

酚醛树脂研究新进展

汪田野, 仝金程, 刘应良*, 曹少魁*

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要: 酚醛树脂成本低廉、原料易得、生产工艺简单、综合性能优良, 应用非常广泛。在能源与环境问题突出的大背景下, 酚醛树脂已超出通用树脂的范畴, 除高性能化、功能化以外, 生态友好化也是其重要发展方向。本文综述了酚醛树脂在这些方面的新进展, 介绍了相关的合成、固化及制备方法, 如离子液体法、相分离法、Stober 法, 这些方法与常规方法相比具有独特的优势; 同时介绍了木质素、单宁酸、生物油等生物质基酚醛树脂以及实现酚醛树脂回收再利用的物理、化学、生物方法。

关键词: 酚醛树脂; 制备方法; 生物质; 回收利用

引言

酚醛树脂最早由德国化学家拜尔于 1872 年合成, 被认为是第一种合成高分子。近一个半世纪以来, 酚醛树脂在合成固化机理探讨、结构研究、新类型树脂开发、生产技术改善、树脂性能改进等方面都取得了巨大进步。近年来, 通用型酚醛树脂已不能满足人们的需要, 加上能源环境问题突出, 酚醛树脂的高性能化、功能化、生态友好化成为新的发展方向。本文在回顾传统酚醛树脂合成与固化的基础上, 总结了近几年出现的酚醛树脂合成新方法, 如离子液体法、相分离法、Stober 法, 这些方法与常规方法相比具有独特的优势, 可以实现溶剂的回收再利用, 生产高分子量、分子量分布窄的树脂, 制备粒度可控的酚醛树脂球体。对于提高酚醛树脂性能的各种改性方法可参见 Nair^[1] 与 Pilato^[2] 的相关综述。本文还介绍了生物质基酚醛树脂与酚醛树脂的回收再利用等相关内容。

1 酚醛树脂化学

1.1 酚醛树脂合成

酚醛树脂有几种不同的种类, 包括 Resole 型树脂、Novolak 型树脂以及一些相近的树脂体系, 如苯并噁嗪树脂。影响酚醛树脂合成、结构及特性的因素很多, 主要有以下四个方面: 原料的化学结构、酚与醛的摩尔比、反应体系 pH 值与催化剂、生产工艺^[3]。酚醛树脂合成原料很多, 常用的合成原料以及催化剂见表 1。其中, 酚类中苯酚最为常用, 间苯二酚由于高的活性适用于常温固化树脂, 烷基酚或芳烷基酚多用于胶黏剂和涂料; 醛类中甲醛活性较高, 最为常见, 乙醛可改善酚醛树脂的脆性, 但反应活性低, 多聚甲醛可用于生产高固体含量树脂, 价格较高, 糠醛因含有双键, 固化交联特性好。在醛类过量, 酸性条件下可合成具有羟甲基结构的 Resole 型树脂, 反应过程影响因素繁多, 故有学者提出利用缩合程度作为唯一可变参数来简化反应的研究过程^[4]。在酚类过量, 酸性条件下合成的 Novolak 型树脂几乎不含羟甲基, 是线性酚醛树脂。在 pH=4~6, 金属盐的催化下, 可形成高邻位酚醛树脂, Huang 等^[5] 系统研究了 19 种金属盐对高邻位树脂结构的影响, 指出 ZnAc₂ 最有利于邻位结构的形成。制备高邻位酚醛树脂也可以在无催化剂条件下实现, 任蕊等^[6] 在高温高压无催化剂条件下, 合成了无金属杂质的高邻位酚醛树脂。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.004

收稿: 2014-10-07; 修回: 2014-11-01;

基金项目: 国家自然科学基金项目(u1304212), 郑州大学优秀青年教师发展基金项目(1421320043)资助;

作者简介: 汪田野, 男, 硕士研究生, 主要从事酚醛树脂的研究;

* 通讯联系人: 曹少魁, 教授, E-mail: caoshaokui@zzu.edu.cn; 刘应良, 副教授, E-mail: liuylxn@sohu.com.

