

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2020066

热固性酚醛树脂增韧及低温快速固化改性研究

李 锰¹, 张 挺², 顾继友³, 甘卫星⁴, 马 路⁵, 高振忠¹

(1. 华南农业大学材料与能源学院, 广东广州 510642; 2. 索菲亚家居股份有限公司, 广东广州 511358;

3. 东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江哈尔滨 150040; 4. 广西大学资源环境与材料学院, 广西南宁 530004;

5. 广西三威林产工业有限公司, 广西梧州 543001)



摘要: 采用丁腈橡胶(NBR)作为增韧剂与酚醛树脂发生共聚反应制备改性酚醛树脂(NBR-PF), 并以碳酸二甲酯(DMC)作为固化剂与改性酚醛树脂复合, 制备低温条件快速固化且具有优良韧性的改性酚醛树脂。结果表明: 当NBR添加量为6%时, 改性酚醛树脂的冲击强度达到5.62 kJ/m², 较对照组提升了约60%; 在此基础上, 当DMC添加量为5%~6%时, 改性酚醛树脂在120 °C条件下固化, 凝胶时间为4.89~5.25 min, II类胶合强度为1.43~1.48 MPa。

关键词: 酚醛树脂; 丁腈橡胶; 碳酸二甲酯; 固化性能; 冲击强度; 胶合强度

中图分类号: TS653.6

文献标识码: A

文章编号: 2096-9694 (2021) 03-0065-06

Toughening and Low Temperature Rapid Curing Modification of Phenol Formaldehyde Resin

LI Meng¹, ZHANG Ting², GU Ji-you³, GAN Wei-xing⁴, MA Lu⁵, GAO Zhen-zhong¹

(1. College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, Guangdong, China;

2. Suofeiya Home Collection Co. Ltd, Guangzhou 511358, Guangdong, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Northeast

Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China; 4. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University,

Nanning 530004, Guangxi, China; 5. Guangxi Sunway Forest Products Industry Co. Ltd, Wuzhou 543001, Guangxi, China)

Abstract: Thermosetting phenolic resin (NBR-PF) were modified by using nitrile rubber (NBR) as toughening agent and dimethyl carbonate (DMC) as curing agent respectively, which can be cured quickly at low temperature with excellent toughness. The results showed that the impact strength of resin reached 5.62 kJ/m² when the amount of NBR was 6%. On this basis, when the amount of DMC was 5%~6%, the modified phenolic resin could achieve a shorter curing time (4.89~5.25 min) and a higher bonding strength (class II bonding strength 1.43~1.48 MPa) at 120 °C.

Key words: phenol formaldehyde resin; nitrile rubber; dimethyl carbonate; curing properties; impact strength; bonding strength

收稿日期: 2020-04-21; 修改日期: 2020-10-28

基金项目: 国家重点研发计划“高韧性增速固化胶黏剂研发”(2018YFD0600305); 广州市科技计划项目“利用城市废弃木质家具制造功能性再生人造板技术攻关”(201803030031)。

作者简介: 李锰(1993—), 男, 硕士研究生。Email: muder417@163.com

通讯作者: 高振忠, 男, 教授。Email: zzgao@scau.edu.cn

酚醛树脂(phenol formaldehyde resin, PF)以其良好的胶接性能及优异的耐水、热、老化和化学药品等特点, 被广泛应用于木质材料胶合领域^[1-3]。然而由于酚醛树脂固化后自身交联程度高, 韧性差, 导致其冲击性能差, 易出现龟裂等缺

陷^[4-7]；而且，酚醛树脂的固化温度高、速度慢，生产中须依靠升高热压温度和延长热压时间来保证产品质量，导致能耗大、生产效率低，制约了其在人造板工业中的应用和发展^[8-9]。对此，国内外对酚醛树脂胶进行了大量的改性研究，如利用壬基酚、腰果壳油、亚麻油等对其进行改性^[10-11]，或添加橡胶与酚醛树脂共混增强其韧性^[12]。其中，通过丁腈橡胶（nitrile butadiene rubber, NBR）增韧的酚醛树脂已被证明具有良好的粘接性能和耐热性能，但仍存在固化时间长、温度高的问题^[13]。

