

硼改性酚醛树脂的合成及其模塑料力学性能研究*

易新龙, 冯安妮, 邵文尧, 肖宗源

(厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

摘要 研究了硼酸加入量对所合成硼改性酚醛树脂性能的影响。通过红外光谱和热重等分析手段对硼改性酚醛树脂的结构和热性能进行表征, 分别考察其在氮气和空气氛围下的残炭率, 获知当苯酚、甲醛和硼酸之间的物质的量比为 1 : 1.4 : 0.4 时, 硼改性酚醛树脂的残炭率最高, 分别为 67.82% 和 10.92%。此外, 以硼改性酚醛树脂为基体树脂制备模塑料并考察其拉伸强度、弯曲强度和抗冲击强度等力学性能。综合考虑以上热性能和力学性能, 确定苯酚、甲醛和硼酸之间的最佳物质的量比为 1 : 1.4 : 0.3。最后, 研究了添加不同种类和不同含量的填料对酚醛模塑料力学性能的影响。研究表明: 以短玻璃纤维为填料时, 酚醛模塑料的力学性能优于木粉和长玻璃纤维混合物填料; 若使用木粉和长玻璃纤维混合物填料, 当木粉与长玻璃纤维的质量比为 1 : 3 时, 酚醛模塑料的力学性能最佳。

关键词 硼改性酚醛树脂 红外光谱 热性能 力学性能 模塑料

中图分类号: TQ423 文献标识码: A DOI: 10.11896/j.issn.1005-023X.2015.16.012

Synthesis of Boron Modified Phenolic Resin and the Mechanic Performance of Its Molding Plastics

YI Xinlong, FENG Anni, SHAO Wenyao, XIAO Zongyuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The effects of boracic acid dosage on the properties of modified phenolic resin were studied. The structure and thermal property of boron modified phenolic resin were characterized with infrared spectroscopy (IR) and thermogravimetric analyzer (TGA), respectively. It was shown that the residual carbon rate of the boron modified phenolic resin was 10.92% and 67.82%, respectively under the air and nitrogen conditions, when $n(\text{phenol}) : n(\text{formaldehyde}) : n(\text{boron acid}) = 1 : 1.4 : 0.4$. Also, the mechanic properties, such as tensile, flexural and impact strength of the molding plastics prepared by boron modified phenolic resin were investigated. With the consideration of thermal and mechanic properties, the optimum molar ratio was obtained as $n(\text{phenol}) : n(\text{formaldehyde}) : n(\text{boracic acid}) = 1 : 1.4 : 0.3$. Besides, the effects of filler kind and content for the molding plastics on its mechanic properties were investigated. It was shown that short glass fiber as filler was much better than long glass fiber and wood powder, and when wood powder and long glass fiber were used as the mixing filler, the optimum mass ratio of long glass fiber to wood powder was 3 : 1.

Key words boron modified phenolic resin, infrared spectroscopy, thermal properties, mechanic performance, molding plastics

0 引言

酚醛树脂是人类最早合成的树脂, 与环氧树脂、不饱和聚酯树脂合称为三大热固性树脂。相对于其他热固性树脂, 酚醛树脂具有原料价格便宜、生产工艺简单、耐热耐燃、可自灭、电绝缘性好、化学稳定性强等优点, 因而获得广泛应用^[1]。然而, 传统酚醛树脂结构中的酚羟基和亚甲基键容易被氧化, 导致其耐热性和抗氧化性较差; 酚醛树脂结构中 with 亚甲基连接的刚性芳环紧密堆砌, 使其脆性大。此外, 传统

酚醛树脂还存在收缩率高、不耐碱、易吸潮、电性能差等缺点^[2, 3]。这些因素均限制了酚醛树脂的进一步应用。传统的酚醛树脂已不能满足汽车、电子、航天、先进复合材料等一系列高新技术领域的需求。因此, 对传统酚醛树脂进行改性以提高其性能具有重要的意义。

目前, 酚醛树脂的改性主要是改善其耐热性和脆性, 特别是针对传统酚醛树脂耐热性的改善和增韧。酚醛树脂改性剂可分为有机物、无机物和纳米材料三类^[4-7]。有机物改性剂包括苯并噁嗪、双马来酰亚胺、有机硅、芳烃、焦油、橡胶

* 福建省科技计划项目(2013H0043; 2012H4023)

易新龙, 男, 1988 年生, 硕士生, 主要研究方向为酚醛树脂合成 E-mail: 277065433@qq.com 肖宗源: 通讯作者, 男, 1974 年生, 副教授, 主要研究方向为高分子材料合成 E-mail: xiaozy@xmu.edu.cn

