

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2021094

HN-PAE 树脂对大豆蛋白胶黏剂的共交联改性研究

孙博, 阚雨菲, 高振华

(东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江哈尔滨 150040)



摘要: 采用低成本、富含活性基团的无甲醛尿素-环氧树脂(代号为HN)为共交联改性剂, 与交联剂聚酰胺多胺-环氧氯丙烷(PAE)树脂共混制备大豆蛋白胶。红外光谱(FTIR)表征与热重分析表明: HN树脂能与PAE树脂有效共交联, 同时HN-PAE树脂能与大豆蛋白上的活性基团反应, 提高大豆蛋白胶的热稳定性。通过胶合板性能测试对HN树脂用量和豆粉用量进行配方优化, 将HN-PAE复合树脂溶液(HN树脂质量分数70%)稀释至质量分数为6%, 豆粉相对用量为30%~35%时, 制备的II类胶合板的胶合强度满足GB/T 9846—2015《普通胶合板》的要求。

关键词: 尿素-环氧树脂; 共交联改性; 大豆蛋白胶黏剂; 胶合性能

中图分类号: TS653.3; TQ432.73

文献标识码: A

文章编号: 2096-9694(2022)02-0054-06

Co-crosslinking of Soybean Adhesive Blending with Urea-Epoxy-Polyamidoamine Epichlorohydrin Resin

SUN Bo, KAN Yu-fei, GAO Zhen-hua

(College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: A low-cost, formaldehyde-free, and reactive incremental modifier, the urea-epoxy resin(code name: HN), which was made from urea and epoxy monomer, was blended with the crosslinker polyamidoamine epichlorohydrin (PAE) resin to produce the soybean adhesive. FTIR and TGA analyses indicated that HN resin effectively co-crosslink with PAE resin. The blended HN-PAE resin react with active groups from the soybean protein, by which improved the thermal stability of the soybean adhesive. Based on the plywood property evaluation, the preferable content ratio of resin HN and soybean flour were optimized, when the HN-PAE resin(HN mass fraction was 70%) solution was diluted to 6%, and the relative dosage of soybean flour was 30%~35%, the bonding strength of Type II plywood made with the optimized soybean adhesive fully met the requirements of China National Standard GB/T 9846—2015 "Plywood for general use".

Key words: urea-epoxy resin; co-crosslinking; soybean adhesive; bonding strength

收稿日期: 2021-07-20; 修改日期: 2021-08-23

基金项目: 黑龙江省重点研发计划指导类项目“低成本无甲醛大豆胶黏剂的产业化应用技术研究”(GZ20210111)。

作者简介: 孙博(1995—), 男, 硕士研究生。Email: 893920010@qq.com

通讯作者: 高振华, 男, 教授。Email: gaozh1976@163.com

我国每年用于人造板生产的胶黏剂用量高达1 600万t, 主要是脲醛树脂、酚醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂等醛系树脂胶黏剂, 其中脲醛树脂胶用量占人造板胶黏剂的90%以上^[1]。然而, 脲醛树脂胶及其制品在生产使用过程中会释放甲醛, 引

起社会各界的广泛关注。因此,利用资源丰富、可再生的豆粕为主要原料,研发无醛添加、性能满足生产与使用要求的环保大豆蛋白胶黏剂,是代替脲醛树脂胶并解决人造板甲醛释放的一种有效途径^[2-3]。

聚酰胺多胺-环氧氯丙烷(Polyamidoamine epichlorohydrin, PAE)树脂能够有效交联大豆蛋白,作为提高大豆蛋白胶胶合性能和耐水性的交联剂,在国内外广泛应用于人造板用大豆蛋白胶的工业化生产中^[4-8]。然而,PAE树脂的合成需采用价格昂贵的二乙烯三胺,致使原料成本超过20 000元/t(2021年5月化工原料价格计算),导致PAE改性大豆蛋白胶的价格显著高于脲醛树脂胶,从而阻碍了大豆蛋白胶在木材工业中的广泛应用。