针对上述问题，本研究通过添加增韧剂结合固化剂的方法对酚醛树脂韧性及固化性能进行改善。先在合成酚醛树脂时加入丁腈橡胶进行共聚合改性，以期获得较好的增韧效果；再选取碳酸二甲酯（dimethyl carbonate, DMC）作为固化剂，与改性酚醛树脂进行复合，通过考察不同固化剂添加量对改性酚醛树脂固化速度、固化温度和桉木胶合板的胶合强度的影响，遴选出合适的增韧剂及固化剂添加比例，旨在为开发低温快速固化，且具有良好韧性的酚醛树脂胶黏剂提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 桉木 (*Eucalyptus* spp.) 单板：型号广-9，规格尺寸 300 mm×300 mm×1.7 mm，含水率 8%~12%，外购。

2) 试剂：甲醛（质量分数 37%~40%）、苯酚（质量分数 99.6%）、碳酸二甲酯（质量分数 98%），均为分析纯；固体氢氧化钠；丁腈橡胶粉末（SBR P830），工业级。外购。

1.2 试验设备

电子恒温水浴锅、高速搅拌器、旋转黏度计、温度计、pH 计、冲击试验机、DHG-9123A 电热鼓风干燥箱；SCIENTZ-10N/A 真空冷冻干燥机；EXSTAR DSC 6220 差示扫描量热仪（DSC）。

1.3 试验方法

1.3.1 改性酚醛树脂的制备

根据预试验结果，选取甲醛与苯酚的量比 n （甲醛）： n （苯酚）为 2:1。

按设定的配比，首先称 100 g 融化的苯酚及质

量分数为 37% 的甲醛溶液 138 g，加入到三口烧瓶中，同时加入质量分数为 30% 的氢氧化钠溶液 71 g，搅拌 5 min；在 50 min 内逐渐升温到 90 °C，在 90~92 °C 之间保温 20 min；然后降温到 80 °C，缓慢加入剩余的 34.52 g 甲醛溶液和不同比例增韧剂丁腈橡胶粉末（占总质量 0%~15%），控制反应温度缓慢升到 90 °C，并在 90~92 °C 保温 20 min；当黏度增长到 170~200 mPa·s 时迅速降温至 40 °C，出料得到 NBR 改性酚醛树脂（NBR-PF）。

1.3.2 胶合板的制备

以 NBR 优选配比制备改性酚醛树脂，先加入 20% 面粉搅匀，再加入不同比例的固化剂 DMC（占总质量 0%~10%）搅拌均匀。制备三层桉木胶合板，芯板双面涂胶，涂胶量 280~300 g/cm²；在 0.8 MPa 下预压 30 min，闭合陈放 1 h 后热压，热压压力 1.0 MPa，热压时间 8 min，热压温度为 120~150 °C。每个条件制备试样 3~5 个。

1.4 性能测试

1) 胶黏剂性能

① 固体含量、黏度、游离苯酚：参照 GB/T 14074—2017《木材工业用胶粘剂及其树脂检验方法》进行测定。

② 凝胶时间：参照 GB/T 14074—2017 中的《聚合时间测定法》进行测定。试验温度为 120 °C，每组试样重复测定 4 次。

③ 固化过程：采用 DSC 测试，N₂ 环境，流速为 20 mL/min，初始温度为 25 °C，升温速度 10 °C/min，终止温度为 250 °C。每组样品重复测定 3 次。

④ 冲击强度：参照 GB/T 1043—2008《塑料简支梁冲击性能的测定》测试。参考文献[14]制备冲击强度试样。每个配方制样 6 个。

2) 胶合板胶合强度：参照 GB/T 17657—2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》中 II 类胶合强度进行测试。每个条件测试 5 个有效试件。

