

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.06.025

# 酚醛树脂增韧改性研究进展

张红颖,夏绍灵,刘聪,董广帅,裴云亮  
(河南工业大学材料科学与工程学院,郑州 450001)

**摘要:**综述了近几年酚醛树脂增韧改性的研究进展,并对其增韧改性方式进行了分类和归纳。从生物型原料替代型增韧、加入反应型组分增韧和加入无机填料型增韧等方面,着重介绍了其增韧机理以及改性效果。简述了改性后酚醛树脂的主要应用材料(包括泡沫、胶黏剂和复合材料)在综合性能上的提升效果。最后结合当前改性酚醛树脂的市场需求,对未来酚醛树脂的改性方向和多元化复合改性趋势作出了展望。

**关键词:**酚醛树脂;增韧改性;酚醛泡沫;机理;研究进展

**中图分类号:** TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)06-0151-06

## Research Progress on Toughening Modification of Phenolic Resin

Zhang Hongying, Xia Shaoling, Liu Cong, Dong Guangshuai, Pei Yunliang

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The research progress on the toughening modification of phenolic resin in recent years was reviewed, and its toughening modification methods were classified and induced. The toughening mechanism and modification effect were introduced from the aspects of biological raw material replacement toughening, reaction components addition toughening and inorganic filler addition toughening. The improvement effects of the main application materials (including foam, adhesive and composite) of the modified phenolic resin on comprehensive properties were briefly described. Finally, combined with the current market demand for modified phenolic resin, the future modification direction and diversified composite modification trend of phenolic resin were prospected.

**Keywords:** phenolic resin; toughening modification; phenolic foam; mechanism; research progress

酚醛树脂是最早实现工业化的合成树脂<sup>[1]</sup>。由于具有良好的耐热性、阻燃性、电绝缘性、尺寸稳定性以及稳定的化学性质,经常作为胶黏剂、隔热泡沫、模塑料以及纤维增强复合材料等多种功能的材料,被广泛应用于建筑、交通运输、电子电器、航空航天等多个领域,成为众多领域不可或缺的高分子材料<sup>[2]</sup>。普通酚醛树脂分子结构为两个苯酚分子通过一个亚甲基相连,这样的结构使得其链节旋转自由度小,空间位阻大,苯环密度过高,从而导致了酚醛树脂脆性较大<sup>[3]</sup>,限制其在众多领域尤其是高新技术行业领域的应用,所以对酚醛树脂进行增韧改性十分必要。国内外关于酚醛树脂改性的研究一直备受学者们的关注,其中,对酚醛树脂进行增韧改性的研究是一个重点研究方向<sup>[4]</sup>。以此为背景,笔者简要对酚醛树脂的增韧方式进行分类,介绍了不同增韧方式的增韧机理和改性效果,综述了应用于泡沫、胶黏剂和复合材料等方面的酚醛树脂增韧改性研究进展。

## 1 生物型原料替代型增韧

随着酚醛树脂广泛的普及和应用,近年来在合成过程中出现了部分或完全替代原材料苯酚和甲醛来改性酚醛树脂的重要趋势。这种替换主要有3个目的:(1)转向更可持续的生物原料来源;(2)改善生产和最终使用过程中的环境友好性和安全性;(3)提高树脂的韧性。其中研究较多的是生物型原料腰果酚和木质素替代苯酚对酚醛树脂进行的增韧。

### 1.1 腰果酚增韧

腰果酚是腰果壳油脱羧后的产物之一,既有酚类化合物的反应特性,又有脂肪族化合物的柔韧性,常被用来增韧酚醛树脂。腰果酚增韧酚醛树脂主要分为两种:一种是直接用部分腰果酚代替苯酚;另一种是先对腰果酚进行改性,再用其替代部分苯酚。近年来研究显示,直接用部分腰果酚替代苯酚的方法主要用于磨料磨具用酚醛树脂液的改性,对腰果酚进行化学改性后的方法主要用于酚醛泡沫的改性。

杨涛等<sup>[5]</sup>采用一步合成法,用腰果酚代替部分苯酚与甲

**通信作者:** 夏绍灵,副教授,主要研究方向为树脂结合剂改性、有机磨具

**收稿日期:** 2023-03-04

**引用格式:** 张红颖,夏绍灵,刘聪,等. 酚醛树脂增韧改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(6): 151-156.

Zhang Hongying, Xia Shaoling, Liu Cong, et al. Research progress on toughening modification of phenolic resin[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6): 151-156.

