

Research Progress of Novel Phenolic Resin Based on Plant Resources

Ben Fei^{1,2}, Yan Huang^{1,2}, Shubing Li^{1,2}, Qing Shen^{1,2*}

¹State Key Laboratory for Modification of Chemical Fiber and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai

²Polymer Department of Donghua University, Shanghai

Email: 141100343@mail.dhu.edu.cn, 15001757219@163.com, 857238924@qq.com, *sqing@dhu.edu.cn

Received: Mar. 1st, 2018; accepted: Mar. 15th, 2018; published: Mar. 28th, 2018

Abstract

In this paper, the preparation and characterization of novel phenolic resin based on plant resources were reviewed. The plant resources include lignin, plant polyphenols, cardanol, tung oil, camellia seed meal, shellac and bamboo tar. This new type of green phenolic resin will help its application in all areas of human life.

Keywords

Phenolic Resin, Lignin, Plant Polyphenols, Cardanol, Tung Oil

基于植物资源的新型酚醛树脂研究进展

费奔^{1,2}, 黄炎^{1,2}, 李舒冰^{1,2}, 沈青^{1,2*}

¹东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海

²东华大学高分子系, 上海

Email: 141100343@mail.dhu.edu.cn, 15001757219@163.com, 857238924@qq.com, *sqing@dhu.edu.cn

收稿日期: 2018年3月1日; 录用日期: 2018年3月15日; 发布日期: 2018年3月28日

摘要

本文对基于植物资源的新型酚醛树脂的制备与特点进行了综述, 其中的植物资源涉及到木质素、植物多酚、腰果酚、桐油、油茶粕、紫胶和竹焦油。这类新型的、绿色的酚醛树脂将有利于其应用于人类生活的各个领域。

*通讯作者。

关键词

酚醛树脂, 木质素, 植物多酚, 腰果酚, 桐油

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 前言

自 1872 年发现至今, 酚醛树脂即由于其性能独特、应用广泛而获得了迅速地发展。但一个不容忽视的事实是其分子结构中亚甲基连接的刚性芳环的紧密堆砌, 导致整个树脂机体变脆。此外, 由于酚醛树脂上的酚羟基和亚甲基极易在空气中氧化, 使得其耐热性和抗氧化性下降, 从而影响其应用。所以, 对酚醛树脂进行改性长久以来一直是一个科学家和工程师共同关注的课题。在众多的改性技术中, 应用可再生资源对酚醛树脂进行改性是一个及其重要的方向。这是因为这类改性使得酚醛树脂成为一种生态树脂, 具有更广泛地应用前景。

事实上, 应用可再生资源制备酚醛树脂还考虑其他两大因素, 一是石油和天然气等化石资源日益缺乏, 使得人们不得不转向可再生的资源、并越来越重视对可再生资源的开发和利用; 二是生活水平的提高及认识的提高使得人们日益重视环境保护和应用环境友好的绿色用品。

可再生资源主要是指天然的植物类物质, 应用植物类材料制备酚醛树脂主要是考虑植物的天然结构单元所具有的酚基和醛基恰好也是酚醛树脂的基本结构。

到目前为止, 可再生资源中的木质素、茶多酚、腰果酚、桐油等均已经被应用于制备生态酚醛树脂、并发现可以提高酚醛树脂的性能。

2. 木质素改性酚醛树脂

2.1. 木质素的结构及特点

木质素是针叶树类、阔叶树类和草类植物的基本化学组成之一, 存在于所有的植物中; 是植物细胞中一类复杂的芳香聚合物[1] [2] [3]。

木质素与纤维素和半纤维素一起构成植物的骨架, 是地球上仅次于纤维素的天然高分子材料。木质素是聚酚类的三维网状高分子化合物, 不同于蛋白质、多糖、核糖等天然高分子, 后者的有规结构可用化学式来表示, 而木质素因为结构复杂所以只有结构模型[1] [2] [3]。

木质素的元素组成随着植物品种和分离方法的不同而不同, 不同植物纤维中的木质素各元素的含量略有不同, 但主要是由碳、氢、氧 3 种元素组成。木质素的主体结构以苯丙烷为主体, 有 3 种基本结构, 即愈创木基结构、紫丁香基结构和对羟基苯基结构(图 1)。

木质素结构中有复杂的官能团, 与分布、种类、提取分离方法等有关。由于许多官能团的存在, 所以木质素能发生多种化学反应。木质素结构中存在较多的羟基, 以醇羟基和酚羟基两种形式存在。木质素结构中的酚羟基是一个十分重要的结构参数, 酚羟基的多少会直接影响到木质素的物理和化学性质, 如能反映出木质素的醚化和缩合程度, 同时也能衡量木质素的溶解性能及反应能力。木质素结构中羰基通常是以芳香环共轭的形式存在。

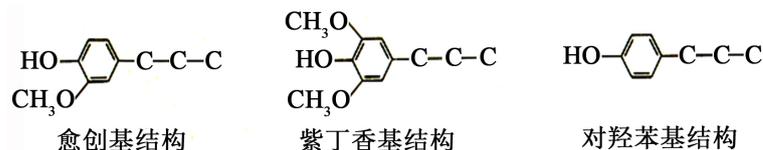


Figure 1. Three kinds of basic structure of lignin [1] [2] [3] [4] [5]
图 1. 木质素的 3 种基本结构[1] [2] [3] [4] [5]

木质素的侧链结构直接关系到木质素的化学反应性。在木质素的侧链上，有对羟基安息香酸、香草酸、紫丁香酸、对羟基肉桂酸、阿魏酸等酯型结构存在，这些酯型结构存在于侧链的 α 位或 γ 位。在侧链 α 位除了酯型结构外，还有醚型连接，或作为联苯型结构的碳-碳联结[1] [2] [3] [4] [5]。

2.2. 木质素的性质

木质素是一种相对密度大约在 1.35~1.50 之间、无光学活性的物质。其结构中存在许多极性基团，尤其较多的是羟基聚集体，分子内和分子间具有很强的氢键，不溶于许多溶剂。作为一种热塑性高分子物质，木质素无确定的熔点和较高的玻璃化转变温度 127°C~193°C。木质素的分子量可以达到几十万，但分离得到的木质素的相对分子量要低得多，一般是几千到几万[4]。

木质素的分子量增加使得软化点和玻璃转化温度增加。木质素的杨氏模量和磨擦弹性等随含水率增加而线性下降[1]。木质素的临界表面能 γ_C 约为 36 mJ/m² (硬木) [6]。IGC 的 London 力 γ_{Sd} 约在 45~49 mJ/m²之间[6]。

木质素的化学性质包括木质素的各种化学反应：如发生在苯环上的卤化、硝化、氧化以及发生在侧链的苯甲醇基、芳醚键和烷醚键上的反应，还有木质素的改性反应等[6]-[16]。木质素的结构中含有醇羟基和酚羟基，可与酚化试剂发生酚化反应。除了羟基可以发生烷基化反应，羧基、羰基也可以进行烷基化。木质素结构中引入磺酸基，可以增加亲水性[17]-[24]。

