

氟化石墨烯 / 腰果酚共同改性制备耐热高强酚醛树脂及其性能表征

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.6002

赵福刚¹ 常世龙¹

鲍佳磊¹ 裴克梅¹

杨晓刚²

1. 浙江理工大学

化学与化工学院

浙江 杭州 310018

2. 浙江理工大学

材料科学与工程学院

浙江 杭州 310018

摘 要: 酚醛树脂具备优异的热稳定性、力学强度、耐化学腐蚀性良好的电绝缘性, 在轨道交通、包装涂料等领域应用广泛。为制备兼具高强度与耐热性的酚醛树脂, 采用水热法合成氟化石墨烯 (FG-NH₄F), 并将其与含有柔性碳链的腰果酚协同引入酚醛树脂基体中, 制得氟化石墨烯 / 腰果酚改性酚醛树脂 (PRC-FG)。其中, 腰果酚的长碳链结构有效改善了酚醛树脂的脆性, 氟化石墨烯纳米材料则弥补了由引入腰果酚而降低的热性能, 并进一步提升了树脂的力学强度。研究结果表明, 当腰果酚和氟化石墨烯的添加质量分数分别为 10% 和 0.5% 时, 材料的弯曲强度和拉伸强度分别达到 67 MPa 和 55 MPa, 较传统酚醛树脂分别提高了 39.5% 和 44.7%。尽管腰果酚的引入导致树脂的残炭率和热分解温度分别降低至 44.5% 和 432 °C, 但氟化石墨烯的协同改性使树脂的残炭率和热分解温度提升至 58.1% 和 473 °C, 有效提升了酚醛树脂的耐热性能。

关键词: 酚醛树脂; 氟化石墨烯; 腰果酚; 耐热性; 包装涂料

中图分类号: TB31

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2025)06-0009-10

引文格式: 赵福刚, 常世龙, 鲍佳磊, 等. 氟化石墨烯 / 腰果酚共同改性制备耐热高强酚醛树脂及其性能表征 [J]. 包装学报, 2025, 17(6): 9-18.

1 研究背景

先进轨道交通装备是交通基础设施的主要载体, 属于高端装备制造业。《中国制造 2025》^[1] 明确要求在先进轨道交通装备领域要“加快新材料、新技术和新工艺的应用, 重点突破体系化安全保障、节能环保、数字化智能化网络化技术, 研制先进可靠适用的产品和轻量化、模块化、谱系化产品。”电机系统

是轨道交通车辆装备实现机电能量转换的核心部件, 电机系统中的碳刷则是重要组成部件 (见图 1), 其作为电流导出 / 导入的滑动接触体, 不仅具有良好的导电、导热以及润滑性能, 还具有一定的机械强度和抑制换向性火花的能力^[2]。酚醛复合材料是一种适用于碳刷的基本原材料, 其成型加工性良好, 且具有优异的强度、耐热性、耐湿性、尺寸稳定性等特点, 有助于提高回转破坏强度和降低片间段差, 以此降低

收稿日期: 2025-06-04

基金项目: 浙江省“尖兵领雁+X”研发攻关计划 (2024C01216)

作者简介: 赵福刚, 男, 副教授, 主要研究方向为功能化石墨烯与聚合物改性, E-mail: fgzhao@zstu.edu.cn

通信作者: 杨晓刚, 男, 研究员, 主要研究方向为生物基分离吸附材料、生物医用材料, E-mail: yxg@zstu.edu.cn

噪音并减小碳刷磨损。

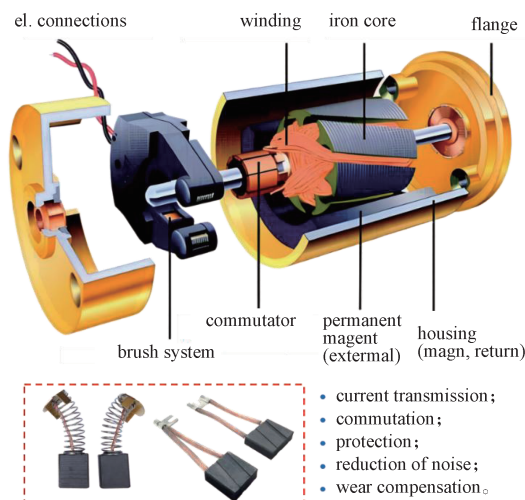


图 1 电机系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of motor system

酚醛树脂是由酚和醛在碱或酸性催化剂条件下缩合而成的一类高分子化合物，其体内丰富的极性基团和独特的网络结构为酚醛树脂提供了优异的性能，包括可塑性强、耐热、耐磨、耐腐蚀、力学性能好、附着力强等优点^[3]，使其在航空航天^[4]、汽车工程^[5]、建筑材料^[6]等领域得到广泛应用。此外，酚醛树脂因其突出的耐火阻燃能力，可以作为保护涂层，用于提高混凝土^[7]、木材^[8]的耐烧蚀性。同时，酚醛树脂还可以作为防腐涂层^[9]，为金属电极等材料保驾护航。此外，通过与环氧树脂、有机硅或纳米填料（如石墨烯、滑石粉等）复合，能够进一步改善酚醛树脂的柔韧性和附着力，拓展其在可降解绿色包装和高端功能性包装涂层中的应用潜力。未来，随着低游离甲醛改性技术与水性酚醛树脂的发展，其在包装领域的环保性和可持续性将进一步增强，具备广阔的市场应用前景。

酚醛树脂决定了酚醛复合材料的最终性能，因此开发高性能酚醛复合材料的关键在于通过物理、化学改性策略提高酚醛树脂的性能。酚醛树脂中存在大量旋转受限的亚甲基桥基团和刚性苯环，从而导致力学性能较差^[10]，且受限的热稳定性不足以支撑它应用于更极端的环境^[11]，进一步限制了应用范围，因此对酚醛树脂进行改性是必然趋势。纳米材料改性酚醛树脂是一种新型复合材料，它可以有效提高树脂的断裂韧性和抗冲击性能。其中，石墨烯和碳纳米管等材料还可以提高热稳定性，从而提高酚醛树脂的热力学性能；氟化石墨烯材料引入了高电负性的氟

