

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.05.025

基于生物质单宁的低甲醛释放量酚醛泡沫制备与性能

姜兆欣,陈嘉兴,张先行,柳翱,赵宝华,夏艳,侯瑞斌,李东风

(长春工业大学化学与生命科学学院,长春 130012)

摘要:利用生物质单宁取代部分苯酚,定量尿素作为甲醛捕捉剂,制备了单宁改性可发泡酚醛树脂,然后以硫酸与对甲苯磺酸混合酸作为固化剂,正戊烷为发泡剂,制备了单宁改性酚醛泡沫。利用傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱对树脂结构进行了表征,依据 GB/T 30694-2014 检测了不同单宁用量对酚醛泡沫甲醛释放量的影响,使用电子万能试验机和极限氧指数 (LOI) 仪检测了不同单宁用量对酚醛泡沫力学性能和阻燃性能的影响。结果表明,改性酚醛泡沫 pH 为 6; 当加入的单宁用量为苯酚质量的 3% 时,改性酚醛泡沫甲醛释放量最低为 1.1875 mg/L,达到了人造板 E1 标准,泡沫压缩强度为 0.2166 MPa,冲击强度为 2.81 kJ/m²,粉化率低至 2.01%, LOI 达到 37%,其综合性能最好。相对于纯酚醛泡沫,单宁改性酚醛泡沫的力学性能有所提升,脆性明显改善,阻燃性能显著提高。

关键词:酚醛泡沫; 改性; 单宁; 尿素; 甲醛释放量

中图分类号: TQ323.1, TQ328.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)05-0137-06

Preparation and Performances of Phenolic Foam with Low Formaldehyde Emission based on Biomass Tannin

Jiang Zhaoxin, Chen Jiaxing, Zhang Xianxing, Liu Ao, Zhao Baohua, Xia Yan, Hou Ruibin, Li Dongfeng

(School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract : Biomass tannin was used to replace part of phenol, urea was used as formaldehyde trapping agent, foamable phenolic resins modified by tannin were prepared. Then the mixed acid of sulfuric acid and p-toluenesulfonic acid was used as curing agent and n-pentane was used as foaming agent, phenolic foams modified by tannin were prepared. The structure of the resin was characterized by FTIR and ¹H-NMR, the effects of tannin content on the formaldehyde emission of phenolic foam was detected by GB/T 30694-2014, the effects of tannin content on the mechanical properties and flame retardancy of phenolic foam were tested using an electronic universal testing machine and a limiting oxygen index (LOI) meter. The results show that the pH of the modified phenolic foam is about 6, when the content of tannin added is 3% of the mass of phenol, the minimum formaldehyde emission of phenolic foam is 1.1875 mg/L, which meets the E1 standard of wood-based panels, and the compression strength is 0.2166 MPa, the impact strength is 2.81 kJ/m², the pulverization rate is as low as 2.01%, and the LOI is 37%, its comprehensive performance is the best. Compared with pure phenolic foam, the mechanical properties of tannin-modified phenolic foam are improved, and the brittleness is significantly improved and the flame retardancy is improved obviously.

Keywords : phenolic foam ; modification ; tannin ; urea ; formaldehyde emission

与聚氨酯泡沫和聚苯乙烯泡沫相比,酚醛泡沫在耐高温方面具有明显的优势。不仅如此,酚醛泡沫由于其低导热率和均匀的闭孔结构而具有良好的隔热性能。除此之外还具有燃烧时低烟、低毒、无滴落物、高残炭率、耐酸碱腐蚀、成本较低等众多优点^[1-4],因此在化工、建筑^[5-6]、机械、航空航天等多

个领域获得了广泛应用,具有广阔的应用前景,是最有前途的保温^[7-8]阻燃材料之一。然而,酚醛泡沫由于其易脆和易碎的缺陷,严重制约了它的普及推广。为了克服这些缺点,人们采用各种添加剂来改善酚醛泡沫的性能,如用碳纳米管^[9]、蒙脱土与碳纤维^[10]、硅烷偶联剂^[11]、双氰胺^[12]等作为改性剂改善

基金项目: 吉林省科技厅重点科技研发项目 (20180201029SF)

通讯作者: 李东风,教授,博士生导师,主要从事高分子材料改性、有机合成研究 E-mail: lidongfeng@ccut.edu.cn

收稿日期: 2020-01-10

引用格式: 姜兆欣,陈嘉兴,张先行,等. 基于生物质单宁的低甲醛释放量酚醛泡沫制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(5): 137-142.