表 1 酚醛树脂的常用合成原料

Table 1 Common ingredients for phenolic resins synthesis

酚类	醛类	催化剂
苯酚、甲酚、二甲酚、间苯二酚、烷基酚、芳烷基酚、双酚 A 等	甲醛、多聚甲醛、乙醛、糠醛、三聚甲醛、三聚乙醛等	盐酸、硫酸、草酸、磷酸、氢氧化钠、氢氧化钡、氧化镁、对甲苯磺酸等

1.2 酚醛树脂固化

酚醛树脂的固化是从线性结构转变成网状结构的过程,表现为凝胶化和完全固化两个阶段。一般只有固化后的树脂才具有良好的综合性能,包括力学性能、热稳定性、化学稳定性等。Novolak 型树脂只具有酚核上未反应的活性点,但基本上不具有活性羟甲基基团,因此不可能自行发生交联反应而固化,需加入固化剂,如六亚甲基四胺、多聚甲醛等进行固化。Resole 型树脂是缩聚反应控制在一定程度内的中间产物,需适当加热和改变为酸性条件来加速其固化。一些特定的树脂体系亦可采用 CO_2 来实现其固化^[7]。有机酯类也可以有效促进 Resole 型树脂固化^[8],如三乙酸甘油酯、碳酸丙烯酯等^[9],但这可能引起树脂一些性能的下降,如酚醛树脂作为胶黏剂时,加入一些酯类会导致其粘接性能下降^[10]。

酚醛树脂存在后固化现象,Guo 等^[11]对氨催化酚醛树脂进行热氧老化处理,在 170°C 下放置 30d,树脂玻璃化转变温度从 240°C 上升至 310°C ,这种现象说明通常情况下,酚醛树脂固化并不完全,反映出酚醛树脂固化的不均一性,这种不均一性造成实验室得到的树脂拉伸强度较理论计算相差很大。Asami 等^[12]采用 Novolak 型树脂,加入六亚甲基四胺固化后对样品进行 X 射线散射分析,小角 X 散射(SAXS,见图 1-A)显示散射强度在单调衰减,广角 X 散射(WAXS,见图 1-B)观测到单个宽弥散峰。这些结果表明酚醛树脂网状结构是非晶性的,没有明显的多相性。利用固体 ^{13}C -NMR(见图 2)对固化后的 Novolak 型树脂进行分析,发现了不同化学键的化学位移,随着六亚甲基四胺量的增加,E 处的“ $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ ”(M—N)结构的信号逐渐显现。由表 2 中计算的核磁峰面积可以看出,在 175°C 下固化 3min 条件下,六亚甲基四胺量增多对 $-\text{CH}_2-$ (M)数量影响不大,而 M—N 数量增多。随着温度的提升,M—N 数量减少,M 数量增多。理论上若苯环上所有活性点反应完全上方数值为 1.5,然而在这一固化体系下,该数值最大只为 1.27。该项研究定量估算了固化过程中,随着固化剂的增加,苕胺中间体结构如何转变为亚甲基结构。

