

用作耐热材料的新型酚醛树脂的研究动向

石鲜明 吴瑶曼 余云照

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 对近年来用作耐热材料的新型酚醛树脂的研究动向进行了综述。

关键词 耐热材料; 酚醛树脂

传统的酚醛树脂制品约在 200℃ 以下能够长期稳定地使用。若超过 200℃, 便明显地发生氧化, 从 (340~360)℃ 起进入热分解阶段, 到 (600~900)℃ 时就释放出 CO、CO₂、H₂O、苯酚等物质, 而且残留下大量的炭化物。由于炭化物残留量较高, 酚醛树脂具有较好的高温强度^[1,2]。鉴于酚醛树脂的诸多优良特性, 用作耐热材料的新型酚醛树脂的研究具有很大的实际意义。然而, 与聚苯、聚苯并咪唑、聚苯并噻唑、聚酰亚胺等芳香族和杂环聚合物相比, 相同温度下酚醛树脂的热失重较大且高温成炭率较低, 这是由聚合物的化学结构所决定的^[3]。本文旨在对近年来有关提高酚醛树脂耐热性的研究动向进行简单的综述。

1 酚醛树脂原料的选择

分子结构中引入芳杂环, 将增加高分子链的刚性, 从而提高其玻璃化转变温度 (T_g) 与热稳定性, 高分子的成炭率、抗氧化性与强度也得以提高^[4]。因此, 通过酚醛树脂原料的选择, 提高其分子结构中芳杂环的含量, 从理论上可以改善其耐热性能尤其是瞬时耐高温性能。

关于醛类化合物, 除甲醛外, 还有多聚甲醛、三聚甲醛、六次甲基四胺 (HMTA) 等。此外, 糠醛与苯酚反应制得的树脂具有耐热性较高、熔融粘度较低的特点^[5]。以乙二醛与苯酚为原料、利用 HMTA 固化的树脂具有较高的热变形温度 (HDT)、较好的机械性能和介电性能^[6]。与甲醛相比, 芳香醛如 α -萘醛^[7]、苯甲

醛^[8]、对苯二醛^[9]、水杨醛^[10]与酚类共聚物具有较好的耐热性。

关于酚类化合物, 除苯酚外, 常用的有烷基酚^[11,12]、双酚 A^[13]等。对苯基苯酚-苯酚-甲醛共聚物用作耐热材料也有专利报道^[14]。此外, 间苯二酚与醛类的反应特别迅速, 与酚醛树脂相比, 间苯二酚甲醛树脂^[5,15,16]耐热性高、硬度大、介电性能好、固化温度较低、固化时间较短。腰果酚也可用于制备耐热树脂^[17]。Jennifer 等^[18]报道了 4-(1-金刚烷基)酚与甲醛反应得到的线型缩聚物的 T_g 为 (175~230)℃, 在 N₂ 中 400℃ 下失重仅 10%, 具有比一般对烷基取代酚醛树脂高得多的热稳定性。

早期的美国专利^[19]曾报道苯酚、甲醛与 2, 7-二羟基萘的共聚物可以用作火箭的烧蚀材料。萘酚-甲醛缩聚物^[20]、萘酚-苯酚-甲醛共聚物^[21]、芳烃多元醇-苯酚-甲醛共聚物^[22]作为耐热材料也有报道。文献^[23~25]报道了 α -萘酚等与芳香醛在酸催化及惰性气体保护下得到的一类缩合多核芳香烃 (COPNA) 树脂。所得的未交联树脂均具备很好的流动性, 而交联后的树脂具有很高的耐热性, 在氮气中的热降解起始温



石鲜明 1974 年 12 月生。1993 年 7 月获北京化工学院应用化学系学士学位, 1996 年 7 月获天津大学材料科学与工程系硕士学位, 同年考入中国科学院化学研究所攻读博士学位。研究方向为酚醛树脂及其应用。

曾参加自然科学基金项目的研究工作。

度为 500℃ 左右。

2 芳烃改性酚醛树脂

在分子结构中引入疏水性的芳烃(甲苯、二甲苯、苯、萘等) 结构, 一方面的树脂结构中酚羟基受到芳烃的分割和包围, 大大提高了耐水性和耐碱性; 另一方面改性树脂中的酚醛树脂活性基浓度大为降低, 固化时间延长, 树脂浸透纤维的时间增加, 可用低压成型, 而且大大改进了酚醛树脂的韧性和机械强度^[1,5]。芳环的引入使整个大分子的稳定性提高, 刚性增加, 从而提高其耐热性。