2.3. 木质素改性酚醛树脂

由于木质素的结构单元上含有酚羟基和醛基，因此在合成基于木质素的酚醛树脂时，木质素既可以用作酚与甲醛反应，又可以用作醛与苯酚反应，达到节约甲醛和苯酚的双重目的。

施和王曾经制得了木质素含量为 50%的酚醛树脂胶粘剂。他们先将木质素用水和碱加热溶解，具体为木质素 100 g，30%液碱 100 g 和不同用量的水配制而成的溶液，其浓度与粘度之间有一定的关系。制备过程将苯酚、木质素溶液和催化剂投入反应器中，边搅拌边升温至 50°C，并恒温 0.5 h；然后加入甲醛（总量的 80%），继续于 50°C 反应 0.5 h；随后在 1.5 h 内缓慢升温至 87°C，在 30 min 内升温至 94°C，在 20 min 内将温度降至 82°C；此时再加入剩余的甲醛，并在 0.5 h 内升温至 92°C，恒温一段时间，待达到所需的粘度时冷却出料[1] [5]。

美国一家公司介绍了基于木质素的酚醛树脂制造方法[1] [5]。他们将含水 50%的硫酸盐法木质素 300 g 与 90%的苯酚 167 g 进行搅拌均匀后得到含固量为 64.2%的产物。另将 90%的苯酚 14.4 g、37%的甲醛 16.9 g，50% NaOH 水溶液 1.4 g 和水 25.1 g 混合均匀，然后在 90 min 内升温至 95°C 回流 70 min；随后降温至近室温时，加入 50% NaOH 水溶液 2.1 g、37%的甲醛 10.8 g 和上述木质素-苯酚混合物 20.3 g，并加热至 95°C 回流 20 min，再于 80°C 反应 27 min；最后冷却至室温，得到粘度为 0.46 Pa·s、pH 值为 11.4 和含量为 37.2%的基于木质素的酚醛树脂胶粘剂。在制得的酚醛树脂中，木质素可以代替 25%的苯酚。

造纸废液中的木质素可与甲醛反应生成木质素酚醛树脂[1]。

我们用苯酚为固体，首先将苯酚放入干燥箱中液化，然后在烧杯中分别称取苯酚和甲醛溶液倒入三

口烧瓶中，再加入氢氧化钠溶液为催化剂，最后在三口烧瓶中分别加入木质素 8、14 和 20% 进行缩聚反应制备了酚醛树脂[17] [18] [19] [20] [21]。结果发现木质素在所得的酚醛树脂中有致孔剂的作用。

在苯酚，甲醛与木质素共同存在的环境中，苯酚，甲醛小分子不断的渗入木质素大分子的网状结构中。随着反应的进行，苯酚，甲醛在木质素网络中聚合成为大分子，并与木质素形成化学交联。在最后形成的共聚物中，木质素就一张网保护着内部的酚醛结构，同时它也担当着共聚物骨架的作用[20]。

图 2 是不同木质素含量的酚醛树脂的流变曲线。可以看出随着木质素含量增加，表观粘度是上升的。同时随着剪切速率的升高，酚醛树脂发生切力变稀现象。这说明基于木质素的酚醛树脂属于假塑性非牛顿流体。

描述假塑性流体最简单的模型是幂律公式：

$$\eta = Kr^{n-1} \tag{1}$$

通过幂律公式的对数式，即：

$$\lg \eta = \lg K + (n-1)\lg \gamma \tag{2}$$

通过拟合可以得到图 2 中的线性部分，由此可以得到酚醛树脂的非牛顿指数，如表 1 所示。

由拟合的结果可以看出，酚醛树脂的非牛顿指数随着木质素含量的增加而减小，即木质素加入增大了树脂的非牛顿性。这主要是由于木质素的分子量分布较宽，所以增加了酚醛树脂分子量的分散性。而

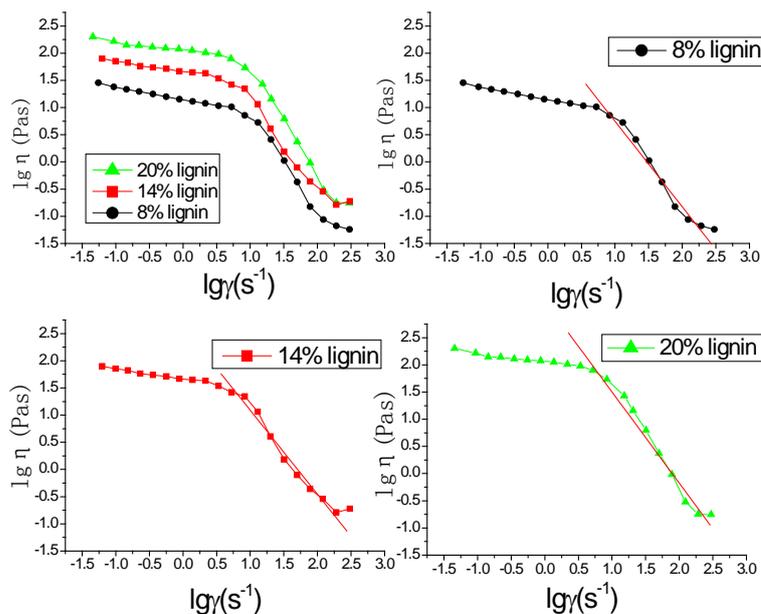


Figure 2. The rheological curves of different lignin phenolic resin [24]

图 2. 不同木质素含量的酚醛树脂的流变曲线[24]

Table 1. Rheological curve fitting results of lignin phenolic resin [17]

表 1. 木质素酚醛树脂流变曲线的拟合结果[17]

样品%	lgK	n (非牛顿指数)	R (相关系数)
8	0.736	0.67	0.9888
14	3.329	0.57	0.9914
20	4.189	0.54	0.9885

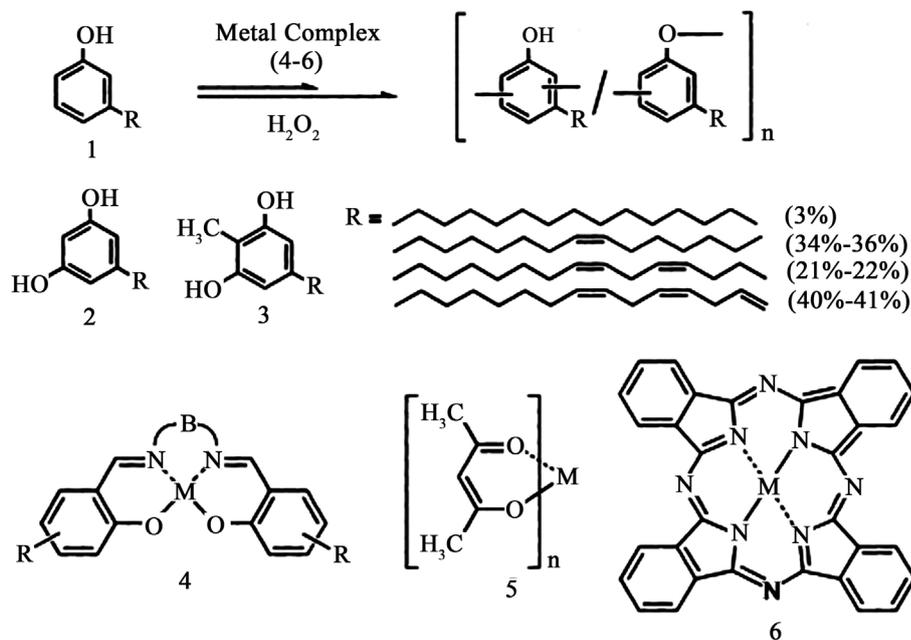


Figure 3. The structure of cardanol [50]

