

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.10.028

酚醛树脂耐热改性研究进展

孔国强¹, 冯建顺², 邵蒙¹, 于秋兵¹, 于广¹, 刘俊岭¹, 赫洪如¹, 齐风杰¹, 李大勇¹, 赵翔¹, 李长恒¹, 何宇¹,
巩升鑫¹, 黄振强¹, 徐国芬¹, 袁文婕¹

(1. 山东非金属材料研究所, 济南 250031; 2. 山东大学材料科学与工程学院, 济南 250062)

摘要: 酚醛树脂(PR)及其复合材料由于具有优异的耐化学腐蚀性以及力学性能而在航空航天、新能源汽车等领域受到广泛关注。常规PR具有丰富的酚羟基和亚甲基,这些基团在高温下容易分解,因此使PR在更高温度条件下的使用受到限制。总结了提高PR耐热性能的改性方法(有机化学改性、无机改性和纳米填料改性)并阐述了这些方法的改性原理和研究进展情况。其中,有机化学改性方法主要包括酯类改性、芳香性化合物改性、有机硅改性;无机改性方法主要包括硼改性、钼改性、磷改性;纳米填料改性方法主要包括多面体低聚倍半硅氧烷改性、二氧化硅改性、碳化硼基纳米填料改性、金属氧化物纳米填料改性和碳基纳米材料改性。分析表明,通过提高PR的交联密度并形成耐高温的屏障层,是改善PR耐热性能的关键因素。

关键词: 酚醛树脂; 复合材料; 耐热性能; 改性; 交联

中图分类号: TB322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)10-0223-06

Research progress on heat resistance modification of phenolic resin

KONG Guoqiang¹, FENG Jianshun², SHAO Meng¹, YU Qiubing¹, YU Guang¹, LIU Junling¹, HE Hongru¹, QI Fengjie¹, LI Dayong¹,
ZHAO Xiang¹, LI Changheng¹, HE Yu¹, GONG Shengxin¹, HUANG Zhenqiang¹, XU Guofen¹, YUAN Wenjie¹

(1. Shandong Institute of Nonmetallic Materials, Jinan 250031, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250062, China)

Abstract : Phenolic resin (PR) and its composites have attracted widespread attention in aerospace, new energy vehicles and other fields due to their excellent chemical corrosion resistance and mechanical properties. Conventional PR contains abundant phenolic hydroxyl groups and methylene groups, which are prone to decomposition at high temperatures, thus restricting the application of PR under higher temperature conditions. The modification methods (organic chemical modification, inorganic modification, and nanofiller modification) to improve the heat resistance of PR were summarized, the modification principles and research progress of these methods were expound. In organic chemical modification, there are ester modification, aromatic compound modification and organosilicon modification; in inorganic modification, there are boron modification, molybdenum modification and phosphorus modification; in nanofiller modification, there are polyhedral oligomeric silsesquioxane modification, silica modification, boron carbide based nanofiller modification, metal oxide nanofiller modification and carbon-based nanomaterial modification. The analysis shows that increasing the crosslinking density of PR and forming a high-temperature-resistant barrier layer is the key factor to improve heat resistance of PR.

Keywords : phenolic resin ; composite ; heat resistance ; modification ; crosslinking

酚醛树脂(PR)是最早的工业化树脂品种之一,是一种重要的合成高分子材料^[1-4]。将苯酚与醛类物质按一定比例配合,在催化剂的作用及特定温度条件下进行缩聚反应可制得PR。PR分子链内部含有大量的堆砌状苯环,使得分子之间

内聚力很大,交联程度很高,具有优异的耐化学腐蚀性和高残炭率、较高强度等特点,在烧蚀热防护、阻燃材料、新能源汽车、电气零件等方面均有广泛应用^[5-8]。但由于传统PR分子结构中含有酚羟基与亚甲基,易发生氧化,故传统PR在使

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2024QE229)

通信作者: 孔国强,博士,研究员,博士生导师,研究方向为树脂基复合材料

收稿日期: 2025-08-06

引用格式: 孔国强,冯建顺,邵蒙,等. 酚醛树脂耐热改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(10): 223-228.

KONG Guoqiang, FENG Jianshun, SHAO Meng, et al. Research progress on heat resistance modification of phenolic resin[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(10): 223-228.

