

硼化物改性酚醛树脂研究进展

许培俊 刘育红 井新利

(西安交通大学能源与动力工程学院化学工程系, 西安 710049)

文 摘 在酚醛树脂中引入硼化合物通常能够显著提高酚醛树脂的热稳定性和残碳率,本文介绍了各种无机和有机硼化合物对酚醛树脂的改性作用,并分析各种硼化合物改性酚醛树脂在耐高温材料领域应用时的优缺点。着重指出,超支化聚硼酸酯改性酚醛树脂在耐热性、工艺性、韧性等方面都表现出优异的性能,具有很大的发展潜力。

关键词 酚醛树脂,硼化合物,超支化聚合物

Review of Boron Compounds Modified Phenolic Resin

Xu Peijun Liu Yuhong Jing Xinli

(Department of Chemical Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract Thermal stability and carbon yield of phenolic resin can be greatly increased by introducing boron compounds. The effects of inorganic and organic boron compounds on the phenolic resin are reviewed, the advantages and disadvantages of boron compounds modified phenolic resin are analyzed. It is pointed out emphatically that hyperbranched polyborate is a novel effective modifier for improving the thermal stability, toughness and processability of phenolic resin.

Key words Phenolic resin, Boron compounds, Hyperbranched polymer

1 前言

酚醛树脂具有良好的力学和耐热性能,但韧性较差,其热分解温度和残碳率有待进一步提高^[1~2]。目前,人们已开发出多种高残碳率酚醛树脂,如氨酚醛树脂^[3]、钼酚醛树脂^[4]、磷酚醛树脂^[5]、硼化物改性酚醛树脂^[6~8]以及酚三嗪树脂^[9]和苯并噁嗪树脂^[10~11]等(表1)。

表1 改性酚醛树脂耐热性能对比

Tab 1 Thermal properties of modified phenolic resin

树脂名称	残碳率 /%	分解峰温度 /
硼酚醛树脂	71 (900)	625
钼酚醛树脂	56 (900)	594
氨酚醛树脂	59 (900)	613
钼酚醛树脂	56 (900)	-
磷酚醛树脂	69 (700)	635
苯并噁嗪树脂	68 (700)	466

其中硼化物改性酚醛树脂是目前最受关注的一

类酚醛树脂,可用作碳-碳复合材料的先驱体树脂或高温制动摩擦材料的基体树脂^[12~13]等。本文介绍了各种硼化物改性酚醛树脂,并指出含硼超支化聚合物改性方法可能是酚醛树脂改性研究发展的新方向。

2 无机硼化合物

2.1 硼酚醛树脂

硼酚醛树脂是由甲醛、苯酚和硼酸合成的分子结构中含有大量 B—O—C 结构的热固性树脂,具有很好的热稳定性和较高的残碳率。硼酚醛树脂的合成主要有两种方法:(1)硼酸酯法^[14~15],硼酸与苯酚反应生成硼酸酯中间体,再与甲醛缩合生成硼酚醛树脂,但该方法的工艺条件不易控制,容易析出硼酸晶体,较难获得硼含量高的树脂;(2)水杨醇法^[16~20],苯酚和甲醛水溶液(或多聚甲醛)反应生成水杨醇中间体,再与硼酸反应生成硼酚醛树脂。水杨醇法更容易控制产品质量,被国内外研究者广泛采用。由于

收稿日期:2009-07-23;修回日期:2009-09-04

作者简介:许培俊,1984年出生,博士研究生,主要从事热固性树脂改性及烧蚀材料方面的研究。E-mail: rpf - jing@mail.xjtu.edu.cn

http://www.yhclgy.com 宇航材料工艺 2009年 第6期

B—O 键能 (774.04 kJ/mol) 远高于 C—C 键能 (334.72 kJ/mol)^[21], 硼酚醛树脂具有优良的热稳定性和耐烧蚀性能。普通钡酚醛树脂的 5% 失重温度 (T_d^5) 为 428 , 热分解峰值温度 (T_p) 为 594 , 900 下的残碳率 (N_2) 为 56%; 而硼酚醛树脂的 T_d^5 为 424 , T_p 高达 625^[21], 900 残留率 (70%) 远高于普通钡酚醛树脂。闫联生^[22]、魏化震等人^[21,23]研究了硼酚醛树脂基复合材料的烧蚀性能, 结果表明, 碳/硼酚醛复合材料的氧-乙炔线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 7.5 $\mu\text{m/s}$ 和 56.2 mg/s^[23], 远低于相同条件下碳/钡酚醛的 (29.7 $\mu\text{m/s}$ 和 82.8 mg/s)。硼酚醛树脂在烧蚀过程中产生的热解气体较少, 烧蚀内压低, 有利于抑制膨胀和分层从而减少烧蚀坑、沟槽等过度烧蚀和不稳定烧蚀现象。

