

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.10.004

环氧改性硅酚醛树脂的制备与性能

袁天顺¹, 邹文俊¹, 彭进¹, 柏星宇¹, 宋旭东², 简亚溜¹

(1. 河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450000; 2. 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北秦皇岛 066004)

摘要:以苯酚、多聚甲醛和甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为原料, E-20 环氧树脂(EP)为改性剂, Bronsted 酸为催化剂, 成功合成出分子结构中含有环氧基团长分子链结构的环氧改性硅酚醛树脂(ESPF)。采用傅立叶变换红外光谱分析、热重分析、弯曲性能测试以及冲击性能测试等手段对其分子结构、耐热性能和力学性能进行表征; 考察了 EP 含量对 ESPF 性能的影响, 并研究其作用机理。结果表明, EP 以化学共聚的方式成功接枝到树脂分子结构中, 合成制备的 ESPF 具有良好的韧性, EP 质量分数为 15% 时, ESPF 的弯曲强度和冲击强度均为最大值, 分别为 55.13 MPa 和 3.58 kJ/m², 与未改性的硅酚醛树脂相比, ESPF 的弯曲强度和冲击强度分别提高了 16.63% 和 20.54%, 在 1 000℃ 时 ESPF 仍保持 57.3% 的高残炭率, ESPF 综合性能较未改性树脂在一定程度上有所提高。

关键词: 环氧树脂; 硅氧烷; 酚醛树脂; 韧性; 热稳定性

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)10-0019-06

Preparation and Properties of Silicon Phenolic Resin Modified by Epoxy Resin

Yuan Tianshun¹, Zou Wenjun¹, Peng Jin¹, Bai Xingyu¹, Song Xudong², Jian Yaliu¹

(1. School of Material Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450000, China;

2. Metastable Materials Science and Technology State Key Laboratory, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: A epoxy-modified silicone phenolic resin (ESPF) containing a long molecular chain structure of epoxy groups in the structure was successfully synthesized, and phenol, paraformaldehyde and methyltrimethoxysilane (MTMS) were used as monomer, epoxy resin (EP) was a modifier, and Bronsted acid was a catalyst. The structure, heat-resistance and mechanical performance of ESPF were characterized by FTIR analysis, TG analysis, bending performance test, and impact performance test. The effects of EP content on various performances of ESPF were investigated, and the mechanisms were researched. The result shows that EP is successfully grafted into the structure of the resin by chemical copolymerization, the resin has excellent toughness, when the EP content is 15%, the ESPF bending strength and impact strength respectively reach the maximum values of 55.13 MPa and 3.58 kJ/m², and the bending strength and impact strength, compared with the unmodified silicone phenolic resin, are respectively increased by 16.63% and 20.54%, the resin still maintains a high carbon residue rate of 57.3% at 1 000℃, the overall performance of the resin is improved compared to the unmodified resin.

Keywords: epoxy resin; siloxane; phenolic resin; toughness; thermal stability

酚醛树脂(PF)作为用量最大的热固性树脂之一,其原料价格低廉,合成工艺简便,且具有优良的力学性能、尺寸稳定性、阻燃性及电绝缘性等特点,在化工、建筑、机械、航空航天等多个领域获得了广泛应用^[1-4]。然而,传统 PF 由于分子结构中的酚羟基和亚甲基易氧化,使其耐热性受到影响,限制了其

在某些领域特别是高温领域中的应用^[5-8]。

为提高 PF 的热稳定性,将硅原子引入到 PF 大分子结构中部分封锁酚羟基,同时形成较 C—O 键(326 kJ/mol)具有更高键能的 Si—O 键(460 kJ/mol),是改善 PF 耐热性的有效途径^[9-10]。然而,传统硅酚醛树脂(SPF)制备过程复杂,存在有机硅单

基金项目: 河南省产学研合作项目(162107000041)

通讯作者: 彭进,教授,主要研究方向为耐高温树脂粘结剂改性 E-mail: jin_peng@haut.edu.cn

收稿日期: 2019-09-06

引用格式: 袁天顺, 邹文俊, 彭进, 等. 环氧改性硅酚醛树脂的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(11): 19-24.

