

纳米材料改性酚醛树脂及其在耐火材料中的应用

刘 洋,于景坤

(东北大学材料与冶金学院,沈阳 110004)

摘要 利用纳米材料改性的酚醛树脂具有较高的力学强度和优良的耐热性能,被广泛应用于耐火材料等领域。主要介绍了添加纳米二氧化硅、纳米碳素材料以及蒙脱土对酚醛树脂性能以及耐火制品理化指标的影响,同时介绍了二氧化钛、累托石、蛭石对酚醛树脂的改性作用,指出纳米改性酚醛树脂技术是一个颇具前景的研究方向。

关键词 酚醛树脂 耐火材料 纳米材料 改性

Modification of Phenolic Resin Using Nanomaterials and Its Application in the Refractories

LIU Yang, YU Jingkun

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004)

Abstract The phenolic resin modified by nanomaterials has a high mechanical strength and excellent heat resistance, therefore, it is widely used in refractories. The effects of the addition of nano-silica, nano-carbon and montmorillonite on the properties of the phenolic resin and the refractories are introduced. The effects of the addition of titanium dioxide, rectorite and vermiculite on the modification of the phenolic resin are also mentioned. The modification technology of phenolic resin using nanomaterials can be a promising research field.

Key words phenolic resin, refractory, nanomaterials, modification

酚醛树脂是最早经人工合成并实现工业化生产的一类合成树脂,由于其具有较高的力学强度、耐热性和尺寸稳定性而被广泛应用于各相关领域^[1]。1975年酚醛树脂开始作为含碳耐火材料的结合剂使用^[2]。在耐火材料的生产过程中,酚醛树脂作为常温结合剂,使各种原料在混炼及成型过程中相互粘接并保持一定形状;在其后的使用过程中,酚醛树脂因高温而在耐火材料内部碳化并形成碳素网络。目前含碳耐火材料仍广泛采用酚醛树脂作为结合剂,其主要原因是该树脂具有残碳率高、热硬性好、干燥强度大、环境污染小等优点^[3]。但酚醛树脂中含有酚羟基,其在树脂的碳化过程中一般以 H_2O 的形式放出,使碱性耐火材料的组分水化,导致耐火材料强度降低。因此,对酚醛树脂进行改性,减少或彻底消除其在碳化过程中生成的 H_2O ,对于提高耐火材料的性能,特别是含CaO组分耐火材料的性能具有重要意义。

聚合物纳米复合材料是以聚合物为基体,将填充粒子以纳米尺度均匀分散于基体中的新型高分子复合材料。由于结构上的特殊性,聚合物纳米复合材料出现了一系列新的效应,如小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应及宏观量子隧道效应等^[4,5],从而决定了其具有诸多不同于传统材料的独特性能,其电学、热学、磁学、光学及化学性能等均得到了优化。在此背景下,国内外出现了许多添加纳米材料改性酚醛树脂制备聚合物纳米复合材料的方法,并把改性后的酚醛树脂纳

米复合材料应用到耐火材料领域中。本文综述了近年来应用于耐火材料领域中的纳米材料改性酚醛树脂复合材料的研究。

1 纳米二氧化硅改性酚醛树脂复合材料

纳米二氧化硅是无定型的白色粉末,粒径一般为20~60nm,熔点为1750℃,是一种无味、无毒、无污染的非金属材料。在工业生产中,纳米二氧化硅多采用气相法和沉淀法制备^[6]。气相法制得的纳米二氧化硅粒径较小,有效量高,且结构较紧密;而沉淀法制得的纳米二氧化硅粒径值高,碱性强,存在毛细现象,容易导致结构内部氧化而形成硬团聚。纳米二氧化硅颗粒小,当采用适当的方式与树脂复合时,二氧化硅颗粒将分布在高分子键的空隙中,使其具有较高的流动性,从而使形成的二氧化硅/酚醛树脂纳米复合材料的强度、韧性、延展性大大提高。纳米二氧化硅的分子结构为球形,呈三维链状结构,由于表面存在大量不饱和键,具有很高的活性,因此与酚醛树脂发生物理或化学结合的可能性增大,增强了粒子与酚醛树脂基体的界面结合,对酚醛树脂起到了增强、增韧和提高热稳定性的作用。

