

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.06.023

淀粉纳米晶对玻璃纤维的表面改性研究^{*}

聂琴,陈袁曦,常瑶,周晓东

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室,上海 200237)

摘要:采用自制的淀粉纳米晶(SNC)对玻璃纤维进行表面处理,增加其与环氧树脂基体的界面剪切强度(IFSS)。研究了处理方式、处理时间、SNC乙醇分散液浓度、热处理温度等工艺参数对SNC在玻璃纤维表面沉积情况的影响,以及对改性玻璃纤维与环氧树脂的界面性能的影响规律。采用扫描电子显微镜、单纤维强力仪对处理前后玻璃纤维进行表征,并采用微脱粘法测试玻璃纤维与环氧树脂的界面粘结情况。结果表明,当重力静置处理时间24 h, SNC乙醇分散液浓度为1 g/100 mL时, SNC在玻璃纤维表面均匀沉积,且能显著提高玻璃纤维与环氧树脂的IFSS,为27.29 MPa,较未处理的纤维增加29.3%。150℃热处理4 h后, X射线光电子能谱结果显示SNC与玻璃纤维形成化学键合,进一步增加纤维与环氧树脂的界面粘结, IFSS值达到32.30 MPa,较未处理的纤维增加53%,且纤维的拉伸强度得到较好的维持。

关键词:玻璃纤维; 淀粉纳米晶; 环氧树脂; 表面改性; 处理; 界面; 强度

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)06-0116-06

Study on Surface Modification of Glass Fiber by Starch Nanocrystals

Nie Qin, Chen Yuanxi, Chang Yao, Zhou Xiaodong

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract : The glass fiber was treated with starch nanocrystals (SNC) prepared by self to increase the interface shear strength (IFSS) with epoxy resin matrix. The influences of treatment methods, treatment time, concentration of SNC ethanol dispersion solution and heat treatment temperature on the surface deposition of SNC and the interfacial properties of the modified glass fiber and epoxy resin were studied. The fibers before and after treatment were characterized by scanning electron microscopy and single fiber strength tester, and the interface bonding of the fiber and epoxy resin was analyzed by using microdebonding method. The results show that SNC can be deposited on the surface of glass fiber uniformly, when the fiber is deposited by gravity standing for 24 h and the concentration of SNC ethanol dispersion solution is 1 g/100 mL, the IFSS is increased obviously, to 27.29 MPa, improved by 29.3% compared with the untreated fiber. After heat treatment at 150℃ for 4 h, X-ray photoelectron spectroscopy shows there exists chemical bonds between glass fiber and SNC and improves the interface bonding of the fiber and epoxy resin further, the IFSS reaches 32.30 MPa, is improved by 53% compared with the untreated fiber, and the tensile strength of the fiber can be well kept.

Keywords : glass fiber ; starch nanocrystal ; epoxy resin ; surface modification ; treatment ; interface ; strength

玻璃纤维是常用的无机非金属的增强纤维,具有优良的化学稳定性、绝缘性,以及高模量、比强度、耐热性等特点^[1],广泛应用于国防建设、现代工业、日常生活等领域,并且用量不断增加^[2]。

环氧树脂是先进复合材料中应用最广泛的树脂体系,它适用于多种成型工艺,通过调节配方更改黏度,以适应不同的成型工艺^[3-4]。将环氧树脂与玻璃纤维复合,可以兼顾两者优异的性能,而两者的界面粘结是影响这些性能的关键因素。基于界面粘结对复合材料的重要性^[5-6],对玻璃纤维进行表面处理能有效提高其与环氧树脂的界面结合^[7]。玻璃纤维的表面处理技术较多,其中表面沉积处理操作过程

简单,对纤维强度损伤较小,对纤维与基体之间界面性能改进良好,成为近年来的研究热点。

淀粉纳米晶(SNC)是天然可再生的纳米晶体,对人体无害,结构与粘土相似,且表面有大量羟基,既可与玻璃纤维表面的硅羟基作用,也能参与到环氧树脂的固化反应中^[8]。