由于硼酚醛树脂存在工艺性差、脆性较大、复合材料层间剪切强度较低、耐水性差、成本高等不足, 而未能大规模应用。碳/硼酚醛的层间剪切强度通常在 20 MPa 左右^[24], 低于碳/钡酚醛的 37 MPa^[25], 不能满足高性能耐烧蚀复合材料对树脂基体力学性能方面的要求。工艺性方面, 硼酚醛树脂固化时黏度较大, 固化温度和固化压力较高, 预浸带黏性差, 使得硼酚醛树脂复合材料制造难度增大。此外, 硼酚醛树脂耐水性差也是其缺陷之一, 硼酚醛树脂中的硼原子为 sp^2 杂化, 存在一个空的 p 轨道, 易于受水等带有未共用电子对的亲核试剂进攻而使 B—O—C 键水解, 导致硼酚醛树脂分子结构破坏, 性能变差。硼酚醛树脂性能上的缺陷限制了它在一些高性能耐烧蚀复合材料领域的应用。

2.2 碳化硼改性酚醛树脂

Cairo 等人^[26]以 B_4C 改性酚醛树脂 (B_4C 质量分数为 10%) 为碳/碳复合材料前驱体树脂, 制备出具有优良抗氧化性的碳/碳复合材料。在改性酚醛树脂的热裂解过程中, B_4C 的引入使酚醛树脂的热分解峰值温度升高了 80~120 , 并能将 CO 、 H_2O 等挥发分转化成无定形碳和 B_2O_3 。在高达 1 000 左右的热裂解过程中, B_2O_3 能够以液态 (B_2O_3 的熔点仅为 450^[27]) 渗入炭化物孔隙之间并浸润炭化物表面, 填补树脂炭化过程中产生的裂隙, 并在炭化物表面形成一层致密的抗氧化膜, 从而显著提高碳材料的抗氧化性。

王继刚等人^[18,28]采用 B_4C 作为酚醛树脂胶黏剂的改性剂, 利用 B_4C 优良的耐高温和抗氧化性提高酚醛树脂胶黏剂在高温条件下的粘接性能。普通酚醛树脂胶黏剂通常在 800~1 000 时已几乎失效, 而 B_4C 改性酚醛树脂胶黏剂在高温下的粘接强度甚至比其室温下的粘接强度更高。其主要原因有: (1) B_4

C 可使酚醛树脂的热稳定性和残碳率提高, 在高温环境中炭化后可保留更多的炭化物以提高胶黏剂的稳定性^[29]; (2) B_4C 可将酚醛树脂裂解产生的 CO 、 H_2O 等挥发分转化为无定形碳并生成 B_2O_3 , 转变为 B_2O_3 的 B_4C 颗粒体积增大为原来的 2.5 倍, 填补了酚醛树脂裂解产生的微小裂隙, 裂解过程中生成的 B_2O_3 还可在炭化物表面形成致密的抗氧化层, 抑制炭化物的氧化分解^[27]; (3) 硼能够在炭化物形成过程中起到促石墨化作用^[30], 改善炭化物的结构规整度, 从而使力学性能和抗氧化性提高。

B_4C 改性酚醛树脂的方法只是简单的物理共混, B_4C 与酚醛树脂的相容性较差, 难以达到均匀混合, 改性树脂易产生沉淀, 工艺性差。此外, 刚性 B_4C 颗粒在改性酚醛树脂中会形成大量应力集中点和尺度过大的相分离结构, 有可能降低树脂的力学性能尤其是韧性。 B_4C 改性的酚醛树脂并不适用于复合材料的基体树脂。