原子，将其掺杂在树脂基体内可以有效提高酚醛树脂的力学性能和热稳定性。

氟化石墨烯是由氟原子与石墨烯基体共价键合后生成的一种石墨烯衍生物。得益于 C—F 键的高键能（486 kJ/mol）和石墨烯固有的特性，氟化石墨烯具备高热稳定性、高机械强度、疏水性和低电导率，适用于防腐防水涂层^[15]、绝缘材料^[16]、润滑材料^[17]等领域。氟原子具有较高的键能和稳定性，使得氟化石墨烯具备更高的热学性能，加入树脂基体后可以有效缓解其热降解过程，有助于提高热稳定性^[18]。为了制备氟化石墨烯，通常可以采用石墨烯氟化^[19]、机械和液相剥离氟化石墨^[20]得到单层氟化石墨烯。氟化石墨是通过直接氟化法、等离子体氟化法、电化学氟化法、化学气相沉积法等，将氟原子引入石墨结构中形成 C—F 键，再通过机械或化学的方法剥离为氟化石墨烯片层。例如，Huang Y. 等^[21]采用离子液体（溴化 1-十六烷基-3-甲基咪唑鎓盐）对氟化石墨进行插层得到氟化石墨烯纳米片。但在实际剥离过程中难以精确控制剥离后的层数，导致层间氟分布不均，影响材料性能。直接将单层石墨烯进行氟化则可以精确调控氟含量和分布，便于调整其电子结构和物理化学性质。

腰果酚是从腰果壳油中提取的天然酚类，其分子结构由 1 个酚环和 1 个位于间位的烷基侧链组成^[22]。该侧链的饱和度并不固定，可能呈现出完全饱和或含有 1~3 个不饱和键（双键）的形式。加入腰果酚后，酚醛树脂结构的变化可能会引起树脂基体热性能和力学性能的改变，长侧链的引入则会降低酚醛树脂交联密度，减小树脂基体的脆性，提升树脂基体强度并提高抗冲击能力^[23]。

基于以上研究背景，本研究在水热条件下以共价键合的方式将氟原子引入石墨烯基体制备含氟石墨烯，并引入自带柔性长链的腰果酚，制备了氟化石墨烯/腰果酚改性酚醛树脂并改善其性能。通过探讨树脂基体的结构变化和改性剂的相互作用，揭示了树脂性能的改善机制。

2 实验部分

2.1 主要原料

苯酚（纯度 > 99%，下同）、甲醛水溶液（37%）、无水乙醇（99.5%）、去离子水，上海迈瑞尔生化科技有限公司；腰果酚（> 90%）、氟化铵（NH₄F，

99.8%)、氢氧化钠 (NaOH, $\geq 97\%$), 上海麦克林生化科技有限公司; 单层氧化石墨烯 (GO, 工业级), 苏州碳丰科技有限公司。

2.2 实验仪器

傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), Bruker VERTEX 70 型, 美国布鲁克公司; X 射线粉末衍射仪 (XRD), Bruker D8 Advance 型, 美国布鲁克公司; 扫描电子显微镜 (SEM), Nanoscope III 型, 美国数字仪器公司; 同步热重分析仪 (TG), SDT650 型, 美国 TA 公司; 激光显微共焦拉曼光谱仪 (Raman), inVia Qontor 型, 英国雷尼绍公司; X 射线光电子能谱仪 (XPS), K-Alpha 型, 美国赛默飞世尔公司; 万能试验机, Instron 5943 型, 美国英斯特朗公司。

2.3 实验制备

1) 氟化石墨烯 (FG-NH₄F) 的制备 (见图 2a)。采用热解含氟前驱体的方法制备氟化石墨烯 (FG)。称取 1 g 的 GO 与 3 g 的 NH₄F 置于 150 mL 耐压瓶中, 加入 100 mL 去离子水并超声 30 min 使其均匀分散。将分散溶液置于 140 °C 的油浴锅中并在封管条件下反应 24 h, 得到 FG 悬浮液。将得到的悬

浮液进行抽滤, 用去离子水多次洗涤以去除未反应的 NH₄F, 在 80 °C 烘箱中干燥 24 h 后得到最终产物 FG-NH₄F, 其中 C、O、F、N 元素所占比例分别为 62.26%, 30.28%, 3.76%, 3.71%。

2) 氟化石墨烯 / 腰果酚改性酚醛树脂 (PRC-FG) 的制备 (见图 2b)。该实验的酚醛摩尔比为 1:1.5。称取酚类物质 23.5 g (苯酚 21.15 g、腰果酚 2.35 g)、甲醛水溶液 30.4 g。将苯酚和甲醛加入三口烧瓶中, 并加入 NaOH 催化剂 0.47 g (酚类物质质量分数的 2%), 在 70 °C 下反应一段时间后加入腰果酚继续反应 1 h, 随后升温至 90 °C 反应 2 h。反应结束后在 -0.09 MPa, 70 °C 的条件下去除多余水分和游离酚。称取酚类物质质量分数 0.5% 的 FG-NH₄F, 均匀分散于无水乙醇中, 通过超声与树脂基体均匀混合, 得到氟化石墨烯 / 腰果酚改性的酚醛树脂。

3) 树脂固化。将制备好的复合酚醛树脂注入模具中, 通风静置 4 h 后置于 45 °C 烘箱中固化 4 h, 升温至 80 °C 后固化 4 h。待树脂初步固化后, 在平板硫化机上 (160 °C, 10 MPa) 固化 15 min, 冷却后取出样条备用。