笔者以环氧树脂为基体,利用SNC处理玻璃纤

^{*} 中央高校基本科研业务费专项基金项目

联系人:周晓东,教授,主要从事聚合物基复合材料制备及成型技术、聚合物材料的界面和嵌段共聚物的组装行为及相关功能材料的研究

收稿日期:2017-03-14

维,研究不同工艺条件下 SNC 在玻璃纤维表面的沉积情况,使用单纤维拉伸法测量玻璃纤维的拉伸强度,另外,采用微脱粘法表征环氧树脂与玻璃纤维之间的界面性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

连续玻璃纤维:嘉兴巨石玻璃纤维复合材料有限公司;

蜡质玉米淀粉:山东海洋生物科技有限公司;

环氧树脂:E51,上海树脂厂;

酚醛胺(PAA)环氧固化剂:华昌聚合物有限公司;

浓硫酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

无水乙醇:分析纯,上海振兴化工一厂。

1.2 主要仪器与设备

傅里叶变换红外光谱(FITR)仪:Thermo Nicolet 5700 型,美国 Nicolet 公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM-1400 型,日本电子株式会社;

热重(TG)分析仪:SDT-Q600 型,美国 TA 公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6360LV 型,日本 JEOL 公司;

单纤维强力仪:YG004A 型,常州第二纺织机械厂;

X 射线光电子能谱(XPS)仪:ESCALAB 250Xi 型,美国赛默飞世尔科技有限公司。

1.3 试样制备

(1) 玻璃纤维预处理。

采用中温热处理法对玻璃纤维进行预处理^[9]。取多束玻璃纤维,置于 450℃ 马弗炉中 1 h,除去纤维原有浸润剂,冷却,取出纤维于肥皂水中超声清洗 5 min,去离子水清洗,干燥后备用,记为 GF0。

(2) SNC 的制备。

采用水解法制备 SNC^[10]。称取 36.725 g 蜡质玉米淀粉,加入 250 mL 3.16 mol/L 的硫酸溶液中,于 40℃ 水浴环境中磁力搅拌 5 d。洗离心悬浮液至上清液为中性,冷冻干燥,研磨过 200 目网,备用。

(3) 玻璃纤维的沉积处理及热处理。

在常温条件下,称取适量 SNC 于 70% 乙醇水溶液中,在冰水浴中超声处理 1 h 得到分散液。取少量 GF0 加入分散液中,采用不同方式(重力静置、

恒温振荡)进行处理,一定时间后,取出干燥,再在索氏提取器中用乙醇淋洗 3 d,干燥备用。取一部分处理后的玻璃纤维置于不同温度的烘箱中,热处理 4 h 备用。

(4) 环氧树脂/玻璃纤维试样制备。

将处理前后玻璃纤维固定在自制模具上,环氧树脂与固化剂按质量比 1:0.315 混合,点涂在单纤维上,于 60℃ 烘箱中固化 5 h,120℃ 烘箱中固化 5 h,待测。

1.4 测试与表征

(1) 自制 SNC 的测试与表征。

TEM 表征:铜网滴涂 SNC 分散液,采用 TEM 观察 SNC 的形貌;

TG 测试:测试条件为 N₂ 气氛,温度 25~600℃,升温速率 10℃/min。

(2) SNC 处理玻璃纤维的测试与表征。

SEM 表征:将样品真空喷金,观察 SNC 在玻璃纤维表面的沉积情况;

XPS 表征:用 XPS 对热处理前后的 SNC 改性玻璃纤维进行测试,采用 Al K_α(1 486.6 eV)为 X 射线源,功率为 150 W,以污染碳峰 284.8 eV 为标定标准,束斑直径在 200 μm,分析室真空度小于 1×10⁻⁷ Pa;

玻璃纤维拉伸强度测试:夹持长度为 1 cm,拉伸速度 2 mm/min,拉断时拉力为 F ,纤维直径为 d ,拉伸强度 τ 采用式 (1) 计算:

$$\tau = 4F/(\pi d^2) \quad (1)$$

界面剪切强度(IFSS)测试:采用微脱粘法,以 F_1 为拔脱拉力, L 为树脂包覆纤维的长度,采用式 (2) 计算 IFSS。

$$\text{IFSS} = F_1/(\pi dL) \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 自制 SNC 的性质

