

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2020097

低温快速固化酚醛树脂的研究进展

孙丕智, 潘 晴, 徐文彪, 李翔宇, 时君友

(北京大学材料科学与工程学院, 吉林吉林 132013)



摘要: 传统酚醛树脂作为木材胶黏剂, 在人造板工业生产中热压时所需温度较高、时间较长, 影响生产效率和产品性能, 研制低温快速固化的酚醛树脂胶黏剂具有现实意义。综述国内外酚醛树脂低温固化的研究进展, 主要从改性树脂制备和使用固化剂两方面入手, 分析间苯二酚、金属离子和尿素等化学改性酚醛树脂, 以及单组分和复合型固化剂的作用机理, 并对未来的研究方向提出建议。

关键词: 木材胶黏剂; 酚醛树脂; 低温快速固化; 改性; 固化剂

中图分类号: TS653; TQ433.43

文献标识码: A

文章编号: 2096-9694 (2021) 02-0012-06

Research Status Review of Low-Temperature Fast-Curing Phenol Formaldehyde Resin

SUN Pi-zhi, PAN Qing, XU Wen-biao, LI Xiang-yu, SHI Jun-you

(School of Materials Science and Engineering, Beihua University, Jilin 132013, Jilin, China)

Abstract: Traditional phenol formaldehyde resin, as wood adhesive, needs high temperature and extended time to cure during hot pressing of the wood-based panel manufacturing. To improve the production efficiency and product performance, the low-temperature fast-curing phenol formaldehyde resin has been identified as an significant valuable process development. The research implemented domestically and internationally on the low-temperature curing phenol formaldehyde resin is reviewed. The review focus on the preparation of modification resin and the application of the curing agent. The mechanism of phenol formaldehyde resin modification by resorcinol, metal ions and urea were analyzed. The reaction process of single component and composite curing agent are also discussed respectively. Suggestions for future research are proposed.

Key words: wood adhesives; phenol formaldehyde resin; low-temperature fast-curing; modification; curing agent

酚醛树脂胶黏剂因具有优良的胶合性能、耐热性和耐候性, 广泛应用于室外家具和木结构建

筑中, 与三聚氰胺甲醛树脂胶黏剂、脲醛树脂胶黏剂并称为木材工业中的“三醛”胶黏剂^[1]。但是酚醛树脂固化温度相对较高, 为130~170 °C, 过高的固化温度易使基材表面颜色加深, 从而限制应用领域; 另外, 高温热压进一步增加了企业的能源损耗, 因此, 研发中低温快速固化的酚醛树脂, 对于降低能源损耗、提高生产效率, 具有重要的现实意义。

收稿日期: 2020-07-03; 修改日期: 2020-08-15

基金项目: 吉林省科技厅重点研发项目“粘胶纤维废液为原料生产木糖、低聚木糖的产业化推广”(20200403171SF); 吉林市科技创新发展计划项目“玉米芯全质高值利用产业化示范”(201830811); 吉林省科技厅中青年科技创新领军人才及团队项目“生物质资源催化转化利用创新团队”(20200301046RQ)。

作者简介: 孙丕智 (1997—), 男, 硕士研究生。Email: 1139969169@qq.com

通讯作者: 时君友, 男, 教授。Email: bhsjy64@163.com

目前酚醛树脂实现低温快速固化的方法主要有树脂制备过程中低温固化改性和使用过程中加入快速固化剂。改性低温固化酚醛树脂主要采用化学改性和共混改性。化学改性通过加入催化剂或改性剂引入其他离子或基团共同参与树脂的合成体系, 提高其缩聚反应程度, 从而提高聚合物的平均分子量或增大苯酚的邻对位活性, 以提高固化过程的反应活性。共混改性即为物理改性, 是以填料的形式加入其他材料, 如按照一定比例拌入橡胶, 二者的混合能够一定程度降低固化所需要的活化能, 虽然是机械掺混, 但是在固化过程中橡胶分子 α 氢原子与酚醛树脂分子链发生不同程度的接枝和嵌入, 提高酚醛树脂的聚合度以提高固化时的速率, 还能一定程度提高树脂的韧性^[2-3], 但共混改性更大程度上依赖加入的填料成分且效果较弱。因此, 笔者着重介绍了中低温改性中的化学改性方法。