Jiang Zhaoxin, Chen Jiaxing, Zhang Xianxing, et al. Preparation and performances of phenolic foam with low formaldehyde emission based on biomass tannin[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5): 137-142.

泡沫性能,效果显著,扩大了酚醛泡沫的应用范围,延续了使用寿命。

近年来,随着我国建筑业的蓬勃发展,新型防火保温材料的需求越来越大,酚醛泡沫由于具有较好的阻燃作用,近年来越来越受到政府及研究者的关注和青睐。目前酚醛泡沫的垂直燃烧阻燃等级为V-0等级,属于难燃级别,因此可以向飞机、船舶、车站、医院、体育设施、家用门窗等场所和领域中推广酚醛泡沫材料用以保温和阻燃,可有效降低火灾的发生和火灾损失。但是由于酚醛树脂中游离醛的存在,制造出来的酚醛泡沫会随着时间缓慢释放甲醛,长久下去会对人体造成极大的损害。并且酚醛泡沫是以酸作为固化剂,泡沫显示酸性,会对金属造成腐蚀,降低了船舶、家用门窗等的使用寿命。因此需要对酚醛泡沫进行改性,制造出低酸性同时又低甲醛释放的泡沫,以满足这些领域和场所的要求。

近年来,用生物质材料改性酚醛泡沫越来越受到人们的重视^[13-14],其中单宁作为生物质原料的一种,在改性酚醛树脂方面不仅具有低成本的优势,而且可以部分代替苯酚,减少人们对石油产品的依赖,缓解能源危机,保护环境。使用单宁改性酚醛树脂可提高酚醛泡沫的力学性能^[15],也可利用其高活性用于降低酚醛泡沫甲醛含量。这是因为单宁分子中三元酚结构的存在使其能够发生类似苯酚的反应,每个三元酚有两个反应活性位点,与甲醛有非常高的反应活性^[15],因此可以提高甲醛利用率,降低树脂中残留甲醛,进而降低酚醛泡沫甲醛释放量。因此,基于以前的研究^[15],笔者优化了单宁酚醛树脂的合成路线,同时分两批向树脂中添加了定量尿素^[16],以与残留的甲醛反应,进一步降低树脂中的游离醛含量。与以前的研究相比,所制备的酚醛泡沫除了减少甲醛释放外,在不损失其力学性能的情况下,还提高了热稳定性和阻燃性。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯酚、甲醛(37%):分析纯,天津大茂化学试剂厂;

尿素:分析纯,西陇科学股份有限公司;

吐温-80、单宁:分析纯,天津光复精细化工研究所;

实验用其它试剂均为市售。

1.2 主要仪器及设备

油浴锅:DF-101S型,巩义市予华有限责任公

司;

电动搅拌器:JJ-1型,常州市江南实验仪器厂;
旋转蒸发仪:R502D型,上海申生科技有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum One型,美国Perkin Elmer公司;

核磁共振仪:AVANCE 400型,瑞士Bruker公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5500LV型,日本电子株式会社;

电子万能试验机:WSM-5KN型,长春市智能仪器设备有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJU-22型,承德建德检测仪器有限公司;

紫外分光光度计:Lambda 25型,美国Perkin Elmer公司;

极限氧指数(LOI)测定仪:JF-5型,北京中航时代有限公司;