酶制备了腰果酚改性酚醛树脂(PCF),傅里叶变换红外光谱 (FTIR)显示,腰果酚成功引入到了酚醛树脂结构中,力学性能测试结果显示,改性后树脂的拉伸强度、弯曲强度以及缺口冲击强度均显著提高,当腰果酚物质的量分数为0.3%时,拉伸和弯曲强度达到了最大值,分别为85.1 MPa和134.7 MPa,缺口冲击强度达到了21.21 J/m<sup>2</sup>。

薄采颖<sup>[6]</sup>用腰果酚以及9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)制备了含DOPO基团的腰果酚(PCD)并将其用于酚醛树脂改性,其改性反应机理如图1所示,进而制备了PCD改性酚醛泡沫(PPF)。测试了其力学性能和阻燃性能,结果显示,PCD替代部分苯酚制备酚醛泡沫,不仅增强了泡沫的韧性,还改善了腰果酚长碳链引起的阻燃性能下降的问题。当PCD替代苯酚质量为8%时,PPF压缩和弯曲强度达到了最大,分别提高了82.31%和58.04%。

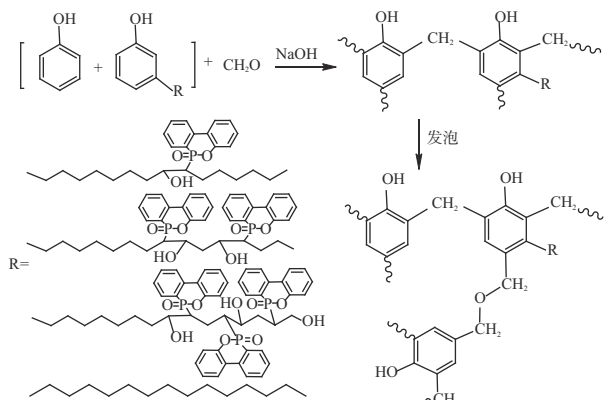


图1 PCD的改性反应机理

葛铁军等<sup>[7]</sup>采用腰果酚部分直接代替苯酚的方法研究了腰果酚含量对改性酚醛树脂基复合材料力学性能的影响,结果显示,材料的拉伸,弯曲以及压缩强度随改性剂含量的增加而增加。在腰果酚质量分数为15%时,综合力学性能达到了最优,此时拉伸强度为6.95 MPa,弯曲强度为10.22 MPa,压缩强度为45.79 MPa,复合材料韧性明显提高。

梁百川<sup>[8]</sup>将腰果酚侧链上的碳碳双键氧化成邻二醇结构,合成羟基化腰果酚(PHC),以此来改善腰果酚由于侧链引起的极性弱的问题,提高了腰果酚的极性,使其能更好的与极性较强的树脂体系相容。通过对分别用腰果酚和PHC改性的酚醛泡沫进行压缩强度和弯曲强度的检测,结果发现,PHC改善了酚醛泡沫的力学性能,泡沫的弯曲强度在PHC对苯酚的替代量为5%时,达到了最大为0.34 MPa,比纯酚醛泡沫的弯曲强度提高了95%。泡沫的压缩强度在PHC对苯酚的替代量为20%时,达到了最大为0.22 MPa,比纯酚醛泡沫的压缩强度提高了61%。

## 1.2 木质素增韧

木质素的基本结构单元与苯酚相似,因此在酚醛树脂制备过程中也可以替代部分苯酚<sup>[9]</sup>。木质素的大分子量以及结构中的烷基链段,在分子结构上可以改善酚醛树脂的韧性。由于木质素与酚醛反应性过低,所以目前的研究重点在

提高木质素反应性上,通常采用脱甲氧基、羟甲基化和催化改性等化学改性的方法改性木质素<sup>[10-11]</sup>。

李炯炯<sup>[12]</sup>分别研究了脱甲氧基活化碱木质素、降解活化碱木质素、氧化活化碱木质素改性酚醛树脂对木质素基酚醛树脂胶接以及固化性能的影响,其中,用高碘酸钠对碱木质素进行氧化活化,再用于改性酚醛树脂,氧化降解碱木质素基酚醛树脂胶合板胶合强度从0.90 MPa增加到1.16 MPa。

于亚兰<sup>[13]</sup>以玉米秸秆木质素为原料,对木质素使用了先去甲基化再羟乙基化的复合改性方法,还研究了环氧氯丙烷固化剂添加量对胶黏剂力学性能的影响,最终制备出来的符合国家II类胶合板使用标准的木质素胶黏剂,其剪切强度中的干强度最大为2.74 MPa,湿强度最大可达1.69 MPa。