(例如丁腈橡胶、环氧基液体丁二烯橡胶、羧基丙烯酸橡胶等)、腰果壳油、桐油、六亚甲基四胺等;无机物改性剂包括硼酸、钼、磷等;纳米材料改性剂包括碳纳米管、纳米二氧化硅(SiO_2)、纳米蒙脱土(MMT)等。此外,同时添加两种改性剂对酚醛树脂进行双重改性也能达到增强耐热性和韧性的效果^[8]。

硼酸因其价格低廉、改性效果良好而在酚醛树脂改性中获得广泛应用。目前,硼改性酚醛树脂的方法分为以下4类^[9-12]:(1)固相合成法,即先将酚类与硼酸反应生成硼酸酯,再与醛类反应得到硼改性酚醛树脂;(2)甲醛水溶液法,即先将酚类与醛类反应生成酚醛树脂水杨醇,再与硼酸反应得到硼改性酚醛树脂;(3)有机硼化物改性法,即利用无机或有机硼化合物对酚醛树脂进行物理化学改性得到硼改性酚醛树脂;(4)双改性法,即同时使用硼化合物和其他化合物对酚醛树脂进行双重改性,从而得到硼改性酚醛树脂。

硼改性酚醛树脂可以制备成酚醛模塑料,该材料具有力学性能强、耐热性好、难燃、低毒、低发烟等优点。酚醛模塑料由酚醛树脂、填料、固化剂、固化促进剂、脱模剂、增塑剂、增韧剂、着色剂等组成,其中树脂所占比例为35%~55%,填料为30%~60%,其性能主要由酚醛树脂和填料决定。填料分为有机填料和无机填料:木粉为主要的有机填料,可以克服酚醛树脂的脆性、提高模塑料的机械强度、改善流动性和降低生产成本;无机填料包括滑石粉、云母粉、石英粉、玻璃纤维等,其中玻璃纤维具有高强度、低伸缩、耐腐蚀、电绝缘、不燃烧等优异性能,在酚醛模塑料中应用广泛。

本研究采用甲醛水溶液法,将一定比例的苯酚和甲醛反应一段时间后,再加入不同用量的硼酸合成硼改性酚醛树脂。利用红外光谱仪和热重分析仪研究硼比对硼改性酚醛树脂内部结构和耐热性的影响。此外,将硼改性酚醛树脂与填料混合制备成模塑料,利用混炼和模压技术制成哑铃状和长条状,并利用电子万能试验机和摆锤冲击试验机测试其拉伸强度、弯曲强度以及抗冲击强度三大力学性能,确定最佳硼酸用量。通过研究添加不同用量的木粉、长玻璃纤维、短玻璃纤维等填料对硼改性酚醛树脂力学性能的影响,获取最佳的填料配比。

1 实验

1.1 材料

甲醛(37%~40%水溶液)、苯酚、硼酸、氢氧化钠、溴化钾为分析纯,国药化学试剂集团有限公司提供;木粉、短玻璃纤维、长玻璃纤维、空心微珠、硬脂酸锌、纳米 SiO_2 ,沙县宏盛塑料有限公司提供。

1.2 方法

1.2.1 酚醛树脂的制备

改性酚醛树脂的制备过程分为两个阶段^[13]:第一阶段,将定量的苯酚、甲醛(苯酚与甲醛的物质的量比为1:1.4)加入装有温度计、冷凝管、搅拌器的三口烧瓶中,搅拌均匀后加入定量的催化剂氢氧化钠,慢慢升温至60℃,反应1.5 h后

减压脱水约20 min,即得到水杨醇;第二阶段,向上一阶段的反应容器中分别加入不同用量的硼酸,使硼酸与苯酚的物质的量比(硼酚比)分别为0.4:1(BPR-0.4)、0.3:1(BPR-0.3)和0.2:1(BPR-0.2),缓慢升温至90℃,回流反应1.5 h后减压脱水约20 min,趁热倒出黄色粘稠物,冷却至室温得到固体硼改性树脂,在60℃真空干燥24 h。

1.2.2 结构与性能分析

将真空干燥后的酚醛树脂研磨成粉末状,与溴化钾(60℃真空干燥24 h)混合研磨后压片,采用 VERTEX 70 红外光谱仪进行测试。

将干燥后的酚醛树脂研磨成粉末状,用 SDT-Q600 热重分析仪测定热失重曲线,测试样品质量为(8.0±0.5) mg,分别在空气和氮气条件下测试:升温速率10℃/min,氮气和空气的流速均为20 mL/min,温度区间为室温至800℃。