Yuan Tianshun, Zou Wenjun, Peng Jin, et al. Preparation and properties of silicon phenolic resin modified by epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11): 19-24.

体的水解自聚、酚醛自聚、单体与酚醛共聚等反应,反应聚合程度难以控制^[11-14]。笔者在前期研究中,已通过酯交换法合成制备出了新型 SPF,解决了上述 SPF 制备过程中反应过程难以控制的问题;然而,制备出的新型 SPF 韧性不佳,产品应用受到一定限制,需进一步提高其韧性。

笔者从分子结构设计出发,以具有较高韧性的 E-20 环氧树脂 (EP) 为改性剂,将其与苯酚在酸性条件下,通过酚羟基与环氧基的开环聚合,将 EP 以化学共聚的方式进行接枝,制备出分子结构中含有环氧基团长分子链的 EP 改性 SPF (ESPF),以期提高 SPF 的韧性及粘结强度,并对 ESPF 的结构和热稳定性等进行了表征和分析,研究了其作用机理。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯酚:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

甲基三甲氧基硅烷 (MTMS):分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;

EP:E-20,工业级,南通星辰合成材料有限公司;

多聚甲醛:分析纯,天津市光复精细化工研究所;

六亚甲基四胺:分析纯,西陇科学股份有限公司;

Bronsted 酸:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

柳木粉:工业级,市售;

碳酸钙:分析纯,西陇科学股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:IR Prestige-21 型,日本岛津仪器公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:DSC200F3 型,德国 Netzsch 公司;

电子式万能试验机:WDW-50 型,济南永科试验仪器有限公司;

悬臂梁冲击试验机:TY-4021A 型,江苏天源试验设备有限公司;

热重 (TG) 分析仪:STA409C 型,德国 Netzsch 公司;

旋片式真空泵:2XZ-4 型,浙江黄岩天龙真空泵厂;

真空干燥箱:DZF 型,北京科伟永兴仪器有限

公司。

1.3 ESPF 的制备

在装有冷凝器、温度计和机械搅拌器的三口烧瓶中加入苯酚、EP 和 MTMS,搅拌至 EP 完全溶解,混合液形成均匀溶液后,加入一定量的催化剂 (Bronsted 酸),同时在 N₂ 气氛保护下,搅拌升温至 160℃,在回流的状态下反应保持 5 h,之后冷却降温至 90℃,加入一定量的多聚甲醛至完全溶解后,缓慢升温至 110℃反应至凝胶,停止反应,调节 pH 值至中性,将样品快速置于 120℃真空干燥箱内真空脱水干燥 3 h,得到浅黄色透明的热塑性 ESPF;将干燥后的 ESPF 加入质量分数 10% 的六亚甲基四胺破碎成粉,合成了 5 组 EP 含量不同的 ESPF,具体配方见表 1。

表 1 不同 EP 含量的 ESPF 配方

样品编号	苯酚	EP	MTMS	Bronsted 酸	多聚甲醛
SPF	94.11	0	37.64	0.94	24.02
ESPF-5%	94.11	4.74	37.64	0.94	24.02
ESPF-10%	94.11	9.41	37.64	0.94	24.02
ESPF-15%	94.11	14.12	37.64	0.94	24.02
ESPF-20%	94.11	18.82	37.64	0.94	24.02

注:ESPF-5%, ESPF-10%, ESPF-15%, ESPF-20% 分别表示样品中加入的 EP 质量为苯酚质量的 5%, 10%, 15%, 20%。