加入快速固化剂目的是使树脂分子上的羟甲基与其他分子邻位或对位上的氢原子或酚羟基发生亲核取代反应, 促进生成亚甲基或二苄基醚, 从而促进分子交联固化。常用的快速碱性固化剂包括碳酸钠、碳酸氢钠; 有机酸类包括对甲苯磺酸、苯磺酸和有机酯类如碳酸丙烯酯等^[4]。

笔者从酚醛树脂改性以及添加催化剂和固化剂的角度出发, 总结了使酚醛树脂低温快速固化的相关研究工艺和实际应用, 旨在为酚醛树脂的技术研发与改性提供新的研究方向。

1 化学改性酚醛树脂

1.1 间苯二酚改性酚醛树脂

间苯二酚亦称1, 3-苯二酚, 因为苯环上带有两个供电子的酚羟基, 而且苯环自身有着较强的亲核进攻能力, 与酚羟基相邻的碳位上的氢原子有着较高的反应活性, 但是由于1、3碳位上的酚羟基存在空间位阻效应, 所以4、6碳位上的氢原子更容易发生亲电取代反应。间苯二酚因具有较高的活性, 较容易发生加氢、卤化、胺化、酰化、偶合、烷基化、硝化和磺化等反应生成相应的衍生物, 在医药、石油、塑胶、化工等行业广泛应用^[5]。为了降低酚醛树脂的固化温度, 提高固化速

率, 使用间苯二酚改性酚醛树脂是一个有效办法。

间苯二酚-甲醛树脂是一种具有优良耐久性、耐候性的树脂胶黏剂, 可以室温固化, 但是间苯二酚价格比较昂贵, 导致间苯二酚-甲醛树脂的成本极高, 但可以考虑将间苯二酚作为改性剂引入到酚醛树脂反应体系中, 在保留间苯二酚甲醛树脂上述优良性能和较高的反应活性的同时, 又能最大程度降低成本。中国林科院木材工业研究所根据嬉水乐园胶合木梁的特殊使用环境的设计要求, 成功研制了间苯二酚-苯酚-甲醛树脂, 通过两种加速老化试验表明, 该树脂比常规酸固化酚醛树脂的耐候性能好^[6]。

有学者通过引入间苯二酚制备出100 °C中温固化的改性酚醛树脂, 并采用红外光谱分析证实, 分子中存在苯环间位取代峰, 说明反应物中存在间苯二酚, 同时邻位取代特征峰大于对位取代特征峰, 能够使树脂具有较大的活性^[7]; 使用间苯二酚代替部分苯酚, 采用一步法制备的间苯二酚-苯酚-甲醛树脂(RPF), 虽可低温固化, 但固化时间随之延长至6~10 h^[8]。在碱性条件下, 间苯二酚的反应活性比苯酚高很多, 所以当苯酚与间苯二酚同时投料时, 苯酚大多以游离酚的形式存在, 未能参与缩聚反应, 这对树脂的凝胶和胶合强度都会有不利影响^[9]。

有研究发现, 在树脂合成反应初期, 在90~95 °C条件下先使苯酚与甲醛进行适当时间预反应, 再加入间苯二酚共同缩聚, 可以明显加快RPF树脂的凝胶时间^[10]。还有学者通过调整共反应阶段温度与时间发现, 共反应温度过高会使树脂平均分子量增大, 黏度变大, 胶液流动性随之降低, 导致施胶过程中胶液难以渗透反而降低剪切强度; 共反应时间不充足, 则反应体系中的多元酚类化合物不能和甲醛充分反应, 达不到理想的缩聚程度; 通过实验得出了RPF共缩聚树脂共反应阶段的最佳参数^[11]。利用间苯二酚对酚醛树脂进行改性, 来提升固化效率, 同时配合采用多聚甲醛作为固化剂, 也能够有效地降低固化温度, 因为RPF树脂酚核上具有较多的对位羟甲基, 这有利于和多聚甲醛发生反应^[12]。多聚甲醛作为固化剂, 虽然有效降低了热压温度, 提升了固化速度, 但随着