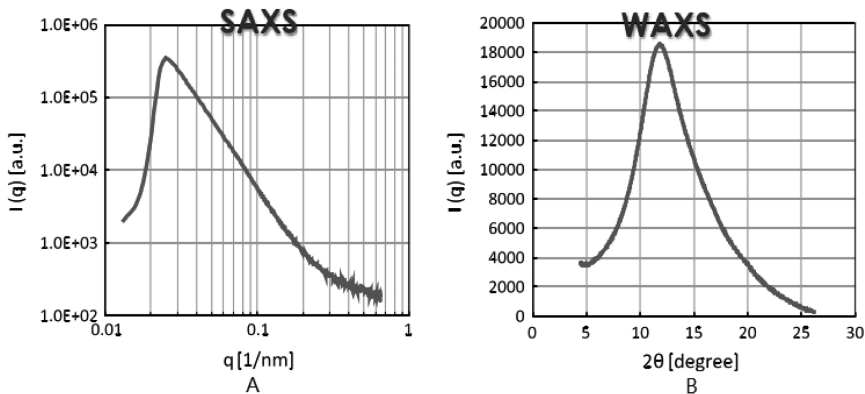


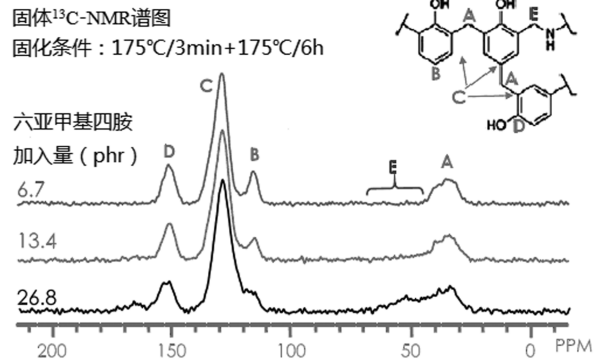
图 1 Novolak 型酚醛树脂固化后 X 射线散射分析

Figure 1 X-ray scattering analysis of Novolac resin cured with hexamine

酚醛树脂固化后,由于其不溶不熔的三维网状结构特征,很难对固化不均一性结构进行分析。最近也有学者提出利用动态光散射、小角中子散射以及分子动力学模拟等方法研究这种不均一性^[13~17],但只取得了有限的成功。酚醛树脂本身的固化非常复杂^[18],而交联结构与固化不均一性是研究热固性树脂结构与性能的重要内容^[19]。

2 酚醛树脂新制备方法

传统酚醛树脂制备方法是在含有酚类、醛类以及催化剂的水溶液中合成的^[20]。酚醛树脂的新制备

图 2 Novolak 型酚醛树脂固化后固体¹³C-NMR 谱图Figure 2 Solid-state ¹³C-NMR spectra of Novolac resin cured with hexamine表 2 固体¹³C-NMR 结果分析Table 2 Results of solid-state ¹³C-NMR

固化条件	Novolac 树脂中六亚甲基四胺加入量(a/b)					
	3.4phr	6.7phr	10.0phr	13.4phr	16.8phr	26.8phr
175℃/3min	0.93/0.97	1.03/1.19	1.04/1.33	1.00/1.54	1.03/1.62	1.04/1.88
175℃/3min+175℃/6h	1.03/1.03	1.19/1.24	1.24/1.24	1.21/1.48	1.21/1.62	1.22/1.88
175℃/3min+220℃/3h	—	—	—	1.27/1.27	—	—

注:a/b:a. 表示图 2 中 A 的峰面积,表明 1mol 苯环所结合亚甲基桥(M)的摩尔数;b. 表示图 2 中 A+E 的峰面积,表明 1mol 苯环所结合 M 和 N-M 的总摩尔数。

方法,如离子液体、相分离、Stober 方法,与常规方法相比具有独特的优势,这些方法可以满足溶剂的回收再利用,生产高分子量、分子量分布窄的树脂,制备粒度可控的酚醛树脂球体等。

2.1 离子液体法

离子液体具有不易挥发、高热稳定性、高溶解度等优点,近年来在绿色化学和工程化学中受到越来越多的关注。Ogoshi 等^[21]基于不同种类的咪唑盐离子液体,选择硫酸作为催化剂,利用苯酚和多聚甲醛制备酚醛树脂。在亲水性离子液体 1-己基-2,3-二甲基咪唑的氯盐或溴盐中,可以得到分子量低、分布窄的树脂,而在疏水性离子液体 1-己基-2,3-二甲基咪唑的 BF₄⁻ 或 CF₃SO₃⁻ 盐中,可以得到分子量高、分布宽的树脂。其原因是由于亲水性离子液体与苯酚之间的作用力比疏水性离子液体强,影响了单体苯酚的活性。当 2,3-二甲基咪唑的溴盐的 1 位取代基含有磺酸基的离子液体作为溶剂时,在不需外加其它催化剂的条件下就可以有效地合成酚醛树脂。由于酚类聚合物在水中溶解度很小,只需加入水后便可完成树脂的分离与离子液体的回收再利用,整个过程无需使用其它有机溶剂,这对于工业化生产具有重要的意义。

