

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.002

聚醚乙酰乙酸酯对可发性酚醛树脂的改性

葛铁军^{1,2,3}, 唐恺鸿^{1,2}, 唐晓君^{1,2}

(1. 沈阳化工大学塑料工程研究中心, 沈阳 110142; 2. 辽宁省高分子工程技术研究中心, 沈阳 110142;

3. 沈阳化大康平塑编研究院, 沈阳 110142)

摘要: 以乙酰乙酸乙酯和聚醚二元醇为原料, 浓硫酸为催化剂, 制备了结构稳定且酮式与烯醇式结构共存的聚醚乙酰乙酸酯, 通过红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱对其结构进行了表征。结果表明, 两种结构共存的聚醚乙酰乙酸酯已经成功合成。以聚醚乙酰乙酸酯与苯酚、多聚甲醛为原料, 制备了一种新型聚醚酚醛树脂, 通过红外光谱、核磁共振氢谱、固含量和游离甲醛含量对其进行测试和表征。结果表明, 聚醚乙酰乙酸酯成功引入酚醛树脂的分子结构中, 所合成的聚醚酚醛树脂固含量提高至 91.2%, 游离甲醛含量降低至 0.012%。将合成的新型酚醛树脂与基础热固性酚醛树脂按照一定比例混合发泡, 所制得的酚醛泡沫氧指数最高可达 38.8%, 冲击强度和压缩强度均有提高。

关键词: 聚醚乙酰乙酸酯; 可发性酚醛树脂; 改性; 聚醚酚醛树脂

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)12-0007-06

Modification of Foaming Phenolic Resin by Polyether Acetoacetate

Ge Tiejun^{1,2,3}, Tang Kaihong^{1,2}, Tang Xiaojun^{1,2}

(1. Plastic Engineering Research Center of Shenyang University of Chemical Engineering, Shenyang 110142, China;

2. Liaoning High Polymer Engineering Technology Research Center, Shenyang 110142, China;

3. Shenyang University of Chemical Technology and Kangping Plastic Weaving Institute, Shenyang 110142, China)

Abstract: Using polyether glycol and ethyl acetoacetate as raw materials, polyether acetoacetate with stable structure and co-existence of keto-enol tautomerism was prepared. Fourier transform infrared spectroscopy, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra of nuclear magnetic resonance spectra were used to characterize the polyether acetoacetate. The results showed that the polyether acetoacetate with two structures co-existing was successfully synthesized. A novel polyether phenolic resin was prepared by using polyether acetoacetate, phenol and paraformaldehyde as raw materials. Fourier transform infrared spectroscopy, ¹H-NMR spectra of nuclear magnetic resonance spectra, solid content, free formaldehyde content were used to characterize and test the polyether phenolic resin. The results showed that the polyether acetoacetate was successfully introduced into the molecular structure of phenolic resin, the solid content of the synthesized polyether phenolic resin was increased to 91.2%, and the free formaldehyde content was reduced to 0.012%. The synthetic phenolic resin and the base thermosetting phenolic resin were mixed and foamed in a certain ratio, and the obtained phenolic foam had an oxygen index up to 38.8%, and the impact strength and the compressive strength were improved.

Keywords: polyether acetoacetate; foaming phenolic resin; modify; polyether phenolic resin

酚醛泡沫塑料具有临界氧指数高、阻燃效果极佳、在使用温度范围内泡沫形变小、尺寸变化率小等优点^[1-5]。但因脆性大、强度较差的缺点一定程度上限制了它的应用^[6]。笔者所在课题组曾分别选用尿

素、丙二醇乙醚乙酸酯、成核剂、三聚氰胺、十五烷基酚等作为改性剂对酚醛树脂进行共混或共聚改性, 从条件、方法和原料上对酚醛泡沫的微观结构、强度、韧性、耐热性能、酸碱性能进行探索^[7-11]。总结

基金项目: 辽宁省科技厅重点研发计划项目 (2017304004)

通讯作者: 葛铁军, 教授, 主要研究方向为高分子材料加工与改性 E-mail: getiejun@163.com

收稿日期: 2018-09-11

引用格式: 葛铁军, 唐恺鸿, 唐晓君. 聚醚乙酰乙酸酯对可发性酚醛树脂的改性 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(12):7-12.

