

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.12.027

酚醛树脂热解机理的研究进展

毕卫东,李大勇,孔国强,王康,刘文博,邵蒙,于秋兵,魏化震,孙晓冬

(山东非金属材料研究所,济南 250031)

摘要: 综述了酚醛树脂热解机理的研究进展,传统观点将酚醛树脂的热解过程分为三个阶段:首先为酚醛树脂中羟基的进一步缩合、交联以及分子链端部亚甲基的部分断裂,然后亚甲基发生氧化、断裂和自由基裂解,最后发生分子链芳环成炭反应。然而,酚醛树脂的合成条件与结构(醛酚比、交联密度、亚甲基取代位)、热解条件(升温速率、环境压力、氧化氛围)等都对其热解机理和动力学参数产生显著影响。酚醛树脂的热解过程存在竞争性反应路径,不同升温速率主导的反应路径不同。提高交联密度与优化邻/对位羟甲基比例可显著提升酚醛树脂的残炭率,尽管邻位取代酚醛树脂的起始分解温度较低,但在高温下具有较高的残炭率和优异的炭层强度。基于此,探讨了这些热解机理认知对高性能烧蚀材料研究的指导意义,并展望了未来酚醛树脂热解机理的研究方向。

关键词: 酚醛树脂;热解机理;热防护材料;热解产物;升温速率;结构调控

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)12-0206-07

Research progress on pyrolysis mechanism of phenolic resins

BI Weidong, LI Dayong, KONG Guoqiang, WANG Kang, LIU Wenbo, SHAO Meng, YU Qiubing, WEI Huazhen, SUN Xiaodong

(Shandong Institute of Non-Metallic Material, Jinan 250031, China)

Abstract: The research progress on the pyrolysis mechanism of phenolic resins was reviewed. The traditional view divides the phenolic pyrolysis process into three stages. Firstly, there is further condensation and cross-linking of hydroxyl groups in phenolic resins, as well as partial breakage of methylene at the ends of molecular chains. Then, oxidation, breakage and free radical cracking of methylene occur. Finally, the charring reaction of aromatic rings in molecular chains takes place. However, the resin synthesis conditions and structures (aldehyde-phenol ratio, cross-linking density, methylene substitution position) and pyrolysis conditions (heating rate, environmental pressure, oxidizing atmosphere) of phenolic resins all have significant impacts on their pyrolysis mechanisms and kinetic parameters. There are competitive reaction paths in the pyrolysis of phenolic resins, and different heating rates lead to different dominant reaction paths. High cross-linking density and optimization of the ortho/para hydroxymethyl ratio can significantly improve the char yield of phenolic resins. Although ortho-substituted phenolic resins have a low initial decomposition temperature, they have a high char yield at high temperatures and excellent strength of the char layer. Based on this, the guiding significance of these mechanism understandings for the design strategies of high-performance ablative materials was discussed, and the research directions for the pyrolysis mechanism of phenolic resins in the future were prospected.

Keywords: phenolic resin; pyrolysis mechanism; thermal protection material; pyrolysis product; heating rate; structural regulation

高超声速飞行器在极端气动加热环境下面临高温失效风险,热防护系统对飞行器结构和内部系统的正常工作至关重要^[1-2]。烧蚀式热防护材料由于具有隔热效率高、可靠性好、成本低等特点,被广泛应用于高超声速飞行器热防护结构中^[3-4],特别是在高热流工况下具有不可替代性。酚醛树

脂因其分子结构中含有大量芳环结构且交联密度高,具备优异的力学性能和热稳定性,残炭率高且碳层稳定性好^[5],成为树脂基烧蚀热防护复合材料最理想的基体树脂^[6],广泛应用于高超声速飞行器气动外防热^[7-8]、固体火箭发动机喷管^[9-10]等领域。

通信作者: 孔国强,博士研究生,研究员,研究方向为高性能树脂基复合材料制备与应用

收稿日期: 2025-10-26

引用格式: 毕卫东,李大勇,孔国强,等. 酚醛树脂热解机理的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(12):206-212.