陈智燦<sup>[14]</sup>以氢氧化钠为催化剂,用苯酚对木质素进行改性处理。制备出了固体和液体两种木质素改性酚醛树脂(S-LPF, L-LPF)以及未改性的胶黏剂,研究了苯酚替代量等条件对胶黏剂强度和游离酚含量的影响,结果显示S-LPF胶黏剂的湿胶合强度在固体木质素取代量为25%时达到了1.57 MPa,较未经改性的酚醛胶黏剂提高了16.3%。

Yang等<sup>[15]</sup>将纳米级木质素(LNP)应用于酚醛改性,测试了纳米木质素改性对木质素-苯酚-甲醛复溶胶接胶木搭接缝剪切强度的影响,结果表明,质量分数为5%的LNP可以提高剪切强度,从8.7 MPa提高到了10.9 MPa,酚醛树脂韧性得到了提高。该研究为在传统酚醛胶黏剂中使用环保型纳米级木质素提供了可能性。

## 2 加入反应型组分增韧

### 2.1 聚氨酯预聚体增韧

聚氨酯的柔性链段可以通过化学反应引入酚醛分子结构中,根据聚氨酯预聚体封端的不同,可以将反应型聚氨酯预聚体增韧分为异氰酸酯基链端预聚体法和羟基链端预聚体法两种,其中异氰酸酯基团可以与酚醛树脂中的羟基发生反应,羟基封端聚氨酯也可以提供活性羟基基团,在酚醛树脂体系里引入氨基甲酸酯链,达到增韧目的。异氰酸酯基链端预聚体法增韧酚醛树脂具有更为广泛的应用,且大部分应用于酚醛泡沫的制备<sup>[16]</sup>。

刘娟<sup>[17]</sup>合成了异氰酸酯基团封端的聚氨酯预聚体(PUP),研究发现,当PUP质量分数为5%时,酚醛树脂的力学性能最好,冲击强度和弯曲强度分别为6.92 kJ/m<sup>2</sup>和72.88 MPa,比未改性酚醛树脂强度提高了67.1%和39.1%。

Deng等<sup>[18]</sup>将不同含量的聚氨酯预聚体引入到酚醛树脂中,成功制备了形状记忆酚醛树脂,研究结果表明,随着聚氨酯预聚物含量的增加,改性酚醛树脂伸长率逐渐增大,与未改性的相比韧性都有提高,其改性反应机理如图2所示。甲阶酚醛树脂与预聚体质量比为1:1时,记忆树脂形状恢复率

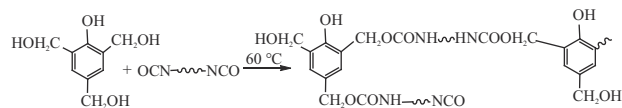


图2 聚氨酯预聚体的改性反应机理

和固定率达到了95%以上,伸长率较PF树脂提高了500%,并应用在了航空航天领域的热防护系统中。

李蔚<sup>[19]</sup>通过将3~12份制得的聚氨酯预聚体加入到100份甲阶酚醛树脂中进行酚醛泡沫的改性,再进行后续混合固化,通过FTIR表征发现聚氨酯中的异氰酸酯基与树脂中大部分羟甲基发生交联反应,生成互穿网络结构,并通过扫描电子显微镜看到了致密均匀发泡的酚醛树脂,引入的柔性链段和致密气孔达到了内增韧酚醛的目的。

刘建<sup>[20]</sup>将杨木粉与PUP混合,用于增韧木质素基酚醛树脂,当PUP质量分数为5%时,改性的发泡材料压缩强度由119.6 kPa增加到125.1 kPa,粉化率由7.7%降低到5.2%,这是由于长链聚氨酯降低了酚醛树脂交联密度,提高了柔性链段的分子结构占比。

史俊彦<sup>[21]</sup>通过二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)与聚醚二元醇2000反应制备PUP,再用其改性自制的腰果酚醛树脂,提高了涂料的韧性和防腐性能。实验中发现当预聚体质量分数为15%时,涂料力学性能显著提高,涂膜硬度达到了最佳为3H,耐冲击性高度由49 cm增加到50 cm,变化不明显。升温固化使得聚氨酯与酚醛树脂形成交联网络结构提高了韧性。

Xu等<sup>[22]</sup>合成了一种新型共改性酚醛泡沫,研究了不同PUP添加量对酚醛泡沫力学性能、泡沫微观结构和粉碎率的影响,结果表明,当PUP质量分数为8%时,酚醛泡沫复合材料的力学性能最佳。其泡孔结构小而规则,粉碎率较原始酚醛泡沫降低了80%。