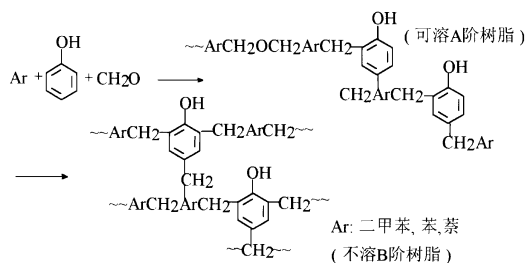


图 1 芳烃、苯酚与甲醛的缩聚反应式

通过用酚类改性芳烃醛树脂(工业上主要是二甲苯甲醛树脂)^[13,26], 或在酚类存在下进

行芳烃与甲醛的缩聚^[27](其反应式如图 1 所示) 等途径, 都能得到类似结构的芳烃改性酚醛树脂。此外, 有专利^[28]报道了用作耐热材料的芳烃甲醛树脂与苯酚、甲醛共同反应制得的聚合物。其中芳烃可以是 1, 3, 5-三甲基苯、甲苯、二甲苯和/或萘。

此外, 苯(撑) 二甲基二甲醚与苯酚或/和热塑性酚醛树脂反应合成的芳烷基化酚醛树脂(新酚树脂), 是迄今为止较为成功的一类芳烃改性酚醛树脂。新酚树脂可以用六次甲基四胺固化, 其机械强度高, 具有优良的耐热、耐化学试剂的性能^[29~31]。其 HDT 可达 250℃, 表现出比普通酚醛树脂更好的耐热氧化性, 但成本较高^[5,32]。

3 硼酸改性酚醛树脂

用硼酸改性的酚醛树脂(硼酚醛树脂) 具有比普通酚醛树脂更优异的热性能、机械性能和电学性能。其合成方法主要分两大类, 一类是利用硼酸与苯酚的反应来合成硼酸酚酯, 再与多聚甲醛反应, 生成含硼的酚醛树脂, 其反应式如图 2 所示^[1]。

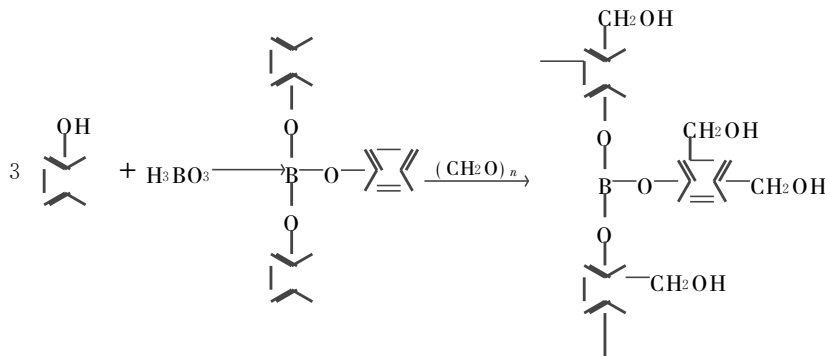


图 2 硼酸酚酯的生成及其与多聚甲醛的反应

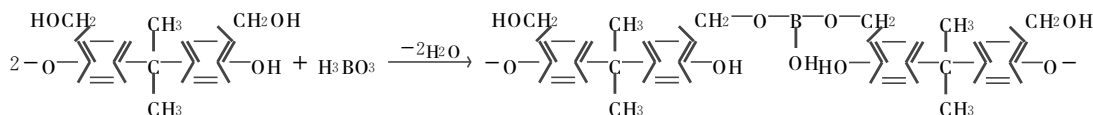


图 3 水杨醇与硼酸的反应

另一类是先使酚类与甲醛水溶液反应生成水杨醇,然后再与硼酸反应^[33]。合成过程中酯化反应如图3所示^[34]。

普通酚醛树脂在合成中有醚键生成,而在固化过程中醚键氧化断裂^[35],使树脂的耐热性较差。而甲醛水溶液法合成的双酚-A型硼酚醛树脂^[34]由于苯羟基和硼酸发生了酯化反应,避免了醚键生成,且由于固化过程形成六元环结构,增加了树脂的热稳定性。

也有专利^[36]报道,将硼酸、热塑性酚醛树脂及HMTA熔融混合后反应,可制得耐热性得到改善的酚醛树脂,可用于模塑料、摩擦材料、胶粘剂等方面。此外,钼酸改性的酚醛树脂也有报道^[37],其碳布复合材料表现出良好的耐