用温度高于 250 °C 后会产生严重的热分解,因此如何提高 PR 的耐热性能成为亟待解决的问题。为提高 PR 的耐热性能,目前研究人员提出的两种主要基于 PR 的改性策略:①从分子结构上对 PR 分子进行有机化学修饰,即对 PR 的分子骨架重新设计,在 PR 分子结构中引入耐高温的官能团(如咪唑环、苯环等)^[9-11];②改变 PR 的交联度,在此过程中实现对 PR 分子结构的调控,从而达到提高 PR 耐热性能的目的。除了使用有机物对 PR 本身结构进行改性外,也可使用无机物对 PR 分子结构进行改性,即将各种无机元素引入 PR 结构中,使无机元素和 PR 分子产生能耐高温的化学键合作用,进而提高 PR 的耐热性能^[12-15]。另外,纳米填料改性也是一条重要的改善 PR 耐热性能的途径。

笔者总结了提升 PR 耐热性能的各种改性方法,主要包括有机化学改性、无机改性和纳米填料改性,对其中的合成方法、改性手段和途径进行了详细介绍,最后总结了 PR 耐热改性目前存在的问题以及未来的研究方向。

1 有机化学改性

有机化学改性法通常是指通过向 PR 分子链中引入有机基团,来达到改善 PR 耐热性能的目的。例如,通过在 PR 分子链中引入带有反应性的有机基团,从而增加 PR 分子链之间的化学键合数量,达到改善树脂的交联密度的目的。除此之外,有机化学改性法也包括在树脂分子链中引入芳香族化合物,以此提高 PR 在高温下的石墨化程度。

1.1 酯类改性

研究者利用酯类改性 PR,通过设计动态共价键,得到具有可逆网络结构的 PR,在增大树脂回收率的同时提升了力学性能;同时也可引进硼等高键能元素,提升 PR 的热稳定性,在此基础上炭层发生石墨化,产生了保护性的结构,抑制了高温下 PR 分解产物的释放。

例如,Wang 等^[16]将长链异氰酸酯(PAPI)引入 PR,制备得到了可回收、可再加工的 PR,其改性机理如图 1 所示。由图 1 可以看出,PAPI 与 PR 之间存在着可逆断裂与再生的动态共价键(氨基甲酸酯键),使得树脂交联网络具有更多的交联点和更高的交联密度。由于建立了树脂交联网络结构的互穿作用,相比未改性的 PR,该材料在 800 °C 下具有更高的质量保持率。

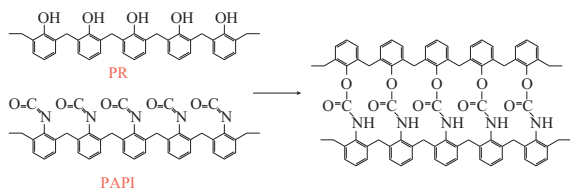


图1 PAPI改性PR机理

Fig. 1 Mechanism of PAPI modified PR

此外,Xu 等^[17]考察了超支化硼酸酯(HBPB)对 PR 热解特性的影响。向树脂中加入质量分数 10% 及 20% HBPB 后,在氮气气氛的 800 °C 条件下热解得到的残炭率分别为 71.3% 和 73.1%,高于未改性 PR 树脂和纯 HBPB 的残炭率。这可能

是因为 B—O 键的键能远大于 C—C 键的键能,所以提升了树脂的热稳定性;另外,在热解过程中 HBPB 中的 B—O—Ph 断裂产生 BC₃ 与 B₂O₃,其中 BC₃ 有利于碳材料的石墨化过程,同时 B₂O₃ 可以提供液态保护层,覆盖于石墨微晶边缘,进而形成稳定的 B—O—C 六元环结构(如图 2 所示),在高温区域抑制了芳香族挥发物的析出,因而改性的 PR 高温区域的质量损失率远小于纯 PR。

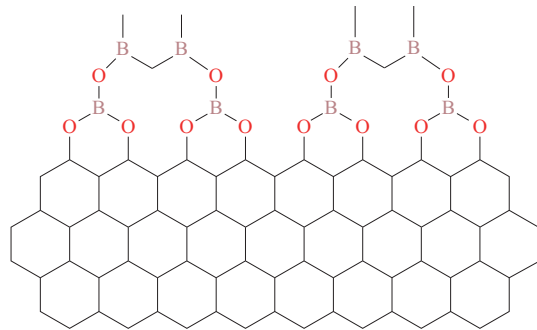


图2 B₂O₃与石墨基底之间存在化学键合力示意图

Fig. 2 Schematic diagram of chemical bonding force between B₂O₃ and graphite substrate

Yang 等^[18]通过微相分离技术制备了聚氨酯(PUR)改性 PR 气凝胶(PF)。作者在 PF 溶胶凝胶反应时精细控制相分离情况,得到了 10 nm 级共连续相结构,该结构能够保证 PUR 在气凝胶骨架内形成连续相,有利于气凝胶内部颗粒间的紧密结合。对微观结构进行调控后改性 PF 的压缩强度、保温隔热性能均有所增强。

