

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.028

酚醛树脂的耐热及增韧改性研究进展

王登武¹,王芳²

(1. 西京学院教务处,西安 710123; 2. 陕西学前师范学院化学与化工系,西安 710061)

摘要: 围绕酚醛树脂存在的缺点,综述了酚醛树脂耐热及增韧改性的国内外研究现状,归纳了无机元素、树脂、有机分子、橡胶、热塑性树脂、干性油类、硅烷类、无机酸、纳米材料等耐热及增韧改性的研究方法与发展趋势,同时简要介绍了各种方法的改性机理。

关键词: 酚醛树脂; 改性; 耐热性; 韧性

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)11-0133-05

Advance in Research of Thermal and Toughened Modification of Phenolic Resin

Wang Dengwu¹, Wang Fang²

(1. Teaching Affair Office, Xijing University, Xi'an 710123, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Xueqian Normal University, Xi'an 710061, China)

Abstract: The research progress of thermal and toughening modification of phenolic resin was introduced based on the disadvantage of the phenolic resin. The development trend and research methods of modification such as the inorganic filler, resin, organic monomer, rubber, thermoplastic resin, dry oil, silane, inorganic acid and nano-materials are concluded. At the same time, the various method of modification mechanism are introduced briefly.

Keywords: phenolic resin; modification; heat resistance; toughness

酚醛树脂是由苯酚和甲醛在酸性或碱性条件下缩合反应而成^[1]。酚醛树脂具有原料易得、价格低廉以及良好的力学性能、电绝缘性、尺寸稳定性和耐腐蚀性等优点^[2-4],广泛应用于胶粘剂、模塑料、摩擦材料、泡沫塑料、半导体封装材料以及复合材料等行业,其应用范围涉及国防、军事、工业、农业、建筑以及交通运输等领域,是当今工业领域不可缺少的高分子材料之一。但酚醛树脂结构中存在易氧化的酚羟基和亚甲基,当使用温度超过 200℃时,会出现严重的热分解现象。另外,由于亚甲基相连的刚性芳环的紧密堆砌,使酚醛树脂基体较脆,而且热固化时由于水分蒸发出现的微孔进一步降低了其拉伸强度和韧性^[5-8]。因此,笔者对酚醛树脂在耐热性和韧性方面的改性研究所取得的成果进行概述,为酚醛树脂的进一步改性提供参考。

1 酚醛树脂的耐热改性

酚醛树脂的耐热改性包括无机元素改性、树脂改性、有机分子改性等^[9-12]。

1.1 无机元素改性

无机元素改性主要是指在酚醛树脂的合成过程中,在分子链中引入硼(B)、钼(Mo)、钛(Ti)、锆(Zr)等无机元素,以提高酚醛树脂的耐热性^[13]。在酚醛树脂分子结构中引入以化学键B—O形式存在的硼元素可得硼改性酚醛树脂,

由于B—O的键能远大于C—C键,用硼改性酚醛树脂得到的硼酚醛树脂的分子链变得更加稳定,从而使酚醛树脂的耐热性得到提高。张峰等^[14]以苯酚、甲醛、硼酸为原料,草酸作为催化剂制备了硼酚醛树脂。结果表明,B—O键的加入,在保持酚醛树脂力学性能及工艺性能不变的前提下,明显提高了酚醛树脂的耐高温性能,未改性前的热分解温度为394.3℃,改性后的热分解温度提高到480.8℃。Wang Jigang等^[15]通过碳化硼(B₄C)对酚醛树脂进行改性,并研究了B₄C的加入对酚醛树脂性能的影响。结果表明,B₄C的加入使酚醛树脂的耐热性得到大幅提高,未改性体系在700℃与1000℃的残炭率分别为62.9%和60.5%;改性后体系在700℃与1000℃的残炭率分别提高到71.9%和68.4%。陈智琴等^[16]采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、核磁、热重(TG)分析研究了硼酚醛树脂的结构变化及热降解过程。研究表明,硼酸的引入可以生成具有高键能的B—O键,从而改变氨酚醛树脂的分子链结构,提高氨酚醛树脂的热稳定性。与未改性的氨酚醛树脂相比,硼改性氨酚醛树脂在700℃的残炭率可由未改性氨酚醛树脂的66.9%提高到76.2%。