高温烧蚀性能。

4 有机硅改性酚醛树脂

构成有机硅高聚物大分子链主链的硅氧键的键能为372KJ/mol,而碳-碳键的键能只有242KJ/mol,因此有机硅高聚物比一般有机高聚物对热、氧都稳定得多^[4]。尽管有机硅在室温下的机械性能不吸引人,但它在高温及低温下都表现出优良的物理、力学性能,温度在(-60~+250)℃多次交变并不影响其性能。

含有烷氧基的有机硅化合物,容易与含羟基的有机化合物反应,形成含硅-氧键结构的立体网络(如图4所示)。

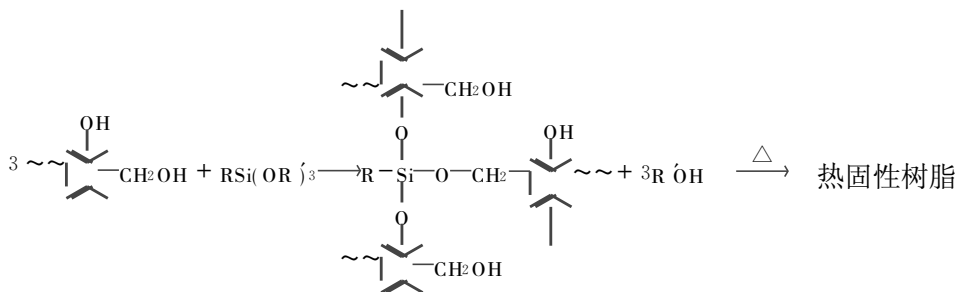


图4 酚醛树脂与有机硅单体的反应

有机硅改性酚醛胶粘剂固化温度比纯有机硅树脂胶粘剂低,同时室温强度提高。若使用有机硅单体或可溶性的有机硅树脂等^[38]与酚醛树脂中苯羟基或酚羟基共缩聚反应,可改进酚醛树脂的耐热性、耐水性及韧性。此外,由烯丙基化的酚醛树脂与有机硅化合物反应,也可得到性能优异的有机硅改性酚醛树脂^[39](如图5所示)。

5 马来酰亚胺改性酚醛树脂

作为加成型聚酰亚胺树脂的代表,双马来酰亚胺(BMI)树脂是目前发展迅速且很有前途的一种复合材料基体。BMI单体最突出的优点是固化过程中无低分子物析出,可低压成型,其均聚物具有优异的耐热性、绝缘性、良好的耐辐

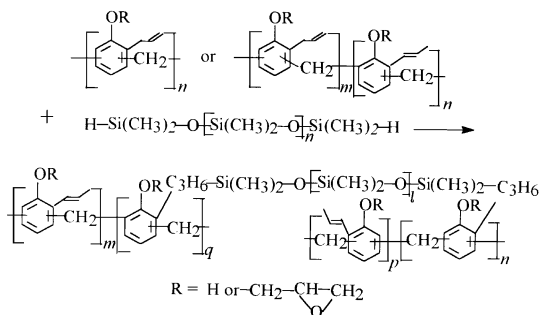


图5 有机硅改性烯丙基化酚醛树脂

射性和阻燃性。在酚醛树脂的分子结构中引入马来酰亚胺环,可以大大提高其耐热性。

5.1 酚醛树脂与BMI的加成反应

可直接采用BMI与酚醛树脂进行反应得到耐热性较好的双马来酰亚胺改性酚醛树脂^[40]。BMI与酚醛树脂的反应机理为酚羟基上

的活泼氢与 BMI 的碳-碳不饱和双键进行氢离子移位加成聚合^[41,42],如图 6 所示。此外,文献^[43]报道了耐热性高、贮存稳定性优异的苯酚水杨醛树脂(如图 7 所示),其与 BMI 组成的固化物同二苯甲烷二胺固化的 BMI 相比,具有较好的综合性能。

5.2 烯丙基酚醛树脂与 BMI 的加成反应

由于酚醛树脂一般难于和 BMI 发生反应,因此常在酚醛树脂的分子结构中引入烯丙基。烯丙基是 BMI 的优良共聚基团,可与马来酰亚胺环进行共聚反应形成高交联密度的韧性树脂。其反应机理^[44]如下:烯丙基先与 BMI 上的双键发生烯加成反应形成中间产物,然后在较高温度下 BMI 与中间体上的双键进行 Diels-Alder 加成反应形成含有稠环结构的交联聚合物,如图 8 所示。

烯丙基酚醛树脂可分为烯丙基醚类和烯丙基酚类^[45]。由于烯丙基的存在,使酚醛树脂与 BMI 的共聚反应变得容易进行,而且通过调节烯丙基的含量可使产物的性能在较大范围内变化,以适应不同用途的需要。