1.2 芳香性化合物改性

芳香性化合物改性 PR 耐热性能提高的机理主要是由于碳化后形成的稳定芳香化结构,芳香环因具有高键能在高温下不易断裂。并且芳香环在热解过程中更容易发生石墨化,生成连续的碳六元环网路,该结构有利于炭层稳定,从而形成了致密的抗氧化保护层,因此大幅度提高了材料热分解温度和耐高温性能。

Lubczak 等^[19]以化学键合方式将咪唑引入 PR 中以改善 PR 的耐热性能,芳香性化合物咪唑改性 PR 的反应机理如图 3 所示。实验结果表明,当在 PR 中添加物质的量分数为 8% 的咪唑时,改性 PR 树脂材料的耐热性能得到显著改善。

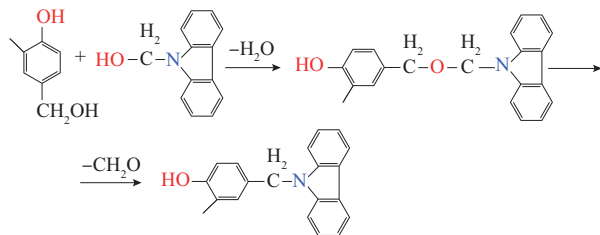


图3 咪唑与PR的反应机理图

Fig. 3 Reaction mechanism diagram of carbazole and PR

Men 等^[20]鉴于六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈(CHPP)的羟甲基可以与 PR 中的活性氢发生缩聚反应,因而使用 CHPP 对 PR 进行化学接枝改性。在高温条件中,改性 PR 中的

CHPP发生分解产生含磷自由基和聚磷酸盐,从而催化树脂发生脱水炭化来形成致密的石墨化炭层,使得改性PR的耐高温性能得到提升。研究表明,相比未改性PR,改性后PR的线烧蚀率为0.002 mm/s,降低了95.7%。

Wang等^[21]将聚二羟基联苯硼酸酯(PDDB)引入到PR中来改善PR的耐热性能。如图4所示,PDDB与PR交联固化后反应形成苯基硼酸酯结构。该硼酸酯结构可以阻碍酚羟基引起的热分解反应路径,从而提高了PR的耐热性能;同时高温下PDDB发生断链降解产生 B_2O_3 和 B_4C , B_2O_3 以液态形成熔融保护层阻碍热氧转移, B_4C 起到二次抗氧化作用,二者相辅相成共同降低了PR热降解程度。

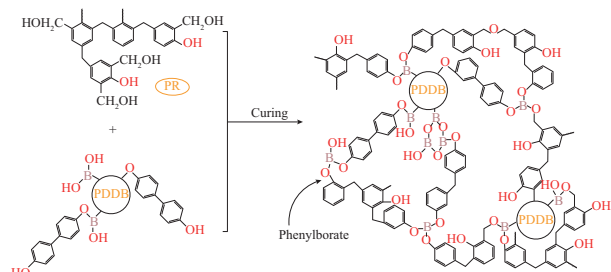


图4 PDDB/PR的固化过程示意图

Fig. 4 Schematic diagram of curing process of PDDB/PR

1.3 有机硅改性

PR的有机硅改性主要是引入Si—O键强化树脂交联网络(如图5所示),同时添加硼、磷等元素来进一步提高PR的热稳定性与阻燃性能。

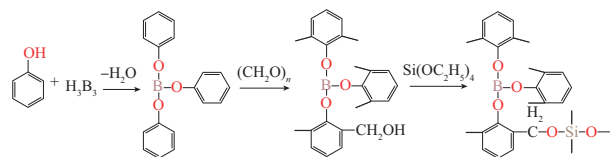


图5 硅烷改性PR机理图

Fig. 5 Mechanism diagram of silane-modified PR

Liu等^[22]将甲苯硼酸作为催化剂,并利用甲基三甲氧基硅烷(MTMS)对PR进行改性。由于MTMS的接枝使得PR分子链引入了Si—O和Si—C键,这使得树脂的交联度有所提高,从而提升了树脂的热稳定性,并且弯曲强度也得到了不同程度提高。

Zhang等^[23]利用三乙醇硼酸与四乙氧基硅烷作为改性剂对PR进行了改性。在此过程中,通过三乙醇硼酸和四乙氧基硅烷与PR链中酚羟基反应生成B—O键及Si—O—Si键网络,增强PR分子间的交联,提高了PR的热稳定性及抗氧化性。研究表明,相比较改性前的PR,改性后PR的残炭率在氮气和空气下分别提高至70.8%和37.9%。