3 有机硼化物

与无机硼化物相比, 有机硼化物在提高酚醛树脂耐热性、阻燃性的同时还有可能改善其反应性、工艺性以及力学性能等, 是硼化物改性酚醛树脂发展的新方向。

3.1 聚硼硅烷改性酚醛树脂

张斌等人^[31]采用硼酸和有机硅预聚物制备出聚硼硅氧烷化合物 (BSi), 将 BSi 与酚醛树脂缩合可制备出聚硼硅氧烷改性酚醛树脂 (BSiP)。BSi 是一种可熔可溶, 具有优异耐热性能的聚合物, 由于含有 B、Si 两种元素, BSi 可将酚醛树脂的残碳率大幅提高, 进而改善酚醛树脂在高温条件下的粘接性能。TGA 表明, BSi 的起始热分解温度 T_d^5 为 394 , 在 800 下残碳率约为 76.5%。利用 BSi 中的 B—OH、Si—OR 和 Si—OH 与酚醛树脂中羟甲基、酚羟基的反应, 可制备含 B、Si 的 BSiP 树脂。BSiP 树脂可溶于一般的有机溶剂, 并能在 200 以下缩合固化, 但其热稳定性低于 BSi, T_d^5 仅为 200 , 800 时的残碳率约为 69%, 低于 BSi 及硼酚醛树脂。

3.2 双(苯并-1,3,2-二氧杂戊硼烷基)氧化物改性酚醛树脂

双(苯并-1,3,2-二氧杂戊硼烷基)氧化物是由邻苯二酚、片呐醇和硼酸制得的含硼杂环化合物, 在甲苯、二氧六环等溶剂中具有良好的溶解性, 能与其他化合物中的羟基反应, 可用于改善酚醛树脂的耐热性和阻燃性。Martin 等人^[32~33]将双(苯并-1,3,2-二氧杂戊硼烷基)氧化物与普通线形酚醛树脂按照一定比例均匀混合并搅拌 48 h, 使二者反应生成侧链上含有苯并-1,3,2-二氧杂戊硼烷基的线形酚醛

http://www.yhclgy.com 宇航材料工艺 2009年 第6期

树脂 (图 1)。采用六次甲基四胺交联固化的双 (苯并 - 1,3,2 - 二氧杂戊硼烷基) 氧化物改性线形酚醛树脂,其阻燃性、抗氧化性尤其是空气中 800 °C 下残碳率都随着硼含量的增加而提高。硼的质量分数为 3.8% 的改性酚醛树脂在空气中 800 °C 下残碳率为

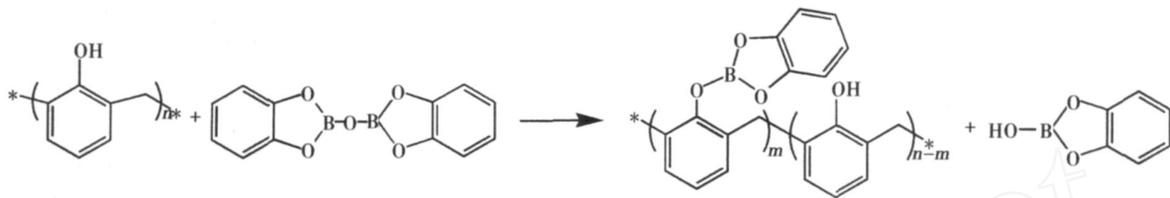


图 1 双 (苯并 - 1,3,2 - 二氧杂戊硼烷基) 氧化物改性酚醛树脂的制备

Fig 1 Synthesis of bis(benzo-1,3,2-dioxaborolanyl) oxide modified novolac resin

双 (苯并 - 1,3,2 - 二氧杂戊硼烷基) 氧化物改性酚醛树脂在惰性气氛中的热稳定性并未得到较大改善。由于苯并 - 1,3,2 - 二氧杂戊硼烷基只存在于线形酚醛树脂的侧链上,并未在树脂主链中起到交联作用,改性树脂的热稳定性未能得到显著改善,其热分解峰值温度与普通线形酚醛树脂相当, N_2 、800 °C 下残碳率仅为 44%,接近于线形酚醛树脂的。双 (苯并 - 1,3,2 - 二氧杂戊硼烷基) 氧化物改性酚醛树脂仅适用于阻燃材料,在耐烧蚀复合材料等方面并不适用。

