

酚醛树脂的耐热改性研究进展

田建团, 张 炜, 郭亚林, 薛书凯, 周玉玺

(西安航天复合材料研究所, 陕西 西安 710025)

摘 要: 对酚醛树脂的耐热改性研究进行了综述。研究表明, 改性后酚醛树脂的耐热性得到了显著的改善。改性的方法包括: 硼酸改性、铝改性、双马来酰亚胺改性、聚矾改性、苯并噁嗪化合物改性、酚三嗪树脂改性、腰果壳油改性及桐油改性。

关键词: 酚醛树脂; 耐热性; 改性

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-743X(2006)02-0044-05

New progress of research on heat-resistant phenolic resin modified

TIAN Jian-tuan, ZHANG Wei, GUO Ya-lin, XUE Shu-kai, ZHOU Yu-xi

(Xi'an Aerospace Composite Material Institute, Xi'an 710025, China)

Abstract: In this paper, research progress in the heat resistant modification of phenolic resin was introduced. The heat-resistant of the modification phenolic resin had been improved markedly. The material used for the heat-resistant modification included boric acid, molybdenum, BMI, polysulfone, benzoxazine, PT resin, CNSL and tung oil.

Key words: phenolic resin; heat resistance; modifying

0 引 言

酚醛树脂自从 1910 年首次工业化生产以来, 以其原料易得, 价格低廉, 生产工艺和设备简单, 产品具有优异的力学性、耐热性、耐寒性、电绝缘性、尺寸稳定性、成型加工性、阻燃性及低烟雾性等特性, 已成为工业部门不可缺少的材料。但是, 酚醛树脂结构上的薄弱环节是酚羟基和亚甲基容易氧化, 耐热性受到影响。随着工业不断发展, 对酚醛树脂提出了新的要求。为适应汽车、电子、航空、航天及国防工业等高新技术领域的需要, 人们对酚醛树脂进行了大量改性研究, 开发出一系列高性能酚醛树脂^[1~3]。

1 无机物改性酚醛树脂

1.1 硼酸改性酚醛树脂

采用硼化合物对酚醛树脂改性, 在树脂分子结构中引入了硼元素, 生成键能较高的 B—O 键, 是

提高其耐热性能的有效方法之一。

何筑华^[4]研究发现: 硼酚醛树脂的耐热性明显优于普通酚醛树脂(差热分析结果), 普通酚醛树脂的初始分解温度在 200 ℃左右, 大量分解温度在 280 ℃左右。硼酚醛树脂的初始分解温度在 330 ℃左右, 大量分解温度在 540 ℃左右。

杜杨^[5]等人采用氢氧化钡和乙酸锌为催化剂合成了含硼和硅的酚醛树脂 BSP, 该树脂具有明显的高邻位树脂的特点, 体系黏度低, 合成易于控制; 树脂具有良好的耐热性和阻燃性。

车剑飞^[6]等人采用原位生成法针对硼酚醛树脂的缺点进行了纳米粒子填充改性, 结果表明: 纳米粒子填充改性可显著提高树脂的耐热性, 起始分解温度升高约 150 ℃, 随着纳米粒子改性量的增加, 其耐热性逐步上升, 特别是初始分解温度提高较多。

谭晓明^[7]等人研究了硼酸钠与甲阶酚醛树脂的配位反应及配合物的结构, 且通过热分析(TG、DTA)和红外光谱分析, 对硼酸钠/甲阶酚醛树脂配合物的热固化反应过程和耐热性进行了研究。硼酸钠的加入一方面使配合物中的醚键含量相对减

【收稿日期】2005-09-30;【修回日期】2005-11-11

【作者简介】田建团(1982—), 男, 陕西省西安市人, 在读研究生, 主要从事聚合物基复合材料的研究。

【联系方式】电话: 091919745 E-mail: tj710072@126.com

少, 另一方面硼酸根与甲阶酚醛树脂中的苯羟基形成了硼酯键, 而硼酯键的耐热氧化性比醚键要好。

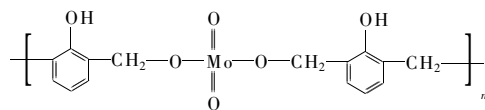
高俊刚^[8]等人研究了双酚-A型硼酚醛树脂的耐热, 普通酚醛树脂在 650 ℃ 左右热失重已达 99%, 而双酚-A型硼酚醛树脂在 700 ℃ 热失重率仅为 67%, 且热失重的起始温度也高出 30 ℃, 失重半衰期高 73 ℃。