低共熔溶剂是一种新型的离子液体,有着更突出的特性,如低毒、生物可降解、价格低廉等。Gutierrez 等^[22]利用低共熔溶剂制取间苯二酚甲醛树脂凝胶,并进一步碳化得到单片碳。基于乙二醇与氯化胆碱的低共熔溶剂具有优秀的溶解能力,可使多壁碳纳米管(MWNT)溶解在 RF 凝胶中,碳化后,得到了碳/碳纳米管复合材料,用电子显微镜可以观察到 MWNT 均匀地分散在碳基体中。

2.2 相分离法

相分离法主要用于酸性条件下 Novolak 型树脂的合成,具有单体转化率高、脱水步骤简单、易工业化生产等优点。Asahi^[23]开发了一种新型的 Novolak 树脂的合成方法,叫做磷酸相分离法(PAPS)。表 3、图 3 与图 4 的结果表明,相对于草酸催化合成的常规树脂而言,PAPS 树脂具有分子量分布窄、二聚体含量少、本体黏度低、对位取向度高等特点。Wang 等^[24]使用邻甲酚和多聚甲醛在硫酸与醋酸的混合液中进行反应,开始阶段形成均一的溶液,随着反应的进行,发生相分离,下层是不溶的酚醛树脂,上层仍是硫酸与醋酸的混合溶液。这种酚醛树脂分子量高,分子量分布窄,未反应的单体含量低,o,o'-位、o,p'-位和

p,p-位亚甲基桥连接所占的比例分别接近 25%、50%和 25%，说明反应过程中酚类邻位与对位活性大致相同。这种方法单体转化率高、单体与低聚物含量低、分子量高且分布窄，有利于提高酚醛树脂的耐热性与韧性。

表 3 PAPS 树脂与常规树脂对比表
Table 3 Comparison between PAPS and conventional resins.

Noxolak	收率/%	M_n	M_w	M_w/M_n	二聚体含量/%	软化点/℃	粘度(150℃)
PAPS 树脂	100	615	720	1.17	6	83	0.2Pa·s
常规树脂	96	631	2028	3.22	12	83	1.0Pa·s

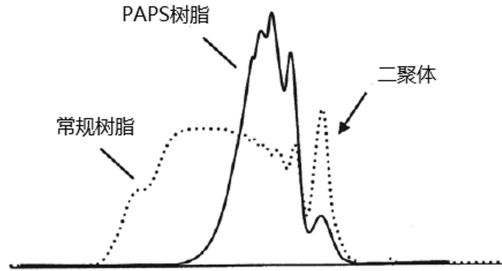


图3 PAPS 树脂与常规树脂 GPC 曲线
Figure 3 GPC chart of PAPS and conventional resins

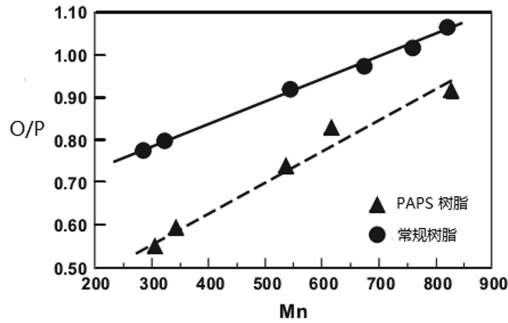


图 4 PAPS 树脂与常规树脂邻对位取向对比图(O/P:邻对位比值)
Figure 4 Comparison of ortho/para orientation for conventional resins versus PAPS resin

2.3 Stober 法

Stober 方法最早用于氧化硅球体的制备，可以很好地控制粒子大小、粒径分布，所生成的二氧化硅颗粒有着光滑的球面形态。Liu 等成功地运用 Stober 方法制备出了单分散间苯二酚醛树脂(RF)球，球体在亚微米尺度内，分散均匀并且粒度可以控制^[25]，在此之前，精确控制酚醛树脂球体大小却很难实现^[26,27]。制备过程中，通过减少酒精和水的比例、 NH_4OH 和 RF 前驱体的量，或者使用短烷基链醇，可使 RF 胶体球的粒子大小逐渐减小。这些 RF 球体可以直接转化为单分散碳球体，碳化收率为 62%。