Ge Tiejun, Tang Kaihong, Tang Xiaojun. Modification of foaming phenolic resin by polyether acetoacetate[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):7-12.

近几年的经验,对酚醛树脂进行分子结构改性对其发泡固化后的酚醛泡沫性能提升更为显著,而且可以根据酚醛树脂特有的分子基团有针对性地改善其性能。

近年来聚醚骨架在材料中的应用越来越广泛,因醚键内聚能低,并易旋转,故由它制备的材料力学性能优良,且其黏度低,溶解性能好。一些研究者采用聚醚对材料进行改性,如成煦等^[12]采用端羟基、端羧基和端环氧基聚丙二醇对环氧树脂进行增韧改性;葛志伟等^[13]以 *N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂,采用溶液共混和机械搅拌相结合的方法将乙醇木质素添加到环氧树脂中,再以聚醚胺固化制备得到环氧复合材料;毛祖秋等^[14]以聚己二酸新戊二醇酯二醇和聚氧化丙烯醚二醇为混合软段,异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二胺、相对分子质量调节剂二正丁胺为硬段,合成了溶剂型聚氨酯树脂;李静等^[15]用秸秆焦油、多聚甲醛、二乙醇胺、环氧丙烷为原料,制备焦油基 Mannich 聚醚多元醇(TMP),并用 TMP、二异氰酸酯系化合物等制备了焦油基聚氨酯泡沫;朱博雅等^[16]以端羟基聚醚和双乙烯酮为原料合成了新型端乙酰乙酸酯基聚醚,合成的新型端乙酰乙酸酯基聚醚与胺端基化合物反应生成具有优良力学性能的聚醚亚胺材料。

虽然我国一些研究者已报道了基于聚醚骨架的密封胶、聚氨酯和环氧树脂等材料,但目前并未将聚醚骨架接入到酚醛树脂的分子结构中,多用于共混发泡中作为增韧剂。笔者将聚醚二元醇与乙酰乙酸酯反应,制备了聚醚乙酰乙酸酯,并以之为原料制备了结构中主要含有聚醚大分子骨架的新型酚醛树脂,以期用于制备具有优良性能的酚醛泡沫。

1 实验部分

1.1 主要原材料

乙酰乙酸酯、苯酚、多聚甲醛、正戊烷:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

聚醚二元醇: N210(1000D),广州市德松化工有限公司;

氢氧化钠:分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;

盐酸:优级纯,上海沃凯生物技术有限公司;

吐温-80:化学纯,天津市瑞金特化学品有限公司;

浓硫酸:浓度 98%,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

分析天平:GT-225SM-DR 型,台湾高铁科技股份有限公司;

精密定时电动搅拌器:JJ-1 型,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;

恒温水浴锅:HH-2 型,金坛市杰瑞尔电器有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司;

电子万能试验机:RGL-30 型,深圳市瑞格尔仪器有限公司;

红外光谱仪:NEXUS-470 型,美国热电公司;

核磁共振光谱仪:AVANCE-III 型,500 MHz,瑞士 Bruker 公司;

笔型酸度计:PHB-1 型,上海盛磁仪器有限公司;

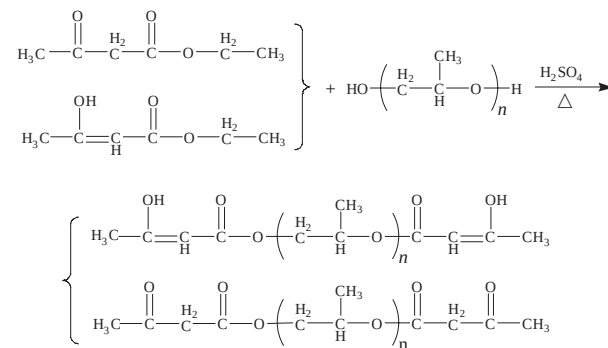
真空干燥箱:DJF 型,北京市永光明医疗仪器厂;