ESPF 合成反应机理如图 1、图 2 所示,合成的 ESPF 分子结构示意图如图 3 所示。

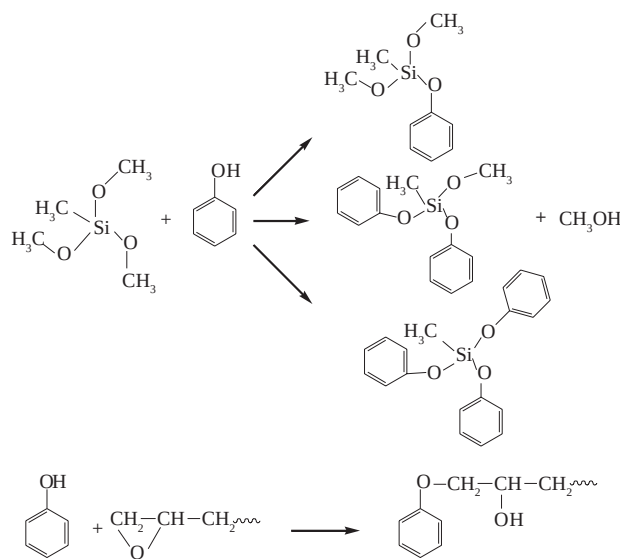


图 1 MTMS 和苯酚及 EP 和苯酚反应封锁酚羟基

1.4 ESPF 模塑粉的制备与固化

选用柳木粉和碳酸钙的混合物作为被粘结物,ESPF 粉、柳木粉、碳酸钙按照质量比 5:3:2 进行共混,投料,模具于 180℃平板硫化机下预热 5 min,保压 20 min,自然冷却至室温,初步固化,脱模;制

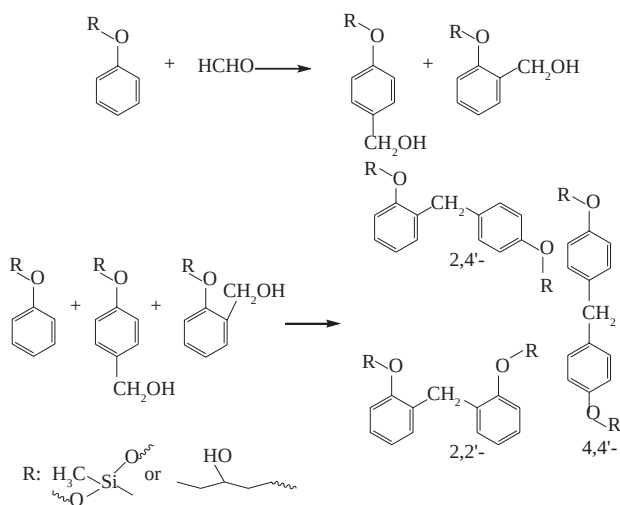


图2 含硅原子或环氧基的中间体与甲醛反应生成低聚体

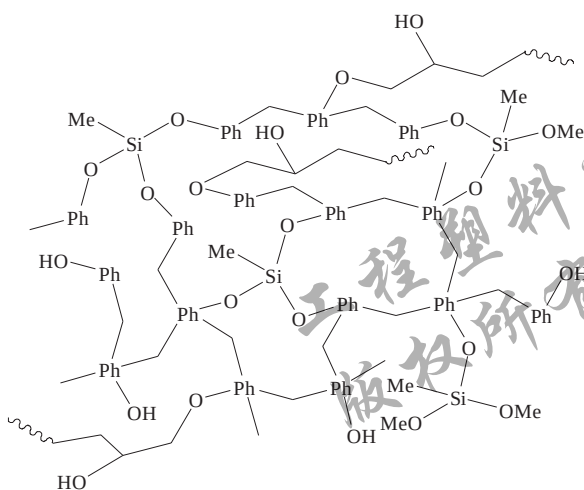


图3 合成的 ESPF 分子结构示意图

得尺寸规格为 8 mm × 8 mm × 100 mm 的样条,依次在 80, 100, 120, 140, 160℃ 分别固化 2 h, 180℃ 固化 4 h 的固化条件下进行二次固化,制备成样条,待测力学性能。

1.5 性能测试

FTIR 测试: 采用 FTIR 仪进行测试,扫描范围 400 ~ 4000 cm⁻¹,扫描 32 次, KBr 压片法制样。

流动度测试: 参照 GB/T 24412-2009 测试,将 ESPF 粉压制成厚度为 (4.8 ± 0.2) mm,直径为 (12.5 ± 0.3) mm 的圆片,测量其在 (125 ± 1)℃ 和 60° 倾斜角度下经过 20 min 后的流动距离。