3 生物质基酚醛树脂

酚醛树脂具有粘接强度高、力学性能优异、耐水性、耐候性好等特点，特别适用于制作木材胶黏剂。随着石油资源日益减少，石油基化工原料价格不断上涨，发展基于生物质基的酚醛树脂成为一种趋势。桐油、腰果壳油、亚麻油、淀粉、松香等生物质改性酚醛树脂已经被人们熟知，近年来，人们开始研究以木质素、丹宁酸和生物油等酚类原料替代苯酚制备酚醛树脂胶黏剂，具体见表 4。

表 4 用来改性酚醛树脂的生物质种类

Table 4 Biomaterials for the modification of phenolic resins

生物质	来源	特性	树脂主要应用
桐油 ^[28]	油桐种子	改进树脂韧性、增强成膜能力、改善浸润能力	覆铜板、摩擦材料等
腰果壳油 ^[29]	腰果壳	改进树脂韧性	摩擦材料等
亚麻油 ^[30]	亚麻	提高树脂冲击强度、价格低廉	摩擦材料等
淀粉 ^[31]	玉米、麦子、马铃薯等	增强树脂热稳定性、生物降解性好、价格低廉	木材胶黏剂等
松香 ^[32,33]	松树、木材制浆造纸工业等	增强成膜能力、提高树脂对颜料的润湿性	涂料、油墨等
木质素	木材、农、林、工业废弃物等		
单宁酸	橡树、漆树、五倍子等	可替代苯酚制备酚醛树脂、生态友好、来源广泛	木材胶黏剂等
生物油	煤、木材、生活垃圾、动植物油脂、生物秸秆等		

木质素是自然界中仅次于纤维素的第二大可再生资源,据估测每年的生产量约为 6×10^{14} t。它是一类无定形的、分子结构中含有氧代苯丙醇或其衍生物结构单元的天然芳香性高聚物,与苯酚相比,分子高度支化,结构复杂,空间位阻大,活性位点少,反应活性低。木质素分子结构中还含有大量的羟基、羰基、甲氧基、羧基,经活化后可使羟甲基、酚羟基、醇羟基含量增大,提高木质素活性,是提高木质素改性酚醛树脂胶黏剂性能的重要手段^[34~37]。然而,活化的木质素不能完全替代苯酚,在不影响胶黏剂性能的情况下,50%的苯酚替代率仍具有一定的挑战性,最近几年的研究提高了这一数值。Zhang 等^[38]利用工业纤维素乙醇残余物改性酚醛树脂胶黏剂,由于残余物分子量低、羟基数量多、多糖含量少,比常规的木质素活性更高,在满足使用要求条件下,苯酚替代率最高可达 50%,而且制品中游离酚、游离甲醛含量很低。Cheng 等^[39]以有机溶剂木质素为原料,在催化剂($\text{Ru}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 Ni/AC)作用下,通过水热法得到了降解的木质素,用其改性酚醛树脂胶黏剂,苯酚替代率高达 75%,并且固化温度比常规酚醛树脂胶黏剂低,干/湿拉伸强度高。

也有学者对其它种类的生物质进行了研究,如可水解丹宁酸,是葡萄糖的没食子酸酯,挪威 Norsechem 公司曾将其添加在酚醛树脂中用于制作胶合板,苯酚替代率可达 33%^[40]。Spina 等^[41]在酚醛树脂中加入从欧洲栗树中提取的可水解丹宁酸,用于制备木材胶黏剂,苯酚的替代率最高可达 80%,这种胶黏剂性能良好,游离酚、游离甲醛含量低,并且证实了丹宁酸中酚环间位可以和甲醛反应,并最终与苯酚形成亚甲基桥。此外,还有学者利用生物油改性酚醛树脂胶黏剂,用于生产三合板。生物油是一种复杂含氧有机化合物与水组成的混合物,包括了几乎所有化学类别的有机物,如醚、酯、醛、酮、酚、醇和有机酸等。Cheng 等^[42]对白松锯屑进行水热处理,液化产物用于制备生物油基酚醛树脂胶黏剂,综合性能良好。Yuan 等^[43]利用水热法从松树锯屑中提取出生物油,对其进行羟甲基化来提高生物油活性,再用来改性酚醛树脂,苯酚替代率高达 75%,树脂热稳定性高、固化温度低、挥发物少、粘接强度良好,但耐湿性能下降,胶黏剂贮藏时间缩短。