氧指数测定仪:GT-L01 型,台湾高铁科技股份有限公司。

1.3 试样制备

(1) 聚醚乙酰乙酸酯的合成。

乙酰乙酸酯与聚醚二元醇质量比为 2 : 1,浓硫酸催化剂为全部反应物质量的 0.3%。按照配方将乙酰乙酸酯和聚醚二元醇装入含有玻璃分水器和温度计的三口烧瓶中,分水器上方接回流冷凝管,三口烧瓶内放入磁力搅拌转子,置于 120℃ 磁力搅拌油浴锅中,待温度稳定后加入浓硫酸催化剂。保持温度反应 3 h 左右,冷却后倒出过滤,所得液体为实验所需聚醚乙酰乙酸酯。反应过程如下:



(2) 聚醚酚醛树脂的制备。

苯酚与多聚甲醛物质的量比为 1.4 : 1,聚醚乙酰乙酸酯加入量为苯酚质量的 10%~20%,催化剂用量为苯酚质量的 1%。按照配方将聚醚乙酰乙

酸酯和苯酚装入含有回流冷凝管、温度计与搅拌桨的三口烧瓶中,加入浓硫酸催化剂,将三口烧瓶密封后放入 80℃ 恒温水浴锅中保持温度反应 30 min。待三口烧瓶内液体冷却至 65℃ 后,按照配比分批次加入多聚甲醛反应 1~2 h 后升温至 90℃ 反应 2~2.5 h。待树脂冷却至室温后倒出,密封放置 24 h 即得所制的聚醚酚醛树脂。

(3) 改性酚醛泡沫的制备。

按照配方依次称取聚醚酚醛树脂、普通热固性酚醛树脂,其中聚醚酚醛树脂质量占全部树脂加入量的 40%~60%,加入树脂质量 4%~6% 的表面活性剂吐温-80,10%~15% 的发泡剂将其置于高速搅拌机中搅拌均匀,然后加入 15%~20% 的硫酸水溶液,混合均匀后迅速浇铸到模具中,置于 75℃ 烘箱中固化,10~20 min 后取出,即得酚醛泡沫制品。将制得酚醛泡沫根据性能测试要求制得所需样品进行性能测试。

1.4 性能表征

红外光谱测试:扫描范围 400~4000 cm^{-1} ,扫描次数 10 次。

核磁共振分析:用四甲基硅烷(TMS)作内标,氢谱($^1\text{H-NMR}$)的工作频率为 500 MHz,碳谱($^{13}\text{C-NMR}$)的工作频率为 125.77 MHz,取 5~10 mg 改性酚醛树脂,使用氘代 DMSO 溶剂溶解。

树脂固含量:用真空干燥箱按 GB/T 14074-2006 测试。

游离甲醛含量:按 GB/T 14074-2006 测试。

压缩强度:按 GB/T 8813-2008 测试,测量每个试样的三维尺寸,将试样放置在压缩试验机的两块平行板之间的中心,以每分钟压缩试样初始厚度 10% 的速率压缩试样,直到试样厚度变为初始厚度的 85%,记录在压缩过程中的力值。

氧指数:按 GB/T 2406-2009 测试。

冲击强度:按 GB/T 1043-2008 测试,试样尺寸为 50 mm×100 mm×100 mm,每组实验测试 5 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 聚醚乙酰乙酸酯的结构表征

(1) 红外光谱分析。

图 1 是聚醚乙酰乙酸酯与聚醚二元醇的红外谱图。由图 1 可知,约在 3450.02 cm^{-1} 处的吸收峰是羟基伸缩振动峰,可以看出聚醚乙酰乙酸酯的羟基含量明显少于聚醚二元醇。在聚醚乙酰乙酸酯的红外