多聚甲醛用量增多, 为后续产品带来了游离甲醛含量上升的弊端。

合成 RPF 树脂通常是苯酚与甲醛先进行一定程度预反应, 得到羟甲基酚及其与苯酚的缩聚产物; 在共反应阶段, 预反应阶段产物和间苯二酚继续发生反应 (图 1), 因间苯二酚自身活性高于

苯酚, 这种可以交联固化的活性位也更易交联固化, 从而降低固化所需温度, 提升固化速度^[13-14]。这种合成工艺是目前低温改性酚醛树脂的主要合成工艺, 能够实现在 90 °C 条件下快速固化。采用间苯二酚改性酚醛树脂, 既可保留部分间苯二酚树脂的优良性能, 又可实现树脂低温快速固化。

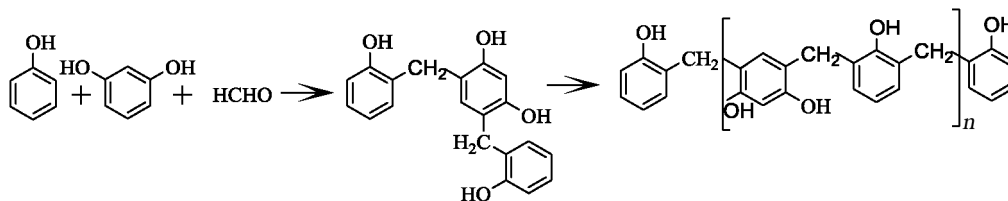


图 1 间苯二酚-苯酚-甲醛树脂合成机理^[15]

Fig.1 Synthesis mechanism of resorcinol phenol formaldehyde resin

1.2 金属离子改性酚醛树脂

通常在酚醛树脂合成过程中, 苯酚的对位反应活性要高于邻位的活性, 因此甲醛多数在苯酚的对位发生反应, 得到的多为具有邻位反应点的产物。而邻位反应点活性较差, 在固化阶段需要更高的温度, 从而影响树脂固化速度。大量研究发现^[16-18], 金属离子可以通过定位效应使加成反应发生在邻位, 生成酚羟基, 留下更多活性较高的对位反应点。

针对酚醛树脂固化温度高、时间长的缺陷, 有学者采用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3 、 LiOH 和 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 分别作为合成反应催化剂, 考察了不同金属离子催化剂对树脂胶合强度和甲醛释放量的影响, 发现金属离子催化改性可以提高邻位取代结构的含量, 凝胶时间为 15.57 min, 缩短了 4.89 min, 明显提升酚醛树脂的固化速度, 同时降低其甲醛释放量; 另外还发现加入催化剂, 胶黏剂在 600 °C 下的残炭率相比于未改性的酚醛树脂提升了 5%, 耐高温性能有所提升^[19]。

金属离子在反应体系中可以参与树脂的合成反应, 并在反应物之间发生配位反应生成螯合物, 提高邻位羟甲基酚/对位羟甲基酚的比值^[20-21]。但不同金属离子电荷数和离子水合半径存在差异, 其对酚醛树脂聚合速率的影响也不同, 同时也会对螯合物的稳定性产生影响。一般来说, 离子水合半径越大, 邻位定位效果越好, 利于提高配位体的邻位取代反应程度^[22]。对于二价金属离子, 在反