图 1 为自制 SNC 的 TEM 照片和 TG 曲线。由图 1a 可见,制得的 SNC 晶体具有纳米尺度,其尺寸在 50 nm 左右,形貌与粘土相似。由图 1b 可知,当温度小于 180℃ 时, SNC 的热分解量较少,仅分解 4%。因此,在低温条件下, SNC 的热稳定性较好,选择热处理温度小于 180℃ 较为合适。

2.2 SNC 在玻璃纤维表面沉积的工艺条件研究

(1) 沉积处理方式。

SNC 的用量用 SNC 浓度表示,其为 SNC 的乙醇分散液浓度,其单位为 g/100 mL,将 SNC 浓度

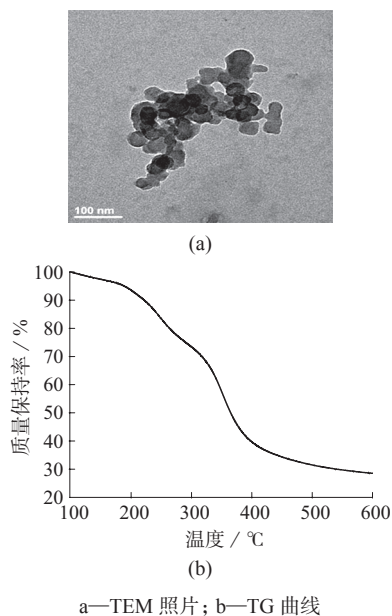


图1 SNC的TEM照片和TG曲线

固定为 1 g/100 mL,对比重力静置 24 h 以及恒温振荡 2 h 处理后,SNC 在玻璃纤维表面的沉积情况,结果如图 2 所示。由图 2 可见,预处理后,玻璃纤维表面较为光滑;SNC 沉积于玻璃纤维的表面,纤维表面粗糙度提高,且处理方式不同,沉积 SNC 的状态不同。静置处理下,玻璃纤维表面沉积的 SNC 量相对较少,但分布均匀;振荡处理下,玻璃纤维表面 SNC 量较多,但表面 SNC 颗粒团聚现象严重,分布不均匀。静置过程中,SNC 颗粒在重力作用下,均匀沉积在玻璃纤维表面;振荡过程中,玻璃纤维与 SNC 颗粒有更多的接触机会,不同尺寸的颗粒沉积并彼此吸附,使沉积在玻璃纤维表面的 SNC 量较多,导致团聚现象。

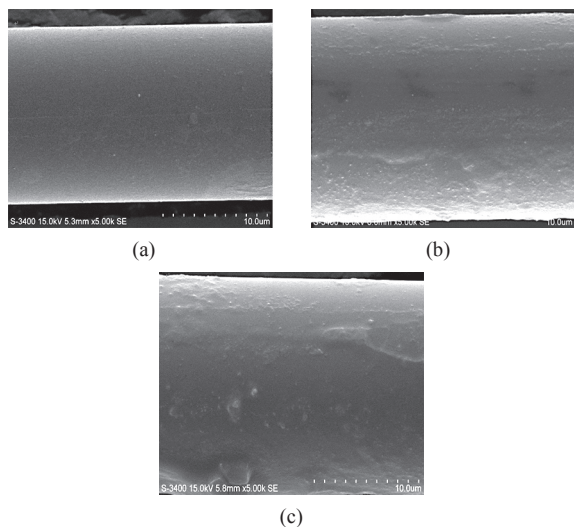


图2 不同沉积处理下 SNC 在玻璃纤维表面的沉积情况

图 3 为不同沉积处理方式下环氧树脂 / 改性玻璃纤维的 IFSS 以及纤维的拉伸强度。由图 3a 可知,沉积 SNC 能有效增强玻璃纤维与环氧树脂的 IFSS,且两种处理方式效果相近,均约提升 30%。由图 3b 可知,乙醇淋洗后,玻璃纤维拉伸强度变化不大,说明乙醇淋洗处理不会对玻璃纤维造成较大损伤;当 SNC 浓度为 0 g/100 mL 时,发现玻璃纤维拉伸强度下降明显,其中重力静置处理后较 GF0 下降 8.4%,恒温振荡处理后下降 16.4%。引入 SNC,玻璃纤维拉伸强度的下降幅度变小,重力静置处理和恒温振荡处理后较 GF0 下降分别为 7.1% 和 14.6%,说明 SNC 的加入对玻璃纤维的拉伸强度影响相对较小。玻璃纤维自身吸水,水分子与玻璃纤维自身组分发生置换,如碱金属等,致使其表面裂纹扩张,因此沉积处理后,拉伸强度均下降;此外,在恒温振荡过程中,玻璃纤维不断与烧杯内壁发生碰撞,损伤纤维,进一步使拉伸强度下降。纤维自身的拉伸强度对最终复合材料的力学性能影响较大,为能有效维持纤维自身强度,选择重力静置的沉积处理方式处理纤维。

