

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.05.008

一种快速固化酚醛树脂的制备及性能

项梦美, 李俊鸿, 陆宇阳, 王之昊, 刘海彬, 孙莺

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘要: 本文以苯酚、多聚甲醛和间苯二酚为原料, 采用先酸后碱两步催化法制备了一种可快速固化的酚醛树脂, 研究酸催化阶段反应时间、碱催化阶段多聚甲醛与间苯二酚的用量对树脂黏度和凝胶时间的影响, 并考察了固化过程中固化剂多聚甲醛用量、氢氧化钠用量及固化温度对树脂凝胶时间的影响, 比较了3种不同合成工艺对树脂储存稳定性、热稳定性、耐酸性的影响。结果表明, 酚醛树脂最佳合成工艺如下: 酸催化阶段, 80 °C反应时间为2.5 h; 碱催化阶段, 多聚甲醛用量(以甲醛计算)为初始苯酚物质的量的50%, 间苯二酚用量为碱催化时甲醛物质的量的1.5倍。45 °C固化阶段, 当固化剂多聚甲醛用量和氢氧化钠用量分别为树脂质量的10%和1%时, 酚醛树脂的凝胶时间为341 s。先酸后碱催化法制备的酚醛树脂黏度最大、凝胶时间最短、储存时间最长, 碱催化两次投料法次之, 且先酸后碱催化法制备的酚醛树脂热稳定性和耐酸性与碱催化一次投料法和碱催化两次投料法制备的酚醛树脂相当。

关键词: 酚醛树脂; 先酸后碱催化; 凝胶时间; 储存稳定性; 快速固化

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)05-0067-07

Preparation and performances of a fast-curing phenolic resin

XIANG Mengmei, LI Junhong, LU Yuyang, WANG Zhihao, LIU Haibin, SUN Ying

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract : A fast-curing phenolic resin was prepared by using phenol and polyformaldehyde and resorcinol as raw materials, employing a two-step catalytic method of first using acid and then using alkali (acid-to-alkali). The effects of reaction time in acid catalysis stage, polyformaldehyde and resorcinol dosage in alkali catalysis stage on the resin viscosity and gel time were studied. Additionally, the influences of curing agent polyformaldehyde dosage, sodium hydroxide dosage, and curing temperature on the resin gel time were investigated. The effects of three distinct synthesis processes on the resin storage stability, thermal stability and acid resistance were compared. The results show that, the optimal synthesis conditions for the phenolic resin are as follows: during the acid catalysis stage, the reaction time at 80 °C is 2.5 hours; during the alkaline catalysis stage, the polyformaldehyde dosage (calculated as formaldehyde) is 50% of the initial phenol amount of substance, and the resorcinol dosage is 1.5 times the amount of substance of formaldehyde used in alkaline catalysis. During 45 °C curing, when the dosage of polyformaldehyde as the curing agent and the dosage of sodium hydroxide are 10% and 1% of the resin mass respectively, the gel time of the phenolic resin is 341 seconds. The phenolic resins prepared by the acid-to-alkali catalytic method exhibit the highest viscosity, shortest gel time, and longest storage life, followed by the alkali-catalyzed two-stage batching method. Furthermore, the thermal stability and acid resistance of the phenolic resin prepared by the acid-to-alkali catalytic method are comparable to those prepared by the alkali-catalyzed single-batch method and the alkali-catalyzed two-stage batching method.

Keywords : phenolic resin ; acid-to-alkali catalytic ; gel time ; storage stability ; fast-curing

酚醛树脂具有成本低廉、加工简便、可塑性好、耐热性突出、耐磨耐腐蚀、强度高及黏接性能优良等优点, 使其在航空航天、汽车制造、石油化工及电

子电气等工业领域中得到广泛应用^[1-2]。然而, 传统酚醛树脂的固化温度通常较高(130~170 °C), 导致某些酚醛树脂制品表面颜色深, 限制了树脂的应

通信作者: 孙莺, 硕士研究生, 实验师, 研究方向为功能高分子材料

收稿日期: 2026-04-02

引用格式: 项梦美, 李俊鸿, 陆宇阳, 等. 一种快速固化酚醛树脂的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(5): 67-73.

XIANG Mengmei, LI Junhong, LU Yuyang, et al. Preparation and performances of a fast-curing phenolic resin[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(5): 67-73.