BI Weidong, LI Dayong, KONG Guoqiang, et al. Research progress on pyrolysis mechanism of phenolic resins[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(12):206-212.

在气动热作用下,酚醛树脂会经历相变、表面氧化、热解和成炭等复杂的物理化学反应。酚醛树脂热解吸热,热解气体逸出带走热量并形成保护边界层,生成的炭层辐射热量作为隔热层阻止热量向内部传递,是烧蚀防热的主要途径^[1]。酚醛树脂在不同力热工况下的热解行为、热解气体流动、残炭质量和炭层强度,直接决定烧蚀复合材料热防护性能的优劣^[12-14]。因此,系统研究酚醛树脂的热解机理与动力学参数,不仅能深化热防护机理认知,建立精确的热响应模型以提升仿真模拟和设计的可靠性;还能通过优化树脂分子结构和树脂改性,为调控热解路径,提升残炭率、成炭质量及防热效率提供理论支撑。

笔者旨在综述酚醛树脂热解机理的研究进展,从“经典理论、热解条件调控机制、树脂结构-热解性能关联”三个核心角度,结合近年发展的原位表征技术、极端工况环境模拟技术以及分子模拟方法,系统探讨热解环境与树脂结构对热解路径及动力学的影响,为高性能酚醛基热防护材料的优化设计提供参考。

1 酚醛树脂热解研究的经典理论

酚醛树脂加热固化后发生交联,其结构主要是苯酚基团通过亚甲基联结形成的三维体型网络。酚基和亚甲基相对较低的热稳定性使其成为热降解的初始位点。传统的热解机理通常是通过表征不同温度下的树脂残留物或者热解过程中释放的挥发物推导。由于酚醛树脂分子结构、热解环境和实验手段的差异,高温下其热解机理和结构演变结论存在差异。自20世纪50年代末以来,就有大量关于酚醛树脂高温化学结构转变的研究报道。近年借助先进技术进一步验证并补充了经典理论的微观机制。

Ouchi等^[15]研究了酚醛树脂慢速升温($<10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)下的热解行为,提出了经典的三段热解机理,热解初期酚醛树脂发生进一步交联,酚羟基之间缩合形成醚键,酚羟基和亚甲基缩合形成次甲基键并释放 H_2O ;随着温度的升高进入第二阶段,亚甲基和醚键的交联结构断裂,释放 CH_4 、 CO 、 H_2 等小分子气体;温度高于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时发生芳环脱氢反应生成炭,释放 H_2 。该研究首次明确了热解各阶段的核心反应与产物,但未考虑升温速率对反应优先级的影响。

Jackson等^[16]研究了酚醛树脂在惰性气体中快速加热($310\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$)至 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热解过程,提出了氧化热解机理。他们认为初期酚醛树脂结构中的亚甲基被氧化变成羰基,苯基甲醇被氧化为苯基甲酸,氧来自树脂吸附的氧、水分以及加热过程中产生的水;温度升高后,酚醛缩合物沿氧化和裂解两种路径分解,且以氧化反应为主,生成 CO_2 、 CH_4 、苯、甲苯、苯酚等产物;在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时,氧化生成的醌式结构发生裂环反应,生成石墨化炭层和 CO 。值得注意的是,该研究未观察到醚键形成,这与Ouchi等^[15]的结论不同,这是由于快速升温抑制了交联反应和含氧挥发物释放,加速了亚甲基的氧化。Jackson等认为通过 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后固化减少酚醛树脂中的氧化基团,可提高酚醛树脂的热稳定性,为树脂后处理工艺优

化提供了方向。

Parker等^[17]认为酚醛树脂固化后分子结构中有很多缺陷部位,如处在交联空间网状结构的端部与亚甲基相连的芳环。酚醛树脂在加热至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时端部亚甲基断裂,释放苯酚和甲基苯酚;升温至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$,主链形成自由基并重排形成醚键,分子链末端的甲基和羰基断链,释放 CO 和 CH_4 ;最后在 $700\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时苯环脱氢重排生成炭,释放 H_2 和 H_2O 。该研究指出 H_2O 主要是最后交联中间体发生成炭反应时才生成的,端部缺陷位点断裂导致苯酚化合物的生成。