Bao等^[24]采用9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)和硅烷偶联剂KH560进行PR的接枝改性。因为DOPO上含有磷基团,能在高温下放出自由基 $PO\cdot$ 和 $PO_2\cdot$,消耗氧气,从而中断链式燃烧反应,促进PR生成石墨层;而接枝到PR上的KH560在高温下转化成稳定的二氧化硅

(SiO_2),进一步提高改性PR的热稳定性。改性后树脂的热稳定性得到大幅度提升,其初始分解温度超过500℃。

李盼盼等^[25]通过KH560改性钼PR,利用环氧基与酚羟基开环反应形成Si—O—C键接枝结构。高键能Si—O键引入和交联密度优化使最大热分解温度提高约25℃;硅氧烷柔顺性与树脂刚性结构协同,使拉伸强度提升32.5%,拉伸弹性模量提升11.7%。

综上所述,向PR中引入特定的有机化合物可以与PR分子链中的酚羟基形成化学键合作用,这可以改善PR的交联密度,使得PR热稳定性得到提高。除此之外,加入的有机化合物在高温下发生分解产生的副产物可以促进PR在高温下转换成致密的石墨碳层,这进一步阻碍了热量和氧气向PR内部的扩散,抑制了PR在极端高温下的质量损失速度。

2 无机改性

无机改性法在PR耐热改性应用中显示出多方面优势。例如通过引入硼、钼、磷等元素与树脂形成耐高温的化学键合作用,从而显著提升PR的热稳定性、弯曲强度以及冲击强度。

2.1 硼改性

Wu等^[26]通过向PR中引入硼酸来改善PR的热稳定性。由于硼酸的加入可使PR中形成大量含硼氧键的交联结构,因此树脂交联密度增大。除此之外,B—O的键能也远高于传统C—O键。研究表明,改性后的PR在高温处理后的残余质量明显提高,最大分解速率对应的温度升高。

Wang等^[27]以水杨醇、腰果酚和硼酸为原料合成得到含有腰果酚的硼改性PR(CBPR),改性机理如图6所示。实验结果表明CBPR树脂具有优异的热稳定性。当硼质量分数为1.27%时,改性PR的残炭率高达69%,热分解温度显著提高。

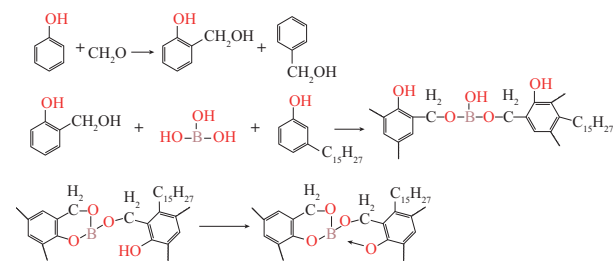


图6 硼酸改性PR示意图

Fig. 6 Schematic diagram of boric acid modified PR

2.2 钼改性

Yang等^[28]制备了钼酸改性的PR树脂(Mo-PR),改性机理如图7所示。相较于纯PR,Mo-PR的最大分解速率温度升高了21℃,并且残炭率提升了18%。PR的耐高温性能得到了显著提升,这一结果归因为Mo—O键具有较高的键能,从而有利于Mo-PR在高温下保持化学结构稳定。

2.3 磷改性

Song等^[29]通过向PR中引入丁腈橡胶(NBR)和磷酸盐,开发出一种新型磷酸盐改性PR泡沫(PR/NBR/P)。磷酸盐不

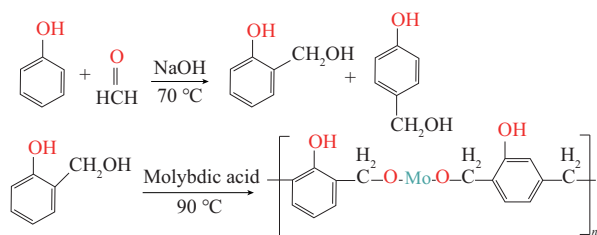


图7 钼酸改性PR示意图

Fig. 7 Schematic diagram of molybdic acid modified PR

但可以隔离树脂基体与高温环境,而且在高温下还促进了稳定炭层的形成,既增强了泡沫的耐高温性能,又减少了燃烧过程中有毒气体的产生。

郑秋雨等^[30]通过在PR的原料中加入聚磷酸铵(APP)作为助剂,制备了改性的PR泡沫。APP抑制了PR泡沫的热解,从而提高了PR热解温度。另外,PR的热解产物可以与APP发生反应,从而有利于致密炭层的形成,因此缓解了PR的热降解。