尿素-环氧树脂(代号为HN)是由尿素和环氧单体合成的、原料成本(10 500元/t,2021年5月化工原料价格计算)低于PAE树脂的一种新型无醛添加型水性合成树脂,可与豆粉调制得到大豆蛋白胶,具有良好的干胶合强度,但耐水性能劣于PAE树脂改性的大豆蛋白胶。本研究基于HN树脂低成本、与水和PAE树脂混溶,无甲醛添加,以及分子中含有能与PAE树脂中氮杂环丁基反应的胺基的特点,将其用作PAE树脂的增量改性剂,评价HN-PAE复合改性大豆蛋白胶的可行性,重点探究HN-PAE树脂共交联改性机制以及HN与PAE比例与豆粉用量对大豆蛋白胶性能的影响,以期在确保大豆蛋白胶胶合性能的前提下,尽可能地降低其成本,从而促进无醛大豆蛋白胶在木材工业中更广泛的应用。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 尿素-环氧树脂:采用尿素和环氧单体在催化剂作用下,通过环氧单体的开环加成聚合得到的黄色半透明且易溶于水的粘稠液体,固体含量为80.1%、黏度7 800 mPa·s(25℃),加水调制成质量分数为6%、pH值7.95的溶液备用。

2) PAE树脂:固体含量15.2%,黏度68 mPa·s(25℃),pH值2.9。外购。

3) 脱脂豆粉(SF):粗蛋白含量为51.4%。外购。

4) 白桦(*Betula platyphylla*)单板:尺寸350 mm×350 mm×1.6 mm(长×宽×厚),含水率5%~7%。外购。

1.2 试验设备

1L调速玻璃反应釜、旋转黏度计、50T试验预压机和100T试验热压机、电子万能试验机、FTIR光谱仪、热重分析仪、核磁共振检测仪。

1.3 试验方法

1.3.1 HN-PAE树脂共混

将HN树脂和PAE树脂分别用蒸馏水稀释到质量分数为6%,然后将HN树脂溶液与PAE树脂溶液按不同质量比(HN树脂溶液占HN-PAE复合树脂溶液总质量的0、20%、40%、55%、70%、85%和100%)在室温下混合搅拌,形成具有不同HN树脂含量的HN-PAE复合树脂溶液。

1.3.2 HN-PAE树脂改性大豆蛋白胶

将100份质量分数为6%的各种HN-PAE复合树脂溶液,加入到25、30、35和40份脱脂豆粉(目前工业化大豆蛋白胶的脱脂豆粉用量约为25~40份)中,在室温下搅拌均匀,形成均质、细腻、无可见豆粉颗粒的大豆蛋白胶,用于压制胶合板。

1.3.3 大豆蛋白胶压制胶合板

将调制的HN-PAE改性大豆蛋白胶辊涂到芯板两面(双面施胶量为380 g/m²),再将涂胶芯板与未涂胶的上下表板按照木材纹理相互垂直的方式进行组坯,在1.4 MPa下预压1 h,最后在120℃、1.4 MPa下热压5 min,得到3层胶合板。每种胶黏剂压制2张板材,压制板材的厚度约4.4 mm。

1.4 性能测试

1) 树脂及胶黏剂性能

① FTIR分析:采用KBr压片法对120℃固化后的HN树脂、PAE树脂、HN-PAE复合树脂(HN用量为50%)及其改性大豆蛋白胶粉末进行FTIR测试,扫描波数4 000~400 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹,扫描32次。

② 热重(TGA)分析: N₂气氛(25 mL/min),升温速率10℃/min,对改性大豆蛋白胶固化粉末进行分析,测试温度从室温上升至600℃。

③ ^{13}C -NMR 测试：对改性大豆蛋白胶固化粉末及脱脂豆粉样品进行固体碳谱扫描，使用 MestReNova 软件对谱图进行分析处理。

2) 胶合板性能

按照 GB/T 9846—2015 《普通胶合板》的方法，分别测试每张胶合板的干状胶合强度（10个试件）、63℃水泡（II类胶合板）湿状强度（10个试件）和 28 h 煮-干-煮（I类胶合板）湿状强度

