

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.03.022

酚醛树脂基新戊二醇磷酸酯阻燃剂的合成及其性能研究^{*}

郭子斌^{1,2}, 朱荧科², 陈胜交²

(1. 北京东方雨虹防水技术股份有限公司, 北京 101309; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所高分子与复合材料事业部, 浙江宁波 315201)

摘要: 通过用新戊二醇磷酸酐对线型酚醛树脂 (PF) 酚羟基实行磷酸化封端处理, 制备了线型 PF 基新戊二醇磷酸酯 (NDMPP) 阻燃剂, 将其应用于阻燃 PA6。采用核磁共振氢谱 (¹H NMR)、核磁共振磷谱 (³¹P NMR) 和傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 表征了 NDMPP 的结构, 采用热重 (TG) 分析研究其热分解行为, 采用极限氧指数 (LOI) 和 UL 94 测试其阻燃 PA6 材料的阻燃性能, 采用万能材料试验机和冲击试验机测试阻燃材料的力学性能。¹H NMR, ³¹P NMR 和 FTIR 结果表明, 线型 PF 中大约 82% 的羟基被磷酸化, NDMPP 中的磷含量约为 11.9%。TG 分析结果表明, NDMPP 阻燃剂在氮气气氛下起始分解温度超过 250℃, 600℃ 的残炭率达到 43.5%, 显示出良好的热稳定性。当 NDMPP 质量分数为 25% 时, 其阻燃的 PA6 达到 UL 94 V-0 等级, LOI 达到 33.4%, 而拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别为纯 PA6 的 76%, 41%, 72% 和 71%。

关键词: 线型酚醛树脂; 新戊二醇磷酸酯; 阻燃剂; 尼龙 6

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)03-0109-05

Synthesis and Properties of Novolac-based Neopentyl Glycol Cyclic Phosphate Flame Retardant

Guo Zibin^{1,2}, Zhu Yingke², Chen Shengjiao²

(1. Beijing Oriental Yuhong Waterproof Technology Co. Ltd., Beijing 101309, China; 2. Polymers and Composites Division, Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: A novolac-based neopentyl glycol cyclic phosphate (NDMPP) flame retardant was synthesized based on novolac resin terminated with neopentyl glycol chlorophosphate by phosphorylation and it was used for flame retarding polyamide (PA) 6. The chemical structure of NDMPP was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ¹H and ³¹P nuclear magnetic resonance (¹H NMR and ³¹P NMR). The thermal stability of NDMPP was studied by thermo gravimetric (TG) analysis. NDMPP flame retardant PA6 was evaluated by limiting oxygen index (LOI) and vertical burning test (UL 94), the mechanical properties of the flame retardant PA6 were tested by universal material testing machine and impact testing machine. The results of ¹H NMR, ³¹P NMR and FTIR shows that about 82% of the novolac's hydroxyl groups are successfully phosphorylated, and the phosphorus content of NDMPP achieves 11.9%. TG analysis results show that starting decomposition temperature of NDMPP increases to over 250℃ under nitrogen atmosphere, and char residue at 600℃ achieves to 43.5%, which reveal outstanding thermal stability. When the mass fraction of NDMPP is 25%, PA6 flame-retardant by NDMPP reaches UL 94 V-0 rating and LOI value is 33.4%, the tensile strength, notched impact strength, flexural strength and flexural modulus of the flame retardant PA6 is 76%, 41%, 72% and 71% of the corresponding value of pure PA6, respectively.

Keywords: novolac resin; neopentyl glycol cyclic phosphate; flame retardant; polyamide 6

尼龙 (PA)6 具有优良的力学性能和电性能, 自从美国杜邦公司于 1930 年推出后, 目前已发展成为世界上产量最大、应用范围最广的工程塑料。PA6 属于自熄型聚合物, 阻燃等级可以达到 UL 94 V-2 级别, 具有一定的阻燃性能, 但仍无法满足电子设备、建筑等领域对其阻燃性能的要求^[1]。因此, PA6 的阻燃改性研究得到了越来越多的关注。

随着环保意识的发展, 传统上用于阻燃 PA6 的卤系阻燃剂逐渐被限制使用, 无卤阻燃 PA6 得到越

来越广泛的应用。目前, PA6 的无卤阻燃剂主要包括氮系、磷系或金属氢氧化物阻燃剂, 如氰脲酸三聚氰胺 (MCA)^[2], Mg(OH)₂^[3], 红磷^[4], 三聚氰胺多磷酸盐 (MPP)^[5] 等。然而, 这些阻燃剂都有其自身的缺点: MCA 在燃烧过程中存在严重的熔滴现象, 红磷