1.2.3 游离酚、聚速和分子量的测定

根据国标 GB/T 2621-1994《气相色谱法测定酚醛树脂中游离苯酚含量》测定酚醛树脂中的游离酚含量。

将1 g 试样至于温度为(150±1)℃的加热板(50 mm×50 mm)上,迅速用玻璃棒摊平,使其熔化,从全部熔化起开始计时并用玻璃棒不断搅拌直至树脂胶化(不成丝)时停止计时,记录所用时间,测3次取其平均值为样品的聚合速度。

利用凝胶色谱仪对硼改性酚醛树脂进行测定,流动相和溶剂均为四氢呋喃(THF),利用软件计算酚醛树脂的分子量。

1.2.4 模塑料力学性能测试

为考察硼用量和填料对硼改性酚醛树脂模塑料的力学性能的影响,本研究设计了3组实验,各成分含量如表1所示。第一组将不同硼用量的改性酚醛树脂(BPR-0.2、BPR-0.3和BPR-0.4)分别作为基体树脂(质量占整个复合材料的40%),加入填料长玻璃纤维(40%)、空心微珠(13%)、纳米 SiO_2 (5%)制成模塑料,考察其力学性能随硼酸加入量的变化规律。第二组将改性酚醛树脂 BPR-0.4 作为基体树脂(质量分数为40%),分别添加木粉、长玻璃纤维、短玻璃纤维等主要填料(质量分数为40%),再加入空心微珠(13%)、纳米 SiO_2 (5%)、硬脂酸锌(2%)制成模塑料,研究不同填料对其力学性能的影响。第三组采用改性酚醛树脂 BPR-0.4 为基体树脂(质量分数为40%),将木粉和长玻璃纤维混合后作为主要填料,加入空心微珠(13%)、纳米 SiO_2 (5%)、硬脂酸锌(2%)制成模塑料,通过改变木粉含量(0~40%)与长玻璃纤维含量(40%~0)来研究混合填料中组分比例的变化对所制备模塑料力学性能的影响。

硼改性酚醛树脂与填料按照《塑料 热固性塑料试样的压塑》(GB/T 5471-2008)进行压塑,样条放置24 h后用电子万能试验机测试拉伸和弯曲性能,用摆锤冲击试验机测试冲击强度。拉伸性能按照《拉伸性能的测定》(GB/T 1040.1-2006)进行测定;弯曲性能按照《塑料 弯曲性能的测定》(GB/T 9341-2008)进行测定;冲击性能按照《塑料 简支梁冲击性能的测定》(GB/T 1043.1-2008)进行测定。

表 1 硼改性酚醛树脂模塑料中各成分含量

Table 1 The content of the boron-modified phenolic resin molding plastics

序号	树脂种类	树脂/%	木粉/%	长玻纤/%	短玻纤/%	空心微珠/%	纳米 SiO ₂ /%	硬脂酸锌/%
1	BPR-0.2	40	0	0	40	13	5	2
2	BPR-0.3	40	0	0	40	13	5	2
3	BPR-0.4	40	0	0	40	13	5	2
4	BPR-0.4	40	40	0	0	13	5	2
5	BPR-0.4	40	0	40	0	13	5	2
6	BPR-0.4	40	10	30	0	13	5	2
7	BPR-0.4	40	20	20	0	13	5	2
8	BPR-0.4	40	30	10	0	13	5	2

2 结果与讨论

2.1 红外分析

硼改性酚醛树脂红外分析如图 1 所示,图中(a)、(b)和(c)分别代表 BPR-0.2、BPR-0.3 和 BPR-0.4 的红外光谱。由图 1 可以看出,不同硼含量的硼改性酚醛树脂几乎在相同位置出现吸收峰。其中,3381 cm⁻¹处是-OH 伸缩振动吸收峰;1384 cm⁻¹处是硼酸与酚醛树脂反应生成 B-O 键的伸缩振动吸收峰;754 cm⁻¹处出现较强吸收峰,这表示硼改性酚醛树脂苯酚芳环的取代位置主要是邻位取代;1595 cm⁻¹和 1479 cm⁻¹处是苯环双键振动吸收峰;1223 cm⁻¹处是 Ph-OH 吸收峰;1012 cm⁻¹处为 PhCH₂-O 伸缩振动吸收峰^[14]。由红外分析可知:硼酸的引入改变了酚醛树脂的结构,生成了能量较高的 B-O 键,这是硼改性酚醛树脂的热性能提高的一个重要原因。此外,芳环及树脂间由热稳定性相对较高的-O-B-O-C-六元环连接^[15],并通过单键转动和键角的变形传递外力,这弥补了普通热固性树脂脆性大、不易加工的缺陷。