2 结果与讨论

2.1 增韧剂丁腈橡胶对 NBR-PF 性能的影响

2.1.1 NBR-PF 的理化性能

增韧剂 NBR 不同添加量制备的 NBR-PF 性能指标测试结果，见表 1。

表1 NBR-PF合成树脂的性能指标
Tab.1 The performance of NBR-PF

性能 指标	丁腈橡胶添加量/%																GB/T 14732— 2017限值
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
固体含量/%	55.1	55.3	56.3	57.2	58.1	59	59.8	60.6	61.9	62.7	63.4	63.8	64.6	65.2	66.1	67.2	≥35.0
黏度/mPa·s	408	422	428	453	458	475	478	490	508	517	532	537	557	562	577	588	≥60.0
游离苯酚/%	1.1	1.3	1.11	1.1	1.2	1.3	1.2	1.3	1.2	1.2	1.2	1.4	1.1	1.0	1.1	1.1	≤2.0
凝胶时间/s	37.7	35.4	35.1	35.0	33.6	31.1	30.6	30.5	30.1	28.9	28.7	28.6	28.1	28.1	27.8	27.8	—
pH值	7~8																≥7.0

表1显示,NBR-PF树脂的固体含量和黏度随丁腈橡胶添加比例的增加呈增长趋势,固体含量变化为55%~67%,黏度变化为408~588 mPa·s;原因可能是随着NBR用量的增加,部分NBR并未发生共聚反应,仅发生了溶胀^[14]。游离苯酚含量在此过程中始终≤1.5%,说明加入NBR对酚醛体系中游离苯酚的影响较小。值得注意的是,凝胶时间随NBR用量的增加而缩短,在加入量为15%时,凝胶时间较对照组仅减少了约9 s,虽然NBR属于外增韧型增韧剂,但在掺混过程中橡胶弹性体通常带有活性基团(如羧基、羟基、氨基等),会与酚醛树脂上的羟甲基发生不同程度的接枝或嵌段共聚反应,这有利于增强橡胶和树脂的黏结性^[15]。

对比发现,制备的改性酚醛树脂的性能符合GB/T 14732—2017《木材工业胶粘剂用脲醛、酚醛、三聚氰胺甲醛树脂》的要求。

2.1.2 NBR-PF树脂的冲击强度

丁腈橡胶加入量对改性酚醛树脂冲击强度的影响结果,如图1和表2所示。

由图1和表2可知,冲击强度随增韧剂NBR添加量变化趋势大致分为三个阶段:1)添加量为0%~4%时,快速增加。未添加NBR时,酚醛树脂的冲击强度为3.52 kJ/m²,当添加量为4%时,其冲击强度达到5.36 kJ/m²,提高约52%,冲击强度随NBR添加的增加呈现快速升高的趋势;2)添加量

为5%~12%时,缓慢增加。此阶段酚醛树脂冲击强度从5.54 kJ/m²提高至6.18 kJ/m²,提高幅度约为11%,较第1阶段增幅明显减缓;3)添加量为13%~15%时,无明显变化。此阶段酚醛树脂冲击强度不再随NBR添加量增加而继续增加,可能与过量NBR和酚醛树脂不再发生共聚反应而是共混有关,受混合条件限制,添加大量丁腈橡胶共混往往会因为分散不均匀导致增韧效果不佳。

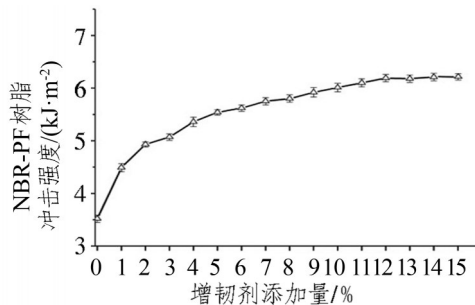


图1 增韧剂丁腈橡胶添加量对NBR-PF树脂冲击强度的影响
Fig.1 Effect of addition of toughening agent (NBR) content on impact strength of NBR-PF