苗森等^[31]用磷酸对水溶性PR进行改性来提升PR的残炭率和耐热性能。在固化过程中,磷酸通过缩聚和环化反应形成了杂化结构,从而有利于在高温条件下PR中芳环的形成。

综上所述,向PR中添加特定的无机元素可以与PR中的酚羟基发生反应形成具有高键能的化学键,这使得PR分子链之间形成强化学作用,因此即使在高温下,PR的分子链也不容易发生滑移和断裂,从而提高了PR整体的热稳定性。

3 纳米填料改性

纳米填料通过其独特的纳米尺度效应和高比表面积来增强和树脂的界面作用,还能通过高键能结构形成热屏障层,从而显著提升PR的综合性能,尤其在耐热性能、力学性能、摩擦性能和功能化方面表现突出。

3.1 多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)改性

近年来,带有各种官能团的POSS被引入到PR、环氧树脂、聚酰亚胺等树脂中。这些经POSS改性后的树脂通常表现出优异的性能,如更高的玻璃化转变温度以及更强的耐热性能。对于POSS改性PR复合材料,其中POSS通过笼状硅氧结构上的活性基团与PR中的酚羟基或其他极性基团形成化学键,从而增加PR的交联密度。并且POSS在高温中会进一步转换成SiO₂等陶瓷相来抑制氧气以及热流向树脂基体的扩散,从而使改性后的PR耐热性能得到改善。

Wang等^[32]通过迈克尔加成反应合成了一种含酚基多面体低聚倍半硅氧烷(POSS-Phenol),将其作为功能单体加入PR树脂中得到POSS-Phenol改性PR。由实验数据可知,POSS-Phenol改性PR的热稳定性优于纯PR。这是因为一方面,POSS基团可以明显提高含氧挥发物的释放温度;另一方面,POSS在空气中的高温情况下生成SiO₂,阻隔了PR的热氧化过程,提高了材料的高温抗氧化性能。

此外为了提高硼酚醛树脂(BPR)抗烧蚀性能,Niu等^[33]利用耐高温反应型三硅醇七苯基多面体低聚倍半硅氧烷

(3OH-POSS)改性BPR。在高温环境下,3OH-POSS可以促进BPR形成有序石墨结构,并在烧蚀表面产生SiC等高温物相。研究表明,改性后BPR具有良好的热稳定性和抗烧蚀性能,可以作为高温热防护系统的候选材料。

Wang等^[34]制备了八苯酚基多面体低聚倍半硅氧烷(POSS-8Phenol),并将其加入到PR中,通过交联反应制备得到POSS-PR。其中,PR和POSS-8Phenol之间发生化学键合,进而提高PR交联度,从而改善树脂耐热性能;另外POSS-8Phenol可在空气中生成晶态SiO₂作屏障阻止氧气扩散,从而提高树脂抗氧化能力。热重分析表明,相比纯PR,在氮气氛围下,POSS-PR在1 000 °C时的残炭率从58.6%提升至65.2%;而在空气中,该值在700 °C时从2.3%增至26.9%,同时在空气中的最大热解温度从543 °C升至680 °C。

3.2 SiO₂改性

Asaro等^[35]针对PR/碳纤维复合材料的烧蚀特性,研究了介孔SiO₂颗粒与炭黑的添加对复合材料耐热性能的影响。相比未添加介孔SiO₂颗粒与炭黑的PR/碳纤维复合材料而言,添加介孔SiO₂颗粒和炭黑后PR/碳纤维复合材料的线烧蚀率均有所减小。这是由于介孔SiO₂颗粒具有蜂窝状孔结构从而降低了复合材料的热导率,同时高温熔融的SiO₂颗粒可以附着在纤维上,有利于提高纤维的抗烧蚀性能。

3.3 碳化硼(B₄C)基纳米填料改性

Wang等^[36]用B₄C对PR进行改性,并探究了B₄C的改性效果。实验结果表明,在700 °C和1 000 °C下热解处理后,B₄C改性PR树脂的质量残留率分别为71.9%和68.4%,显著高于纯PR树脂(700 °C时62.9%,1 000 °C时60.5%)。微观结构证明,在高温下,树脂基体中的氧以B₂O₃形态保留下来,这有效提升了树脂质量残留率和高温稳定性。

Wang等^[37]利用滑石粉和B₄C对BPR/高硅氧纤维复合材料进行改性。研究表明,改性后的复合材料即使面临1 000 °C的高温,仍能承受12.6 MPa载荷,这一数值相当于材料在25 °C时承受载荷的14.03%。