固化温度测试: 用 DSC 仪测试 ESPF 的固化温度,气体流速为 20.00 mL/min,升温速率为 10℃/min,温度范围为 30 ~ 220℃,氮气气氛保护。

弯曲强度测试: 参照 GB/T 9341-2008 测试,采用三点弯曲法,设置跨距为 ESPF 样条总长度的

60%,试验速率为 1 mm/min。

冲击强度测试: 参照 GB/T 1843-2008 测试,设置冲击速率为 3.5 m/s,摆锤势能为 5.5 J,无缺口 ESPF 样条。

热稳定性测试: 气体流速为 20.00 mL/min,升温速率为 10℃/min,温度范围为 30 ~ 1000℃,氮气气氛保护。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

分别对改性前树脂 (SPF) 和改性后树脂 (ESPF) 进行 FTIR 测试,结果如图 4 所示。

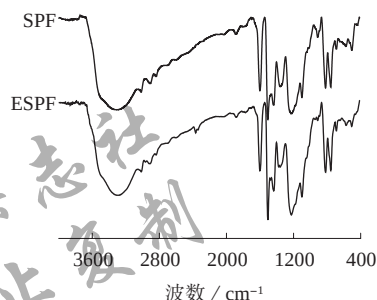


图4 SPF 和 ESPF 的 FTIR 谱图

从图4可以看出, SPF 和 ESPF 分别在 3299 cm⁻¹ 和 3287 cm⁻¹ 处出现了一OH 的伸缩振动峰; SPF 在 3017 cm⁻¹ 和 2909 cm⁻¹ 处出现 C—H 键的伸缩振动峰, ESPF 在 3015 cm⁻¹ 和 2914 cm⁻¹ 处出现 C—H 键的伸缩振动峰; SPF 和 ESPF 均在 1601 cm⁻¹ 和 1506 cm⁻¹ 处出现了苯环骨架的伸缩振动吸收峰; SPF 和 ESPF 分别在 1226 cm⁻¹ 和 1227 cm⁻¹ 处出现了苯环与酚羟基之间 C—O 键的伸缩振动峰且分别在 819 cm⁻¹ 和 818 cm⁻¹ 处出现 Si—CH₃ 的弯曲振动峰与苯环对位取代特征峰两峰重叠导致吸收峰强度增大; SPF 在 2840 cm⁻¹ 和 1101 cm⁻¹ 处出现 Si—O—CH₃ 的伸缩振动吸收峰, ESPF 在 2839 cm⁻¹ 和 1101 cm⁻¹ 处出现了 Si—O—CH₃ 的伸缩振动吸收峰; SPF 和 ESPF 均在 912 cm⁻¹ 处出现 Si—O—Ph 的伸缩振动吸收峰; ESPF 在 941 cm⁻¹ 处出现了环氧基 C—O—C 的环骨架振动吸收峰。FTIR 谱图分析表明, EP 以化学共聚的方式成功接枝到 SPF 分子结构中,合成制备出了分子结构中含有柔性长链的 ESPF。

2.2 流动度分析

工业生产中,树脂流动度高低直接决定其可加工性。树脂流动度低,可加工性较差,制品易出现孔洞和缺陷;树脂流动度高,其加工过程易产生溢料

现象。过高或者过低的流动度对 PF 加工均不利, PF 的流动度一般介于 30~60 mm 为宜^[15]。对不同 EP 含量的 ESPF 流动度进行测试,结果如图 5 所示。

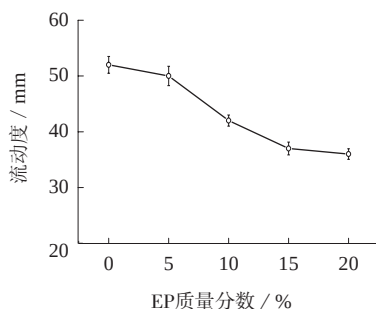
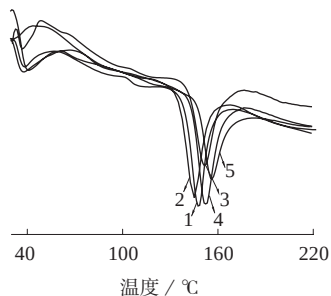