（10个试件）。其中，以 63℃水泡和 28 h 煮-干-煮湿状强度表征大豆蛋白胶的胶接耐水性能。

2 结果与讨论

2.1 HN 与 PAE 树脂共交联特性

HN、PAE 及 HN-PAE 树脂（HN 树脂含量为 50%）及其改性大豆蛋白胶的 FTIR 谱图及 HN-PAE 树脂的共交联机理图，见图 1。

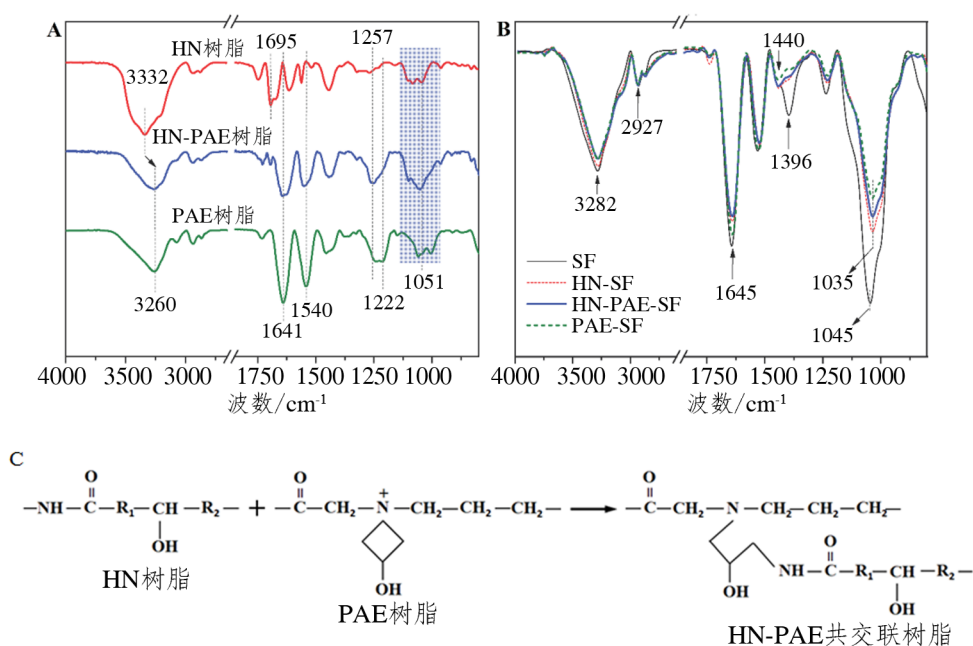


图1 HN、PAE 及 HN-PAE 树脂及其改性大豆蛋白胶的 FTIR 谱图及 HN-PAE 树脂的共交联机理图

Fig.1 FTIR spectra of thermally cured HN, PAE and HN-PAE resins and cured soybean adhesives and co-crosslinking illustration of HN and PAE resins

图 1A 显示，在 3 332 cm^{-1} 附近的红外吸收峰表明 HN 树脂含有丰富的 -OH 和 -NH- 基团；HN 树脂与 PAE 树脂复配后，由于 HN 树脂中的氨基能与 PAE 树脂的氮杂环丁烷发生反应，形成了与 PAE 树脂固化物相似的富含 -OH 的产物（图 1C），该反应使体系中的氨基消耗而减少，导致 HN-PAE 树脂固化物的红外吸收峰移向 3 260 cm^{-1} 并明显减弱；同时由于 PAE 树脂的氮杂环丁基开环，使其羟基的化学环境改变，从而使 HN-PAE 复配树脂的固化产物在 1 000~1 100 cm^{-1} 处代表 C-OH 的弯曲振动峰增强、并转变为单峰状态；由于 PAE 树脂和 HN 树脂发生共交联反应（图 1C），HN 树脂进入到 PAE 树脂的网络结构中，使得在 1 222 cm^{-1} 处代表纯 PAE 树脂的 C-N 和 N-H 拉伸振动的酰胺 III 峰^[9]，

在 HN-PAE 复配树脂的固化产物蓝移到了 1 285 cm^{-1} 。因此，FTIR 分析充分证明 HN 树脂能够与 PAE 树脂发生共交联反应。

图 1B 为脱脂豆粉（SF，用量为改性剂溶液质量的 30%）、HN 改性大豆蛋白胶（HN-SF，）、PAE 改性大豆蛋白胶（PAE-SF）及 HN-PAE 复合改性大豆蛋白胶（HN-PAE-SF，NH 用量为 50%）的热固化产物的 FTIR 谱图。以 2 927 cm^{-1} 处代表稳定 -CH₂- 基团的红外峰作为内标^[10]，进行浓度校正后发现：各种改性胶在 1 045 cm^{-1} 处代表豆粉多糖的 C-O 振动^[11]以及改性剂树脂的 C-OH 振动的红外吸收峰，都明显弱于豆粉的，且各种胶的峰面积大小顺序为 HN-SF > HN-PAE-SF > PAE-SF，说明 PAE 树脂比 HN 树脂更能充分地 与豆粉中的多糖进行交

