

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.06.002

腰果酚改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料的研究

李红标, 张晓丹, 沈国鹏

(郑州大学化工与能源学院, 郑州 450001)

摘要: 为降低酚醛泡沫塑料的成本, 改善其性能, 以焦油粗酚、苯酚、多聚甲醛为原材料, 腰果酚为改性剂, 合成可发性腰果酚改性焦油粗酚酚醛树脂, 发泡制备出腰果酚改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料。研究了腰果酚用量对改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料保温性能、阻燃性能、吸水率、力学性能和耐热稳定性等的影响, 并通过傅立叶变换红外光谱仪对合成改性焦油粗酚酚醛树脂进行了表征, 通过生物显微镜、热重分析仪对改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料的微观结构和耐热稳定性进行表征。结果表明, 腰果酚的加入使改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料的综合性能有较大改善, 当腰果酚占混合酚的质量分数为 15% 时, 改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料的综合性能最佳, 吸水率为 4.51%, 压缩强度为 0.31 MPa, 弯曲强度为 0.55 MPa, 导热系数为 0.036 W/(m·K), 极限氧指数为 35.2%。改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料的保温、阻燃性能和耐热稳定性较好, 泡孔致密均匀。

关键词: 腰果酚; 焦油粗酚; 酚醛树脂; 酚醛泡沫塑料

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)06-0007-06

Study on Cardanol Modified Tar Crude Phenol Phenolic Foam Plastics

Li Hongbiao, Zhang Xiaodan, Shen Guopeng

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to reduce the cost and improve the performance of phenolic foam plastics, the foamable tar crude phenol phenolic resin modified with cardanol was synthesized by using tar crude phenol, phenol, paraformaldehyde as materials, cardanol as modifier. Then tar crude phenol phenolic foam plastics modified with cardanol was prepared by foaming. The effects of the amount of cardanol on heat preservation, fire retardancy, water absorption, mechanical properties and thermal stabilities of the modified foam plastics were investigated, the modified tar crude phenol phenolic resin was characterized by fourier transform infrared spectrometer, the microscopic structure and thermal stabilities of the modified foam plastics were characterized by biological microscope and thermo gravimetric analyzer. The results show that the comprehensive properties of the modified foam plastics is improved greatly by cardanol, when the cardanol mass fraction in mixed phenols is 15%, the comprehensive properties of the modified foam plastics is the best, the water absorption of the modified foam plastics is 4.5%, the compressive strength is 0.31 MPa, the flexural strength is 0.55 MPa, the coefficient of thermal conductivity is 0.036 W/(m·K) and the limited oxygen index is 35.2%. The modified foam plastics also show good properties in thermal insulation and fire retardancy, and it also has a good thermal stabilities, the cells of the modified foam plastics is compact and symmetrical.

Keywords: cardanol; tar crude phenol; phenolic resin; phenolic foam plastic

近年来,随着我国建筑业的快速发展,建筑的节能减排工作也愈发紧迫,大力推动建筑外墙保温材料的使用是建筑节能减排的重要举措。为此,政府出台了许多相关规定推动建筑外墙保温材料的应用^[1],取得一定成果,但由于传统的保温材料如聚苯乙烯泡沫塑料板等易燃且燃烧产生烟气,引发建筑火灾^[2],给人们的生命和财产安全造成巨大的威胁。而酚醛泡沫塑料作为一种新型的高效保温材料^[3],因具有难燃、高效保温、低烟无毒等优异性能而备受关注,具有广阔的应用前景,但由于其韧性差、成本

高等不足严重阻碍了它的推广应用,因而,酚醛泡沫塑料的研究愈来愈受到重视。

目前,研究人员多通过在树脂中引入柔性基团或添加增韧剂等改善泡沫塑料的性能。梁明莉等^[4]用聚氨酯预聚体对酚醛泡沫塑料进行改性,改性后泡沫塑料的掉渣问题得到较好改善,当加入的预聚体为酚醛树脂质量的 3% 时,改性泡沫塑料的掉渣程度减少 22.5%,加入 13% 时能减少 65.3%,但弯曲

