领域[5]。

1.5. 有机硅改性酚醛树脂

有机硅改性酚醛树脂是以有机硅作为增强相,因为有机硅中硅氧键的存在,使有机硅具有良好的耐热性能,并且比一般高分子材料的耐热性要高的多,但是有机硅的粘连性比较差。因此为增强酚醛树脂的耐热性能可以引入有机硅。其原理主要是有机硅单体与酚醛树脂中的酚羟基进行反应生成交联结构。由于这种特殊的交联结构,所以进行改性后,新的复合材料具有良好的耐热性与韧性。并且经过测试该材料可以在高温下进行长时间的工作,所以一般被用于需要耐高温材料的火箭或者导弹上[6][7]。

1.6. 硼酚醛树脂

硼酚醛树脂最开始由美国提出并开始研究,其只要特点是在酚醛树脂分子中引入-B-O-这一柔性键。由硼酸与苯酚在一定条件下进行反应生成一定分子量的硼酸酚酯,之后在甲醛水溶液固化的作用下生成硼酚醛树脂。由于在树脂分子中引入了-B-O-这一柔性键,所以改性后可以增强传统酚醛树脂材料的韧性,改善其脆性因素。并且酚羟基中的氢原子被硼所替代,极性下降,和水这一极性分子相容性变差,导致新材料的耐水性有所提高。同时该材料的三向交联结构导致该材料的韧性与耐高温性都比酚醛树脂材料有所提升[8]。

1.7. 芳烷基醚甲醛树脂

芳烷基醚甲醛树脂采用在酚环上引入刚性基团-芳基,由于其位阻效应,对键有屏蔽效应,导致了

该树脂具有耐碱、机械强度高的特点。其原理为将芳香烃的两个烷基由氯气处理，使两个甲基各带一个氯原子后放入甲醇中使其醚化，最后在苯酚作催化剂的条件下进行醚的交换，生成带两个酚环的芳烷基醚化合物，使其与甲烷在一定条件下发生固化，交联生成大分子芳烷基醚甲醛树脂。该树脂的特点为具有很快的固化速度，将其制成的产品具有耐热、耐潮的特性。所以可以用在火箭外壳、发动机等耐高温部位。

酚醛树脂，主要由以上几种途径进行改性。像环氧改性酚醛树脂、有机硅改性酚醛树脂、聚乙烯醇缩醛树脂这一类改性树脂，都可以在酚醛树脂的基础上进行改性。也可以使醛或者酚先合成其他物质，之后再和酚或者醛反应，间接生成改性树脂，如硼酚醛树脂、二甲苯改性酚醛树脂。或者没有苯酚参与的反应，其可以先生成一阶酚醛树脂，接着经过反应在生成二阶酚醛树脂，如二苯醚甲醛树脂[9]。

2. 酚醛树脂及其复合材料的应用

改性酚醛树脂改进了酚醛树脂耐热性差，机械强度低等缺点，具有力学性能好、耐热性能强、粘结力强、化学性质稳定等特点，被广泛应用于压塑粉、涂料、固体胶、纤维、防腐、保温等领域[10]。

2.1. 改性酚醛树脂在压塑粉方面应用

压塑粉是成产模压制品必不可少的东西，它主要由改性酚醛树脂制成，在工业上常使用辊压法与双螺旋挤出法相配合并用木料作为填料将树脂将其浸润，接着加入其他试剂混合均匀，经过粉碎后得到压塑粉。为了制备绝缘性能与耐热性强的压塑粉，可以添加石英等材料。压塑粉是制备各种塑料制品的原料之一，工业上可以通过注射成型法或者模压法制备各种塑料制品。图 2 位改性酚醛树脂在压缩粉方面的应用，热塑性的改性酚醛树脂制成的压塑粉主要用于电闸开关、日用品插头等电器零件。热固性的改性酚醛树脂压塑粉可以用来制造对绝缘性能要求较高的产品[11]。