结合相关研究^[16-17],丁腈橡胶与酚醛树脂共聚改性是通过改变酚醛树脂交联网络的化学结构组成,涉及主要反应包括酚醛树脂中的羟基与丁腈橡胶中的—C=C—的加成反应。另一方面,参与反应的丁腈橡胶以微小的颗粒状均匀分布在酚醛树脂中,在树脂固化过程中从树脂基体中析出形成第二相,形成稳定的“海岛”结构;并在树脂中

表2 增韧剂丁腈橡胶添加量对NBR-PF树脂冲击强度和胶合板胶合强度影响

Tab.2 Effect of addition of toughening agent (NBR) content on impact strength of NBR-PF and bonding strength of plywood

性能 指标	增韧剂添加量/%															
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	3.52 (4)	4.49 (6)	4.93 (7)	5.07 (6)	5.36 (5)	5.54 (6)	5.62 (5)	5.75 (7)	5.8 (4)	5.92 (5)	6.01 (4)	6.10 (3)	6.19 (4)	6.18 (5)	6.21 (3)	6.26 (2)
胶合强度/MPa	1.44 (3)	1.51 (3)	1.53 (2)	1.56 (6)	1.55 (5)	1.54 (7)	1.56 (5)	1.45 (6)	1.38 (4)	1.36 (5)	1.30 (4)	1.23 (4)	1.18 (5)	1.11 (3)	1.08 (6)	1.02 (5)

“()”内为标准差,%。下同。

引起应力集中而引发基体树脂银纹,从而消耗能量,控制银纹的进一步生长而不至于过早断裂,以提高酚醛树脂的韧性^[18]。

2.1.3 NBR-PF 树脂制备胶合板的胶合强度

丁腈橡胶添加量对胶合板胶合强度的影响结果,见图2和表2。

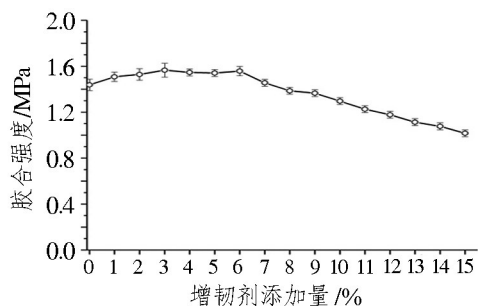


图2 增韧剂丁腈橡胶添加量对胶合板胶合强度的影响

Fig.2 Effect of addition of toughening agent content on impact bonding strength of plywood

由图2和表2可知,当增韧剂NBR的添加量为1%~6%时,试板胶合强度在1.43~1.45 MPa之间,与对照组无明显差异;当增韧剂的添加量超过6%时,胶合强度呈现逐渐降低的趋势,且低于对照组。NBR在一定程度上可有效改善酚醛树脂韧性,降低其脆性^[19]。然而过量添加会导致部分NBR与酚醛树脂共混,并未发生共聚反应,此部分NBR只能溶胀;另一方面可能与NBR分子具有较强的疏水性有关^[14],使其难以在木材表面扩散渗透,在过量添加的情况下导致胶合强度下降。因此,选择增韧剂丁腈橡胶的添加量为6%进行后续试验。

2.2 固化剂DMC添加量对NBR-PF性能的影响

2.2.1 NBR-PF树脂的固化性能

1) 固化温度 DMC添加量对改性酚醛树脂(NBR-PF-DMC₁₋₁₀)固化温度的影响结果见图3。

图3a显示,DMC作为固化剂可以有效降低NBR-PF的固化温度。对照组固化温度为147℃,随着固化剂添加量的逐渐增加(1%~10%),树脂固化温度呈现先下降后趋于平缓的趋势。添加量为0%~6%时,迅速下降。当DMC添加量达到6%时,酚醛树脂固化温度为121.2℃,较对照组下降了约26℃,下降率17.5%;添加量为6%~10%时,趋于平缓,此阶段固化温度随固化剂添加量的增加呈现上下小幅度波动的趋势,约121.3℃。