马榴强^[9]等人合成了 1 种硼、烷基酚双改性酚醛树脂, 其耐热性优于通用的酚醛树脂, 研究表明其热分解温度为 449 ℃, 介于 2123 # 树脂和双酚-A 硼酚醛树脂或硼酚醛树脂之间。

Mohamed O. A.^[10]等人用三苯基硼酸盐和多聚甲醚通过非溶液反应合成了 1 种在加工温度下可以流动的硼改性酚醛树脂(BPF)。研究表明, 可熔酚醛树脂(在液体介质中反应所得的 PF)与硼酸反应合成 BPF 的方法是行不通的。在可熔酚醛树脂硼酸体系中, 90% 的硼酸在反应后期被析出了, 原因是可熔酚醛树脂间的反应性比与硼酸的更大。

1.2 钼改性酚醛树脂

钼酚醛树脂(Mo-PF)是在普通酚醛树脂中引入钼的 1 种改性酚醛树脂, 是通过化学反应的方法, 使过渡元素钼以化学键的形式键合于酚醛树脂分子主链中。由于一般 PF 主要通过 C-C 键连接苯环, 而 Mo-PF 是以 O-Mo-O 键连接苯环, 故使其键能大得多, 从而导致钼酚醛树脂的热分解温度和耐热性比普通酚醛树脂提高了很多。钼改性酚醛树脂的分子式为:



刘晓洪^[11]等人合成了 1 种钼酚醛树脂, 并用红外光谱法研究了钼酚醛树脂的结构, 用热分析法分析了该树脂的耐热性。结果表明, 钼酚醛树脂为线性结构, 与普通酚醛树脂相比, 有较好的耐热性, 是 1 种性能优良的高分子材料。热分解温度在 522 ℃ 以上, 600 ℃ 的热失重率为 17.5%。

赵会明^[12]等人合成出了 1 种磷钼酚醛树脂, 确定了磷钼酚醛树脂合成的最佳工艺条件。所得树脂在 700 ℃ 失重率为 30.3%, 而即使控制合成条件很好的普通酚醛树脂(616 #)也只能处于 250 ℃ 以下正常工作, 700 ℃ 下失重率为 100%。

采用添加不同质量分数的 MoSi₂(0, 4%, 12% 和 20%) 的方法来改性酚醛树脂, 用其浸渍聚丙烯腈(PAN)基碳纤维制成的复合材料具有较高

的耐热氧化性。在 600 ~ 1 000 ℃ 的流动空气中, MoSi₂ 可作为材料的氧化降解抑制剂。加与不加 MoSi₂ 复合材料的热氧化性差别很大, 并有各自的降解机理。相对而言, 加了 MoSi₂ 的复合材料能很大地提高耐热氧化性, 因为它不仅可以减少复合材料的裂解, 而且可以形成阻碍氧化扩散的屏障^[13]。

2 合成有机物改性酚醛树脂

2.1 聚酰亚胺树脂改性酚醛树脂

聚酰亚胺是一类分子主链上含有酰亚胺环的高分子材料, 在宽广温度范围内有较高的韧性、力学强度、耐辐射和腐蚀性以及优异的耐热和阻燃性, 是有机高分子材料中综合性能最好的材料之一^[14, 15]。

张琳琪^[16]等人采用双马来酰亚胺(BMI)树脂合成分子内含有酰亚胺基团的具有优越耐热性和良好加工性能的改性酚醛树脂。但是研究表明未改性的双马来酰亚胺树脂存在着熔点高、溶解性差以及固化物脆性大等缺点而难以使用。他们以线性酚醛树脂为基体, 烯丙基化合物为过渡单体, 侧链上连接酰亚胺基团, 研制出 1 种新型的改性酚醛树脂。研究表明由于在酚醛树脂的侧链上引入了酰亚胺基团, 改性酚醛树脂的耐热性有明显的提高, 起始分解温度从 252 ℃ 提高至 302 ℃。