热重(TG)/差热综合热分析仪:Diamond TG/DTA型,美国Perkin Elmer公司。

1.3 单宁改性酚醛树脂及其泡沫制备

先将苯酚预热至液态,然后按照先后顺序向三颈烧瓶中添加苯酚和甲醛溶液,苯酚与甲醛的物质的量之比为1:1.4,然后称量一定用量(相对于参加反应苯酚质量的百分数)的单宁添加进三颈烧瓶内,滴加质量浓度20%的NaOH溶液,调节pH为9左右。首先使该体系在50℃下反应1h,然后继续升温至60℃,将占苯酚质量为6%的定量尿素分两批次投下(当单宁用量为0%时,尿素添加量也为0%),在60℃时添加第一批次的尿素,反应1h,继续升温至98℃时,添加第二批次的尿素,保持在98℃反应1h。反应完成后树脂自然冷却,冷却至室温后,边搅拌边向树脂中滴加6mol/L盐酸溶液,直到树脂中和至中性为止,最后,使用旋转蒸发仪在减压下蒸馏树脂,使其达到可发泡的黏度,从而获得可发泡树脂。

称取100g可发泡树脂,并在搅拌下依次加入6.0g表面活性剂吐温-80,10.0g发泡剂正戊烷,4.0g固化剂硫酸(质量浓度50%)与对甲苯磺酸溶液(质量浓度50%)(两者体积比1.5:1),搅拌均匀后迅速倒入模具中,在70℃恒温箱内发泡并固化,最终获得pH为6且密度在50kg/m³左右的低酸性改性酚醛泡沫。

1.4 测试与表征

(1) 结构和微观形态表征。

将单宁与溴化钾混合研磨并压片后进行 FTIR 分析;用水洗涤纯单宁改性酚醛树脂(不含尿素)以除去未反应的单宁,然后将树脂涂布在溴化钾压成的薄片上进行 FTIR 分析。

将单宁,纯酚醛树脂和纯单宁改性酚醛树脂溶于 DMSO,然后采用核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 进行分析。

用 SEM 观察纯酚醛泡沫和单宁改性酚醛泡沫截断面的微观形态。

(2) 性能测试。

压缩强度按 GB/T 8813-2008 测试,测试速率为 0.50 mm/s;

冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

硬质酚醛泡沫制品甲醛释放量的测定按 GB/T 30694-2014 中的干燥器法测试;

粉化率按 GB/T 12812-2006 测试;

在空气气氛条件下,采用热分析仪测试加热条件下酚醛泡沫的失重,升温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$;

LOI 按 GB/T 2406-1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 单宁酚醛树脂的反应机理

单宁酚醛预聚物的相关反应机理见文献 [15]。文献 [15] 先合成单宁和甲醛的反应物,然后再加入到苯酚和甲醛的预聚物中,在此基础上,笔者优化了合成路线,直接将单宁加入到苯酚和甲醛中进行反应,将两步法改为一步法,操作更简单快捷,而且甲醛在反应体系的时间增加,可以使甲醛充分反应,既提高甲醛利用率,又降低了树脂中的游离醛含量。另外,反应过程中将尿素分两次加入主要有两个原因,一是在 60°C 碱性条件下,尿素会与甲醛发生加成反应,生成稳定的羟甲基脒结构,消耗掉一部分甲醛;二是在 98°C 下第二次添加尿素主要用作甲醛捕捉剂,尿素继续与未反应的甲醛反应,加成反应生成的羟甲基脒将与甲阶酚醛树脂进一步缩聚。最终产物是通过亚甲基和脒基连接的低分子线性聚合物^[16],从而进一步降低了树脂中的游离醛含量。

2.2 纯单宁改性酚醛树脂的结构

为了证明优化合成路线后单宁对酚醛树脂的改性是否成功,制备了不添加尿素的纯单宁改性酚醛树脂。图 1 为单宁、纯单宁改性酚醛树脂和纯酚醛树脂的 FTIR 谱图。查询文献 [15] 可知,在单宁

的谱图中, $\text{C}=\text{O}$ 的拉伸振动吸收峰在 1715 cm^{-1} 处,单宁三元酚的 $-\text{OH}$ 结构在 3380 cm^{-1} 处。由于纯酚醛树脂的分子结构不包含 $\text{C}=\text{O}$ 结构,因此在 1715 cm^{-1} 处没有相应的羰基吸收峰。然而,在纯单宁改性酚醛树脂的谱图中, $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰出现在 1715 cm^{-1} 处,这表明改性酚醛树脂的分子结构包含单宁结构,单宁已成功添加到酚醛树脂中。