应体系中, 离子首先与氧化后的醛基发生反应生成螯合物, 继而螯合物自身发生电离形成配位离子, 由于配位离子的定位效应, 会与苯酚配位体的邻位反应点发生配位反应, 完成邻位羟甲基化。经过二价金属离子催化的树脂不仅固化所需温度降低、时间缩短, 而且制备的板材也有较好的胶合强度。采用 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 的氢氧化物催化酚醛树脂的反应体系, 使甲醛在邻羟甲基酚位置发生取代反应形成高邻位的酚醛树脂, 采用该树脂制备的胶合板剪切强度可达 1.64 MPa^[23]。虽然理论上二价金属离子可以加快酚醛树脂的固化速度, 但金属镁的氢氧化物水溶性很差, 制备的酚醛树脂含有较多沉淀, 影响树脂质量^[24]。其他研究还发现, 钡和钙类离子化合物在反应体系中的溶解性亦较差, 也容易形成沉淀, 导致真正参与配位反应的离子减少。金属离子对酚醛树脂的固化影响效果依次为: $\text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ ^[25-26]。采用金属离子催化合成的高邻位酚醛树脂应用到实际生产中能够明显提高生产效率, 而且这种树脂具有较好的贮存稳定性能, 如 ZnO 催化的酚醛树脂贮存期最高可达三年, 且性能无明显变化^[27]。

1.3 尿素改性酚醛树脂

尿素价格低廉, 可以代替部分苯酚, 合成尿素-苯酚-甲醛 (PUF) 树脂降低成本, 添加少量的尿素参与共缩聚还可以加速酚醛树脂的固化^[28]。

制备 PUF 树脂主要有共混法和共缩聚法。共

混法即将制备的酚醛树脂和脲醛树脂机械搅拌混合, 由于两种树脂的固化工艺条件不同, 机械混合不能将二者的性能很好地融和, 故共混得到的 PUF 树脂贮存性能和耐热性能都较差。

共缩聚法是将反应物单体在碱性条件下共同反应合成 PUF 树脂。在碱性条件下苯酚与尿素同时会与甲醛发生亲核加成反应。在反应体系中尿素与甲醛生成一羟甲基脲和多羟甲基脲; 苯酚与甲醛生成一羟甲基酚和多羟甲基酚, 且生成的对位羟甲基酚远大于邻位羟甲基酚, 这些混合物在反应后期会共同发生缩聚形成高聚物。

有学者通过调整反应初期介质的环境, 并跟踪研究了尿素改性酚醛树脂中对位羟甲基酚与邻位羟甲基酚的比例变化关系发现, 在反应初期随着碱性的增强, 邻位羟甲基酚比例会有所上升, 而且二羟甲基酚生成比例也会增高, 这对后期聚合物的生成有促进的作用^[29]。大量的实验研究证明, 在保证甲醛与苯酚量比不变的条件下, 适当增加尿素的量对树脂的固化和凝胶都有一定促进的作用。合成的 PUF 树脂, 相比于传统酚醛树脂固化温度降低 25 °C 左右, 如果控制固化温度不变, 凝胶时间会明显加快^[30-31]。利用尿素、苯酚与甲醛合成三元共缩聚树脂, 通过 DSC 对比分析 PUF 树脂和 PF 树脂, 结果发现 PUF 树脂在缩聚阶段放热峰的起始温度明显低于未改性的 PF 树脂, 在相同热压温度条件下, PUF 刨花板的热压时间比 PF 刨花板缩短 35%^[32]。加入尿素可以通过提升对位羟甲基与邻位羟甲基的比例, 从而提高反应活性, 但如果尿素用量过多, 未参加反应的部分尿素残留在树脂中会影响树脂的固化和胶合, 而且因其含有较多的亲水基团, 会导致胶黏剂耐水性能降低, 因而尿素用量宜为苯酚的 25% 左右(质量比)^[33-34]。

采用尿素改性 PF 树脂, 其工艺相比间苯二酚、金属离子改性较为简单, 且尿素价格低廉, 成本较低, 相关研究大多应用在刨花板和胶合板中, 但 PUF 树脂的低温固化效果不及间苯二酚改性酚醛树脂, 而且产品的游离甲醛含量较高, 有待深入研究。