G. Hernández-Padrón等^[7,8]采用溶胶-凝胶法制备了纳米二氧化硅改性的线性酚醛树脂。研究发现,改性后的酚醛树脂结构在纳米二氧化硅粒子和基体树脂的界面层存在交

刘洋:男,1982年生,博士研究生,主要从事酚醛树脂的改性及应用 E-mail: xiaolui123456@163.com 于景坤:通讯作者,男,1960年生,教授,博士生导师,主要从事耐火材料和高温陶瓷的研究 E-mail: jingkunyu@yahoo.com

联的化学键,是硅羟基和酚羟基脱水反应产生的。二氧化硅和酚醛树脂间的交联反应对整个材料的相统一性存在影响,从而对酚醛树脂的结构形态、热性能和光学性能具有较大的影响。

Chin-Lung Chiang等^[9,10]研究了采用溶胶-凝胶法合成的二氧化硅/酚醛树脂纳米复合材料的热性能,由热重分析发现,酚醛树脂复合材料的热稳定性与正硅酸乙酯的含量有关,其残碳率随着正硅酸乙酯含量的增加而增大。当正硅酸乙酯含量为20%时,复合材料的分解温度为290℃;当正硅酸乙酯含量为80%时,复合材料的分解温度升高到312℃,正硅酸乙酯增强了复合材料的热稳定性。

廖庆玲等^[11]采用有机硅溶胶-凝胶法原位生成纳米二氧化硅粒子的方法合成了改性酚醛树脂,并把改性后的酚醛树脂替代传统的酚醛树脂作为镁碳砖的结合剂使用。结果表明,当改性酚醛树脂中纳米二氧化硅的加入量为2%时,可以有效降低镁碳砖的显气孔率,提高体积密度和常温耐压强度。纳米二氧化硅粒子与酚醛树脂发生物理或化学结合,一方面可以提高酚醛树脂的热稳定性,减少小分子物质的释放量,使显气孔率减小、体积密度增加;另一方面可增加纳米二氧化硅粒子与酚醛树脂的结合面积。当材料受到冲击时,纳米改性的酚醛树脂会吸收更多的冲击能量,从而阻止裂纹进一步扩展,提高抗冲击强度。

2 纳米碳素材料改性酚醛树脂复合材料

酚醛树脂在高温下使用时将发生碳化反应。树脂碳化率的高低对于材料的性能具有重要影响。提高树脂碳化率最直接的方法就是在树脂中加入碳素材料,但当添加的碳素材料粒径在100nm以上时不能改变材料的基本性能,只有当粒径减小至纳米级时才能增加复合材料的碳化率,提高其力学性能^[12]。杨学军等^[13]研究了添加纳米碳黑对酚醛树脂力学性能的影响,在一定含量范围内,碳黑/酚醛树脂纳米复合材料的弯曲强度和压缩强度随纳米碳黑含量的增加而增大,添加25%纳米碳黑的碳黑/酚醛树脂纳米复合材料的弯曲强度和压缩强度比未添加时提高了1倍。蒲天游^[14]采用透射电子显微镜研究了含纳米碳颗粒酚醛树脂碳化后的微观结构。结果表明,纳米碳颗粒在树脂碳中分布均匀,粒径约为50nm,呈圆球形,树脂碳为具有一定石墨化程度的网络结构;当碳颗粒呈聚集态或颗粒尺寸较大时,树脂碳的微观结构比较复杂。纳米碳对酚醛树脂碳微观结构的影响主要取决于纳米碳颗粒在酚醛树脂中的分布状态。为了提高纳米碳黑粒子与酚醛树脂间的相容性、浸润性、反应性和粘结性,廖庆玲^[15]采用酸化纳米碳黑粒子,使其表面含有有机官能团,并利用共混法对酚醛树脂进行改性处理。改性后酚醛树脂的热分解温度比普通酚醛树脂升高了约170℃,碳氧化温度升高了约178℃。以纳米碳黑改性酚醛树脂为结合剂的镁碳砖,强度显著提高,达到41.35MPa。