Trick等^[18-19]研究了慢速升温下碳纤维增强酚醛树脂的热解,发现了二苯醚中间结构的存在,进一步验证了Ouchi等^[15]的三段热解机理。 $300\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为第一阶段,主要发生亚甲基与酚羟基的交联以及端基醚键断裂,释放出 H_2O 、甲基苯酚、苯酚和少量 CO_2 ; $400\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为第二阶段,羟基交联形成醚基释放出 H_2O , H_2O 与亚甲基反应生成 CO 和 H_2 , H_2 进一步与亚甲基反应形成芳香环连接并释放 CH_4 ,产物包括 H_2 、 CH_4 、 H_2O 、 CO 和少量的 CO_2 、 C_2H_6 等; $560\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为第三阶段,以芳环成炭释放 H_2 为主,伴随少量 CO 、 H_2O 和 CO_2 的生成。该研究将增强纤维纳入热解体系,发现纤维表面可轻微催化交联反应,但未量化纤维对热解的影响。

酚醛树脂的热解过程是多种复杂反应交叉进行的结果,热解产生的自由基和小分子参与后续反应,传统的结构跟踪只能检测阶段性产物,但很难明确裂解反应过程中具体的途径。随着计算模拟技术^[20-21]和先进原位联用测试技术^[22]的发展,人们越来越多地从微观角度对化学反应进行研究,如采用量子计算和反应动力学模拟分析反应过程中自由基、中间产物以及产物的演变规律,可以获得热解过程中详细的化学反应机理,解释传统实验难以观察到的机理和结构,并通过原位联用测试技术进行验证。

Jiang等^[23-24]通过裂解-色谱质谱联用研究了酚醛树脂的高温结构变化,进一步证明了三段裂解理论。研究表明在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上发现苯及其甲基衍生物、氧杂蒽类产物和萘、菲及其甲基衍生物的生成。苯及其甲基衍生物由酚羟基与亚甲基交联后裂解产生;氧杂蒽类来自邻位取代酚羟基缩合环,在高温下进一步结构重排,促进酚醛树脂向稠环化方向发展;萘、菲及其甲基衍生物是酚醛树脂向半炭化、炭化结构转化过程中产生的联苯稠环结构,最终脱氢形成无定形碳。

Zheng等^[25]结合热重-红外联用与反应分子动力学模拟,验证了酚醛树脂的三段热解机理,主要热解产物包括 H_2O 、 H_2 、 CH_4 、 CO_2 、 CO 、苯酚及其衍生物,明确 H_2O 通过分子间脱水形成, H_2 源自芳环C—H断裂的机制,高温($2\ 000\text{K}$ 以上)下苯环脱氢成炭与苯环开环释放出乙炔为竞争性反应,但以脱氢反应为主,补充了经典理论未涉及的高温下芳环热解的竞争反应。

陈治宇等^[26]和张娜等^[27]采用密度泛函理论计算酚醛树脂的热解过程,结合动力学和热力学分析确定各反应路径优先顺序:首先发生脱水缩合反应,之后是亚甲基桥的断裂和

氧化。对亚甲基桥的断裂和氧化提出了5条反应路径,断裂路径包括亚甲基断裂直接生成苯酚及邻甲酚,亚甲基断裂后被羟基自由基氧化成羧基和羰基,经脱羧基和羰基反应生成 CO_2 、 CO 和苯酚;氧化路径是亚甲基直接被酚羟基解离的羟基自由基氧化,经脱羧基和羰基反应生成 CO_2 、 CO 和苯酚;优先反应路径为亚甲基断裂生成苯酚和邻苯酚,这与Parker等^[17]的实验结果及Zhen等^[28]对纳米孔酚醛热解的研究结论一致。计算结果明确了亚甲基直接氧化或断裂后氧化更容易脱羧生成 CO_2 , CO_2 比 CO 优先释放,对传统的亚甲基桥的裂解提供了理论支持,并显示可通过提高酚醛树脂交联度、降低羟基密度来提升残炭率。