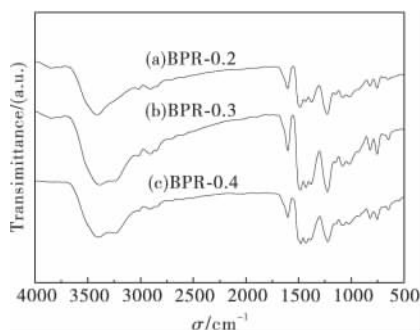


图 1 不同硼含量硼改性酚醛树脂的红外谱图
Fig. 1 FT-IR spectrum of boron modified phenolic resin with different boron content

2.2 热重分析

不同温度下硼改性酚醛树脂在空气氛围和氮气氛围下的残炭率如表 2 所示,在 200 °C、400 °C 和 500 °C 三种不同温度下硼改性酚醛树脂的残炭率相近,而在 700 °C 下残炭率随硼含量的升高而升高。硼改性酚醛树脂在空气和氮气氛围下的热重(TG)和微分热重分析(DTG)分析如图 2 所示((a)空气氛围下 TG;(b)氮气氛围下 TG;(c)空气氛围下 DTG;

(d)氮气氛围下 DTG)。从图 2(a)和(b)可以看出,在 800 °C 空气氛围下,BPR-0.2、BPR-0.3 和 BPR-0.4 的残炭率分别为 5.63%、8.93% 和 10.92%;而在氮气氛围下,BPR-0.2、BPR-0.3 和 BPR-0.4 的残炭率分别为 64.82%、66.59% 和 67.82%。由此可知,残炭率随硼酚比的增加而增加,即热性能随之提高。由图 2(c)和(d)可知,空气氛围下,BPR-0.2、BPR-0.3 和 BPR-0.4 热失重率最大时的温度分别为 515 °C、575 °C 和 647 °C,这表明随着硼酚比的增大,最大热失重率所对应的温度也上升;在氮气氛围下,BPR-0.2、BPR-0.3 和 BPR-0.4 热失重率最大时的温度分别为 524 °C、560 °C 和 570 °C,最大热失重率所对应的温度亦随硼酚比的增大而上升。硼改性酚醛树脂中 B-O 键的键能(774.04 kJ/mol)高于 C-C 键(334.72 kJ/mol)^[16],因此硼改性可提高酚醛树脂的耐热性且耐热性随硼含量(B-O 键数量)的增加而提高,同时硼改性后的酚醛树脂还具有良好的抗氧化性和阻燃性。硼酸在高温 171 °C 下失去水分子生成不稳定的亚硼酸(HBO₂),随温度进一步升高 HBO₂ 将转变为稳定的 B₂O₃,超过 325 °C 时则形成致密的玻璃态结构,该结构具有良好的流动性。若温度升高至超过其熔点(450 °C)则形成一层致密的保护膜粘附在材料表面,该保护膜能够阻隔氧气进入材料内部从而阻止材料的燃烧,因此材料的耐热和抗氧化性能以及耐腐蚀性能将得到进一步提高^[11,17,18]。

表 2 不同温度下硼改性酚醛树脂在空气和氮气氛围下的残炭率比较

Table 2 Comparison of the residual value under air and nitrogen condition at different temperatures

树脂种类	空气氛围下残炭率/%			
	200 °C	400 °C	500 °C	700 °C
BPR-0.2	92.04	87.10	71.93	6.91
BPR-0.3	90.52	85.92	72.99	10.98
BPR-0.4	89.44	84.85	73.80	14.78
树脂种类	氮气氛围下残炭率/%			
	200 °C	400 °C	500 °C	700 °C
BPR-0.2	90.26	85.46	81.40	66.85
BPR-0.3	89.48	84.85	81.73	68.53
BPR-0.4	88.64	84.31	81.63	69.68