碳纳米管自1991年被发现以来已引起人们的广泛关注。碳纳米管是一种新型的一维纳米材料,为单层或多层石墨片卷曲而成的无缝纳米管状壳层结构,可分为单壁碳纳米

管和多壁碳纳米管。碳纳米管除具有普通纳米材料的特性外,还具有传统纤维无法比拟的优异特性^[16-18],如拉伸强度高(是钢材的100倍),耐强酸、强碱,在空气中当温度低于973K时基本不氧化,是制备先进复合材料的理想增强体。但碳纳米管具有很高的比表面积、比表面能和长径比,彼此容易团聚和缠绕,因此将碳纳米管加入到树脂中时必须对碳纳米管进行有效分散。安振河^[19]利用机械分散与化学分散相结合的方法将碳纳米管分散在酚醛树脂溶液中,随着分散时间的延长,分散效果趋于平稳,加入合适的表面活性剂可以降低分散体系的表面张力和粘度,提高分散效果。魏化震等^[20]研究了碳纳米管含量对碳纤维/酚醛树脂复合材料力学性能的影响。碳纳米管能显著提高复合材料的力学性能,当碳纳米管的含量为0.5%时,复合材料的弯曲强度达到最大值,为891.8MPa,比未加入碳纳米管时提高了168.4MPa,而弯曲弹性模量降低了9.5GPa;当碳纳米管的含量为1.5%时,复合材料的压缩强度、层间剪切强度、冲击强度均达到最大值,分别提高了10.4%、79.2%和71.9%。Lin Liu等^[21]研究了改性多壁碳纳米管对硼酚醛树脂固化行为和热稳定性的影响,利用1%多壁碳纳米管改性的硼酚醛树脂复合材料的热分解温度升高了36.7℃,残碳率提高了6.2%。

自从发现纳米碳管以后,由于其特殊的物理性能和力学性能引起了科学家的广泛兴趣,同时也促进了碳纤维在纳米尺度上即纳米碳纤维的研究。纳米碳纤维是化学气相生长碳纤维的一种形式,是通过裂解气相碳氢化合物制备的非连续石墨纤维。Patton R D等^[22]的研究表明,随着碳纤维含量的增加,酚醛树脂的力学性能和耐热性能增强。刘毅佳等^[23]测试了利用纳米碳纤维和碳纳米管改性的酚醛树脂的热分解性能。结果表明,纳米填料改性后,复合材料的力学性能、耐热性能均有所改善,其中纳米碳纤维改性后复合材料的常温层间剪切强度达到24.9MPa,氧乙炔线烧蚀率为22.75μm/s,质量烧蚀率为23.58mg/s。纳米碳纤维表面粗糙,与树脂基体的界面结合强度高,因此其改性后的力学性能和热性能优于碳纳米管。

3 蒙脱土改性酚醛树脂复合材料

蒙脱土是一种粘土,由纳米级厚度的硅酸盐片层所构成,其基本结构单元是由1片铝氧八面体夹在2片硅氧四面体之间并靠共用氧原子而形成的层状结构。根据纳米复合材料微观结构特征和酚醛树脂分子链与蒙脱土片层相互作用强弱的不同,蒙脱土/酚醛树脂纳米复合材料可分为插层型、插层絮凝型和剥离型3种,其结构如图1所示^[24,25]。但只有剥离型才能使粘土与酚醛树脂基体之间具有较大的表面接触和均一分散,并获得性能最佳的纳米复合材料。制备蒙脱土/酚醛树脂纳米复合材料时需要利用插层剂的离子交换原理对蒙脱土的片层进行表面处理,以扩大其片层间距和改善层间的微环境,使蒙脱土的内外表面由亲水性转化为疏水性,增强蒙脱土片层与树脂分子链之间的亲和性,降低蒙脱土的表面能,使树脂单体或分子链更容易插入到蒙脱土的片层之间形成纳米复合材料。因此,蒙脱土的表面处理是制