图 3. 腰果酚的结构[50]

当酚醛树脂的分子量相同时，由于其分子量分布增宽，使得其非牛顿性增大。在结构上，由于木质素酚醛树脂共聚物是支化交联的，而木质素又呈现为网状的复杂结构，没有固定的分子式，而且分子量分布广。这也是酚醛树脂的非牛顿流体行为的缘故。

进一步观察图 3 可以发现，在木质素含量 14% 和 20% 的样品的最后部分，即在剪切应力比较大的情况下，出现了粘度随剪切应力变大而变大的现象，也就是切力变稠。这种切力变稀又变稠的流变现象常常出现在网状结构或相互交叉链接的高分子聚物流变曲线中。由于这些聚合物所特有的物理特性，在低的剪切应力下 ($\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$, $\dot{\gamma}_c$ 为临界剪切速率)，粘度随着剪切应力增加而减少(切力变稀行为)主要是由于随着剪切应力的增加高分子解开缠结，分子链随流动方向发生取向；在高剪切应力作用下 ($\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$) 出现切力变稠，这是因为流动使得高分子聚合物分子结构发生变形和交联引起，解开的高分子链形成了临时的网络结构或者缠结，大量解开的高分子链参与了临时网络结构的形成，使得粘度变大。当去除剪切力之后，这种临时的网络结构也将随之渐渐消失。这说明木质素的加入，增强了酚醛树脂的网状结构，因而 14% 和 20% 样品在高剪切应力区也出现这一现象。

Frazier 等曾报道了酚醛树脂的 CP/MAS 13C NMR 谱[25]，根据他们的报道，酚醛树脂有四个特征峰分别在 35、63、130 和 150 ppm，分别对应的是亚甲基 - 碳、羟甲基 - 碳、取代或未被取代的芳香碳以及酚羟基 - 碳。

由于碱木质素中胶体分子具有带电核和溶剂化的外壳，构成了亲水基因，使其因而具有一定的表面活性。目前碱木质素改性酚醛树脂的方法主要有：羟甲基化、脱甲基化和碱性条件下的酚化改性。通过羟甲基化木质素芳环和芳环侧链可以增加木质素的活性，但不能增加活性点，所以效果不高。为此，一些研究报道可以通过先对碱木质素先进行碱活化、再经过羟甲基化来提高其化学反应活性。当木质素对苯酚的替代率低于 50%，随着替代率的增加，粘结强度大致恒定。同时适量增加碱的添加量，有利于提高粘结强度，且产品中的残留甲醛保持在较低范围[26]。有报道发现采用羟甲基化的碱木质素(HKLF)与 PF 复合制备的碱木质素/酚醛复合胶黏剂(KPF)可以通过调整 HKLF 添加量来调节 KPF 的性能[27]。

将木质素芳环上的甲氧基首先通过化学方法转化成酚羟基来提高木质素的活性,大幅度提高木质素的活性点,然后制备酚醛树脂,也是一种被认为可行的方法。有研究表明利用碱木质素和硫在高温下反应生成硫酸盐木质素,再经过冷却酸化、同时通过萃取分离可以得到脱甲基化的改性木质素。而这种脱甲基过程可以增加甲醛反应的活性,在木质素结构中形成邻苯二酚结构,使其反应性能较苯酚更活泼[28]。

碱性条件酚化改性是在碱性高温条件下将碱木质素与苯酚发生化学反应提高木质素活性的方法,这种方法操作简单且能一定程度提高活性点数目,是碱木质素制备胶粘剂很有前景的一种方法。利用麦草碱木素与苯酚在碱性、100℃下反应,红外和凝胶渗透色谱分析发现麦草碱木素发生了酚化反应,同时甲氧基脱落、酯键断裂、分子量降低,从而提高了麦草碱木素的活性[29]。

采用的酶解方法能保留木质素的化学活性,用来改性效果更佳,可替代苯酚参与反应制备 LPF。研究表明,利用酶解木质素(EHL)部分代替 20% 苯酚合成改性酚醛树脂,具有比较理想的力学性能[30]。

由于木质素磺酸盐被广泛应用,所以应用木质素磺酸盐改性酚醛树脂也有不少报道。目前报道的主要是应用木质素磺酸盐的酸性条件酚化改性酚醛树脂。先在高温酸性条件下让木质素磺酸盐同苯酚发生反应,再加入甲醛反应生成酚醛树脂。此种方法可以降低木质素相对分子质量,同时通过甲氧基断裂使得酚羟基含量成倍增加,从而代替苯酚参与反应,降低胶粘剂产品中有害物质释放量[31]。有研究人员采用热化学酚化技术首先活化木质素磺酸钙得到木质素磺酸钙酚化产物,然后将酚化产物代替苯酚制备低成本的木质素基酚醛胶粘剂(LPFA)。他们发现当甲醛分 3 次加入、碱液分 2 次加入时,制备的 LPFA 具有较低的游离酚、醛,且以苯酚为液化试剂,液化温度 140℃、液化时间 15 min、苯酚与木质素磺酸钙的质量比(酚木比)为 2:1,酚化工业木质素磺酸钙,将得到的酚化液代替苯酚在酚醛物质的量之比为 1:1:7 时,制得的 LPFA 具有更低的游离酚、醛含量,同时储存期较长,胶合性能也更优异[32]。也有报道认为以木质素磺酸盐(HLS)为原料,可以采用羟甲基化反应首先提高木质素的反应活性,然后确定羟甲基化反应木质素和催化剂的最佳配比:比如木质素与甲醛质量比为 3:1、催化剂用量为 0.25%(同木质素相比),制备比较理想的酚醛树脂[33]。

一些研究人员还发现可以利用玉米秸秆酶解木质素残渣酚化替代苯酚、糠醛替代甲醛,从而制备酚醛树脂。研究发现当酶解木质素取代 70% 苯酚时,可以获得比较理想的酚醛树脂[34]。

由于甘蔗渣木质素来源广泛,所以利用氮气纯化的方法首先处理甘蔗渣木质素,增加木质素结构上的羟甲基量来提高其化学活性,然后制备酚醛树脂也有一些报道。比如有报道称可以利用甘蔗渣木质素部分替代有毒苯酚和甲醛,制备高强度 LPFA,其最佳制备工艺条件为,木质素替代 50% 苯酚,甲醛与苯酚摩尔比为 1.5:1,碱催化剂浓度控制在 10%,温度为 80℃,反应 3 h,制得的 LPFA 游离甲醛含量 < 0.1%,胶粘强度和剪切强度均超过 1.5 MPa [35]。

3. 植物多酚改性酚醛树脂

植物多酚(plant polyphenol)是一类广泛存在于植物中的多羟基酚类化合物,具有多元酚结构,主要存在于植物的皮、根、木、叶和果中[36]。植物多酚也被称为植物单宁(Vegetable tannin),在植物中的含量仅次于纤维素、半纤维素和木质素。

植物多酚在自然界的储量非常丰富,含多酚较多的植物如谷物种子、茶、葡萄、多种树皮等常见的植物超过 600 种,在植物中的含量仅次于纤维素、半纤维素和木质素[37] [38] [39] [40]。

3.1. 植物多酚的分类

3.1.1. 茶多酚

茶多酚是茶叶中一类主要的化学成分。它含量高(占总干物质的 18%~36%),分布广(植株各器官都有,但主要集中于嫩叶和芽),变化大(受内外因的影响最大),对茶叶品质的影响最显著,是茶叶生物化学研究