Figure 2. Application of modified phenolic resin in compression molding powder

图 2. 改性酚醛树脂在压塑粉方面应用

2.2. 改性酚醛树脂在涂料领域应用

酚醛树脂应用在涂料领域的应用目前已有 70 年，在酚醛涂料领域主要是以用松香改性的酚醛树脂或者对叔丁基酚醛树脂来调配。因为松香改性的酚醛树脂与叔丁基酚醛树脂对桐油均有良好的混溶性，可以将其混溶来调配出具有高性能的油漆。酚醛树脂可以提高涂料的耐酸性与耐热性，被广泛应用于各工程领域，但其独特的黄色使其不适合制造浅色涂料。除和桐油混合外，其还可以与其他树脂一起混合使

用。如要增加涂料的耐碱性与风干后的硬度可以添加醇酸树脂提高该涂料的耐碱性与硬度或者需要耐酸碱, 并且有良好粘连性的涂料, 可以将环氧树脂混入提高该涂料的性能。因此, 工厂中涂料的重要原材料均是由改性酚醛树脂制成的酚醛涂料, 图 3 为改性酚醛树脂在涂料方面的应用。



Figure 3. Application of modified phenolic resin in coatings
图 3. 改性酚醛树脂在涂料方面应用

2.3. 改性酚醛树脂在酚醛胶领域应用

酚醛胶是一种粘连剂, 它的原材料主要是改性后的热固性酚醛树脂, 其中以酚醛-丁腈、酚醛-缩醛为主, 这两类粘连剂在胶领域中具有举足轻重的地位。如若要以酚醛树脂为原料制备粘连剂, 其会因为酚醛树脂的粘性较差, 使制成的酚醛胶用途被大大限制, 因此其只能用于胶合板的粘结。而以高聚物进行改性后的酚醛胶在耐热性、粘连性等方面有显著的提高, 甚至酚醛-丁腈粘连剂还具有很强的机械强度及韧性, 主要表现在抗冲击方面[12]。

2.4. 改性酚醛树脂在纤维方面的应用

酚醛树脂在纤维领域还有广泛的用途, 以酚醛树脂为原料, 将其融化后拉丝, 放入聚甲醛中处理, 经一段时间后, 丝状的酚醛树脂会固化, 之后得到体型结构的纤维。如果还要进一步增强纤维的强度与模量, 可以将其与熔融的低浓度聚酰胺混合后拉丝, 制备出改性的酚醛树脂纺丝, 如图 4 所示。通常情况下该纺丝纤维为黄色, 具有很高的强度, 将其放置在 8000 度的温度下, 该酚醛纤维也不会融化与燃烧。并且在该严酷的环境下还会自行熄灭, 在根源上防止火灾的发生。在常温下, 由聚酰胺改性的酚醛树脂纤维对浓盐酸与氢氟酸有很强的耐性, 但是对硫酸与硝酸这一类的强酸与强碱耐性较差。该产品主要用于工厂防护服或者工厂厂房的室内装饰, 发生火灾时最大程度上减少员工受伤及死亡概率, 同时在工程上也常作为绝缘和隔热材料使用[13]。

2.5. 改性酚醛树脂在防腐材料方面应用

防腐材料也是酚醛树脂在工程上的应用, 但最常见的是改性酚醛树脂制成的防腐材料, 因为它们较单一的酚醛树脂有更好的耐潮与耐酸碱的性能。主要以酚醛树脂胶泥、酚醛-环氧树脂复合玻璃钢、酚醛-环氧涂料为主。以酚醛-环氧涂料为例, 该类防腐涂料同时兼具酚醛树脂良好的耐酸性与环氧树脂的耐碱性、粘连性, 因此被广泛应用于管道表面及车辆表面的防腐[14]。



Figure 4. Application of modified phenolic resin in fibers

图 4. 改性酚醛树脂在纤维方面的应用

2.6. 改性酚醛树脂在保温材料领域应用

由于改性酚醛树脂的耐热性能比纯酚醛树脂的耐热性强，改性酚醛树脂的发泡材料在隔热保温材料领域占主要位置，如图 5 所示。同时改性酚醛树脂发泡材料也具有保温、隔热、质量轻、难自燃等特点，并且在遇到火焰时，该材料没有滴落物，可以有效防止火灾蔓延。所以，该材料被广泛应用于保温彩钢板、房间隔热层、中央空调以及需要保持低温的管道中。目前聚苯乙烯泡沫是市场上应用最广泛的保温材料，但其性能远不如改性酚醛树脂泡沫材料。改性酚醛泡沫凭借导热性差，保温效果好的特点，在保温界被冠以“保温之王”的称号。除此之外酚醛泡沫还具有化学性质稳定、耐酸碱性强、机械强度高，不易破损等优点。并且酚醛泡沫原材料丰富，生产工艺简单，很廉价，被广泛应用[15]。