联反应;而各种大豆蛋白胶在 $3\,282\text{ cm}^{-1}$ 附近代表-OH和-NH-的伸缩振动峰都小于SF,且HN-PAE复合改性大豆蛋白胶的峰强度最小,说明各种改性剂都能够与豆粉中的胺基发生反应而使该峰强度减弱,HN-PAE复合树脂比单独PAE树脂或单独HN树脂更能有效地与豆粉胺基发生交联化反应,但与豆粉多糖反应能力不如PAE树脂。

HN、PAE及HN-PAE树脂改性大豆蛋白胶的 ^{13}C -NMR谱图和TGA曲线,如图2所示。

图2A表明:HN-PAE-SF胶在56.4 ppm处代表其主链 α -碳的NMR信号峰明显减弱,而在38.7 ppm处代表其 β -碳的信号峰出现位移,进一步证实了HN、PAE和豆粉之间均发生了交联反应^[12-13]。

图2B表明,由于HN树脂对豆粉交联能力最弱,导致其改性的胶在 $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的低温区最先发生热降解($182.7\text{ }^{\circ}\text{C}$),然后是HN-PAE复合改性胶($186.2\text{ }^{\circ}\text{C}$),PAE树脂改性的胶在 $195.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时才明显热分解。但是在 $315\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的高温区,HN-PAE复合改性胶($313.8\text{ }^{\circ}\text{C}$)与PAE改性胶($313.6\text{ }^{\circ}\text{C}$)的分解温度相当,HN改性胶的分解温度最高($316.6\text{ }^{\circ}\text{C}$);另外,HN改性胶和HN-PAE复合改性胶的质量残留率相当,且高于PAE改性胶。这些结果均表明HN和HN-PAE改性胶具有与PAE改性胶相当的耐热稳定性;由于HN树脂与PAE树脂的共交联作用,使得HN-PAE复合改性胶的耐高温性能略优于PAE改性胶。

2.2 HN树脂用量对胶黏剂性能影响

为了获得低成本的大豆蛋白胶,采用较低豆粉添加量(改性剂质量的30%)与不同HN用量的HN-PAE复合树脂调制大豆蛋白胶并制备胶合板,

其性能指标测试结果如表1所示。

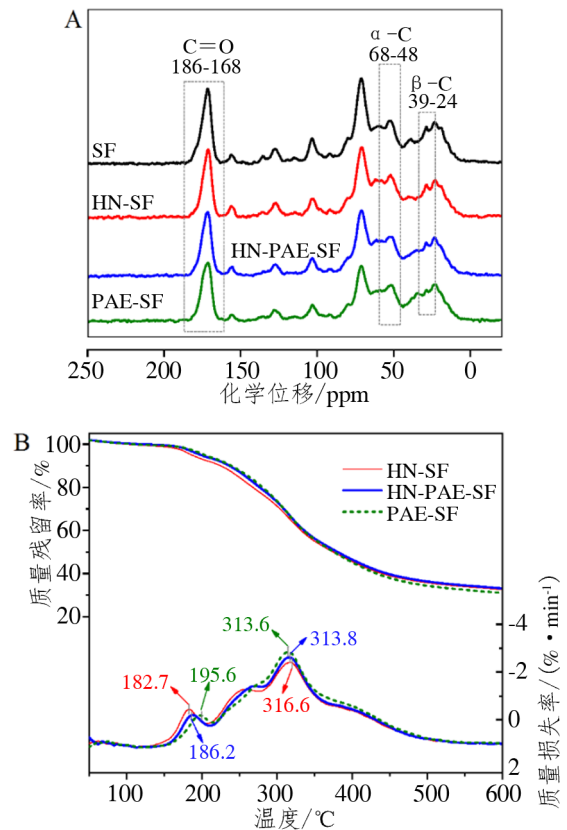


图2 HN、PAE及HN-PAE树脂改性大豆蛋白胶的 ^{13}C -NMR图和TGA曲线

Fig.2 ^{13}C -NMR spectra and TGA curves of soybean adhesives modified by HN, PAE, and HN-PAE resins