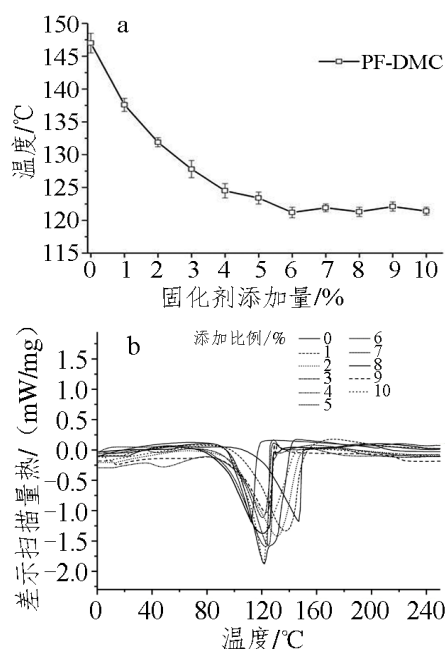


图3 不同固化剂添加量时NBR-PF树脂固化温度及其DSC图谱

Fig.3 Curing temperature and DSC spectrum of NBR-PF resin with different curing agent content

结合改性酚醛树脂的DSC图谱(图3b)可知,未添加固化剂和不同碳酸二甲酯添加量改性的酚醛树脂,有着类似的热分解放热过程,这与酚醛树脂在固化过程中发生分子间脱水缩合及形成新的化学键有关^[20-21]。随着固化剂的加入,酚醛树脂的放热峰向低温移动,说明其固化温度逐渐降低,这与上述固化温度的实际测试结果相一致。NBR-PF树脂的初始温度、峰顶温度和终止温度分别为104、147和153℃;加入固化剂后,各个温度均降低,如NBR-PF-DMC₆(DMC添加量为6%)树脂对应的各个温度分别为84、112和121℃。

DMC作为固化剂,在升温过程中易分解成碳酸氢根离子和甲醇,其中碳酸氢根离子兼具给电子性及吸电子性,使其可以和两个羟甲基相互作用,即从一方吸引电子而向另一方给出电子,形成亚甲基键或二次甲基醚键,促进固化反应;另外,碳酸氢根离子在溶液中显弱酸性,亦可中和树脂中过剩的碱,进一步促使树脂快速固化^[22]。

2) 凝胶时间 为考察DMC固化剂在低温条件下促进改性酚醛树脂快速固化的效果,对比研究了改性酚醛树脂在不同固化剂添加量(0%~10%)条件下的凝胶时间。结合上述分析结果,设置测

