

http://pmse.scu.edu.cn

可陶瓷化酚醛树脂及其复合材料研究进展

张健¹, 行小龙^{1,2,3}, 刘祎¹, 张承双^{1,2,3}

(1. 西安航天复合材料研究所, 陕西 西安 710025; 2. 陕西省航天复合材料重点实验室, 陕西 西安 710025;
3. 西安市先进聚合物基复合材料重点实验室, 陕西 西安 710025)

摘要:酚醛树脂因具有烧蚀性能优异、成本低廉、工艺简单、力学性能及尺寸稳定性良好等特点,在航空航天领域被广泛使用。作为一种新兴的改性酚醛,可陶瓷化酚醛树脂在烧蚀过程中可形成碳/陶瓷耦合层,能进一步提高酚醛树脂基复合材料的耐烧蚀性能和抗氧化性能,是新一代高性能防隔热系统的优选材料。文中聚焦于硅、硼元素改性的可陶瓷化酚醛树脂及其复合材料,从填料改性和化学改性两方面介绍了当前可陶瓷化酚醛树脂及其复合材料的研究进展,并总结了这些改性手段的优势与难点。最后对可陶瓷化酚醛树脂基复合材料的研究前景做出了展望。

关键词:酚醛树脂;可陶瓷化;硼硅改性;复合材料

中图分类号:TQ323.1 文献标识码:A 文章编号:1000-7555(2025)01-0172-11

1 前言

航天器在穿越大气层时受气动加热的影响,表面温度可达上千度,为保护航天器结构及内部设备,热防护系统的设计至关重要^[1]。用于热防护系统的材料通常可分为烧蚀型和非烧蚀型,其中,烧蚀防热材料在高温时一方面通过熔融、升华、分解等物理化学变化来散热,另一方面,烧蚀产生的热解层可以进一步阻止热量传递到材料内部,是一种高效、经济且安全的热防护材料,可适用于更极端的高温环境。

随着高速飞行器的不断发展,超高速飞行及各种新型高能推进剂对烧蚀防热材料提出了更高的要求^[2]。

酚醛树脂(PR)基复合材料作为一种典型的烧蚀防热材料,具有高耐热震性、高韧性、高比强度及隔热性能好等优势^[3]。其烧蚀原理如图1所示,受气动加热作用,当材料表面达到酚醛树脂基体分解温度后,表层树脂开始氧化分解,生成气态小分子物质逸出。随着温度的不断升高,材料内部伴随热解气体的产生形成大量裂纹与孔隙。尽管材料表面生成

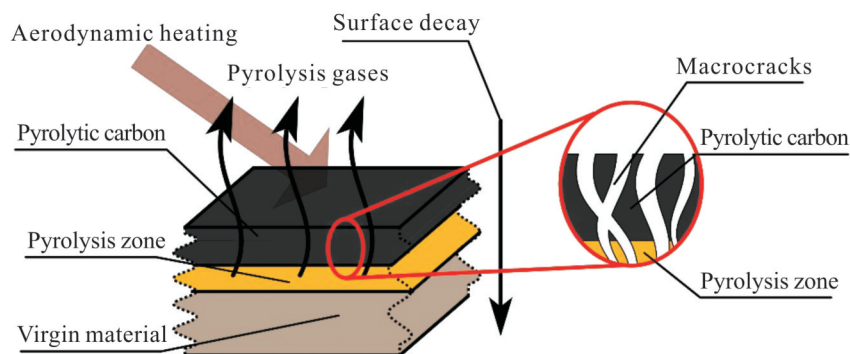


Fig. 1 Ablative mechanism of phenolic resin matrix composites

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0003

收稿日期:2024-07-21

基金项目:国家重点研发计划(2022YFB3403500)

通讯联系人:行小龙,主要从事树脂基功能材料研究,E-mail: 18629251140@163.com

的热解碳具备一定程度的抗氧化性,但由于其无定形结构以及内部存在的大量孔隙,该炭层强度较差,极易被剥蚀,导致材料在“新表面不断暴露”与“材料进一步氧化”之间形成了恶性循环。

陶瓷基复合材料因其超高的强度、极低的烧蚀率、低的热膨胀系数及抗腐蚀抗剥蚀等特性在航空航天、军事等领域得到了广泛应用。然而脆性较大一直是陶瓷基复合材料的弊端,虽然可利用填料颗粒或连续纤维来进行改善,但效果依旧有限^[4];从制作工艺上来看,陶瓷基复合材料需要经过连续数十次化学气相沉积或渗透以达到致密,生产流程长,工艺复杂,成本高昂。

作为一类新型的耐热材料,可陶瓷化树脂基复合材料兼顾树脂基复合材料及陶瓷基复合材料的优点^[5]。在使用性能方面,由于陶瓷相的引入,树脂基复合材料高温易被氧化的弊端可以得到大幅改善,从而进一步提升耐烧蚀性能;在工艺性能方面,可陶瓷化树脂基复合材料可以沿用包括模压、布带缠绕、树脂传递模塑等的一系列成型方法,对比陶瓷基复合材料能大幅简化工艺、降低成本。

硼和硅是改性酚醛中使用最为广泛的元素,其氧化物熔点相对较低,且可在较低的温度产生低共晶反应^[6],所得的低黏度低熔点硼硅酸盐在毛细管力和蒸汽压的作用下可以在树脂的裂纹和表面富集^[7],快速形成薄层陶瓷以提高树脂的耐烧蚀性能。本文主要聚焦于硅、硼元素改性可陶瓷化酚醛树脂及其复合材料,介绍了目前常用的酚醛树脂陶瓷化改性的方法和手段,并对可陶瓷化酚醛树脂的研究前景做出了展望。

2 填料改性——直接引入陶瓷组分

高温时传统酚醛树脂中的酚羟基和亚甲基容易氧化裂解,烧蚀后表面形成的疏松多孔炭层将进一步加快材料内部的氧化裂解^[8]。宏观层面上,通过引入 B_2O_3 , B_4C , SiO_2 等无机填料作为陶瓷组分^[9, 10],可在高温时熔融渗入疏松多孔的炭层和基体层的裂纹中,起到粘接固定的作用,以阻止或延缓热流进入树脂内部,降低无定形碳受到的剥蚀。