Yuan等^[38]通过物理共混的方式将硅硼碳氮(SiBCN)四元体系陶瓷引入PR中制备SiBCN-PR复合材料。热重分析结果表明,在1 200 °C下,SiBCN-PR的残余质量比未改性的PR提高了7.11%。这是因为,在高温环境中SiBCN粉末变成熔融态,从而在SiBCN-PR表面形成隔绝层,因此有效保护了内部树脂及纤维。

Zhu等^[39]探讨ZrSi₂-B₄C改性石英纤维/硼基酚醛树脂(QF/BPR)复合材料的热氧化行为。研究表明,在1 200 °C条件下,相比较未改性的BPR基复合材料,ZrSi₂-B₄C改性QF/BPR复合材料在空气环境中的质量残留率从61.85%增加到73.32%,在氩气环境中则从81.71%提升至83.48%。复合材料热稳定性提升主要归因于ZrO₂,SiO₂和B₂O₃等结构的形成阻碍了热流进一步向复合材料的渗透。

3.4 金属氧化物纳米填料改性

Zhu等^[40]使用纳米金属氧化物(纳米Al₂O₃和纳米ZrO₂)

对PR泡沫材料进行改性,以提高PR泡沫材料的热稳定性。实验表明纳米金属氧化物可有效限制PR分子链的运动,提高了PR泡沫材料的热稳定性。

Liu等^[41]向BPR中添加硼酸及 Al_2O_3 纳米颗粒,以解决BPR作为汽车制动摩擦材料时的耐热性能衰退问题,其中硼酸可与PR发生缩合反应生成热稳定性更好的B—O键,同时加入的 Al_2O_3 纳米颗粒也进一步提高了材料的热稳定性。对于未改性BPR,改性后BPR的热分解温度提升了100℃。

齐建^[42]探究了纳米氧化镁对热固性PR耐热性能提升的机理。由于纳米氧化镁具有高比表面积和化学活性,因此可以与PR分子链中的酚羟基和羟甲基发生缩合反应形成化学键,从而提高PR的交联密度,实现PR耐热性能的提升。

李辉^[43]通过静电自组装策略构建二氧化锆-氧化石墨烯(ZrO_2 -GO)杂化纳米粒子,并采用原位聚合法制备PR复合材料。利用多巴胺修饰 ZrO_2 ,使其表面引入氨基,得到聚多巴胺改性 ZrO_2 (ZrO_2 -PDA),通过GO表面负电荷与 ZrO_2 -PDA正电荷间静电引力实现自组装,形成杂化体系。该结构中GO抑制 ZrO_2 团聚, ZrO_2 阻止GO片层堆叠,产生协同分散效应。杂化粒子与树脂形成交联网络,GO分散应力, ZrO_2 承载载荷,同时形成润滑转移膜,实现多尺度协同增强,使得改性后的PR弯曲强度提升了73.57%,800℃残炭率增加19.8%。

3.5 碳基纳米材料改性

如图8所示,Easavinejad等^[44]通过一系列反应在 SiO_2 纳米颗粒表面接枝了聚酰胺-胺(PAMAM),得到PAMAM修饰的 SiO_2 纳米颗粒(SiO_2 -PAMAM),并借助开环反应将 SiO_2 -PAMAM与带有氨基的氧化石墨烯(GO)偶合后得到 SiO_2 修饰的石墨烯氧化产物(GSD)。然后将GSD引入到PR中制备改性GSD/PR复合材料。GSD的加入使得PR耐热性能得到改善,这是因为 SiO_2 纳米粒子起到交联点的作用,提高了PR的交联密度,而石墨烯层可以隔离氧气及热量,进一步提高了PR的耐热性能。

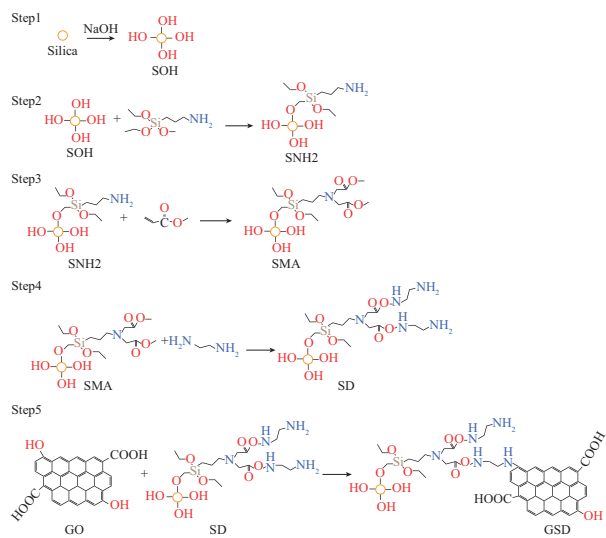


图8 GSD的制备示意图

Fig. 8 Schematic diagram of GSD preparation

Wang等^[45]研究了羟基化多壁碳纳米管(MWCNTs-OH)对PR性能的影响。由于MWCNTs-OH具有高比表面积,因此可以与PR形成更为丰富的交联网络。而在高温下,具有高交联密度的PR形成更为致密的炭化层作为物理屏障阻碍氧气渗入以及热量的传递,从而提高材料的热稳定性。

