

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.09.006

间十五烷基酚对酚醛泡沫的改性

葛铁军^{1,2,3}, 唐恺鸿^{1,2}, 于洋^{1,2}, 谭夏鹏^{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: 选用间十五烷基酚取代部分苯酚对可发性酚醛树脂进行了分子结构改性, 成功制备了改性酚醛树脂并对其发泡固化, 得到间十五烷基酚改性酚醛泡沫塑料。通过傅里叶变换红外光谱, 核磁共振波谱的氢谱和碳谱对改性树脂进行了表征。结果表明, 间十五烷基苯酚成功地改变了酚醛树脂的分子结构, 在酚醛树脂结构中接入了长烷基链; 酚醛树脂酚羟基邻位点交联密度下降, 对位点交联密度上升; 苯环刚性下降。通过对泡沫塑料表观密度、吸水率、弯曲强度、弯曲挠度和压缩强度的测试研究了间十五烷基酚用量对泡沫塑料性能的影响。结果表明, 在间十五烷基酚用量为酚总质量的 5%~25% 范围内, 与普通酚醛泡沫塑料相比, 其改性的酚醛泡沫密度均低于 0.04 g/cm³, 吸水率下降至 4%~5%, 弯曲强度和压缩强度最大可达 0.32 MPa 和 0.2 MPa, 弯曲挠度最大可提高 300%, 泡沫塑料的韧性得到大幅提升。

关键词: 间十五烷基酚; 酚醛树脂; 泡沫塑料; 改性; 增韧

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)09-0029-06

Research on 3-pentadecyl-phenol Modified Phenolic Foam

Ge Tiejun^{1,2,3}, Tang Kaihong^{1,2}, Yu Yang^{1,2}, Tan Xiapeng^{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: 3-pentadecyl-phenol was used for replacing partial phenol to modify the molecular structure of the foamable phenolic resin, the modified phenolic resin was successfully prepared and then foamed and cured, so the 3-pentadecyl-phenol modified phenolic foam was gained. Fourier transform infrared spectroscopy, ¹H NMR and ¹³C NMR spectra of nuclear magnetic resonance spectra were used to characterize the modified resin. The results show that the 3-pentadecyl-phenol successfully modifies the molecular structure of the phenolic resin, and the long alkyl chain is inserted into the phenolic resin structure; the crosslink density of the phenolic hydroxyl group at the ortho-position decreases, the crosslink density at the para-position increases; benzene ring rigidity decreases. The modified phenolic foam was tested by its apparent density, water absorption rate, compressive strength, bending strength and deflection for studying the effects of 3-pentadecyl-phenol content on the properties of the modified foam. The results show that, when the 3-pentadecyl-phenol content ranges from 5% to 25% of total mass of phenol, compared with the common phenolic foam, the density of the modified phenolic foam is less than 0.04 g/cm³, the water absorption rate is reduced to 4%-5%, the maximum values of the bending and compressive strength are 0.32 MPa and 0.2 MPa respectively, the bending deflection can be increased by 300% furthest, which indicates the toughness of the foam is improved obviously.

Keywords: 3-pentadecyl-phenol; phenolic resin; foam; modify; toughening

酚醛泡沫塑料是新一代保温防火隔音材料, 其发展迅速, 已广泛应用于建筑、国防、航空、能源等领域。随着对保温材料要求的不断提高, 人们在使用开发酚

醛泡沫塑料的同时注意到其也存在着一些问题, 如脆性大、密度高, 为了提高酚醛泡沫塑料的实际应用效益, 近年来人们在不断的探索研究改善这些问题^[1-4]。

基金项目: 辽宁省高等学校创新团队项目 (LT2015022)

通讯作者: 葛铁军, 教授, 硕士生导师, 主要从事高分子材料加工与改性研究 E-mail: getiejun@163.com

收稿日期: 2018-07-04

引用格式: 葛铁军, 唐恺鸿, 于洋, 等. 间十五烷基酚对酚醛泡沫的改性 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(9):29-34.

Ge Tiejun, Tang Kaihong, Yu Yang, et al. Research on 3-pentadecyl-phenol modified phenolic foam[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(9):29-34.