2.1 含硼填料改性

常见的含硼陶瓷填料包括 B_4C , BN 和 B_2O_3 ,烧蚀

过程中,硼元素在高温下氧化生成的 B_2O_3 能够以液态形式在材料表面形成致密的陶瓷薄膜,并渗入无定形炭层的孔隙中,起到填补和粘接的作用。研究发现, B_2O_3 的生成和扩散也与酚醛树脂的分解相关, B_4C 可与酚醛热解产生的 CO , H_2O 反应生成 B_2O_3 和 HBO_2 , $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时 B_2O_3 熔融并形成硼氧三角体(BO_3)结构的玻璃相。但由于物理性质的差异,常温时 B_4C 与酚醛的混合并不均匀,填料富集区内部的 B_4C 粒子难以与酚醛树脂形成良好的界面结合,无法充分发挥陶瓷改性填料的增强作用^[11]。Daniel等^[12]发现 BN 的高热稳定性和在高温发生相变的能力是提升改性树脂耐烧蚀性能的关键,当 BN 质量分数为3%时复合材料的耐烧蚀性能最佳,但超过3%后,再添加 BN 并不能进一步提高材料的耐烧蚀性能。Lu等^[13]向硼酚醛中加入 B_2O_3 后发现, $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时 B_2O_3 在树脂基体中富集,可以修复基体中的微裂纹。 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 后,由于表面张力,大量熔融的 B_2O_3 在表面扩散成膜(Fig.2),阻止了氧气扩散进入树脂内部,提高了高温时样品结构和性能的稳定性的。

由于熔点较低, B_2O_3 可作为其他陶瓷组分的助熔剂以更好的包覆树脂基体。在酚醛树脂陶瓷化改性时可以直接加入少量 B_2O_3 粉末以引入硼元素,或是直接使用硼酚醛作为改性基体。

2.2 含硅填料改性

常见的含硅无机填料包括 SiC , SiO_2 , Si_3N_4 等, SiO_2 和硅酸盐是其烧蚀后的主要陶瓷相成分。Badhe等^[14]通过向酚醛树脂中引入 SiC ,在树脂热氧化过程中形成了熔融 SiO_2 覆盖在材料表面,有效阻止了氧气对树脂基体的侵蚀,热解过程中形成的涡流层状碳及 SiO_2 极大限度提高了材料的耐烧蚀性能。

填料的形态对改性后复合材料的力学性能也有影响。以 $\beta-Si_3N_4$ 作为陶瓷化组分并加入低熔点玻璃填料作助熔剂改性酚醛($GF-Si_3N_4/BPR$)时,短柱状结构 $\beta-Si_3N_4$ 在纤维与树脂界面处的富集有效提升了材料的弯曲强度(Fig.3)。玻璃填料不仅促进了 Si_3N_4 氧化生成 SiO_2 和 $Na_2Si_2O_5$,还可以在高温熔融,有效填充基体裂纹并修补炭层中的裂纹与孔隙,提高了材料的致密程度,促进了陶瓷化过程^[15]。

与含硼填料改性相同,低填料添加量下,树脂基

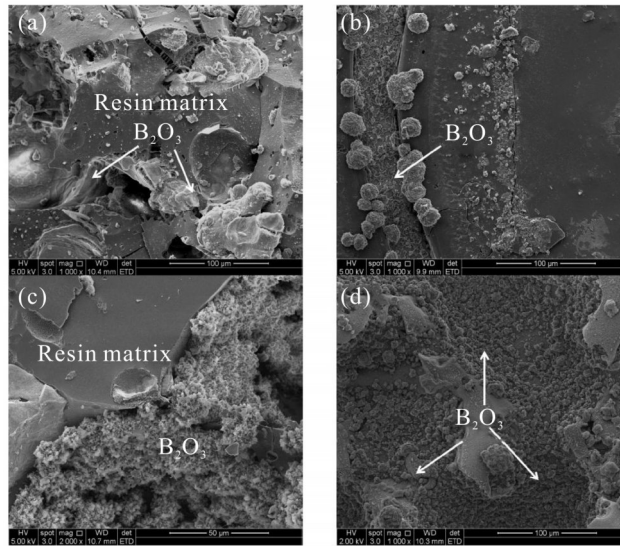


Fig. 2 FE-SEM photographs of pyrolyzed samples: (a) the fracture surface of sample pyrolyzed at 600 °C; (b) the surface of sample pyrolyzed at 600 °C; (c) the fracture surface of sample pyrolyzed at 1000 °C; (d) the surface of sample pyrolyzed at 1000 °C^[13]

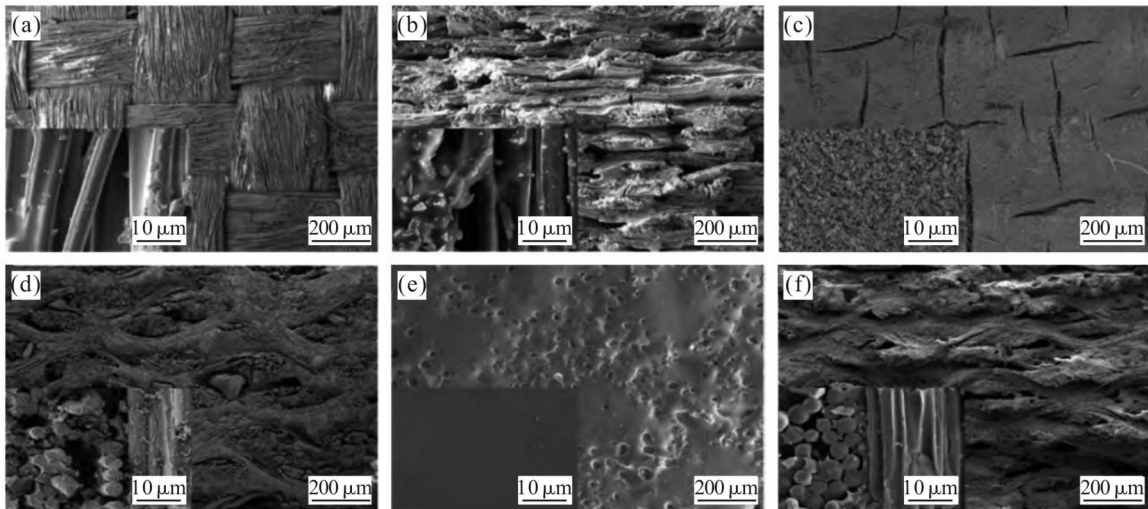


Fig. 3 Surface and cross-section micro-morphologies of GF-Si₃N₄/BPR composites treated at 1200 °C: (a, c, e) surfaces of BPR, Si₃N₄/BPR and 10GF-Si₃N₄/BPR; (b, d, f) cross-sections of BPR, Si₃N₄/BPR and 10GF-Si₃N₄/BPR^[15]