最广泛、最深入的一类物质。茶多酚又名茶单宁、茶鞣质，是茶叶所含的一类多羟基类化合物的总称。茶多酚为淡黄色至茶褐色的粉末或晶体，易溶于温水、乙醇、甲醇、丙酮和乙酸乙酯，微溶于油脂，不溶于氯仿及苯等有机溶剂，有吸湿性，耐热性好，在 160℃ 食用油中添加茶多酚，30 min 后茶多酚仅降减 25%，食用油的过氧化值(PV 值)几乎不变，而未添加茶多酚的食用油过氧化值则增大 1 倍。茶多酚有较好的耐酸性，在 pH 值 2~7 范围内均十分稳定，光照或 pH 大于 8 时易氧化聚合，遇铁离子生成绿黑色化合物[39] [40]。

3.1.2. 葡萄多酚

葡萄多酚是一种植物多酚类活性物质，能溶于水，易溶于甲醇、乙醇等有机溶剂中。它广泛存在于葡萄籽、葡萄皮与果汁中。这类多酚由表儿茶酸等酚酸类、黄烷醇类、花色苷类、黄酮醇类和缩聚单宁等物质组成，其中以原花色苷的含量最为丰富，可以达到 80%~85%，其他成分如儿茶素和表儿茶素的含量次之，大约为 5%，葡萄多酚中各种成分含量的差异，使得它的颜色呈深玫瑰色至浅棕红色不等。在葡萄籽与葡萄皮中，葡萄多酚的含量较高，有资料表明，红葡萄的果皮中，多酚含量可达 25%~50%，种籽中则可达 50%~70%。所以现在国内外研究使用的葡萄多酚一般从葡萄籽中提取[38]。

3.1.3. 苹果多酚

苹果多酚苹果多酚为棕红色粉末，其 20% 的水溶液呈红褐色；液状及粉状苹果多酚产品均略带苹果的风味，稍带苦味，易溶于水和乙醇。苹果多酚中，以绿原酸为主的酚羧酸类约占 25%，儿茶素、表儿茶素、没食子酸等单体约占 15%，根皮苷、根皮素、对香豆酸、二氢查耳酮、槲皮苷等约占 10%，原花色素类约占 50% [38] [39] [40]。

3.2. 植物多酚的结构

多酚类化合物的分子式量一般在 500~3000。按照单宁的化学结构特征，Frendenberg 将单宁分为水解单宁和缩合单宁两大类。而 Haslam 相对应地将植物多酚分为聚鞣酸酯类(含水解单宁及其相关化合物)和聚黄烷醇类(含缩合单宁及其水解化合物)两大类[38] [39] [40]。聚鞣酸酯类多酚即水解单宁，分子内具有酯键，通常是以一个单元醇为核心，通过酯键与多个酚羧酸相连接而成，在酸、碱、酶的作用下不稳定，易于水解，如：五倍子单宁、橄榄单宁、鞣花单宁等。聚黄烷醇类多酚即缩合单宁，是黄烷醇的聚合物，包括黄烷-3-醇、黄烷-4-醇等，分子中的芳香环均以 C-C 键相连，不易水解，在强酸性条件下缩合成不溶于水的物质。如儿茶素，黑荆树、落叶松、杨梅树等树皮中含有的单宁均为缩合单宁。

单宁特别是缩合单宁一类化合物，从它的化学结构来看，其中 A 环多为间苯三酚结构，其 C-6 和 C-8 具有很强的亲电性，可以与醛一类物质发生酚醛缩合反应[38] [39] [40]。

3.3. 植物多酚的性能

植物多酚类化合物由于多元酚结构赋予它一系列独特的化学性质，如具有抗氧化、清除体内自由基、降血脂、吸收紫外线、抗癌抗肿瘤、消毒杀菌、除臭等多种生理活性和能与蛋白质、生物碱、多糖结合，能与多种金属离子发生络合等[38] [39] [40]，使其在食品、医药、日用化学品、皮革、化妆品以及保健品等方面已经得到一定的利用。

茶多酚具有抗氧化作用，表现在直接清除活性氧自由基，抑制脂质过氧化反应，整合金属离子，激活细胞内抗氧化防御系统[40]。

葡萄多酚能通过抑制低密度脂蛋白(LDL)的氧化而有助于防止冠心病、动脉粥样硬化的发生。

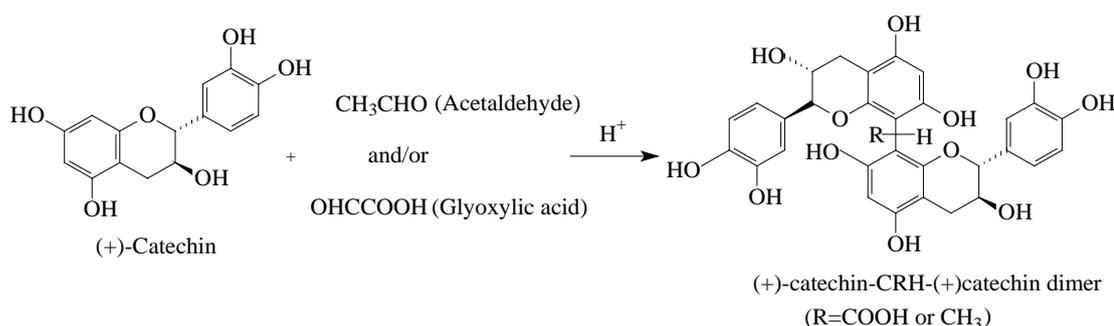
苹果多酚作为一类氧化还原电位很低的还原剂，具有很强的供氢能力，H⁺与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)结合，能使之还原为惰性化合物或较稳定的自由基，从而清除体内过多的有害自由基[40]。苹果提取物中的酚类

物质主要为原花青素，此外，还含有酚酸、茶素、表儿茶素、黄酮类等物质。

3.4. 植物多酚改性酚醛树脂

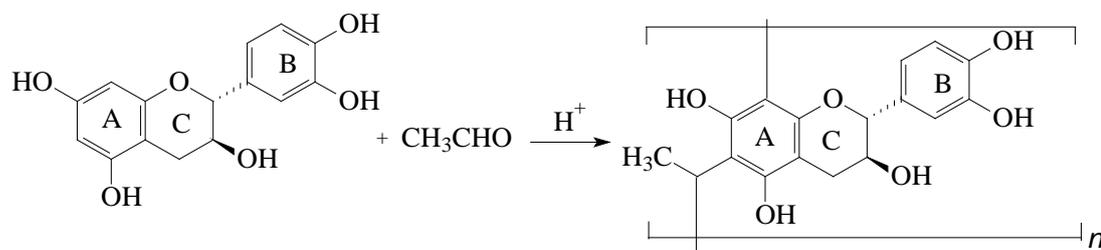
由于单宁-酚醛树脂具有单宁的一些性质，可以与多种金属离子发生相互的络合作用。Akira 等[41]制备了柿子单宁-酚醛树脂，并研究了其对溶液中的铀、钼和金的吸附能力，发现这种基于单宁的酚醛树脂具有很强的金属离子吸附能力。