用,开发能够在中低温条件下快速固化的酚醛树脂,对于降低相关制品生产能耗、提高生产效率具有重要的现实意义^[3]。

目前,实现酚醛树脂低温快速固化的主要途径包括合成过程中的化学改性或共混改性以及在使用过程中添加快速固化剂^[4-5]。在化学改性方面,通过增强苯酚邻位反应活性^[6-10]或引入活性单体^[4,11],从而提升固化反应活性;在物理共混改性方面,通过添加高效固化剂^[12-13]降低固化反应活化能,从而在外部促进固化进程。在酚醛树脂的多种改性途径中,采用高反应活性单体参与合成是重要方向。间苯二酚以其较高的反应活性,在此类应用中表现尤为突出。早在1990年,罗文士^[14]针对嬉水乐园胶合木梁的特殊使用环境,成功研制出间苯二酚-苯酚-甲醛树脂(RPF树脂),该树脂可在25℃固化,韧性和耐候性方面均优于常规酸固化酚醛树脂。王春鹏等^[15]研究了一系列RPF树脂,发现二价金属离子对间苯二酚与羟甲基的缩聚反应具有催化作用,当甲醛/苯酚物质的量比为1~1.5、间苯二酚/苯酚物质的量比大于0.6时,制备出的室温固化酚醛树脂胶黏剂的固化温度从150℃降低至50℃。覃族等^[16]研究发现,间苯二酚与多聚甲醛配合使用可协同促进固化效率,当多聚甲醛的质量分数从5%上升至15%时,RPF树脂胶黏剂的固化时间从128 min减少至60 min。本课题组先前也研究了间苯二酚改性酚醛树脂,采用多聚甲醛2次投料法制备树脂,树脂各方面性能良好,45℃凝胶时间为365 s,但是存储时间只有半年。

本论文采用先酸后碱的分步催化合成工艺,酸催化阶段合成线型酚醛预聚体,碱催化阶段补加多聚甲醛进一步缩聚,制备得到一种可快速固化的酚醛树脂,较单一碱催化制备的酚醛树脂,其具有更高的分子量、更均匀的羟甲基分布,既可以实现低温固化,又能长时间储存。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯酚:分析纯,98%,国药集团化学试剂有限公司;

多聚甲醛:工业纯,98%,南通江天化学有限公司;

间苯二酚:工业纯,98%,浙江鸿盛化学有限公司;

氢氧化钠、草酸:分析纯,99.5%国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

循环水浴锅:DWB8-S,巩义市予华仪器有限公司;

搅拌器:EUROSTAR 20,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;

数字式黏度计:DV-79,上海尼润智能科技有限公司;

电热鼓风烘箱:DH g-9123A,上海齐欣科学仪器有限公司;

pH计:PHS-3E,上海冠森生物科技有限公司;

电子称量天平:JA5003N,上海菁海仪器有限公司;

热重(TG)分析仪:550,美国TA公司。

1.3 酚醛树脂制备

1.3.1 先酸后碱法制备酚醛树脂

将苯酚与多聚甲醛[多聚甲醛以甲醛计,苯酚与甲醛物质的量比(酚醛比)1:0.8],草酸(苯酚质量的1%)以及去离子水(去离子水总用量为原料总质量20%)按顺序依次加入装有球形冷凝管、电动搅拌器的三口烧瓶中,分别在60℃反应0.5 h,80℃反应一定时间,冷却至70℃,加入30%的氢氧化钠溶液将体系pH值调至8~9,再加入一定量多聚甲醛,70℃,80℃各反应1 h,85℃反应0.5 h,冷却至50℃,加入一定量的间苯二酚,分别在50、60、70℃反应0.5 h,冷却至室温,出料。

1.3.2 碱催化一次投料法制备酚醛树脂

将苯酚、多聚甲醛(多聚甲醛以甲醛计,酚醛比1:2)、氢氧化钠溶液(氢氧化钠用量为苯酚质量的1%)以及去离子水(去离子水总用量为原料总质量的20%)按顺序依次加入装有球形冷凝管、电动搅拌器与温度计的四口烧瓶中,分别在60、70℃下反应1 h,80℃反应2 h,85℃反应0.5 h,然后冷却到50℃加入间苯二酚(苯酚与间苯二酚物质的量比为1:1),继续在50、60、70℃的条件下分别反应0.5 h后停止加热,冷却至室温,出料。

1.3.3 碱催化两次投料法制备酚醛树脂

将苯酚与多聚甲醛(多聚甲醛以甲醛计,酚醛比1:1),氢氧化钠溶液(氢氧化钠用量为苯酚质量的1%)以及去离子水(去离子水总用量为原料总质量的20%)按顺序依次加入装有球形冷凝管、电动搅拌