## 2.2 丁腈橡胶增韧

丁腈橡胶中含有的活性基团例如羧基、羟基以及氨基可以和酚醛树脂上的羟甲基发生共聚反应,同时,酚醛树脂中的羟基可与丁腈橡胶中的一C=C—发生加成反应,增大了树脂和橡胶的相容性<sup>[23]</sup>。此外,丁腈橡胶在树脂固化过程中析出,与树脂基体形成“海岛”结构,从而导致应力集中,消耗能量,使树脂韧性提高<sup>[24]</sup>。近年来,丁腈橡胶增韧酚醛树脂的研究主要集中在国内。李锰等<sup>[25]</sup>先用丁腈橡胶与酚醛树脂发生共聚反应制备了增韧改性酚醛树脂,再通过以碳酸二甲酯为固化剂与改性酚醛树脂复合,得到了可以低温固化且韧性优良的改性酚醛树脂。综合考虑韧性与胶合强度,丁腈橡胶的最优质量分数为6%,此时的改性酚醛树脂的冲击强度为5.62 kJ/m<sup>2</sup>,制得胶合板胶合强度为1.56 MPa。

冯竞伟等<sup>[26]</sup>用溶液法制备了腰果酚接枝液体丁腈橡胶(C-g-LNBR),并分别用未接枝的丁腈橡胶和C-g-LNBR作为增韧体制备改性酚醛树脂,结果显示,C-g-LNBR对酚醛树脂具有更好改性效果,与纯酚醛树脂和未接枝丁腈橡胶改性酚醛树脂相比,C-g-LNBR改性酚醛树脂的冲击强度分别提高了14.8%和7.3%,磨损失率分别降低了13.6%和15.4%。

张晓月<sup>[27]</sup>分别制备了丁腈橡胶改性酚醛树脂和丁腈橡胶/二甲苯共同改性酚醛树脂,通过对改性前后的酚醛树脂进行力学性能测试,结果显示丁腈橡胶改性酚醛树脂韧性提

大幅度最大,冲击强度提高了58.2%,达到3.37 kJ/m<sup>2</sup>。丁腈橡胶/二甲苯共同改性酚醛树脂的综合性能最佳,改性后酚醛树脂冲击强度提高了63.1%,为3.47 kJ/m<sup>2</sup>,弯曲强度为58.36 MPa,热性能变化不大。

Yu等<sup>[28]</sup>采用原位聚合法制备了纳米羧基丁腈橡胶增韧酚醛树脂,研究了纳米羧基丁腈橡胶对改性酚醛树脂力学性能的影响。冲击试验表明,与纯酚醛树脂相比,改性后酚醛树脂的冲击强度有显著提高,且随着羧基丁腈橡胶质量分数增加到10%,改性酚醛树脂的冲击强度不断提高,当羧基丁腈橡胶质量分数增加到4%时,冲击强度的提高尤其明显,较纯酚醛树脂提高了42%。

## 2.3 聚乙烯醇缩丁醛(PVB)增韧

向酚醛树脂中加入PVB,可在酚醛树脂固化体系中引入脂肪链,所以PVB对酚醛树脂也有显著的增韧效果,近年来的相关研究主要应用在导电材料、复合纤维和胶黏剂方面,其中在复合材料中加入PVB可以增强酚醛树脂基体与导电或增强相的界面结合力。

张丽青等<sup>[29]</sup>采用半凝胶态制备浇注体的方法,制备了不同PVB含量改性的酚醛树脂浇注体,随着PVB含量的增加,改性后酚醛树脂的拉伸强度和弯曲强度均增加,其改性反应机理如图3所示。PVB的质量分数为14%时增韧效果达到了最好,其中拉伸强度为44.46 MPa,断裂伸长率为1.19%,弯曲强度为93.06 MPa,分别较酚醛树脂增加了48.82%,36.50%,135.25%。

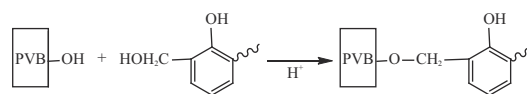


图3 PVB的改性反应机理

许国娟等<sup>[30]</sup>对比了PVB、环氧树脂、丁腈橡胶和核壳橡胶对酚醛树脂冲击强度的影响,结果表明,PVB改性酚醛树脂增韧效果最为显著,当PVB质量分数为15%时,相应的酚醛树脂/玻璃纤维复合材料试板的冲击强度最高,为23.71 J,树脂基体呈明显韧性断裂。