Saucier 等[42] [43]研究了儿茶素与乙醛和乙醛酸的缩合反应动力学，并对反应机理进行了探讨。儿茶素与乙醛或乙醛酸反应的速率不同，乙醛酸的反应速率要比乙醛快，在 35°C 条件下 $t_{1/2}$ 分别为 6.7 ± 0.2 h (乙醛)和 2.3 ± 0.2 h (乙醛酸)；而当两者都存在的情况下，反应会因为形成烯醇的结果而进一步加快，达到 $t_{1/2}$ 为 2.2 ± 0.5 h。这个反应为一级反应，其反应式为：



Sekaran 等[44]研究了利用回收制革工业的单宁改性酚醛树脂得到单宁-酚醛树脂。经过红外光谱、热重分析以及溶解性、抗腐蚀性能等的测试，结果表明改性后的单宁-醛树脂具有较好的抗腐蚀性能，力学性能有所提高，但热稳定性有一定程度的降低。

由于聚儿茶素比单体儿茶素显示出更强的抗氧化性、抗癌性、清除自由基以及调节血脂尤其是降低 LDL-C (低密度脂蛋白胆固醇)的含量等多种生物活性和药理学性质，以及在体内存在活性时间长，并且这些性质都与分子量成正比[45] [46]。利用单体儿茶素与乙醛反应可以得到聚儿茶素，合成方法是将儿茶素溶解在乙酸、乙醇和水形成的混合溶液中，反应开始后逐滴加入乙醛，反应温度为 35°C。反应产物离心分离，沉淀用水和乙醇混合液洗涤三次[47]。反应式如下：



反应合成了平均分子量为 $M_n = 2760$ ($M_w/M_n = 2.1$)和 $M_n = 890$ ($M_w/M_n = 1.2$)的聚儿茶素(单体儿茶素分子量为 290)，经过相关性能测试结果表明：聚儿茶素比单体儿茶素具有更强的抗氧化性，更强的清除过氧化自由基能力以及对降低 LDL 的能力也有所提高，并且这些性质随着聚儿茶素的平均分子量的增大而提高。

4. 腰果酚改性酚醛树脂

4.1. 腰果酚的结构

腰果酚(cardanol)是天然腰果壳液(cashew nutt shell liquid、CNSL)的主要成分，是腰果加工过程中的

农业副产物，其资源丰富、价格低廉、性能独特[48]。腰果液中含有大量的腰果酸(anacardic acid)、少量腰果二酚(cardol)和腰果酚(cardanol)，加工后统称为 CNSL [49]。腰果酸在 120-200 度加热脱羧变成腰果酚[50]。腰果壳液中腰果酚含量达到 90%,其结构见图 4 [50]-[55]。

腰果壳油气相色谱 - 质谱联用分析结果(表 2)发现，腰果酚质量分数 72%，腰果二酚质量分数 21%，腰果酸等其他物质质量分数 7%。说明腰果壳油虽然已经经过脱羧处理，但其中腰果酚含量仍然较低[51]。

4.2. 腰果酚的性能

腰果酚间位上的长烷基链具有韧性，可以克服纯酚醛树脂的脆性，扩大了其应用领域[50]-[55]。腰果酚为液体，碘值小于 220，羟值在 180~200 之间[50]-[55]。腰果酚具有良好的柔软性、低毒性、耐水性和耐化学性[51] [52] [53] [54] [55]。

腰果酚的基本性能可以汇总如表 3 所示。

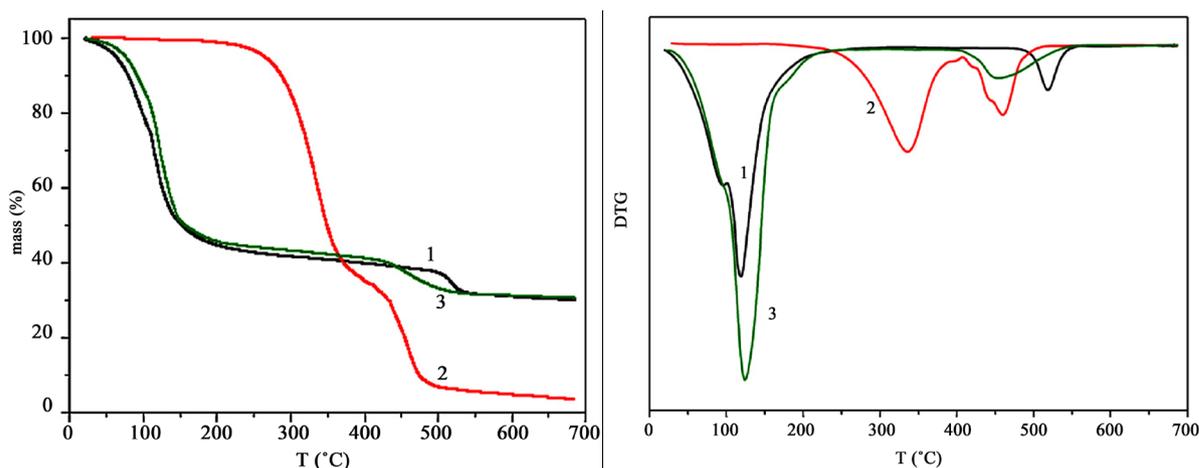


Figure 4. The thermogravimetric comparison of common and cardanol-modified phenolic resins, (1) normal phenolic resin, (2) cardanol (3) cardanol modified phenolic resin [57]

图 4. 普通和腰果酚改性酚醛树脂的热重比较，(1) 普通酚醛树脂，(2) 腰果酚，(3) 腰果酚改性酚醛树脂[57]

Table 2. GC-MS analysis of cashew nut shell oil composition [50]-[55]

表 2. GC-MS 分析腰果壳油成分[50]-[55]

Ms 鉴定	名称	质量分数/%
	腰果酚	71.9
	腰果二酚	21.1
	2-甲基腰果二酚	3.3
	腰果酸	3.7

Table 3. The basic properties of cardanol and ordinary phenolic resin comparison [50]**表 3.** 腰果酚与普通酚醛树脂的基本性能比较[50]

性能参数	单位	普通酚醛树脂	腰果酚改性酚醛树脂
粘度	(mPa s)	420	448
水分	(%)	57.1	57.7
碱性	(%)	10	10
凝胶时间	100℃ (min)	10	12
pH		11	11
电导	(μ S/cm)	18	20

4.3. 腰果酚改性酚醛树脂

腰果酚在酚醛树脂中的应用已有不少报道[50]-[55]，但替代苯酚的量不高，一般在 10%左右[50]。Nguyen 等[56]认为腰果酚替代量不大于 15%时，合成的树脂可以明显地改善树脂的耐化学性和树脂的拉伸强度及弯曲强度。

Papadopoulou 和 Chrissafis 曾经研究和比较了普通的和经过腰果酚改性的酚醛树脂的热力学性能[57]。他们发现腰果酚在 300℃之前的热稳定性大大好于普通的、甚至经过腰果酚改性的酚醛树脂。这是因为无论普通的和经过改性的酚醛树脂在 100℃左右质量下降的非常明显。他们的研究还发现经过腰果酚改性的酚醛树脂和普通酚醛树脂最后的热稳定性基本上是一样的，即腰果酚改性酚醛树脂对提高热稳定性的影响不是很明显的。图 4 是 Papadopoulou 和 Chrissafis 报道的普通和经过腰果酚改性的酚醛树脂的热重图[57]。