体与二氧化硅等无机材料共混组成的改性材料通常都会表现出不错的性能,但当添加量超过某一临界值时力学性能会有不同程度的下降,并且这种现象在基体树脂具有较高的玻璃化转变温度时会更加明显^[16]。

2.3 多种无机填料协同改性

陶瓷基复合材料的发展也为可陶瓷化树脂基复合材料的研究提供了思路,近些年使用包含锆、钛等元素的陶瓷粉末对酚醛树脂进行可陶瓷化改性的研究也越来越多。

由于B₂O₃和SiO₂之间发生的低共晶反应可降低陶瓷产物的熔点,在对酚醛进行陶瓷化改性时,人们常常使用同时包含硼和硅2种元素的填料。Li等^[6]在使用ZrSi₂的基础上加入了空心玻璃微珠、硼酸、B₂O₃、SiO₂和云母粉对硼酚醛进行了改性。发现硼酸在305 °C时先转化为H₂B₄O₇,随着温度的提高再吸热转化为B₂O₃。随着空心玻璃微珠含量的增加,B₂O₃-SiO₂共熔体含量增加,能更好地包覆材料表面的无定形碳,提高材料的耐烧蚀性能,但当体积分数超过20%时,力学性能开始下降。上述研究虽然在

最终效果上提高了酚醛树脂基复合材料的耐烧蚀性能,但由于未与酚醛发生反应,无机填料的添加并不能直接提高酚醛本身的热稳定性。

2.4 小结

填料改性通过向酚醛中直接引入陶瓷填料,有效提高了树脂及其复合材料的耐烧蚀性能和抗氧化性能,是一种工艺简单且成本较低的改性手段。含硼含硅无机填料可在较低的温度生成对应的氧化物,并以熔融的形式渗入炭层和基体层的裂纹中起到粘接固定的作用,阻止或延缓热流进入树脂内部,降低了无定形碳受到剥蚀的同时也提升了材料的力学性能。但由于没有化学键的参与,无机陶瓷填料的加入并不能直接提高酚醛本身的热稳定性,且无机填料与酚醛树脂的相容性较差,共混时不易分散均匀,在高添加量下改性酚醛树脂的力学性能会有所降低。

3 化学改性——引入可陶瓷化组分

微观层面上,通过化学键的方式在酚醛主链上引入硼、硅等无机元素取代部分低键能的C—C键可以实现热稳定性的提升^[17],同时这些新化学键可在酚醛树脂热解时与热解产生的小分子反应生成对应的陶瓷结构,起到和填料改性相同的效果。借助一些合成手段,部分可陶瓷化组分可以通过改变交联体系与树脂达到近乎分子层面的混合,一定程度上规避了填料改性中因分散不均匀而降低复合材料性

能的弊端。

3.1 硼酸及其衍生物改性

硼改性酚醛树脂是目前最成功且应用最广泛的改性酚醛树脂之一,常用的改性剂有硼酸^[18, 19]、苯基硼酸^[20, 21]等。通常认为B—O键的引入可以抑制酚羟基自聚为醚键并促进酚醛树脂的炭化,且B—O键能高于C—C键和C—O—C键,能较大程度的提高酚醛树脂的热稳定性。因此硼酚醛的耐烧蚀性能远超普通酚醛树脂。

Gao等^[18]以苯酚、甲醛和硼酸为原料合成了硼酚醛,并详细研究了改性后酚醛的化学结构、固化机理及热稳定性。硼酚醛树脂中的硼元素既可在高温下与氮反应生成氮化硼陶瓷,也可在树脂热解时反应生成氧化硼。Wang等^[19]利用水杨醇法,通过引入硼酸制备了硼改性酚醛树脂,在硼质量分数仅为1.27%的情况下将成碳率提高到了68.6%,但当硼酸与酚醛摩尔比超过0.3后成碳率开始下降。

Wang等^[21]以苯酚、甲醛和苯基硼酸为原料,设计合成了可用于RTM工艺的硼酚醛,当苯基硼酸含量为10 phr时,树脂在800 °C氮气气氛中的成碳率达到了70.4%,但当苯基硼酸含量过高时,树脂的成碳率开始下降,这与B—C的断裂和B—O—B的生成有关。

3.2 小分子有机硅改性

有机硅经过一系列的热解氧化反应后可以生成极为分散的SiO₂或硅酸盐陶瓷产物,其附着在材料

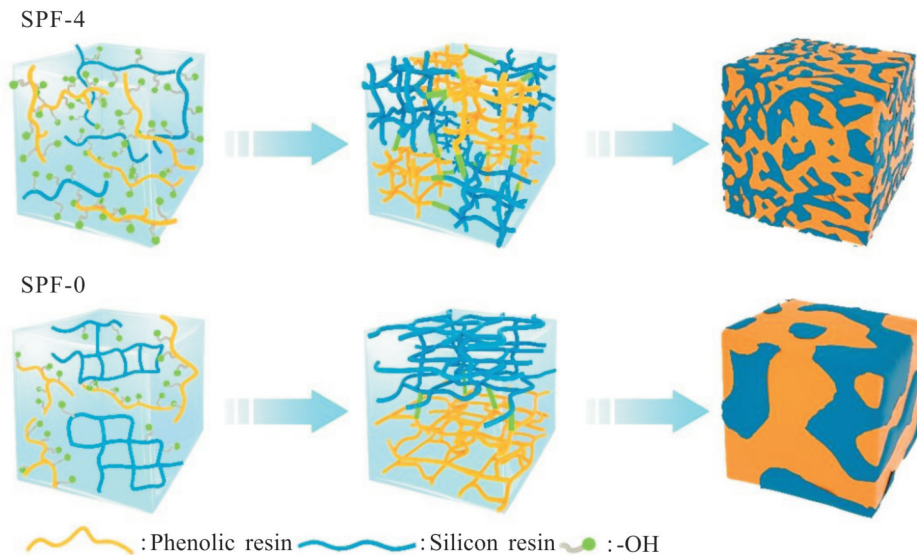


Fig. 4 Schematic of the phase separation mechanism of SPF resins during curing^[23]

表面能起到阻燃及抗氧化的作用,故而借助有机硅来提升酚醛树脂的耐烧蚀性能成为了一种可靠的方法^[22]。Yuan等^[23]通过将有机硅树脂和酚醛树脂共混制备了硅改性酚醛树脂(SPF),并通过乙醇来调控有机硅树脂的缩合度和硅羟基含量,实现了对Si—O—Ph含量的调控,增强了界面相互作用,得到了具有纳米级相分离的硅改性酚醛树脂(Fig.4)。