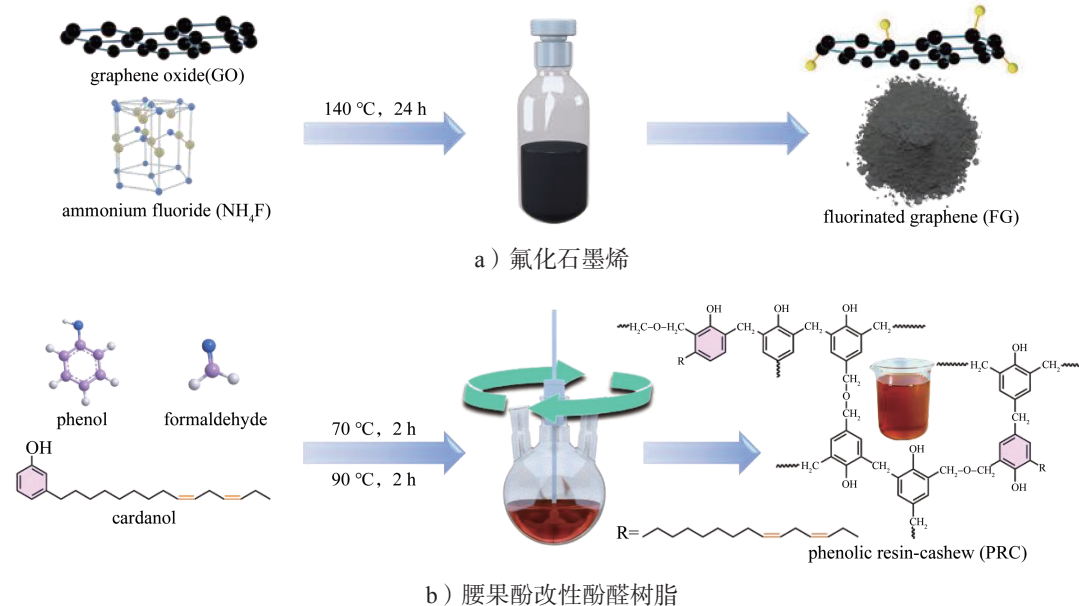


图 2 氟化石墨烯与腰果酚改性酚醛树脂的制备流程示意图

Fig. 2 The schematic diagram of the preparation process of fluorinated graphene and cashew phenol modified phenolic resin

2.4 表征与测试

FTIR 表征: 采用傅里叶变换红外光谱仪对样品结构进行表征, 样品扫描次数为 16 次, 波数范围 400~4000 cm⁻¹。

Raman 表征: 采用拉曼光谱仪对样品进行表征, 激发波长 532 nm, 功率 2.5 MW, 曝光时间 10 s, 波数范围 100~3000 cm⁻¹。

XRD 表征: 采用 X 射线粉末衍射仪在 Cu 靶 K α

辐射获得样品 XRD 谱图, 角度 $5^{\circ} \sim 80^{\circ}$, 步长 0.04° 。

XPS 表征: 采用 X 射线光电子能谱仪对样品进行表征, 光源 Al 靶 $K\alpha$, 光斑直径 $400 \mu\text{m}$, 能量步长 1 eV , 范围 $0 \sim 1350 \text{ eV}$ 。

SEM 表征: 利用扫描电子显微镜对树脂断裂截面进行 SEM 表征。测试前对样品进行喷金处理, 测试电压为 15 kV 。

力学性能测试: 参照标准 GB/T 9341—2008《塑料 弯曲性能的测定》测试样品的弯曲强度, 标准样品尺寸为 $80 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$; 参照标准 GB/T 1040.2—2022《塑料 拉伸性能的测定 第 2 部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件》测试样品的拉伸强度, 样品尺寸为 $115 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。

TG 测试: 使用同步热重分析仪, 在 N_2 氛围下, 将 $3 \sim 5 \text{ mg}$ 样品以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 800°C 。

3 结果与讨论

3.1 氟化石墨烯表征

含氟试剂 NH_4F 在水溶液中解离产生 F^- , 其作为亲核试剂, 与 GO 表面的羟基、羧基、环氧基等含氧官能团发生亲核取代反应, 形成 $\text{C}-\text{F}$ 键, 从而将氟原子引入到石墨烯骨架上^[24]。对不同石墨烯进行 XRD 测试, 结果如图 3 所示。

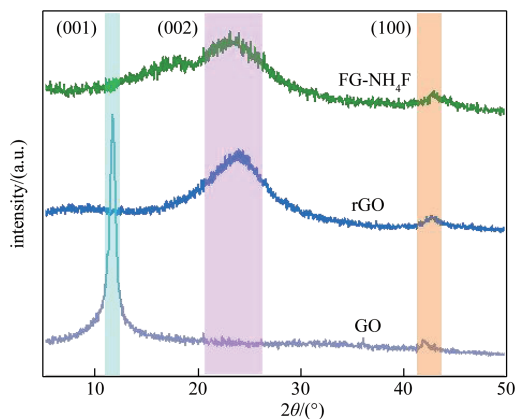


图 3 GO、rGO 和 $\text{FG-NH}_4\text{F}$ 样品的 XRD 表征
Fig. 3 XRD characterization of GO, rGO, and $\text{FG-NH}_4\text{F}$ samples

由图 3XRD 图谱可以清晰观察到, GO 样品在 11° 处呈现出典型的 (001) 晶面衍射峰, 与传统石墨层间距相比 (约 3.4 \AA) 显著增大, 这是氧官能团插层导致的特征结构。经过热还原处理后, 氧化还

原石墨烯 (rGO) 的 (001) 衍射峰消失, 在 24° 处可以看见宽而弱的 (002) 衍射峰, 表明石墨结构部分恢复, 但仍存在较多缺陷^[25]。与 rGO 相比, 经过 NH_4F 处理后的氟化石墨烯在 17.6° 出现新峰 (对应层间距 5.04 \AA), 这说明 F 已成功引入且进一步扩大了石墨烯的层间距。

拉曼光谱进一步揭示了材料缺陷程度及结构的演变过程 (见图 4)。GO、rGO 和 $\text{FG-NH}_4\text{F}$ 样品均表现出典型的 D 带 (约 1350 cm^{-1}) 和 G 带 (约 1580 cm^{-1}), 分别对应于石墨烯中 sp^3 杂化碳缺陷及 sp^2 碳原子的有序振动^[25]。为了定量分析缺陷程度的变化, 计算了 D 带与 G 带的强度比值 (I_D/I_G)。结果显示, GO 的 I_D/I_G 值为 1.98, 表明其含有较高的结构缺陷, 主要来源于石墨烯氧化过程中引入的羧基、羟基等含氧官能团。经水热还原处理后, rGO 的 I_D/I_G 值降至 1.04, 说明含氧基团部分去除, 石墨烯骨架缺陷减少。通过 NH_4F 氟化处理后, $\text{FG-NH}_4\text{F}$ 的 I_D/I_G 值升高至 1.77, 表明氟原子在碳骨架上形成 $\text{C}-\text{F}$ 共价键, 显著增加了 sp^3 杂化结构和结构缺陷, 导致石墨烯片层间距的有序性减小。