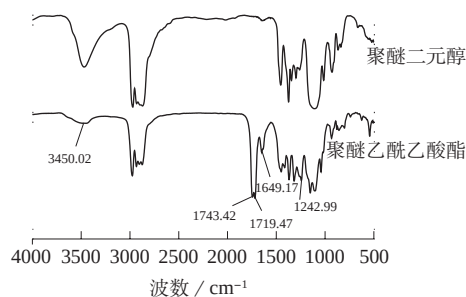


图 1 聚醚乙酰乙酸酯与聚醚二元醇的红外谱图

外谱图中 1743.42 cm^{-1} 处吸收峰为酮羰基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动峰,1719.47 cm^{-1} 处吸收峰为酯羰基($-\text{COOR}$)的伸缩振动峰,这两处吸收峰为乙酰乙酸酯基的两处特征峰。1649.17 cm^{-1} 处吸收峰为 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动峰,1242.99 cm^{-1} 处吸收峰为乙酰乙酸酯烯醇式结构中叔醇 $\text{C}-\text{O}$ 键的弯曲振动峰。由此可以推断聚醚二元醇的端羟基已经被乙酰乙酸酯基取代,并且因 $\text{C}=\text{C}$ 双键及叔醇 $\text{C}-\text{O}$ 的存在,证明聚醚乙酰乙酸酯的分子结构同时存在着酮式结构和烯醇式结构。

(2) 核磁共振光谱分析。

图 2 为聚醚乙酰乙酸酯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。其中位置 a 处 $\delta=0.9\sim 1.4$ 是聚醚骨架的甲基中氢的质子峰,位置 e 处 $\delta=4.0\sim 4.2$ 是聚醚骨架的叔氢质子峰,位置 c 处 $\delta=2.1\sim 2.2$ 是酮式结构乙酰乙酸酯中端甲基的氢的质子峰,位置 d 处 $\delta=3.2\sim 3.7$ 是酮式结构乙酰乙酸酯中亚甲基的氢的质子峰,位置 b 处 $\delta=1.8\sim 1.9$ 是乙酰乙酸酯烯醇式结构端甲基中氢的质子峰,位置 f 处 $\delta=4.8\sim 5.0$ 是乙酰乙酸酯烯醇式结构次甲基中氢的质子峰,位置 g 处 $\delta=12$ 是乙酰乙酸酯烯醇式结构羟基中氢的质子峰。位置 1 处

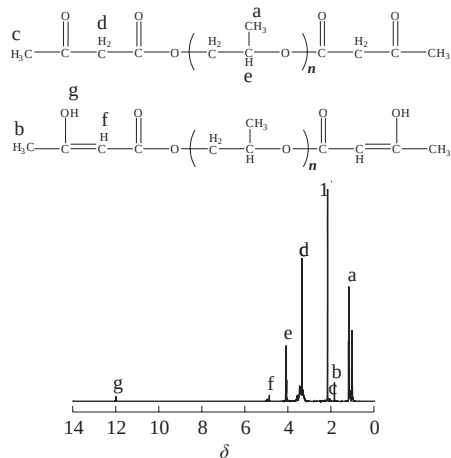


图 2 聚醚乙酰乙酸酯 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

$\delta=2.2 \sim 2.3$ 是 DMSO 的溶剂峰。从聚醚乙酰乙酸酯的谱图中可以看出其酮式结构和烯醇式结构是平衡共存的,其中酮式结构占主要部分。

图 3 为聚醚乙酰乙酸酯的 ^{13}C -NMR 谱图。其中位置 a 处 $\delta=16 \sim 19$ 和位置 e 处 $\delta=70 \sim 77$ 是聚醚骨架的甲基中碳的质子峰。位置 b 处 $\delta=20.4 \sim 20.8$ 是端乙酰乙酸酯基烯醇式结构的端甲基中碳的质子峰,位置 f 处 $\delta=89.6 \sim 89.9$ 是烯醇式结构的次甲基中碳的质子峰,位置 h 处 $\delta=172.8 \sim 173$ 是烯醇式结构的羰基中碳的质子峰,位置 i 处 $\delta=175.7 \sim 176$ 是烯醇式结构的烯醇中碳的质子峰。位置 c 处 $\delta=29 \sim 30$ 是端乙酰乙酸酯基酮式结构的端甲基中碳的质子峰,位置 d 处 $\delta=48.8 \sim 49.5$ 是酮式结构的亚甲基中碳的质子峰,位置 g 处 $\delta=167.6 \sim 168.2$ 和位置 j 处 $\delta=200.4 \sim 200.8$ 是酮式结构的羰基中碳的质子峰。位置 1 处 $\delta=40 \sim 40.6$ 是 DMSO 的溶剂峰。