试温度为 120 °C。固化剂添加量对酚醛树脂固化时间的影响结果如图 4 所示。

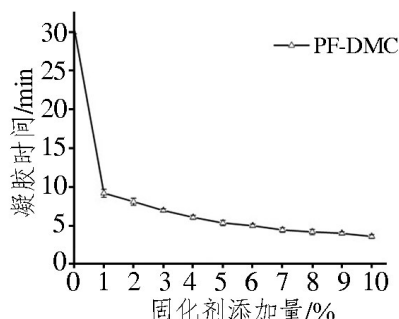


图 4 固化剂碳酸二甲酯添加量对改性酚醛树脂凝胶时间的影响

Fig.4 Effect of curing agent content on gel time of NBR-PF-DMC resin

图 4 显示, 固化剂添加量与凝胶时间成反比。对照组酚醛树脂凝胶时间约为 31 min; 当添加量为 5% 和 10% 时, 凝胶时间分别为 5.2、3.5 min。当固化剂添加量为 5%~10% 时, 其对树脂凝胶时间的影响较小。使用有机酯作为甲阶酚醛树脂固化剂时, 固化速度的快慢将很大程度上取决于有机酯的活性。有机酯可以促进树脂分子迅速生成亚甲基酮活性中间体, 从而使树脂分子之间发生快速交联进而达到凝胶固化。在此过程中产生的亚甲基酮越多, 即凝胶点越多, 凝胶速度就越快。同时, 在形成亚甲基酮的过程中还伴随着酚羟基的醚化反应, 有机酯分子中羰基碳原子的电正性越大, 相应的空间位阻就越小, 羟甲基含量越多, 甲阶酚醛树脂的凝胶速度也就越快^[23-24]。

与丁腈橡胶对酚醛树脂凝胶时间的影响不同, 在 120 °C 条件下添加适量的碳酸二甲酯可有效缩短改性酚醛树脂的凝胶时间, 其凝胶时间约为不加固化剂改性酚醛树脂的 30%, 说明在低温环境下碳酸二甲酯可有效促进改性酚醛树脂的固化。

2.2.2 NBR-PF 制备胶合板的胶合强度

在热压温度 120 °C 的条件下制备胶合板, 不同固化剂添加量对胶合板胶合强度的影响结果, 如图 5 和表 3 所示。

由图 5 和表 3 可知, 当固化剂碳酸二甲酯的添加量为 1%~5% 时, 胶合强度 (II 类) 逐渐增加, 且在添加量为 5% 时, 胶合强度达到最大 (1.48 MPa), 显著高于对照组 (0.53 MPa); 也略优于高温热压 (150 °C) 条件下, 未添加固化剂的改性酚

醛树脂对照组 (1.44 MPa)。固化剂碳酸二甲酯的添加量为 6%~10% 时, 其胶合强度呈现逐渐降低的趋势, 过量的固化剂碳酸二甲酯会使胶黏剂快速固化, 导致其无法在胶合界面充分湿润和扩散。

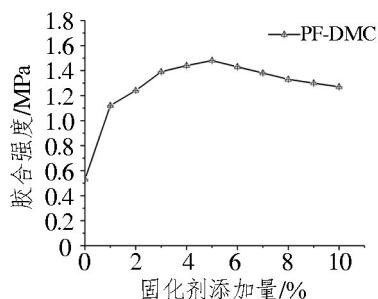


图 5 固化剂碳酸二甲酯添加量对胶合强度的影响

Fig.5 Effect of curing agent content addition on bonding strength of plywood

表 3 固化剂碳酸二甲酯添加量对胶合强度的影响

Tab.3 Effect of curing agent content addition on bonding strength of plywood

性能 指标	固化剂添加量/%										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
胶合 强度/ MPa	0.53 (4)	1.12 (5)	1.24 (3)	1.39 (5)	1.44 (4)	1.48 (4)	1.43 (6)	1.38 (6)	1.33 (3)	1.30 (2)	1.27 (2)

结合上述分析, 当丁腈橡胶增韧剂添加量为 6% 时, 碳酸二甲酯固化剂添加量宜保持在为 5%~6%, 可在获得低温快速固化酚醛树脂, 制得的胶合板兼具良好的胶合强度和韧性。

3 结论

1) 随着增韧剂丁腈橡胶添加量的增加, NBR-PF 树脂的冲击强度呈现稳步增加, 在添加量达到 12% 后逐渐趋于平缓; 但当增韧剂添加量超过 6% 时, 胶合板的胶合强度呈现下降趋势; 因此, 综合考虑增韧剂丁腈橡胶适宜的添加量为 6%, 在此条件下改性酚醛树脂的冲击强度为 5.62 kJ/m², 制得胶合板胶合强度为 1.56 MPa。