酚醛树脂是生产酚醛泡沫塑料的主要原料,其用量占泡沫塑料总质量的50%~90%,所以酚醛树脂的分子结构特点决定了酚醛泡沫塑料本身具有很大的脆性^[5-7]。原因如下:(1)苯酚的苯环上有3个活性点,分别位于苯羟基的邻对位上,在聚合反应过程中,它就可能在这3个点上分别与甲醛进行缩聚反应,交联度大,树脂内部逐渐形成了一个具有相当高的交联密度的空间分子网络,其韧性必然下降;(2)苯环上的原子形成一个平面,是闭合共轭体系,自身结构稳定,不能发生分子内旋转,造成分子链的柔性变差,刚性提高。由此可见,如果能减少苯环上的活性点,降低苯环的刚性,就会使酚醛泡沫塑料韧性提高^[8-10]。

近几年,笔者所在课题组分别从合成条件、合成方法和合成原料上对酚醛树脂、酚醛泡沫塑料的性能进行探索。包括选用三聚氰胺、尿素、聚己二酸乙二醇酯二醇、成核剂等作为改性剂对酚醛树脂、酚醛泡沫塑料进行共混或共聚改性,从酚醛泡沫塑料的微观结构、强度、耐热性能、酸碱性能等方面讨论了不同改性剂对其性能的影响^[11-14]。课题组曾采用十五烷基酚和戊二醛分别部分代替苯酚和甲醛制备了一种复合改性甲阶酚醛树脂,将所制酚醛树脂与基础树脂进行混合发泡^[15]。因戊二醛的引入使得所制酚醛树脂游离甲醛含量增多,虽然泡沫的弯曲挠度提高但弯曲强度下降、密度也有所增大,为此需进一步加以改善。

烷基酚是一类由酚烷基化后产生的化合物,长链烷基酚广泛应用于精细化学品的合成,也是燃油、润滑油及聚合物中的添加物,同时烷基酚作为酚醛树脂的原料制造油墨应用于印刷业^[16]。间十五烷基酚是由坚果壳油制取的熔点50~53℃的固体,其在苯酚间位上多出一个十五碳长链,使其相比于苯酚柔性大大增加。故笔者选择单独使用间十五烷基酚对酚醛树脂进行改性,以消除使用戊二醛时对酚醛树脂和酚醛泡沫塑料性能的不利影响,在不降低酚醛泡沫塑料强度的同时提高其韧性,同时使酚醛泡沫塑料的密度在一个可以应用于多种领域的范围内^[17-18]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

间十五烷基酚:分析纯,天津希恩思生化科技有限公司;

苯酚、多聚甲醛、正戊烷:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

氢氧化钠:分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;

吐温-80:化学纯,天津市瑞金特化学品有限公司;

苯磺酸:化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

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;

电子万能试验机:RGL-30型,深圳市瑞格尔仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:NEXUS-470型,美国热电公司;

核磁共振波谱仪:AVANCE-III-500MHz,瑞士Bruker公司;

真密度仪:Accupyc1340型,美国麦克仪器公司。

1.3 间十五烷基酚改性酚醛树脂的制备

间十五烷基酚改性酚醛树脂配方如下:酚与醛的物质的量之比为1:1.75;以间十五烷基酚质量占酚总质量的百分数表示为间十五烷基酚用量,分别为5%,10%,15%,20%,25%;碱性催化剂氢氧化钠用量为酚总质量的1%。

将水浴锅温度设置在60~65℃,按上述配比将苯酚和间十五烷基酚加入到装有搅拌桨的三口瓶中,再加入一定量的氢氧化钠,搅拌均匀,约5min,使苯酚和改性剂被活化;然后分批量加入多聚甲醛,每批次加入多聚甲醛时需保持加入量均匀,应在0.5h内全部定量加完多聚甲醛;全部加完后保持水浴锅温度30~40min使多聚甲醛充分反应,最后升高水浴锅温度到85~90℃,恒温反应约90min,冷却后倒出,即得间十五烷基酚改性酚醛树脂。

1.4 改性酚醛泡沫塑料的制备

将合成好的改性酚醛树脂室温冷却密封放置24h后,取一定量树脂,加入树脂质量4%~6%的表面活性剂吐温-80,10%~15%的发泡剂正戊烷搅拌均匀,再加入10%~12%的固化剂苯磺酸快速搅拌均匀,倒入模具,放入烘箱中约10min后取出,即得酚醛泡沫塑料。将制得酚醛泡沫塑料根据不同性能测试标准要求制得相应标准试样。