图5 不同 EP 含量的 ESPF 的流动度

由图 5 可以看出,随着 EP 含量的增加,树脂的流动度呈现逐渐减小趋势,当 EP 质量分数为 20% 时,ESPF 流动度降至最低,为 36 mm。这是由于分子结构中引入了环氧基,反应基团数增多,平均官能度增加,交联密度增大,导致树脂流动度降低;另一方面,树脂结构中引入环氧基,间接地增大了其分子量,分子量增加,分子链运动困难,导致树脂流动度降低。总体而言,在本研究范围内,ESPF 均具有良好的可加工性。

2.3 固化温度分析

为表征 ESPF 的固化温度,通过 DSC 对合成制备的 ESPF 进行测试,结果如图 6 所示。



1—SPF; 2—ESPF-5%; 3—ESPF-10%;
4—ESPF-15%; 5—ESPF-20%

图6 不同 EP 含量的 ESPF 固化温度曲线

从图 6 可以看出,不同 EP 含量的 ESPF 峰值的固化温度介于 140~160℃之间,且当 EP 添加量为 5% 时,出现最低峰值固化温度,为 145℃,较 SPF 峰值固化温度 147℃降低了 2℃;而 EP 质量分数高于 5% 时,随着其添加量的增加,ESPF 峰值固化温度向高温区移动,当 EP 添加量为 20% 时,出现最高峰值固化温度,为 156℃。这归因于环氧基团以化学接枝的方式引入到分子结构中,增加了 ESPF 分

子链支化程度,树脂交联固化趋势增强,固化温度降低;随着 EP 含量的增加,即添加 EP 质量分数大于 5% 时,ESPF 分子结构中由于存在大量含环氧基团的柔性长分子链而其分子量增加,分子相对运动位阻增大,运动困难,导致其固化温度提高。

2.4 力学性能分析

对不同 EP 含量的 ESPF 的弯曲强度和冲击强度进行测试,结果如图 7 所示。

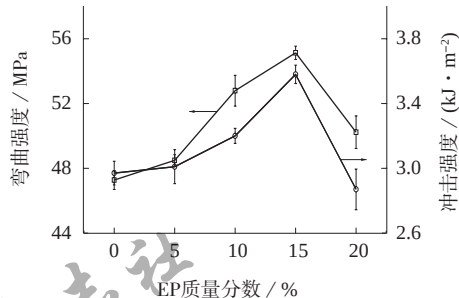


图7 不同 EP 含量的 ESPF 的力学性能

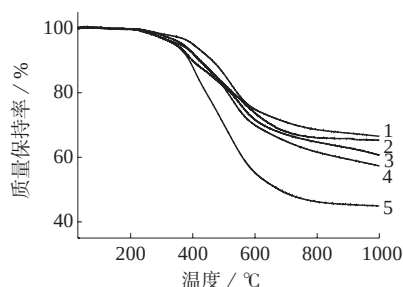
由图 7 可以看出,随着 EP 含量的增加,ESPF 的弯曲强度和冲击强度均呈现先增大后减小的趋势,且 EP 质量分数为 15% 时,ESPF 的弯曲强度和冲击强度均达到最大值,分别为 55.13 MPa 和 3.58 kJ/m²,较 SPF 的弯曲强度和冲击强度 47.27 MPa 和 2.97 kJ/m² 分别提高了 16.63% 和 20.54%。

ESPF 分子结构中,适度引入具有反应活性的环氧基,增大了交联点数目,树脂固化后交联密度增加;此外,分子结构中柔性分子链段相对数目增加,分子结构中柔性区域百分比提高,二者协同作用促使 ESPF 的弯曲及冲击强度随着 EP 含量的增加而增大,韧性提高。过度引入 EP,即 EP 质量分数高于 15% 时,ESPF 结构发生分相,树脂的力学性能显著下降。