对有机-无机杂化材料而言,相间相互作用、相结构及聚合反应机理与材料的热性能和力学性能紧密关联,但一系列的研究都发现有有机硅和酚醛树脂几乎是不相容的。故许多学者开始通过原位聚合、引入偶联剂、化学接枝或共聚等多种方式来改善树脂与有机硅之间的相容性。

3.2.1 原位聚合: 在原位聚合中,反应后原位生成的纳米粒子可与有机树脂保持在同一体系中,增强界面相互作用,进而增强组分间的相容性,抑制纳米粒子的团聚。作为原位聚合的一种工艺,溶胶-凝胶法在制备有机-无机杂化材料方面已经得到了广泛的应用,该方法在聚合物基质中形成的溶胶-凝胶衍生

相既可以增强力学性能,又可以提高热稳定性^[24]。

Pithakratanayothin等^[25]借助溶胶-凝胶法,使用硼烷和硅烷为纳米粒子前驱体对酚醛树脂进行了改性,表征后发现硼和硅元素形成 BO_4 (硼酸盐)和 SiO_4 (硅酸盐)结构可有效地引入到酚醛树脂中,减少了酚羟基的含量,从而减少了炭化过程中的失重。此外,硼和硅向碳结构的迁移还可促进 B_4C 和 B_8C 晶体结构的形成,使得树脂在热解炭化时形成石墨烯结构,在提高成碳率的同时还赋予了材料吸附等方面的特性。

潘栩等^[26]以正硅酸乙酯为硅源,构建了 SiO_2 /酚醛树脂的凝胶互穿网络结构,有效改善了纳米 SiO_2 与酚醛的相容性。在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 静态氧化实验和烧蚀实验中,改性材料成碳率由原先的 17.51% 提高至 26.80% ,材料抗氧化性明显升高。其最终氧化形成的非晶 SiO_2 陶瓷因互穿网络杂化结构,使得改性酚醛在受热分解后材料并未坍塌成粉末,保持了材料的整体结构。

3.2.2 偶联剂: 另一种广泛应用于改善界面相互作

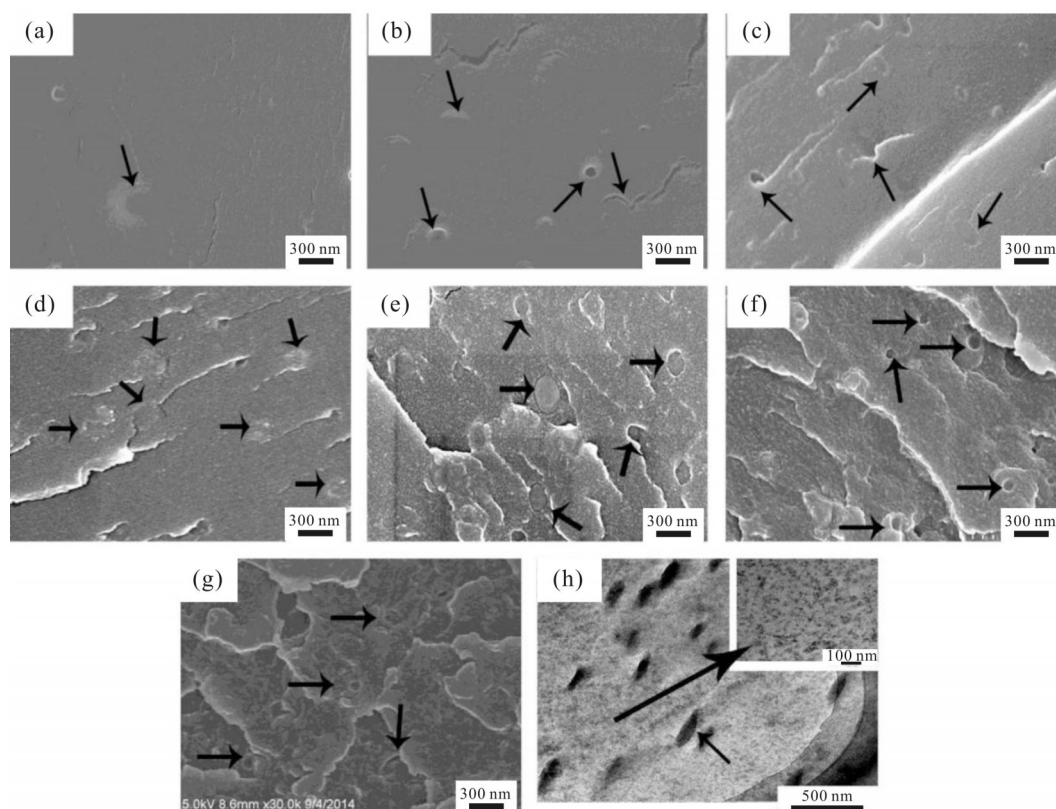


Fig. 5 SEM images of 75-25 m-NR/SI after different curing time at $110\text{ }^\circ\text{C}$: (a) 5 min; (b) 10 min; (c) 30 min; (d) 120 min; (e) 180 min; (f) 220 min; (g) 600 min. (h) TEM image at 180 min^[27]

用的方法是引入偶联剂。通常偶联剂分子链的两端会带有特定基团,在界面处富集后,偶联剂可作为“缓冲区”以改善两相间的相容性。

Li等^[27]以苯基三甲氧基硅烷和二甲基二甲氧基硅烷为单体,通过预水解-缩合反应合成了有机硅中间体,并与经 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷作为偶联剂改性的酚醛进行了共混。得益于改性树脂固化过程中独特的颗粒-空穴结构,纳米级和微米级的富硅纳米颗粒随改性树脂的交联,均匀分散于形成的交联网络中(Fig.5)。随着有机硅中间体负载的增加,树脂的热分解温度及成碳率均有所提高。

Yun等^[28]借鉴了硼酚醛的合成思路,以硼酸为偶联剂,以甲基三乙氧基硅烷为硅源,在不使用溶剂的情况下对酚醛树脂进行了改性。B—O—C, B—O—B, B—O—Si和Si—O结构的高键能提高了酚醛树脂的热稳定性,热解氧化中生成的 B_2O_3 和 SiO_2 也让复合材料具有了更高的耐烧蚀性能。该方法规避了常规有机硅偶联剂中长链烷烃链结构可能对酚醛树脂在热稳定性上产生的影响,大幅简化了制备工艺。

3.2.3 接枝或共聚:通过接枝或者共聚的方式将陶瓷化组分引入酚醛树脂中也是提高改性剂与酚醛树脂相容性的一种常见手段,且反应过程中消耗酚羟基可以进一步提高酚醛树脂的热稳定性。