2 酚醛树脂低温快速固化剂

添加固化剂可以增强酚醛树脂的活性, 提升固化速率, 实现低温交联固化^[35]。在人造板生产工艺中, 加入固化剂因为工艺相对简单, 在施胶之前混合加入即可, 不涉及改性树脂, 因此应用较多。酚醛树脂低温快速固化剂按组分, 分为单组分固化剂和复合型固化剂。

2.1 单组分固化剂

目前使用较多的单组份固化剂为碳酸盐类。有学者分别将碳酸丙烯酯、碳酸钠、碳酸钾配成不同比例溶液并以不同的量加入到酚醛树脂中, 分析不同固化剂对酚醛树脂固化过程的影响, 发现加入固化剂后 PF 树脂的固化放热峰和起始固化温度均降低, 改性树脂的凝胶时间随碳酸盐用量的增多而缩减^[36]。加入不同固化剂的酚醛树脂压制马尾松胶合板, 当碳酸丙烯酯加入量为 2% 时, 可以实现 95 °C 热压固化, 且固化效果较好; 制备的胶合板可满足 I 类板强度要求^[37]。以碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸氢钠作为固化剂, 在添加量一致、120 °C 的条件下制备杨木胶合板, 试验过程中发现碳酸丙烯酯凝胶时间最短, 固化速度最快^[38]。酯类固化剂能够与树脂分子发生亲核取代反应, 促进生成亚甲基醌活性中间体, 从而提高固化速率; 碳酸丙烯酯的特殊结构可以分解为碳酸根离子和丙二醇^[39], 碳酸根离子可以在相邻两个树脂分子间和两个羟基相互作用进行电子云传递, 使之形成亚甲基键和二次甲基醚键, 从而促进固化反应^[40]。采用六亚甲基四胺作为固化剂, 会与酚核的邻位反应形成苯并噁嗪中间体, 对位形成苄胺, 最终形成亚甲基连接的键桥, 从而增大胶黏剂的聚合度。

2.2 复合型固化剂

相比于单组分固化剂, 复合固化剂可以高效提升酚醛树脂的固化效率。基于乙酸甘油酯可以提高缩聚反应速率以及尿素可以缩短凝胶时间的理论, 将二者复配作为酚醛树脂的固化剂, 既可以提高固化效率, 也能保证胶黏剂适宜的黏度和产品的胶合强度^[41]。研究苯磺酸、苯酚磺酸、对甲苯磺酸、石油磺酸钠和磷酸等固化剂, 对酚醛树脂固化性能的影响发现, 随着固化剂用量增多,

固化速度均有所提升,但单独添加苯磺酸,酚醛树脂会发生开裂现象;单独添加对甲苯磺酸,酚醛树脂具有较好的胶层柔韧性,制成的产品力学性能均会下降,故将苯磺酸与对甲苯磺酸复配使用,起到力学性能互补的作用^[42]。也有学者采用羟甲基脲与碳酸钠制备复合固化剂^[43-44],其原理为:羟甲基脲的反应点活性较高,极易与酚羟基反应发生缩聚,其反应速率大于酚羟基与酚羟基之间的缩合速率;并且,在固化过程中羟甲基脲很容易与树脂支链上的羟基发生反应,形成以羟甲基脲活性单元为节点的网状结构促进固化。加上碳酸盐也对酚醛树脂的固化起到促进作用,二者复合可以提高固化效率,但这种复合固化剂制备工艺繁琐,且导致树脂的适用期缩短,目前在实际生产中应用较少。

3 展望

针对酚醛树脂的低温快速固化,已在改性及固化剂方面取得了许多进展,但也存在一些不足。今后的研究工作可以围绕以下几个方面展开:

1) 对于间苯二酚改性酚醛树脂,成本较间苯二酚树脂虽有一定程度的降低,但间苯二酚的市场价格较高,导致间苯二酚改性酚醛树脂的价格不具优势,其作为改性剂还需进一步优化工艺,更加高效地应用到更多领域。另一方面,还需探究间苯二酚与木材胶黏剂的反应机理,寻求一种类似高活性的生物质材料来代替间苯二酚和酚醛树脂高效地聚合提高性能,朝绿色环保型胶黏剂的方向发展。有关定向诱导合成高邻位酚醛树脂相关研究较少,未来可以探究定向合成高邻位的酚醛树脂,保留活性较高的对位反应点使其在固化阶段参与缩聚反应,提高固化效率。

2) 改性酚醛树脂的工艺相对繁琐,探究能够促进酚醛树脂低温、快速固化的有效固化剂则具有很好的前景,针对固化反应的不同阶段,复配一种能够在每个反应阶段均能起促进作用的固化剂能够有效地提升酚醛树脂的固化效率。在不影响胶合性能的前提下,促进固化反应,同时还能增强树脂的力学性能、阻燃性能、防霉菌性能等,这是未来可以探索的方向。

参考文献:

- [1] 方鲲,刘晓,李军,等. 环保型改性酚醛树脂胶的制备与性能[J]. 木材工业, 2004, 18(2): 12-14.
FANG K, LIU X, LI J, et al. Preparation and properties of an environmentally-friendly modified PF resin[J]. China Wood Industry, 2004, 18(2): 12-14.
- [2] Bhandari G, Pandit R, Bhandari N L. Extraction and characterization of chitosan and preparation of nanocomposites with resorcinol formaldehyde resin[J]. Journal of Nepal Chemical Society, 2018(39): 53-61.
- [3] Zhang S, Xu T, Liu Q, et al. Cationic gemini surfactant-resorcinol-aldehyde resin and its application in the extraction of endocrine disrupting compounds from food contacting materials[J]. Food Chemistry, 2019, 277(3): 407-413.
- [4] 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 D X, CHEN Z M, ZHANG G X, et al. Study on fast-curing phenol-formaldehyde resin adhesive[J]. Chemistry and Bonding, 2016, 38(6): 447-449.
- [5] 李萍,吴义强,刘文杰,等. 间苯二酚-双醛淀粉-甲醛共缩聚树脂胶黏剂制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(1): 122-129.
LI P, WU Y Q, LIU W J, et al. Preparation of resorcinol-dialdehyde starch-formaldehyde copolycondensation resin adhesive[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2019, 35 (1): 122-129.
- [6] 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 W S. The preparation of resorcinol-phenol formaldehyde resin and its application in laminated wooden beams[J]. China Wood Industry, 1990, 4(3): 14-19.
- [7] 薛刚,李坚辉,王磊,等. 中温固化耐高温酚醛树脂的制备及性能[J]. 材料工程, 2016, 44(3): 35-39.
XUE G, LI J H, WANG L, et al. Preparation and properties of heat-resistant phenolic resin cured at medium temperature[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(3): 35-39.
- [8] 黄燕,谭淑珍. 苯酚-间苯二酚-甲醛胶黏剂一步共缩聚合成的研究[J]. 化学工程师, 2002(4): 16-18.
HUANG Y, TAN S Z. Study on one stage process condensation synthesis of phenol-resorcinol-formaldehyde adhesive[J]. Chemical Engineer, 2002(4): 16-18.
- [9] Deng P, Liu Y, Liu Y, et al. Preparation of phosphorus-containing phenolic resin and its application in epoxy resin as a curing agent and flame retardant[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(4): 1294-1302.
- [10] Rao M P R, Urmode T D, Shinde V S. Synthesis, characterization and cure behavior of phenol-crotonaldehyde-resorcinol resins[J]. Materials Research Express, 2019, 6(11): 79-82.
- [11] 柳婷. 间苯二酚改性酚醛树脂胶黏剂的制备及性能研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2014.
- [12] 覃族,吴志平,吴姝云,等. 间苯二酚-苯酚-甲醛树脂胶黏剂的胶合工艺研究[J]. 热固性树脂, 2016, 31(2): 36-40.
QIN Z, WU Z P, WU S Y, et al. Study on the bonding process of resorcinol phenol formaldehyde resin adhesives[J]. Thermosetting Resin, 2016, 31(2): 36-40.
- [13] 张一甫,甘卫星. 共缩聚间苯二酚酚醛胶黏剂的合成研究[J]. 粘接, 2002, 23(1): 19-21.
ZHANG Y F, GAN W X. Study on synthesis of a resorcinol Bakelite adhesive by condensation polymerization[J]. Technology on Adhesion & Sealing, 2002, 23(1): 19-21.
- [14] Zhou W, MA Jiahui, Yang J, et al. Controllable preparation and application of carbon spheres based on resorcinol-formaldehyde resin