5. 桐油改性酚醛树脂

桐油(*Aleurites fordii* Hemsl)是中国特产油料树种 - 油桐种子所榨取的油脂。油桐属大戟科油桐属，原产于中国，栽培历史悠久，在一千多年前的唐代文献中即有记载。元代经意大利人马可波罗介绍到海外。桐油是我国优势林产资源，也是中国著名的特产和传统的大宗出口商品之一[58]-[66]。

桐油也叫桐子油、木桐油。应用桐油对酚醛树脂进行改性[58]-[66]也是一种制备生态酚醛树脂的方法。

桐油是多种脂肪酸的混合物，其中桐油酸三甘油酯，即十八碳共轭三烯-9, 11, 13-酸甘油酯质量分数为 80%~85%，饱和脂肪酸质量分数为 6%~7%，油酸质量分数为 8%~10%。桐油酸三甘油酯的三个共轭双键活性很强，酸催化作用下，很容易与苯酚的邻、对位氢离子发生阳离子烷基化反应，然后改性酚与甲醛反应生成桐油改性酚醛树脂，从而在其分子链上引入柔性烷基链，起到改善柔韧性的作用[58]-[66]。

桐油用途广泛，是制造油漆、油墨的主要原料，大量用作建筑、机械、兵器、车船、渔具、电器的防水、防腐、防锈涂料，并可制作油布、油纸、肥皂、农药和医药用呕吐剂、杀虫剂等。

5.1. 桐油的结构

从油桐子热压所得的桐油，是一种干性油，其碘价在 157~170 之间，可以高温(200℃~250℃)加热，也可因自行聚合而成凝胶、及至完全固化。此特殊性质是由于其主要成分 α -桐油精(α -Eleostearin) [3α -桐酸(α -Eleostearic acid)的甘油酯]的聚合，这是其他干性油所没有的特性。桐油含约 83%的 α -桐酸和 15%左右的三油精，即甘油三油酸酯(Triolein)。其他为 10%左右的亚油酸、8%左右的油酸 8.0%、约 3.3%的饱和脂肪酸和 0.1%左右的不皂化物。 α -桐酸分子中含有三个共轭双键，可以有多种几何异构体的形式存在。在饱和脂肪酸中有硬脂酸和棕榈酸。桐油含维生素 E 及角鲨烯[Squalene(29.2 毫克/100 克桐油)]。此

外, 桐油中还含植物甾醇(Phytosterol)、戊聚糖(Pentosan)及几种蛋白质。桐油的毒性成分主要是桐酸和有毒皂素等毒质[58]-[66]。

5.2. 桐油的性能

桐油是一种优良的带干性植物油, 具有干燥快、比重轻、光泽度好、附着力强、耐热、耐酸、耐碱、防腐、防锈、不导电等特性[58]-[66]。

桐油外观为澄清、透明液体, 有桐油特有的味道和少量沉淀物。比重(20/4℃)在 0.9360~0.9395 g/cm³ 之间, 折射率(20℃)在 1.517~1.522 范围内, 皂化值在 190~195 之间。酸价(mgKOH/g): <5%, 水分和挥发物: <0.15%, 杂质: <0.15%。

5.3. 桐油改性酚醛树脂

桐油改性酚醛树脂的制备方法非常容易。在加入桐油 - 苯酚反应物后, 反应釜在搅拌条件下开始加热, 在 50℃ 时加入甲醛, 继续搅拌均匀后再加入氨水, 缓慢升温到 100℃~110℃, 反应 2 h。当反应物出现黄色浑浊时, 即说明缩合反应达到终点。随即开始降温 - 冷却到 50℃ 时开始真空脱水。当脱水量达到一定程度时, 树脂液变成棕色透明。此时可以停止脱水, 加入适量无水乙醇在搅拌条件下对得到的改性酚醛树脂进行溶解, 冷却至室温得到桐油改性酚醛树脂[58]-[66]。

事实上, 桐油与苯酚的反应是苯酚中酚羟基的邻、对位氢和桐油分子链中的共轭双键之间的反应, 且酚羟基的邻、对位氢和桐油分子发生反应的几率基本一致, 这将导致反应过程中苯酚的酚羟基和桐油分子链中的酯基均不发生反应[58]-[66]。桐油改性可以提高酚醛树脂的热稳定性[58]。

表 4 是普通和桐油改性酚醛树脂的力学性能比较。显然, 通过桐油改性的酚醛树脂的力学性能也较普通的酚醛树脂有所提高。

6. 油茶粕改性酚醛树脂

油茶粕是一种来源于油茶被利用后的剩余物。油茶是常绿小乔木或灌木的山茶科山茶属植物, 广泛分布在我国南方。由于我国的油茶资源非常丰富, 因此每年油茶和油茶粕的产量都相当巨大。油茶粕的主要成分是粗蛋白、纤维素、多糖、茶皂素和油脂[67] [68] [69]。

叶瀚梦曾经应用油茶粕、苯酚、甲醛、氢氧化钠制备了酚醛树脂[68]。他们发现油茶粕可在酚醛树脂合成中替代部分苯酚和甲醇, 替代量可达 40%。而该树脂的胶合强度比普通的酚醛树脂要好。此外, 该树脂还具有储存稳定性好、易操作的优点。

7. 紫胶改性酚醛树脂

紫胶是紫胶虫吮吸树汁分泌出的一种紫红色天然树脂, 又名虫胶, 具有粘合力强、电绝缘、防水、防潮、防锈、防紫外线、耐油、耐酸、可塑性强、固色性能好、无毒和刺激性等特点, 是一种具有多种用途的天然树脂[70]。王等人[70]曾经开展过紫胶改性酚醛树脂胶粘剂的研究。根据他们的研究结果, 紫

Table 4. The mechanical properties comparison of ordinary and tung oil modified phenolic resin [58]-[66]

表 4. 普通和桐油改性酚醛树脂的力学性能比较[58]-[66]

项目	普通酚醛树脂	改性树脂
剪切强度/MPa	9.7	15.4
冲击强度/kJ·m ⁻²	73.4	110.6
洛氏硬度(HRR)	118.2	120.6

胶改性酚醛胶的固化时间与普通酚醛胶接近, 而粘接胶合板的粘接强度可以达到要求, 但具有甲醛释放量低的特点。这意味着紫胶改性酚醛树脂具有环保的特点。

8. 竹焦油酚醛树脂

我国竹类资源极为丰富, 已成为世界竹类分布中心之一。近年来, 随着竹炭开发热潮的兴起, 竹炭生产过程中大量副产物竹焦油、约占整个竹炭产量的 10%, 因此利用竹焦油也日益受到人们的重视[71]。

竹焦油是一种廉价的可再生黑色黏稠状液体, 其酚类物质含量 > 43.6%、相对较高[71], 故可以此作为苯酚的部分替代品, 因而也是酚醛树脂的新型原料之一。

张等人[71]应用竹焦油制备了酚醛树脂, 他们发现当苯酚/甲醛 = 2.0、竹焦油替代率为 50%、NaOH/苯酚 = 0.35 和反应时间为 60 min 时所制得的酚醛树脂具有比较满意的结果。

9. 小结

应用可再生植物资源对酚醛树脂进行改性所显示的效果已经被人们关注到、并引起了重视。但必须指出的是这种改性技术实际上也是环境友好型社会所期望的。这是因为可再生资源的加入, 使得酚醛树脂具有可降解效应, 从而使普通的酚醛树脂成为了生态树脂。但目前所面临的事实是, 关于可再生资源改性的酚醛树脂的环境影响方面的研究还非常缺乏, 有待于研究人员予以高度的关注。