表1显示,随着HN用量的增加,其干状胶合强度整体呈现先增后降的趋势,并在HN用量为55%时达到最高(2.62 MPa);II类胶合板的胶合强度呈现逐渐下降的趋势,但在HN用量 $\leq 70\%$ 时,胶合强度均高于GB/T 9846—2015的限值(1.0 MPa)。

表1 HN取代量对HN-PAE改性大豆蛋白胶性能的影响

Tab.1 Effects of HN content on properties of HN-PAE modified soybean adhesives

HN用量/%	黏度/(mPa·s)	固体含量/%	pH值	胶合强度/MPa			水煮后剩余试件数量
				干状	63 $^{\circ}\text{C}$ 水泡	沸水水煮	
0	199 200	27.3	4.68	$2.20\pm 0.27^{\text{bc}}$	$1.73\pm 0.18^{\text{a}}$	$0.84\pm 0.16^{\text{bc}}$	10/10/10
20	229 000	27.2	4.79	$2.17\pm 0.37^{\text{bc}}$	$1.70\pm 0.19^{\text{ab}}$	$0.64\pm 0.10^{\text{b}}$	10/10/10
40	225 800	27.3	4.86	$2.57\pm 0.28^{\text{a}}$	$1.69\pm 0.25^{\text{ab}}$	$0.57\pm 0.09^{\text{bc}}$	10/10/9
55	262 800	27.4	4.88	$2.62\pm 0.32^{\text{a}}$	$1.51\pm 0.09^{\text{b}}$	$0.44\pm 0.10^{\text{a}}$	10/10/8
70	261 400	27.2	4.85	$2.39\pm 0.28^{\text{ab}}$	$1.27\pm 0.09^{\text{c}}$	$0.03\pm 0.02^{\text{c}}$	10/8/2
85	230 200	27.3	4.87	$2.00\pm 0.17^{\text{c}}$	$0.63\pm 0.22^{\text{d}}$	—	10/7/0
100	238 600	27.3	4.89	$1.70\pm 0.17^{\text{d}}$	$0.21\pm 0.03^{\text{e}}$	—	10/5/0

不同字母表示差异显著;—表示试件开胶无测试结果;“10/X/Y”表示10块测试试件经第1次水煮后X块未开胶、经第2次水煮后Y块未开胶。下表同。

由此可见，HN 树脂的用量对胶合性能有重要影响，但对于大豆蛋白胶的黏度、pH 值及固体含量影响较小。不同 HN 用量调制胶黏剂制备的板材在进行 28 h 煮-干-煮循环测试中，试件存在不同程度的开胶现象，尤其当 HN 用量>55%时，试件开胶尤为明显。综合考虑板材性能与生产成本，制备 II 类胶合板用 HN-PAE 复合改性大豆蛋白胶的 HN 用

量为 70%，此时复合改性树脂中 PAE 用量为 30%。

2.3 豆粉用量对胶黏剂性能影响

由于豆粉价格相对较高，且其用量对大豆蛋白胶的胶合性能也会产生重要影响。为此，使用质量分数为 6% 的 HN-PAE 复合树脂溶液（HN 树脂取代量 70%）与不同比例的豆粉调制大豆蛋白胶并制备胶合板，其性能指标测试结果见表 2。

表 2 豆粉用量对 HN-PAE 改性大豆蛋白胶性能的影响

Tab.2 Effect of soybean flour content ratio on properties of HN-PAE modified soybean adhesives

豆粉用量/%	黏度/(mPa·s)	固体含量/%	pH 值	胶合强度/MPa			水煮后剩余试件数量
				干状	63℃水泡	沸水水煮	
25	51 600	24.4	4.81	1.93±0.28 ^a	1.59±0.20 ^{ab}	0.43±0.02 ^b	10/10/6
30	201 400	27.3	4.92	2.02±0.32 ^a	1.55±0.16 ^b	0.78±0.08 ^a	10/10/10
35	369 200	30.1	4.94	2.00±0.17 ^a	1.63±0.18 ^{ab}	0.58±0.06 ^a	10/10/10
40	463 400	32.5	4.99	1.85±0.16 ^a	1.78±0.13 ^a	0.52±0.05 ^a	10/10/10