器与温度计的四口烧瓶中,在 60、70 °C 下各自反应 1 h 后,加入多聚甲醛(与第一次投料量相同),70 °C 下反应 1 h,80 °C 反应 2 h,85 °C 反应 0.5 h,降温至 50 °C,加入间苯二酚(苯酚与间苯二酚物质的量比为 1:1),继续在 50、60、70 °C 反应 0.5 h 后停止加热,冷却至室温,出料。

1.3.4 酚醛树脂固化物的制备

将 100 份酚醛树脂与一定量的 20% 氢氧化钠溶液在室温下混合均匀,再加入一定量的固化剂多聚甲醛混合均匀,将混合液在 45 °C 下固化 8 h,冷却出样。

1.4 测试与表征

参照 GB/T 33315-2016 测酚醛树脂的凝胶时间;

采用数字式黏度计测试样品黏度,设置温度为 28 °C;

参照 GB/T 32684-2016,测定酚醛树脂中游离甲醛含量;

将利用 3 种不同合成工艺制备的酚醛树脂在 45 °C 下固化 8 h,制成符合规定的样品后,使用 TG 分析仪测试酚醛树脂板的热稳定性,使用氮气保护,测试温度范围为室温至 650 °C,升温速率 10 °C/min;

参照 GB/T 11547-2008,测定固化后的酚醛树脂耐酸性。

2 结果与讨论

2.1 酸催化反应时间对酚醛树脂的影响

酸催化阶段,研究 80 °C 下的反应时间对线型酚醛树脂的游离甲醛含量及树脂黏度的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可知,在相同的反应条件下,80 °C 反应时间的延长使线型酚醛树脂的游离甲醛含量

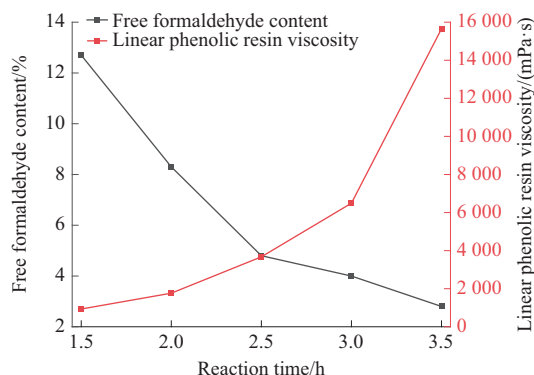


图1 酸催化反应时间对线型酚醛树脂游离甲醛含量及黏度的影响

Fig. 1 Effect of acid catalyst reaction time on free formaldehyde content and viscosity of linear phenolic resin

呈下降趋势,树脂黏度不断增大,反应时间超过 2.5 h 后,游离甲醛含量下降幅度明显变小,而树脂黏度急剧增大(尤其是在反应时间超过 3 h 后)。这是由于缩聚反应初期,单体迅速转化为低聚物,因而游离甲醛含量明显下降,但随着反应时间的延长,转化率几乎不变,延长反应时间主要是为了提高分子量。因此,随着反应时间延长,游离甲醛含量下降幅度变小,而分子量持续增加,最终使树脂黏度急剧上升。

酸催化 80 °C 反应 1.5 h 时树脂体系的黏度过低,反应 3.5 h 时黏度过高不利于碱催化反应,故选取 2、2.5、3 h 的反应时间进行后续研究。碱催化阶段,多聚甲醛用量为苯酚物质的量的 50%,间苯二酚用量为碱催化时甲醛物质的量的 1.5 倍,考察了酸催化反应时间对最终酚醛树脂性能的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,随着酸催化反应时间的延长,最终树脂的黏度不断增大,凝胶时间逐渐缩短。这是由于酸催化时间越长,线型酚醛树脂中间体的分子量越大,最终产物的分子量越大,分子链段运动更为困难,表现为黏度上升。同时,更高的分子量也意味着树脂固化反应的表现活化能降低,使得交联固化反应更容易进行^[17],因此凝胶时间缩短。当酸催化反应时间为 3 h 时,碱催化后期反应液黏度过高,搅拌困难,且对凝胶时间的缩短有限,综合考虑,确定酸催化反应时间为 2.5 h。