联系人: 沈国鹏,教授,主要从事高分子材料及精细化学品研究
收稿日期: 2014-03-22

强度略有下降。黄剑清等^[5]用硼改性酚醛,制得的酚醛泡沫塑料的耐热稳定性得到较大改善,800℃时的热失重残留率达到60%,长期最高使用温度达到200℃。宋镕光等^[6]研究了液体丁腈橡胶对酚醛泡沫塑料的影响,结果表明,当其用量为酚醛树脂质量的0.6%时,酚醛泡沫塑料的压缩强度由未改性时的0.105 MPa提高到0.336 MPa,但对耐热性能影响较小。沈志伟等^[7]制备了氧化石墨改性酚醛泡沫塑料,泡沫塑料的泡孔细小,韧性好,当加入氧化石墨为酚醛树脂质量的1%时,酚醛泡沫塑料的压缩强度增加65.0%,耐热稳定性较好,850℃时的热失重残留率达到65%。目前,虽然酚醛泡沫塑料的改性方法较多,对酚醛泡沫塑料的性能都有所改善,但性能上都存在不同的缺点且成本较高,不利于工业化生产。

笔者所在实验室利用价格低廉的煤焦油粗酚取代纯苯酚制备酚醛泡沫塑料,在对焦油粗酚酚醛泡沫塑料研究的基础上^[8-9],利用增韧效果较好且廉价、环保、可再生的腰果酚对焦油粗酚酚醛泡沫塑料进行改性,不仅使焦油废物重新利用,而且较大地降低了成本,使泡沫塑料的性能得到较大改善,有利于工业化应用推广。

1 实验部分

1.1 主要原材料

腰果酚、焦油粗酚、多聚甲醛、液化苯酚:工业品,郑州市亨通化工有限公司;

石油醚、氢氧化钠、吐温-80:分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;

磷酸、盐酸羟胺、对甲苯磺酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

电子天平:JM-5702型,余姚市纪铭称重校验设备有限公司;

数显磁力搅拌器:KP98-3型,郑州凯鹏实验仪器有限公司;

旋转黏度计:NDJ-79型,上海天平仪器厂;

电子干燥箱:101-1型,上海仪器总厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:IR300型,上海仪器总厂;

极限氧指数(LOI)仪:im-YZ2000型,天津英贝尔科技有限公司;

导热系数测定仪:in-DRY3001型,天津英贝尔科技有限公司;

生物显微镜:BK-5000型,重庆奥特光学仪器有限公司;

热重(TG)分析仪:NETZSCH4型,德国耐驰仪器制造有限公司;

万能材料试验机:WDT30型,深圳凯强利试验仪器公司;

发泡模具:自制。

1.3 可发性腰果酚改性焦油粗酚酚醛树脂的制备

向装有冷凝管、温度计、搅拌器的三口烧瓶中加入液化苯酚、焦油粗酚、腰果酚,加热搅拌,加入氢氧化钠,在45℃下搅拌反应10 min,然后加入多聚甲醛总量的70%,升温至55℃,保温反应1 h,再升温至65℃左右,加入剩余的30%多聚甲醛,升温至85℃,保温反应2 h,停止反应即得黏度和固含量适宜的可发性腰果酚改性焦油粗酚酚醛树脂^[10-11]。以1 mol混合酚为基准,其中焦油粗酚为28.23 g,液化苯酚为61.2 mL,多聚甲醛总量为50.5 g,氢氧化钠为1.8 g,腰果酚占混合酚的质量分数分别为5%,10%,15%,20%。

1.4 腰果酚改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料的制备

称一定量可发性腰果酚改性焦油粗酚酚醛树脂,加入吐温-80,搅匀,再加入石油醚,搅匀,然后加入固化剂,搅拌3 min,在模具内于80℃下发泡得腰果酚改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料。其中,以可发性腰果酚改性焦油粗酚酚醛树脂的质量为基准,吐温-80为树脂质量的4%,石油醚为12%,固化剂(磷酸与对甲苯磺酸的质量比为2:3)为14%。

1.5 性能测试

黏度测试:在25℃下,用旋转黏度计测试;

固含量按GB/T 14074-2006测试;

游离醛含量按HG/T 2622-1994测试;

FTIR分析:采用溴化钾压片法进行分析;

微观结构观察:用生物显微镜观察腰果酚改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料泡孔的微观结构;

压缩强度按GB/T 8813-2008测试;