1.5 测试与表征

利用FTIR表征改性前后酚醛树脂的结构,扫

描范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 扫描次数 10 次。

用四甲基硅烷 (TMS) 作为内部主要标准物质, 取 5~10 mg 改性前后的酚醛树脂, 使用氘代二甲亚砜 (DMSO) 溶剂溶解, 然采用核磁共振波谱仪表征改性酚醛树脂的结构, 使用核磁共振氢谱 (^1H NMR) 的工作频率为 500 MHz、核磁共振碳谱 (^{13}C NMR) 的工作频率为 125.77 MHz。

表观密度按 GB/T 6343-2009 测试, 在不影响原始泡沫结构情况下将试样切割成体积不少于 100 mm^3 进行测试。

吸水率按 GB/T 8810-2005 测试, 在试验环境为 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 和相对湿度 $(50 \pm 5)\%$ 的条件下将试样称重后浸泡 $(96 \pm 1) \text{ h}$ 后称重, 求得吸水率。

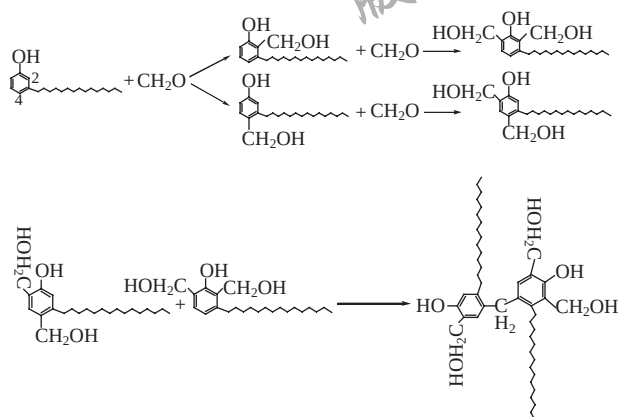
弯曲强度及弯曲挠度按 GB/T 8812-2007 测试, 试样尺寸为 $(100 \pm 0.5) \text{ mm} \times (10 \pm 0.5) \text{ mm} \times (4 \pm 0.2) \text{ mm}$, 测试速率为 $(20 \pm 1) \text{ mm/min}$, 支座跨度为 $(60 \pm 1) \text{ mm}$ 。

压缩强度按 GB/T 8813-2008 测试, 测试时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数据, 从而得到对应压缩强度。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

间十五烷基酚与甲醛反应的过程如下所示。



首先, 间十五烷基酚与甲醛在碱性条件下先发生加成反应, 羟甲基接到十五烷基酚的邻位或对位, 此时继续与甲醛发生加成反应进行补位, 当游离的多聚甲醛与间十五烷基酚反应完全后, 升温使其发生缩聚反应。因为间十五烷基酚间位上的碳长链存在, 增加了体系的空间位阻, 隔出邻位上的活性点 2, 故缩聚反应优先发生在间十五烷基酚改性酚醛树脂分子结构中 4 号位置, 从而进一步形成改性酚醛树脂。

为了验证上述反应过程, 对间十五烷基酚改

性酚醛树脂和普通酚醛树脂进行了 FTIR 表征, 如图 1 所示, 其中改性酚醛树脂的间十五烷基酚用量为 15%。图 1 中在 $1482.81 \sim 1595.80 \text{ cm}^{-1}$ 处有较强的苯环伸缩振动峰, 苯环邻二取代弯曲振动区 755.48 cm^{-1} 处和苯环对二取代弯曲振动区 826.79 cm^{-1} 处均有吸收峰。与普通酚醛树脂相比, 间十五烷基酚改性酚醛树脂含有十五烷基长链, 因而在 2924.06 cm^{-1} 和 2862.63 cm^{-1} 两处形成强吸收, 此为 $-\text{CH}_2-$ 基团特征峰, 并可见 1457.73 cm^{-1} 处明显的吸收峰, 为烷基弯曲振动。酚的 $\text{C}-\text{O}$ 基团在 1152.82 cm^{-1} 处有明显吸收峰, 羟甲基的 $\text{C}-\text{O}$ 基团在 1015.35 cm^{-1} 及 1111.83 cm^{-1} 两处均有伸缩振动峰。间十五烷基酚改性酚醛树脂谱图中, 1015.35 cm^{-1} 与 1152.82 cm^{-1} 两处伸缩振动峰比值较未改性酚醛树脂中这两处峰的比值明显增大, 即在间十五烷基酚改性酚醛树脂中, 羟甲基的 $\text{C}-\text{O}$ 基团含量比普通酚醛树脂含量高。这就验证了上述的间十五烷基酚与甲醛反应的过程, 即当采用间十五烷基酚部分替代苯酚时, 因间十五烷基酚在苯酚基团的间位上存在一个十五碳长链, 其邻位和对位为活性点, 故在合成酚醛树脂时, 利用苯环上的烷基与苯羟基间隔出邻位上的活性点 2 (如上述反应式所示), 可使得间十五烷基酚改性酚醛树脂分子结构中 2 号位置的羟甲基不能与甲醛发生缩聚反应, 从而使羟甲基的 $\text{C}-\text{O}$ 基团含量得到提高。