另外,钼、钛等也常用于酚醛树脂的改性研究。在钼改

联系人:王登武,副教授,主要从事材料改性及制备工艺研究

收稿日期:2014-09-03

性酚醛树脂中,钼通常以 $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ 键连接苯环,其键能较通常的 $\text{C}-\text{C}$ 键高得多,所以该键的引入能显著提高酚醛树脂的耐热性能。刘国勤等^[17]采用硼、钼双改性酚醛树脂,制备具有耐高温性能的酚醛树脂,并利用 FTIR, TG 和冲击试验等方法对其性能进行分析。结果表明, B 和 Mo 元素已经接枝到酚醛树脂的分子链中;硼、钼双改性酚醛树脂的耐热性能和抗冲击性明显优于传统的热塑性酚醛树脂。李威龙等^[18]采用钼改性酚醛树脂。以正交试验确定钼改性剂和催化剂的用量,探讨了反应温度、反应时间、搅拌速度等工艺条件对钼改性酚醛树脂耐热性能的影响。结果表明,当苯酚、甲醛、氢氧化钠、钼改性剂的物质的量之比为 $1:1.2:0.15:0.06$, 反应温度为 80°C , 反应时间为 60 min 时, Mo 改性酚醛树脂的热分解温度为 544°C , 在 900°C 下的残炭率高达 72.34% 。刘国勤等^[19]采用 Mo 改性酚醛树脂,结果表明,钼改性酚醛树脂的耐热性比纯酚醛树脂有明显提高。当钼质量分数为 5% 时,合成的酚醛树脂耐热性最好,初始分解温度约为 362°C , 比纯酚醛树脂提高 112°C ; Zhang Yan 等^[20]利用钛酸四异丙酯、甲醛和苯酚进行反应,制备了一种新型的 Ti 改性酚醛树脂。研究结果表明, Ti 改性酚醛树脂的耐热性大大提高,其初始热分解温度高达 554°C , 850°C 下的残炭率达 73.3% 。王于刚等^[21]以甲醛、苯酚与锆化合物进行反应,制得了含 $\text{Zr}-\text{O}-\text{C}$ 键的锆改性酚醛树脂。TG 分析结果显示,锆改性酚醛树脂的初始热分解温度为 560°C , 800°C 下的残炭率为 62.5% 。

1.2 树脂改性

树脂改性主要是在酚醛树脂中引入具有优异热稳定性的苯并恶嗪、三嗪树脂、聚砜等进行共混或共聚^[22-23], 以提高酚醛树脂的耐热性。H. Kimura 等^[24]采用含双酚 A 的苯并恶嗪树脂对酚醛树脂共混改性,使其固化温度得到有效降低,同时得到的材料具有优异的耐热性,其初始热分解温度为 309°C , 600°C 的残炭率为 27% , 弯曲强度达到 105 MPa , 吸水率为 0.47% , 体积电阻率达到 10^{16} 数量级。Li Shengfang^[25]通过无溶剂法制备了含咪唑环的苯并恶嗪,进而将其对酚醛树脂进行改性,所制备的固化树脂的玻璃化转变温度为 250°C , 展现出优异的耐热性。

1.3 有机分子改性

有机分子改性主要是指在酚醛树脂合成过程中,在其分子链中引入马来酰亚胺基团、 $\text{Si}-\text{O}$ 键、不饱和烷基链、丙炔醚等耐热性结构。曹鹏等^[26]采用烯丙基氯对酚醛树脂进行醚化,得到烯丙基化酚醛树脂 (AEN); 然后将其与双马来酰亚胺 (BMI) 共聚,制备 BMAEN (BMI 改性 AEN)。结果表明, BMAEN 的耐热性能良好,其失重 5% 时的温度提高了 47.5°C , 最大热分解温度为 462.0°C , 800°C 时的残炭率为