弯曲强度按GB/T 8812.1-2007测试;

LOI按GB/T 2406-2008测试;

TG分析:N₂氛围,升温速率为10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 腰果酚用量对改性焦油粗酚酚醛树脂物理性能的影响

表1为腰果酚用量对改性焦油粗酚酚醛树脂物理性能的影响。

表1 腰果酚用量对改性焦油粗酚醛树脂物理性能的影响

项目	腰果酚占混合酚质量分数 / %				
	0	5	10	15	20
黏度 / (Pa·s)	24.4	25.2	28.4	30.5	32.3
固含量 / %	79.6	80.7	82.3	83.6	84.2
游离醛含量 / %	1.04	0.91	0.86	0.82	0.76

注:固含量和游离醛含量均为质量分数。

由表1可知,随腰果酚用量的增加,改性焦油粗酚醛树脂的黏度和固含量逐渐增大。这主要是因为腰果酚在苯环的间位上有一个15个碳的不饱和柔性脂肪链,酚羟基与甲醛发生反应时,树脂中引入了不饱和柔性脂肪链,焦油粗酚中的酚类物质与腰果酚和醛交叉缩聚,提高了树脂反应的交联程度,使树脂网状结构更加稳固,同时减小了焦油粗酚中杂质对树脂性能的影响。游离醛含量随腰果酚用量增加而降低,无腰果酚时,由于焦油粗酚中含有杂质使酚羟基含量相对较少,使缩聚反应后游离醛的含量略高,当加入腰果酚后,苯酚与腰果酚发生羟甲基化反应,由于羟甲基化反应,腰果酚侧链的活化效应使酚羟基邻位反应点的活性增强,进而使腰果酚酚羟基与游离醛的缩聚反应增强,使树脂中游离醛含量减少^[12]。

2.2 FTIR 分析

腰果酚不溶于水,完全溶于 CCl_4 、石油醚等非极性溶剂;可发性腰果酚改性焦油粗酚醛树脂仅部分溶于 CCl_4 、石油醚。因此,可以对抽提后的腰果酚改性焦油粗酚醛树脂进行FTIR分析,考察腰果酚是否参与缩聚反应进入树脂中。分别对腰果酚、石油醚抽提后的腰果酚改性焦油粗酚醛树脂及焦油粗酚醛树脂进行FTIR分析,结果如图1所示。

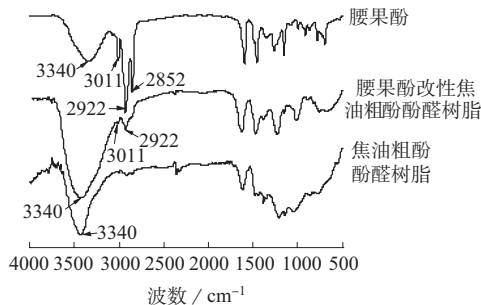


图1 腰果酚、焦油粗酚醛树脂及腰果酚改性焦油粗酚醛树脂的FTIR谱图

从图1可以看出,在FTIR谱图中,3340 cm^{-1} 处为腰果酚中—OH的振动吸收峰,3430 cm^{-1} 处为树脂中—OH的振动吸收峰,2852 cm^{-1} 和2922 cm^{-1} 处2个极强的吸收峰是次甲基反伸缩振

动引起的吸收峰,3011 cm^{-1} 处为链烯伸缩振动峰。在焦油粗酚醛树脂谱图中没有2922 cm^{-1} 特征峰,而在腰果酚改性焦油粗酚醛树脂谱图中,有腰果酚长链的2922 cm^{-1} 特征峰,此峰为取代基R中亚甲基链— CH_2 的特征峰,表明腰果酚已进入树脂分子链中,参与了缩聚反应。