## 2.4 环氧树脂增韧

环氧树脂增韧酚醛树脂主要从两方面进行:首先在固化过程中,环氧树脂的环氧基发生开环反应,与酚醛树脂中的酚羟基或羟甲基发生化学反应;其次固化后,环氧酚醛可以形成互穿网络结构,从而起到增韧酚醛的作用。

袁天顺等<sup>[31]</sup>以环氧树脂为改性剂,Bronsted酸为催化剂,苯酚、多聚甲醛和甲基三甲氧基硅烷为原料制备了分子结构中含有环氧基团长分子链的环氧改性硅酚醛树脂,结果显示,当环氧树脂质量分数为15%时,改性树脂的弯曲和冲击强度达到了最大值,分别为55.13 MPa和3.58 kJ/m<sup>2</sup>,较未改性硅酚醛树脂分别提高了16.63%和20.54%,表明环氧树脂的添加显著增韧了酚醛树脂。

Krasinskyi等<sup>[32]</sup>研究了以酚醛树脂为基体的新型复合材料的制备方法,用环氧树脂和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对酚醛

树脂进行化学改性,制备了新型高性能油漆,实验结果表明,改性后得到的涂料的耐热性和粘接强度均有明显提高。环氧树脂质量分数为25%~50%时,组合物的粘接强度提高了5~7倍。

李茂东等<sup>[33]</sup>以环氧树脂为改性剂,热固性酚醛树脂为原料,成功制备了环氧树脂改性的酚醛泡沫,研究了环氧树脂用量对酚醛泡沫力学性能以及热性能的影响,结果显示,环氧树脂改性后的酚醛树脂泡沫压缩强度、表观密度以及热稳定性均高于未改性酚醛树脂,其中当环氧树脂含量为酚醛树脂质量的6%时,改性后的酚醛树脂综合性能最好。

除了以上增韧方式,近年来还出现了一些其它增韧方法,例如生物质热解油、桐油、三乙二醇等增韧方式也取得了不错的增韧效果<sup>[34-35]</sup>。

### 3 加入无机填料型增韧

#### 3.1 氧化石墨烯

氧化石墨烯具有很高的力学性能,且表面和侧面具有羟基、羧基和环氧基团,可以改善其与酚醛树脂之间的界面相互作用,通过复合效应可以显著提高材料的力学性能<sup>[36-37]</sup>。

Zhou等<sup>[38]</sup>制备了用氧化石墨烯增强的酚醛泡沫样品并测试了复合材料的力学性能。结果表明,正己烷作为发泡剂时,使用质量分数为0.5%的氧化石墨烯改性酚醛树脂,冲击韧性随着氧化石墨烯含量的增加而增加,在氧化石墨烯质量分数低于0.3%时不明显,达到0.5%时冲击韧性突然提升。其原因是氧化石墨烯和酚醛泡沫基质之间的酯键将氧化石墨烯牢牢结合在了树脂基体上,起到了增韧作用。

He等<sup>[39]</sup>通过静电相互作用构建了氧化石墨烯和氧化锆纳米颗粒的自组装核壳杂化粒子,并用于改性酚醛树脂,实现了协同增强增韧酚醛树脂,其中氧化石墨烯一方面可以抑制氧化锆的团聚,另一方面还可以与酚醛树脂基体交联,实验结果显示,杂化颗粒改性酚醛复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度均远高于纯酚醛树脂,分别提高了73.6%、52.3%和115.3%。

王宏<sup>[40]</sup>采用共混、热压成型的方法制备了石墨烯改性酚醛树脂复合材料,石墨烯质量分数从0%增加到15%时,冲击强度提升了77.97%。石墨烯的加入提高了酚醛树脂的力学性能,在石墨烯质量分数为15%时材料力学性能最佳,石墨烯含量过高会造成团聚现象,使冲击强度下降。

夏涛等<sup>[41]</sup>通过用硅烷偶联剂KH550对氧化石墨烯改性得到功能化氧化石墨烯,并制备了功能化氧化石墨烯改性酚醛树脂、功能化氧化石墨烯/环氧树脂双改性酚醛树脂,由于过量氧化石墨烯在树脂中分散性差,导致应力集中,所以随着氧化石墨烯含量增加,冲击强度先增大后减小,当氧化石墨烯的加入量为0.32%时,材料的冲击强度达到最大值,为2.802 5 kJ/m<sup>2</sup>,较未改性的酚醛树脂提高了46.7%。

胡雅<sup>[42]</sup>采用氧化石墨烯原位插层改性方法解决了石墨烯在酚醛树脂中的团聚问题,并用拉力试验机测试石墨烯改性酚醛树脂包覆玻璃纤维棉毡的力学性能,结果表明,当氧