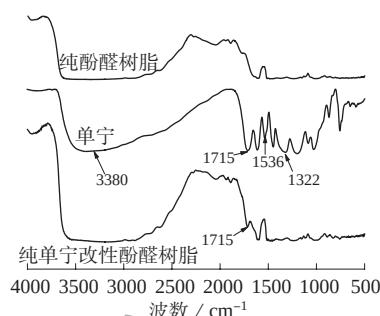


图 1 单宁、纯单宁改性酚醛树脂和纯酚醛树脂的 FTIR 谱图

为了证明单宁是否也具有降低游离醛的作用,制备了不含尿素的纯单宁改性酚醛树脂。不同单宁用量的纯单宁改性酚醛树脂的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 2 所示。从图 2 可以得出,相对于纯酚醛树脂,纯单宁改性酚醛树脂在化学位移 $\delta=8.0\sim 8.5$ 和 $9.0\sim 9.5$ 两处的吸收峰强度随单宁用量增加逐渐降低,甚至有消失的趋势。其中 $\delta=8.0\sim 8.5$ 处的吸收峰为苯环上氢的吸收峰,此处吸收峰强度的降低说明酚醛树脂预聚物苯环上的氢被取代,从而印证了单宁酚醛预聚物的反应机理,也从侧面证明了改性后的酚醛树脂含有单宁结构。 $\delta=9.0\sim 9.5$ 处的吸收峰为醛基的吸收峰,此处吸收峰强度的降低说明酚醛树脂中游离醛含量降低,游离醛含量的降低可以有效降低酚醛泡沫甲醛释放量。

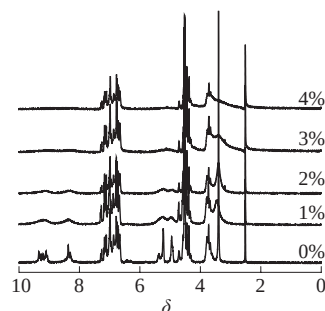


图 2 不同单宁用量的纯单宁改性酚醛树脂的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.3 单宁改性酚醛泡沫的甲醛释放量

图 3 是根据 GB/T 30694-2014 干燥器法测定的不同单宁用量的单宁改性酚醛泡沫甲醛释放量。由图 3 可以看出,当固定尿素添加量后,随着单宁用

量的增加,单宁改性酚醛泡沫的甲醛释放量先降低后升高,当单宁用量为3%时,改性单宁酚醛泡沫的甲醛释放量最低为1.1875 mg/L,低于干燥器法规定的1.5 mg/L,达到了人造板E1标准。随着单宁用量的继续增加,单宁改性酚醛泡沫的甲醛释放量出现升高,推测可能是当单宁用量为4%时,过量的单宁会阻碍单宁酚醛预聚物的合成,破坏树脂结构,降低了甲醛利用率。

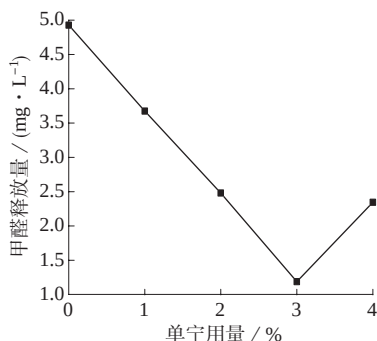


图3 不同单宁用量的单宁改性酚醛泡沫的甲醛释放量

2.4 单宁改性酚醛泡沫的压缩强度

图4为单宁用量对单宁改性酚醛泡沫压缩强度的影响。由图4可以看出,当单宁用量为2%~4%时,单宁改性酚醛泡沫的压缩强度略高于纯酚醛泡沫,但当单宁用量为1%时,单宁改性酚醛泡沫的压缩强度明显降低。这是因为当单宁用量在1%时,泡沫的闭孔率最低,吸水率最高,因而压缩强度降低明显。随着单宁用量的继续增加,泡沫的闭孔率得到改善,因而当单宁用量为3%时,单宁改性酚醛泡沫的压缩强度最高为0.2166 MPa。但是当单宁用量为4%时,改性酚醛泡沫的压缩强度下降。测试结果表明,单宁的用量应适度,以3%为最优值。