Figure 5. Application of modified phenolic resin in thermal insulation materials

图 5. 改性酚醛树脂在保温材料的应用

3. 结语

自酚醛树脂问世以来，就备受各个领域的青睐，但随科技的进步传统酚醛树脂的性能以越发不能满

足现代技术的要求。因此,对酚醛树脂进行改性用以制备出具备不同性能的改性酚醛树脂基复合材料,尤其是朝着增强、阻燃、低烟和成型适用性等方面进行改性,使其能够在保温、防腐、电子、航天等领域大显身手。

参考文献

- [1] 何栋,齐暑华,程博,马莉娜. 纳米材料改性酚醛树脂研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(4): 58-62.
- [2] 蔡学广,刘晓辉,张大勇,荣立平,赵颖,王刚,朱金华,李欣,米长虹. 树脂制备工艺对腰果酚改性酚醛树脂胶接性能影响研究[J]. 化学与粘合, 2019, 41(6): 412-416.
- [3] Xiong, J.M., Li, Y.C., Wang, W.Q. and Xia, C. (2009) Preparation of Montmorillonite Modified Phenolic Resin for Shell Process. *China Foundry*, **2**, 119-123.
- [4] 朱宝华. 聚乙烯醇缩丁醛树脂成形工艺对产品质量的影响[J]. 安徽科技, 2017(3): 52-53.
- [5] 夏涛,汪壮,黄莺,宇文红娟,石晓敏. 环氧改性酚醛树脂纳米复合材料的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(12): 66-70.
- [6] Li, C., Ma, Z.Z., Zhang, X.W., Fan, H. and Wan, J.T. (2016) Silicone-Modified Phenolic Resin: Relationships between Molecular Structure and Curing Behavior. *Thermochimica Acta*, **639**, 53-65. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.07.011>
- [7] 刘成林,周传健,赵新新,张晨,陈国文. 有机硅改性酚醛树脂的研究进展[J]. 有机硅材料, 2014, 28(5): 395-402.
- [8] Yun, J., Chen, L.X., Zhao, H., Zhang, X.F., Ye, W.L. and Zhu, D.F. (2019) Boric Acid as a Coupling Agent for Preparation of Phenolic Resin Containing Boron and Silicon with Enhanced Char Yield. *Macromolecular Rapid Communications*, **40**, Article ID: 1800702. <https://doi.org/10.1002/marc.201800702>
- [9] 王亚楠,李兆,曹静,吴坤尧. 酚醛树脂及含硼酚醛树脂热裂解和碳化研究进展[J]. 当代化工, 2021, 50(9): 2235-2241.
- [10] 孙鑫,王刚,凌芳. 酚醛树脂的研究进展及发展趋势[J]. 上海化工, 2022, 47(1): 59-63.
- [11] Wang, B., Shi, M.X., Ding, J. and Huang, Z.X. (2021) Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Modified Phenolic Resin: Synthesis and Anti-Oxidation Properties. *e-Polymers*, **21**, 316-326. <https://doi.org/10.1515/epoly-2021-0031>
- [12] 高宏娜,沈鹏飞,李申,隋呈祥,沈德君. 用改性酚醛胶生产室外用胶合板研究[J]. 科技创新与应用, 2016(18): 74.
- [13] 刘灿,任宇,李欣,刘建祥,史正军,郑志锋. 桉树生物质制备高邻位酚醛树脂纤维的研究[J]. 林产化学与工业, 2020, 40(6): 70-76.
- [14] 陆刚. 环氧树脂防腐材料的性能特点及应用前景[J]. 化学工业, 2015, 33(9): 23-26+40.
- [15] 王振飞,赵韧,尚盼. 建筑外墙保温用酚醛树脂泡沫材料的改性[J]. 当代化工研究, 2019(12): 104-105.