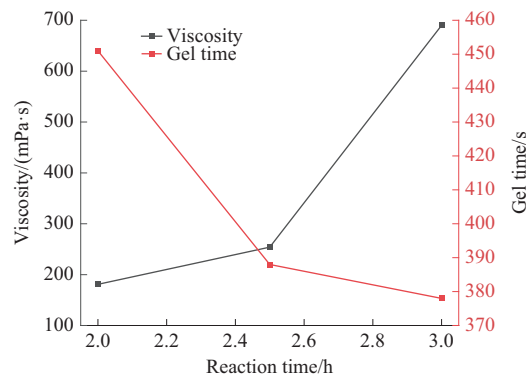


图2 酸催化反应时间对酚醛树脂黏度及凝胶时间的影响

Fig. 2 Effect of acid catalyst reaction time on viscosity and gel time of phenolic resin

2.2 碱催化阶段投料比对酚醛树脂的影响

2.2.1 碱催化阶段多聚甲醛用量对酚醛树脂黏度及凝胶时间的影响

在其余反应条件保持不变的情况下,研究碱催化阶段多聚甲醛用量对酚醛树脂黏度与凝胶时间的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可知,在碱催化阶

段,随着多聚甲醛用量的增加,树脂黏度逐渐上升,凝胶时间逐渐缩短。这是因为更高的甲醛比例促进了苯酚的羟甲基化反应,使体系中的活性羟甲基含量增加,这不仅加深了后续的缩聚反应程度,导致分子量与黏度升高,同时也增加了可参与交联的活性基团数量,从而加速了体型结构的形成,表现为凝胶时间缩短^[18]。当酚醛比从1:0.5上升至1:0.6,树脂的凝胶时间减少不显著,但多聚甲醛用量越多,树脂储存稳定性越差,综合考虑,确定碱催化阶段酚醛比为1:0.5。

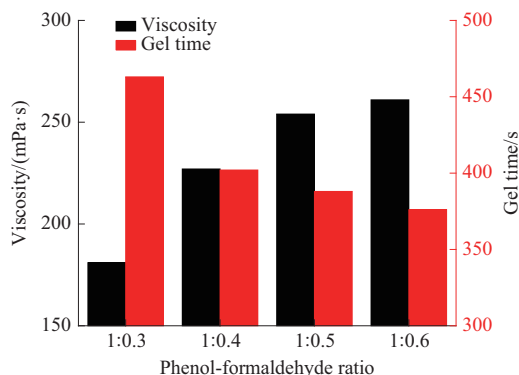


图3 多聚甲醛用量对酚醛树脂黏度及凝胶时间的影响

Fig. 3 Effect of polyformaldehyde dosage on viscosity and gel time of phenolic resin

2.2.2 间苯二酚用量对酚醛树脂黏度及凝胶时间的影响

在其余反应条件保持不变的情况下,研究间苯二酚用量对酚醛树脂黏度与凝胶时间的影响,结果如图4所示。由图4可知,间苯二酚的用量对树脂黏度影响不显著,但会使其凝胶时间明显缩短。这是因为间苯二酚的反应活性高、活性位点多,其用

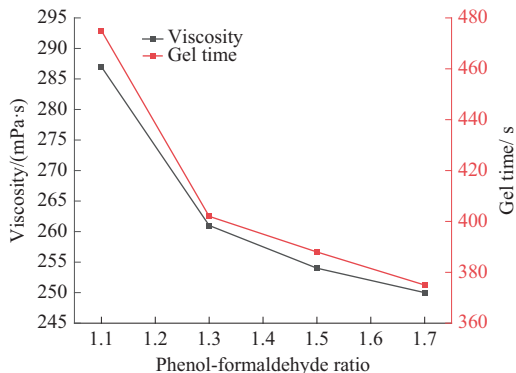


图4 间苯二酚用量对酚醛树脂黏度和凝胶时间的影响(图中酚醛比的酚指间苯二酚)

Fig. 4 Effect of resorcinol dosage on viscosity and gel time of phenolic resin(Phenol in the phenol-formaldehyde ratio shown in the figure refers to resorcinol)

量的增加直接提高了体系中游离间苯二酚的浓度,从而为交联固化反应提供了更多的活性点,有效促进了体型网络结构的形成^[18],使凝胶时间缩短。综合考虑,确定间苯二酚用量为甲醛用量的1.5倍。