但无论如何, 应用可再生资源对酚醛树脂进行改性是值得肯定的。

参考文献

- [1] 蒋挺大. 木质素. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] Pucciariello, R., Villani, V., Bonini, C., *et al.* (2004) Physical Properties of Straw Lignin-Based Polymer Blends. *Polymer*, **45**, 4159-4169. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.098>
- [3] Kubo, S. and Kadla, J.F. (2003) The Formation of Strong Intermolecular Interactions in Immiscible Blends of Poly(vinyl alcohol) (PVA) and Lignin. *Biomacromolecules*, **4**, 561-567. <https://doi.org/10.1021/bm025727p>
- [4] Ogawa, K., Tanaka, F., Tamura, J.J., *et al.* (1987) Correlation between the Glass Transition Temperatures of Polymer Mixtures and Intermolecular Force Parameters. *Macromolecules*, **20**, 1174-1176. <https://doi.org/10.1021/ma00171a055>
- [5] 王静芸, 包涵珍, 黄霞芸, 等. 基于木质素的先进材料. *纤维素科学与技术*, 2008, 16(1): 71-77.
- [6] Shen, Q., Zhang, T. and Zhu, M.F. (2008) A Comparison of the Surface Properties of Lignin and Sulfonated Lignins by FTIR Spectroscopy and Wicking Technique. *Colloids and Surfaces A*, **320**, 57-60. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.01.012>
- [7] Kubo, S. and Kadla, J.F. (2005) Hydrogen Bonding in Lignin: A Fourier Transform Infrared Model Compound Study. *Biomacromolecules*, **6**, 2815-2821. <https://doi.org/10.1021/bm050288q>
- [8] Banu, D., Aghoury, A.E. and Feldman, D. (2006) Contributions to Characterization of Poly(vinyl chloride)-Lignin Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, **101**, 2732-2748. <https://doi.org/10.1002/app.23026>
- [9] Kubo, S. and Kadla, J.F. (2005) Kraft Lignin/poly(ethylene oxide) Blends: Effect of Lignin Structure on Miscibility and Hydrogen Bonding. *Journal of Applied Polymer Science*, **98**, 1437-1444. <https://doi.org/10.1002/app.22245>
- [10] Kubo, S. and Kadla, J.F. (2004) Poly(Ethylene Oxide)/Organosolv Lignin Blends: Relationship between Thermal Properties, Chemical Structure, and Blend Behavior. *Macromolecules*, **37**, 6904-6911. <https://doi.org/10.1021/ma0490552>
- [11] Kadla, J.F., Kubo, S., Venditti, R.A., *et al.* (2002) Lignin-Based Carbon Fibers for Composite Fiber Applications. *Carbon*, **40**, 2913-2920. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00248-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00248-8)
- [12] Li, Y. and Sarkanen, S. (2002) Alkylated Kraft Lignin-Based Thermoplastic Blends with Aliphatic Polyesters. *Macromolecules*, **35**, 9707-9715. <https://doi.org/10.1021/ma021124u>
- [13] Li, Y. and Sarkanen, S. (2005) Alkylated and Acylated Kraftlignins Are Predominantly Composed of Well-Defined Supramacromolecular Complexes Assembled from Thousands of Individual Components. *Macromolecules*, **38**, 2296-2306. <https://doi.org/10.1021/ma047546g>
- [14] Kai, W.H., He, Y., Asakawa, N., *et al.* (2004) Effect of Lignin Particles as a Nucleating Agent on Crystallization of

- Poly(3-hydroxybutyrate). *Journal of Applied Polymer Science*, **94**, 2466-2474. <https://doi.org/10.1002/app.21204>
- [15] Chaudhari, A., Ekhe, J.D. and Deo, S. (2006) Non-Isothermal Crystallization Behavior of Lignin-Filled Polyethylene Terephthalate (PET). *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, **11**, 197-207. <https://doi.org/10.1080/10236660600579276>
- [16] Kubo, S. and Kadla, J.F. (2005) Lignin-Based Carbon Fibers: Effect of Synthetic Polymer Blending on Fiber Properties. *Journal of Polymers and the Environment*, **13**, 97-105. <https://doi.org/10.1007/s10924-005-2941-0>
- [17] 许园, 曾少娟, 周洪峰, 等. 木质素与聚对苯二甲酸丁二酯的共混及相容性研究[J]. 纤维素科学与技术, 2007, 15(1): 36-39.
- [18] 钟磊, 沈青, 丁虹, 等. 木质素酚醛树脂炭膜的制备及表征[J]. 纤维素科学与技术, 2004, 12(4): 19-22.
- [19] 钟磊, 王旭, 沈青, 等. 木质素酚醛树脂炭膜的 CP/MAS¹³CNMR 表征[J]. 纤维素科学与技术, 2005, 13(3): 39-41.
- [20] Shen, Q. and Zhong, L. (2007) Lignin-Based Carbon Films and Controllable Pore Size and Properties Lignin-Based Carbon Films and Controllable Pore Size and Properties. *Materials Science and Engineering: A*, **445-446**, 731-735. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.066>
- [21] 张涛, 沈青. 木质素酚醛树脂碳纤维的制备及表征[J]. 纤维素科学与技术, 2009, 17(2): 6-11.
- [22] 黄霞芸, 沈青. 木质素与合成高分子共混的研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2007, 15(3): 61-73.
- [23] 张文心, 张涛, 沈青. 木质素基纳米材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2009, 9: 32-37.
- [24] Shen, Q., Zhang, T., Zhang, W.X., et al. (2011) Lignin-Based Activated Carbon Fibers and Controllable Pore Size and Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **121**, 989-994. <https://doi.org/10.1002/app.33701>
- [25] Frazier, C.E., Ni, J. and Schmidt, R.G. (1999) In: Argyropoulos, D.S., Ed., *Advances in Lignocellulosics Characterization*, TAPPI Press, Atlanta.
- [26] 欧阳新平, 战磊, 陈凯, 等. 木质素改性酚醛树脂胶粘剂的制备[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2011, 39(11): 22-26.
- [27] 庄晓伟, 潘焯, 章江丽, 等. 碱木质素-酚醛复合胶黏剂在竹胶板中的应用研究[J]. 生物质化学工程, 2011, 45(5): 17-20.
- [28] 安鑫南, Herbert A. Schroeder, Gerald E. Thompson. Demethylated Kraft Lignin as a Substitute for Phenol in Wood Adhesive[J]. 林产化学与工业, 1995, 15(3): 36-42.
- [29] 刘纲勇, 邱学青, 邢德松. 麦草碱木质素酚化改性及其制备 LPF 胶黏剂工艺研究[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(4): 678-684.
- [30] 郑钻斌, 程贤甦, 符坚, 等. 酶解木质素改性酚醛树脂胶黏剂的研究[J]. 林产工业, 2009, 36(4): 24-27.
- [31] 赵斌元, 胡克鳌, 吴人洁. 木质素磺酸钠的酚化改性初步研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(1): 158-161.
- [32] 方红霞, 吴强林, 张雷. 液化木质素磺酸钙基环保酚醛胶黏剂的合成[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(4): 92-95.
- [33] 穆有炳, 王春鹏, 赵临五, 等. 低游离甲醛羟甲基化木质素磺酸盐-酚醛复合胶黏剂研究[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(3): 38-42.
- [34] 陈艳艳, 常杰, 范娟. 秸秆酶解木质素制备木材胶黏剂工艺[J]. 化工进展, 2011, 30: 306-312.
- [35] 林明穗, 崔国星, 张启卫, 等. 甘蔗渣木质素改性酚醛树脂胶黏剂研究[J]. 湖南文理学院学报(自然科学版), 2009, 21(1): 47-50.
- [36] 石碧, 狄莹. 植物多酚[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [37] Krause, D.O., Smith, W.J., Brooker, J.D., et al. (2005) Adelaide Research and Scholarship: Tolerance Mechanisms of Streptococci to Hydrolysable and Condensed Tannins. *Animal Feed Science and Technology*, **121**, 59-75. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2005.02.008>
- [38] Handique, J.G. and Baruah, J.B. (2002) Polyphenolic Compounds: An Overview. *Reactive and Functional Polymers*, **52**, 163-188. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(02\)00091-3](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(02)00091-3)
- [39] Jerzy, J., Selman, S.H., Swiercz, R., et al. (1997) Why Drinking Green Tea Could Prevent Cancer. *Nature*, **387**, 561-561. <https://doi.org/10.1038/42381>
- [40] 张礼华, 胡人峰, 沈青. 植物多酚在材料中的应用[J]. 高分子通报, 2007, 8: 48-54.
- [41] Akira, N. and Takashi, S. (1993) Uptake and Recovery of Gold by Immobilized Persimmon Tannin. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **57**, 321-326.
- [42] Saucier, C., Bourgeois, G., Vitry, C., et al. (1997) Characterization of (+)-catechin-acetaldehyde Polymers: A Model