备蒙脱土/酚醛树脂纳米复合材料的关键。

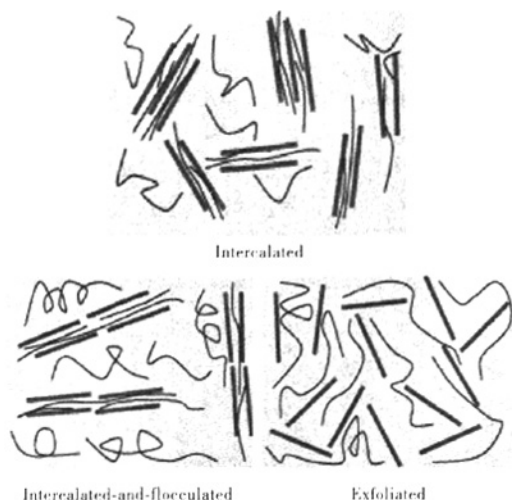


图1 不同蒙脱土/酚醛树脂纳米复合材料的类型示意图
Fig.1 Schematic representation of different nanocomposites from montmorillonite/phenolic resin

Jiang 等^[26]采用有机物改性蒙脱土和酚醛树脂制备了纳米复合材料,发现所制备的纳米复合材料的热性能均比纯酚醛树脂要高,例如,用含苄基和苯基的二甲基苄基苯基氯化铵改性的蒙脱土/酚醛树脂纳米复合材料的热分解温度 T_d 为 553℃,比纯酚醛树脂高得多。田建团等^[27,28]用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对蒙脱土进行了有机化处理,使蒙脱土由亲水性变成亲油性,并且层间距由原来的 1.48nm 扩大到 2.33nm。利用处理后的蒙脱土制备了蒙脱土/酚醛树脂纳米复合材料,酚醛树脂与有机蒙脱土的相容性好,层间剪切性能和耐热性能与纯酚醛树脂固化物相比有不同程度的改善和提高。徐卫兵等^[29]研究了蒙脱土/酚醛树脂纳米复合体系的固化反应动力学,并运用 Kissinger、Flynn-Wall-Ozawa、Crane 方法求出了活化能和反应级数。加入蒙脱土可以使固化反应活化能下降,反应级数减小,从而有利于实现固化工艺,便于纳米复合材料的应用。陈林^[30]以蒙脱土/酚醛树脂纳米复合材料为结合剂制备了耐火砖,测量结果表明,耐火砖的常温耐压强度以及中温耐压强度均有较大提高,如以热固性蒙脱土/酚醛树脂结合的制品在常温、500℃ 以及 600℃ 处理后其耐压强度分别比普通酚醛树脂提高约 11.66%、41.69% 和 42.30%。

4 其它纳米材料改性的酚醛树脂复合材料

刘晓洪等^[31]采用原位聚合法,利用表面处理后的纳米 TiO_2 对铝酚醛树脂进行填充改性,改性后的铝酚醛树脂可显著提高纳米复合材料的耐热性能、抗冲击性能以及拉伸性能。当纳米 TiO_2 加入量为 1% 时,纳米复合材料的玻璃化温度和冲击强度达到最大值;当纳米 TiO_2 加入量为 3% 时,纳米复合材料的拉伸弹性模量与拉伸强度达到最大值。钱春香等^[32]将纳米 TiO_2 粒子加入到硼酚醛树脂中,大幅度提

高了树脂在 450~700℃ 时的残碳率。林荣会等^[33]采用新发明的原位生成法成功地制备了纳米铜改性酚醛树脂,与纯酚醛树脂相比,纳米铜改性酚醛树脂的耐热性能有较大提高,其初始分解温度和半分解温度可分别升高 31℃ 和 46℃。

累托石属于另一种层状硅酸盐,其结构和特性类似于蒙脱土。晶体结构由类云母单元层和类蒙脱石单元层按 1:1 的比例有规则地交替堆垛而成,是为数不多的易分离成纳米级微片的天然矿物材料。累托石的上述特性对形成插层或易剥离结构有很好的促进作用,有助于改善纳米插层效率和复合材料性质。张保国等^[34]借鉴原位插层聚合制备层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料的方法,将有机累托石引入苯酚与甲醛的缩聚反应,合成了有机累托石改性酚醛树脂。有机累托石的片层在聚合过程中由于层间距的显著增大和剥离而破坏,并分散在酚醛树脂基体中,形成了剥离型纳米复合结构。有机累托石改性酚醛树脂较纯酚醛树脂有更高的残碳率。