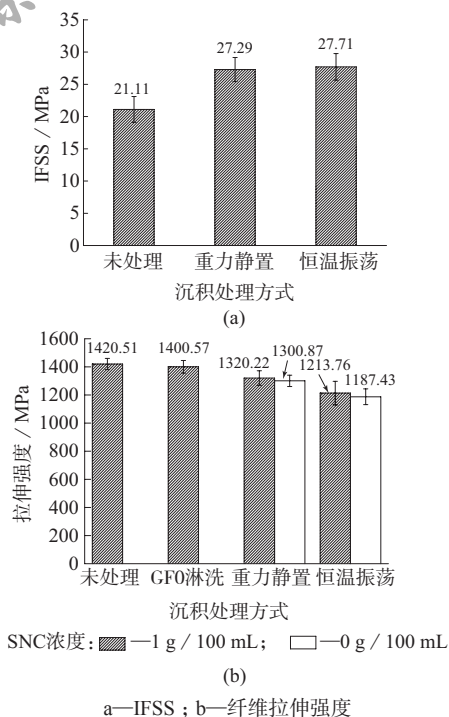
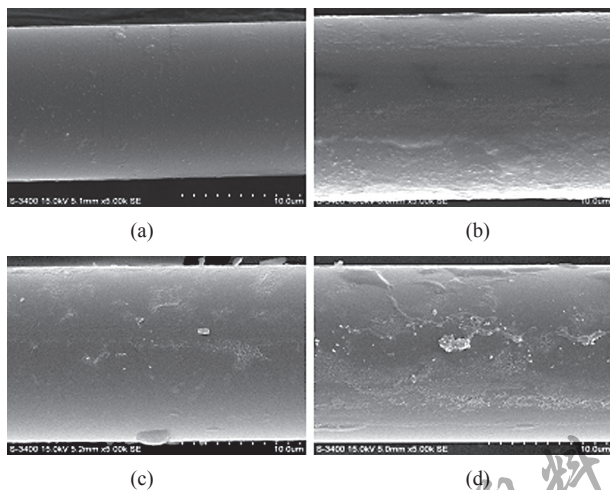


图3 不同沉积处理方式下环氧树脂 / 改性玻璃纤维的 IFSS 以及纤维的拉伸强度

(2) SNC 浓度。

图 4 为不同浓度的 SNC 在玻璃纤维表面沉积情况,其中处理方式均为重力静置沉积,处理时间均为 24 h。由图 4 可见,随 SNC 浓度增大,玻璃纤维表面

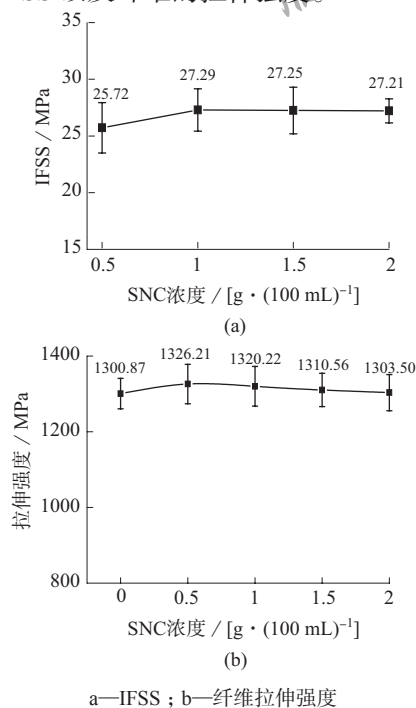
沉积的 SNC 量增加。当 SNC 浓度为 1.5 g/100 mL 时,其在纤维表面沉积不均匀并出现团聚。SNC 纳米颗粒在重力作用下沉积于纤维表面,粒径较大的优先沉积。当 SNC 浓度较小时,分散液中颗粒稳定性较好,不易团聚,因此能均匀地沉积于纤维表面;当 SNC 浓度较大时,纳米尺度的 SNC 间通过氢键作用彼此吸附,形成尺寸较大的颗粒,削弱与纤维的相互作用,导致其在纤维表面稳定性较差,容易剥落。