^{*} 宁波市自然科学基金项目 (2013A610138)

联系人: 郭子斌, 博士, 助理研究员, 主要研究领域为阻燃高分子材料、热固性树脂、防水材料等

收稿日期: 2015-12-12

在使用过程中产生磷化氢气体, MPP 需要较高的用量等。因此,开发新型高效环保、低烟、低毒的无卤阻燃 PA6 材料仍然是阻燃领域中亟待解决的问题。

芳香族有机磷酸酯近年来发展迅速,主要包括磷酸三苯酯及其衍生物,对于主链含氧的成炭性聚合物及其合金如聚碳酸酯(PC), PC/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)具有良好的阻燃效果,相应树脂的无卤阻燃产品在市场上已经得到比较广泛的应用。然而,当其应用于阻燃非成炭性聚合物如 ABS 和高抗冲聚苯乙烯(PS-HI)等时,通常需要和成炭剂复配使用才能达到比较理想的阻燃效果^[6-7]。K. Lee 等^[6]将线型酚醛树脂(PF)和四-2,6-二甲苯基间苯二酚二磷酸酯(DMP-RDP)复配用于阻燃 ABS,发现优化后的配方可以提高阻燃材料的极限氧指数(LOI)至 53%。S. V. Levchik 等^[7]将线型 PF 与双酚 A 双二苯基磷酸酯(BDP)复配用于阻燃聚对苯二甲酸丁二酯(PBT),阻燃材料可以达到 UL 94 V-0 级别。研究表明,PF 可以通过成炭增强凝聚相中的阻燃作用,从而和芳基磷酸酯表现出良好的协同作用。

笔者利用新戊二醇环磷酸酯封端 PF 的酚羟基,从而制备线型 PF 基新戊二醇磷酸酯(NDMPP)阻燃剂,这一方面可以提高线型 PF 的热稳定性,使其满足 PA6 的加工温度;另一方面可以克服有机磷系小分子阻燃剂的挥发性所带来的健康环保方面的问题。PF 基新戊二醇磷酸酯实现磷系阻燃剂和成炭剂的一体化设计,用于阻燃 PA6,可望实现磷系阻燃剂和 PF 成炭剂良好的协同阻燃作用。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6: 中国石化公司;

线型 PF: Nov8013, 山东圣泉化工有限公司;

新戊二醇、二氯甲烷、三氯氧磷(POCl_3)、氢氧化钠(NaOH)、四氢呋喃(THF)、三乙胺、无水氯化镁: 分析纯, 国药集团上海化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

核磁共振波谱(NMR)分析仪: Advance 400 型, 德国 Bruker 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析仪: Tensor 27 型, 德国 Bruker 公司;

热重(TG)分析仪: STA 409PC 型, 德国 Netzsch 公司;

LOI 测试仪: JF-3 型, 南京市江宁分析仪器厂;

垂直燃烧试验箱: AG5100B 型, 珠海市安规测试设备有限公司;

转矩流变仪: Brabender 型, 德国 Brabender 公司;

平板硫化机: SZT-2 型, 湖州双力自动化科技装备公司;

万能材料试验机: Z010 型, 德国 Zwick/Roell 公司;