47.48% ; BMAEN 基玻璃纤维增强复合材料的力学性能明显优于未改性酚醛树脂基玻璃纤维增强复合材料。袁利辉等^[27]先将线型酚醛树脂烯丙基醚化,再用 BMI 改性 AEN, 得到 AEN/BMI 共聚物 (BAN)。测试了不同烯丙基醚化程度的 BAN 模塑料的耐热性、电性能和力学性能。测试结果表明,当固化剂为六次甲基四胺、模压温度为 160°C 、后处理工艺为 $140^\circ\text{C}/1\text{ h} + 150^\circ\text{C}/1\text{ h} + 160^\circ\text{C}/2\text{ h}$ 、烯丙基醚化程度为 36.5% 时, BAN 模塑料的综合性能最佳。同时,他们^[28]还用 BMI 改性酚醛树脂,并分别以六次甲基四胺和过氧化物作为固化剂,对不同 BMI 含量的改性酚醛树脂模塑料进行了性能对比。结果表明, BMI 改性酚醛树脂在较高温度时才能固化,固化剂种类和 BMI 含量对改性酚醛树脂模塑料的性能影响较大;以过氧化物作为固化剂和引发剂时,相应模塑料的综合性能相对较好。

唐丽军等^[29]采用有机硅改性剂通过共混法改性酚醛树脂。通过 FTIR, TG 分析以及力学性能测试,研究了有机硅用量对酚醛树脂热性能和力学性能的影响。结果表明,当加入的有机硅改性剂质量分数为 25% 时,酚醛树脂的主体结构分解温度提高了 36°C , 分解速率降低了 21% , 且拉伸强度由 49.68 MPa 提高到 77.46 MPa , 冲击强度由 8.3 kJ/m^2 提高到 11.89 kJ/m^2 。胡朝辉等^[30]通过聚甲基三乙氧基硅烷与环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷缩合产物对线型酚醛树脂进行接枝改性,并将其改性产物用于固化环氧树脂。结果表明,改性固化产物比未改性固化产物的玻璃化转变温度提高了约 30°C , 冲击强度最高提高了 36.6% , 高温热稳定性也显著增强。改性产物实现了热稳定性和韧性的综合提高。

1.4 其它改性

在酚醛树脂中添加纳米二氧化硅^[31-32]、石墨烯^[33]、碳纳米管^[34]以及蒙脱土^[35]等纳米材料,可在其分子链极性节点周围形成连接界面,使分子链间的键能增强;同时,酚醛树脂中引入高耐热性纳米材料可以提高其在高温下的质量保持率,降低其高温下的炭化率,从而使材料在高温下的基本性能得以提高。吴江涛等^[36]采用偶联剂 KH-550 对 Al_2O_3 表面进行处理,并将其添加到酚醛树脂中,成功制备了有机-无机杂化酚醛树脂。结果表明, Al_2O_3 表面出现了 $\text{Si}-\text{O}$ 键,说明 KH-550 成功处理了 Al_2O_3 ; 改性酚醛树脂的固化速率最快时所对应的峰值温度降低了 8°C , 使改性酚醛树脂的固化更容易进行;当 Al_2O_3 质量分数为 50% 时,改性酚醛树脂的综合性能最好,其拉伸强度为 664 MPa , 弯曲强度为 973 MPa , 冲击强度为 252 kJ/m^2 。姚为等^[37]采用热压成型法制备了超细 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体改性酚醛树脂基摩擦材料,在定速摩擦磨损试验机上考察了不同含量 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 对材料摩擦磨损性能的影响,通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察材料

磨损后的表面形貌并分析其磨损机理。结果表明,随着超细 γ - Al_2O_3 含量的增加,材料的摩擦系数明显增加,抗热衰退性能得到显著改善,磨损率稍有提高。SEM 分析表明,添加超细 γ - Al_2O_3 后,磨损机理由粘着磨损转变为粘着磨损与磨粒磨损的复合形式。

2 酚醛树脂的增韧改性

酚醛树脂的增韧改性主要有内增韧和外增韧。内增韧是通过添加内增韧剂使其与酚羟基发生醚化反应,从而使酚醛树脂的分子链上引入较长的侧链,使其交联密度降低,韧性得到提高。外增韧是通过在酚醛树脂中加入不与酚醛树脂发生化学反应的增韧剂,主要的外增韧剂有天然橡胶、丁腈橡胶、有机硅、热塑性树脂以及纳米材料等。