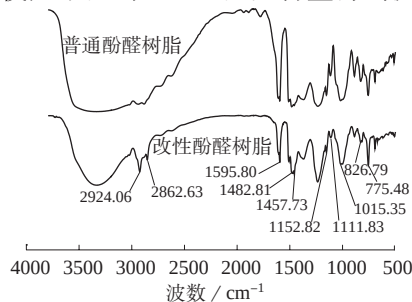


图 1 间十五烷基酚改性酚醛树脂与普通酚醛树脂的 FTIR 谱图

2.2 核磁共振波谱分析

(1) ^1H NMR。

图 2 为间十五烷基酚改性酚醛树脂和普通酚醛树脂的 ^1H NMR 谱图, 其中改性酚醛树脂的间十五烷基酚用量为 15%。由图 2 可见, 位置 g 处 [化学位移 (δ) = $6.5 \sim 7.3$] 是苯环中氢的质子峰, 位置 f 处 (δ = $4.8 \sim 5.1$) 是酚中氢的质子峰, 位置 e 处 (δ = $4.15 \sim 4.65$) 是羟甲基中甲基上氢的质子峰, 位置 d 处 (δ = $3.5 \sim 3.9$) 是链接苯环 $-\text{CH}_2-$ 中氢的质子峰, 位置 c 处 (δ = $1.9 \sim 2.1$) 是羟甲基 $-\text{OH}$ 中氢的质子峰,

位置 a, b 处 ($\delta=0.8 \sim 1.4$) 为十五碳长链中氢的质子峰。位置 1 处 ($\delta=3.3$) 为核磁共振测试中参与的 H_2O 的质子化学位移, 位置 2 处 ($\delta=2.5$) 为溶剂氘代 DMSO 的化学位移。从 ^1H NMR 谱图可以看出, 间十五烷基酚改性酚醛树脂预期的化学结构已经形成。因为谱图中质子峰的面积与氢的数量成正比, 所以可以定量计算间十五烷基酚改性树脂所含基团的量。明显可以看出改性树脂中 $\delta=3.5 \sim 3.9$ 处链接苯环亚甲基 ($-CH_2-$) 含量较普通树脂 $-CH_2-$ 含量降低, 羟甲基基团含量较普通树脂增多。与 FTIR 谱图对照分析, 因酚羟基邻位交联密度下降, 故而其对位的交联密度会上升, 使得改性后的酚醛树脂空间分子网络排列更加规整, 这会使酚醛泡沫塑料的强度提高。