控制有机硅在体系中的水解过程,不仅可以控制纳米 SiO_2 在树脂中的分散,还可以进一步控制杂化结构和形态的变化。Li等^[29]通过酯化反应将甲基三甲氧基硅烷以接枝的方式并入酚醛树脂主链上,以硼酸为固化剂,使体系形成了均匀的海岛形态。氧化过程中生成的微米级陶瓷结构因Si—O—Ph的存在得以更好地保留,并充当保护层阻止热和氧的传递,同时B—O和Si—O的高键能也使得材料拥有了更高的热稳定性,改性后酚醛树脂的初始分解温度和成碳率均得到了提高。

在酚醛、硼酸和硅酸乙酯三者反应的体系中,生成的硼酚醛与未反应的硼酸和硅烷可以互相反应^[30],硼元素与硅元素可以B—O和Si—O的形式接枝于酚醛主链中并在长时间内保持稳定。固化后的树脂由于碳晶格中硼元素和硅元素的引入促进了酚醛的石墨化。同时,改性酚醛中生成的硼酸盐和硅酸盐消耗了部分酚羟基,对比普通酚醛树脂,其硼原

子和硅原子与各自相连的苯环间距更短,有利于热解碳的形成^[31]。

3.3 陶瓷前驱体改性

陶瓷前驱体在较低温度时可转化为交联聚合物,高温时又可转化为聚合物衍生陶瓷。目前常见的陶瓷前驱体有二元体系(Si_3N_4 , SiC, BN, AlN)、三元体系(SiCN, SiCO, BCN)、四元体系(SiCNO, SiBCN, SiBCO, SiAlCN, SiAlCO)。由于其的高化学稳定性、热稳定性和抗氧化性,陶瓷前驱体成为改性酚醛树脂的优秀材料。

3.3.1 聚硅氧烷:受有机硅改性的影响,当前已有大量的关于聚硅氧烷改性酚醛树脂的研究。本质上,聚硅氧烷即为小分子有机硅的聚合物,而这也意味着改性时仍然需要对聚硅氧烷和酚醛树脂间的相结构进行调控^[32]。采用短链聚硅氧烷可以一定程度的改善相容性问题,但聚硅氧烷自身的环化又会降低酚醛的热稳定性。研究表明,当主链上带有酰胺基和苯基等基团时可以降低聚硅氧烷的成环反应,有效提高聚硅氧烷的陶瓷产量,烧蚀过程中材料表面积累的致密连续富硅杂化炭层,抑制了树脂的进一步分解^[33,34]。

多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)作为一种新兴的聚硅氧烷,在有机-无机纳米杂化材料中备受关注。Xin等^[35]设计了一种锆杂化POSS(Zr-POSS),并与硼酸和水杨醇形成的预聚体缩合制备了B-Si-Zr杂化酚醛树脂(BSZ-PR)。在热解过程中BSZ-PR会形成含有 SiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 的多相陶瓷,并可在更高的温度($>1400\text{ }^\circ\text{C}$)转化为包含 ZrB_2 , SiC的高质量陶瓷。由于高键能的Zr—O和Si—O发生交联反应,Zr-POSS的引入抑制了树脂的热解和氧化,提高了树脂的最高分解温度。但随着Zr-POSS添加量的增大,酚醛树脂的交联网络被破坏,热稳定性降低。

Lei等^[36]发现POSS的自聚伴随其与酚醛的共聚持续进行,如Fig.6所示,当POSS取代度较低时,其与酚醛之间的链结构和交联结构起主导作用,可在不破坏酚醛交联网络的情况下完善交联网络。随着取代度的增加,POSS在树脂中交联度的提高进一步提升了动态力学性能和热稳定性。但当POSS取代度过高时,POSS的自聚作用显著增强,将破坏交联网络,导致热稳定性和力学性能下降。

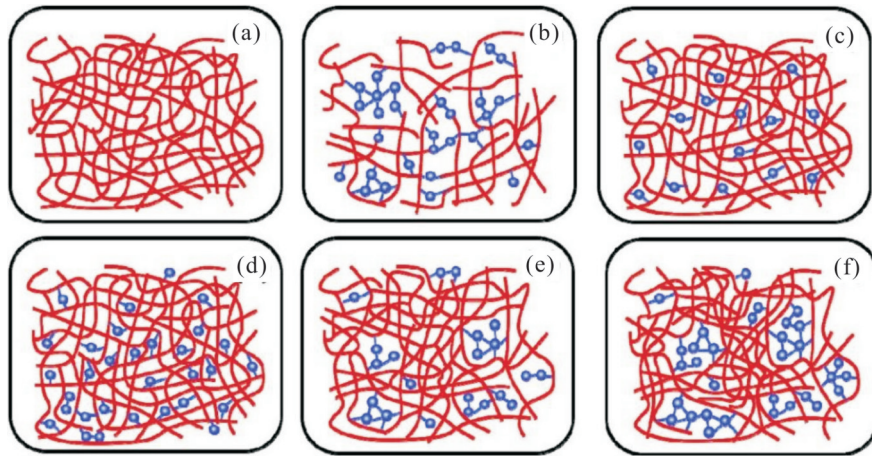


Fig. 6 Illustration of the network structure of: (a) NH; (b) 2-EN; (c) 1-ENH; (d) 2-ENH; (e) 3-ENH; (f) 4-ENH^[36]

原位聚合、共聚等技术也可用以提高POSS与酚醛树脂的相容性。Wang等^[37]通过Michael加成反应将POSS作为功能单体加入酚醛树脂中,高温生成的结晶SiO₂有效提升了酚醛树脂的抗氧化性和热稳定性。POSS对酚醛的改性效果和陶瓷产率也与硅原子上连接的基团或分子息息相关,在八苯基倍半硅氧烷(OPS)、八苯胺基倍半硅氧烷(OAPS)及三硅醇基倍半硅氧烷(T-POSS)对酚醛树脂的改性情况横向对比中发现,少量的T-POSS和OPS能显著提高酚醛树脂基复合材料的弯曲强度,并且T-POSS可显著提高PR复合材料的热稳定性,虽然OPS和OAPS未能显著提高酚醛的热稳定性,但会在烧蚀过程中形成致密的炭层,从而获得优异的耐烧蚀性能^[38]。OAPS在溶液中的分散性较好,且固化过程中胺基的催化作用促进了羟甲基与苯环中的邻位氢发生取代,进一步提高了酚醛树脂的交联程度^[39]。