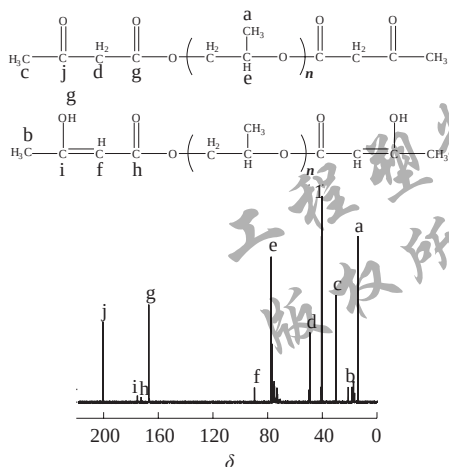


图 3 聚醚乙酰乙酸酯的 ^{13}C -NMR 谱图

2.2 聚醚酚醛树脂的结构表征与性能测试

(1) 红外光谱分析。

图 4 是聚醚酚醛树脂和基础酚醛树脂的红外谱图,其中聚醚乙酰乙酸酯用量为苯酚的 14%。图中在 $1595.75 \sim 1457.79 \text{ cm}^{-1}$ 之间有较强的苯环伸缩振动峰。苯环邻二取代弯曲振动在 756.10 cm^{-1} 处和苯环对二取代弯曲振动在 829.12 cm^{-1} 处均有吸收峰,酚的 C—O 基团在 1153.18 cm^{-1} 处有明显吸收峰,羟甲基的 C—O 基团在 1023.17 cm^{-1} 及 1108.32 cm^{-1} 两处均有伸缩振动峰。与基础酚醛树脂相比,在聚醚酚醛树脂红外谱图中 2937.54 cm^{-1} 及 2860.77 cm^{-1} 两处有聚醚亚甲基的伸缩振动峰,端乙酰乙酸酯基的羰基基(—COOR)在 1712.94 cm^{-1} 处有明显的伸缩振动峰,且端乙酰乙

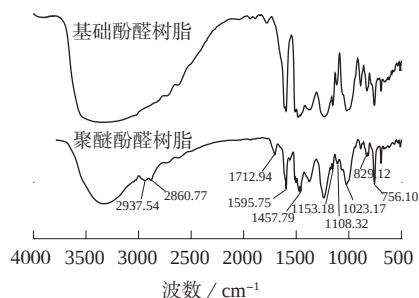


图 4 聚醚酚醛树脂和基础酚醛树脂的红外谱图

酸酯基的酮羰基(C=O)特征峰消失。

(2) ^1H -NMR 分析。

图 5 为聚醚酚醛树脂和基础酚醛树脂的 ^1H -NMR 谱图,其中聚醚乙酰乙酸酯用量为苯酚的 14%。由图 5 可见,位置 h 处 $\delta=6.5 \sim 7.4$ 是苯环中氢的质子峰,位置 f 处 $\delta=4.8 \sim 5.1$ 是酚中氢的质子峰,位置 e 处 $\delta=4.2 \sim 4.7$ 是羟甲基中甲基上氢的质子峰,位置 d 处 $\delta=3.6 \sim 3.8$ 是链接苯环— CH_2 —中氢的质子峰,位置 c 处 $\delta=1.9 \sim 2.1$ 是羟甲基—OH 中氢的质子峰。与基础酚醛树脂相比,聚醚酚醛树脂的谱图中位置 a 处 $\delta=1.0 \sim 1.2$ 为聚醚酚醛树脂的聚醚骨架中氢的质子峰,位置 b 处 $\delta=1.7 \sim 1.8$ 为烯醇式结构端乙酰乙酸酯基的端甲基中氢的质子峰,位置 g 处 $\delta=5.8 \sim 5.9$ 为烯醇式结构端乙酰乙酸酯基的次甲基中氢的质子峰。位置 1 处 $\delta=3.2 \sim 3.4$ 为 NMR 中参与的 H_2O 的质子化学位移,位置 2 处 $\delta=2.5$ 为氘代溶剂 DMSO 的化学位移。从 ^1H -NMR 谱图可以看出,聚醚酚醛树脂已经成功合成。