刘聪等^[46]首先采用N-氨基乙基哌嗪(AEP)与二氧化碳合成氨基甲酸盐发泡剂(B-AEP),然后将其负载于GO表面,从而制备了GO@B-AEP粒子。相比较未处理的PR,添加质量分数0.4% GO@B-AEP后的PR热稳定性得到显著提升。热重分析结果表明,改性后PR的初始分解温度高达434℃,相比未改性的PR提升了14%。这可归因为GO@B-AEP与PR之间通过强分子作用形成互穿网络结构,从而增强了树脂的交联密度。

张威等^[47]采用六亚甲基四胺(HMTA)以及CNTs对PR进行了化学改性。研究表明,HMTA的加入使PR的力学性能提升,但是减弱了其耐热性能,而将CNTs进一步作为填料加入到PR中后,PR的耐热性能得到提高。

综上所述,经改性后的耐高温纳米填料通过化学键合作用或物理作用与PR相结合,从而构建有机/无机杂化交联网络。基于这种网络结构形成的屏障,能阻碍热量在PR中的传递并隔绝氧气进一步向树脂内部的扩散。

4 结语与展望

总结了目前制备耐热改性PR的方法,并将其分为三大类:有机化学改性法、无机改性法以及纳米填料改性法。面对科学技术的快速发展,对PR在各个领域应用的性能要求逐渐提高,例如用于飞机和高速列车内饰的阻燃PR,以及可以替代汽车用金属零部件的轻质PR模塑料等。为了制备具有更好性能的耐热PR,未来的耐热PR研究应聚焦于以下三个方向。

(1)开发高效表面改性技术,提高纳米填料与树脂基体的相容性和分散性,减少团聚现象,从而优化无机/有机相界面的相互作用,抑制树脂分子链的热运动,从而提高树脂的耐热性能。

(2)对于有机化学改性PR,应综合考虑改性剂的选择、反应条件优化及工艺参数控制,以实现性能与经济性的最优平衡。除此之外,还应提高改性的效率,这就需要优化催化体系、调控反应温度与时间、精确控制官能团反应活性,从而减少残余未反应的产物,降低游离单体含量,提高交联密度和均匀性。

(3)探索同时引入无机和有机填料的复合改性PR的方法,无机纳米填料提供优异的耐热性以及力学增强作用,有机填料赋予树脂良好的韧性和加工性,两者协同可实现单一改性难以达到的综合性能提升效果。

参考文献

- [1] 高瑶,等.化工新型材料,2025,53(S1):44-49.
GAO Yao, et al. New Chemical Materials, 2025, 53(S1):44-49.
- [2] 赵雪婷,等.粘结,2025,52(4):103-106.