3.3.2 聚碳硅烷与聚硅氮烷:聚碳硅烷是一种主链由Si—C组成的聚合物,具有较高的耐热性和力学强度。与Si—O键相比,Si—C键更不容易受到亲核攻击,相对而言更加稳定,配合溶胶-凝胶法可有效改善聚碳硅烷与酚醛树脂的相容性^[40]。在此基础上,Fu等^[41]通过两步真空浸渍,在酚醛气凝胶表面原位形成薄层聚碳硅烷,显著提高了材料的热稳定性和耐烧蚀性能,聚碳硅烷原位形成的各种陶瓷热解产物相互作用提高了材料的抗氧化性和表面密度,同时阻止了酚醛热解过程中大部分孔洞的塌陷。

由于主链中包含的Si—H和Si—N可作为反应

基团与各种聚合物发生反应,聚硅氮烷在与酚醛接枝后也可有效提高树脂基体的热稳定性,同时Si—N结构在高温可转化为抗氧化剂和高熔点陶瓷,进一步提升材料的耐烧蚀性能。使用聚硅氮烷与酚醛树脂反应合成的聚硅氮烷-酚醛陶瓷前驱体聚合物可在不同温度不同气氛下得到各种不同结构的碳化硅和氮化硅陶瓷相。You等^[42]和Wang等^[43]采用溶胶-凝胶聚合制备了可陶瓷化聚硅氮烷-酚醛气溶胶,改性后聚硅氮烷与酚醛树脂的交联结构不仅赋予了陶瓷化酚醛气凝胶良好的结构保持性,还表现出了包含非晶态基质、游离碳和晶态相的独特多相结构。烧蚀过程中产生的SiCNO陶瓷结构通过再辐射带走热量,并阻止氧气向内部扩散,抑制了内部基体的进一步氧化热解,线烧蚀率大幅降低。

3.3.3 聚硼硅氧烷与聚硼硅氮烷:聚硼硅氧烷可以看作是部分硅被硼取代的聚硅氧烷。与聚硅氧烷相比,硼元素的引入使得其制备的SiBOC陶瓷具有更好的热氧化稳定性和抗蠕变性能^[44,45],并且由于对应的氧化物熔点较低,聚硼硅氧烷可以很容易在高温形成连续的陶瓷层。张斌等^[46]使用硼酸与有机硅反应制备了聚硼硅氧烷,再与酚醛共混进行改性,两者缩合交联之后提高了酚醛树脂的耐热性。Zhao等^[47]使用自制的聚硼硅氧烷对酚醛进行了改性。固化后的改性酚醛形成了酚醛包裹聚硼硅氧烷的海岛结构,成碳率有所提升,且在低聚硼硅氧烷添加量下,改性酚醛的拉伸强度略有提高。但由于该聚硼硅氧烷中几乎没有多余的B—OH或Si—OCH₃基团与酚

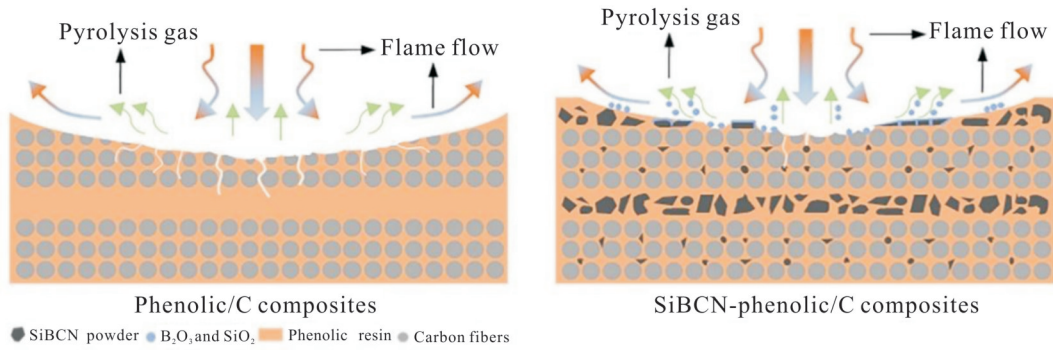


Fig. 7 Diagram of the ablation resistance mechanism of phenolic/C composites and SiBCN - phenolic/C composites^[48]

醛在界面处发生反应形成界面键,随着聚硼硅氧烷添加量的提高,改性酚醛的拉伸强度不断降低。过多的聚硼硅氧烷会阻碍酚醛树脂的石墨化过程,当聚硼硅氧烷与酚醛树脂的质量比大于40%时成碳率开始下降。

类似组成的聚硼硅氮烷在引入酚醛树脂后也能有效提高热稳定性,热解过程中聚硼硅氮烷与酚醛树脂热解产物发生反应生成的 B_2O_3 和 SiO_2 极大程度的提高了酚醛树脂的抗氧化性能,引入聚硼硅氮烷后,复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别降低了27%和14%。聚硼硅氮烷在高温时的高黏度,也使得 B_2O_3 和 SiO_2 最大程度附着在复合材料表面,降低了陶瓷相因挥发造成的损失(Fig.7)^[48]。

3.4 小结

化学改性以化学键的形式,通过原位聚合、溶胶-凝胶法、引入偶联剂或化学共聚接枝等方式将可陶瓷化组分引入酚醛主链中,提高了酚醛树脂的热稳定性。同时可陶瓷化组分在热解过程中与酚醛树脂的热解小分子反应形成对应的陶瓷相包覆于材料表面,抑制了树脂基体的热解氧化,进而改善了酚醛树脂的抗氧化性能。相比填料改性而言,化学改性一定程度上解决了改性剂与酚醛相容性差的问题。而有机-无机杂化材料的相间相互作用、相结构及聚合反应机理与热性能和力学性能紧密关联,如何调控相结构和相间相互作用以进一步提高改性酚醛树脂及其复合材料的热稳定性和力学性能,成为了化学改性中值得深度研究的问题。

4 总结与展望

本文聚焦于硅、硼元素改性可陶瓷化酚醛树脂及其复合材料,从填料改性和化学改性两方面介绍了当前可陶瓷化酚醛树脂基复合材料的研究进展。

作为一种新兴的热防护材料,可陶瓷化酚醛树脂基烧蚀复合材料具有极高的研究价值与广阔的应用空间,有望成为下一代高性能热防护材料。为推动其在航空航天领域更快更广泛的应用,本文提出以下几点展望。

(1) 加强对可陶瓷化酚醛树脂基烧蚀材料烧蚀机理、成瓷机理的系统研究,探究不同元素或元素组合在酚醛中的成瓷情况及作用机理。

(2) 构建新型有机-无机杂化分子,开发新型合成路线,通过调控分子结构和反应机理实现对相结构和相间相互作用的精准调控,在改善与酚醛树脂相容性的同时,提高酚醛树脂的抗氧化性、热稳定性和力学性能。