彭进^[17]等人合成了烯丙基醚化酚醛树脂(AEF), 并与双马来酰亚胺共聚, 通过 FTIR 和 DTA 进行了性能表征。结果表明合成的改性树脂具有优异的耐热性、适中的软化点, 适用于超硬材料树脂磨具热压成型工艺。AEF/BMI 共聚树脂的最高分解温度达 469 ℃, 比酚醛树脂提高了 72 ℃。

席红安^[18]等人研究了烯丙基醚化酚醛树脂(AEN)与双马来酰亚胺(BMI)共聚物的热稳定性、力学性能和电性能。结果表明, 当使用醚化程度为 50% 左右的 AEN 时, 共聚物的综合性能较好。这种共聚物在空气中的开始失重温度为 357 ℃, 在氩气中 800 ℃ 时的炭化产率为 38.3%。

阎业海^[19]等人合成了 1 种适用于树脂传递模塑工艺的双马来酰亚胺改性酚醛树脂, 改性树脂具有适用于 RTM 工艺的良好加工性能。高温固化剂的使用能较大幅度地提高树脂的耐热性。在 300 ℃ 下, 复合材料的弯曲强度和模量保持率分别为 73% 和 83%。TGA 曲线表明改性树脂的热稳定性十分优良。

2.2 聚砒改性酚醛树脂

聚砒^[20]作为 1 种耐高温、高强度的热塑性塑料, 具有优良的综合性能, 如具有优良的电绝缘性

能, 耐热性能, 力学强度高, 刚性好, 有良好的尺寸稳定性和自熄性等。美国联合碳公司用双酚-A 型聚砜共混改性酚醛树脂, 这种改性树脂制得摩擦材料, 其制品在 200~300℃ 下的摩擦系数始终稳定在 0.49~0.53, 平均磨耗量比未改性酚醛树脂降低了 24%。

董瑞玲^[21]研究发现用聚砜改性酚醛树脂玻纤增强模塑料具有优良的力学和电学性能, 耐老化性能也有了一定的提高。西北工业大学齐暑华等人研制的聚砜改性酚醛树脂玻纤增强模塑料具有优良的力学性能。其电性能优于未改性模塑料, 而且耐热性也得到了一定的提高, 聚砜就结构中的砜基与相邻的 2 个苯环组成高度共轭的二苯砜结构, 形成了十分稳固、刚硬、一体化的体系, 使得改性树脂能吸收大量热能和辐射能而不致于主链断裂, 热稳定性提高, 试验测得聚砜改性酚醛树脂玻纤增强模塑料的马丁耐热温度高于 300℃。

赵小玲等^[22]采用聚砜对酚醛树脂进行改性, 使其玻璃纤维增强模塑料的马丁耐热温度从改性前大于 280℃, 提高到改性后大于 300℃。长时间的热老化性能研究进一步证明, 聚砜改性酚醛树脂玻纤增强模塑料具有优异的耐老化性能。

2.3 苯并噁嗪化合物改性酚醛树脂

苯并噁嗪化合物作为开环聚合酚醛新材料, 具有较高的热稳定性, 而且聚合时无挥发成分逸出, 工艺性能好。苯并噁嗪化合物是一类含杂环结构的中间体, 一般由酚类化合物、胺类化合物和甲醛经缩合制得。苯并噁嗪化合物只有在热和含有活泼氢的酚类化合物以及阳离子引发剂作用下才能进行开环聚合反应, 生成含氮且类似酚醛树脂的网状结构。为此, 采用线型酚醛树脂为活泼氢化合物, 同时加入六亚甲基四胺与其共混, 在催化剂作用下进行树脂固化反应, 改性树脂固化物热稳定性高, 摩擦材料制件性能优良, 100~300℃ 摩擦系数稳定。四川大学在这方面做了大量的研究工作, 将其开环聚合酚醛树脂作为基体制作的制动材料具有优良的耐高温摩擦系数和热恢复性。