插层复合的层状硅酸盐中最常用的是蒙脱土,然而,与蒙脱土相比,蛭石具有较强的净负电荷,生片蛭石层间可吸附一定量的水分子,在 850℃ 左右结构水脱失造成体积膨胀,更容易制得插层复合材料。余剑英等^[35]采用熔融法制备了有机蛭石/酚醛树脂纳米复合材料,并用十六烷基三甲基溴化铵对膨胀蛭石进行有机化处理。实验表明,蛭石使纳米插层复合材料的耐热性能有了很大的提高,初始热分解温度达到 506℃,失重 50% 时的温度为 612.9℃。经蛭石插层改性的酚醛树脂可望在耐高温领域中得到更好的推广应用。

5 结语

酚醛树脂作为耐火材料结合剂具有良好的胶黏性,且碳化率高,在耐火材料领域中的应用越来越广泛。随着冶炼技术的不断发展,对耐火材料性能的要求越来越高。采用纳米方法对现有酚醛树脂结合剂进行改性,可以有效提高酚醛树脂的热分解温度、抗氧化能力及残碳率等,是提高含碳耐火材料性能的有效方法之一,具有广阔的应用前景。

参考文献

- 1 Reghunadhan Nair C P. Advances in addition-cure phenolic resins[J]. Prog Polym Sci, 2004, 29: 401
- 2 卢一国,译. 耐火材料用酚醛树脂的技术动向[J]. 国外耐火材料, 1994(7): 53
- 3 秦福平,译. 耐火材料用酚醛树脂的最新发展趋势[J]. 国外耐火材料, 1994(3): 46
- 4 Halperin W P. Quantum size effects in metal particles[J]. Rev Modern Phys, 1986, 58: 532
- 5 王永康,王立. 纳米材料科学与技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2002: 126
- 6 伊阳,陶鑫. 聚合物/纳米 SiO_2 复合材料的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(6): 71
- 7 Hernández-Padrón G, Lima R M, Nava R, et al. Preparation and characterization of SiO_2 -functionalized phenolic resin hy-