2) 添加固化剂碳酸二甲酯有效降低了改性酚醛树脂的固化温度, 缩短了固化时间。当碳酸二甲酯固化剂添加量为 5%~6% 时, 改性酚醛树脂的固化温度和固化时间分别为 121.2~123.4 °C、4.89~5.25 min; 制备胶合板的胶合强度为 1.43~1.48 MPa, 满足 GB/T 9846—2015 《普通胶合板》对 II 类胶合强度的要求。

3) 本试验制备的改性酚醛树脂较常规酚醛树脂, 具有冲击韧性优良、低温快速固化的优点, 可广泛应用于家具及户外装饰板材等领域。

参考文献:

- [1] 刘娟. 改性酚醛树脂基泡沫材料的制备与性能研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2017.
- [2] 黄剑峰, 陈奶荣, 林巧佳. 木材工业用快速固化酚醛树脂胶的研究进展[J]. 福建林业科技, 2012, 39(1): 171-176.
HUANG J F, CHEN N R, LIN Q J. The research progress of fast-curing phenol-formaldehyde resin for wood industry[J]. Journal of Fujian Forestry Science and Technology, 2012, 39(1): 171-176.
- [3] 严鹏飞, 徐鹤, 王树浩, 等. 耐高温酚醛树脂胶黏剂研究进展[J]. 中国胶黏剂, 2018, 27(9): 57-61.
YAN P F, XU H, WANG S H, et al. Research progress of high temperature resistance phenolic resin adhesive[J]. China Adhesives, 2018, 27(9): 57-61.
- [4] 温素青. 酚醛泡沫塑料的增韧改性及其结构与性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2013.
- [5] 王荣兴, 张祖新, 陈日清, 等. 苯酚-尿素-甲醛树脂的合成和机理研究[J]. 林产化学与工业, 2018, 38(1): 101-109.
WANG R X, ZHANG Z X, CHEN R Q, et al. Synthesis of phenol-urea-formaldehyde resin and its reaction mechanism[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2018, 38(1): 101-109.
- [6] 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): 108-113.
YANG Y F, HE J M. Analysis on toughening methods and mechanism of phenolic resins[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(5): 108-113.
- [7] 龚艳丽, 邓朝晖, 伍俏平, 等. 高性能改性酚醛树脂的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(11): 83-88.
GONG Y L, DENG Z H, WU Q P, et al. Research development for high performance modified phenolic resin[J]. Materials Review, 2013, 27(11): 83-88.
- [8] 陈章敏, 韩建, 陈玉和, 等. 低温快速固化酚醛树脂诱导合成研究进展[J]. 世界林业研究, 2016, 29(5): 37-40.
CHEN Z M, HAN J, CHEN Y H, et al. Research advances in fast curing phenol-formaldehyde resin at relatively low temperatures[J]. World Forestry Research, 2016, 29(5): 37-40.
- [9] 唐晓红, 毛雅君. 人造板胶黏剂的研究进展和发展趋势[J]. 河南教育学院学报(自然科学版), 2017, 26(1): 30-33.
TANG X H, MAO Y J. Research progress and development trend of adhesives for wood-based panels[J]. Journal of Henan Institute of Education (Natural Science Edition), 2017, 26(1): 30-33.
- [10] Mwaikambo L Y, Ansell M P. Cure characteristics of alkali catalysed cashew nut shell liquid-formaldehyde resin[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(15): 3693-3698.
- [11] 周雅文, 张磊, 苏鹏权, 等. 生物膜腰果酚基表面活性剂研究进展[J]. 化工新型材料, 2013, 41(11): 10-12.
ZHOU Y W, ZHANG L, SU P Q, et al. Research progress in biomass cardanol-based surfactant[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(11): 10-12.
- [12] 陈泽明, 王珏, 曹先启, 等. 快速固化酚醛树脂胶黏剂的研制[J]. 化学与粘合, 2014, 36(3): 181-183, 187.
CHEN Z M, WANG J, CAO X Q, et al. Study on fast-curing phenol-formaldehyde resin adhesive[J]. Chemistry and Adhesion, 2014, 36(3): 181-183, 187.