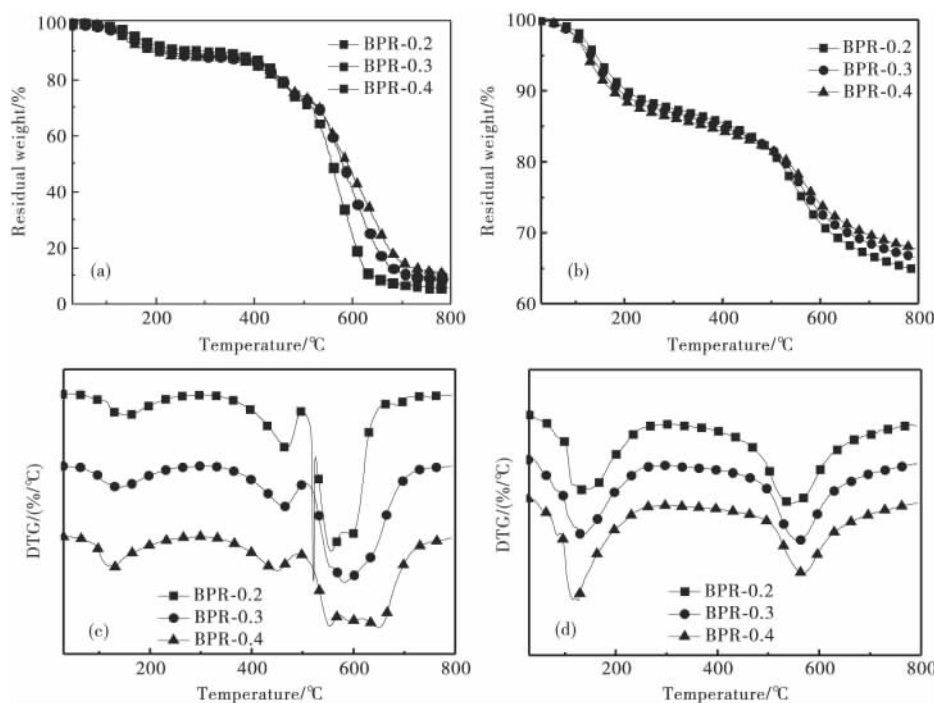


图 2 硼改性酚醛树脂热性能分析图

Fig. 2 Thermal properties of boron modified phenolic resin

2.3 游离酚、聚速和分子量分析

硼用量对硼改性酚醛树脂的游离酚含量、聚速和分子量的影响如表 3 所示。

表 3 不同硼用量的硼改性酚醛树脂游离酚含量、聚速和分子量

Table 3 The free phenol content, polymerization speed and molecular weight of boron modified phenolic resin

树脂种类	游离酚/%	聚速/s	M_n	M_w	M_z
BPR-0.4	1.69±0.03	82	966	1444	2069
BPR-0.3	2.53±0.02	96	937	1368	1925
BPR-0.2	2.59±0.04	105	868	1206	1639

从表 3 可以看出,游离酚的含量随硼用量的增加而减小,这是由于随硼酸用量的增加,反应程度越大因而苯酚的实际反应量增加,从而导致游离酚的含量减小。与此同时,硼酸用量越大反应进行的程度越大,则分子量(M_n 为数均分子量, M_w 为重均分子量, M_z 为 Z 均分子量)相应增加,而分子量增大导致交联度增大,因此聚速增加。

2.4 模塑料力学性能分析

表 1 所对应的各模塑料力学性能如表 4 所示。

2.4.1 硼用量对模塑料力学性能的影响

硼用量对模塑料力学性能的影响对应于表 4 中的序号 1、2 和 3,其结果如图 3 所示。由图 3(a)和(c)可以看出:模塑料的拉伸强度随硼用量的增加而增加;而模塑料的抗冲击强度随着硼用量的增加而减小。由图 3(b)可知,以 BPR-0.3 为基体树脂的模塑料其弯曲强度最大,其次是 BPR-0.2,而 BPR-0.4 最小。这是由于 B-O 键数量随着硼用量的增加而

增加,交联度也随之增大,从而弯曲强度也增大,但交联度过大又会影响材料的韧性,反而使复合材料的综合力学性能有所下降。因此,硼酸的加入量并非越多越好,需要综合考虑材料的热性能和力学性能。研究结果表明,以苯酚与硼酸的物质的量比为 1 : 0.3 所制备的硼改性酚醛树脂为基体树脂时,其模塑料的力学性能最好。

表 4 模塑料的拉伸强度、弯曲强度和抗冲击强度

Table 4 The tensile, flexural and impact strength of phenolic resin molding plastics

序号	树脂种类	拉伸强度 MPa	弯曲强度 MPa	抗冲击强度 kJ/m ²
1	BPR-0.2	17.38±0.73	57.85±1.68	7.81±0.43
2	BPR-0.3	25.87±0.89	61.47±1.43	6.87±0.30
3	BPR-0.4	29.20±1.37	46.30±1.57	6.49±0.18
4	BPR-0.4	19.30±1.17	50.34±0.85	2.99±0.24
5	BPR-0.4	13.61±0.62	39.90±0.70	8.41±0.23
6	BPR-0.4	15.60±0.56	38.80±0.74	7.50±0.29
7	BPR-0.4	15.70±0.89	33.90±0.95	4.22±0.50
8	BPR-0.4	17.50±1.04	29.20±1.32	3.45±0.31