3.3 超支化聚硼酸酯改性酚醛树脂

高度支化、带有大量活性端基的超支化聚合物 (HBP) 以其独特的结构和性能,被广泛应用于热固

性树脂改性等诸多方面。本研究组设计了一种含硼量较高且具有芳香骨架的新型 HBP——超支化聚硼酸酯 (HBPB)^[34], HBPB 以普通化合物间苯二酚和硼酸为原料,采用 A_2 (间苯二酚) + B_3 (硼酸) “一锅法” 的路线合成 (图 2)。研究发现, HBPB 能完全溶解于 N -甲基 - 2-吡咯烷酮 (NMP)、 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基亚砷 (DMSO) 等强极性有机溶剂,部分溶解于乙醇、丙酮和四氢呋喃等有机溶剂。TGA 表明 HBPB 的 T_d 可以达到 428 °C, 800 °C (N_2) 的残碳率高达 71.0%,这在热塑性高分子中是相当突出的。大量活性端基 (酚羟基和硼羟基) 的存在使 HBPB 具备与热固性树脂反应或进一步端基改性的可能性。

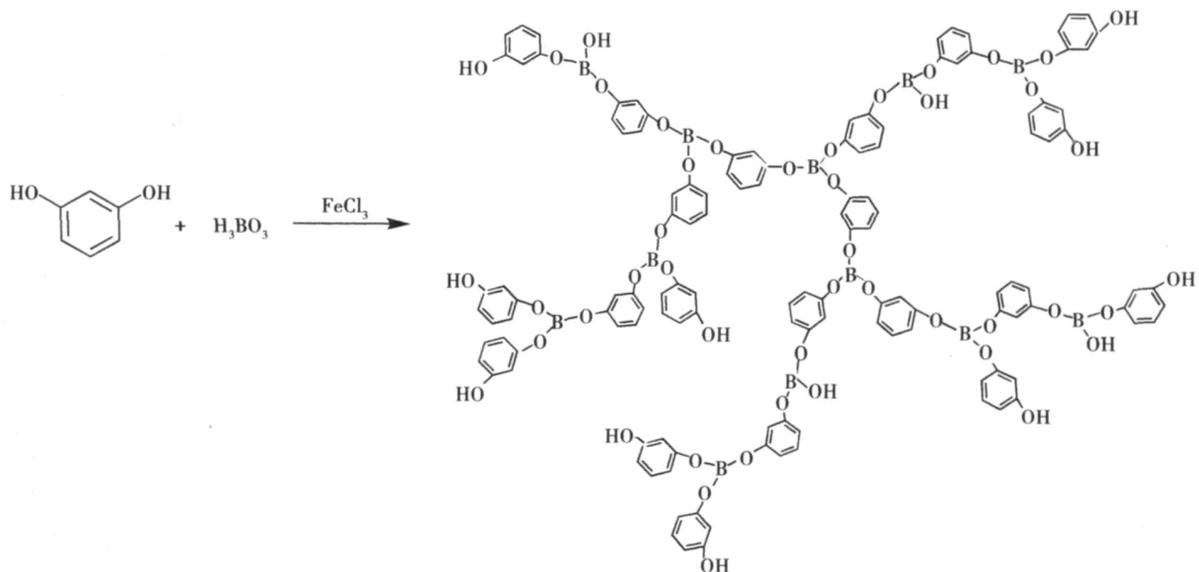


图 2 超支化聚硼酸酯的合成

Fig 2 Synthesis of hyperbranched polyborate (HBPB)

HBPB 改性酚醛树脂在工艺性、耐热性方面已显示出独特优势,可制备耐烧蚀树脂基复合材料和新型

碳材料。HBPB 含有酚羟基和硼羟基端基,与酚醛树脂具有良好的相容性,能完全溶解于酚醛树脂的乙醇

溶液。少量 HBPB 可显著提高酚醛树脂的热稳定性和残碳率, TGA 结果表明, HBPB (10%) 改性钡酚醛树脂的 T_5 高出钡酚醛树脂 60 左右, 800 (N₂) 残碳率达到 75.4%。HBPB 改性钡酚醛树脂的残碳率明显高于钡酚醛树脂和硼酚醛树脂, 仅次于聚芳基乙炔树脂^[35] (表 2)。此外, HBPB 对酚醛树脂碳化物具有促石墨化作用, 均匀分散在改性树脂体系中的 HBPB 还能在炭化过程中生成碳化硼和氧化硼^[6], 从而使 HBPB 改性酚醛树脂有可能用于制备含陶瓷颗粒的新型碳材料。在增韧方面, 与酚醛树脂浇铸体光滑的脆性断裂面不同, HBPB 改性酚醛树脂浇铸体的冲击断面非常粗糙^[36], 在断裂过程中形成了更多的微裂纹, HBPB 的引入有可能对酚醛树脂起到增韧作用。