冲击试验机: 5113 型, 德国 Zwick/Roell 公司。

1.3 NDMPP 的合成

NDMPP 的合成路线如图 1 所示。

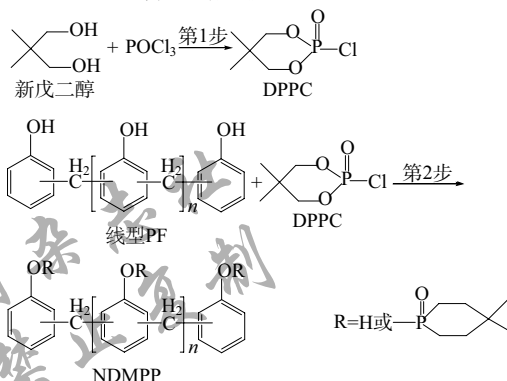


图 1 NDMPP 的合成工艺路线

第 1 步, 合成中间体新戊二醇磷酸酯(DPPC)。

具体合成工艺如下: 将新戊二醇(62.49 g, 0.60 mol)分散在 300 mL 二氯甲烷中, 将配置的溶液加入到配备有机机械搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷凝器的 500 mL 四口烧瓶中, 滴液漏斗接氮气保护, NaOH 水溶液作为盐酸束缚剂连接到回流冷凝器; 将烧瓶浸入冰水浴中, 温度保持在 0~5℃, 然后将 POCl_3 (96.60 g, 0.63 mol) 在搅拌条件下逐滴加入反应烧瓶中, 滴加时间大约为 2 h; 滴加完成后, 将反应溶液缓慢加热直至温度升高到 30℃, 并在此温度回流 6 h, 直到检测不到 HCl 气体产生; 旋蒸溶液脱除溶剂, 残余固体产物用 300 mL 去离子水洗涤, 在真空烘箱中 60℃ 下干燥 12 h, 得到白色固体粉末, 即为目标产物 DPPC, 共为 97.95 g, 计算产率为 88.7%。

第 2 步, 合成 NDMPP。具体合成工艺如下: 将一定量线型 PF (42.40 g, 0.40 mol OH) 溶解在 100 mL THF 溶剂中, 然后加入到配备有机机械搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷凝器的 500 mL 四口烧瓶中, 滴液漏斗接氮气保护; 将烧瓶浸入冰水浴中, 温度保持在 0~5℃, 加入三乙胺 (42.50 g, 0.42 mol) 和 0.38 g 的无水氯化镁, 并搅拌均匀; 将

DPPC (77.28 g, 0.42 mol) 溶解在 150 mL THF 中, 并逐滴加入反应烧瓶中, 滴加时间大约为 30 min; 滴加完成后, 将反应溶液在 0~5℃ 保持 2 h, 缓慢加热直至温度 60℃, 并在此温度回流 6 h; 真空条件脱除溶剂, 残余固体产物依次用 300 mL 质量浓度为 5% 的 Na_2CO_3 溶液和 300 mL 去离子水洗涤, 残余固体产物在真空烘箱中 60℃ 下干燥 12 h, 得到白色固体粉末, 即为目标产物 NDMPP, 共为 96.47 g, 计算产率为 92.45%。

1.4 NDMPP 阻燃 PA6 材料的制备

采用密炼-热压法制备了一系列不同 NDMPP 含量的 NDMPP 阻燃 PA6 材料, NDMPP 质量分数分别为 0%, 15%, 20% 和 25%。具体制备工艺如下: PA6 和 NDMPP 在使用前于真空烘箱 80℃ 干燥 8 h, 按照配比混合均匀, 在 Brabender 转矩流变仪中密炼制样, 密炼时间和转速分别为 8 min 和 50 r/min; 然后将密炼样品放入模具中在平板硫化仪上于 220℃, 5 MPa 的条件下热压 2 min, 再于 220℃, 10 MPa 下热压 3 min, 然后冷压降温, 开模制得尺寸为 100 mm×100 mm×3.2 mm 样板; 将样板在制样机上切割, 制成标准试样。

1.5 表征与测试

核磁共振氢谱和磷谱 (^1H NMR 和 ^{31}P NMR) 分析: 以氘代二甲基亚砜 ($\text{DMSO}-d_6$) 为溶剂, 四甲基硅烷为内标, 于室温下进行分析;

FTIR 分析: 采用 KBr 压片法, 于室温下进行分析;

TG 分析: N_2 气氛, 反应气体流速 20 mL/min, 保护气体流速 50 mL/min, 升温速率为 10℃/min, 测温范围 30~600℃;

LOI 按 GB/T 2406-2008 测试, 试样尺寸为 100 mm×6.5 mm×3.2 mm;

垂直燃烧性能按 GB/T 2408-2008 测试, 试样尺寸为 100 mm×13 mm×3.2 mm;

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率 20 mm/min;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试, 测试速率 2 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 NDMPP 和线型 PF 的 NMR