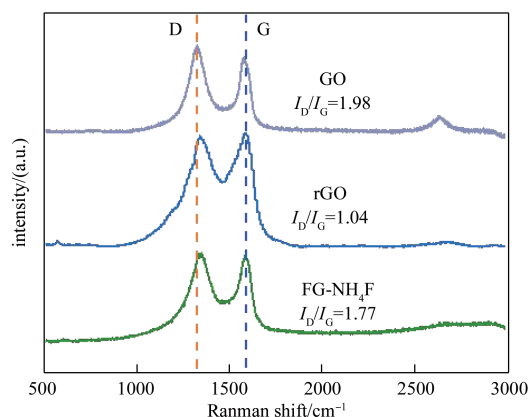
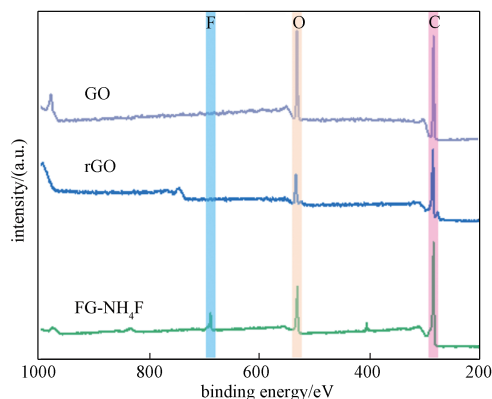


图 4 GO、rGO 和 $\text{FG-NH}_4\text{F}$ 样品的拉曼表征
Fig. 4 Raman characterization of GO, rGO, and $\text{FG-NH}_4\text{F}$ samples

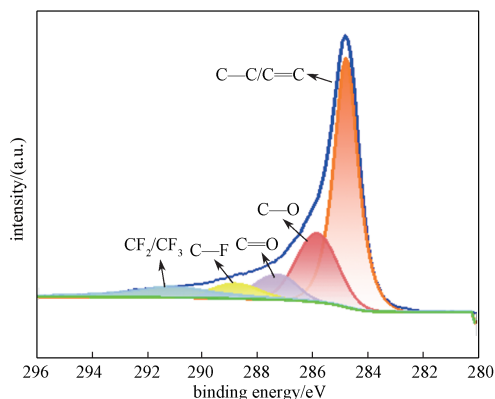
为了进一步验证氟元素的引入及其在石墨烯表面的化学状态, 对 $\text{FG-NH}_4\text{F}$ 样品进行 XPS 测试。从 XPS 全谱图中可以明显观察到 C、O 以及 F 的特征峰, 其中 F 特征峰的存在表明氟元素已成功引入石墨烯骨架 (见图 5a)。进一步对 C 1s 高分辨谱图 (见图 5b) 进行拟合分析, C 1s 主峰可分为 4 个组分, 其分别对应于 $\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C}$ ($\sim 284.8 \text{ eV}$)、 $\text{C}-\text{O}$ ($\sim 286.3 \text{ eV}$)、 $\text{C}=\text{O}$ ($\sim 287.8 \text{ eV}$) 及 $\text{C}-\text{F}$ ($\sim 289.2 \text{ eV}$) 官能团。其中 $\text{C}-\text{F}$ 特征峰的存在表明氟原子已以共价键的形

式结合到石墨烯表面, 形成了稳定的 C—F 键, 该特征峰为氟化改性特有, 是评价氟掺杂成功与否的重要依据。

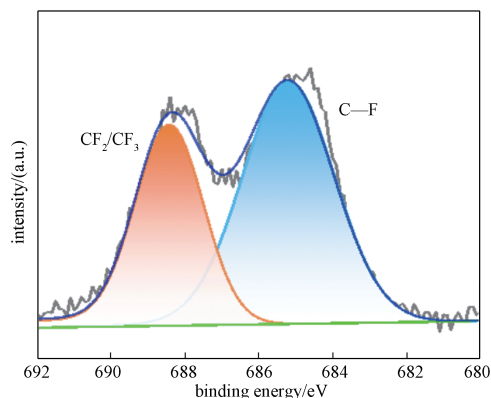
在图 5c 中, 对 F 1s 的高分辨谱图进行拟合后显示主峰位于 688.5 eV 处, 进一步证实了氟主要以共价键的形式存在而非无机氟化物形式^[19]。此外, 在 O 1s 谱图中依然存在少量羧基和羟基类吸附峰(见图 5d), 说明氟化处理虽引入氟元素, 但未完全去除所有氧官能团, 这些含氧亲水基团有助于氟化石墨烯材料均匀分散在树脂基体内。