SNC 浓度: a—0.5 g/100 mL; b—1 g/100 mL;
c—1.5 g/100 mL; d—2 g/100 mL

图 4 不同浓度 SNC 在玻璃纤维表面沉积的情况

图 5 为不同 SNC 浓度下环氧树脂/改性玻璃纤维的 IFSS 以及纤维的拉伸强度。



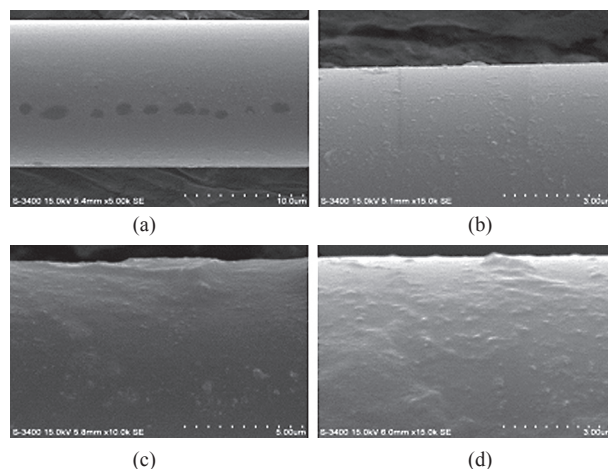
a—IFSS; b—纤维拉伸强度

图 5 不同 SNC 浓度下环氧树脂/改性玻璃纤维的 IFSS 以及纤维的拉伸强度

由图 5a 可知,随着 SNC 浓度增大,玻璃纤维与环氧树脂的 IFSS 先增加后趋于不变,当 SNC 浓度为 1 g/100 mL 时达到最大值,为 27.29 MPa,较 GF0 (21.11 MPa) 增加 29.3%。随着分散液中 SNC 浓度的增大,沉积到纤维表面的 SNC 发生团聚,在与环氧树脂复合过程中剥落,不能进一步提升 IFSS,说明沉积到玻璃纤维表面并能与其形成有效作用的 SNC 的量是一定的。由图 5b 可见, SNC 浓度的变化对玻璃纤维的拉伸强度影响较小。沉积到玻璃纤维表面的 SNC 的量较少,对纤维的自身强度影响微弱。因此,选择浓度为 1 g/100 mL 的 SNC 分散液处理玻璃纤维。

(3) 处理时间。

图 6 为不同处理时间下 SNC 在玻璃纤维表面沉积情况,其中处理方式均为重力静置沉积, SNC 浓度为 1 g/100 mL。由图 6 可见, SNC 在玻璃纤维表面的沉积量会随着时间增长而增多,处理时间大于 36 h 时,沉积在纤维表面的 SNC 颗粒发生团聚。分散液中 SNC 颗粒在重力作用下,大颗粒优先沉积在纤维的表面,随着沉积时间的增加,小颗粒分散稳定性下降,与沉积在纤维表面的大颗粒 SNC 彼此通过氢键作用吸附,出现团聚。团聚的 SNC 未与玻璃纤维产生有效的化学或者物理结合,稳定性较差,容易脱落。



处理时间: a—12 h; b—24 h; c—36 h; d—48 h

图 6 不同处理时间下 SNC 在玻璃纤维表面的沉积情况

图 7 为不同处理时间下环氧树脂/改性玻璃纤维的 IFSS 以及玻璃纤维的拉伸强度。由图 7a 可见,随着处理时间增加,玻璃纤维与环氧树脂的 IFSS 先增加后保持不变,并在 24 h 处理时间达到最大值。这时沉积到玻璃纤维表面并能与纤维形成有效结合的 SNC 量达到饱和值,此后 IFSS 值变化较小。图