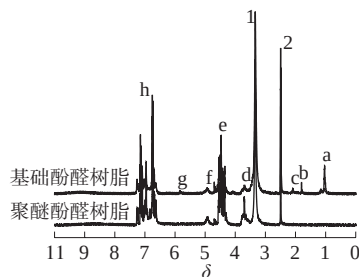


图 5 聚醚酚醛树脂和基础酚醛树脂的 ^1H -NMR 谱图

(3) 游离甲醛含量分析。

图 6 为不同聚醚乙酰乙酸酯含量时树脂游离甲醛的含量。由图 6 可看出,随着聚醚乙酰乙酸酯加入量的增加,聚醚酚醛树脂游离甲醛含量呈先减小后增加的趋势,当加入量为苯酚的 14% 时聚醚酚醛树脂的游离甲醛含量最低为 0.012%。因聚醚乙酰乙酸酯的引入,其酮式结构中两个羰基的互相影响

造成连接的亚甲基中 α 和 γ 位上的氢特别活泼,使得树脂中未反应的甲醛可与其酮式结构中两个羰基中间的亚甲基发生取代反应,故所合成的聚醚酚醛树脂中游离甲醛含量降低。但随着聚醚乙酰乙酸酯加入量的增多,接入聚醚乙酰乙酸酯的苯酚活性点减少,使得树脂中未能参与反应的游离甲醛含量逐渐增大。

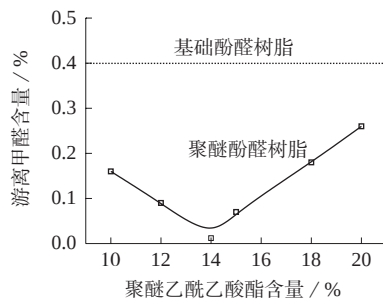


图6 不同聚醚乙酰乙酸酯含量时树脂游离甲醛的含量

(4) 固含量分析。

图7为不同聚醚乙酰乙酸酯含量时树脂的固含量。从图7可看出,随着聚醚乙酰乙酸酯加入量的增加,聚醚酚醛树脂固含量呈先增加后减小的趋势,当加入量为苯酚用量的14%时聚醚酚醛树脂固含量达到最高为91.2%。固含量的测试随着温度升高至120℃,会有水和甲醛游离出来,但因聚醚乙酰乙酸酯的引入,所合成的聚醚酚醛树脂中游离甲醛含量降低,且聚醚乙酰乙酸酯在120℃下结构依然稳定,不会分解,故聚醚酚醛树脂固含量逐渐增大。但随着聚醚乙酰乙酸酯加入量的增多,苯酚活性点减少,使得树脂游离甲醛含量增加,树脂聚合程度下降,固含量随之降低。

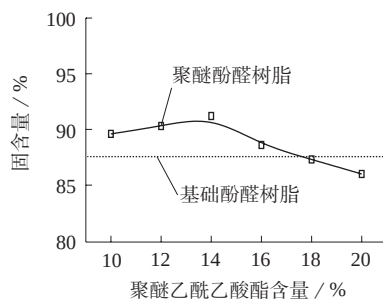


图7 不同聚醚乙酰乙酸酯含量时树脂的固含量

2.3 聚醚酚醛树脂加入量对酚醛泡沫性能的影响

表1示出不同聚醚酚醛树脂加入量时酚醛泡沫的性能。由表1可看出,随着聚醚酚醛树脂加入量的增加,泡沫的极限氧指数、压缩强度和冲击强度均呈现先增加后减小的趋势,极限氧指数在聚醚酚醛

树脂加入量为树脂总量的55%时达到最高38.8%,压缩强度在聚醚酚醛树脂加入量为树脂总量的55%时达到最高0.188 MPa,冲击强度在聚醚酚醛树脂加入量为树脂总量的50%时达到最高3.18 kJ/m²。