化石墨烯质量分数为0.4%时,撕裂强度较未添加的棉毡提高了57%,在最优固化温度160℃之下,玻璃纤维棉毡力学性能达到最好。

#### 3.2 无机纳米粒子

无机纳米粒子(例如纳米SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)由于其自身的小尺寸效应,使树脂在受到外力时产生应力集中,在其周围产生微小裂纹,消耗能量,还可以阻止裂纹的产生与扩展,表面处理可以使其分散性和相容性更好,增韧效果更加显著<sup>[43]</sup>。

崔旭等<sup>[44]</sup>采用硅烷偶联剂修饰纳米SiO<sub>2</sub>,然后将修饰后的纳米SiO<sub>2</sub>用于改性酚醛树脂,测试了不同含量改性纳米SiO<sub>2</sub>对酚醛泡沫韧性的影响,结果表明,纳米SiO<sub>2</sub>质量分数为1.5%时酚醛泡沫压缩强度达到最大,3%时冲击强度达到最大,在改善酚醛泡沫韧性的同时,还提高了其热稳定性和阻燃性。

冯满<sup>[45]</sup>制备了不同质量分数的纳米SiO<sub>2</sub>改性酚醛树脂复合材料,通过测试其力学性能发现,复合材料拉伸强度和断裂伸长率随纳米SiO<sub>2</sub>掺杂量的增加,呈现先升高后降低的趋势,当纳米SiO<sub>2</sub>质量分数为4%时,复合材料拉伸强度和断裂伸长率达到最大,分别为24.7 MPa和15.68%,与未掺杂树脂相比,分别提高了32.09%和127.58%,适量纳米SiO<sub>2</sub>的添加明显提高了酚醛树脂的强度和韧性。

#### 3.3 天然纤维

近年来随着环保理念的盛行,天然纤维由于其产量大、污染小、可再生的优点,被广泛应用于酚醛树脂的改性,天然纤维的加入可以提高树脂基体的储能模量,具有有效传递冲击载荷的能力,研究主要集中在对纤维的表面处理方面,以改善纤维与酚醛树脂的相容性问题。

Rajamanickam等<sup>[46]</sup>分别用5%、10%和15%质量浓度的氢氧化钠溶液处理天然香蕉纤维,增强纤维与树脂的相容性,并制备了纤维酚醛树脂复合材料,力学性能测试结果表明,5%氢氧化钠溶液处理的香蕉纤维增强酚醛树脂复合材料力学性能最好,拉伸、弯曲和冲击强度分别达到了22.62、33.84 MPa和5.87 kJ/m<sup>2</sup>。

Liu等<sup>[47]</sup>用乙酰化试剂对杨树纤维进行增容处理,成功解决了杨木纤维在树脂基体中发生团聚而破坏泡沫结构的问题,并用乙酰化纤维制备了改性酚醛泡沫,对泡沫复合材料进行力学性能以及热性能表征,结果显示,处理后杨树纤维质量分数为5%时,压缩强度较未改性酚醛泡沫提高了28.5%,粉碎率降低了32.3%,此外,隔热性能和阻燃性能也得到了改善。

Loganathan等<sup>[48]</sup>制备了不同纤维长度以及含量的红椰子纤维增强酚醛树脂复合材料,并对复合材料进行了力学性能测试,结果显示,由于纤维有效地传递了冲击载荷,提高了酚醛复合材料的冲击强度,纤维质量分数为40%、长度为0.6~1.18 mm时冲击强度最高,为3.28 kJ/m<sup>2</sup>。

#### 4 结语

从近年来学者们对酚醛树脂改性的研究进展来看,解决酚醛树脂脆性过大的问题依然是研究热点,学者们采用的主要增韧改性方法及其特点归纳于表1。这些方法主要集中于解决酚醛树脂泡沫粉碎率高、酚醛树脂结合剂制品易断裂等问题,而对于在精密制造和恶劣环境中使用的酚醛树脂,例如航空领域,精密器械等的研究较少。此外,在环保越来越受到关注的当下,天然生物材料被用于增韧改性酚醛树脂

越来越受到重视。然而,从目前所发表的文献来看,关于酚醛树脂改性的研究大多是单纯的增韧改性,改性的效果也比较单一。随着科学技术的进步,对材料的要求越来越高,未来需要制备更加高性能化、精细化的改性酚醛树脂来满足社会的生产需求,这可能就需要对于酚醛树脂进行多元化复合改性,使酚醛树脂的多方面性能都同时得到提高。为此,需要研究者进行更加深入的研究,以不断扩展酚醛树脂的应用领域。