2.5 热性能分析

对树脂而言,提高其韧性往往使其耐热性有所降低。为表征制备出的 ESPF 热稳定性,对其进行耐热性测试,结果如图 8 所示,相应数据列于表 2。

从图 8 可以看出,树脂第一次热失重发生在 300~400℃,该阶段主要释放出树脂中的游离酚和醛等;温度高于 400℃时,树脂出现第二次热失重,该阶段失重显著,树脂大量释放出水、碳化物、甲烷和酚类等;当温度高于 550℃时,树脂再次出现热失重,主要发生了树脂的热分解和碳化,并再一次释放出水、二氧化碳、酚及苯类等^[16]。



1—SPF; 2—ESPF-5%; 3—ESPF-10%;
4—ESPF-15%; 5—ESPF-20%

图8 不同EP含量的ESPF的TG曲线

表2 不同EP含量的ESPF的TG数据

项目	EP 质量分数 / %				
	0	5	10	15	20
失重 10% 的温度 / °C	462	424	423	399	389
失重 30% 的温度 / °C	730	654	626	598	501
1000°C 时的残炭率 / %	66.5	65.3	60.7	57.3	44.9

同等测试条件下,ESPF的耐热性低于SPF,EP的引入降低了树脂的热稳定性,且随着EP添加量增多,树脂的耐热性降低趋势更加显著。其中,SPF失重10%时的热失重温度为462℃,失重30%时的热失重温度为730℃,1000℃时残炭率为66.5%;EP质量分数为5%时,ESPF失重10%时的热失重温度为424℃,失重30%时的热失重温度为654℃,1000℃时的残炭率为65.3%,树脂的耐热性降低不明显;而当EP质量分数为20%时,ESPF的耐热性显著降低,失重10%时的热失重温度为389℃,失重30%时的热失重温度为501℃,1000℃时的残炭率为44.9%。一方面,EP的引入间接地降低了ESPF结构中苯环等耐热性基团和键能较高的Si—O键结构的密度;另一方面,ESPF结构中引入EP直接增大了不耐热区域所占百分比。综合影响结果使树脂的热稳定性有所降低,但为增加树脂的韧性,可适当降低其耐热性,使其综合性能提高。

3 结论

(1) FTIR分析表明,EP以化学共聚的方式成功接枝到ESPF分子结构中;ESPF的流动度均介于30~60 mm之间,表现为良好的可加工性。工业生产中最高固化温度应高于160℃,以保证其完全固化。

(2) 随着EP含量的增加,ESPF的弯曲强度和冲击强度均呈现先增大后减小趋势,且EP质量分数为15%时,ESPF的弯曲强度和冲击强度均达到最大值,分别为55.13 MPa和3.58 kJ/m²,较改性前的弯曲强度及冲击强度分别提高了16.63%和