表 2 结果表明：豆粉相对用量从 25% 增加到 40% 时，其干状胶合强度呈现先增后降的趋势。豆粉用量增加，使得胶黏剂的固体含量及其有效黏接组份含量提高，从而使 II 类胶合板的胶合强度呈现递增趋势，表明增加豆粉用量可以提高其耐水性能；但当豆粉相对用量达到 30% 以上时，胶接试件虽能耐受 28 h 煮-干-煮处理不开胶，但处理后胶合强度低于 GB/T 9846—2015 的限值，说明 HN-PAE 复合改性剂只适于制备 II 类胶合板；综合考虑板材性能与生产成本，选择豆粉的用量为复合改性剂溶液质量的 30%~35% 为宜。

2.4 HN-PAE 共混改性大豆蛋白胶的成本分析

基于 2021 年 5 月胶黏剂企业采购化工原料的市场价格，II 类胶合板生产用 PAE 树脂的原料成本约 20 000 元/t（以 100% 固体含量价格计），HN 树脂的原料成本约 10 500 元/t（以 100% 固体含量价格计），考虑到表 1 中在 HN 树脂用量为 70% 时，II 类胶合板具有良好的胶合强度和耐水性能，此时 HN-PAE 复合改性剂的原料成本约为 13 350 元/t，较当前工业化大豆蛋白胶所用的 PAE 树脂降低了 33.2%。基于表 2 结果使用质量分数为 6% 的 HN-PAE 复合溶液与 35% 豆粉调制的大豆蛋白胶，其原料成本约为 2 148 元/t，与当前脲醛胶黏剂原料成本 2 100~2 200 元/t 相当。加之 HN 树脂合成时无甲醛添加，所调制的大豆蛋白胶属于无甲醛添加的环保型生物质胶黏剂，具有良好的应用前景。

3 结论

1) 使用一种无甲醛的活性 HN 树脂与 PAE 树脂复合，用于制备大豆蛋白胶，FTIR、NMR 和热重分析表明，HN 树脂能与 PAE 树脂发生有效的共交联反应，并能有效交联脱脂豆粉。

2) HN 树脂用量和豆粉用量对大豆蛋白胶的性能有重要影响，出于胶合性能和成本考虑，适宜的 HN 树脂用量为 70%、豆粉相对用量为 30%~35%，由此制备的大豆蛋白胶适于 GB/T 9846—2015《普通胶合板》要求的 II 类胶合板。

3) 优化的 HN-PAE 复合改性剂原料成本比 PAE 树脂降低 33.2%，从而使其改性的无甲醛添加大豆蛋白胶的原料成本与脲醛树脂胶黏剂相当，具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 庞艳芳, 徐伟涛, 李琪, 等. 生物基木材胶黏剂研究进展[J]. 林产工业, 2018, 45(4): 3-7.
PANG Y F, XU W T, LI Q, et al. Research progress of bio-based wood adhesives[J]. China Forest Products Industry, 2018, 45(4): 3-7.
- [2] 王海杰, 李萌萌, 关二旗, 等. 大豆蛋白基人造板胶黏剂改性技术研究进展[J]. 木材工业, 2019, 33(2): 25-29.
WANG H J, LI M M, GUAN E Q, et al. Review on R & D of modification technologies of soybean protein adhesives for wood-based panels[J]. China Wood Industry, 2019, 33(2): 25-29.
- [3] 阚雨菲, 阚浩峰, 姜也, 等. 尿素-乙二醛树脂的优化合成及其对大豆胶黏剂的改性[J]. 林业工程学报, 2020, 5(5): 69-75.
KAN Y F, KAN H F, JIANG Y, et al. Optimal synthesis of urea-glyoxal resin and its crosslinking modification on soybean-based wood adhesive[J]. Journal of Forestry Engineering, 2020, 5(5): 69-75.
- [4] Vnučec D, Kutnar A, Goršek A. Soy-based adhesives for wood-