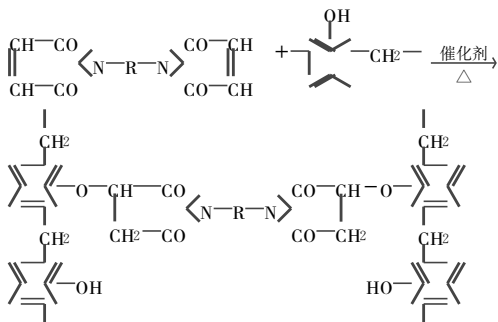


图 6 酚醛树脂与 BMI 的加成反应

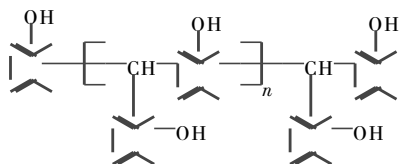


图 7 苯酚水杨醛酚醛树脂

烯丙基酚醛树脂同 BMI 反应,制得的固化物具有高温机械性能优异及内应力低等特

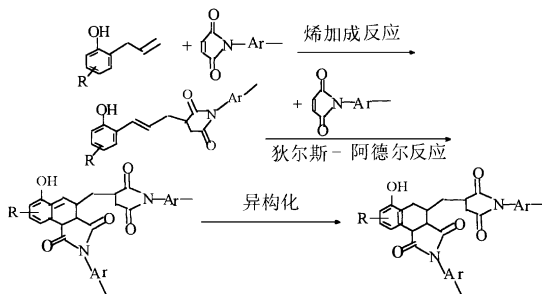


图 8 烯丙基酚类酚醛树脂与 BMI 的共聚反应机理

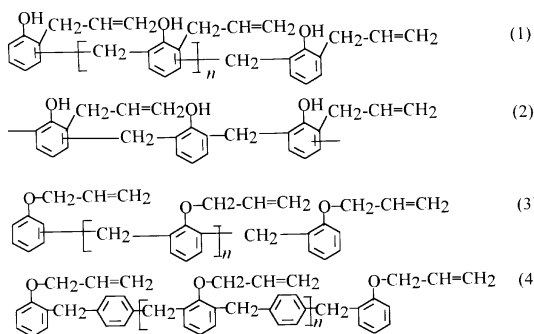


图 9 烯丙基酚醛树脂的代号与结构式

点^[46]。Kanagawa 等^[47]用酚醛树脂与氯丙烯反应制得醚化度为 50%的烯丙基醚化酚醛树脂,将该树脂与烯丙基缩水甘油醚反应所得的一种不饱和树脂与 BMI 混合,作为基体树脂,这样制得的玻璃布层压材料具有较高的 T_g 和优异的耐水性、电绝缘性能。Nakamura 等^[48]直接用酚醛树脂与溴丙烯反应,然后加入 BMI 共聚得到基体树脂,所制得的碳纤维复合材料具有良好的热态性能,优于环氧树脂为基体的同类复合材料。

梁国正等^[45,49]报道了一系列烯丙基酚醛树脂(AF),其代号和结构式如图 9 所示。BMI/AF1(AF2)树脂的软化点低,为 30℃左右,可以溶解在丙酮溶剂中,制得的纤维预浸料具有良好的粘性和操作工艺性;而 BMI/AF3(AF4)树脂的软化点较高,为 70℃左右,且难溶于丙酮。BMI/AF 固化树脂具有优异的综合力学性能、

耐热性和耐湿热性能, $HDT > 290^{\circ}\text{C}$, 经水煮 100h 后其吸水率 $< 3.2\%$, HDT 保持率 $> 90\%$ 。

5.3 线性酚醛型多马来酰亚胺树脂

由于马来酰亚胺具有优异的耐热性和很高的 T_g , 合成主链上含有马来酰亚胺基的热塑性酚醛树脂可使其耐热性提高而用途增广^[50]。

近年来人们发展的线性酚醛型多马来酰亚胺树脂, 主要有以下几种^[51~54] (如图 10 所示)。马来酰亚胺-1 的合成工艺是苯胺和甲醛在盐酸催化下反应生成线型多胺, 多胺和顺丁烯二酸酐反应生成多马来酰亚胺树脂。它的耐热性和热稳定性很好, T_g 可达 400°C 以上, 但树脂的溶解性差、脆性大。鉴于此, 发展了 2~5 的韧性型多马来酰亚胺树脂, 它们的韧性与 1 相比有大幅度提高, 而耐热性几乎不受影响。Nakamoto 等^[55]研究了 Novolak 主链上含有马来酰亚胺基树脂的合成、固化过程及条件对耐热性的影响。用 4,4'-二胺基二苯基甲烷来固化比用 HMTA 固化可得更高耐热性, 完全分解温度可达 703°C 。