2.1 酚醛树脂的内增韧

(1) 干性油增韧。

环氧植物油与桐油等常用于酚醛树脂的增韧改性研究。环氧植物油对酚醛树脂具有良好的增韧效果,用环氧豆油改性的酚醛树脂已在层压材料上得到应用,但这种层压材料的冲击韧性和热稳定性等不如桐油的改性效果好。司徒粤等^[38]通过苯酚羟基醚化和环氧豆油(ESO)扩链聚合制备了环氧豆油/酚醛交联树脂。结果表明,ESO扩链聚合物与酚醛树脂不相容,通过醚化反应可改善相容性并接枝形成软硬链段交联网络。ESO与酚醛树脂交联聚合能够增强树脂的抗吸水性,由该交联树脂制得的纸层压板的吸水率可降至0.13%,其抗吸水机理包括对极性酚羟基的醚化封闭和疏水链段屏蔽作用。醚化接枝确保疏水柔性链在酚羟基区域均匀分布,扩链过程可增大疏水链段的空间位阻,两者相互结合实现屏蔽作用最大化和抗吸水性最优化。李永亮等^[39]利用桐油改性酚醛树脂,综合热分析表明,改性酚醛树脂在100~320℃的失重为6.30%,320~600℃的失重为62.42%,而普通酚醛树脂的失重分别为16.34%和74.31%,桐油改性酚醛树脂热稳定性得到了很大提高,但耐热性能未有明显改善。袁新华等^[40]利用桐油改性酚醛树脂,制备高性能摩阻材料用树脂基体。综合热分析表明,改性酚醛树脂在100~320℃的失重为7.30%,320~600℃的失重为61.10%,而普通酚醛树脂的失重分别为15.94%和73.51%;普通酚醛树脂的热分解峰为400~425℃和540~600℃,而桐油改性酚醛树脂的热分解峰为400~450℃和560~600℃。桐油改性酚醛树脂的热稳定性得到了很大提高,但耐热性能未有明显改善。掺杂质量分数40%的桐油改性酚醛树脂和60%的硼改性酚醛树脂的材料综合力学性能较好,更适合作为摩阻材料的树脂基体。

(2) 硅烷增韧。

将适量硅氧烷中间体与苯酚、甲醛或酚醛齐聚物进行

反应得到改性的酚醛树脂。其中每一步反应都会在树脂与硅氧烷网络结构中发生缩合反应,从而在酚醛树脂的分子间引入Si—O基团。Yang Jeng-Chang等^[41]用 γ -缩水甘油醚基丙基三甲基硅烷对酚醛树脂进行增韧改性,并加入聚二甲硅氧烷,以提高 γ -缩水甘油醚基丙基三甲基硅烷与酚醛树脂间的相容性,并与其它硅烷改性酚醛树脂进行了比较。结果表明,相对于未改性的酚醛树脂,用 γ -缩水甘油醚基丙基三甲基硅烷改性,改性酚醛树脂的冲击强度、拉伸强度、拉伸弹性模量分别提高15.8%,10.2%,35.9%;用四乙氧基硅烷改性,改性酚醛树脂的冲击强度、拉伸强度、拉伸弹性模量分别提高6.9%,10.5%,10.5%;用异氰酸基丙基三乙氧基硅烷改性,改性酚醛树脂的冲击强度、拉伸强度、拉伸弹性模量分别提高3.8%,6.2%,15.4%。杨雪莲等^[42]分别采用碱、硅烷偶联剂、阻燃剂对剑麻纤维进行表面处理,采用模压成型工艺制备了酚醛树脂/剑麻纤维复合材料。结果表明,剑麻纤维经阻燃剂处理后,酚醛树脂/剑麻纤维复合材料的磨损体积比未处理的酚醛树脂/剑麻纤维复合材料减少了77.2%;剑麻纤维经硅烷偶联剂处理后,酚醛树脂/剑麻纤维复合材料的冲击强度、弯曲强度分别比未处理的酚醛树脂/剑麻纤维复合材料提高18.7%,15.4%,且耐水性也有一定改善。