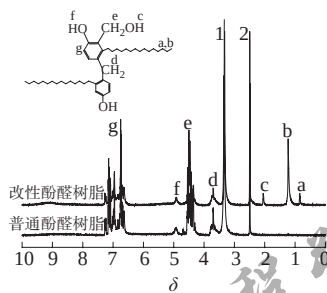


图2 间十五烷基酚改性酚醛树脂与普通酚醛树脂的 ^1H NMR (2) ^{13}C NMR。

图3为间十五烷基酚改性酚醛树脂和普通酚醛树脂的 ^{13}C NMR 谱图, 其中改性酚醛树脂的间十五烷基酚用量为 15%。由图3可见, 位置 d 处 ($\delta=153 \sim 154$) 是酚羟基中苯环上碳的质子峰, $\delta=113 \sim 141$ 处是除酚羟基外苯环上其它碳的质子峰, $\delta=52 \sim 69$ 处是羟甲基中碳的质子峰, $\delta=14 \sim 33$ 处是间十五烷基酚中十五碳长链的质子峰, 其中 $\delta=29.6$ 是连接苯环亚甲基的质子峰。位置 a 处 ($\delta=39 \sim 40$) 为溶剂氘代 DMSO 的化学位移。未接入十五烷基长链的苯酚苯环中碳的质子峰分布较为均匀, 这是因为其电子云密度较为均匀, 分子结构稳定。而接入十五烷基碳长链的苯酚苯环中碳的质子峰位移区间明显变大, 其中位置 c 处 ($\delta=139.2$) 为苯环与十五烷基碳长链相接处碳的质子峰。一般有取代的碳原子的值都明显移向低场, 这就导致了十五碳长链与酚羟基中间位置碳 (位置 b 处) 的电子云密度变高, 化学位移降低, 移至 $\delta=115$ 处。故苯酚接入十五碳长链后, 苯环上各个位置的电子云密度不均匀, 苯环分子间作用力发生变化, 苯环刚性降低, 从而有利于提高酚醛泡沫塑料的韧性。

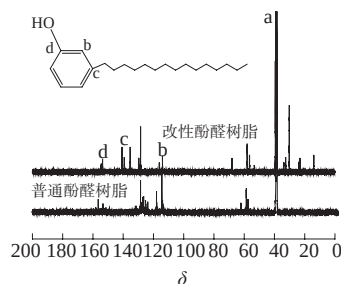


图3 间十五烷基酚改性酚醛树脂与普通酚醛树脂的 ^{13}C NMR

2.3 表观密度

图4为不同间十五烷基酚用量的酚醛泡沫塑料表观密度 (图中虚线表示普通酚醛泡沫塑料的相应数据, 下同)。普通酚醛泡沫塑料表观密度为 $0.04 \sim 0.05 g/cm^3$, 而由图4可以看出, 改性后的酚醛泡沫塑料表观密度均在 $0.04 g/cm^3$ 以下, 平均密度降低。这是因为间十五烷基酚的加入使酚醛泡沫塑料韧性增加, 泡孔壁韧性变好, 因而使发泡体的发泡倍率增大, 发泡体密度减小。随着间十五烷基酚用量的增加, 改性酚醛泡沫塑料的表观密度呈现逐渐上升趋势, 这是因为改性剂为固体, 其用量越多体系黏度越大, 影响泡体膨胀。

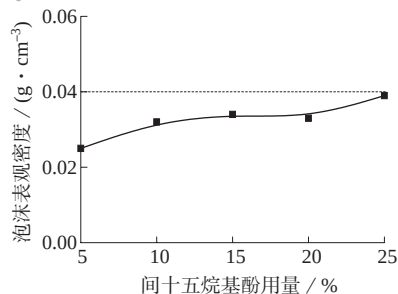


图4 不同间十五烷基酚用量的酚醛泡沫塑料表观密度

2.4 吸水率

用吸水率可判断酚醛泡沫塑料泡孔的闭孔率, 间接得到间十五烷基酚对酚醛泡沫塑料泡孔结构的影响。图5为不同间十五烷基酚用量的酚醛泡沫塑料吸水率。

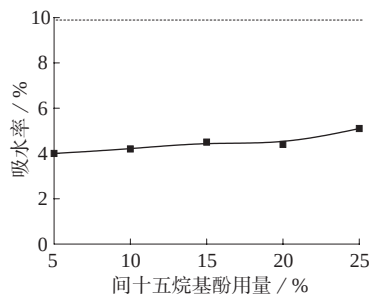


图5 不同间十五烷基酚用量的酚醛泡沫塑料吸水率

如图5所示, 未改性酚醛泡沫塑料吸水率在 10% 左右, 加入间十五烷基酚后的改性酚醛泡沫塑

料的吸水率在 4%~5%,与未改性酚醛泡沫塑料吸水率相比明显下降。这是因为间十五烷基酚的加入使酚醛泡沫塑料韧性增加,泡孔壁韧性变好,这不但能够降低泡体密度,还能减少泡体涨破情况,减缓泡沫开孔现象,提高泡沫闭孔率,从而使泡沫塑料的吸水率明显减少。可以看出,间十五烷基酚用量的变化对酚醛泡沫塑料吸水率影响不明显。