此外, 利用马来酰亚胺酚或其衍生物与醛类^[56]或热塑性酚醛树脂^[57,58]反应制得的改性酚醛树脂具有较好的耐热性。利用对羟基苯基马来酰亚胺 (HPMI, 图 11) 的聚合物^[59]或其与

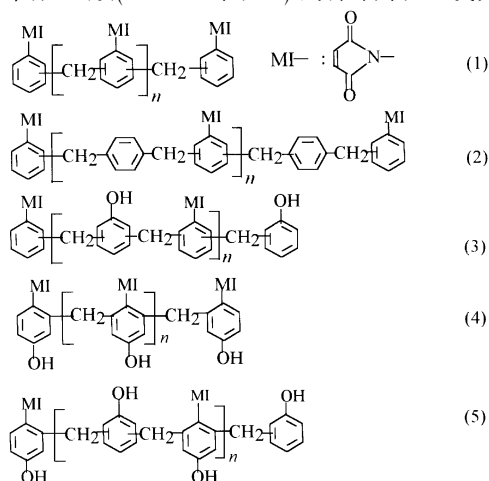


图 10 线性酚醛型多马来酰亚胺

苯乙烯^[60,61]或丙烯酸酯^[62,63]的共聚物(图 12), 对热塑性酚醛树脂进行共混改性, 再用 HMTA 固化; 或将 HPMI 的羟基苯氧基化, 生成 4-苯氧基苯基马来酰亚胺 (PPM), 在强酸作用下, 使 PPM 和二苯醚及多聚甲醛反应, 生成如图 13 所示的预聚物, 然后压制成型。所得产物均具有良好的耐热性与抗冲击性能。

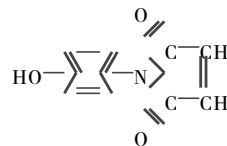


图 11 HPMI

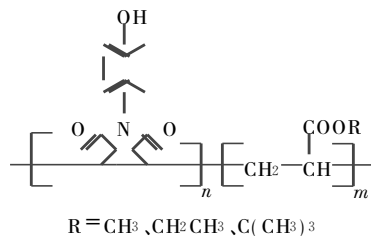


图 12 HPMI 与丙烯酸酯的共聚物

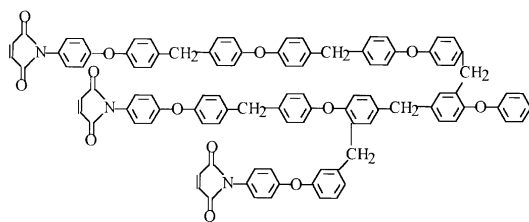


图 13 PPM、二苯醚、多聚甲醛的共聚物

6 胺类改性酚醛树脂

通过向酚醛树脂中引入芳香胺类如三聚氰胺、苯胺等基团(图 14), 使酚醛树脂分子结构发生变化, 可以改善树脂的性能尤其是耐热性能^[64,65]。三聚氰胺、苯胺是弱碱性物质, 由于其分子中氨基氮原子的共用电子对与苯环上的电子云形成共轭体系, 使得氨基上的氢原子活性增加, 易与甲醛进行羟甲基化反应, 生成各种羟甲基三聚氰胺与羟甲基苯胺。然后这些羟甲基化合物与苯酚和甲醛反应生成的各种羟甲基酚之间进行缩合反应, 生成改性树脂。

以胺类化合物、酚类化合物和甲醛为原料可制得一类含苯并 噁 环状结构的中间体^[66,67](如图 15 所示)。由于环状中间体在树脂的固化过程中进行开环聚合,不释放出低分子物,改变了酚醛树脂的传统工艺路线,成型工艺简单。其固化过程几乎无体积收缩^[68]。其固化后产品的综合性能与树脂的工艺性能得以改善,以此为基体树脂的复合材料孔隙率也大大降低。文献^[69,70]研究了此类基于苯并 噁 结构的改性酚醛树脂的固化过程。