7b中,随着处理时间的增加,玻璃纤维的拉伸强度逐渐减小,延长处理时间会损伤玻璃纤维,造成玻璃纤维自身强度下降。因此,选择24 h为最佳沉积处理时间。

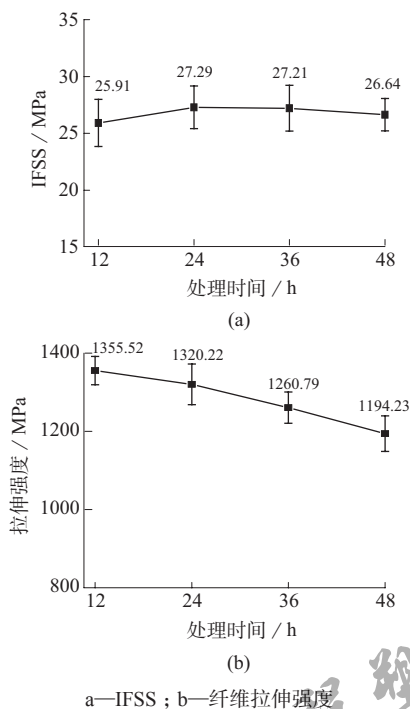


图7 不同处理时间下环氧树脂/改性玻璃纤维的IFSS以及纤维的拉伸强度

通过对沉积处理过程中工艺条件的研究,选择重力静置方式处理玻璃纤维,最优处理时间为24 h, SNC浓度为1 g/100 mL,此时纤维与环氧树脂的IFSS达到27.29 MPa,较GF0增加29.3%,纤维自身的拉伸强度为1320.22 MPa,较GF0仅下降7.1%。

2.3 热处理对SNC改性玻璃纤维性能的影响

SNC可以通过分子中的羟基与玻璃纤维表面的硅羟基形成氢键相互作用,羟基脱水缩合能形成化学键合,加热处理能催化这一反应的实现。自制SNC的起始分解温度较低,如上所述,热处理选取的最高温度为180℃,使用XPS表征热处理后的成键情况。

表1为150℃热处理前后玻璃纤维表面元素浓度的变化。由表1看出,热处理之后O元素所占比例下降,而在热处理过程中,C与Si损失的可能性较小,故可确定为O的含量减少。采用XPSPEAK4.1软件,对热处理后玻璃纤维的XPS图谱进行分峰拟合处理。图8为150℃热处理后玻璃纤维的Si 2p分峰谱图。图8中102.1 eV处为玻璃

纤维中高价态的 SiO_n 吸收峰,102.4 eV处为 Si-O-C 吸收峰,101.7 eV处为 Si-OH 的吸收峰。表2为处理后纤维表面Si元素的价态以及含量。玻璃纤维表面吸水,表面有大量的硅羟基存在,在热处理之后, Si-O-C 的化学键形成。

项目	C	O	Si
热处理前	48.46	30.45	21.04
热处理后	54.38	25.85	19.77

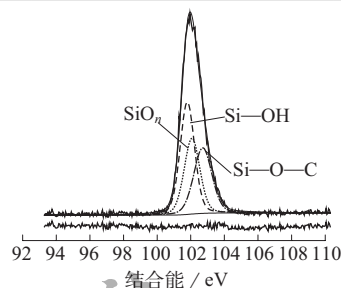


图8 热处理后玻璃纤维表面Si元素分峰谱图

Si元素总含量	不同Si元素价态成键含量		
	SiO_n	Si-O-C	Si-OH
19.77	30.71	31.46	37.83

图9为不同热处理温度下环氧树脂/改性玻璃纤维的IFSS以及纤维的拉伸强度,图中G1表示未热处理的SNC改性玻璃纤维, G100, G120, G140, G150, G160, G180分别表示热处理温度为100, 120, 140, 150, 160, 180℃时,热处理4 h后得到的SNC改性玻璃纤维。