- ZHAO Xueting, et al. *Adhesion*, 2025, 52(4):103–106.
- [3] 郝力博,等. *塑料工业*, 2025, 53(4):142–147.
- HAO Libo, et al. *China Plastics Industry*, 2025, 53(4):142–147.
- [4] 葛铁军,等. *化工新型材料*, 2024, 52(9):75–79.
- GE Tiejun, et al. *New Chemical Materials*, 2024, 52(9):75–79.
- [5] 黄婷婷,等. *产业用纺织品*, 2025, 43(4):23–29, 50.
- HUANG Tingting, et al. *Technical Textiles*, 2025, 43(4):23–29, 50.
- [6] 王作堯,等. *塑料科技*, 2023, 51(3):106–110.
- WANG Zuoyao, et al. *Plastics Science and Technology*, 2023, 51(3):106–110.
- [7] 刘伟程,等. *化工新型材料*, 2025, 53(S1):124–130, 136.
- LIU Yicheng, et al. *New Chemical Materials*, 2025, 53(S1): 124–130, 136.
- [8] 张永盛,等. *工程塑料应用*, 2024, 52(1):132–137.
- ZHANG Yongsheng, et al. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(1):132–137.
- [9] ZHANG L, et al. *Polymers*, 2023, 15(17). DOI: 10.3390/polym15173543.
- [10] LIU J, et al. *Materials*, 2019, 13(1). DOI:10.3390/ma13010001.
- [11] GE T J, et al. *Materials*, 2019, 12(3). DOI:10.3390/ma12030334.
- [12] 王斌,等. *纺织高校基础科学学报*, 2024, 37(3):53–59.
- WANG Bin, et al. *Basic Sciences Journal of Textile Universities*, 2024, 37(3):53–59.
- [13] 赵晓芳. *塑料科技*, 2025, 53(1):88–90.
- ZHAO Xiaofang, et al. *Plastics Science and Technology*, 2025, 53(1):88–90.
- [14] 徐帆,等. *润滑与密封*, 2025, 50(1):98–104.
- XU Fan, et al. *Lubrication Engineering*, 2025, 50(1):98–104.
- [15] 于悦,等. *辽宁化工*, 2025, 54(2):237–240.
- YU Yue, et al. *Liaoning Chemical Industry*, 2025, 54(2):237–240.
- [16] WANG Y N, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2025. DOI:10.1002/app.56808.
- [17] XU P J, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2010, 50(7):1 382–1 388.
- [18] YANG Y, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 495. DOI: 10.1016/j.cej.2024.153532.
- [19] LUBCZAK R. *Polymer International*, 2015, 64(9):1 163–1 171.
- [20] MEN P C, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 497. DOI: 10.1016/j.cej.2024.154533.
- [21] WANG S J, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 144: 378–391.
- [22] LIU P Z, et al. *Molecules*, 2023, 28(8). DOI: 10.3390/molecules28083400.
- [23] ZHANG L, et al. *Polymer Testing*, 2019, 73:208–213.
- [24] BAO Q R, et al. *Polymer International*, 2019, 68(7):1 322–1 331.
- [25] 李盼盼,等. *中国胶粘剂*, 2024, 33(3):56–61.
- LI Panpan, et al. *China Adhesives*, 2024, 33(3):56–61.
- [26] WU T F, et al. *Polymers*, 2025, 17(7). DOI: 10.3390/polym17070860.
- [27] WANG F Y, et al. *High Performance Polymers*, 2017, 29(3): 279–288.
- [28] YANG M M, et al. *Tribology Transactions*, 2016, 59(2):244–251.
- [29] SONG L M, *Composites Part B: Engineering*, 2025, 297. DOI: 10.1016/j.compositesb.2025.112294.
- [30] 郑秋雨,等. *塑料科技*, 2023, 51(12):17–22.
- ZHENG Qiuyu, et al. *Plastics Science and Technology*, 2023, 51(12):17–22.
- [31] 苗森,等. *上海大学学报:自然科学版*, 2010, 16(5):508–512.
- MIAO Sen, et al. *Journal of Shanghai University: Natural Science Edition*, 2010, 16(5):508–512.
- [32] WANG D G, et al. *Polymers*, 2021, 13(8). DOI: 10.3390/polym13081182.
- [33] NIU Z Q, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(18). DOI:10.1002/app.52087.
- [34] WANG B, et al. *E-polymers*, 2021, 21(1):316–326.
- [35] ASARO L, et al. *Journal of Composite Materials*, 2018, 52(30): 4 139–4 150.
- [36] WANG J G, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 120(1): 187–192.
- [37] WANG H F, et al. *Composites Science and Technology*, 2022, 221. DOI:10.1016/j.compscitech.2021.109226.
- [38] YUAN W J, et al. *Processes*, 2021, 9(6). DOI:10.3390/pr9060955.
- [39] ZHU D, et al. *Polymer Testing*, 2023, 125. DOI: 10.1016/j.polymer-testing.2023.108128.
- [40] ZHU Y X, et al. *Iranian Polymer Journal*, 2016, 25:579–587.
- [41] LIU J R, et al. *Materials*, 2025, 18(7). DOI:10.3390/ma18071624.
- [42] 齐建. *化学与粘合*, 2024, 46(5):448–452.
- QI Jian. *Chemistry and Adhesion*, 2024, 46(5):448–452.
- [43] 李辉. *热固性树脂*, 2023, 38(4):49–53.
- LI Hui. *Thermosetting Resin*, 2023, 38(4):49–53.
- [44] EASAVINEJAD H, et al. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 2022, 30(3):348–357.
- [45] WANG Y, et al. *Materials Research Express*, 2020, 7(8). DOI: 10.1088/2053-1591/abad06.
- [46] 刘聪,等. *复合材料科学与工程*, 2025(4):109–116.
- LIU Cong, et al. *Composites Science and Engineering*, 2025(4): 109–116.
- [47] 张威,等. *复合材料学报*, 2025, 42(1):173–181.
- ZHANG Wei, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2025, 42(1): 173–181.