2.3 微观结构观察

图2、图3分别为未改性焦油粗酚醛泡沫塑料及腰果酚占混合酚的质量分数为15%时改性焦油粗酚醛泡沫塑料的显微镜照片。

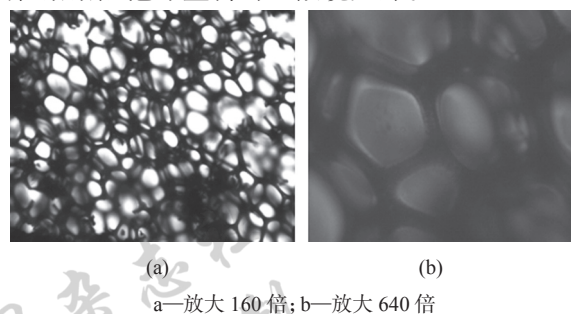


图2 未改性焦油粗酚醛泡沫塑料的显微镜照片

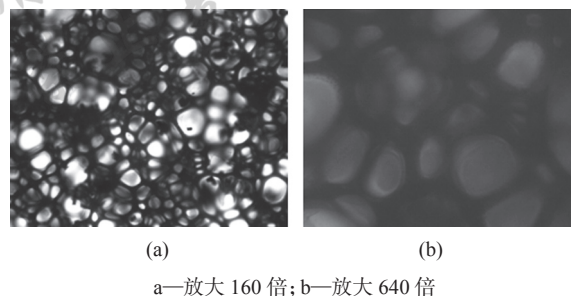


图3 腰果酚占混合酚质量分数为15%时改性焦油粗酚醛泡沫塑料的显微镜照片

由图2、图3可知,未改性及改性焦油粗酚醛泡沫塑料由许多小的多边形结构单元组成,泡孔细小、均匀、完整,致密性好。未改性焦油粗酚醛泡沫塑料的泡孔略显单薄且泡孔略大(见图2),而改性焦油粗酚醛泡沫塑料的泡孔(见图3)比未改性焦油粗酚醛泡沫塑料的泡孔更小、更加致密。由于腰果酚参与反应引入一些柔性基团,腰果酚和焦油粗酚中的酚类物与醛的交联缩聚反应,形成致密网状结构,因此,腰果酚改性焦油粗酚醛泡沫塑料的交联结构更加紧密,致密性更高,利于气泡完整不破裂。

2.4 腰果酚改性焦油粗酚醛泡沫塑料的性能

(1) 腰果酚用量对改性焦油粗酚醛泡沫塑料吸水率的影响。

图4为腰果酚用量对改性焦油粗酚醛泡沫塑

料吸水率的影响。

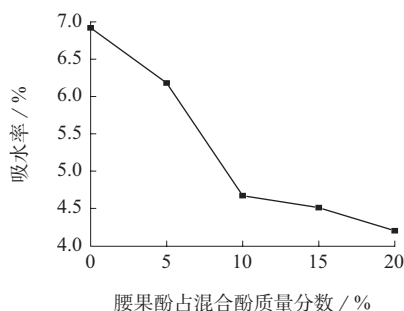


图4 腰果酚用量对改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料吸水率的影响

由图4可知,腰果酚改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料的吸水率整体低于未改性的焦油粗酚酚醛泡沫塑料。当腰果酚占混合酚的质量分数由0%增加到10%时,改性泡沫塑料的吸水率由6.92%迅速降为4.67%;当腰果酚占混合酚的质量分数由10%增加到20%时,改性泡沫塑料的吸水率缓慢降为4.20%。当腰果酚占混合酚的质量分数为15%时,改性泡沫塑料的吸水率为4.51%。改性泡沫塑料吸水率降低主要有两方面原因:(1)腰果酚在苯环间位上有一个15个碳的单烯或双烯不饱和柔性脂肪链,其邻位和对位为反应活性点,在树脂合成时参与化学反应,在树脂中引入了脂肪族柔性链,而脂肪链属于亲油憎水性基团,使改性泡沫塑料的亲水性降低,从而使其吸水率下降。(2)随着腰果酚用量的增加,柔性链的引入增加,进一步提高了树脂的交联程度,从而使改性泡沫塑料的泡孔变小,更加致密均匀,发泡时气泡更容易保持完整,在没有破裂时固化,从而使泡孔的闭孔率提高,而吸水率与泡沫塑料的闭孔率有着密切关系,随着闭孔率的提高而降低,因此随着腰果酚用量的增加,改性泡沫塑料的吸水率降低。