采用 ^1H NMR 对 NDMPP 和线型 PF 的结构进行了表征, 如图 2 所示。由图 2 可以看出, 线型 PF

的 ^1H NMR 表征曲线中, 化学位移 (δ) 在 8.0~9.5, 7.0~7.6 和 3.5~3.8 处的吸收峰分别对应线型 PF 酚羟基、苯环和亚甲基中的质子。对于 NDMPP, 残留酚基质子的共振吸收峰减弱到几乎消失不见, 而对应于苯环结构的共振吸收峰由于磷酰基的吸电子效果而转移到低场。此外, 由于 NDMPP 中含磷六元环结构的空穴效应^[8], 新戊二醇结构中甲基或亚甲基的共振吸收峰分化成两种化学位移的吸收峰。位于 $\delta=0.7\sim1.3$ 处的强吸收峰归属于新戊二醇结构中的甲基吸收峰, 位于 $\delta=3.8\sim4.2$ 处的强吸收峰归属于新戊二醇结构中的亚甲基吸收峰。从 NDMPP 残留酚基质子和苯环质子吸收峰面积的比率, 可计算得到大约 82% 的羟基已被磷酰化, NDMPP 中的磷含量约为 11.9%, 高于常见芳基磷酸酯类阻燃剂如 BDP 和 RDP 的磷含量。

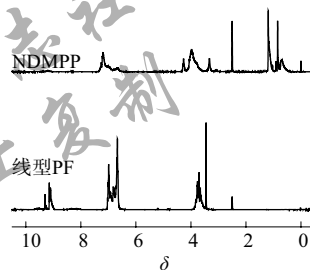


图2 NDMPP 和线型 PF 的 ^1H NMR 谱图

图 3 为 NDMPP 的 ^{31}P NMR 谱图。由图 3 可以看出, $\delta=-13\sim-14.2$ 处的吸收峰与常见环状磷酸酯的吸收峰一致^[9], 并且由于 DPPC 对线型 PF 不同位置酚羟基的取代所生成的产物不同, 从而呈现出离散分布。此外, $\delta=-21.2$ 左右的吸收峰占总产物的 2.5% 左右, 可以归属于合成过程中产生的焦磷酸盐等副产物。

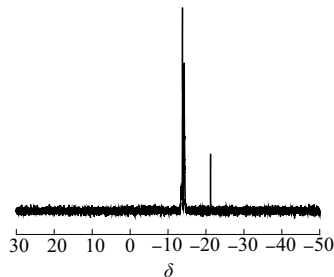


图3 NDMPP 的 ^{31}P NMR 谱图

2.2 NDMPP 和线型 PF 的 FTIR

为进一步确认 NDMPP 的化学结构, 对线型 PF 和 NDMPP 进行了 FTIR 分析, 结果如图 4 所示。图 4 中, 位于 3400 cm^{-1} 处和 1225 cm^{-1} 处的吸收峰分别为酚羟基的伸缩振动和变形振动吸收峰, 1596 cm^{-1} 处为苯环的 C—H 伸缩振动峰。和

线型 PF 相比,NDMPP 位于 1225 cm^{-1} 的吸收峰几乎消失不见,说明大部分酚羟基磷酰化,与 NMR 分析结果一致。此外,位于 1317 cm^{-1} 处的强吸收峰可以归属于 $\text{P}=\text{O}$ 键的特征伸缩振动峰^[10], 2971 , 2897 cm^{-1} 处的新吸收峰可归属于新戊二醇结构中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰, 1060 , 1010 , 950 cm^{-1} 处为不同化学环境 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 键的伸缩振动吸收峰^[11], 860 cm^{-1} 处的吸收峰可归属于含磷六元环的骨架振动特征峰^[10-11]。以上分析表明,通过用 DPPC 对线型 PF 进行磷酰化封端处理,成功合成了目标产物 NDMPP。