20.54%,达到了提高其韧性的目的。

(3) TG分析表明,ESPF的弯曲强度及冲击强度为最大值时,ESPF在1000℃时的残炭率仍保持57.3%,是一种热稳定性和韧性均优异的高性能树脂。

参考文献

- [1] 胡茂明,李孝揆,朴钟旻.新型Novolac酚醛树脂合成及应用[J].工程塑料应用,2018,46(7):41-45.
Hu Maoming, Li Xiaokui, Piao Zhongmin. Synthesis and Application of New Novolac Phenolic Resin[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(7):41-45.
- [2] 聂锡铭,高志鹏,易富庆.丁腈橡胶改性酚醛树脂/玻纤布复合预浸料的研制[J].工程塑料应用,2019,47(3):42-45.
Nie Ximing, Gao Zhipeng, Yi Fuqing. Development of phenolic resin / fiberglass cloth composite prepreg modified by nitrile-butadiene rubber[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):42-45.
- [3] 潘国元,刘和平,杜中杰,等.多官能度酚醛环氧树脂的合成表征及性能[J].高分子材料科学与工程,2008,24(10):41-44.
Pan Guoyuan, Liu Heping, Du Zhongjie, et al. Synthesis, characterization and properties of multifunctional novolac epoxy resins[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(10): 41-44.
- [4] 李芝华,段芳芳,华斯嘉,等.邻苯二甲腈基联苯酚醛树脂中空微球的制备与性能研究[J].高分子学报,2017(4):596-604.
Li Zhihua, Duan Fangfang, Hua Sijia, et al. Preparation and properties of phthalonitrile biphenyl novolac resin hollow microspheres[J]. Acta Polymerica Sinica, 2017(4):596-604.
- [5] 左小华,屈媛,谭清平,等.用作耐火材料结合剂改性酚醛树脂的研究[J].化学工程与装备,2010(4):40-42,16.
Zuo Xiaohua, Qu Yuan, Tan Qingping, et al. Study on phenolic resin modified as refractory binder[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2010(4):40-42, 16.
- [6] 王作堯,张琳琪,彭进,等.酚醛树脂/铝酸盐无机高分子复合材料的制备及性能研究[J].塑料工业,2018(2):88-91.
Wang Zuoyao, Zhang Linqi, Peng Jin, et al. Preparation and properties of PF / HAC composites[J]. China Plastics Industry, 2018(2):88-91.
- [7] 杜郢,周太炎,王哲,等.环氧改性酚醛树脂的合成与研究[J].石油化工,2012,41(5):583-587.
Du Ying, Zhou Taiyan, Wang Zhe, et al. Synthesis of phenol-formaldehyde resin modified with epoxy resin[J]. Petrochemical Technology, 2012, 41(5):583-587.
- [8] 徐丽,司徒粤,胡剑峰,等.双重改性酚醛树脂的合成及性能研究[J].粘接,2008,29(10):5-8.
Xu Li, Si Tuyue, Hu Jianfeng, et al. Synthesis and properties of doubly modified phenolic resin[J]. Adhesion in China, 2008, 29(10):5-8.