Kim H.J 和 Wang Y.X^[23, 24]等人研究了苯并噁嗪化合物的开环聚合反应及其热性能, 结果发现, 苯并噁嗪化合物的玻璃化转变温度达到 220℃, 在 700℃ 时产生炭化(质量)为 30%, 800℃ 时失重为 71%~81%, 在 520~600℃ 时热失重量(质量)为 10% 左右。

Esposito M. 等人用苯并噁嗪和缩水甘

油基亚磷酸酯的共聚物来改性酚醛清漆, 并研究了固化树脂的化学性能和热性能, 以及共聚的苯并噁嗪基酚醛树脂复杂的功能性和缩水甘油基亚磷酸酯的异构化。合成的树脂具有很高的玻璃化转变温度和热降解率, 按 UL-1994 标准进行测试, 结果表明该材料的耐燃性可达 V-0 级。

2.4 酚三嗪树脂(PT)

提高酚醛树脂耐热性最为显著的改性工作之一是酚三嗪树脂(PT)的研制, 它是 1 种固化产物具有三嗪网状结构的改性酚醛树脂, 具有双马来酰亚胺的高温性能和酚醛树脂的阻燃特性以及环氧树脂的加工工艺性能。其主要缺点是合成反应所用原料毒性大, 合成反应的副产物需要回收。

由含氰基的酚醛树脂固化成三嗪环而交联所得的酚三嗪树脂具有以下特点: 低熔化黏度; 凝胶时间较长; 固化前树脂易溶于低沸点极性溶剂如丙酮、甲乙酮、四氢呋喃中, 能做清漆用; 不同种类的树脂在室温下可以是液体, 也可以是固体, 熔化温度 40~60℃; 难燃性超过一般酚醛树脂和双马来酰亚胺; 热氧化稳定性可与双马来酰亚胺树脂及芳香聚酰胺相比, 伸长率和力学性能可与高性能聚合物聚酰亚胺相比; 玻璃化温度超过 300℃; 固化过程不用催化剂, 并无挥发性副产物生成, 收缩率低, 断裂伸长率大于 2.5%, 使用温度可高达 315℃, 很适合现有复合材料加工设备和工艺要求^[27]。

在酸性条件下和催化剂的作用下合成腰果酚混合酚醛树脂的清漆树脂, 该清漆树脂在氰酸酯等作用下可交联成酚三嗪网状结构, 该树脂的性质随腰果酚加入量的不同而有很大差异, 且热稳定性与它有很大关系^[28]。

Das Saja^[29]等人研究了酚三嗪树脂的合成。结果发现, 用酚三嗪树脂所制得的复合材料耐火焰性能好, 成型工艺简单, 热性能和化学性能稳定。

3 天然有机物改性酚醛树脂

3.1 腰果壳油(CNSL)改性酚醛树脂

CNSL 改性酚醛树脂系化学改性, 属分子内增韧。CNSL 是 1 种天然产物, 是从成熟的腰果壳中萃取而得的黏稠性液体, 其主要结构是在苯酚的间位上带一 15 个碳的单烯或双烯烃长链, 因此 CNSL 既有酚类化合物的特征, 又有脂肪族化合物的柔性, 用其改性酚醛树脂, 韧性有明显改善, 而且改性产物用于摩擦材料中, 摩擦性能优良, 摩擦过程中表面形成的碳化膜柔软而又有韧性不易脱落, 使摩擦材料表面的组成和发热状态均匀, 保证

了稳定的摩擦性能,在欧美和日本等国现已普遍应用,国内也有批量生产。采用本体聚合法生产的腰果壳油、三聚氰胺改性酚醛树脂(YSM)时树脂的分子质量对于反应程度有很大的依赖性,产物往往有一较宽的分子质量分布频带,且YSM经粉末化后,储存性差,其对温度、压力(尤其对温度)非常敏感,很少能在没有相应隔离剂的情况下储存和加工。顾澄中^[30,31]等人采用悬浮法合成了热固性的腰果壳油、三聚氰胺改性酚醛树脂(PYSM),该反应可在控制条件下迅速终止,因此产物分子质量比较一致,又由于树脂颗粒表面疏水基团的增加及保护胶的存在,使树脂性能指标易于控制,不易吸潮,其重复性亦佳。产物树脂的耐热性虽低于YSM树脂,但却高于普通的酚醛树脂。