- [J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University(Natural Sciences Edition), 2018, 39(2): 163-170.
- [15] 刘文杰, 左迎峰, 吴义强, 等. 间苯二酚改性木材胶粘剂的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2017, 26(12): 42-46.
- LIU W J, ZUO Y F, WU Y Q, et al. Research progress of resorcinol modified wood adhesives[J]. Chinese Adhesives, 2017, 26(12): 42-46.
- [16] Li J, Zhang J, Zhang S, et al. Alkali lignin depolymerization under eco-friendly and cost-effective NaOH/urea aqueous solution for fast curing bio-based phenolic resin[J]. Industrial Crops and Products, 2018(120): 25-33.
- [17] Guo L, Zhang B, Wang Z, et al. Synthesis of functional ionic liquids as solvent for straw and application in modification of phenolic resin[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2015, 29(2): 149-154.
- [18] Pizzi A. Phenolic and tannin-based adhesive resins by reactions of coordinated metal ligands. I. phenolic chelates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1979, 24(5): 1247-1255.
- [19] 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 H, TAN Y, ZHAO B, et al. Effect of metal ion catalysts on phenolic resin molecular structure and property[J]. China Forest Products Industry, 2016, 43(12): 16-20.
- [20] 于志龙. 酚醛树脂气凝胶及其衍生碳气凝胶的设计、制备及应用研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- [21] 柳传宏, 谢柳欣, 左继成. 氢氧化钡催化合成可发性酚醛树脂的工艺研究[J]. 辽宁化工, 2020, 49(1): 16-18.
- LIU C H, XIE L X, ZUO J C. Study on synthesis process of foamable phenolic resin with Barium hydroxide catalyst[J]. Liaoning Chemical Industry, 2020, 49(1): 16-18.
- [22] Li J Y, Tang B J, Tu J B, et al. Effects of the addition of nano-MnO₂ on in situ catalytic formation of carbon nanotubes during the coking of phenolic resin[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2019, 127(4): 191-198.
- [23] 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.
- [24] 叶果, 韩健, 李翠翠. 催化剂对酚醛树脂胶粘剂基本性能的影响[J]. 广东化工, 2008, 35(3): 24-26.
- YE G, HAN J, LI C C. Influence of activator on basic performance of PF resin adhesives[J]. Guangdong Chemical Industry, 2008, 35(3): 24-26.
- [25] 王健. 二价金属离子催化浸渍纸用快速固化酚醛树脂的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2012.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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): 2201-2207.
- [29] 雷洪, 杜官本, PIZZI Antonio, 等. 苯酚-尿素-甲醛共缩聚树脂结构形成比较[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(1): 73-78.
- LEI H, DU G B, Antoniopizzi, et al. Comparison of structure formation of phenol-urea-formaldehyde resin[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2009, 29(1): 73-78.
- [30] 王雅珍, 王杰. 化学改性耐高温酚醛树脂研究进展[J]. 广州化工, 2020, 48(6): 24-26.
- WANG Y Z, WANG J. Research progress on chemically modified high temperature resistant phenolic resin[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(6): 24-26.
- [31] 时君友, 韩忠军. 尿素改性酚醛树脂胶粘剂的研究[J]. 粘接, 2006, 27(1): 15-17.