2.5 力学性能

(1) 弯曲强度。

图 6 为不同间十五烷基酚用量的酚醛泡沫塑料弯曲强度。如图 6 所示,普通酚醛泡沫塑料弯曲强度为 0.22 MPa,随着间十五烷基酚用量增加,泡沫塑料弯曲强度上升。这是因为随着间十五烷基酚的加入,整个体系黏度增大,酚醛树脂的空间分子网络有所改善,排列更加规整,使酚醛泡沫塑料的弯曲强度提高。当间十五烷基酚用量达到 25% 时,改性酚醛泡沫塑料弯曲强度达到极大值,为 0.32 MPa。

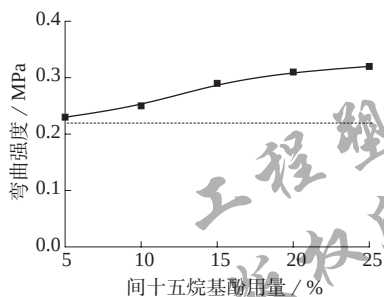


图 6 不同间十五烷基酚用量的酚醛泡沫塑料弯曲强度

(2) 弯曲挠度。

在测试弯曲强度的同时,也测试了试样断裂时的位移,即弯曲挠度。通过同等条件下试样的弯曲挠度,可以表征酚醛泡沫塑料的韧性。图 7 为不同间十五烷基酚用量的酚醛泡沫塑料弯曲挠度。

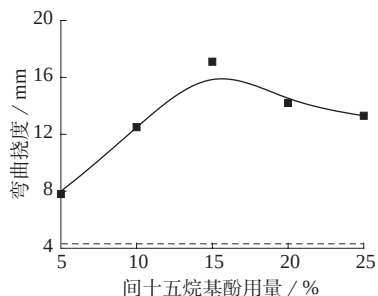


图 7 不同间十五烷基酚用量的酚醛泡沫塑料弯曲挠度

如图 7 所示,普通酚醛泡沫塑料的弯曲挠度只有 4.3 mm,而间十五烷基酚的加入使改性酚醛泡沫塑料的弯曲挠度大大增加。这是因为十五碳长链的引入使得苯环刚性下降,故改性后的酚醛泡沫塑料柔性增加。其中间十五烷基酚用量为 15% 时,试

样弯曲挠度达到最高,为 17.1 mm,与普通酚醛泡沫塑料相比提高了 300%。当间十五烷基酚用量超过 15% 时,弯曲挠度呈下降趋势,因为随着间十五烷基酚的加入,改性酚醛树脂体系黏度有所上升,导致韧性有所下降,但仍明显高于普通酚醛树脂。

(3) 压缩强度。

图 8 为不同间十五烷基酚用量的酚醛泡沫塑料压缩强度。如图 8 所示,改性后的酚醛泡沫塑料压缩强度高于未改性的酚醛泡沫塑料。间十五烷基酚的加入提高了改性酚醛泡沫塑料中泡孔壁的韧性,使泡孔壁承载外部压缩作用力时所需的最大载荷升高,从而使压缩强度提高。随着间十五烷基酚用量的增加,酚醛树脂黏度增大,分子交联更加紧凑,酚醛泡沫塑料泡壁韧性进一步增加,所能承受的压力也随之继续增加,使得间十五烷基酚改性后的酚醛泡沫塑料压缩强度呈逐渐上升的趋势,最大可达到 0.2 MPa。

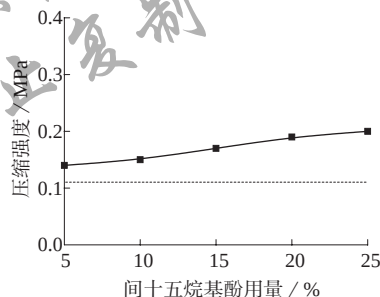


图 8 不同间十五烷基酚用量的酚醛泡沫塑料压缩强度

3 结论

(1) FTIR 谱图表明,间十五烷基酚改性酚醛树脂中羟甲基的 C—O 基团含量比普通酚醛树脂高,证明间十五烷基酚改性酚醛树脂预期分子结构已经成功合成。

(2) ^1H NMR 谱图表明,改性酚醛树脂中连接苯环的亚甲基含量较普通酚醛树脂降低,而羟甲基基团含量增多,证明间十五烷基酚改性酚醛树脂酚羟基邻位交联密度下降,对位的交联密度上升。

(3) ^{13}C NMR 谱图表明,接入间十五烷基碳长链的苯酚苯环中碳的质子峰位移区间明显变大,证明间十五烷基酚的引入使苯环刚性变小,有利于提高酚醛泡沫的韧性。