苯并噁嗪树脂具有与酚醛树脂相近的化学结构、相当的耐热性、更好的工艺性和力学性能, 但同样存在耐热性及韧性不足的问题。树脂传递模塑成型 (RTM) 用苯并噁嗪树脂具有较低的熔融黏度、较好的流动性以及固化时无小分子放出等特点, 但较高的固化峰值温度 (259) 以及较低的残碳率 (48.5%) 和韧性限制了其应用。将 HBPB 用于 RTM 苯并噁嗪树脂改性时, 可在保持这种低黏度特性的同时, 提高其耐热性和韧性, 从而制备一种综合性能更为优良的新型 RTM 用耐烧蚀热固性树脂。研究表明, HBPB 可在加热固化过程中催化噁嗪环开环并与苯并噁嗪树脂交联, 使苯并噁嗪树脂的固化峰值温度降低 (HBPB 质量分数为 10% 的改性苯并噁嗪树脂固化峰温度可降低至 246), 并提高其耐热性和韧性。TGA 结果表明 HBPB (10%) 改性苯并噁嗪树脂的 T_d^5 与 RTM 用苯并噁嗪树脂几乎相同, 其 800 (N₂) 残碳率达到 62.5% [RTM 用苯并噁嗪树脂在 800 (N₂) 的残碳率为 48.5%], 与钡酚醛树脂相当。DMA 结果表明, 5% 的 HBPB 可使苯并噁嗪树脂浇铸体的储能模量由 1.11 GPa 提高至 1.23 GPa, T_g 由 188 升高至 199 。HBPB 对苯并噁嗪树脂的增韧作用也非常明显, 引入 5% 的 HBPB 可使苯并噁嗪树脂的冲击强度由 19.4 kJ/m² 提高至 23.3 kJ/m²。HBPB 改性苯并噁嗪树脂浇铸体冲击断面体现出比纯树脂更为粗糙的形貌, 形成拉丝状的延性断裂, HBPB 的引入提高了苯并噁嗪树脂在断裂过程中形成微裂纹和吸收断裂能的能力, 对树脂增韧起到很好的效果。

研究表明, HBPB 在提高酚醛、苯并噁嗪树脂的热稳定性、残碳率、韧性以及工艺性方面具有潜在价值, 对 HBPB 的结构尤其是端基进行设计和表征, 深入研究 HBPB 对热固性树脂的改性作用是正在开展的工作。HBPB 含有酚羟基和硼羟基端基, 容易与酚醛树脂或苯并噁嗪树脂中的相应基团形成氢键, 使改

性树脂的黏度增大, 对其复合材料的加工工艺性产生不良影响。如果通过端基修饰, 制备端基为环氧基或部分苯基的 HBPB, 则有可能消除或减少 HBPB 与酚醛或苯并噁嗪树脂之间的氢键作用, 改善树脂体系的流变性, 使分子结构近似球形的 HBPB 对树脂预聚物的降粘作用得以发挥。在耐热机理方面, 硼质量分数 <1% 的 HBPB 改性酚醛树脂 (HBPB 质量分数为 10%) 的残碳率, 高于硼质量分数达到 4% 的普通硼酚醛树脂, HBPB 改性热固性树脂具有高残碳率的原因并不仅仅是硼元素的引入。研究 HBPB 显著提高酚醛树脂和苯并噁嗪树脂热稳定性和残碳率的机理, 可为超支化聚合物在耐高温高分子领域的应用以及新型高残炭树脂体系的开发提供理论依据。HBPB 已显示出对酚醛树脂和苯并噁嗪树脂的增韧作用, HBPB 改性酚醛树脂和苯并噁嗪树脂的聚集态结构和增韧机理是研究工作的重点。通过研究 HBPB 的结构尤其是端基对改性酚醛或苯并噁嗪树脂的化学诱导相分离行为、纳米尺度的聚集态结构和韧性的影响, 分析 HBPB 改性树脂聚集态结构与韧性之间的关系, 对阐明 HBPB 改性热固性树脂的增韧机理和开发反应性纳米材料增韧的新型热固性树脂具有重要意义。