(3) 硼酸增韧。

硼酸增韧酚醛树脂有两种方式:(1)用半成品的酚醛树脂粉与硼酸直接混合;(2)苯酚、甲醛与硼酸在强碱催化下反应。程文喜等^[43]利用半成品酚醛树脂粉与硼酸直接混合,然后固化得到不同硼含量的硼酚醛树脂。结果表明,硼酸与酚醛树脂中的酚羟基、苯羟基发生了反应,生成了新的交联键;在酚醛树脂中加入硼酸能提高硼酚醛树脂的耐热性,当硼酸质量分数为10%时,硼酚醛树脂的耐热性最好;硼酚醛树脂的冲击强度先随着硼酸加入量的增加而增大,当硼酸质量分数为5%时达到最大值,然后呈下降趋势。汪万强等^[44]用硼酸与苯酚、甲醛直接聚合,制备了不同硼含量的硼酚醛树脂。经FTIR分析,确认酚醛树脂与硼酸发生了反应,形成了B—O—C键;硼的引入提高了酚醛树脂的耐热性,发生主要热解时的温度较纯酚醛树脂约高120℃,且耐热性随硼含量的增加而提高,硼的最佳质量分数为6%。硼的引入提高了酚醛树脂的韧性。随着硼含量的增加,硼酚醛树脂的冲击韧性提高,但当硼的质量分数超过6%时,其冲击韧性有所下降。

2.2 酚醛树脂的外增韧

(1) 橡胶增韧。

丁腈、丁苯和天然橡胶等常用于酚醛树脂增韧,是外增韧常见的体系。橡胶增韧酚醛树脂是一个物理共混改性过

程,其质量分数一般应控制在6%~15%。徐新锋等^[45]采用端羧基丁腈橡胶(CTBN)对酚醛树脂进行改性,研究了CTBN用量对酚醛树脂力学性能的影响。结果表明,改性酚醛树脂的拉伸强度、断裂伸长率随CTBN用量的增大而呈上升趋势,当CTBN质量分数为10%时,改性酚醛树脂的拉伸强度、断裂伸长率达到最大值。并利用SEM, FTIR和TG对改性前后酚醛树脂的结构和热性能进行分析。结果表明,CTBN与酚醛树脂之间发生了化学反应,并且改性酚醛树脂的热性能有所下降。Kaynak C等^[46]用CTBN与3-氨基丙基三乙基硅烷对酚醛树脂进行增韧,并研究了其性能。结果表明,单独采用CTBN对酚醛树脂进行改性,改性酚醛树脂的冲击强度可以提高56%,断裂韧性可以提高20%;采用CTBN与3-氨基丙基三乙基硅烷混合改性,改性酚醛树脂的冲击强度可以提高63%,断裂韧性可提高50%。

(2) 热塑性树脂增韧。

采用热塑性树脂与酚醛树脂共混是一种常见的外增韧方式,常用的热塑性树脂有聚苯醚(PPE)、聚酰胺(PA)、聚氨酯(PUR)及聚乙烯醇(PVA)等。Ma Chen-Chi等^[47]用苯氧基树脂改性酚醛树脂,改性后的酚醛树脂的拉伸强度与弯曲强度都随苯氧基树脂添加量(质量分数为0%~15%)的增加而增大。Li Ming-Shiu等^[48]用封闭型PUR改性的酚醛树脂制备了纤维增强复合材料,与普通酚醛树脂制备的复合材料相比,封闭型PUR的加入可以提高复合材料的韧性和力学性能。在制备纤维增强复合材料时不需要对纤维的表面进行特殊处理,因为封闭型PUR改性酚醛树脂和普通纤维之间有很好的耦合反应。实验结果表明,当封闭型PUR的质量分数为10%时,改性后酚醛树脂复合材料的力学性能提高最大,达10%以上。

(3) 纳米材料增韧。

纳米材料增韧树脂基复合材料的机理是:当纳米材料在树脂基体中分散均匀,形成粘接界面后,复合材料受到的外应力可以由基体传递到纳米颗粒上,从而分散外应力的作用,达到树脂基体增韧的目的。常用于树脂基体增韧的纳米材料有纳米蒙脱土、纳米CuO、纳米TiO₂、纳米橡胶粒子以及碳纳米管等。

贾顺利等^[49]采用自乳化法制备PUR/PA纳米粒子,并对酚醛树脂进行增韧改性。结果表明,PUR/PA纳米粒子的加入使酚醛树脂的常温和高温粘接强度显著增加,提高了酚醛树脂的固化反应活性,酚醛树脂破坏断面呈现韧性断裂破坏特征;当加入量较少时,对酚醛树脂的热失重温度影响较小。刘乃亮等^[50]采用原位杂化方法分别制备了SiC、SiO₂和Al₂O₃纳米粒子与酚醛树脂的复合材料,SEM观察发现,纳米粒子均匀分散在酚醛树脂中,与酚醛树脂形成“海-岛”