曾泽斌^[32]等人合成了以三聚氰胺、腰果壳油为改性剂的树脂,其性能优于纯酚醛树脂,且以它作基体压制成的摩擦材料制品,摩擦、耐热和力学性能均较高,这是由于三聚氰胺引进主链增加了分子键刚度的缘故。另外,氰胺环的热稳定性高,使整个大分子链耐热性能相应提高。

Mothe, C. G.^[33]等人用腰果壳油和乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)合成了1种改性的酚醛树脂,且他们用TG,DTG和DSC分析了产物的热稳定性。研究表明,EVA的分子质量较高的共聚物有2个明显的分解阶段,分别是350℃和450℃,含有70%腰果壳油的树脂的DTG曲线表明它的分解温度是240℃。该树脂在很多领域已经有实际应用。

3.2 桐油改性酚醛树脂

桐油改性酚醛树脂系化学改性,亦属分子内增韧。桐油-苯酚-甲醛反应的机理可归结为:在酸催化作用下,桐酸甘油酯中的共轭三烯发生对苯酚核的烷基化反应,或苯酚核对共轭三烯的亲核取代反应,酚羟基未参加反应,酚核取代(或共轭三烯加成)位置为酚羟基的对位或邻位。当桐油与苯酚反应时,苯酚过量,即苯酚/桐油物质的量比大于6时,则体系中还会发生通常的酚醛-甲醛缩合反应,生成普通的甲阶酚醛树脂与桐油改性酚醛树脂的互穿网络,从而提高酚醛树脂的韧性和耐热性。

余钢^[34,35]利用热分析技术研究了桐油改性酚醛树脂的耐热性及热分解动力学。这种桐油改性的酚醛树脂耐热性能:初始分解温度359.4~383.7℃,耐热温度指数220~230℃,热分解表观活化能280~320 kJ/mol。与普通酚醛树脂相比,耐热性显著提高。

李群^[36]等人将苯酚、甲醛、桐油在酸催化下进行加成缩合聚合反应的方法制得桐油改性线形酚醛树脂,用该树脂做粘接剂制造的汽车摩擦材料的主要性能指标均超过国家规定的标准。对制品的热性能研究表明,其热稳定性在350℃以前基本不变。且桐油的加入,对原酚醛树脂又起到了增韧作用改善了硬脆性等缺点。

艾军^[37]等人通过桐油与苯酚在酸性催化剂存在下反应,然后在碱性催化剂与甲醛反应制得了一种热固性桐油改性酚醛树脂,通过示差扫描量热法和红外光谱等分析,它的柔韧性、耐水性、耐热性等都得到了改善。

邵美秀^[38,39]等人认为桐油与苯酚之间的反应是桐油分子链中的共轭双键与酚羟基邻、对位氢之间的反应,他们制得的桐油改性酚醛树脂的耐热性、韧性和粘结性都得到了明显的提高,改性树脂的力学性能也很好。

另外,R. K. Rout^[40]等人用甘蔗残渣代替部分酚醛树脂来合成酚醛树脂复合材料,该材料在350~400℃时的热失重为20%,500℃时热失重率为40%~50%,这表明它可以作为很好的耐热材料来应用。他们通过研究表明,不同质量分数的甘蔗残渣分子已成功地接到了酚醛树脂共聚物上而形成了生物复合材料,这样可以降低成本,又比较环保,他们制作的材料已作为耐热(高达400℃)粘合剂用于建筑材料和其他需要高耐热染料的工业。