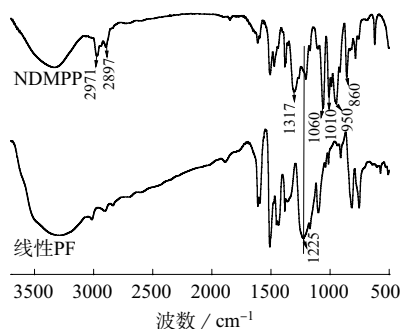


图4 NDMPP和线型PF的FTIR谱图

2.3 NDMPP和线型PF的TG

图5为NDMPP和线型PF的TG与DTG曲线,对应的TG分析参数如表1所示,表1中, T_{d2} 为温度质量损失为2%对应的分解温度,定义为起始分解温度, $T_{\max}$ 为DTG曲线上某个热失重峰值所对应的分解温度, R_{600} 为 600°C 下的残炭率。由图5可以看出,线型PF在 N_2 气氛下的热降解过程可划分为3个阶段^[12]。其中,低于 300°C 的热失重分解峰可归属于PF中一些低分子量低聚物的失去^[12];位于 370°C 左右的分解峰可归因于酚醛主链结构的断裂,同时释放酚类及其衍生物^[12];位于 430°C 的分解峰主要是由于酚羟基的脱除成环反应,树脂向玻璃碳结构转变^[12]。和线型PF相比,NDMPP表现出良好的热稳定性,其 T_{d2} 比前者高约 46°C ,超过 250°C 。和线型PF的3阶段热分解机理不同,NDMPP的热分解曲线只表现出两个分解峰。由于酚羟基的磷酰化,线型PF在第1阶段由于低聚物的消除所引起的热失重在NDMPP中几乎消失。NDMPP出现在 285°C 左右的第1个尖锐热分解峰,可以归因于含磷新戊二醇六元环中 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 键的断裂,同时伴随磷酸或偏磷酸的形成和C5烯烃的失去;从 285°C 到 300°C ,NDMPP的失重率大约为25%,这与从磷酰化程度为82%的NDMPP化学结

构出发计算得到的失重率理论值(24.5%)非常接近。NDMPP的第2步热失重发生在 $316\sim 412^\circ\text{C}$,这和线型PF的第2步热降解机理相同,归因于NDMPP主链结构中亚甲基的断裂。此外,由于NDMPP第1步热分解产物磷酸或偏磷酸的存在,加速了其炭化过程,NDMPP在 450°C 后几乎没有质量损失,其 600°C 下的残炭率为43.5%。

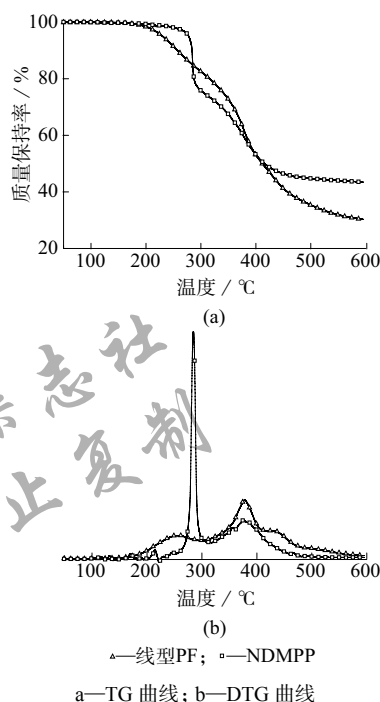


图5 NDMPP和线型PF的TG与DTG曲线

表1 线型PF与NDMPP的TG分析参数

项目	$T_{d2}/^\circ\text{C}$	$T_{\max1}/^\circ\text{C}$	$T_{\max2}/^\circ\text{C}$	$T_{\max3}/^\circ\text{C}$	$R_{600}/\%$
线型PF	205.5	257.1	377.9	434.3	30.3
NDMPP	251.1	284.6	378.7		43.5

2.4 阻燃性能

采用LOI和垂直燃烧实验测试了不同用量的NDMPP阻燃PA6材料的阻燃性能,结果如表2所示。

表2 不同用量的NDMPP阻燃PA6材料的阻燃性能

NDMPP质量分数/%	LOI/%	t_1/s	t_2/s	UL 94等级	是否滴落
0	22.4	7	0	V-2	是
15	28.2	2	0	V-2	是
20	29.4	>30	>30	未通过	否
25	33.4	2	7	V-0	否

注: t_1 , t_2 分别为第1次、第2次点燃余焰时间。

由表2可以看出,纯PA6的LOI为22.4%,可以通过UL 94 V-2等级测试,同时熔滴严重。加入质量分数为15%的NDMPP后,材料的LOI增加到28.2%,虽然阻燃等级没有提高,但自熄时间从7 s降低到2 s。这是由于NDMPP促进了PA6的分解,从而加快了PA6的熔滴过程,带走热量,通过中断热交换机理发生阻燃作用。当阻燃剂质量分数增加

到 20% 时,材料的 LOI 略有提高,为 29.4%,但其自熄时间反而超过 30 s 且无法通过 UL 94 测试。这是由于随着 NDMPP 用量的增加,燃烧过程中产生的炭层抑制了 PA6 的熔滴,使其无法通过中断热交换机理发挥阻燃作用,同时炭层又不足以通过凝聚相阻燃作用使其通过 UL 94 测试。在 NDMPP 的质量分数进一步增加到 25% 时,材料的 LOI 提高到 33.4%,同时可以达到 UL 94 V-0 等级而不产生熔滴。这种结果说明,随着 NDMPP 用量的增加,NDMPP 阻燃 PA6 材料的阻燃模式发生了转变,由中断热交换机理转变为凝聚相阻燃机理。