- [13] 国家统计局 2015 年 1-5 月全国人造板表面装饰板产来那个分省市统计表[EB/OL]. 2015-06-25 [2015-08-10]. <http://www.chinairr.org/data/D05/201508/10-186341.html>.
- [14] 李新明, 李晓林, 苏志强, 等. 丁腈橡胶共聚改性酚醛树脂[J]. 热固性树脂, 2002, 17(3): 11-14.
LI X M, LI X L, SU Z Q, et al. Phenolic resin modified by copolymerizing with nitrile butadiene rubber[J]. Thermosetting Resin, 2002, 17(3): 11-14.
- [15] 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): 108-113.
YANG Y F, HE J M. Analysis on toughening methods and mechanism of phenolic resins[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(5): 108-113.
- [16] 方胜阳, 管华平, 章于川. 改性酚醛-丁腈橡胶胶黏剂的研制与应用[J]. 安徽化工, 2019, 45(1): 48-51.
FANG S Y, GUAN H P, ZHANG Y C. Development and application of modified phenolic resin-nitril rubber adhesive[J]. Anhui Chemical Industry, 2019, 45(1): 48-51.
- [17] 朱小兰, 唐建君. 酚醛树脂增韧及耐热改性研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2019, 48(6): 119-122, 127.
ZHU X L, TANG J J. Study on the toughening and heat resistance modification of phenolic resin[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2019, 48(6): 119-122, 127.
- [18] Manzione L M, Gillhan J K. Rubber-modified epoxies[J]. Appl Polym Sci, 1981(26): 889.
- [19] 王东旭, 陈泽明, 张广鑫, 等. 一种快速固化酚醛树脂胶黏剂的研制[J]. 化学与粘合, 2016, 38(6): 447-449.
WANG D X, CHEN Z M, ZHANG G X, et al. Study on fast-curing phenol-formaldehyde resin adhesive[J]. Chemistry and Adhesion, 2016, 38(6): 447-449.
- [20] 杨昇, 王钧, 李改云, 等. 镁离子催化合成木质素-酚醛树脂的结构与固化特性[J]. 林产化学与工业, 2018, 38(4): 74-78.
YANG S, WANG J, LI G Y, et al. Molecular structure and curing characteristics of lignin-phenol-formaldehyde resin prepared with the use of magnesium ion as catalyst[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2018, 38(4): 74-78.
- [21] 杜官本, 雷洪, PIZZI Antonio. PF 和 PUF 树脂分子结构对比研究[J]. 林产化学与工业, 2013, 33(1): 27-31.
DU G B, LEI H, PIZZI A. Comparison of the molecular structure between Phenol-formaldehyde and Phenol-urea-formaldehyde resins[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2013, 33(1): 27-31.
- [22] 林干, 李炯炯, 郭黎明, 等. 酚醛树脂低温快速固化剂的开发与分析[J]. 林产工业, 2016, 43(10): 20-24.
LIN G, LI J J, GUO L M, et al. Development and analysis of the fast curing agent for phenolic resin at low temperature[J]. China Forest Products Industry, 2016, 43(10): 20-24.
- [23] 张林, 张丽, 翟保利, 等. 腰果酚改性酯固化酚醛树脂的研究及性能表征[J]. 铸造, 2019, 68(9): 1016-1020.
ZHANG L, ZHANG L, ZHAI B L, et al. Cardanol modified ester cured phenolic resin and its performance characterization[J]. Foundry, 2019, 68(9): 1016-1020.
- [24] 赵春玲, 李焰, 黄乃瑜. 酯固化碱性酚醛树脂粘剂及其固化机理的研究[J]. 铸造技术, 2003, 24(1): 42-43.
ZHAO C L, LI Y, HUANG N Y. Study on ester curing alkaline phenolic resin binder and its cured mechanisms[J]. Foundry Technology, 2003, 24(1): 42-43.

(本文编校 孟凡丹、向琴)