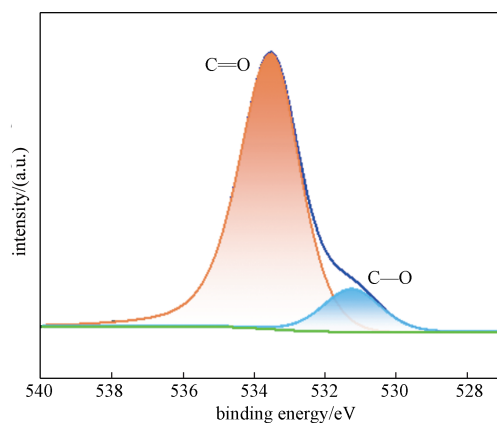
a) XPS 全谱



b) C 1s 谱



c) F 1s 谱



d) O 1s 谱

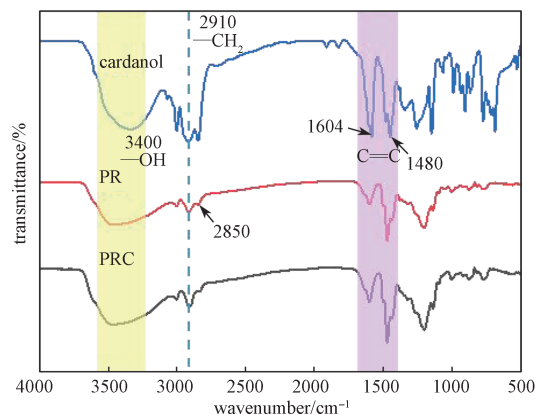
图 5 FG-NH₄F 样品的 XPS 表征

Fig. 5 XPS characterization of the FG-NH₄F sample

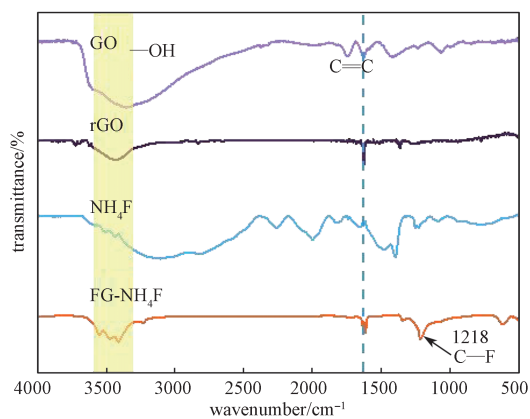
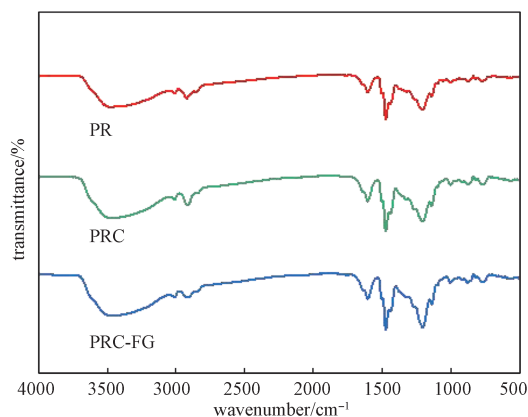
3.2 复合材料表征

采用 FTIR 测试对反应前后复合材料的官能团进行初步分析, 结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 腰果酚和酚醛树脂具有相似的结构, 在 3400 cm⁻¹ 处能观察到酚羟基中的—OH 吸收峰, 在 2910 cm⁻¹ 和 2850 cm⁻¹ 处出现亚甲基(—CH₂)的伸缩振动峰。在 1604 cm⁻¹ 和 1480 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于苯环 C=C 骨架的振动, 与酚醛树脂骨架结构中振动峰的波段高度吻合, 这种结构上的相似性使得腰果酚能够在酚醛缩聚反应中作为部分酚的替代物参与聚合反应, 从而形成结构类似但性质可调的改性酚醛树脂。同时, 腰果酚改性酚醛树脂 (PRC) 样品在 2910 cm⁻¹ 处的—CH₂ 伸缩振动峰强度更大, 这是由腰果酚的碳长链所致^[26]。以上结果进一步印证了腰果酚结构的成功引入。此外, 当 GO 与 NH₄F 反应后, 在 1218 cm⁻¹ 处可以观察到明显的 C—F 特征峰, 表明了 FG-NH₄F 的成功合成。



a) 腰果酚改性酚醛树脂红外谱图

b) FG-NH₄F 红外谱图

c) 不同树脂的红外谱图

图 6 氟化石墨烯/腰果酚改性酚醛树脂原料与产物的红外表征

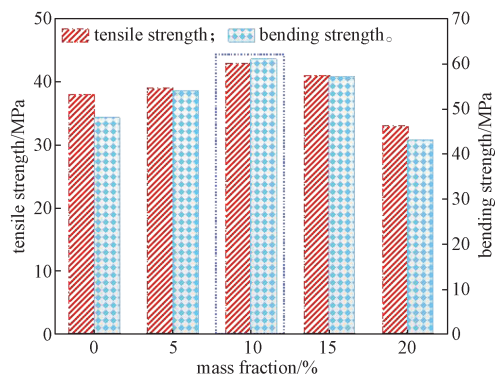
Fig. 6 Infrared characterization of fluorinated graphene/cashew nut shell liquid-modified phenolic resin involving raw materials and products

3.3 力学性能

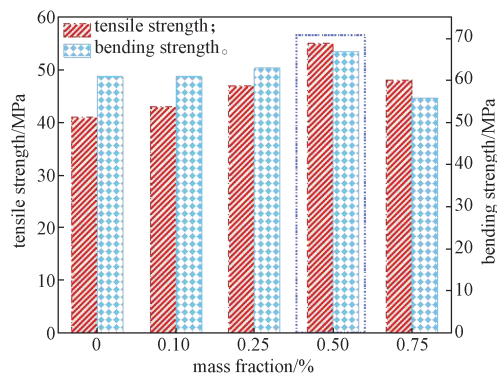
为了验证改性前后的力学性能差异,将不同制备阶段的树脂浇注在四氟乙烯模具中,利用热压机在高温高压条件下对树脂进行固化,得到标准测试样条,对其进行弯曲强度和拉伸强度的力学性能测试,结果如图 7 所示。按照一定梯度增加腰果酚和氟化石墨烯的质量分数,以此筛选出腰果酚和氟化石墨烯的最佳添加量。腰果酚的添加质量分数分别为 5%、10%、15%、20% (皆为酚类物质总质量的质量分数比),FG 的添加质量分数分别为 0.1%、0.25%、0.50%、0.75%。

如图 7a 所示,当腰果酚添加量为 10% 时,改性树脂的综合力学性能最优,弯曲强度和拉伸强度分别可以达到 61 MPa 和 43 MPa,与未改性酚醛树脂相比,

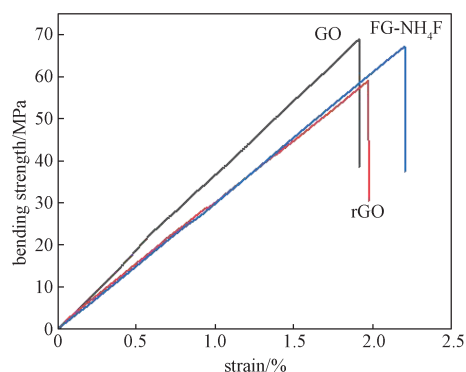
分别提升了 27% 和 13%,这种提升来自引入的柔性长链结构,有效改善了酚醛树脂的脆性和内部应力分布,从而进一步提高其弯曲强度和拉伸强度。在此基础上,分别添加质量分数为 0.1%、0.25%、0.5%、0.75% 的 FG,其力学性能测试结果如图 7b 所示。随着 FG 含量的增加,改性树脂的力学性能先增强后减弱,且当 FG 的添加质量分数为 0.5% 时达到最佳,此时弯曲强度和拉伸强度分别为 67 MPa 和 55 MPa,较未改性酚醛树脂分别提升了 39.5% 和 44.7%。过多地添加 FG 会导致性能下降,这可能是 FG 在树脂基体内团聚造成的^[27]。此外,用同等最佳质量分数的 GO 和 rGO 代替 FG-NH₄F 制备得到改性酚醛树脂。该树脂的力学性能如图 7c 和 7d 所示。FG-NH₄F 改性树脂引入的 C—F 键可以有效提高界面结合力^[28],降低表面能,从而更均匀地分散于树脂基体内。GO 改性酚醛树脂是由于其存在的大量含氧官能团使得它能够均匀分散于树脂基体内且形成良好界面,并能有效分散应力,因此具有更好的弯曲强度和拉伸强度。但综合考虑热力学性能,FG-NH₄F 改性树脂存在更多优势。