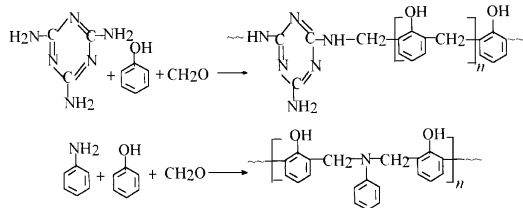


图 14 三聚氰胺、苯胺与苯酚、甲醛的共聚反应

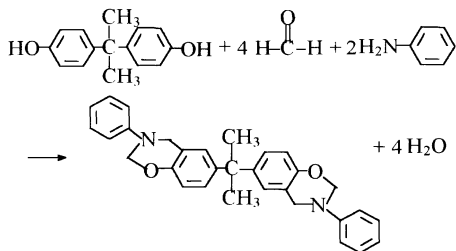


图 15 双酚-A 与苯胺、甲醛的共聚反应

7 酚三嗪树脂

提高酚醛树脂耐热性最引人注目的工作是酚三嗪树脂(PT 树脂)的研制^[71~73]。对于复合材料而言,PT 树脂是一个理想的树脂基体系统。因为它具有环氧树脂的加工工艺性能、双马来酰亚胺的高温性能和酚醛树脂的阻燃特性。其典型的反应式如图 16 所示。

Das Sajal^[74,75]报道的 PT 树脂的制备及固化工艺如下:将热塑性酚醛树脂的三乙基胺盐的二氯甲烷溶液缓慢加入溴代氰的二氯甲烷溶液中,形成酚醛树脂的氰酸酯,将其在 120℃ 加

热 16h,再以 3℃/min 的速度升温到 260℃ 并保持 3h 进行后固化,可得到 T_g 为 380℃ 的样品。

PT 树脂作为自固化体系,表现为固化过程无挥发性小分子产生、收缩率低。与采用 HMTA 固化的热塑性酚醛树脂相比,该体系的固化速度要快得多^[76]。

由于氰酸酯环化形成了三嗪网状结构,PT 树脂具有突出的热氧化稳定性,成炭率高并有良好的机械性能。 $T_g > 300^\circ\text{C}$,极限伸长率 2.5%,其使用温度可达 316℃。PT 树脂物理形态从粘性液体到低熔点固体,适于现有复合材料加工设备和工艺的要求。

PT 树脂的碳纤维复合材料耐热性优异,热老化性能好,抗弯曲和抗剪切强度可称热固性树脂之首。制成产品尺寸稳定性好,耐化学腐蚀,有良好的发展前景。为减少其反应时毒性并降低未反应副产物的含量,人们正在进一步研究。

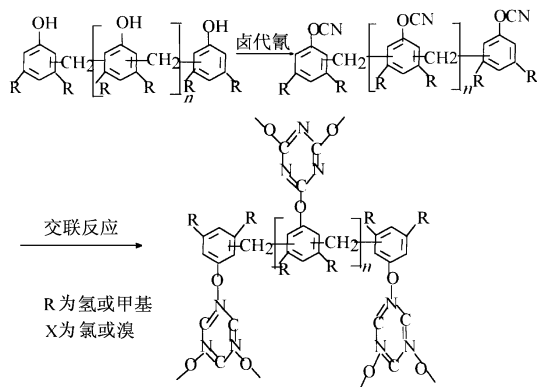


图 16 酚三嗪树脂的制备及交联反应式

上述为提高酚醛树脂耐热性的几种主要途径。此外,Sumitomo Durez 公司^[77]报道聚酰亚胺熔融共混改性的热塑性酚醛树脂显示出优良的耐热性与弯曲强度。Saeki 等^[78]报道了由苯酚苯胺甲醛树脂与邻苯二甲酸酐反应制得的含酰亚胺基团的改性酚醛树脂,其固化产物具有比一般热塑性酚醛树脂好的耐热性能。Maruyama 等^[79]报道了一类具有长期耐热性的烯丙基纳迪酸酐改性的酚醛树脂。福田明德^[80]

报道了将酚醛树脂的酚羟基醚化、酯化、重金属螯合等提高其耐热性的一系列方法。

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它聚合物的结构单元,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份的新型酚醛树脂,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。

8 参考文献

1 A Knop, W Scheib. Chemistry and Application of Phenolic Resins. New York: Springer-Verlag, 1979

2 殷荣忠. 酚醛树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 1990, 10~11

3 G F D'Alelio. Ablative Plastics. New York: Marcel Dekker, Inc. 1971, 22~24

4 卢凤才, 杨桂生. 耐高温胶粘剂. 北京: 科学出版社, 1993

5 张庆余. 低聚物. 北京: 科学出版社, 1994

6 Mitsubishi Petrochemical Co, Ltd. JP, 81 112 961. 1980

7 Yoshimura Koichi, Kano Haruyuki. JP, 06 136 082. 1994

8 Yoshimura Koichi, Kano Haruyuki. JP, 06 322 234. 1994

9 Niwa Takakazu, Motoyama Yukio. JP, 63 289 055. 1988

10 (a) Kanayama Kaoru, Onuma Yoshinobu. JP, 62 169 825. 1987 (b) Zampini A. US, 5 216 111. 1993