- brid materials[J]. *Adv Polym Techn*, 2002, 21(2): 116
- 8 Hernández-Padrón G, Rojas F, Castaño V. Development and testing of anticorrosive SiO_2 /phenolic-formaldehydic resin coatings[J]. *Surf Coat Techn*, 2006, 201(324): 1207
- 9 Chiang Chin-Lung, Chen-Chi Ma. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardance of novel phenolic resin/silica nanocomposites[J]. *Polym Degrad Stabil*, 2004, 82(2): 207
- 10 Chiang Chin-Lung, Ma Chen-Chi M, Wu Dailin, et al. Preparation, characterization, and properties of novolac-type phenolic/ SiO_2 hybrid organic-inorganic nanocomposite materials by sol-gel method[J]. *Polym Sci Ser A*, 2003, 41: 905
- 11 廖庆玲, 李轩科, 雷中兴, 等. 镁碳砖用纳米 SiO_2 改性酚醛树脂的研究[J]. *化工技术与开发*, 2009, 38(9): 15
- 12 罗永康, 彭维舟, 王为民. 烧蚀复合材料用酚醛树脂研究[J]. *宇航材料工艺*, 1988(5): 36
- 13 杨学军, 丘哲明, 胡良全. 纳米碳黑对酚醛树脂力学性能的影响[J]. *宇航材料工艺*, 2003(4): 34
- 14 蒲天游. 纳米碳对酚醛树脂碳微结构的影响[J]. *现代科学仪器*, 2003, 3: 26
- 15 廖庆玲. 纳米颗粒改性酚醛树脂的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2005
- 16 Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(26): 3842
- 17 Sinnott S B, Shenderous O A, White C T, et al. Mechanical properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations[J]. *Carbon*, 1998, 36(1-2): 1
- 18 Lu J P. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes[J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 79(7): 1297
- 19 安振河, 魏化震, 李莹. 碳纳米管的分散及其对酚醛树脂热性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(1): 19
- 20 魏化震, 李莹, 高传民. 碳纳米管对酚醛树脂/碳纤维复合材料力学性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(6): 13
- 21 Liu Lin, Ye Ziping. Effects of modified multi-walled carbon nanotubes on the curing behavior and thermal stability of boron phenolic resin[J]. *Polym Degrad Stabil*, 2009, 94: 1972
- 22 Patton R D, Pittman C U, Wang J L, et al. Ablation, mechanical and thermal conductivity properties of vapor grown carbon fiber/phenolic matrix composites[J]. *Compos Part A-Appl Sci Manuf*, 2002, 33(2): 243
- 23 刘毅佳, 滕会平, 郭亚林. 纳米改性碳/酚醛树脂基复合材料性能研究[J]. *热固性树脂*, 2008, 23(6): 5
- 24 Ray S S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing[J]. *Prog Polym Sci*, 2003, 28(11): 1539
- 25 Ray S S, Okamoto K, Okamoto M. Structure-property relationship in biodegradable poly (butylene succinate)/layered silicate nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 2355
- 26 Jiang W, Chen S, Chen Y. Nanocomposites from phenolic resin and various organo-modified montmorillonites; Preparation and thermal stability[J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102(6): 5336
- 27 田建团, 张炜, 郭亚林, 等. 酚醛树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备及性能[J]. *塑料工业*, 2007, 35: 307
- 28 田建团, 郭亚林, 王斌, 等. 蒙脱土改性炭布/酚醛树脂纳米复合材料研究[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2009(2): 42
- 29 徐卫兵, 鲍素萍, 等. 酚醛树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备及固化反应动力学研究[J]. *高分子学报*, 2002(4): 457
- 30 陈林. 有机蒙脱土改性酚醛树脂应用于含碳耐火材料的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2005
- 31 刘晓洪, 王玲, 胡银霞. 铜酚醛树脂/ TiO_2 纳米复合材料的研究[J]. *工程塑料应用*, 2003, 31(2): 5
- 32 钱春香, 赵洪凯, 熊佑明. 纳米 TiO_2 粒子改性硼酚醛树脂的热性能分析[J]. *功能材料*, 2006, 37(7): 1114
- 33 林荣会, 郝英欣, 邵艳霞, 等. 纳米铜改性酚醛树脂及其应用性能[J]. *复合材料学报*, 2004, 21(6): 114
- 34 张保国, 王玺堂, 王周福, 等. 原位插层聚合制备累托石改性酚醛树脂的研究[J]. *武汉科技大学学报*, 2008, 31(3): 280
- 35 余剑英, 魏连启, 曹献坤, 等. 有机蛭石/酚醛树脂熔融插层纳米复合材料的研究[J]. *材料工程*, 2004(4): 20

作者: [刘洋](#), [于景坤](#), [LIU Yang](#), [YU Jingkun](#)
作者单位: [东北大学材料与冶金学院, 沈阳, 110004](#)
刊名: [材料导报](#) **ISTIC** **PKU**
英文刊名: [MATERIALS REVIEW](#)
年, 卷(期): 2010, 24(z2)

参考文献(35条)