(2) 腰果酚用量对改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料压缩强度的影响。

图5为腰果酚用量对改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料压缩强度的影响。

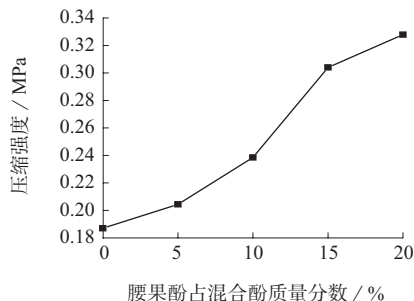


图5 腰果酚用量对改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料压缩强度的影响

由图5可知,腰果酚改性焦油粗酚酚醛泡沫塑

料的压缩强度明显高于未改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料的压缩强度。当腰果酚占混合酚的质量分数由0%增加到20%时,改性泡沫塑料的压缩强度由0.187 MPa提高到0.33 MPa,提高了76.5%,当腰果酚占混合酚的质量分数为15%时,改性泡沫塑料的压缩强度为0.31 MPa,比未改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料的压缩强度提高了65.8%。这主要是由于腰果酚的间位上有长链的酚,其邻位和对位为反应活性点,在合成时参与化学反应,在树脂中引入脂肪族柔性链,使改性泡沫塑料具有较好的韧性;焦油粗酚中所含的酚类比较复杂,如甲酚、二甲酚、乙基酚等苯酚的同系物与甲醛缩聚反应,本身就有一定的增韧作用;腰果酚和焦油粗酚共同增韧时与醛交叉缩合反应,提高了树脂的交联程度,使树脂的网状结构更加稳定,从而使改性泡沫塑料的压缩强度得到较大提高。

(3) 腰果酚用量对改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料弯曲强度影响。

图6为腰果酚用量对改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料弯曲强度的影响。

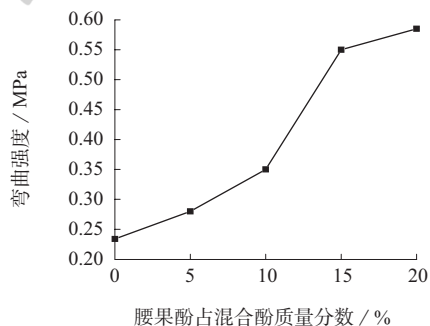


图6 腰果酚用量对改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料弯曲强度的影响

由图6可知,腰果酚的加入提高了改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料的弯曲强度。当腰果酚占混合酚的质量分数由0%增加到20%时,改性泡沫塑料的弯曲强度由0.225 MPa提高到0.585 MPa,提高了160%。当腰果酚占混合酚的质量分数小于10%时,改性焦油粗酚酚醛泡沫塑料的弯曲强度改善不明显;当腰果酚占混合酚的质量分数由10%增加到15%时,改性泡沫塑料的弯曲强度由0.35 MPa迅速增大为0.55 MPa,提高了57.1%;当腰果酚占混合酚的质量分数由15%增加到20%时,改性泡沫塑料的弯曲强度缓慢增加。当腰果酚占混合酚的质量分数为15%时,改性泡沫塑料的弯曲强度由未改性时的0.225 MPa提高到0.55 MPa,提高了144.4%;由于焦油粗酚中含有一定的杂质,不参与

反应而夹杂在泡沫塑料中,影响泡沫塑料的力学性能。加入腰果酚后,腰果酚的柔性链参与缩聚反应,当腰果酚用量较少时,腰果酚的侧链对苯酚邻位有活化作用使缩聚反应加强,随着腰果酚用量增加,缩聚交联反应剧烈,形成网状结构,增强了树脂的网状构架和物理性能,发泡后泡沫塑料的泡孔变小且致密,泡孔处承受应力的能力变大,表现为泡沫塑料的弯曲强度随腰果酚用量增加而增大。当腰果酚用量较多时,随着交联反应的进行,腰果酚长侧链的空间位阻效应逐渐显现出来,使反应活性降低,缩聚交联反应减弱,腰果酚的参与反应速率减弱,反应量增加缓慢,导致柔性链引入量增加缓慢,表现为泡沫塑料的弯曲强度增加缓慢。