2.3 固化条件对酚醛树脂凝胶时间的影响

2.3.1 固化剂用量对酚醛树脂凝胶时间的影响

研究固化剂多聚甲醛用量(酚醛树脂质量的百分数)对先酸后碱催化法所合成的酚醛树脂凝胶时间的影响(固化温度为45℃),结果如图5所示。由图5可知,随着多聚甲醛用量的增加,酚醛树脂的凝胶时间不断缩短。这是由于更多的固化剂提供了额外的交联反应位点,从而加速了体型网络结构的形成,当多聚甲醛用量超过10%时,其对凝胶时间的缩短效应趋于平缓。综合考虑,确定固化剂用量为酚醛树脂质量的10%。

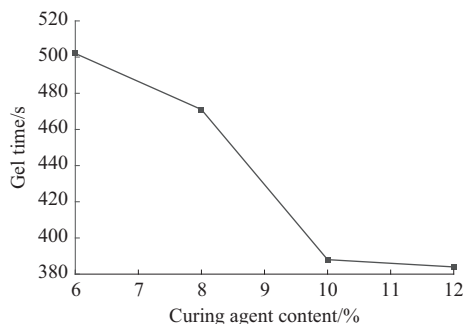


图5 固化剂用量对酚醛树脂凝胶时间的影响

Fig. 5 Effect of curing agent dosage on gel time of phenolic resin

2.3.2 固化时碱用量对酚醛树脂凝胶时间的影响

在先酸后碱催化法所合成的酚醛树脂中加入酚醛树脂质量10%的多聚甲醛作为固化剂,研究NaOH用量(酚醛树脂质量的百分数)对树脂凝胶时间的影响,结果如图6所示。由图6可知,在固化剂用量固定的情况下,凝胶时间随NaOH用量的提高而显著缩短。这主要有两个原因:其一,NaOH能与

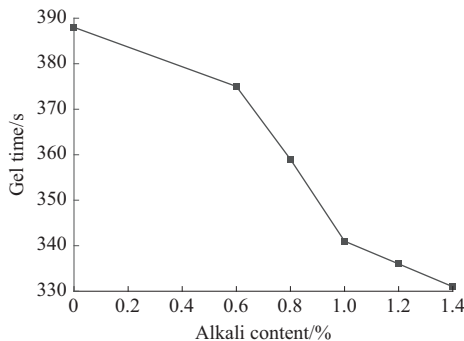


图6 固化时碱(NaOH)用量对酚醛树脂凝胶时间的影响

Fig. 6 Effect of alkali (sodium hydroxide) dosage on gel time of phenolic resin during curing

多聚甲醛反应生成高活性的螯合环或钠-甲醛络合物(如甲醛-酚钠络合物),这些中间体有效提升了树脂的缩聚反应活性与程度,从而加速固化;其二,体系中钠离子会与树脂链上电离产生的酚氧负离子相互作用,形成体积庞大的“离子氛”,这不仅增强了链段间的静电吸引力,更显著阻碍了分子链的运动能力,导致体系有效黏度增大,有利于缩短凝胶时间^[9],综合考虑,确定固化时NaOH用量为酚醛树脂质量的1%。

2.3.3 固化温度对酚醛树脂凝胶时间的影响

在先酸后碱催化法所合成的酚醛树脂中先后加入酚醛树脂质量1%的NaOH与酚醛树脂质量10%的多聚甲醛,研究固化温度对合成的酚醛树脂的凝胶时间的影响,结果如图7所示。由图7可知,凝胶时间随固化温度的升高而显著缩短,当温度从40℃升至50℃时,凝胶时间从455 s急剧减少至307 s。这一现象符合化学反应动力学的普遍规律,温度的升高为反应体系提供了更多的能量,导致体系中活化分子比例增大、分子运动加剧,极大地提升了羟甲基与固化剂之间的缩聚反应速率,这使得树脂的交联网络得以更快形成,凝胶时间大幅缩短。另外,固化温度从45℃升至50℃时,凝胶时间下降幅度变小,仅从341 s下降至307 s,因此确定最终的固化温度为45℃。

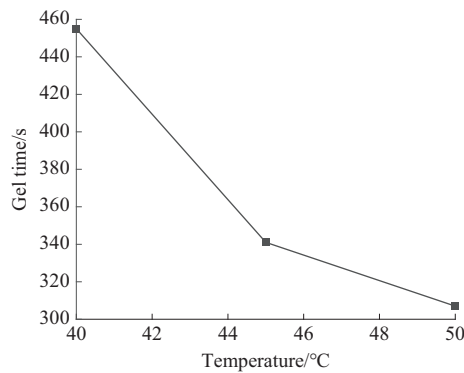


图7 固化温度对酚醛树脂凝胶时间的影响

Fig. 7 Effect of curing temperature on gel time of phenolic resin

2.4 不同合成工艺对酚醛树脂性能的影响

基于本研究的实际应用背景——耐火通风管

道,课题组前期采用碱投料法制备酚醛树脂时发现,该工艺制备的树脂储存时间较短。为此,本研究引入先酸后碱催化法对合成工艺进行改进,通过比较三种合成工艺制得酚醛树脂在储存稳定性、热稳定性及耐腐蚀性方面的差异,为先酸后碱催化法酚醛树脂在耐火通风管道领域的应用提供依据。