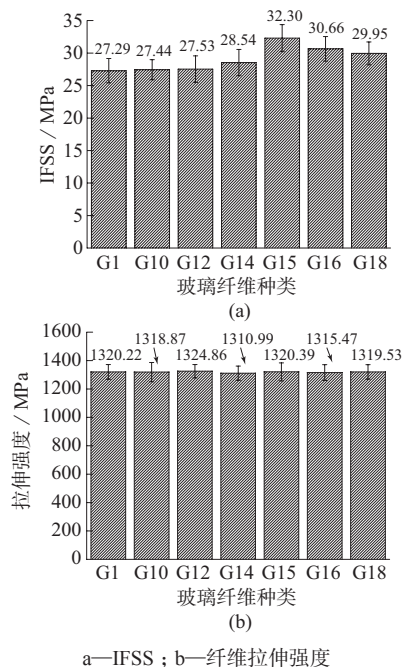


图9 不同热处理温度下环氧树脂/改性玻璃纤维的IFSS以及纤维的拉伸强度

由图 9a 可知,当热处理温度低于 140℃时,IFSS 几乎不变;当热处理温度大于 140℃时,IFSS 先增大后降低,且在 150℃时,IFSS 值最大,达到 32.3 MPa,较未热处理增加 18.4%,较 GF0 增加 53%;温度大于 150℃后,IFSS 降低。热处理过程中,SNC 表面羟基与玻璃纤维表面的硅羟基脱水缩合为 Si—O—C 的化学键结合。随着温度的进一步增加,沉积在纤维表面的微量 SNC 发生热分解,导致玻璃纤维表面粗糙度下降,IFSS 值下降。由图 9b 可知,热处理对玻璃纤维拉伸强度几乎没有影响,这是由于玻璃纤维的表面热处理一般为 400~650℃,180℃以下的热处理温度相对较低,对其没有明显损伤。

3 结论

(1) 重力静置条件下,SNC 乙醇分散液浓度为 1 g/100 mL,静置 24 h 为玻璃纤维最优沉积处理工艺条件。SNC 在玻璃纤维均匀沉积,处理后玻璃纤维自身拉伸强度下降幅度较小,与环氧树脂复合,其 IFSS 达到 27.29 MPa,相比未处理的纤维 (GF0) 增加 29.3%。

(2) XPS 结果表明,在热处理过程中,SNC 表面碳羟基与玻璃纤维表面硅羟基脱水形成化学键。150℃热处理 4 h 后,玻璃纤维与环氧树脂的 IFSS 较 GF0 增加 53%,且玻璃纤维自身强度得到很好的维持。