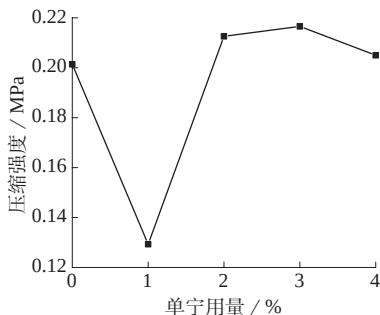


图4 不同单宁用量的单宁改性酚醛泡沫的压缩强度

2.5 单宁改性酚醛泡沫的冲击强度

图5显示了不同单宁用量的单宁改性酚醛泡沫的冲击强度。由图5可以看出,改性酚醛泡沫的冲击强度随着单宁用量的增加先增大后降低,在单宁用量为3%时达到最高,为2.81 kJ/m²,然而当单

宁用量为4%时,泡沫的冲击强度降低,这表明在力学性能方面单宁的最佳用量为3%。

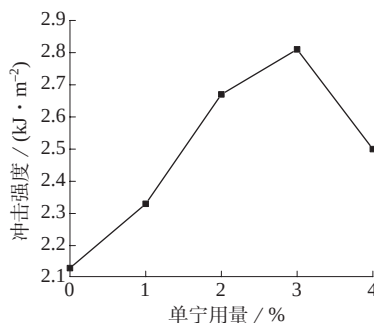


图5 不同单宁用量的单宁改性酚醛泡沫的冲击强度

2.6 单宁改性酚醛泡沫的粉化率

酚醛泡沫一直深受高脆性的影响,这在很大程度上限制了其应用,由于粉化率能较为直接地反映酚醛泡沫的脆性,故测试了不同单宁用量的单宁改性酚醛泡沫的粉化率,结果如图6所示。由图6可以看出,纯酚醛泡沫的粉化率为6.4%,单宁改性酚醛泡沫的粉化率随着单宁用量的增加先降低后升高,在单宁用量为3%时改性酚醛泡沫粉化率达到了最低值2.01%,泡沫的粉化率大大降低,表明改性泡沫的脆性得到改善。

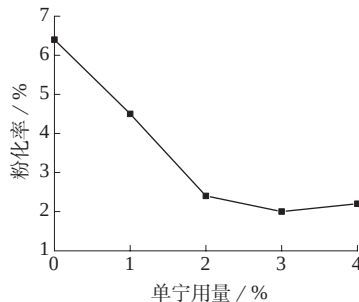
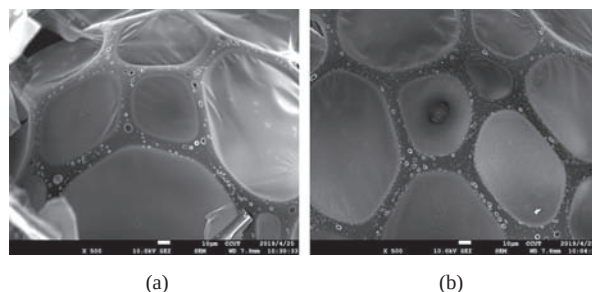


图6 不同单宁用量的单宁改性酚醛泡沫的粉化率

2.7 单宁改性酚醛泡沫的微观形态

图7a是纯酚醛泡沫截面的SEM照片,图7b是单宁用量为3%的单宁改性酚醛泡沫截面的SEM照片。



a—纯酚醛泡沫; b—单宁改性酚醛泡沫

图7 纯酚醛泡沫和单宁用量为3%的单宁改性酚醛泡沫截面的SEM照片

由图 7a 和图 7b 可以看出,单宁的添加对改性酚醛泡沫的结构影响不大,泡孔大多为闭孔,泡孔的形状大致为六边形。单宁很好地整合到泡沫中,在发泡过程中对气泡的形成和生长没有影响。

2.8 单宁改性酚醛泡沫的热稳定性

图 8 显示了不同单宁用量的单宁改性酚醛泡沫的 TG 曲线。如图 8 所示,各酚醛泡沫在 190℃ 时的失重较慢,其质量保持率在 95% 左右,当温度在 200℃ 到 350℃ 区间时,纯酚醛泡沫的失重率明显高于单宁改性酚醛泡沫。当温度在 400℃ 之上时,单宁用量为 3% 的改性酚醛泡沫的质量保持率在 65% 以上,失重率最低,热稳定性最好。由于泡沫表面炭层的紧密覆盖隔绝了泡沫与氧气的接触,从而阻止了泡沫的进一步燃烧,另外尿素含有的氮元素是阻燃元素,尿素的添加一定程度上也提高了改性酚醛泡沫的热稳定性。