研究不同合成工艺对酚醛树脂凝胶时间的影响,结果见表1。由表1可知,先酸后碱催化法合成树脂的凝胶时间最短,碱催化两次投料法的凝胶时间其次,碱催化一次投料法耗时最长。这是由于先酸后碱催化法合成的酚醛树脂分子量大,支化度低,高反应活性的羟甲基占比高,故固化反应越易进行,凝胶时间越短。

表1 不同合成工艺对酚醛树脂凝胶时间的影响

Tab. 1 Effect of different synthesis process on gel time of phenolic resin

Synthesis process	Viscosity/(mPa·s)	Gel time/s
Alkali-catalyzed single-batch	194	541
Alkali-catalyzed two-stage batching	216	365
Acid-to-alkaline catalytic	254	341

在室温条件下,先酸后碱法制备的酚醛树脂储存长达一年半后仍未发生凝胶,观测时间太长。因此,本研究采用50℃的加速条件进行凝胶时间测试。基于此,研究不同合成工艺制备的酚醛树脂在50℃时的储存稳定性,结果见表2。由表2可知,对于碱催化一次投料法和碱催化两次投料法合成的酚醛树脂,其黏度随时间迅速上升,分别在120 h和150 h后即发生凝胶;对于先酸后碱催化法制备的酚醛树脂,随时间的延长其黏度增长较为平缓,360 h后发生凝胶。据此推测,先酸后碱催化法制备的酚醛树脂在室温条件下的储存稳定性亦优于碱催化一次投料法与碱催化两次投料法制备的酚醛树脂。碱催化法因羟甲基化与缩合反应同步进行,导致羟甲基无规分布且大量残留,储存中持续自缩合致使稳定性差;采用先酸后碱催化法,可在初始酸催化阶段优先形成线型酚核骨架,抑制羟甲基生成,后续碱催化阶段再将羟甲基定向、规整地引入该骨架

表2 不同合成工艺制备的酚醛树脂在50℃时的储存稳定性

Tab. 2 Storage stability of phenolic resin prepared by different synthesis processes at 50℃

Synthesis process	Viscosity over time/(mPa·s)								
	0 h	25 h	50 h	100 h	150 h	200 h	250 h	300 h	360 h
Alkali-catalyzed single-batch	194	603	2 040	28 100	*(after 120 h)	—	—	—	—
Alkali-catalyzed two-stage batching	216	312	2 240	22 600	*	—	—	—	—
Acid-to-alkaline catalytic	254	358	434	720	2 150	3 070	8 920	26 400	*

Notes: * indicates start of gelation; — indicates end of gelation; viscosity at 0 h is test data at 28℃.

的特定位点,此方法使活性羟甲基分布有序且局部浓度降低,从而显著抑制其自缩合倾向,储存更稳定。

研究不同合成工艺对酚醛树脂的热稳定性的影响,结果如图 8 所示。由图 8 可知,3 种不同合成工艺所得酚醛树脂的 TG 曲线趋势基本一致。第 1 阶段热失重发生在 300 °C 之前,主要归因于树脂固化后残留水分的蒸发,以及少量小分子物质(如残留的多聚甲醛、游离酚)的分解,同时酚醛树脂中的醚键发生断裂,释放出小分子并生成更为稳定的亚甲基桥键^[20]。第 2 阶段热失重发生在 300 °C 之后,主要由亚甲基桥键的断裂所致,此时网状交联结构逐渐降解为分子量较小且结构更为稳定的链状分子。最终,3 种树脂在 650 °C 时的残炭率均维持在 60% 左右。