生物质改性酚醛树脂胶黏剂降低了对石油资源的依赖程度,原料来源广,生态友好,但也存在很多问题,如活性低、有气味、贮藏期短,很大程度上限制了其应用。其中,生物质的提取活化是一项重要的内容,活化后的生物质改性酚醛树脂胶黏剂,能够最大限度地提高苯酚替代率,并且在固化温度、粘接强度、有害物残留等方面均可以得到改善,但往往伴随成本的提高。

4 酚醛树脂的回收再利用

酚醛树脂在世界范围内的年产量大约为 6 百万吨,因此,酚醛树脂的回收再利用是一项很有必要的工作。回收再利用的主要手段是物理和化学方法,也有酚醛树脂具有生物降解性的报道。物理方法是国内外回收废弃酚醛树脂的重要途径,通过粉碎、剪切、研磨、挤压等处理,破坏化学键、降低交联度来实现树脂的回收再利用,处理过程中各种工艺参数是关键^[44],如加料量、加工时间等。这种方法生产效率高,10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.004

可减少二次污染,但树脂性能不高,只能用作填料,或用在产品性能要求不高的场合。粉碎粒子的粒度影响着树脂的性能,从表 5 可以看出,无缺口冲击强度下降最多,拉伸强度有所下降,使用粗填料时更为明显;弯曲性能与热变形温度变化不大,缺口冲击强度升高,原因在于粒料的加入改善了裂纹的发展^[45]。

表 5 酚醛粉末填料对树脂性能的影响

Table 5 Effects of phenolic resin powders on the resin properties

配方	弯曲强度/MPa	拉伸强度/MPa	缺口冲击强度/(J·m ⁻²)	非缺口冲击强度/(J·m ⁻²)	热变形温度/℃
原始酚醛树脂	85.5	46.7	752	3154	115
酚醛+5%粗填料	74	23.1	904	1955	110
酚醛+5%中等大小填料	81.2	40.6	1135	2039	107
酚醛+5%细填料	79.1	37	967	2376	109
酚醛+10%中等大小填料	80.5	/	736	2039	107
酚醛+15%中等大小填料	78.8	/	820	2018	111
酚醛+20%中等大小填料	77	/	749	1998	109

对固化后的酚醛树脂进行化学循环再利用也逐渐引起人们的注意,早期的研究对酚醛树脂进行化学裂解以达到回收苯酚的目的。酚醛树脂在 440~500℃ 进行加氢裂解,用活性碳负载铂作为催化剂时,液化率可达 80%,液化产物中有 40%~50% 的苯酚^[45]。最近,Hirano 等^[12]利用超临界或亚临界水-苯酚作为反应溶剂,固化的酚醛树脂在溶剂中 10~20min 内便可完成降解,加入固化剂,进行加热处理后重新固化,形成了网状三维结构的树脂,这种树脂可作为 Novolak 型树脂使用,力学性能、阻燃性能与常规树脂相比并无过多区别。

固化后的酚醛塑料具有一定的生物降解性,而这种特性并不被人们所熟知。Gusse 等^[46]发现黄孢原毛平革菌(Pc)对固化后的苯酚甲醛树脂具有一定的降解作用,在图 5B 中可以观察到,经过一段时间后,只有同时含有白腐真菌、麦芽琼脂以及酚醛塑料的培养皿颜色变为了粉红色,这表明白腐真菌与树脂发生了相互作用,用气象色谱-质谱分析以及电子显微镜检测后证实了树脂的生物降解性。这个降解过程如何完成和影响因素并不十分清楚,继续这些方面的研究对酚醛树脂的降解以及回收再利用具有积极的意义。



图 5 黄孢原毛平革菌(Pc)处理酚醛塑料的颜色变化对比图

(A) Pc 在麦芽琼脂培养基中培养 13 天;(B) Pc 在麦芽琼脂培养基中培养 13 天后,加入酚醛塑料处理 3 天;
(C) 酚醛塑料在麦芽琼脂培养皿中处理 13 天。

Figure 5 Pink chromatic transformation in cultures of *Phanerochaete chrysosporium* (Pc) grown with phenolic resin (PR)

(A) Pct grown alone on 1.5% malt agar for 13 days; (B) 13-day old culture of Pct grown on 1.5% with PR embedded for 3 days; (C) PR embedded in 1.5% malt agar alone for 13 days.