2.4.2 不同填料对模塑料力学性能的影响

添加不同填料对模塑料力学性能的影响对应于表 4 中的序号 3、4 和 5,其结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,以短玻璃纤维为填料所制备的模塑料其拉伸强度最大,弯曲强度小于木粉但大于长玻纤制备的模塑料,抗冲击强度小于长玻璃纤维但大于木粉制备的模塑料;以木粉为填料制备的模塑料其弯曲强度最好,拉伸强度小于短玻璃纤维但大于长玻

纤维制备的模塑料,然而其抗冲击强度最小;以长玻璃纤维为填料制备的模塑料其抗冲击强度最大,但其拉伸强度和弯曲强度最小。由此可知,加入短玻璃纤维主要增加模塑料的拉伸强度,加入木粉主要增加模塑料的弯曲强度,而加入长

玻纤主要增加模塑料的抗冲击强度。研究结果表明,当综合比较以木粉、短玻璃纤维和长玻璃纤维为填料分别添加到 BPR-0.4 硼改性树脂中所制备的模塑料力学性能时,以短玻璃纤维为填料所制备的模塑料其力学性能最佳。

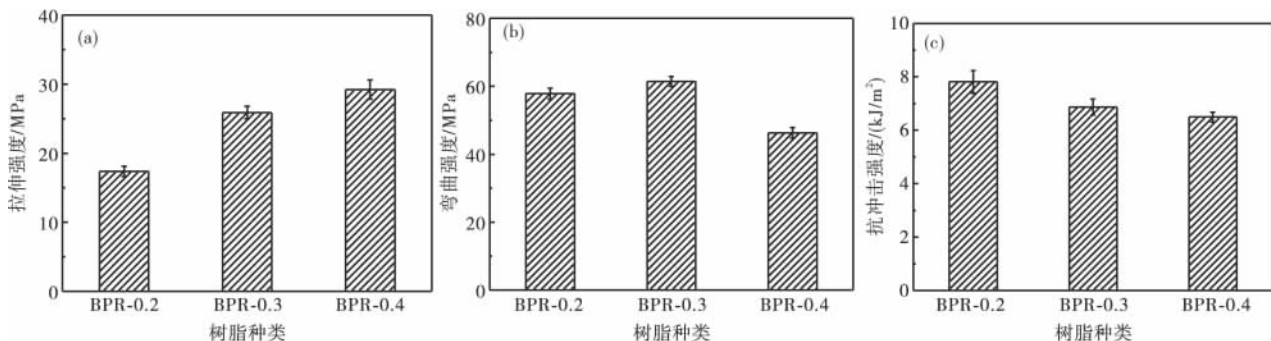


图 3 硼用量对硼改性酚醛树脂模塑料力学性能的影响

Fig. 3 The effects of boron acid content on the mechanical properties of phenolic resin molding plastics

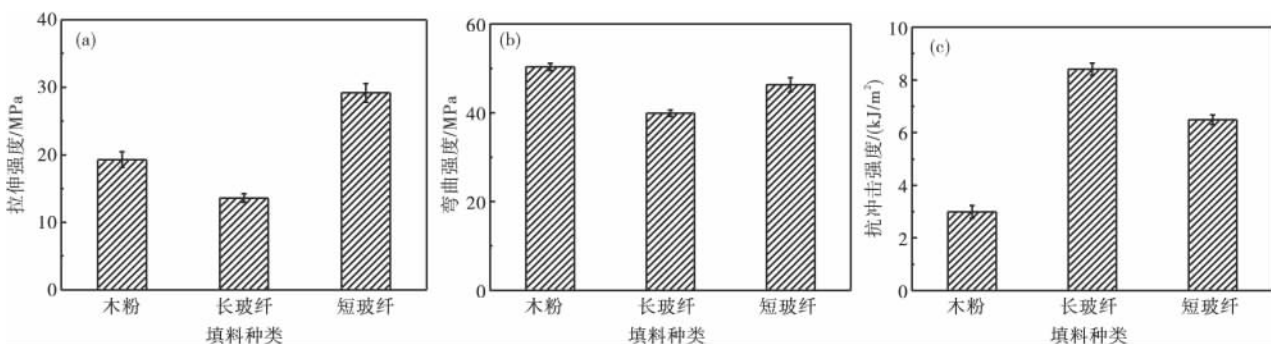


图 4 填料种类对硼改性酚醛树脂模塑料力学性能的影响

Fig. 4 The effects of different kinds of fillers on the mechanical properties of phenolic resin molding plastics