结构,并用碳纤维对体系进行改性,制备了酚醛树脂/碳纤维复合材料,并对其磨耗性能进行了测试,测试结果显示,纳米粒子可提高酚醛树脂/碳纤维复合材料的耐磨性能;氧-乙炔烧蚀法测试表明,纳米粒子能使制备的复合材料的耐烧蚀性能得到较大幅度的提高。Gao Wei等^[51]用纳米CuO粒子对酚醛树脂进行改性,并研究了其固化特征。研究结果表明,采用质量分数为1%的纳米CuO改性,可以有效改善酚醛树脂的剪切性能,并能达到在木质基复合材料中使用的标准。

3 结语

酚醛树脂的耐热性和增韧改性主要是通过共混或共聚来实现。但是,改善耐热性与韧性的方法通常是相互矛盾的,如何同时提高酚醛树脂的耐热与韧性将是酚醛树脂改性的重要研究方向之一。引入硼元素、有机硅以及纳米材料等方法可以同时提高酚醛树脂的耐热性与韧性,可作为酚醛树脂改性的重要途径。未来酚醛树脂更注重环保和安全,应加大科研投入,对酚醛树脂及其应用工艺技术进行深入研究,不断节能降耗,缩小同工业发达国家的行业差距,使酚醛树脂实现高性能化、功能化、精细化,更好地应用于国民经济的各个领域。

参考文献:

- [1] Hirano K, et al. *Reactive and Functional Polymers*, 2013, 73(2):256-269.
- [2] Chen Y Z, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252:30-37.
- [3] Sajad M, et al. *Functional Materials Letters*, 2014, 7 (14500354).
- [4] Kandola B K, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 106(S1):129-137.
- [5] Jiang H Y, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97:1 527-1 533.
- [6] Tian L, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(4):1 750-1 755.
- [7] Guan M J, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(2):1 345-1 350.
- [8] Dang Xiaodong, et al. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2012, 49:378-384.
- [9] Nemoto T, et al. *Polymer Journal*, 2008, 40(7):622-628.
- [10] 欧阳兆辉,等. *化工进展*, 2005, 24(8): 901-904.
Ouyang Zhaohui, et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2005, 24(8): 901-904.
- [11] Sumida A, et al. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2008, 6(1):157-170.
- [12] Chauzar M, et al. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(16):3 438-3 444.
- [13] Kimura T, et al. *Polymer Journal*, 2006, 38(6):606-609.
- [14] 张峰,等. *广州化工*, 2011, 39(2):83-84.