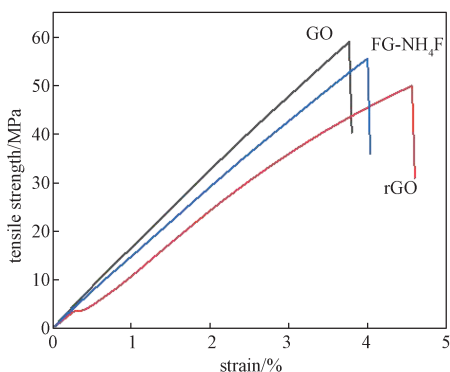
a) 腰果酚添加量对酚醛树脂弯曲/拉伸强度影响



b) 氟化石墨烯添加量对酚醛树脂弯曲/拉伸强度影响



c) 不同石墨烯对酚醛树脂弯曲强度影响



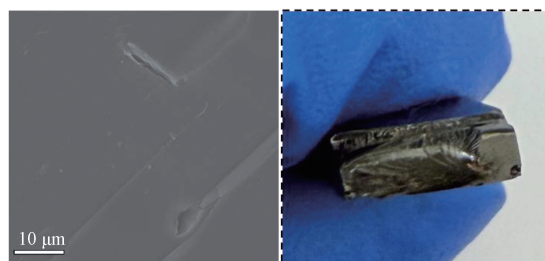
d) 不同石墨烯对酚醛树脂拉伸强度影响

图 7 腰果酚和不同石墨烯添加量对酚醛树脂力学性能的影响

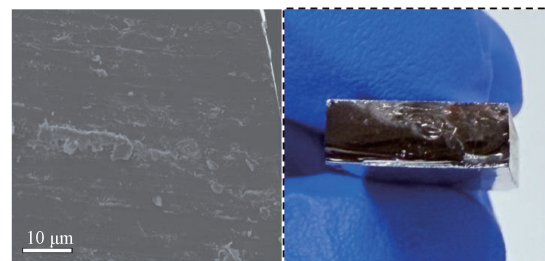
Fig. 7 Effects of cardanol and varying graphene contents on the mechanical properties of phenolic resin

3.4 微观结构

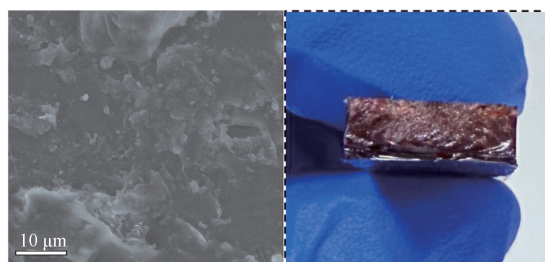
图 8 是不同树脂的断面 SEM 图。从图 8a 中可观察到未改性酚醛树脂的断面较为平整, 呈现出典型的脆性断裂特征^[29], 裂纹笔直, 断面缺乏塑性形变结构, 表明其韧性较低, 材料容易在外力作用下发生快速断裂。随着腰果酚的引入, 材料断面开始出现不规则的破裂纹路, 界面略显粗糙, 裂纹发生一定程度的偏转 (见图 8b)。这说明腰果酚的支链结构在一定程度上破坏了原有的致密性和刚性, 提高了分子链间的柔顺性, 从而增强了酚醛树脂的断裂韧性。由图 8c 可知, PRC-FG 样品的断面呈现出显著的粗糙特征, 内部结构复杂, 包含明显的微裂纹偏折、层状脱层和断裂扭曲等形貌特征。此现象说明氟化石墨烯在树脂基体中起到了有效的裂纹阻断和能量耗散作用, 有助于延缓裂纹扩展路径, 从而进一步提升复合材料的韧性^[30]。此外, 断面处未见明显的 FG-NH₄F 团聚现象, 表明其在树脂基体中实现了良好的分散, 增强了界面相互作用。



a) 酚醛树脂断面



b) 腰果酚改性酚醛树脂断面



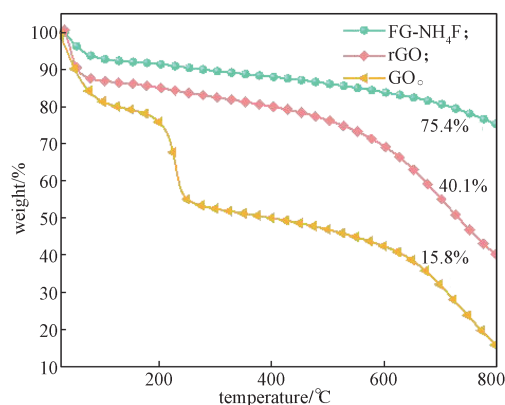
c) 氟化石墨烯 / 腰果酚改性酚醛树脂断面

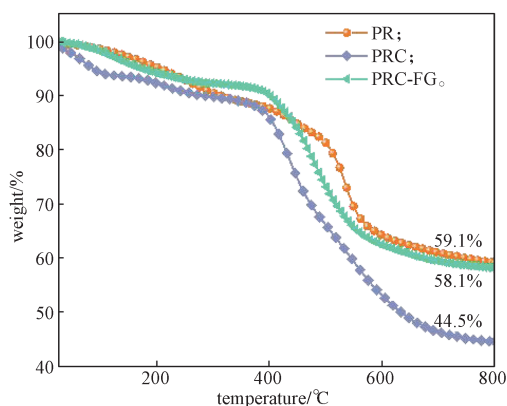
图 8 不同树脂断裂截面 SEM 图与实物图

Fig. 8 SEM images and physical photographs of the fracture surfaces of different resins