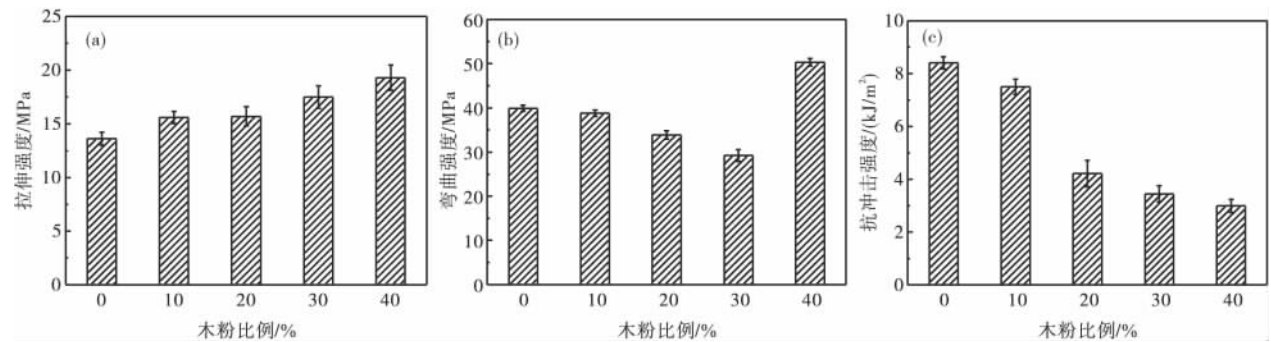


图 5 混合填料组分比例对模塑料力学性能的影响

Fig. 5 The effects of filler ratio on the mechanical properties of phenolic resin molding plastics

2.4.3 混合填料组分比例对模塑料力学性能的影响

混合填料组分比例对模塑料力学性能的影响对应于表 4 中的序号 4—8,其结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,拉伸强度随木粉含量的增加而增大;弯曲强度随木粉含量的增加先减少后增加;抗冲击强度则随木粉的含量增加而减小。这可能是由于木粉和长玻璃纤维混合时两者之间的相容性不佳导致弯曲强度变小;单独使用木粉或者长玻璃纤维作为

主要填料时,弯曲强度比两种填料混合时大;木粉的主要作用为增强弯曲强度,单独添加木粉时的弯曲强度大于单独添加长玻璃纤维。长玻璃纤维的加入能增加材料的抗冲击强度,长玻璃纤维含量越大其抗冲击强度越大。研究结果表明,当综合比较不同比例的混合填料对模塑料的力学性能影响时,使用 30%长玻纤和 10%木粉制备的模塑料其力学性能最佳。

3 结论

本实验以硼酸为改性剂,合成硼改性酚醛树脂,并通过红外光谱和热重分析仪等分析手段对硼改性酚醛树脂的结构和热性能进行表征,考察其在氮气和空气氛围下的残炭率。实验结果表明,苯酚、甲醛和硼酸之间的物质的量比为1:1.4:0.4时,硼改性酚醛树脂的残炭率最高,分别为67.82%和10.92%。硼酸的引入改变了酚醛树脂的结构,生成了能量较高的B-O键,这是硼改性酚醛树脂的热性能提高的一个重要原因。此外,以硼改性酚醛树脂为基体树脂制备模塑料并考察其拉伸强度、弯曲强度和抗冲击强度等力学性能。综合考虑以上热性能和力学性能,确定苯酚、甲醛和硼酸之间的最佳物质的量比为1:1.4:0.3。最后,本实验研究了添加不同种类和不同含量的填料对酚醛模塑料力学性能的影响。研究表明,以短玻璃纤维为填料时,酚醛模塑料的力学性能优于木粉和长玻璃纤维混合物填料;若使用木粉和长玻璃纤维混合物填料,当木粉与长玻璃纤维的质量比为1:3时,酚醛模塑料的力学性能最佳。