(4) 腰果酚用量对改性焦油粗酚醛泡沫塑料 LOI 的影响。

图 7 为腰果酚用量对改性焦油粗酚醛泡沫塑料 LOI 的影响。

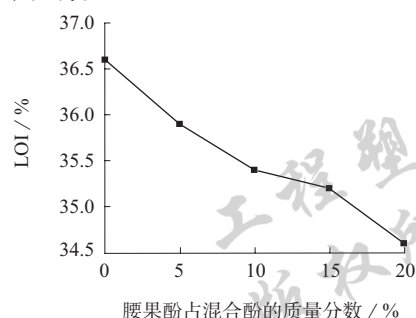


图 7 腰果酚用量对改性焦油粗酚醛泡沫塑料 LOI 的影响

由图 7 可知,腰果酚改性焦油粗酚醛泡沫塑料的 LOI 随腰果酚用量的增加而逐渐减小。当腰果酚占混合酚的质量分数由 0% 增加到 20% 时, LOI 由 36.6% 降低为 34.6%; 当腰果酚占混合酚的质量分数为 15% 时, LOI 为 35.2%。改性泡沫塑料的阻燃性能略低于未改性焦油粗酚醛泡沫塑料。由于腰果酚柔性侧链的引入使芳环结构在泡沫塑料中的含量相对降低,腰果酚的侧链受热会分解,从而使得泡沫塑料的耐热性有所下降,破坏了改性泡沫塑料的化学结构和性能。但改性泡沫塑料的 LOI 仍能达到 35% 左右,具有很好的阻燃性能,仍属于难燃材料。

(5) 腰果酚对改性焦油粗酚醛泡沫塑料保温性能的影响。

按 GB/T 10294-2008,采用防护热板法测定腰果酚改性焦油粗酚醛泡沫塑料的导热系数,考察改性泡沫塑料的保温性能。结果表明,当腰果酚

占混合酚的质量分数为 15% 时,改性泡沫塑料的导热系数为 $0.036 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,而焦油粗酚醛泡沫塑料的导热系数为 $0.032 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。虽腰果酚改性焦油粗酚醛泡沫塑料的导热系数略高于焦油粗酚醛泡沫塑料,但仍属于高效保温材料。

(6) 腰果酚对改性焦油粗酚醛泡沫塑料热稳定性的影响。

图 8 为焦油粗酚醛泡沫塑料及腰果酚占混合酚质量分数为 15% 时改性焦油粗酚醛泡沫塑料的 TG 曲线。

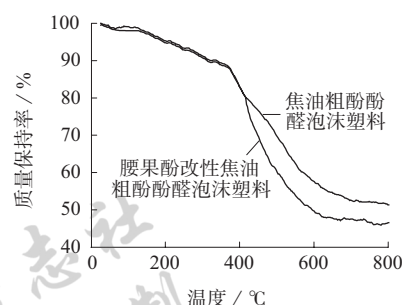


图 8 焦油粗酚醛泡沫塑料及腰果酚占混合酚质量分数为 15% 时改性焦油粗酚醛泡沫塑料的 TG 曲线

由图 8 可以看出,当腰果酚占混合酚的质量分数为 15% 时,改性焦油粗酚醛泡沫塑料的失重过程与焦油粗酚醛泡沫塑料基本相同,二者都是在 28°C 左右开始失重, $28 \sim 380^\circ\text{C}$ 主要是一些水分、残余反应物和低聚物小分子的挥发;从 380°C 以后开始为大分子的热分解,当温度升到 400°C 以上时,腰果酚侧链开始分解,此时改性泡沫塑料的失重比焦油粗酚醛泡沫塑料大;当温度升至 630°C 后,两者都缓慢失重,至 800°C 保持稳定,但腰果酚改性焦油粗酚醛泡沫塑料的质量保持率低于未改性焦油粗酚醛泡沫塑料,其最终的质量保持率为 46.6% 左右,但其仍有较好的耐热稳定性。

3 结论

(1) 随腰果酚用量的增加,改性焦油粗酚醛树脂的黏度和固含量逐渐增大,而游离醛含量随腰果酚用量的增加而降低。

(2) 当腰果酚占混合酚的质量分数为 15% 时,腰果酚改性焦油粗酚醛泡沫塑料的综合性能较好,改性泡沫塑料均匀细腻,压缩强度为 0.31 MPa ,弯曲强度为 0.55 MPa ,其压缩和弯曲强度分别比未改性时提高 65.8% 和 144.4%。