5 结论

酚醛树脂虽历史较久,但后续研究从未中断。随着科技的进步,研究领域也在不断拓宽。酚醛树脂

的新制备方法,如离子液体、相分离、Storber 方法,与常规方法相比具有独特的优势,这些方法可以满足溶剂的回收再利用,减少工艺流程,制备可控酚醛树脂球体等。以可再生的生物质资源为原料替代苯酚制备酚醛树脂,不仅可以拓展原料来源,还具有积极的环境意义。酚醛树脂的回收再利用也从最初的物理、化学手段扩展至生物领域,是酚醛树脂研究的一个新方向。

参考文献:

- [1] Nair C P R. *Prog Polym Sci*, 2004, 29(5): 401~498.
- [2] Louis P. *React Funct Polym*, 2013, 73(2): 270~277.
- [3] 唐路林,李乃宁,吴培熙.高性能酚醛树脂及其应用技术.北京:化学工业出版社,2007,25.
- [4] Janne M, Leila A, Tuula T P. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46(27): 6916~6924.
- [5] Huang J Y, Xu M Q, Ge Q, Lin M H, Lin Q, Chen Y H, Chu J Y, Dai L Z, Zou Y S. *J Appl Polym Sci*, 2005, 97(2): 652~658.
- [6] Ren R, Dang J M, Liu C L, Dong W S. *Polym Bull*, 2011, (7): 82~89.
- [7] Huang R H. *Foundry*, 2006, 55(6): 642~645.
- [8] Chen X X, Wang L. *Foundry*, 2005, 54(4): 320~324.
- [9] Huang J F, Chen N R, Lin Q J. *J Fujian Agricul Forestry Univ*, 2014, 43(1): 97~100.
- [10] Feng M W, He G B, Andersen A W. *Wood Fiber Sci*, 2010, 42(2): 192~201.
- [11] Guo D D, Zhan M S, Wang K. *J Appl Polym Sci*, 2012, 126(6): 2010~2016.
- [12] Kazuhisa H, Masakatsu A. *React Funct Polym*, 2013, 73(2): 256~269.
- [13] Izumi A, Nakao T, Shibayama M. *Soft Matter*, 2013, 9(16): 4188~4197.
- [14] Izumi A, Nakao T, Shibayama M. *J Polym Sci Pol Chem*, 2011, 49(23): 4941~4947.
- [15] Izumi A, Nakao T, Iwase H. *Soft Matter*, 2012, 8(32): 8438~8445.
- [16] Atsushi I, Takeshi T, Toshio N, Mitsuhiro S. *Polymer*, 2011, 52(19): 4355~4361.
- [17] Atsushi I, Toshio N, Mitsuhiro S. *Soft Matter*, 2012, 8(19): 5283~5292.
- [18] Ma Y F, Zhang W, Wang C P, Xu Y Z, Chu F X. *J Appl Polym Sci*, 2013, 129(6): 3096~3103.
- [19] Hajime K, Takemi N, Satoshi M, Atsushi M, Yuichi M, Yoshitsugu N. *J Polym Sci Pol Phys*, 2007, 45(12): 1425~1434.
- [20] Higuchi M, Urakawa T, Morita M. *Polymer*, 2001, 42(10): 4563~4567.
- [21] Tomoki O, Takeshi O, Tada-aki Y, Yoshiaki N. *Macromolecules*, 2008, 41(22): 8533~8536.
- [22] Maria C G, Fausto R, Francisco D M. *Chem Mater*, 2010, 22(9): 2711~2719.
- [23] Takehara S, Suetake T, Baekeland, 2011 Symposium, September 11-14, 2011, Hotel Nikko Toyohashi, Toyohashi, Japan L5.
- [24] Wang P F, Ogoshi T, Yamagishi T A, Nakamoto Y. *Chem Lett*, 2010, 39(4): 422~423.
- [25] Liu J, Qiao S Z, Liu H, Chen J, Orpe A, Zhao D Y, Lu G Q. *Angew Chem Int Edit*, 2011, 50(26): 5947~5951.
- [26] Lu A H, Spliethoff B, Schueth, F. *Chem Mater*, 2008, 20(16): 5314~5319.
- [27] Dong Y R, Nishiyama N, Egashira Y, Ueyama K. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(14): 4712~4716.
- [28] Yuan X H, He K, Chen M. *Journal of Jiangsu University Natural Science Edition*, 2007, 28(6): 500~503.