表1 不同聚醚酚醛树脂加入量时酚醛泡沫的性能

聚醚酚醛树脂加入量 / %	极限氧指数 / %	压缩强度 / MPa	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
0	28	0.080	2.05
40	36.1	0.113	2.51
45	37.5	0.136	2.85
50	38.2	0.161	3.18
55	38.8	0.188	3.03
60	38.0	0.170	2.80

酚醛泡沫树脂分子主链上含有大量的芳基,热解残炭率高,燃烧时炭化层迅速覆盖在燃烧着的聚合物表面,从而使火焰熄灭^[17]。聚醚乙酰乙酸酯的引入,使得树脂中游离甲醛含量大幅度降低,甲醛易燃,游离甲醛含量的减少使得改性酚醛泡沫的阻燃性能上升,故而氧指数提高,但聚醚酚醛树脂加入量过多使得苯环含量降低,氧指数随之有所下降。聚醚作为增韧剂的存在使得酚醛泡沫的压缩强度和冲击强度提高,但随聚醚酚醛树脂加入量的增加,混合后的树脂黏度有所下降,发泡固化后的泡沫开孔率增大,故而强度有所降低。

3 结论

(1) 通过红外光谱、核磁共振表征,证明已成功合成酮式与烯醇式结构共存的聚醚乙酰乙酸酯及聚醚乙酰乙酸酯改性的酚醛树脂。

(2) 当聚醚乙酰乙酸酯加入量为苯酚的14%时,所合成的聚醚酚醛树脂固含量最高可达到91.2%,游离甲醛含量降低至0.012%。

(3) 极限氧指数在聚醚酚醛树脂加入量为树脂总量的55%时达到最高38.8%,压缩强度在聚醚酚醛树脂加入量为树脂总量的55%时达到最高0.188 MPa,冲击强度在聚醚酚醛树脂加入量为树脂总量的50%时达到最高3.18 kJ/m²。

参考文献

- [1] 张立博,李东风,赵宝华,等. 双氰胺改性酚醛泡沫塑料性能研究[J]. 工程塑料应用,2016,44(2):18-22.
Zhang Libo, Li Dongfeng, Zhao Baohua, et al. Study on properties of phenolic foam plastics modified by dicyandiamide[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2):18-22.
- [2] 刘天祥,石敏先,丁杰,等. TiB₂增强酚醛泡沫的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2017,45(6):111-115,121.