11 Kostyuchenko V M, Panov E P, Foliyants A E, et al. USSR, 761487. 1980

12 Rosu D, Cascaval C N, Simionescu C I. Roum Chem, Q. Rev. 1995, 3(4) :277~289

13 Hirano Kazuhisa, Saeki Yukio, Noguchi Kenichi. JP, 03 229 718. 1991

14 Baba Akio, Inoue Mitsuhiro, Hara Yasuhiro. JP, 04 50 284. 1992

15 Kitamura Seiji, Tajima Takue, Yamaguchi Teruhiro. JP, 08 59 957. 1996

16 Horiki Seinosuke. JP, 08 109 309. 1996

17 Sahoo S K, Swain S K, Mohapatra D K, Nayak P L, Lenka S. Angew Makromol Chem, 1995, 233, 1~13

18 Jennifer J Jensen, Michael Grimsley, Lon J Mathias. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34, 397~402

19 Bilow Norman, Miller Leroy J. US, 3 391 117. 1968

20 (a) Chetan M S, Ghadage R S, et al. J Appl Poly Sci, 1993, 50, 685~692

(b) Naka Akihiro, Ito Shuichi. JP, 07 215 902. 1995

21 (a) Paul Taylor, Michael Gulla. US, 4 424 315. 1984

(b) Hitachi Cemicl Co, Ltd JP 05 12 519. 1993

(c) Hitachi Chemical Co, Ltd. JP, 06 10 920. 1994

22 Imon Shuhei, Yamaguchi Keisaburo, Yamaguchi Teruhiro. JP, 04 154 859. 1992

23 Ota M, Otani S, Kobayashi K. Chem Lett, 1989, 1175 ~ 1182

24 S Otani, V Raskovic, et al. J Mater Sci, 1986, 21, 2027 ~ 2032

25 (a) 印杰, 陈一东. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(1) : 29~33

(b) 印杰, 徐音, 陈一东. 全国高分子论文报告会论文集, 485~486. 1995

(c) 阮湘泉, 郑嘉明等. 科学通报, 1997, 42(17) : 1817 ~ 1821

26 Miyamoto A, Nishimura T, Yamagishi K, Higuchi Y. JP, 61 235 413. 1986

27 (a) Inoe Tadayuki, Mori Kunio, Miwa Koji. JP, 07 228 755. 1995

(b) Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co, Ltd. EP, 0522 333. 1993

28 Ooya Kazuyuki, Kita Seiji. JP, 07 242 719. 1995

29 Yuasa Teruo, Miura Isamu, Imuro Shigeru. JP, 04 198 316. 1992

30 Imon Shuhei, Enomoto Toshiyuki. JP, 03 197 551. 1991

31 Yuasa Teruo, Limuro Shigeru. JP, 04 173 834. 1992

32 G Pritchard. Developments in Reinforced Plastics-I. London: Applied Science Publishers Ltd. 1980, 85~89

33 (a) 顾澄中, 林永涓等. 复合材料学报, 1991, 8(4) : 37~43

(b) 汪雨明, 张汉泌等. 化学与粘合, 1994, (3) : 149~151

(c) 张多太. 热固性树脂, 1996, (3) : 51~55

34 高俊刚, 刘彦芳, 王逢利. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(5) : 31~35