(4) 密度和吸水率测试结果表明,间十五烷基酚的引入使酚醛泡沫塑料密度降低至 0.04 g/cm^3 以下,吸水率降低至 4%~5%。

(5) 力学性能测试结果表明,间十五烷基酚的加入可明显提高泡沫塑料的强度和韧性,在间十五烷

基酚用量为 5%~25% 的范围内,改性酚醛泡沫塑料弯曲强度最大可达 0.32 MPa,与普通酚醛泡沫塑料相比,弯曲挠度最高可以提高 300%,压缩强度最大可达 0.2 MPa。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Hu X M, Wang D M, Cheng W M, et al. Effect of polyethylene glycol on the mechanical property, microstructure, thermal stability, and flame resistance of phenol-urea-formaldehyde foams[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(4):1 556-1 565.
- [3] 吴崇珍,高书亚,张丽.聚氨酯预聚体增韧改性酚醛泡沫塑料[J].化工进展,2016,35(4):1 144-1 148.
Wu Chongzhen, Gao Shuya, Zhang Li. Phenolic foam modified with polyurethane prepolymer[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(4):1 144-1 148.
- [4] 张俊华,李锦文,张清辉,等.模压高碳酚醛树脂基烧蚀复合材料制备与成型[J].工程塑料应用,2018,46(4):58-63.
Zhang Junhua, Li Jinwen, Zhang Qinghui, et al. Preparation and molding of compression molding high char-yield phenolic resin based ablative resistant composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4):58-63.
- [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).doi.org/10.1002/app.42424.
- [6] 薄采颖,张猛,胡立红.环氧腰果酚/硅氧烷对酚醛树脂及泡沫性能的影响[J].高校化学工程学报,2018(2):427-434.
Bo Caiying, Zhang Meng, Hu Lihong. Effects of epoxidized cardanol / siloxane on phenolic resin preparation and its foam properties[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2018(2):427-434.
- [7] Li Jiongjiong, Wang Wen, Zhang Shifeng, et al. Preparation and characterization of lignin demethylated at atmospheric pressure and its application in fast curing biobased phenolic resins[J]. RSC Advances, 2016, 6:67 435-67 443.
- [8] 李天生,李三喜,赫立志.腰果酚改性酚醛树脂泡沫的制备[J].现代塑料加工应用,2017,29(5):23-25.
Li Tiansheng, Li Sanxi, He lizhi. Preparation of cardanol modified phenolic resin foam[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2017, 29(5):23-25.
- [9] 李萍,石磊,李晓燕,等.酚醛摩擦材料研究进展[J].工程塑料应用,2016,44(9):145-148.
Li Ping, Shi Lei, Li Xiaoyan, et al. Research progress of phenolic friction materials[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(9):145-148.
- [10] Li Jiongjiong, Zhang Jizhi, Zhang Shifeng, et al. Fast curing bio-based phenolic resins via lignin demethylated under mild reaction condition[J]. Polymers, 2017, 9(9).doi:10.3390/polym9090428.
- [11] 葛铁军,杨雪,李英明.尿素增韧改性甲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.
- [12] 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,2016,45(3):13-15.
Ge Tiejun, Duan Yuqi, Zhu Na. PEA copolymer modified phenolic resin foam toughening and low acid-modified[J]. Plastics, 2016, 45(3):13-15.
- [13] 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.
- [14] 葛铁军,覃夏鹏,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.
- [15] 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.
- [16] 李萍,吴建兵,侯彩英.烷基酚醛缩合物对松香改性树脂性能的影响[J].热固性树脂,2017(2):1-4.
Li Ping, Wu Jianbing, Hou Caiying. Effect of alkyl phenolic condensation compound on the performance of modified resin[J]. Thermosetting Resin, 2017(2):1-4.
- [17] 肖先举,唐学红,王德堂.壬基酚醛树脂的环保型新合成工艺研究[J].化工新型材料,2013,41(12):55-56.
Xiao Xianju, Tang Xuehong, Wang Detang. Study on a new environment-friendly composition technology of nonyl phenol and formaldehyde resin[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(12):55-56.
- [18] 占志恒.长链烷基酚制备工艺进展及展望[J].石油商技,2016,34(3):16-23.
Zhan Zhiheng. Progress and prospect of preparation process of long-chain alkylphenols[J]. Petroleum Products Application Research, 2016, 34(3):16-23.