- for Colloidal State of Wine Polyphenols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **45**, 1045-1049. <https://doi.org/10.1021/jf960597v>
- [43] Drinkine, J., Yves Glories, A. and Saucier, C. (2005) (+)-Catechin-Aldehyde Condensations: Competition between Acetaldehyde and Glyoxylic Acid. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, **53**, 7552-7558.
- [44] Sekaran, G., Thamizharasi, S. and Ramasami, T. (2001) Physicochemical and Thermal Properties of Phenol-Formaldehyde-Modified Polyphenol Impregnate. *Journal of Applied Polymer Science*, **81**, 1567-1571. <https://doi.org/10.1002/app.1586>
- [45] 林金火, 胡炳环, 陈文定. 腰果壳液的蒸馏及其馏分的色—质谱联用分析[J]. 林产化学与工业, 1991, 11(1): 33-39.
- [46] 胡家朋, 熊联明, 沈震. 腰果壳油的蒸馏及馏分成分研究[J]. 应用化工, 2007, 36(4): 345-347.
- [47] 杨玮, 殷荣忠, 杨小云, 潘晓天. 腰果酚/腰果壳油改性酚醛树脂的合成及其应用研究[J]. 热固性树脂, 2010, 25(5): 21-26.
- [48] 刘国际, 张勇, 刘伟, 等. 腰果酚的应用研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(9): 90-94.
- [49] 贺江. 腰果酚改性环氧树脂的研制[J]. 涂料工业, 1999, 10: 5-7.
- [50] Mwaikambo, L.Y. and Ansell, M.P. (2001) Cure Characteristics of Alkali Catalysed Cashew Nut Shell Liquid-Formaldehyde Resin. *Journal of Materials Science*, **36**, 3693-3698. <https://doi.org/10.1023/A:1017913530946>
- [51] 刘雪美, 范宏, 周大鹏, 等. 腰果壳油改性 Novalac 酚醛树脂的合成及其模塑材料性能研究[J]. 中国塑料, 2005, 19(11): 70-73.
- [52] 胡立红, 李书龙, 刘欣, 等. 腰果酚改性酚醛树脂的合成研究[J]. 生物质化学工程, 2008, 42(2): 11-14.
- [53] 鲁郑全, 郭礼兵, 李江涛. 复合催化己内酰胺改性酚醛树脂泡沫材料的研究[J]. 河南科学, 2009, 27(3): 282-284.
- [54] 陈勇, 苏民社. 腰果酚改性环氧树脂的应用研究[J]. 覆铜板资讯, 2011, 2: 25-28.
- [55] 张璇, 刘扬, 罗丹妮, 夏涛, 张光旭. 腰果酚、三聚氰胺改性酚醛树脂的制备[J]. 胶体与聚合物, 2012, 30(2): 78-80.
- [56] Nguyen, L.H., Nguyen, H.N., Tgut, M.T., et al. (1996) Cardanolpheno-Formaldehyde Resins. *Thermal Analysis and Characterization*, **243**, 77-85.
- [57] Papadopoulou, E. and Chrissafis, K. (2011) Thermal Study of Phenol-Formaldehyde Resin Modified with Cashew Nut Shell Liquid. *Thermochimica Acta*, **512**, 105-109. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.09.008>
- [58] Yoshimura, R. (1983) Reaction of 3-Methyl Phenol with Tung Oil. *Journal of Applied Polymer Science*, **28**, 1147. <https://doi.org/10.1002/app.1983.070280320>
- [59] Yoshimura, R. (1986) Products Characterization of Tung Oil-Phenol Reactions Based on Analysis of a Model Reaction. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **24**, 2351. <https://doi.org/10.1002/pola.1986.080240926>
- [60] 艾军, 张志谦. 桐油改性酚醛树脂的结构及固化过程的研究[J]. 材料科学与工艺, 1996, 4(4): 57-61.
- [61] 李群潘, 固平, 王波, 等. 桐油改性线型酚醛树脂的制造及应用研究[J]. 四川联合大学学报(工程科学版), 1998, 2(3): 42-47.
- [62] 张中林, 邹余筑. 桐油改性酚醛环氧树脂的合成工艺[J]. 上海化工, 1999, 24(13): 23-25.
- [63] 商士斌, 周永红, 王丹, 王定选. 桐油酰亚胺酚醛树脂耐热性研究[J]. 林产化学与工业, 2005, 25: 27-30.
- [64] 邵美秀, 陈敏, 袁新华, 程晓农. 桐油改性酚醛树脂及其在刹车片中的应用研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(7): 33-35.
- [65] 袁新华, 邵美秀, 陈敏, 等. 亚麻油改性酚醛树脂制备及其耐热性能[J]. 江苏大学学报:自然科学版, 2006, 27(3): 234-236.
- [66] 袁新华, 何坤, 陈敏, 等. 桐油改性酚醛树脂的制备及其性能[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2007, 28(6): 500-503.
- [67] 陈永忠, 罗健, 王瑞, 等. 中国油茶产业发展的现状与前景[J]. 粮食科技与经济, 2013, 38(1): 10-12.
- [68] 郭华. 高档茶籽油的提取及茶籽综合利用技术研究[J]: [博士学位论文]. 长沙: 湖南农业大学, 2007.
- [69] 叶瀚琴. 生物质改性酚醛树脂的合成与性能[J]: [硕士学位论文]. 福州: 福建师范大学, 2015.
- [70] 王霞, 李建章, 周文瑞, 张德荣. 紫胶改性酚醛树脂胶粘剂的研究[J]. 中国胶粘剂, 2006, 15(3): 19-21.
- [71] 张宗, 伊江平, 姚思旭, 等. 高替代率竹焦油酚醛树脂的合成工艺研究[J]. 中国胶粘剂, 2012, 21(5): 1-3.