- [5] CHANG Z W, SUN Z X, WU W B, et al. Effects of inorganic filler on performance and cost effectiveness of a soybean-based adhesive[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(29): 48892.
 - [6] LIU C, ZHANG Y, LI X N, et al. "Green" bio-thermoset resins derived from soy protein isolate and condensed tannins[J]. Industrial Crops and Products, 2017, 108: 363-370.
 - [7] GUI C S, WANG G Y, WU D, et al. Synthesis of a bio-based polyamidoamine-epichlorohydrin resin and its application for soy-based adhesives[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2013, 44: 237-242.
 - [8] LI J J, LUO J, LI X N, et al. Soybean meal-based wood adhesive enhanced by ethylene glycol diglycidyl ether and diethylenetriamine [J]. Industrial Crops and Products, 2015, 74: 613-618.
 - [9] GAO D Q, FAN B, ZHANG B H, et al. Storage stability of polyamidoamine-epichlorohydrin resin and its effect on the properties of defatted soybean flour-based adhesives[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2019, 91: 92-101.
 - [10] LUO J, LI X N, ZHANG H X, et al. Properties of a soybean meal-based plywood adhesive modified by a commercial epoxy resin[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2016, 71: 99-104.
 - [11] MI Y, SUN Z X, GAO D Q, et al. Positive impact of carbohydrate on the crosslinking, performance, and potential applications of defatted soybean flour-based adhesive[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2021, DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2021.102811.
 - [12] ZHAO Y T, HE M, ZHAO L, et al. Epichlorohydrin-cross-linked hydroxyethyl cellulose/soy protein isolate composite films as biocompatible and biodegradable implants for tissue engineering[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(4): 2781-2795.
 - [13] WANG Z, ZHAO S J, PANG H W, et al. Developing eco-friendly high-strength soy adhesives with improved ductility through multiphase core-shell hyperbranched polysiloxane[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(8): 7784-7794.
- (本文编校 孟凡丹)

(本文编校 孟凡丹)

(上接第47页)

- composite phase change material with photo-thermal conversion performance for thermal energy storage[J]. Solar Energy, 2021, 230: 269-277.
- [16] LI Y Y, FU Q L, YU S, et al. Optically transparent wood from a nanoporous cellulosic template: combining functional and structural performance[J]. Biomacromolecules, 2016, 17(4): 1358-1364..
- [17] 冉茂亚, 李有贵, 秦磊, 等. 云南油杉瘦瘤材构造与化学成分分析及应用[J]. 木材科学与技术, 2021, 35(3): 38-44.
- RAN M Y, LI Y G, QIN L, et al. Microstructural characterization and chemical composition and application of burl wood of *Keteleeria evelyniana*[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2021, 35(3): 38-44.
- [18] GUO X F, LIU C, LI N, et al. Electrothermal conversion phase change composites: the case of polyethylene glycol infiltrated graphene oxide/carbon nanotube networks[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(46): 15697-15702.
- [19] 席国喜, 邢新艳, 路宽, 等. 聚乙二醇/埃洛石复合相变材料的制备及其性能研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(10): 54-56, 81.
- XI G X, XING X Y, LU K, et al. Preparation and performance researching of polyethylene glycol/halloysite composite phase change materials[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(10): 54-56, 81.
- [20] Karaman S, Karaipekli A, Sari A, et al. Polyethylene glycol (PEG)/diatomite composite as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(7): 1647-1653.
- [21] 康丁, 西鹏, 段玉倩, 等. 聚乙二醇/膨胀石墨相变储能复合材料的研制[J]. 化工新型材料, 2011, 39(3): 106-108, 119.
- KANG D, XI P, DUAN Y Q, et al. Study on polyethylene glycol/expanded graphite phase change composites for thermal storage[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(3): 106-108, 119.
- [22] 许子龙, 高颖, 李晓旭, 等. 聚乙二醇/二氧化硅复合定形相变储能材料的制备与研究[J]. 当代化工, 2021, 50(1): 6-9, 13.
- XU Z L, GAO Y, LI X X, et al. Preparation and research of polyethylene glycol/silica composite shape-stabilized phase change energy storage materials[J]. Contemporary Chemical Industry, 2021, 50(1): 6-9, 13.
- [23] ZHANG D, CHEN M Z, LIU Q T, et al. Preparation and thermal properties of molecular-bridged expanded graphite/polyethylene glycol composite phase change materials for building energy conservation[J]. Materials, 2018, 11(5): 818.
- (本文编校 张鹏、向琴)

(本文编校 张鹏、向琴)