(3) 探索新型制备工艺,在保证材料性能的前提下,实现绿色、低成本和短周期生产。

参考文献:

- [1] 沈学霖,朱光明,杨鹏飞. 航空航天用隔热材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(10): 164-169.
Shen X H, Zhu G M, Yang P F, *et al.* Advances in heat insulation material applied for aerospace[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(10): 164-169.
- [2] Jiang Z H, Wang T K, Li W J, *et al.* Effect of weaving parameter

- and resin structure of lightweight integrated multifunctional composite on thermal protection performance in extreme environment[J]. *Polymer Composites*, 2023, 44: 4509-4518.
- [3] Abdulganiyu I A, Adesola O E, Oguocha I N A, *et al.* Dynamic impact properties of carbon-fiber-reinforced phenolic composites containing microfillers[J]. *Polymers*, 2023, 15: 3038.
- [4] Donald I W, McMillan P W, Ceramic- matrix composites[J]. *Journal of Materials Science*, 1976, 11: 949-972.
- [5] Gong Z, Wang H F, Deng Z Y, *et al.* An extended multi-step kinetic model for thermal degradation of ceramizable polymer[J]. *Thermochimica Acta*, 2023, 726: 179551.
- [6] Li J G, Pan L, Zhang S Q, *et al.* Ceramicization mechanism and thermal insulation/ablative properties of hollow microspheres/boron phenolic composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 212: 110344.
- [7] Du Y P, Xia Y, Luo Z H, *et al.* An addition-curable hybrid phenolic resin containing silicon and boron with improved thermal stability [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 189: 109599.
- [8] Zhang L, Zhang X S, Wang R D, *et al.* Research progress in boron-modified phenolic resin and its composites[J]. *Polymers*, 2023, 15: 3543.
- [9] Wang H F, Dong C, Hu W, *et al.* Time- dependent high-temperature compressive failure behavior of high- silica/boron-phenolic composites modified with boron carbide and talc [J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 221: 109226.
- [10] 孟馨玥, 何昕, 秦岩, 等. 石英纤维增强可瓷化硼酚醛耐烧蚀复合材料研究[J]. *热固性树脂*, 2020, 35(3): 10-14.
Meng X Y, He X, Qin Y, *et al.* Study on the quartz fiber reinforced ceramizable boron phenolic ablation resistant composite[J]. *Thermosetting Resin*, 2020, 35(3): 10-14.
- [11] 蒋海云, 王继刚, 段志超, 等. 碳化硼改性酚醛树脂的高温结构演变特性[J]. *材料研究学报*, 2006, 20(2): 203-207.
Jiang H Y, Wang J G, Duan Z C, *et al.* Study on the microstructure evolution of phenol-formaldehyde resin modified by ceramic additive[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2006, 20(2): 203-207.
- [12] Daniel A, Badhe Y, Srikanth I, *et al.* Laser Shielding and thermal ablation characteristics of resorcinol formaldehyde/boron nitride composites for thermal protection systems[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55: 10645-10655.
- [13] Lu Q, Chen F, Shen Q, *et al.* Pyrolysis behavior of boron-containing phenol-formaldehyde resin (BPFR) modified by B₂O₃ [J]. *Key Engineering Materials*, 2014, 616: 315-318.
- [14] Badhe Y, Balasubramanian K. Novel hybrid ablative composites of resorcinol formaldehyde as thermal protection systems for re-entry vehicles[J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 28956-28963.
- [15] 韩朋坤, 邓宗义, 李鹏飞, 等. 玻璃料对Si₃N₄改性硼酚醛树脂复合材料高温性能及其介电性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(5): 3037-3046.
Han P K, Deng Z Y, Li P F, *et al.* Influence of glass frit on high temperature properties and dielectric properties of Si₃N₄ modified boron phenolic resin composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(5): 3037-3046.
- [16] Haraguchi K, Usami Y, Yamamura K, *et al.* Morphological investigation of hybrid materials composed of phenolic resin and silica prepared by in situ polymerization[J]. *Polymer*, 1998, 39: 6243-6250.
- [17] 杜杨, 吉法祥, 刘祖亮, 等. 含硼硅酚醛树脂BSP的合成和性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(4): 44-47.
Du Y, Ji F X, Liu Z L, *et al.* Synthesis and properties of boron- and silicone- containing phenolic resin[J]. *Polymer materials Science and Engineering*, 2003, 19(4): 44-47.
- [18] Gao J G, Liu Y F, Wang F L. Structure and properties of boron-containing bisphenol- A formaldehyde resin[J]. *European Polymer Journal*, 2001, 37: 207-210.
- [19] Wang F Y, Huang Z X, Liu Y, *et al.* Novel cardanol-containing boron-modified phenolic resin composites[J]. *High Performance Polymers*, 2016, 29: 279-288.
- [20] Xing X L, Zhang P, Zhao Y H, *et al.* Pyrolysis mechanism of phenylboronic acid modified phenolic resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 191: 109672.
- [21] Wang S J, Wang L, Song W, *et al.* The aryl-boron phenolic resins with super ablation properties for resin-transfer molding process of three- dimensional fabric[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 208: 110252.
- [22] 范佳敏, 秦岩, 傅华东, 等. 有机硅改性酚醛气凝胶的制备及隔热疏水性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(10): 29-39.
Fan J M, Qin Y, Fu H D, *et al.* Preparation, thermal insulation and hydrophobic properties of silicone-modified phenolic aerogel