35 吴瑶曼, 黄志铿. 高分子通讯, 1981, (6) : 403~410

36 Asami Masakatsu. JP, 05 59 257. 1993

37 (a) 华幼卿, 吴一弦, 张光复, 李桂珍. 高分子材料科学与工程, 1990, (5) : 37~41

(b) 苟筱辉, 刘晓洪等. 化学与粘合, 1993, (4) : 203~206

38 (a) Imon S. Kawashima H. JP, 63 251 452. 1988

(b) Hitachi Chemical Co, Ltd. JP, 59 93 729. 1984

39 Shiobara T, Shimizu H. JP, 03 97 710. 1991

40 肖东政, 吴振耀, 杨卫. 塑料工业, 1996, (2) : 73~76

41 顾宜, 谢美丽, 蔡兴贤. 高分子合成-聚合反应与机理学术论文报告会预印集. 南京. 1988. 11

- 42 Mogonov D M, Varga J, et al. Period Polytech Chem Eng, 1985, 29(3) : 147~152
- 43 Kanayama K, Onuma Y. JP, 62 169 825. 1987
- 44 (a) Carduner K R. Polym Mater Sci Eng, 1987, 56, 660~664
(b) King J J, Chaudari M A, Zahir S. Int SAMPE Symp Exhib, 1984, 394~401
(c) Phelan J C, Sung C S P. Macromolecules, 1997, 30 (22) : 6845~6851
- 45 梁国正, 顾媛娟, 蓝立文. 化工新型材料, 1996, 3, 27~30
- 46 Ito M, Okada T, Yoshida M, et al. JP, 63 156 814. 1988
- 47 Kanagawa S, Hozumi S, Kamio K. EP, 236 933. 1986
- 48 Nakamura H, Yamagiwa M, Kanekawa S. JP, 62 138 534. 1987
- 49 Gu A, Liang G, Lan L. J Appl Polym Sci, 1996, 59, 975~9
- 50 山岸忠明, 热硬化性树脂, 1991, 12(3) : 151~160
- 51 Yonemoto K, Matsumura M, Sugawa Y, et al. JP, 03 45 626. 1991
- 52 Nanaumi K, Nakamoto Y, Ishida S. JP, 05 105 733. 1993
- 53 Nakada Y, Takigawa Y, Toyama W. JP, 03 24 130. 1991
- 54 Kobayashi Takashi. Jp, 03 93 824. 1991
- 55 Nakamoto Y, Ishida S. JP, 05 51 426. 1993
- 56 Matsushita Electric Works, Ltd. JP, 80 129 408. 1980
- 57 Akimoto Hiroshi, Asami Kenji. JP, 05 14 414. 1993
- 58 Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. JP, 82 76 050. 1982
- 59 Matsumoto A, Hasegawa K, Harada T, et al. JP, 04 07 313. 1992
- 60 Matsumoto A, Hasegawa K, Harada T, et al. JP, 04 59 855. 1992
- 61 A Matsumoto, K Hasegawa, A Fukuda, et al. J Appl Polym Sci, 1992, 44, 205~212
- 62 Matsumoto A, Ueda A, Hasegawa K, et al. Nippon Setchaku Gakkaishi, 1993, 29(11) : 504~509
- 63 Matsumoto A, Hasegawa K, Fukuda A, et al. J Appl Polym Sci, 1992, 44, 1547~56
- 64 (a) Madarame Takeshi, Nanaumi Ken, et al. JP, 04 170 413. 1992
(b) Gryta M, Majchrzak J, Kaledkowsi B, et al. Przem Chem 1996, 75(1) : 12~14(Pol) . Chemical Abstract Vol. 124, 118688_n
- 65 任增茂. 中国胶粘剂, 1996, 5(1) : 19~21
- 66 (a) Schreiber H. DE, 2 323 936. 1974
(b) Higginebottom h P. US, 4 557 979. 1986
- 67 (a) Ishida H, Allen D J. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1996, 34, 1019~1025
(b) 顾宜, 鲁在君等. 工程塑料应用, 1995, 23(2) : 1~5
- 68 Ishida H, Low H Y. Macromolecules, 1997, 30, 1099~1106
- 69 (a) H Ishida, Y Rodriguez. Polym Mater Sci Eng, 1995, 73, 498~9
(b) H Ishida, Y Rodriguez. Polymer 1995, 36(16) : 3151~8
- 70 Jyongsik Jaug, Seunghan Shin. Polym J, 1995, 27(6) : 601~6
- 71 Mineaki T T, Susumu M K, Kazuo N M. US, 4 022 755. 1977
- 72 Das Sajal, Prevorsek D C. US, 4 831 086. 1989
- 73 焦扬声, 王幼甫. 绝缘材料通讯, 1993, 6, 1~6
- 74 Das Sajal. WO, 92 04 389. 1992
- 75 Das Saial. WO, 92 05 211. 1992
- 76 Das Sajal, Rhee S K, Prevorsek D C, Bulger W J. EP, 324 908. 1989
- 77 Sumitomo Durez Co, Ltd. JP, 58 176 236. 1983
- 78 Saeki yukio, Hirano Kazuhisa. JP, 03 275 708. 1991
- 79 Maruyama Isao, Fukuda Hideo. JP, 07 033 845. 1995
- 80 福田明德. 高分子论文集, 1983, 40, 329~344

Recent Studies on Phenolic Resins Used As Heat-resistant Materials

Shi Xianming, Wu Yaoman, Yu Yunzhao

(Institute of chemistry · Chinese Academy of Sciences · Beijing 100080)

Summary For its unique properties in some aspects, Phenolic resin is an important kind of matrix resin used as heat-resistant materials. In this paper, several major methods about the modification of phenolic resin to improve its heat-resistance were reviewed.

Key words Heat-resistant material, Phenolic resin