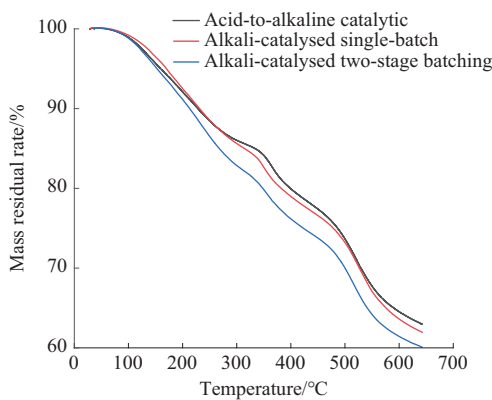


图 8 不同合成工艺制备的酚醛树脂的 TG 曲线
Fig. 8 TG curves of phenolic resins prepared using different synthesis processes

研究不同合成工艺对酚醛树脂耐酸性的影响,结果见表 3。由表 3 可知,3 种不同合成工艺所得酚醛树脂在同一温度下固化后,经 10% 盐酸溶液浸泡一周,均未出现明显的变形或腐蚀现象,浸泡 1 天与浸泡一周的质量损失率基本一致,在 0.6%~0.7% 范围内。这表明 3 种合成工艺制备的酚醛树脂均具有良好的耐酸性能。

表 3 不同合成工艺对固化酚醛树脂耐酸性的影响

Tab. 3 Effect of different synthesis process on acid resistance of cured phenolic resin		
Synthesis process	Loss rate after one day of soaking/%	Loss rate after one week of soaking/%
Alkali-catalyzed single-batch	0.60	0.61
Alkali-catalyzed two-stage batching	0.65	0.67
Acid-to-alkaline catalytic	0.64	0.65

3 结论

(1)先酸后碱催化法制备酚醛树脂的最佳工艺如下:酸催化阶段,酚醛比为 1:0.8,草酸用量为苯酚质量的 1%,分别在 60 °C 反应 0.5 h,80 °C 反应 2.5 h;碱催化阶段,多聚甲醛用量(以甲醛计算)为苯酚物质的量的 50%,70 °C,80 °C 各反应 1 h,85 °C 反应 0.5 h,间苯二酚用量为碱催化阶段多聚甲醛用量(以甲醛计算)的 1.5 倍。

(2)固化阶段最佳工艺如下:固化剂多聚甲醛用量为树脂质量的 10%,碱用量为树脂质量的 1%,固化温度为 45 °C。

(3)先酸后碱催化法制备的酚醛树脂在储存稳定性方面优于单一碱催化制备的酚醛树脂,并具有优异的热稳定性与耐酸性。该树脂能满足工业化生产对树脂储存期的工艺要求,展现了先酸后碱催化法在耐火通风管道领域的应用潜力。

参考文献

- [1] 徐雁茹,张浩楠,翟华敏,等.酚醛树脂的研究现状、工业化应用需求及展望[J].中国胶粘剂,2019,28(9):54-62.
XU Yanru, ZHANG Haonan, ZHAI Huamin, et al. Research status, industrial application demand and prospect of phenolic resin[J]. China Adhesives, 2019, 28(9):54-62.
- [2] 王博文.轻质隔热 C_f/HfB₂-SiC 复合材料的制备与性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2023.
WANG Bowen. Preparation and properties of lightweight anti-heat insulation C_f/HfB₂-SiC composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2023.
- [3] 冯卓星,党江敏,王宏斌,等.常温呈固体的热固性酚醛树脂的合成及表征[J].热固性树脂,2012,27(2):15-19.
FENG Zhuoxing, DANG Jiangmin, WANG Hongbin, et al. Synthesis and characterization of solid thermosetting phenolic resin[J]. Thermosetting Resin, 2012, 27(2):15-19.
- [4] 孙丕智,潘晴,徐文彪,等.低温快速固化酚醛树脂的研究进展[J].木材科学与技术,2021,35(2):12-17.
SUN Pizhi, PAN Qing, XU Wenbiao, et al. Research status review of low-temperature fast-curing phenol formaldehyde resin[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2021, 35(2): 12-17.
- [5] 徐传伟,江立鼎,邢介名,等.酚醛树脂的改性技术进展[J].化学推进剂与高分子材料,2025,23(5):38-43.
XU Chuanwei, JIANG Liding, XING Jieming, et al. Progress in modification techniques of phenolic resin[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2025, 23(5):38-43.
- [6] 杨华,谭艺,赵斌,等.金属离子催化剂对酚醛树脂分子结构及性能的影响[J].林产工业,2016,43(12):16-20.
YANG Hua, TAN Yi, ZHAO Bin, et al. Effect of metal ion catalysts on phenolic resin molecular structure and property[J]. China