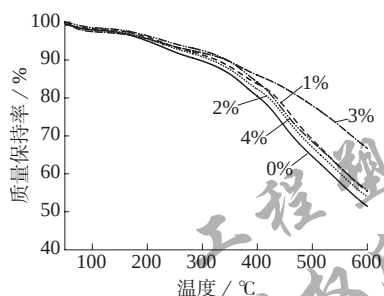


图 8 不同单宁用量的单宁改性酚醛泡沫的 TG 曲线

2.9 单宁改性酚醛泡沫的 LOI

图 9 显示了不同单宁用量的单宁改性酚醛泡沫的 LOI。如图 9 所示,在单宁用量由 1% 增加至 3% 时,改性酚醛泡沫的 LOI 也随之增加,当单宁用量为 3% 时 LOI 最高,为 37%,而当单宁用量增加到 4% 时,改性酚醛泡沫的 LOI 略有降低,但仍高于纯酚醛泡沫。这是因为单宁含有大量的苯环并且碳含量高,故其能提高酚醛泡沫的阻燃性能。此外,在合成阶段,尿素会与系统中残留的甲醛发生反应,从而降低了酚醛树脂和泡沫中易燃的游离甲醛的含量,另一方面,氮是良好的阻燃元素,尿素的添加对单宁

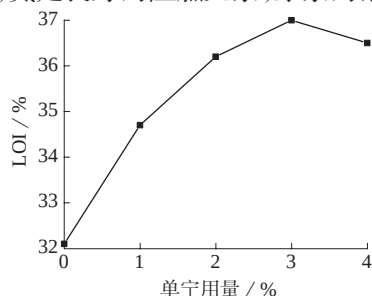


图 9 不同单宁用量的单宁改性酚醛泡沫的 LOI

改性酚醛泡沫的阻燃性能提高也有一定的贡献。

3 结论

(1) 采用单宁作为化学改性剂,尿素作为游离醛捕捉剂,硫酸与对甲苯磺酸作为混合固化剂,发泡得到 pH 为 6 的低酸性单宁改性酚醛泡沫。

(2) $^1\text{H-NMR}$ 和 FTIR 结果均表明单宁被添加到酚醛树脂结构中。通过 SEM 观察可以看出,单宁改性剂的添加不影响酚醛泡沫的泡孔,并且泡孔结构没有明显改变。

(3) GB/T 30694-2014 干燥器法结果表明单宁用量为 3% 时,添加尿素作为甲醛捕捉剂,改性酚醛泡沫的甲醛释放量最低,为 1.1875 mg/L,达到了人造板 E1 标准。

(4) 在单宁用量为 3% 时,改性酚醛泡沫力学性能最佳,压缩强度达到 0.2166 MPa,冲击强度达到 2.81 kJ/m²,除此之外,在单宁用量为 3% 时,改性泡沫的粉化率也最低,为 2.01%。