参考文献

- Pilato L. Phenolic resins; 100 years and still going strong [J]. *React Funct Polym*,2013,73(2):270
- Nair C P. Advances in addition-cure phenolic resins[J]. *Prog Polym Sci*,2004,29(5):401
- Sha Meixiu, Wu Fusheng, Yuan Xinhua, et al. Research progress in the modification of phenolic resin[J]. *China Plast*,2005,19(7):7(in Chinese)
邵美秀,吴福盛,袁新华,等. 酚醛树脂改性研究进展[J]. *中国塑料*,2005,19(7):7
- Cao Peng, Qi Shuhua, Li Shasha, et al. Modification research progress for heat resistance of phenolic resin[J]. *China Adhes*,2010,19(6):50(in Chinese)
曹鹏,齐晔华,理莎莎,等. 酚醛树脂耐热改性研究进展[J]. *中国胶粘剂*,2010,19(6):50
- Yang Yanfeng, He Jimin. Analysis on toughening methods and mechanism of phenolic resins[J]. *Plast Sci Technol*,2013,41(5):108(in Chinese)
杨彦峰,何继敏. 酚醛树脂的增韧方法及增韧机理分析[J]. *塑料科技*,2013,41(5):108
- Yin Tinghui. Modification development of phenolic resin[J]. *Thermosetting Resin*,2001,16(4):29(in Chinese)
伊廷会. 酚醛树脂高性能化改性研究进展[J]. *热固性树脂*,2001,16(4):29
- Martin C, Ronda J C, Cadiz V. Development of novel flame-retardant thermosets based on boron-modified phenol-formaldehyde resins[J]. *J Polym Sci Pol Chem*,2006,44(11):3503
- Xu Li, Si Tuyue, Hu Jianfeng, et al. Synthesis and properties of doubly modified phenolic resin[J]. *Adhesion*,2008,29(10):5(in Chinese)
徐丽,司徒粤,胡剑峰,等. 双重改性酚醛树脂的合成及性能研究[J]. *粘接*,2008,29(10):5
- Hirohata T, Misaki T, Komoda S, et al. Synthesis and curing condition of boron modified phenolic resin derived from boron anhydride and phenol[J]. *J Soc Mater Sci*,1989,38(432):1098
- Hirohata T, Misaki T, Yoshii M Bromine. Chlorine and boron modified phenolic resins with excellent flame retardance and thermal stability[J]. *J Soc Mater Sci*,1987,36:184
- Yang Ying, Wang Rumin, Wang Dejun. Research progress of synthesis and preparation for boron phenolic resin and it's plastic[J]. *Eng Plast Appl*,2012,40(9):87(in Chinese)
杨莹,王汝敏,王德君. 硼酚醛树脂及其塑料的合成制备研究进展[J]. *工程塑料应用*,2012,40(9):87
- Zhu Miaomiao, Wang Rumin, Wei Xiaoying. Research progress of synthesis and modification for boron phenolic resin [J]. *China Adhes*,2011,20(6):60(in Chinese)
朱苗淼,王汝敏,魏晓莹. 硼酚醛树脂的合成及改性研究进展[J]. *中国胶粘剂*,2011,20(6):60
- Wang Xiaowei, et al. Synthesis and thermal stability of boron modified phenolic resin[J]. *J Xiamen University: Nat Sci*,2013,52(2):226(in Chinese)
王晓威,等. 硼改性酚醛树脂的合成及其热性能研究[J]. *厦门大学学报:自然科学版*,2013,52(2):226
- Zhu Miaomiao, Wang Rumin, Xiang Wei. Synthesis and modification development of phenolic resin modified by boron[J]. *China Plast Ind*,2011,39(8):26(in Chinese)
朱苗淼,王汝敏,向薇. 硼酚醛树脂的合成及其模塑料的表征[J]. *塑料工业*,2011,39(8):26
- Gao J, Xia L, Liu Y. Structure of a boron-containing bisphenol-F formaldehyde resin and kinetics of its thermal degradation[J]. *Polym Degrad Stabil*,2004,83(1):71
- Zhang Junhua, Li Jinwen, Wei Huazhen, et al. Research on high performance phenolic resin ablative composites[J]. *Fiber Compos*,2009,26(1):15(in Chinese)
张俊华,李锦文,魏化震,等. 高性能酚醛树脂基烧蚀复合材料的研究[J]. *纤维复合材料*,2009,26(1):15
- Xu Peijun, Liu Yuhong, Jing Xinli. Review of boron compounds modified phenolic resin [J]. *Aerosp Mater Technol*,2009,39(6):1(in Chinese)
许培俊,刘育红,井新利. 硼化合物改性酚醛树脂研究进展[J]. *宇航材料工艺*,2009,39(6):1
- Martin C, Ronda J C, Cadiz V. Boron-containing novolac resins as flame retardant materials [J]. *Polym Degrad Stabil*,2006,91(4):747

(责任编辑 周媛媛)