- Forest Products Industry, 2016, 43(12):16–20.
- [7] 莫弦丰. 二价金属氧化物催化合成高邻位苯酚—尿素—甲醛树脂及其性能研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2014.
- MO Xianfeng. Synthesis and properties of divalent metal oxides catalyzed high-ortho phenol-urea-formaldehyde resins[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2014.
- [8] 陈章敏. 基于二价金属离子催化的酚醛树脂固化温度调控及应用研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2019.
- CHEN Zhangmin. Curing temperature regulation and application research of phenolic resin catalyzed by divalent metal ionic hydroxide[D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2019.
- [9] 戴赞, 陆奇, 王芳, 等. 高邻位热固性酚醛树脂的合成与工艺优化[J]. 热固性树脂, 2024, 39(5):56–61.
- DAI Yun, LU Qi, WANG Fang, et al. Synthesis and process optimization of high-ortho thermosetting phenolic resin[J]. Thermosetting Resin, 2024, 39(5):56–61.
- [10] 欧亚男. 酚醛树脂胶粘剂低温快速固化研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2007.
- OU Yanan. Study on fast curing phenol-formaldehyde resin adhesive[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2007.
- [11] 翟苏宇, 黄世俊, 陈伟婷, 等. 三聚氰胺固废改性酚醛树脂的合成及其对模塑料性能的影响[J]. 复合材料科学与工程, 2024(5): 19–24.
- ZHAI Suyu, HUANG Shijun, CHEN Weiting, et al. Synthesis of melamine solid waste modified phenolic resin and its influence on the properties of moulding compounds[J]. Composites Science and Engineering, 2024(5):19–24.
- [12] 王东旭, 陈泽明, 张广鑫, 等. 一种快速固化酚醛树脂胶黏剂的研制[J]. 化学与粘合, 2016, 38(6):447–449.
- WANG Dongxu, CHEN Zeming, ZHANG Guangxin, et al. Study on fast-curing phenol-formaldehyde resin adhesive[J]. Chemistry and Adhesion, 2016, 38(6):447–449.
- [13] 黄剑峰, 陈奶荣, 林巧佳, 等. 碳酸丙烯酯固化剂对酚醛树脂固化性能的影响[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2014, 43(1): 97–100.
- HUANG Jianfeng, CHEN Nairong, LIN Qiaojia, et al. Effects of the curing agent of propylene carbonate on the properties of phenolic formaldehyde resin[J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition), 2014, 43(1):97–100.
- [14] 罗文士. 间苯二酚-苯酚-甲醛树脂的研制与在胶合木梁上的应用[J]. 木材工业, 1990, 4(3):14–19.
- LUO Wenshi. The preparation of resorcinol-phenol formaldehyde resin and its application in laminated wooden beams[J]. China Wood Industry, 1990, 4(3):14–19.
- [15] 王春鹏, 赵临五, 刘奕, 等. 间苯二酚-苯酚-甲醛树脂制备及性能研究[J]. 林产化学与工业, 1999, 19(4):23–28.
- WANG Chunpeng, ZHAO Linwu, LIU Yi, et al. Study on the preparation and properties of resorcinol phenol formaldehyde resins[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 1999, 19(4): 23–28.
- [16] 覃族, 吴志平, 吴姝云, 等. 间苯二酚-苯酚-甲醛树脂胶粘剂的胶合工艺研究[J]. 热固性树脂, 2016, 31(2):36–40.
- QIN Zu, WU Zhiping, WU Shuyun, et al. Study on the bonding process of resorcinol-phenol-formaldehyde resin adhesives[J]. Thermosetting Resin, 2016, 31(2):36–40.
- [17] 高月静, 李郁忠, 寇晓康, 等. 高固体含量酚醛树脂的固化特征及动力学研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(3):45–47.
- GAO Yuejing, LI Yuzhong, KOU Xiaokang, et al. Curing behavior and kinetic analysis of large resin content resol[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 1999, 15(3):45–47.
- [18] KNOP A, PILATO L A. Phenolic resins: Chemistry, Applications and Performance[M]. Berlin: Springer, 1985.
- [19] PIZZI A, STEPHANOU A, ANTUNES I, et al. Alkaline PF resins linear extension by urea condensation with hydroxybenzylalcohol groups[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 50(12): 2 201–2 207.
- [20] 李从号. 发泡用酚醛树脂合成新工艺及应用[D]. 长春: 长春工业大学, 2013.
- LI Conghao. New synthetic technology and the application of foamable phenolic resin[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2013.