- Liu Tianxiang, Shi Minxian, Ding Jie, et al. Preparation and properties of phenolic foams reinforced with TiB_2 particles[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(6):111–115, 121.
- [3] Li J, Zhang J, Zhang S, et al. Fast curing bio-based phenolic resins via lignin demethylated under mild reaction condition[J]. Polymers, 2017, 9(9):428.
- [4] 邵鸿飞, 冀克俭, 刘元俊, 等. 酚醛泡沫塑料研究进展及其应用[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(1):129–132.
- Shao Hongfei, Ji Kejian, Liu Yuanjun, et al. Research progress of phenolic foam plastics and its application[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(1):129–132.
- [5] Ding Haiyang, Wang Jifu, Liu Juan, et al. Preparation and properties of a novel flame retardant polyurethane quasi-prepolymer for toughening phenolic foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(35):42 424.
- [6] 魏巍. 木质素基 PF 泡沫的发泡工艺与性能[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(12):68–71.
- Wei Wei. Foaming process and properties of lignin based PF foams[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(12):68–71.
- [7] 葛铁军, 杨雪, 李英明. 尿素增韧改性甲阶酚醛树脂的合成及其泡沫[J]. 塑料, 2013, 42(3):55–58.
- Ge Tiejun, Yang Xue, Li Yingming. Synthesis of urea modified phenolic resol resin and its foam[J]. Plastics, 2013, 42(3):55–58.
- [8] 葛铁军, 段玉琦, 朱娜. PEA 共聚改性酚醛树脂发泡增韧及低酸改性[J]. 塑料, 2016(3):13–15.
- Ge Tiejun, Duan Yuqi, Zhu Na. PEA copolymer modified phenolic resin foam toughening and low acid-modified[J]. Plastics, 2016(3):13–15.
- [9] 葛铁军, 王佳, 肖尚雄. 成核剂对酚醛泡沫微观结构及性能的影响[J]. 塑料科技, 2016, 44(11):41–46.
- Ge Tiejun, Wang Jia, Xiao Shangxiong. Effects of nucleating agent on microstructure and properties of phenolic foam[J]. Plastics Science and Technology, 2016, 44(11):41–46.
- [10] 葛铁军, 谭夏鹏, 刘海, 等. 三聚氰胺增韧酚醛树脂的合成及其泡沫的研究[J]. 沈阳化工大学学报, 2015(2):134–139.
- Ge Tiejun, Tan Xiapeng, Liu Hai, et al. Research of phenolic resin and foam modified by melamine[J]. Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology, 2015(2):134–139.
- [11] 葛铁军, 杨松. 复合改性酚醛树脂增韧酚醛泡沫的研究[J]. 塑料科技, 2015, 43(4):67–71.
- Ge Tiejun, Yang Song. Study on toughening modification of phenolic foam with compound modified phenolic resin[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(4):67–71.
- [12] 成煦, 程文, 王海波, 等. 聚醚与环氧树脂相容性对韧性影响及机理研究[J]. 功能材料, 2017, 48(1):1 177–1 182.
- Cheng Xu, Cheng Wen, Wang Haibo, et al. Effect of compatibility of polyether with epoxy on toughness and its mechanism[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(1):1 177–1 182.
- [13] 葛志伟, 张艳, 李倩, 等. 乙醇木质素改性环氧树脂 / 聚醚胺复合材料研究[J]. 热固性树脂, 2018, 33(2):43–47.
- Ge Zhiwei, Zhang Yan, Li Qian, et al. Study on the ethanol lignin modified epoxy resin / polyetheramine composites[J]. Thermosetting Resin, 2018, 33(2):43–47.
- [14] 毛祖秋, 张博, 郭晓勇, 等. 聚酯-聚醚混合软段型聚氨酯树脂的合成与性能研究[J]. 化学与粘合, 2017, 39(1):1–3.
- Mao Zuqiu, Zhang Bo, Guo Xiaoyong, et al. Synthesis and properties of polyester-polyether mixed soft segment type polyurethane resin[J]. Chemistry and Adhesion, 2017, 39(1):1–3.
- [15] 李静, 蒋剑春, 徐俊明, 等. 秸秆焦油基聚醚多元醇的合成及其在 PUR 泡沫中的应用[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(2):17–21.
- Li Jing, Jiang Jianchun, Xu Junming, et al. Synthesis tar-based mannich polyether polyol and its application on polyurethane foam[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(2):17–21.
- [16] 朱博雅, 徐强, 王贵友, 等. 端乙酰乙酸酯基聚醚的合成与表征[J]. 功能高分子学报, 2009, 22(4):332–336.
- Zhu Boya, Xu Qiang, Wang Guiyou, et al. Synthesis and characterization of acetoacetic ester-terminated polyether[J]. Journal of Functional Polymers, 2009, 22(4):332–336.
- [17] 胡立红, 周永红, 刘瑞杰, 等. 生物质酚醛泡沫塑料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 40(1):44–46.
- Hu Lihong, Zhou Yonghong, Liu Ruijie, et al. Progress of bio-based phenolic foam[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(1):44–46.

英威达德克萨斯州工厂己二腈产量创新高

近期,英威达在德克萨斯州 Orange 郡的工厂创造了新的 12 个月的己二腈 (ADN) 生产记录, ADN 是尼龙 66 塑料和纤维的关键成分。

“自 2014 年在 Orange 工厂部署我们最先进的 ADN 技术以来,该工厂一直不断刷新产量纪录,”英威达中间体业务总裁 Bill Greenfield 先生说。“在今天的市场中,每磅产品

对我们的客户和行业都非常重要。我很自豪我们的团队在 2018 年第三季度继续保持这种生产趋势,再创 12 个月的纪录。”这一产量的提升归功于英威达最新的 ADN 技术,该技术由英威达的全球研发机构开发,并在其已部署近五年的 Orange 工厂进行试点。与现有技术相比,该技术可提高产品产量,降低能耗,减少温室气体排放,提高工艺稳定性并降低资本密集度。(中石化网)