- Zhang Feng, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(2):83–84.
- [15] Wang Jigang, et al. Materials Chemistry and Physics, 2010, 120(1):187–192.
- [16] 陈智琴, 等. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(5):96–99.
Chen Zhiqin, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(5):96–99.
- [17] 刘国勤, 等. 塑料, 2012, 41(2):21–23.
Liu Guoqin, et al. Plastics, 2012, 41(2):21–23.
- [18] 李咸龙, 等. 粘接, 2009(4):55–58.
Li Xianlong, et al. Adhesion, 2009(4):55–58.
- [19] 刘国勤, 等. 材料导报, 2011, 25(S2):398–400.
Liu Guoqin, et al. Materials Review, 2011, 25(2):398–400.
- [20] Zhang Yan, et al. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(2):514–518.
- [21] 王于刚, 等. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(4):37–39.
Wang Yugang, et al. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2009, 7(4):37–39.
- [22] Luo Zhenhua, et al. Polymer Composites, 2007, 28(2):180–185.
- [23] Kapadia M, et al. Journal of Polymer Research, 2008, 15(4):285–293.
- [24] Kimura H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(2):1 248–1 256.
- [25] Li Shengfang. Chinese Chemical Letters, 2010, 21(7):868–871.
- [26] 曹鹏, 等. 中国胶粘剂, 2011, 20(12):16–19.
Cao Peng, et al. China Adhesives, 2011, 20(12):728–731.
- [27] 袁利辉, 等. 工程塑料应用, 2013, 41(11):4–8.
Yuan Lihui, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(11):4–8.
- [28] 袁利辉, 等. 中国胶粘剂, 2013, 22(6):31–34.
Yuan Lihui, et al. China Adhesives, 2013, 22(6):31–34.
- [29] 唐丽军, 等. 热固性树脂, 2012, 27(1):14–16.
Tang Lijun, et al. Thermosetting Resin, 2012, 27(1):14–16.
- [30] 胡朝辉, 等. 精细化工, 2010(9):918–921.
Hu Zhaohui, et al. Fine Chemicals, 2010(9):918–921.
- [31] 郭江山, 等. 北京化工大学学报, 2001, 28(2): 34–36.
Guo Jiangshan, et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2001, 28(2): 34–36.
- [32] Hernandez P G, et al. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3–4):1 207–1 214.
- [33] Li Midan, et al. Advanced Materials and Engineering Materials, 2012, 457–458:11–14.
- [34] Niu Ming, et al. Advances in Manufacturing Science and Engineering, 2013, 712–715:147–155.
- [35] Jiang Wei, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(6):5 336–5 343.
- [36] 吴江涛, 等. 中国胶粘剂, 2010, 19(8):39–42.
Wu Jiangtao, et al. China Adhesives, 2010, 19(8):39–42.
- [37] 姚为, 等. 工程塑料应用, 2009, 37(11):58–60.
Yao W, et al. Engineering Plastics Application, 2009, 37(11):58–60.
- [38] 司徒粤, 等. 高等化学工程学报, 2011, 25 (1):103–108.
Si Tuyue, et al. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2011, 25 (1):103–108.
- [39] 李永亮, 等. 河南化工, 2012(23):40–42.
Li Yongliang, et al. Henan Chemical Industry, 2012(23):40–42.
- [40] 袁新华, 等. 江苏大学学报: 自然科学版, 2007, 28(6):500–503.
Yuan Xinhua, et al. Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition, 2007, 28(6):500–503.
- [41] Yang Jeng-Chang, et al. Toughness increased phenolic resin and preparation thereof: US, 7378484[P]. 2008-05-27.
- [42] 杨雪莲, 等. 塑料科技, 2009, 37(4):35–38.
Yang Xuelian, et al. Plastics Science and Technology, 2009, 37(4):35–38.
- [43] 程文喜, 等. 粘接, 2008, 29(10):25–27.
Cheng Wenxi, et al. Adhesion, 2008, 29(10):25–27.
- [44] 汪万强, 等. 襄樊学院学报, 2010, 31(5):58–60.
Wang Wanqiang, et al. Journal of Xiangfan University, 2010, 31(5):58–60.
- [45] 徐新锋, 等. 玻璃钢 / 复合材料, 2009(1):47–50.
Xu Xinfeng, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2009(1):47–50.
- [46] Kaynak C, et al. Polymer Testing, 2006, 25(3):296–305.
- [47] Ma Chen-Chi, et al. Modified phenolic resin toughened by phenoxy resin: US, 5559197[P]. 1996-09-24.
- [48] Li Ming-Shiu, et al. Method of preparing a fiber reinforced modified phenolic resin composite: US, 5534302[P]. 1996-07-09.
- [49] 贾顺利, 等. 粘接, 2011, 32(5):47–49.
Jia Shunli, et al. Adhesive, 2011, 32(5):47–49.
- [50] 刘乃亮, 等. 固体火箭技术, 2011, 34(4):501–505.
Liu Nailiang, et al. Journal of Solid Rocket Technology, 2011, 34(4):501–505.
- [51] Gao Wei, et al. Polymer Composites, 2014, 35(1):113–117.

生物可降解阻燃剂显现潜力

瑞典 Deflammo AB 公司宣布, 已成功开发出一种生物可降解阻燃剂用于乙烯基墙纸。

该公司的 Apyrum 产品是一种专有并获得专利的羧酸盐、碳酸盐、焦磷酸盐和能量吸收剂混合物。该公司表示, 这种材料有利于环境, 可替代危害较大的阻燃剂。

欧洲大型的柔性 PVC 薄膜生产商 Alkor Draka SAS 公司已经对 Apyrum 阻燃剂进行了试用, 结果表明, 其可提供和现有的三氧化锑相同或更好的阻燃效果。

Deflammo 公司称, 该产品的效果与粒子大小和分布密切相关。该材料在燃烧中能产生焦层, 从而减少烟雾和火星散布。
(中国聚合物网)