- [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2023, 39(10): 29-39.
- [23] Yuan W J, Chen F H, Li S, *et al.* Synthesis of silicon hybrid phenolic resins with high Si- content and nanoscale phase separation structure[J]. *Processes*, 2020, 8: 1129.
- [24] Bifulco A, Imparato C, Aronne A, *et al.* Flame retarded polymer systems based on the sol- gel approach: recent advances and future perspectives[J]. *Journal of Sol- Gel Science and Technology*, 2022, 103: 1-25.
- [25] Pithakratanayothin S, Chaisuwan T, Tongsri R, *et al.* Unleashing the potential of boratrane and silatrane: a game- changing approach for enhanced boron- and silicon- incorporation in phenol- formaldehyde resins and their thermal stability[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 222: 110704.
- [26] 潘栩, 祝诗洋, 钟业盛, 等. 硅改性酚醛/碳纤维复合材料的制备及烧蚀性能[J]. *材料工程*, 2023, 51(6): 150-158.
- Pan X, Zhu S Y, Zhong Y S, *et al.* Preparation and ablation performance of silica modified phenolic/carbon fiber composite [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(6): 150-158.
- [27] Li S, Chen F H, Han Y, *et al.* Enhanced compatibility and morphology evolution of the hybrids involving phenolic resin and silicone intermediate[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 165: 25-33.
- [28] Yun J, Chen L X, Zhao H, *et al.* Boric acid as a coupling agent for preparation of phenolic resin containing boron and silicon with enhanced char yield[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2019, 40: e1800702.
- [29] Li S, Han Y, Chen F H, *et al.* The effect of structure on thermal stability and anti- oxidation mechanism of silicone modified phenolic resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 124: 68-76.
- [30] Zhang L, Zhang Y H, Wang L, *et al.* Phenolic resin modified by boron-silicon with high char yield[J]. *Polymer Testing*, 2019, 73: 208-213.
- [31] Wang F Y, Huang Z X, Zhang G W, *et al.* Preparation and thermal stability of heat- resistant phenolic resin system constructed by multiple heat- resistant compositions containing boron and silicon[J]. *High Performance Polymers*, 2016, 29: 493-498.
- [32] 韩庆文, 裘锴. 超支化有机硅-酚醛复合材料的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(8): 18-24.
- Han Q W, Xi K. Preparation and properties of hyperbranched silicone- phenolic composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(8): 18-24.
- [33] Yuan Q, Yan L W, Tian J F, *et al.* Poly(dimethyl-diphenyl-imide) siloxane/phenolic- based double network hybrid resin coatings for ablation thermal protection[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 182: 107693.
- [34] Zhang H D, Yan Z Y, Yang Z Z, *et al.* Study on the synthesis and thermal stability of silicone resins reinforced by Si-O-Ph cross-linking[J]. *RSC Advances*, 2021, 11: 30971-30979.
- [35] Xin Y, Niu Z Q, Shen S, *et al.* A novel B- Si- Zr hybridized ceramizable phenolic resin and the thermal insulation properties of its fiber- reinforced composites[J]. *Ceramics International*, 2023, 49: 4919-4928.
- [36] Lei Z X, Ji J R, Wu Q Q, *et al.* Curing behavior and microstructure of epoxy-POSS modified novolac phenolic resin with different substitution degree[J]. *Polymer*, 2019, 178: 121587.
- [37] Wang D G, Ding J, Wang B, *et al.* Synthesis and thermal degradation study of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) modified phenolic resin[J]. *Polymers*, 2021, 13: 1182.
- [38] Dong Y B, He J Y, Yang R J, Phenolic resin/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) composites: mechanical, ablative, thermal, and flame retardant properties[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30: 2075-2085.
- [39] 姚亚琳, 刘晶, 王胖胖, 等. POSS改性热固性酚醛树脂的性能研究[J]. *复合材料科学与工程*, 2022(5): 92-97.
- Yao Y L, Liu J, Wang P P, *et al.* Study on effect of POSS on ablation properties of carbon/phenolic composite[J]. *Composites Science and Engineering*, 2022(5): 92-97.
- [40] Chukhlanov V Y, Smirnova N N, Krasilnikova I A, *et al.* Ceramic- forming organosilicon polymer as a modifier of heat- insulating syntactic material[J]. *Glass and Ceramics*, 2024, 80: 385-388.
- [41] Fu H D, Qin Y, Zou Z Y, *et al.* Reinforced compressive and ablative properties of phenolic aerogel by in-situ polycarbosilane- derived ceramic[J]. *Ceramics International*, 2023, 49: 40392-40402.
- [42] You Q, Liu G, Zhong Y, *et al.* Mechanical properties and

- oxidative ablation behaviors of polysilazane-modified phenolic resin aerogel/carbon fiber fabric composites[J]. *Polymer Composites*, 2024, 45: 286-301.
- [43] Wang R Y, Wang F, Zhu Y P, *et al.* Polysilazane hybrid phenolic resin ceramic aerogels with excellent electromagnetic wave absorption performance[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, 107: 1170-1184.
- [44] Zhang Y L, Zang C G, Shi L P, *et al.* Preparation of boron-containing hybridized silicon rubber by in-situ polymerization of vinylphenyl-functionalized polyborosiloxane and liquid silicone rubber[J]. *Polymer*, 2021, 219: 123541.
- [45] Myronidis K, Thielke M, Kopec M, *et al.* Polyborosiloxane-based, dynamic shear stiffening multilayer coating for the protection of composite laminates under low velocity impact[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 222: 109395.
- [46] 张斌, 孙明明, 张绪刚, 等. 聚硼硅氧烷改性酚醛树脂耐高温胶粘剂的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(6): 152-155.
- Zhang B, Sun M M, Zhang X G, *et al.* High temperature-resistant adhesive of modified phenolic resin with polyborosiloxane[J]. *Polymer materials Science & Engineering*, 2008, 24(6): 152-155.
- [47] Zhao H Y, Zhao J B, Li H, *et al.* Preparation and characterization of polyborosiloxanes and their blends with phenolic resin as shapeable ceramic precursors[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2014, 32: 187-196.
- [48] Yuan W J, Wang Y, Luo Z H, *et al.* Improved performances of SiBCN powders modified phenolic resins- carbon fiber composites[J]. *Processes*, 2021, 9: 955.

A Review on Ceramizable Phenolic Resin and Its Composites

Jian Zhang¹, Xiaolong Xing^{1,2,3}, Yi Liu¹, Chengshuang Zhang^{1,2,3}

(1. Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Aerospace Composites, Xi'an 710025, China; 3. Xi'an Key Laboratory of Advanced Polymer Matrix Composites, Xi'an 710025, China)

ABSTRACT: Owing to its superior ablation performance, cost-effectiveness, simple process, and outstanding mechanical properties alongside dimensional stability, phenolic resin is widely used in the aerospace sector. As an emerging modified phenolic resin, ceramizable phenolic resin can form a carbon/ceramic coupling layer during ablation process, which significantly enhances the ablation resistance and oxidation resistance of phenolic resin matrix composites. This makes it a preferred material for next-generation high-performance thermal protection systems. The paper focused on silicon and boron element-modified ceramicizable phenolic resin and its composites. The current research progress of ceramicizable phenolic resin and its composites from the perspectives of filler modification and chemical modification was reviewed. The paper summarized the advantages and challenges of these modification methods and provided an outlook on the research prospects of ceramicizable phenolic resin matrix composites.

Keywords: phenolic resin; ceramizable; silicon/boron modification; composites