1. 余剑英;魏连启;曹献坤 [有机蛭石/酚醛树脂熔插层纳米复合材料的研究](#)[期刊论文]-[材料工程](#) 2004(04)
2. 张保国;王玺堂;王周福 [原位插层聚合制备累托石改性酚醛树脂的研究](#)[期刊论文]-[武汉科技大学学报](#) 2008(03)
3. Chiang Chin-Lung;Chen-Chi Ma [Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardance of novel phenolic resin/silica nanocomposites](#)[外文期刊] 2004(02)
4. Hernández-Padrón G;Rojas F;Castano V [Development and testing of anticorrosive SiO₂/phenolic-formaldehydic resin coatings](#) 2006(324)
5. Hernández-Padrón G;Lima R M;Nava R [Preparation and characterization of SiO₂-functionalized phenolic resin hybrid materials](#)[外文期刊] 2002(02)
6. 伊阳;陶鑫 [聚合物/纳米SiO₂复合材料的研究进展](#)[期刊论文]-[工程塑料应用](#) 2006(06)
7. 王永康;王立 [纳米材料科学与技术](#) 2002
8. Halperin W P [Quantum size effects in metal particles](#) 1986
9. 秦福平 [耐火材料用酚醛树脂的最新发展趋势](#) 1994(03)
10. 卢一国 [耐火材料用酚醛树脂的技术动向](#) 1994(07)
11. 林荣会;郝英欣;邵艳霞 [纳米铜改性酚醛树脂及其应用性能](#)[期刊论文]-[复合材料学报](#) 2004(06)
12. 钱春香;赵洪凯;熊佑明 [纳米TiO₂粒子改性硼酚醛树脂的热性能分析](#)[期刊论文]-[功能材料](#) 2006(07)
13. 刘晓洪;王玲;胡银霞 [铜酚醛树/TiO₂纳米复合材料的研究](#) 2003(02)
14. 陈林 [有机蒙脱土改性酚醛树脂应用于含碳耐火材料的研究](#) 2005
15. 徐卫兵;鲍素萍 [酚醛树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备及固化反应动力学研究](#)[期刊论文]-[高分子学报](#) 2002(04)
16. 田建刚;郭亚林;王斌 [蒙脱土改性炭布/酚醛树脂纳米复合材料研究](#)[期刊论文]-[玻璃钢/复合材料](#) 2009(02)
17. 田建刚;张炜;郭亚林 [酚醛树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备及性能](#)[期刊论文]-[塑料工业](#) 2007(z1)
18. Jiang W;Chen S;Chen Y [Nanocomposites from phenolic resin and various organo-modified montmorillonites:Preparation and thermal stability](#)[外文期刊] 2006(06)
19. Ray S S;Okamoto K;Okamoto M [Structure-property relationship in biodegradable poly\(butylene succinate\)/layered silicate nanocomposites](#)[外文期刊] 2003(7)
20. Ray S S;Okamoto M [Polymer/layered silicate nanocomposites:A review from preparation to processing](#)[外文期刊] 2003(11)
21. 刘毅佳;滕会平;郭亚林 [纳米改性碳/酚醛树脂基复合材料性能研究](#)[期刊论文]-[热固性树脂](#) 2008(06)
22. Patton R D;Pittman C U;Wang J L [Ablation, mechanical and thermal conductivity properties of vapor grown carbon fiber/phenolic matrix composites](#) 2002(02)
23. Liu Lin;Ye Ziping [Effects of modified multi-walled carbon nanotubes on the curing behavior and thermal stability of boron phenolic resin](#) 2009
24. 魏化震;李莹;高传民 [碳纳米管对酚醛树脂/碳纤维复合材料力学性能的影响](#)[期刊论文]-[工程塑料应用](#)

2006(06)

25. [安振河;魏化震;李莹 碳纳米管的分散及其对酚醛树脂热性能的影响](#)[期刊论文]-[工程塑料应用](#) 2006(01)
26. [Lu J P Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes](#) 1997(07)
27. [Sinnott S B;Shenderous O A;White C T Mechanical properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations](#) 1998(1-2)
28. [Schadler L S;Giannaris S C;Ajayan P M Load tranfer in carbon nanotube eoxy composites](#) 1998(26)
29. [廖庆玲 纳米颗粒改性酚醛树脂的研究](#) 2005
30. [蒲天游 纳米碳对酚醛树脂碳微结构的影响](#)[期刊论文]-[现代科学仪器](#) 2003(3)
31. [杨学军;丘哲明;胡良全 纳米碳黑对酚醛树脂力学性能的影响](#)[期刊论文]-[宇航材料工艺](#) 2003(04)
32. [罗水康;彭维舟;王为民 烧蚀复合材料用酚醛树脂研究](#) 1988(05)
33. [廖庆玲;李轩科;雷中兴 镁碳砖用纳米SiO₂改性酚醛树脂的研究](#)[期刊论文]-[化工技术与开发](#) 2009(09)
34. [Chiang Chin-Lung;Ma Chen-Chi M;Wu Dailin Preparation, characterization, and properties of novolac-type phenolic/SiO₂ hybrid organic-inorganic nanocomposite materials by sol-gel method](#)[外文期刊] 2003
35. [Reghunadhan Nair C P Advances in addition-cure phenolic resins](#) 2004

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_cldb2010z2009.aspx