参考文献

- [1] Etcheverry M, Barbosa S E. Glass fiber reinforced polypropylene mechanical properties enhancement by adhesion improvement[J]. *Materials*, 2012, 5(6):1 084–1 113.
- [2] 宋传江,王虎. 玻璃纤维增强复合材料工程化应用进展 [J]. *中国塑料*, 2015, 29(3):9–15.
- [3] Liu Y, Yang J P, Xiao H M, et al. Role of matrix modification on inter-laminar shear strength of glass fiber / epoxy composites[J]. *Composites Part B Engineering*, 2012, 43(1):95–98.
- [4] 尹志娟,王丽雪,姜珊. 玻璃纤维增强环氧树脂基复合材料的低温性能研究 [J]. *黑龙江工程学院学报*, 2010, 24(1):50–52.
- [5] Jones F R. A review of interphase formation and design in fibre-reinforced composites[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2010, 24(1):171–202.
- [6] Sreenivasulu R. Optimization of surface roughness and delamination damage of GFRP composite material in end milling using taguchi design method and artificial neural network[J]. *Procedia Engineering*, 2013, 64:785–794.
- [7] Chang L N, Chow W S. Accelerated Weathering on glass fiber / epoxy / organo-montmorillonite nanocomposites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2010, 44(12):1 421–1 434.
- [8] Chen Yuanxi, Zhou Xiaodong, Yin Xiaochen, et al. A Novel route to modify the interface of glass fiber-reinforced epoxy resin composite via bacterial cellulose[J]. *International Journal of Polymeric Materials*, 2013, 63(4):221–227.
- [9] Li Z F, Ruckenstein E. Strong adhesion and smooth conductive surface via graft polymerization of aniline on a modified glass fiber surface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 251:343–349.
- [10] Angellier H, Choinsard L, Molinaboisseau S, et al. Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(4):1 545–1 551.
- [11] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [12] 陈孝飞,李树杰,闫联生,等. 硼改性酚醛树脂的固化及裂解 [J]. *复合材料学报*, 2011, 28(5):89–95.
- [13] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [14] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [15] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [16] Song Chuanjiang, Wang Hu. Application of glass fiber reinforced composites in engineering[J]. *China Plastics*, 2015, 29(3):9–15.
- [17] Yin Zhijuan, Wang Lixue, Jiang Shan. Study on low temperature properties of glass fiber reinforced epoxy resin matrix composites[J]. *Journal of Heilongjiang Institute of Technology*, 2010, 24(1):50–52.
- [18] Jones F R. A review of interphase formation and design in fibre-reinforced composites[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2010, 24(1):171–202.
- [19] Sreenivasulu R. Optimization of surface roughness and delamination damage of GFRP composite material in end milling using taguchi design method and artificial neural network[J]. *Procedia Engineering*, 2013, 64:785–794.
- [20] Chang L N, Chow W S. Accelerated Weathering on glass fiber / epoxy / organo-montmorillonite nanocomposites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2010, 44(12):1 421–1 434.
- [21] Chen Yuanxi, Zhou Xiaodong, Yin Xiaochen, et al. A Novel route to modify the interface of glass fiber-reinforced epoxy resin composite via bacterial cellulose[J]. *International Journal of Polymeric Materials*, 2013, 63(4):221–227.
- [22] Li Z F, Ruckenstein E. Strong adhesion and smooth conductive surface via graft polymerization of aniline on a modified glass fiber surface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 251:343–349.
- [23] Angellier H, Choinsard L, Molinaboisseau S, et al. Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(4):1 545–1 551.
- [24] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [25] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [26] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [27] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [28] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [29] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [30] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [31] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [32] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [33] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [34] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [35] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [36] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [37] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [38] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [39] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [40] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [41] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [42] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [43] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [44] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [45] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [46] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [47] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [48] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [49] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [50] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [51] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [52] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [53] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [54] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [55] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [56] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [57] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [58] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [59] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [60] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [61] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [62] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [63] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [64] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [65] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [66] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [67] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [68] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [69] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [70] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [71] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [72] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [73] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [74] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [75] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [76] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [77] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [78] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [79] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [80] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [81] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [82] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [83] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [84] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [85] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [86] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [87] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [88] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [89] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [90] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [91] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [92] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [93] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [94] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [95] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [96] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [97] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [98] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [99] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [100] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳

(上接第 115 页)

Chen Fei, Sun Wanwan, Jiang Jinglu, et al. Preparation and flame retardant properties of ceramic polyurethane foam composite[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2016, 38(4):1–7.

[9] 陈孝飞,李树杰,闫联生,等. 硼改性酚醛树脂的固化及裂解 [J]. *复合材料学报*, 2011, 28(5):89–95.

Chen Xiaofei, Li Shujie, Yan Liansheng, et al. Curing and pyrolysis of boron-modified phenolic resin[J]. *Acta Materials Compositae Sinica*, 2011, 28(5):89–95.

[10] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.

Chen Zhiqin, Liu Hongbo. Thermal characteristics of high char yield phenolic resin[J]. *Engineering Plastics Application*, 2006, 34(11):56–60.

[11] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳

定性能的研究 [J]. *应用化工*, 2010, 39(11):1 693–1 695.

Yin Jinjie, Dai Yinghua, Zhao Zhichao, et al. Study on composite toughening and thermal stability of phenolic foam[J]. *Applied Chemical Industry*, 2010, 39(11):1 693–1 695.

[12] Jiang Haiyun, Wang Jigang. Pyrolysis kinetics of phenol-formaldehyde resin by nonisothermal thermogravimetry[J]. *Carbon*, 2010, 48(2):352–358.

[13] Manocha S M, Patel K, Manocha L M. Development of carbon foam from phenolic resin via template route[J]. *Ind J Eng Mater Sci*, 2010, 17(5):338–342.

[14] Steiner H. Modeling of boron carbide oxidation in steam[J]. *J Nucl Mater*, 2005, 345(1):75–83.

[15] Liu Yuhong, Jing Xinli. Pyrolysis and structure of hyperbranched polyborate modified phenolic resin[J]. *Carbon*, 2007, 45(10):1 965–1 971.