- SHI J Y, HAN Z J. Study on urea-modified phenol formaldehyde resin adhesive[J]. Adhesion in China, 2006, 27(1): 15-17.
- [32] 陶毓博, 李鹏, 陆仁书, 等. 尿素改性酚醛树脂胶粘剂的研究[J]. 林产工业, 2005, 32(1): 13-16.
- TAO Y B, LI P, LU R S, et al. Study on urea-modified phenol formaldehyde resin adhesive[J]. China Forest Products Industry, 2005, 32(1): 13-16.
- [33] 曹明. 酚醛树脂及苯酚-尿素-甲醛共缩聚树脂合成反应机理研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2017.
- [34] 王洪艳, 李琴, 张建, 等. 苯酚-尿素-甲醛共缩聚树脂加速固化的研究[J]. 粘接, 2016, 37(12): 36-38.
- WANG H Y, LI Q, ZHANG J, et al. Study of curing acceleration of phenol-urea-formaldehyde co-condensed resin[J]. Adhesion, 2016, 37(12): 36-38.
- [35] Laza J M, Vilas J L, Rodríguez M, et al. Analysis of the crosslinking process of a phenolic resin by thermal scanning rheometry[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(1): 57-65.
- [36] Park B D, Riedl B, Kim Y S, et al. Effect of synthesis parameters on thermal behavior of phenol-formaldehyde resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(7): 1415-1424.
- [37] 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 J F, CHEN N R, LIN Q J, 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.
- [38] 莫弦丰, 范东斌, 秦特夫, 等. 3种添加剂对酚醛树脂固化性能的影响[J]. 木材工业, 2014, 28(4): 9-12.
- MO X F, FAN D B, QIN T F, et al. Influence of three additives on curing properties of phenol-formaldehyde resin[J]. China Wood Industry, 2014, 28(4): 9-12.
- [39] 刘胜平, 季庆娟, 马源, 等. 酚醛树脂/木粉复合体系的固化行为研究[J]. 宁波职业技术学院学报, 2006, 10(5): 1-3, 10.
- LIU S P, JI Q J, MA Y, et al. Study on curing behaviors for phenolic resins/wood flour system[J]. Journal of Ningbo Polytechnic College, 2006, 10(5): 1-3, 10.
- [40] 林干, 李炯炯, 郭黎明, 等. 酚醛树脂低温快速固化剂的开发与分析[J]. 林产工业, 2016, 43(10): 20-24.
- LIN G, LI J J, GUO L M, et al. Development and analysis of the fast curing agent for phenolic resin at low temperature[J]. China Forest Products Industry, 2016, 43(10): 20-24.
- [41] 莫弦丰, 范东斌, 秦特夫, 等. 复合固化剂对于酚醛树脂快速固化的影响[J]. 林产工业, 2014, 41(2): 15-18.
- MO X F, FAN D B, QIN T F, et al. Influence of composite additives on curing properties of phenol-formaldehyde resin[J]. China Forest Products Industry, 2014, 41(2): 15-18.
- [42] 李龙梓, 邱建华, 许霞. 热固性酚醛树脂固化剂研究[J]. 精细石油化工进展, 2015, 16(4): 51-53.
- LI L Z, QIU J H, XU X. Study on curing agent in thermosetting phenolic resin[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2015, 16(4): 51-53.
- [43] Weng Z, Hu Y, Qi Y, et al. Enhanced properties of phthalonitrile resins under lower curing temperature via complex curing agent[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(2): 233-239.
- [44] 陈玉竹, 储富祥, 范东斌, 等. 复合型酚醛树脂固化剂的研究[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2015, 39(1): 109-113.
- CHEN Y Z, CHU F X, FAN D B, et al. Study on fast curing PF resin added by compound curing agent[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Science Edition), 2015, 39(1): 109-113.

(本文编校 孟凡丹、向琴)