- [9] 刘成林,周传健,赵新新,等.有机硅改性酚醛树脂的研究进展[J]. 有机硅材料,2014,28(5):395-402.
Liu Chenglin, Zhou Chuanjian, Zhao Xinxin, et al. Research progress on silicone-modified phenolic resin[J]. Silicone Material, 2014, 28(5):395-402.
- [10] 郭亚军,胡立红,周永红.有机硅改性酚醛树脂的研究进展[J]. 化工新型材料,2018,46(10):5-9.
Guo Yajun, Hu Lihong, Zhou Yonghong. Research progress on phenolic resin modified with silicon[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(10):5-9.
- [11] 张文涛,李昊,罗振华,等.硅氧烷改性线性酚醛的合成与性能研究[J]. 高分子通报,2014(10):77-85.
Zhang Wentao, Li Hao, Luo Zhenhua, et al. Preparation and properties of novolac resin modified by siloxane[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2014(10):77-85.
- [12] 郭安儒,李杰,刘畅,等.有机硅改性硼酚醛树脂的研制[J]. 高等学校化学学报,2016,37(12):2 284-2 290.
Guo Anru, Li Jie, Liu Chang, et al. Research on silicone-modified boric phenolic resin[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2016, 37(12):2 284-2 290.
- [13] 易德莲,欧阳兆辉,伍林,等.硼硅双改性酚醛树脂的合成与性能[J]. 中国胶粘剂,2008,17(1):12-15.
Yi Delian, Ouyang Zhaohui, Wu Lin, et al. Synthesis and properties of boron-and-silicon-containing phenolic resin[J]. China Adhesives, 2008, 17(1):12-15.
- [14] 姚海松,刘伟区,侯孟华,等.改性有机硅/邻甲酚醛环氧树脂复合体系研究[J]. 材料工程,2005(12):8-12,16
Yao Haisong, Liu Wei-qu, Hou Menghua, et al. Properties of modified polysiloxane / O-cresol formaldehyde epoxy resin composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2005(12):8-12, 16.
- [15] 王作堯,彭进,张琳琪,等.聚酰胺改性硼酚醛树脂的制备与性能[J]. 工程塑料应用,2018,46(9):24-28.
Wang Zuoyao, Peng Jin, Zhang Linqi, et al. Preparation and properties of BPF modified by PA[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(9):24-28.
- [16] 师建军,孔磊,左小彪,等.酚醛/SiO₂双体系凝胶网络结构杂化气凝胶的制备与性能[J]. 高分子学报,2018(10):1 307-1 314.
Shi Jianjun, Kong Lei, Zuo Xiaobiao, et al. Preparation of PR / SiO₂ hybrid phenolic aerogel with bi-component gel networks[J]. Acta Polymerica Sinica, 2018(10):1 307-1 314.
-
- (上接第18页)
- Guo Yuanyuan, Li Jing, Hu Zuming, et al. Preparation and properties of PMIA / montmorillonite nanocomposite films[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2018, 41(2):16-21.
- [10] 王彦. 石墨烯的制备及其在聚合物复合材料中的应用[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
Wang Yan. Synthesis of graphene and its application in polymer composites[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2012.
- [11] Huang Xiaolu, Hu Nantao, Gao Rungang, et al. Reduced graphene oxide-polyaniline hybrid: Preparation, characterization and its applications for ammonia gas sensing[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(42):22 488-22 495.
- [12] Kang Shuai, Qiao Shiya, Hu Zuming, et al. Interfacial polymerized reduced graphene oxide covalently grafted polyaniline nanocomposites for high-performance electromagnetic wave absorber[J]. Journal of materials science, 2019, 54(8):6 410-6 424.
- [13] Zhang Jiali, Gao Jian, Song Qi, et al. N-substituted carboxyl polyaniline covalent grafting reduced graphene oxide nanocomposites and its application in supercapacitor[J]. Electrochimica Acta, 2016, 199:70-79.
- [14] Kumar N A, Choi H J, Shin Y R, et al. Polyaniline-grafted reduced graphene oxide for efficient electrochemical supercapacitors[J]. ACS Nano, 2012, 6(2):1 715-1 723.
- [15] 欧忠星,郑玉婴,肖东升,等.功能化改性还原氧化石墨烯-碳纳米管/热塑性聚氨酯复合材料膜的制备及性能[J]. 复合材料学报,2016,33(3):486-494.
Ou Zhongxing, Zheng Yuying, Xiao Dongsheng, et al. Preparation and properties of functional modification reduced graphene oxide-carbon nanotubes/thermoplastic polyurethane composite films[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2016, 33(3):486-494.
- [16] 胡楠,赵丽娟,范靖,等.水性丙烯酸树脂/氧化石墨烯抗静电涂层的制备及性能研究[J]. 塑料工业,2015,43(8):91-94.
Hu Nan, Zhao Lijuan, Fan Jing, et al. Preparation and properties characterization of waterborne acrylic resin/graphene oxide antistatic coating[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(8):91-94.
- [17] 张学锋,高斌,任业伟,等.石墨烯改性抗静电塑料的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2018,46(4):37-42.
Zhang Xuefeng, Gao Bin, Ren Yewei, et al. Preparation and properties of graphene modified antistatic plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4):37-42.
- [18] 李娜,薛培华,栾晓波,等.石墨烯/PVC抗静电复合材料性能的研究[J]. 聚氯乙烯,2017,45(5):30-32.
Li Na, Xue Peihua, Luan Xiaobo, et al. Study on properties of graphene/PVC antistatic composites[J]. Polyvinyl Chloride, 2017, 45(5):30-32.
- [19] 夏雪梅,龚维,何颖,等.聚烯烃抗静电/导电复合材料的研究进展[J]. 工程塑料应用,2015,43(7):127-131.
Xia Xuemei, Gong Wei, He Ying, et al. Research progress of antistatic/conductive polyolefine composite[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(7):127-131.
- [20] 高微,尹吉勇,赵志凤,等. PET/石墨烯复合材料的制备及热稳定性与抗静电性能[J]. 黑龙江科技大学学报,2019,29(3):365-369.
Gao Wei, Yin Jiyong, Zhao Zhifeng, et al. Preparation of PET / graphene composites and thermal stability, antistatic properties[J]. Journal of Heilongjiang University of Science and Technology, 2019, 29(3):365-369.