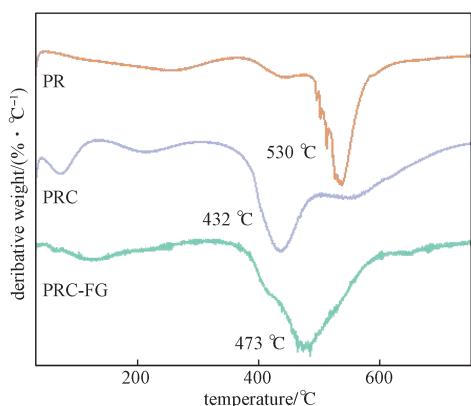
3.5 热力学性能

为了验证热力学性能的变化, 采用热失重法对氟化石墨烯和合成的树脂进行热力学性能测试, 结果如图 9 所示。

a) GO、rGO 以及 FG-NH₄F 的 TG 曲线



b) 不同树脂的 TG 曲线



c) 不同树脂的 DTG 曲线

图 9 氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、氟化石墨烯、以及不同树脂的热力学性能

Fig. 9 The thermodynamic properties of oxidized graphene, reduced oxidized graphene, fluorinated graphene, and different resins

由图 9a 可知, GO 中含有大量的含氧官能团, 主要在 200 °C 分解释放 CO、CO₂ 等气体从而导致明显失重, 最终残炭率为 15.8%; rGO 中大量的含氧官能团已经被还原, 因此其主要的热分解来自碳骨架的热解, 该过程是持续的, 并在 600 °C 左右开始出现明显的分解, 残炭率为 40.1%; FG-NH₄F 中 C—F 键的存在使石墨烯更稳定, 失重曲线更平缓, 没有出现明显的失重平台, 残炭率为 75.4%。FG-NH₄F 展现出更优异的热力学性能, 理论上可以有效提高树脂基体的热稳定性和耐烧蚀性能, 延缓树脂的分解速率。

图 9b 中不同树脂的 TG 数据如表 1 所示。酚醛树脂得益于其稳定的三维网状结构, 在 800 °C 时残炭率为 59.1%, 主要热分解温度为 530 °C, 展现出优异的热力学性能。在加入腰果酚后, 其长链的引入一定程度上破坏了酚醛树脂的结构, 导致树脂基体内部

交联点密度下降, 造成树脂的热力学性能明显下降 (残炭率降低至 44.5%, 热分解温度降低至 432 °C), 这极大限制了树脂在高温条件下的应用。而加入 FG-NH₄F 后, 改性树脂的残炭率恢复至 58.1%, 热分解温度升高至 473 °C, 在提高力学性能的基础上还保持了一定的热力学性能, 可以实现耐热高强酚醛树脂的合成。

表 1 不同树脂热重数据

Table 1 Thermogravimetric data of different resins

树脂	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	残炭率 /%
PR	201.4	309.1	59.1
PRC	82.7	276.8	44.5
PRC-FG	167.3	397.2	58.1

4 结论

通过内增韧法将腰果酚引入酚醛树脂的三维网状结构中, 利用其柔性长链来增强酚醛树脂的力学性能。在此基础上, 进一步采用水热法合成的氟化石墨烯物理共混制备了氧化石墨烯 / 腰果酚改性酚醛树脂, 并研究了其力学性能和热力学性能。通过优化腰果酚、氟化石墨烯的添加量, 得到腰果酚质量分数为 10%, 氟化石墨烯质量分数为 0.5% 的复合树脂基体, 其弯曲强度和拉伸强度分别为 67 MPa 与 55 MPa。PRC-FG 的热分解温度为 473 °C, 在 800 °C 时残炭率达到 58.1%。腰果酚的引入虽然降低了交联密度并提升力学性能, 但也牺牲了部分热力学性能, 而氟化石墨烯的加入则可以有效阻止裂纹扩展, 承担部分应力, 同时 C—F 键的高键能赋予了氟化石墨烯更好的热稳定性, 能够弥补加入腰果酚导致的负面热学性能。具有稳定热力学性能和一定力学强度的改性酚醛树脂的成功制备, 为后续酚醛树脂在轨道交通及防腐耐热包装涂层、纤维复合材料等应用领域提供了新思路。

参考文献:

- [1] 国务院. 国务院关于印发《中国制造 2025》的通知 [EB/OL]. [2025-05-19]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2015-05/19/content_9784.htm.
- [2] XIA J T, HU Z L, CHEN Z H, et al. Preparation of Carbon Brushes with Thermosetting Resin Binder[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(6): 1379-1384.