表1 酚醛树脂增韧改性方法汇总

改性物质	添加量 <sup>1)</sup>	改性原理	主要应用	改性效果
腰果酚	5%~25%	引入柔韧性较好的长碳链结构	酚醛泡沫	韧性提高,热性能降低
木质素	5%~50%	大分子量以及结构中的烷基链段	胶黏剂	韧性提高,反应活性较低
聚氨酯预聚体	5%~20%	引入柔性聚醚链段	酚醛泡沫	韧性提高,酚醛泡沫密度降低
丁腈橡胶	2%~15%	化学共聚并形成“海岛”结构,阻止裂纹扩展	胶黏剂	韧性提高,热性能不变
聚乙烯醇缩丁醛	2%~20%	引入柔性脂肪长链	导电材料以及纤维复合材料	韧性、导电性提高,耐热性降低
环氧树脂	5%~50%	化学共聚并形成网络互穿结构	防弹复合材料	韧性、力学性能提高
氧化石墨烯	0.32%~0.5%	自身较高强度、强相互作用	纤维增强以及摩擦材料	力学、电学、热学性能都有所提高
无机纳米材料	0.18%~4%	尺寸效应导致应力集中,阻止裂纹产生与扩展	酚醛泡沫	压缩强度提高
天然纤维	5%~40%	有效传递冲击载荷、提高储能模量	酚醛泡沫以及纤维复合材料	韧性提高,环保性强

注:1)添加量均为质量分数。

#### 参考文献

- Lin C T, et al. *Polymer Composites*, 2016, 37(12):3 354-3 364.
- 许国娟,等. *复合材料科学与工程*, 2021(9):118-128.  
Xu Guojuan, et al. *Composites Science and Engineering*, 2021(9): 118-128.
- 李燕琳. 超硬材料树脂结合剂中酚醛树脂的改性研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016.  
Li Yanlin. *Studies on modified phenolic resin in the resin binders of superhard materials*[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2016.
- 王伟伟. 酚醛树脂增韧增强改性的研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2019.  
Wang Weiwei. *Study on toughening and strengthening modification of phenolic resin*[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2019.
- 杨涛,等. *现代塑料加工应用*, 2019, 31(6):16-19.  
Yang Tao, et al. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2019, 31(6):16-19.
- 薄采颖. 阻燃腰果酚增韧酚醛泡沫分子结构设计与性能研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2018.  
Bo Caiying. *Molecular structure design and performance of phenolic foam toughened by flame retardant cardanol*[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2018.
- 葛铁军,等. *塑料*, 2020, 49(2):69-72, 84.  
Ge Tiejun, et al. *Plastics*, 2020, 49(2):69-72, 84.
- 梁兵川. 羟基化腰果酚改性酚醛泡沫的制备与性能研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2016.  
Liang Bingchuan. *Study on the preparation and properties of polyhydroxylated cardanol modified phenolic foam*[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2016.
- Gong X Y, et al. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2022, 223 (4). DOI:10.1002/macp.202100434.
- Sarika P R, et al. *Polymers*, 2020, 12(10). DOI:10.3390/polym12102237.
- 张广鑫,等. *化学与粘合*, 2022, 44(4):351-354, 367.  
Zhang Guangxin, et al. *Chemistry and Adhesion*, 2022, 44(4):351-354, 367.
- 李炯炯. 木质素活化及改性酚醛树脂制备与固化胶接机制研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2019.  
Li Jiongiong. *Activation of lignin and study on the curing and adhesion mechanism of lignin-modified phenolic resins*[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2019.
- 于亚兰. 玉米秸秆木质素的复合改性及其在木材胶黏剂中的应用[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2020.  
Yu Yalan. *Compound modification of corn stalk lignin and its application in wood adhesive*[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2020.
- 陈智慷. 木质素改性酚醛树脂胶黏剂的制备与性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2019.  
Chen Zhikang. *Preparation and properties of lignin modified phenolic resin adhesive*[D]. Nanning: Guangxi University, 2019.
- Yang W J, et al. *Materials and Design*, 2019, 161:55-63.
- 薄采颖,等. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(2):180-183, 190.  
Bo Caiying, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2018, 34(2):180-183, 190.
- 刘娟. 改性酚醛树脂基泡沫材料的制备与性能研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2017.  
Liu Juan. *Preparation and properties of foams based on modified phenolic resins*[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2017.
- Deng Y D, et al. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(8): 5 789-5 799.