- [29] Yun C K, Min H C, Seong J K. *Wear*, 2008, 264(3/4): 204~214.
- [30] Cayli G, Kusefoglu S. *J Appl Polym Sci*, 2010, 118(2): 849~856.
- [31] Effendi A, Gerhauser H, Bridgwater A V. *Renew Sust Energ Rev*, 2008, 12(8): 2092~2116.
- [32] 张伟,马玉峰,王春鹏,储富祥. *高分子通报*, 2012, (10): 13~20.
- [33] Alonso M V, OLiet M, Rodr'iguez F, Garc'a J, Gilarranz M A, Rodr'iguez J J. *Bioresour Technol*, 2005, 96:1013~1018.
- [34] Yasuyuki M, Saori W, Kazuhiko F, Seiichi Y. *Ind Crops Prod*, 2006, 23: 115~121.
- [35] Yu H W, Liu Z K, Fang Q. *J Zhejiang Univ*, 2014, 31(1): 129~135.
- [36] Li X L, Wu Z X, Lin O Y. *Thermosetting Resin*, 2013, 28(4): 38~41.
- [37] Xiao L R, Zhang S G, Huang B Q. *Polym Mater Sci Eng*, 2012, 28(10): 76~80.
- [38] Zhang W, Ma Y F, Xu Y Z. *Int J Adhes Adhes*, 2013, 40: 11~18.
- [39] Cheng S N, Yuan Z S, Leitch M, Anderson M, Xu C B. *Ind Crop Prod*, 2013, 44: 315~22.
- [40] Kulvik E. *Adhesives Age*, 1976; 19 (3): 19~21.
- [41] Spina S, Zhou X, Segovia C, Pizzib A, Romagnoli M, Giovando S, Pasch H, Rodee K and Delmottet L. *J Adhes Sci Technol*, 2013, 27(18/19): 2103~2111.
- [42] Cheng S N, Dacruz I, Yuan Z S, Wang M C, Anderson M, Leitch M, Xu C B. *J Appl Polym Sci*, 2011, 121(5): 2743~2751.
- [43] Cheng S N, Yuan Z S, Anderson M, Leitch M, Xu C B. *J Appl Polym Sci*, 2012, 126 (S1): E430~440.

- [44] Song S X, Hu J, Shi L, Wu Z W, Zhao K. *China Mechan Eng*, 2013, 24(1): 29~34.
- [45] 黄发荣, 万里强. 酚醛树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2011, 386~387.
- [46] Gusse A C, Miller P D, Volk T J. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(13): 4196~4199.

New Progresses on Phenolic Resins

WANG Tian-ye, TONG Jin-cheng, LIU Ying-liang* , CAO Shao-kui*

(*Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China*)

Abstract: Phenolic resins are a kind of widely used thermosets due to their advantages, such as low cost, easy availability of raw materials, easy processing and excellent comprehensive performance. The application of phenolic resins has stepped out of the scope of universal resins. The high performance and functionalization have presently become the main developing trend, especially environmental friendliness. This review summarizes the latest progresses on phenolic resins, including new synthetic and curing methods, such as ionic liquids, phase separation and Stober method, which has unique advantages compared with the conventional methods. This paper also reviews biomass-based phenolic resin modified by lignin, tannins and bio-oil, as well as the physical, chemical and biological methods for phenolic resin recycling.

Key words: Phenolic resin; New preparation method; Biomass; Recyclization