2.5 力学性能

表 3 为 NDMPP 用量对 PA6 力学性能的影响。由表 3 可以看出,随着 NDMPP 用量的增加,PA6 的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量都逐渐下降。当 NDMPP 的质量分数为 25% 时,阻燃 PA6 材料的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别只有纯 PA6 的 76%,41%,72% 和 71%。可见,单纯以 NDMPP 阻燃 PA6 对于材料的力学性能尤其冲击性能损伤较大,将 NDMPP 和无机阻燃剂协同阻燃 PA6 可望兼顾材料的阻燃性能和力学性能。

表 3 NDMPP 用量对 PA6 力学性能的影响

NDMPP 质量分数 / %	拉伸强度 / MPa	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa
0	53.68	12.93	70.99	1.61
15	46.28	7.15	58.23	1.23
20	43.15	6.34	54.72	1.18
25	40.87	5.26	51.38	1.14

3 结论

(1) 通过对线型 PF 酚羟基实行磷酰化封端处理,制备了新型 PF 基磷酸酯类阻燃剂 NDMPP,磷含量约为 11.9%,高于常见芳基磷酸酯类阻燃剂如 BDP 和 RDP 的磷含量。

(2) NDMPP 具有良好的热稳定性,其 T_{d2} 超过 250℃,600℃ 的残炭率达到 43.5%,可以满足工程塑料的加工温度。

(3) 当 NDMPP 质量分数为 25% 时,其阻燃的 PA6 的 LOI 达到 33.4%,并且可以通过 UL 94 V-0 等级测试,具有良好的阻燃性能,而其拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别为纯 PA6 的 76%,41%,72% 和 71%。

参考文献

- [1] Ge Hua, Tang Gang, Hu Weizhao, et al. Aluminum hypophosphite microencapsulated to improve its safety and application to flame retardant polyamide 6[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 294:186-194.
- [2] Li Lili, Wu Zhihao, Jiang Shuaishuai, et al. Effect of halloysite nanotubes on thermal and flame retardant properties of polyamide 6 / melamine cyanurate composites[J]. Polymer Composites, 2015, 36(5):892-896.
- [3] Balakrishnan H, Hassan A, Isitman N A, et al. On the use of magnesium hydroxide towards halogen-free flame-retarded polyamide-6 / polypropylene blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(8):1 447-1 457.
- [4] Isitman N A, Gunduz H O, Kaynak C. Halogen-free flame retardants that outperform halogenated counterparts in glass fiber reinforced polyamides[J]. Journal of Fire Science, 2010, 28:87-100.
- [5] Kiliaris P, Papaspyrides C D, Pfaendner R. Polyamide 6 composites with melamine polyphosphate and layered silicates: Evaluation of flame retardancy and physical properties[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2011, 296:617-629.
- [6] Lee K, Yoon K, Kim J, et al. Effect of novolac phenol and oligomeric aryl phosphate mixtures on flame retardance enhancement of ABS [J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81:173-179.
- [7] Levchik S V, Bright D A, Alessio G R, et al. Synergistic action between aryl phosphates and phenolic resin in PBT[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77:267-272.
- [8] Tang Yong, Wang Deyi, Jing Xinke, et al. A formaldehyde-free flame retardant wood particle board system based on two-component polyurethane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108:1 216-1 222.
- [9] Vothi H, Halm S, Nguyen C, et al. Thermal stabilities and flame retardancies of phloroglucinol-based organo phosphates when applied to polycarbonate[J]. Fire Materials, 2014, 38:36-50.
- [10] Song Pingan, Fang Zhengping, Tong Lifang, et al. Effects of metal chelates on a novel oligomeric intumescent flame retardant system for polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 82:286-291.
- [11] Li Qiang, Jiang Pingkai, Wei Ping. Synthesis, characteristic, and application of new flame retardant containing phosphorus, nitrogen, and silicon[J]. Polymer Engineering and Science, 2006, 46:344-350.
- [12] Guo Zibin, Li Hao, Liu Zhe, et al. Preparation, characterization and thermal properties of titanium-and silicon-modified novolac resins [J]. High Performance Polymer, 2013, 25(1):42-50.