表 2 几种耐烧蚀热固性树脂的热稳定性

Tab 2 Thermal stability of several ablation resistant resins

树脂	T_d^5 / (N ₂)	800 残碳率 /% (N ₂)
钡酚醛树脂	399	63.8
RTM 用苯并噁嗪树脂	409	48.5
HBPB	428	71.0
HBPB 改性钡酚醛树脂 (10% HBPB)	427	75.4
HBPB 改性 RTM 用苯并 噁嗪树脂 ^a (10% HBPB)	403	62.5
硼酚醛树脂 ^[37]	428	71
聚芳基乙炔树脂 ^[35]	478	81

4 结语

硼化物改性酚醛树脂的研究表明, 在提高酚醛树脂耐热性能和耐烧蚀性能方面, 硼的作用显著。不论在分子结构中引入无机硼化物还是有机硼化物, 均能显著提高酚醛树脂的热稳定性和残碳率, 但无机硼化物改性酚醛树脂在工艺性和力学性能方面的缺陷较为明显。HBPB 是一种具有优异耐热性能的超支化聚合物, 利用其超支化、多羟基以及含硼的结构特性, 不仅能大幅度提高酚醛树脂和苯并噁嗪树脂的热稳定性, 还有可能改善其工艺性和韧性。通过对超支化聚合物的结构设计, 研究 HBPB 结构尤其是端基对热固性树脂的工艺性、耐热性和韧性的影响, 以及 HB-

PB改性热固性树脂的热分解机理和增韧机理,深入理解 HBP结构与改性热固性树脂性能之间的内在联系,为热固性树脂的高性能化提供新思路 and 理论依据,具有很高的研究及应用价值。

参考文献

- 1 白侠,李辅安,李崇俊等.耐烧蚀复合材料用改性酚醛树脂研究进展.玻璃/复合材料,2006;(6):50~55
- 2 闫联生,姚冬梅,杨学军.硼酚醛烧蚀材料的研究.固体火箭技术,2000;23(2):69~74
- 3 陈智琴,刘洪波,何月德等.高残碳率酚醛树脂的耐热性能研究.工程塑料应用,2006;34(11):56~60
- 4 张双庆,强敏,林慧珊等.热固性硼酚醛树脂的合成工艺研究.武汉科技大学学报(自然科学版),2003;26(4):370~373
- 5 牛国良.烧蚀材料用改性酚醛树脂.固体火箭技术,1998;21(4):64~67
- 6 Liu Y H, Jing X L. Pyrolysis and structure of hyperbranched polyborate modified phenolic resins Carbon, 2007; 45: 1 965 ~ 1 971
- 7 柳洪超,吴立军,尤瑜升等.硼酚醛树脂固化过程的红外表征.工程塑料应用,2007;35(7):51~54
- 8 Wang J G, Guo Q G, Liu L et al. Study on the microstructural evolution of high temperature adhesives for graphite bonding Carbon, 2002; 40: 2 447 ~ 2 452
- 9 焦扬声.酚三嗪树脂.玻璃钢/复合材料,1994;(1):10~13
- 10 曾鸣,王洛礼,刘景民.苯并噁嗪树脂的研究进展.石化技术与应用,2000;18(2):103~107
- 11 纪凤龙,顾宜,谢美丽.一种新型苯并噁嗪中间体的合成及其固化性能的研究.塑料工业,2001;29(2):28~29
- 12 Hong U S, Jung S L, Cho K H et al. Wear mechanism of multiphase friction materials with different phenolic resin matrices Wear, 2009; 266: 739 ~ 744
- 13 张扬,张力,孟春玲.摩擦材料用改性酚醛树脂的研究进展.工程塑料应用,2007;35(4):75~77
- 14 邱军,王国建,李岩等.硼改性酚醛树脂的合成及其复合材料的性能.建筑材料学报,2007;10(2):183~187
- 15 尹鸽平,周德瑞,程新群等.掺硼酚醛树脂热解碳的制备及嵌锂性能研究.高技术通讯,2001;(3):97~99
- 16 霍靓靓,朱靖,尹红娜等.硼改性酚醛树脂的合成.河南科学,2007;25(2):204~207
- 17 张敏,魏俊发,谢俊杰.耐高温耐烧灼热固性硼酚醛树脂的合成.合成化学,2004;(12):77~80
- 18 Gao J G, Xia L Y, Liu Y F. Structure of a boron-containing bisphenol-F formaldehyde resin and kinetics of its thermal degradation Polymer Degradation and Stability, 2004; 83: 71 ~ 77
- 19 Abdalla M O, Ludwick A, Mitchell T. Boron-modified phenolic resins for high performance applications Polymer, 2003; 44: 7 353 ~ 7 359
- 20 Gao J G, Liu Y F, Wang F L. Structure and properties of boron-containing bisphenol-A formaldehyde resin European Polymer Journal, 2001; 37: 207 ~ 210
- 21 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.纤维复合材料,2009;(1):15~19