- [19] 李蔚. 今日消防, 2020, 5(6):30-31.  
Li Wei. Fire Protection Today, 2020, 5(6):30-31.
- [20] 刘建. 木粉/聚氨酯协同增韧改性木质素基酚醛发泡材料的制备[D]. 北京:北京林业大学, 2020.  
Liu Jian. Preparation of wood powder/polyurethane synergistic toughening modified lignin-based phenolic foaming material[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2020.
- [21] 史俊彦. 聚氨酯改性腰果酚醛树脂防腐涂层的制备与研究[D]. 沈阳:沈阳建筑大学, 2020.  
Shi Junyan. Preparation and research of polyurethane modified cashew phenolic resin anticorrosive coating[D]. Shenyang: Shenyang Jianzhu University, 2020.
- [22] Xu W Z, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30(7): 1 738-1 750.
- [23] 方胜阳, 等. 安徽化工, 2019, 45(1):48-51.  
Fang Shengyang, et al. Anhui Chemical Industry, 2019, 45(1): 48-51.
- [24] Manzione L T, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1981, 26 (3):889-905.
- [25] 李猛, 等. 木材科学与技术, 2021, 35(3):65-70.  
Li Meng, et al. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2021, 35(3):65-70.
- [26] 冯竞伟, 等. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(7):164-169.  
Feng Jingwei, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(7):164-169.
- [27] 张晓月. 酚醛树脂增韧改性及其在磨具中的应用研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2019.  
Zhang Xiaoyue. Toughening modification of phenolic resin and its application in abrasives[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2019.
- [28] Yu Z, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(2): 1 079-1 084.
- [29] 张丽青, 等. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(6):85-93.  
Zhang Liqing, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2021, 37(6):85-93.
- [30] 许国娟, 等. 复合材料科学与工程, 2022(4):104-110.  
Xu Guojuan, et al. Composites Science and Engineering, 2022(4): 104-110.
- [31] 袁天顺, 等. 工程塑料应用, 2019, 47(11):19-24.  
Yuan Tianshun, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47 (11):19-24.
- [32] Krasinskyi V, et al. Advances in Science and Technology Research Journal, 2021, 15(4):267-272.
- [33] 李茂东, 等. 中国塑料, 2017, 31(11):66-71.  
Li Maodong, et al. China Plastics, 2017, 31(11):66-71.
- [34] Tang K H, et al. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(11): 8 303-8 314.
- [35] Song F, et al. Journal of Renewable Materials, 2019, 7(10):1 011-1 022.
- [36] 张文博. 石墨烯杂化材料改性酚醛树脂的制备与性能[D]. 济南: 济南大学, 2018.  
Zhang Wenbo. Preparation and properties of phenolic resin/graphene oxide encapsulated SiO<sub>2</sub> nanoparticles composites[D]. Jinan: University of Jinan, 2018.
- [37] Xia S L, et al. Polymer, 2015, 64:62-68.
- [38] Zhou J T, et al. Polymer Composites, 2014, 35(3):581-586.
- [39] He Y, et al. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 4 (2):317-323.
- [40] 王宏. 离子液体/石墨烯/酚醛树脂复合材料的制备与表征[D]. 吉林:吉林化工学院, 2021.  
Wang Hong. Preparation and characterization of ionic liquid/graphene/phenolic resins composites[D]. Jilin: Jilin Institute of Chemical Technology, 2021.
- [41] 夏涛, 等. 武汉理工大学学报, 2018, 40(10):7-13.  
Xia Tao, et al. Journal of Wuhan University of Technology, 2018, 40(10):7-13.
- [42] 胡雅. 氧化石墨烯改性酚醛树脂包覆玻璃纤维棉毡性能研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2019.  
Hu Ya. Research on glass fiber felts coated with graphene oxide modified phenolic resin binder. [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2019.
- [43] Srikanth I, et al. Scripta Materialia, 2010, 63(2):200-203.
- [44] 崔旭, 等. 化工新型材料, 2015, 43(11):101-104.  
Cui Xu, et al. New Chemical Materials, 2015, 43(11):101-104.
- [45] 冯满. 功能材料, 2022, 53(6):6 219-6 223.  
Feng Man. Journal of Functional Materials, 2022, 53(6): 6 219-6 223.
- [46] Rajamanickam S K, et al. Journal of Natural Fibers, 2022, 19(12): 4 731-4 746.
- [47] Liu J, et al. Materials, 2019, 13(1). DOI:10.3390/ma13010148.
- [48] Loganathan T M, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2021, 29(11):3 703-3 720.