(3) 腰果酚占混合酚的质量分数为 15% 时,改性焦油粗酚醛泡沫塑料的致密性较好,闭孔率高,

吸水率较低,为4.51%。虽然改性焦油粗酚醛泡沫塑料的LOI为35.2%,导热系数为0.036 W/(m·K),但仍为阻燃型高效保温材料。

(4) FTIR 分析表明,腰果酚参与了缩聚反应,进入了焦油粗酚醛树脂中;微观结构观察发现,改性焦油粗酚醛泡沫塑料的泡孔比未改性焦油粗酚醛泡沫塑料的泡孔更小、更加致密;TG分析表明,腰果酚改性焦油粗酚醛泡沫塑料具有较好的耐热稳定性。

参考文献

- [1] 赵宗虎. 浅谈建筑外墙保温材料[J]. 安防科技, 2011(4):43-44.
Zhao Zonghu. Study on thermal insulation material of building exterior wall[J]. Security and Safety Technology Magazine, 2011(4):43-44.
- [2] 周白霞. 建筑外墙保温系统火灾防范对策[J]. 城市与减灾, 2011(2):17-19.
Zhou Baixia. Preventive countermeasures for fire disaster of the outer walls of buildings[J]. City and Disaster Reduction, 2011(2):17-19.
- [3] 亓波, 郑超, 吕虎, 等. 酚醛树脂在外墙保温防火方面性能研究与应用[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(2):28-30.
Qi Bo, Zheng Chao, Lv Hu, et al. Research and application of phenolic resin in the external thermal insulation and fire resistance composite system [J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(2):28-30.
- [4] 梁明莉, 金关泰, 祝军, 等. 聚氨酯改性酚醛泡沫塑料[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2002, 29(1):47-50.
Liang Mingli, Jin Guantai, Zhu Jun, et al. Phenolic foam modified polyurethane[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2002, 29(1):47-50.
- [5] 黄剑清, 潘安健. 硼改性酚醛泡沫的耐高温性能[J]. 玻璃钢/复合材料, 2007(6):26-28.
Huang Jianqing, Pan Anjian. Heat resistance of boron-denatured phenolic foam[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2007(6):26-28.
- [6] 宋谔光, 王云, 韩爽, 等. 液体 NBR 增韧酚醛泡沫研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(2):25-28.
Song Rongguang, Wang Yun, Han Shuang, et al. Study on phenolic formaldehyde foam toughened by LNBR[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(2):25-28.
- [7] 沈志伟, 朱志开, 车波, 等. 氧化石墨改性酚醛泡沫材料的制备及其表征[J]. 中国塑料, 2013(5):34-38.
Shen Zhiwei, Zhu Zhikai, Che Bo, et al. Preparation and characterization of phenolic foam modified by graphene oxide[J]. China Plastics, 2013(5):34-38.
- [8] 袁晓晓, 陈海松, 沈国鹏, 等. 粗酚部分替代苯酚制备酚醛泡沫保温材料[J]. 合成树脂及塑料, 2013(3):33-38.
Yuan Xiaoxiao, Chen Haisong, Shen Guopeng, et al. Preparation of thermal insulating phenolic foams with phenol partly replaced by crude phenol[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2013(3):33-38.
- [9] 张苛, 陈海松, 沈国鹏, 等. 粗酚酚醛泡沫的制备及其性能研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(2):11-15.
Zhang Ke, Chen Haisong, Shen Guopeng, et al. Study on preparation and property of crude phenol phenolic foam[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(2), 11-15.
- [10] 费杰, 李赫军, 傅亚伟, 等. 酚醛树脂含量对碳纤维增强纸基摩擦材料性能的影响[J]. 磨损, 2010, 269(7-8):534-540.
- [11] Aierbe G A, Echeverria J M, Riccardi C C, et al. Influence of the temperature on the formation of a phenolic resin catalyzed with amine[J]. Polymer, 2002, 43(8):2239-2243.
- [12] 吴向东. 腰果油改性酚醛树脂泡沫材料的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
Wu Xiangdong. Study on phenolic foams materials modified by cashew nut oil[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.

优惠销售 2000 ~ 2013 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000 ~ 2013 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 14 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格(含邮费)销售, 欢迎订阅。

1. 2000 ~ 2013 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 380 元/套。

2. 2000 ~ 2013 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 260 元/盘。本光盘除收录上述 14 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2 700 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市田庄东路 3 号杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>