- [3] CHANG S L, WANG X G, ZHANG G Y, et al. Enabling Phenolic Resin Toughening and Heat Resistant: Tactics and Recent Advances[J]. *Polymer*, 2024, 315: 127782.
- [4] LI J G, PAN L, ZHANG S Q, et al. Ceramicization Mechanism and Thermal Insulation/Ablative Properties of Hollow Microspheres/Boron Phenolic Composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 212: 110344.
- [5] SONG W S, PARK J, SEO H, et al. Reduction of Brake Emission by Optimizing the Curing Condition for Brake Pads Using an Artificial Neural Network[J]. *Wear*, 2023, 516/517: 204606.
- [6] YUE K, WU J H, XU L Q, et al. Use Impregnation and Densification to Improve Mechanical Properties and Combustion Performance of Chinese Fir[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 241: 118101.
- [7] YU Z L, GAO Y C, QIN B, et al. Revitalizing Traditional Phenolic Resin Toward a Versatile Platform for Advanced Materials[J]. *Accounts of Materials Research*, 2024, 5(2): 146–159.
- [8] DE HOYOS-MARTÍNEZ P L, ISSAOUI H, HERRERA R, et al. Wood Fireproofing Coatings Based on Biobased Phenolic Resins[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(4): 1729–1740.
- [9] WANG Y P, YANG Y D, DUAN S Q, et al. Anti-Corrosive and Highly Reversible Zinc Metal Anode Enabled by the Phenolic Resin Coating[J]. *Rare Metals*, 2024, 43(5): 2115–2124.
- [10] CHEN S H, LI P H, CHAN Y J, et al. Potential Anti-Sarcopenia Effect and Physicochemical and Functional Properties of Rice Protein Hydrolysate Prepared Through High-Pressure Processing[J]. *Agriculture*, 2023, 13(1): 209.
- [11] XING X L, ZHAO Y H, ZHANG X T, et al. Healable Ablative Composites from Synergistically Crosslinked Phenolic Resin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 447: 137571.
- [12] LI Y C, LEE S Y, WANG H, et al. Enhanced Electrical Properties and Impact Strength of Phenolic Formaldehyde Resin Using Silanized Graphene and Ionic Liquid[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(1): 294–303.
- [13] 李 辉. 功能化石墨烯改性酚醛树脂及其性能 [J]. 合成材料老化与应用, 2023, 52(5): 31–33, 95.
- [14] 胡 雅. 石墨烯改性树脂材料的研究进展 [J]. 民用飞机设计与研究, 2024(1): 86–94.
- [15] SIN Y Y, HSIAO S W, ISAQU J P, et al. Advancing Anti-Corrosion Performance of Composite Coating: Self-Aligned Fluorinated Graphene for Multifunctional Electronic Packaging[J]. *Carbon*, 2024, 228: 119368.
- [16] VU M C, THI THIEU N A, LIM J H, et al. Ultrathin Thermally Conductive yet Electrically Insulating Exfoliated Graphene Fluoride Film for High Performance Heat Dissipation[J]. *Carbon*, 2020, 157: 741–749.
- [17] WANG D, JIA X H, TIAN R, et al. Tuning Fluorine Content of Fluorinated Graphene by an Ionothermal Synthesis Method for Achieving Excellent Tribological Behaviors[J]. *Carbon*, 2024, 218: 118649.
- [18] GOU Z X, XI W B, JIANG W, et al. Study on the Dielectric Properties of Fluorinated Graphene[J]. *FlatChem*, 2025, 51: 100862.
- [19] LIU Y, CHEN J N, LI X, et al. Fluorination of Graphene Oxide at Ambient Conditions[J]. *Diamond and Related Materials*, 2019, 91: 107–111.
- [20] GONG P W, WANG Z F, WANG J Q, et al. One-Pot Sonochemical Preparation of Fluorographene and Selective Tuning of Its Fluorine Coverage[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(33): 16950–16956.
- [21] HUANG Y, HE Y S, FAN X Q, et al. Ionic Liquid Functionalized Fluorinated Graphene Toward Excellent Anti-Wear Filler into Epoxy Coating[J]. *Carbon*, 2025, 234: 120017.
- [22] 蔡诗琦, 孟付良, 石 剑, 等. 腰果酚改性酚醛树脂的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2023, 51(6): 29–33.
- [23] 杨 涛, 蒋天成, 王 晨, 等. 腰果酚改性酚醛树脂的合成及其性能 [J]. 现代塑料加工应用, 2019(6): 16–19.
- [24] ZHAO F G, ZHAO G, LIU X H, et al. Fluorinated Graphene: Facile Solution Preparation and Tailorable Properties by Fluorine-Content Tuning[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(23): 8782–8789.
- [25] CHU Y X, LUO Y, ZHANG Z L, et al. Enhancing Energy Density of Graphene-Based Supercapacitors by Redox Bisazo Scaffolds[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 104: 114614.
- [26] 黄世俊, 罗尧森, 翟苏宇, 等. 腰果酚改性酚醛树脂的合成及其模塑料的性能 [J]. 塑料工业, 2024, 52(1): 40–45.
- [27] LI X Y, WANG Z Z, WU L X. Preparation of a Silica Nanospheres/Graphene Oxide Hybrid and Its Application in Phenolic Foams with Improved Mechanical Strengths, Friability and Flame Retardancy[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(121): 99907–99913.
- [28] LEE M, LEE S, CHO J, et al. Effect of the Fluorination of Graphene Nanoflake on the Dispersion and Mechanical Properties of Polypropylene

- Nanocomposites[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(6): 1171.
- [29] SANDHYA P K, SREEKALA M S, PADMANABHAN M, et al. Effect of Starch Reduced Graphene Oxide on Thermal and Mechanical Properties of Phenol Formaldehyde Resin Nanocomposites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 167: 83–92.
- [30] SANG M Z, MENG Y H, WANG S H, et al. Graphene/Cardanol Modified Phenolic Resin for the Development of Carbon Fiber Paper-Based Composites[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(43): 24464–24469.

(责任编辑: 李 涛)

Synergistic Modification of Phenolic Resin with Fluorinated Graphene and Cardanol for Enhanced Mechanical and Thermal Properties

ZHAO Fugang¹, CHANG Shilong¹, BAO Jialei¹, PEI Kemei¹, YANG Xiaogang²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Phenolic resins exhibit outstanding thermal stability, mechanical strength, chemical resistance, and excellent electrical insulation properties, and is widely used in fields such as rail transit and packaging coatings. To prepare phenolic resins with high strength and thermal resistance, fluorinated graphene (FG-NH₄F) was synthesized via a hydrothermal method, and it was synergistically incorporated into the phenolic resin matrix alongside cardanol containing flexible carbon chains, yielding fluorinated graphene/cardanol-modified phenolic resin (PRC-FG). The long carbon chain structure of cardanol effectively mitigated the brittleness of the phenolic resin, while the fluorinated graphene nanomaterial further compensated for the reduced thermal properties introduced by cardanol and enhanced the mechanical strength of the resin. Results indicate that at 10% cardanol and 0.5% fluorinated graphene content, the material exhibits flexural strength and tensile strength of 67 MPa and 55 MPa, respectively, representing 39.5% and 44.7% improvements over conventional phenolic resin. Although the incorporation of cardanol reduced the resin's residual carbon content and thermal decomposition temperature to 44.5% and 432 °C respectively, the synergistic modification with fluorinated graphene elevated the residual carbon content and thermal decomposition temperature to 58.1% and 473 °C, effectively enhancing the phenolic resin's heat resistance.

Keywords: phenolic resin; fluorinated graphene; cardanol; heat resistance; packaging coating