- 22 闫联生,姚冬梅,杨学军.新型耐烧蚀材料研究.宇航材料工艺,2002;32(2):29~31
- 23 齐风杰,李锦文,魏化震等.新型酚醛树脂基耐烧蚀复合材料的性能研究.纤维复合材料,2008;(3):50~52
- 24 李崇俊,马伯信,金志浩.酚醛树脂前驱体 C/C复合材料研究——硼酚醛树脂理化性能分析及固化、热解过程研究.新型炭材料,2001;16(1):19~24
- 25 Fu H J, Ma C Q, Kuang N H et al. Interfacial properties modification of carbon fiber/polyarylacetylene composites Chinese Journal of Aeronautics, 2007; 20: 124 ~ 128
- 26 Cairo C A A, Fbrian M, Graca M L A et al. Kinetic study by TGA of the effect of oxidation inhibitors for carbon/carbon composite Materials Science and Engineering, 2003; A358: 298 ~ 303
- 27 Wang J G, Jiang N, Guo Q G et al. Study on the structural evolution of modified phenol-formaldehyde resin adhesive for the high-temperature bonding of graphite Journal of Nuclear Materials, 2006; 348: 108 ~ 113
- 28 Wang J G, Jiang N, Jiang H Y. The high-temperature bonding of graphite/ceramics by organ resin matrix adhesive International Journal of Adhesion & Adhesives, 2006; 26: 532 ~ 536
- 29 蒋海云,王继刚,吴申庆. B₄C改性酚醛树脂对 Si₃N₄的高温粘接性能.北京科技大学学报,2007;29(2):178~181
- 30 Radovic L R, Karra M, Skokova K et al. Throrwer The role of substitutional boron in carbon oxidation Carbon, 1998; 35(12):1 841 ~ 1 854
- 31 张斌,孙明明,张绪刚等.聚硼硅氧烷改性酚醛树脂耐高温胶剂的制备及性能.高分子材料科学与工程,2008;24(6):152~155
- 32 Martin C, Ronda J C, Cadiz V. Novel flame-retardant therosets: diglycidyl ether of bisphenol a as a curing agent of boron-containing phenolic resins Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2006; 44: 1 701 ~ 1 710
- 33 Martin C, Ronda J C, Cadiz V. Development of novel flame-retardant therosets based on boron-modified phenol-formaldehyde resins Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2006; 44: 3 503 ~ 3 512
- 34 Liu Y H, Qiang J P, Jing X L. Synthesis and properties of a novel hyperbranched borate Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2007; 45: 3 473 ~ 3 476
- 35 Liu Y F, Gao J G, Zhang R Z. Thermal properties and stability of boron-containing phenol-formaldehyde resin formed from paraformaldehyde Polymer Degradation and Stability, 2002; 77(3):495~501
- 36 Liu Y H, Jing X L. Miscibility, morphology, and thermal properties of hyperbranched polyborates modified phenolic resins Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008; 46: 2 012 ~ 2 021
- 37 Yan L S, Zhang X, Li H et al. Carbon cloth reinforced polyarylacetylene ablative materials Journal of Advanced Materials, 2007; 39(3):22~25

(编辑 吴坚)