(5) 单宁改性后的酚醛泡沫的热稳定性和阻燃性都得到提高,在单宁用量为 3% 时,改性酚醛泡沫失重率最低,LOI 也达到 37%。

参考文献

- [1] Liu Lei, Wang Zhengzhou. Facile synthesis of a novel magnesium amino-tris-(methylenephosphonate)-reduced graphene oxide hybrid and its high performance in mechanical strength, thermal stability, smoke suppression and flame retardancy in phenolic foam[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 357: 89-99.
- [2] 李静,黄静,赵雪芹,等. 酚醛泡沫塑料性能研究进展 [J]. 四川化工, 2017, 20(5): 18-20.
Li Jing, Huang Jing, Zhao Xueqin, et al. Research progress on the properties of phenolic foam plastics[J]. Sichuan Chemical Industry, 2017, 20(5): 18-20.
- [3] 葛欣国,何瑾,刘微,等. 有机保温材料燃烧烟气毒性及热性能分析 [J]. 新型建筑材料, 2018(4): 1-4.
Ge Xinguo, He Jin, Liu Wei, et al. Fire effluents hazard and thermal properties of organic thermal insulation materials[J]. New Building Materials, 2018(4): 1-4.
- [4] 徐雁茹,张浩楠,翟华敏,等. 酚醛树脂的研究现状,工业化应用需求及展望 [J]. 中国胶粘剂, 2019, 28(9): 54-62.
Xu Yanru, Zhang Haonan, Zhai Huamin, et al. Research status, industrial application demand and prospect of phenolic resin[J]. China Adhesives, 2019, 28(9): 54-62.
- [5] 殷宜初,刘洪瑞. 防火绝热兼优是建筑节能保温的必备性能——论酚醛泡沫发展趋势 [J]. 建设科技, 2018, 17(12): 70-74.
Yin Yichu, Liu Hongrui. Fireproof and thermal isolation being the required performance for energy-saving insulation buildings——Discussion on the development trend of phenolic foam[J].

- Construction Science and Technology, 2018, 17(12):70-74.
- [6] 王永垒,李海云,方红霞.建筑保温材料酚醛板和挤塑聚苯板的阻燃性能研究[J].化工新型材料,2015,43(3):140-142.
- Wang Yonglei, Li Haiyun, Fang Hongxia. Flame retardant performance of phenolic foam board and polystyrene foam board[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(3):140-142.
- [7] 王立华,段毅凡.酚醛泡沫保温材料改性研究综述[J].建筑节能, 2013(9):24-25.
- Wang Lihua, Duan Yifan. Review on modification of phenolic foam[J]. Building Energy Efficiency, 2013(9):24-25.
- [8] 王红丽,刘良旭.保温高分子材料的研究进展[J].合成树脂及塑料,2018,35(1):98-102.
- Wang Hongli, Liu Liangxu. Research progress of thermal insulation polymer materials[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2018, 35(1):98-102.
- [9] Song S A, Chung Y S, Kim S S. The mechanical and thermal characteristics of phenolic foams reinforced with carbon nanoparticles[J]. Composites Science and Technology, 2014, 103:85-93.
- [10] Wei Dong, Li Dongfeng, Zhang Lu, et al. Study on phenolic resin foam modified by montmorillonite and carbon fibers[J]. Procedia Engineering, 2012, 27:374-383.
- [11] 崔旭,张立博,侯瑞斌,等.硅烷偶联剂改性酚醛泡沫塑料的制备和性能研究[J].工程塑料应用,2014,42(11):33-37.
- Cui Xu, Zhang Libo, Hou Ruibin, et al. Preparation and properties of phenolic foam plastics modified by silane coupling agent[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):33-37.
- [12] 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.
- [13] 刘小峯,王秀玲,王宇,等.生物质改性酚醛树脂的研究进展[J].热固性树脂,2016,31(6):59-64.
- Liu Xiaofeng, Wang Xiuling, Wang Yu, et al. Research progress in the biomass modified phenolic resins[J]. Thermosetting Resin, 2016, 31(6):59-64.
- [14] Liang Bingchuan, Li Xiangyu, Hu Lihong, et al. Foaming resin modified with polyhydroxylated cardanol and its application to phenolic foams[J]. Industrial Crops and Products, 2016, 80:194-196.
- [15] 刘金虎,赵宝华,李健卓,等.生物质单宁对酚醛泡沫力学性能和热稳定性的影响[J].工程塑料应用,2013,41(7):12-16.
- Liu Jinhui, Zhao Baohua, Li Jianzhuo, et al. Mechanical property and thermostability of phenolic foams modified by tannins[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(7):12-16.
- [16] 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 resin and its foam[J]. Plastics, 2013, 42(3):55-58.

欢迎订阅 2020 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2020 年定价 20 元/期,全年 240 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2020 年定价 20 元/期,全年 120 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2019 年底共 47 卷 362 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2019 年底

共 28 卷 134 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 550 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 250 元。

邮局汇款:

收款地址:济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户名:山东非金属材料研究所

开户银行:中国工商银行济南市经十一路支行

账号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>