4 结 语

总之,用作耐热材料的新型酚醛树脂,通常是通过原料的选择或树脂的化学改性等途径来提高酚醛树脂结构中的芳杂环含量或引入其他聚合物或无机物的结构单元,从而改善其耐热性能。值得注意的一个研究动向是固化时不放出低分子挥发分的新酚醛树脂,主要集中在马来酰亚胺改性酚醛树脂、胺类改性酚醛树脂与酚三嗪树脂。由于可采用低压成型,工艺性能大为改进,制品孔隙率大大降低、综合性能得以改善,可以预计此类新型酚醛树脂具有广阔的应用前景。而耐热性提高比较显著的是硼和铝改性酚醛树脂,桐油及腰果壳油改性又比较经济,所以这几种改性树脂在相应的场合必定会发挥出重大的作用。

参考文献:

- [1] 伊廷会. 高性能酚醛树脂改性研究进展[J]. 化工进展, 2001(9): 13-15.
- [2] 杜艳芬, 韩卿. 酚醛树脂的改性及应用[J]. 黑龙江造纸,

- 2003 (1): 33 – 35.
- [3] 陈祥宝. 高性能树脂基体 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 15.
- [4] 何筑华. 硼改性酚醛树脂在摩擦材料上的应用 [J]. 贵州化工, 1999 (3): 11 – 12.
- [5] 杜杨, 吉法祥, 刘祖亮, 等. 含硼硅酚醛树脂 BSP 的合成和性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19 (4): 44 – 47.
- [6] 车剑飞, 肖迎红, 陆怡平, 等. 纳米粒子改性硼酚醛树脂的研究 [J]. 塑料工业, 2001, 29 (6): 17 – 18.
- [7] 谭晓明, 黄乃瑜, 谢洪泉. 硼酸钠/甲阶酚醛树脂配合物的热固化过程和耐热性 [J]. 应用化学, 2002, 19 (1): 76 – 79.
- [8] 高俊刚, 刘彦芳, 王逢利. 双酚 – A 型硼酚醛树脂的结构与热分解动力学研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1995, 11 (5): 31 – 35.
- [9] 马榴强, 张洋. 硼、烷基酚双改性酚醛树脂的合成及耐热性分析 [J]. 北京联合大学学报, 1997, 11 (2): 38 – 42.
- [10] Mohamed O A, Ludwick A, Mitchell T. Boron – modified phenolic resins for high performance applications [J]. Polymer, 2003, 44 (24): 7353 – 7359.
- [11] 刘晓洪, 苟辉辉, 王远亮. 钼酚醛树脂的结构与耐热性研究 [J]. 化学世界, 1998 (6): 314 – 316.
- [12] 赵会明, 郑怀礼. 正交试验法在合成磷钼酚醛树脂中的应用 [J]. 重庆建筑大学学报, 2000, 22 (5): 118 – 121.
- [13] Park, S J, Seo M – K. The effects of MoSi_2 on the oxidation behavior of carbon/carbon composites [J]. Carbon, 2001, 39 (8): 1229 – 1235.
- [14] David A, Angel E L, Javier D A, et al. Synthesis and characterization of novel polyimides with bulky pendant groups [J]. Polymer Science Part : Polymer Chemical, 1999, 37 (19): 3680 – 3695.
- [15] Rao B S. Synthesis and characterization of polyimide – polyoxyethylene copolymers containing carboxylic acid functional groups [J]. European polymer Journal, 1997, 33 (9): 1529 – 1536.
- [16] 张琳琪, 彭进, 张书森. 酚醛树脂的高温改性研究 [J]. 郑州纺织工学院学报, 1998, 9 (2): 39 – 42.
- [17] 彭进, 张琳琪, 邹文俊, 等. 双马来酰亚胺改性酚醛树脂的合成研究 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2003, 134 (2): 45 – 47.
- [18] 席红安, 刘润山. 烯丙基醚化酚醛树脂/双马来酰亚胺共聚物性能的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14 (4): 117 – 119.
- [19] 阎业海, 刘金阁, 赵彤, 等. 一种适用于树脂传递模塑工艺的双马来酰亚胺改性酚醛树脂 [J]. 高技术通讯, 2002 (5): 56 – 59.
- [20] Summers G. J, Ndawuni C. a. Chemical Modification of Polysulfone : Anionic Synthesis of Dipyrldyl Functionalized Polysulfone [J]. Polymer, 2001, 42 (2): 397 – 402.
- [21] 董瑞玲, 齐暑华, 张亚娟, 等. 聚砜改性无污水酚醛树脂的研究 [J]. 西北工业大学学报, 2002, 20 (2): 193 – 197.
- [22] 赵小玲, 齐暑华, 张剑, 等. 聚砜改性酚醛树脂碳纤维增强模塑料的热老化研究 [J]. 塑料工业, 2003, 31 (6): 38 – 40.
- [23] Kim H J, Brunovska Z, Ishida H. Synthesis and thermal characterization of polybenzoxazines based on acetylene – functional monomers [J]. Polymer, 1999, 40 (23): 6565 – 6573.
- [24] Wang Y X, Ishida H, Brunovska Z. Cationic ring – opening polymerization of benzoxazines [J]. Polymer, 1999, 40 (16): 4563 – 4570.
- [25] Espinosa M A, Cadiz V, Galia M. Synthesis and characterization by benzoxazine – based phenolic resins : Crosslinking study [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90 (2): 470 – 481.
- [26] Espinosa M A, Cadiz V, Galia M. Development of novel flame – retardant thermosets based on benzoxazine – phenolic resins and a glycidyl phosphinate [J]. Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry, 2004, 42 (2): 279 – 289.
- [27] 焦扬生, 王幼甫. 酚三嗪树脂 [J]. 玻璃钢/复合材料, 1994 (1): 10 – 12.
- [28] Nair, C P Reghunadhan, Bindu, R L, Joseph, V C Cyanate esters based on cardanol modified – phenol – formaldehyde resins : Syntheses and thermal characteristics [J]. Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry, 1995, 33 (4): 621 – 627.
- [29] Das Sajal, Prevorsek D C, Debona B T. Phenolic – triazine resins yield high – performance thermoset composites [J]. Modern Plastics, 1990, 67 (2): 4 – 8.
- [30] 顾澄中, 胡福增, 王家梁, 等. PYSM 悬浮酚醛树脂 – 新一代摩擦材料基体树脂的开发 [J]. 热固性树脂, 2002, 17 (1): 17 – 19.
- [31] 顾澄中, 倪礼中, 李庆荣. 悬浮法 PYSM 酚醛树脂的开发 [J]. 非金属矿, 1997, 117 (3): 64 – 65.
- [32] 曾泽斌, 曹乾坤. 摩擦材料中改性树脂性能研究 [J]. 非金属矿, 1999, 22 (6): 47 – 48.
- [33] Mothe, C G, Tavares, M I B. Study of phenolic resin/EVA blends by thermal analysis [J]. Journal of Thermal Analysis, 1997, 49 (1): 477 – 481.
- [34] 余钢. 桐油改性酚醛树脂的研究 [J]. 中国胶粘剂. 1995, 4 (6): 1 – 5.
- [35] 余钢. 桐油改性酚醛树脂的研究 – 固化特征及其动力学分析 [J]. 高分子材料科学与工程, 1995, 11 (2): 121 – 126.
- [36] 李群, 潘国平, 王波, 等. 桐油改性线型酚醛树脂的制造及应用研究 [J]. 四川联合大学学报, 1998, 2 (3): 42 – 47.
- [37] 艾军, 翁向丽, 李晓平. 酚醛树脂的改性 [J]. 东北林业大学学报, 1996, 24 (6): 66 – 69.
- [38] 邵秀美, 陈敏, 袁新华, 等. 桐油改性酚醛树脂及其在刹车片中的应用研究 [J]. 工程塑料应用, 2005, 33 (7): 33 – 35.
- [39] 邵秀美, 袁新华, 陈敏, 等. 桐油改性酚醛树脂及其在刹车片中的应用研究 [J]. 塑料加工, 2005, 40 (3): 34 – 37.
- [40] R K Rout, S N Jena, S C Das. Spectral and thermal studies of biomass cured phenolic resin polymers [J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 25 (3): 329 – 334.