Zhong等^[29]针对酚羟基在酚醛树脂热解过程中的作用机制开展反应分子动力学模拟,发现热解初期酚羟基均裂生成高活性酚氧自由基和羟基自由基,进而引起苯环开环反应和脱水反应,生成 H_2O 、 CO 、 CO_2 等含氧小分子,最终降低残炭率。升温速率加快会导致羟基自由基来不及释放,直接参与后续分解反应。该研究明确了酚羟基对酚醛树脂热稳定性的负面作用,解释了硼/硅改性封闭酚羟基减少自由基、提高热稳定性和成炭率的机理。

针对酚醛树脂热解过程中释放气体种类和浓度的全面定量测量手段的缺乏,Feltis等^[30]开发了可调谐二极管激光吸收光谱和质谱的原位联用仪器,实现酚醛树脂热解气体的“种类-浓度-时间/温度”同步监测。酚醛树脂加热至1 100 $^{\circ}\text{C}$ 时,热解气体主要包括 H_2O (32.8%), CO_2 (18.6%)和甲苯(15.1%), CH_4 (7.4%)、苯酚(7.0%)、 H_2 (4.5%), CO 的释放量很少,证实酚醛热解以脱水、脱羧及芳烃释放为主导,氧化反应为核心裂解途径。该技术解决了传统方法无法定量捕捉瞬时气体浓度的问题,为热解模型参数优化提供数据支持。

综上,经典三段热解机理是酚醛树脂热解的基础框架,核心过程涉及树脂进一步交联脱水、亚甲基断裂与氧化、芳环脱氢成炭或裂环成碳,但并未讨论酚醛结构影响和热解环境的影响,不同的研究得到的结论有所不同,如酚醛热解初期的脱水过程主要有3个反应,包括羟基缩合生成苄基醚或者氧杂蒽、羟基和亚甲基反应进一步交联以及酚羟基与芳氢缩合生成水,化学反应如图1所示。Ouchi等^[15]和Parker等^[17]观察到了醚键的存在,热解过程中羟基缩合生成苄基醚或者氧杂蒽,Jackson等^[16]在快速升温下未观察到醚键形成,认为水主要是甲基醇与芳香氢脱水缩合形成亚甲基键产生的。这些研究结论的不同是由于热解条件(尤其升温速率、热解温度)的差异及酚醛树脂本身组成与结构(如交联度、取代位)的不同,导致主反应路径和微观机理有所不同,而非机理矛盾。深入研究不同条件和不同结构的酚醛树脂热解机理,对于优化酚醛树脂性能与热防护结构设计具有重要意义。

2 热解条件对酚醛树脂热解机理的影响

真实飞行器热防护场景中,材料表面和内部升温速率差异显著,气动热环境中飞行器表面升温速率达到了60 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上,而内部升温速率较小,且面临氧化气氛、环境压力变化

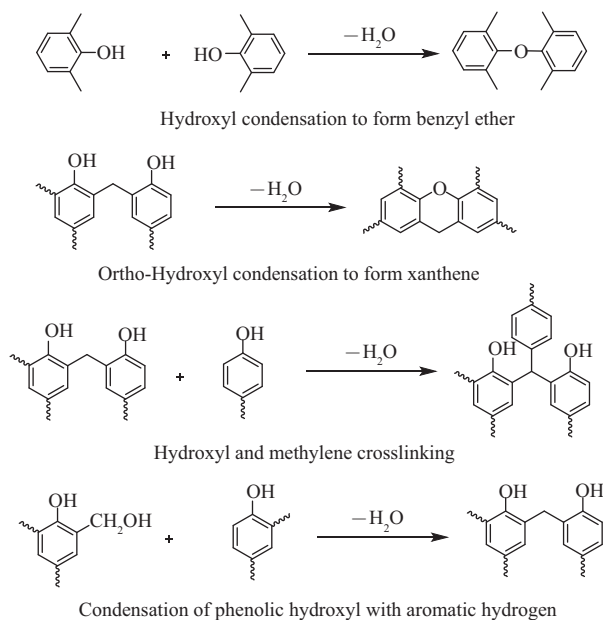


图1 酚醛树脂热解初期的脱水过程

Fig. 1 Dehydration process of phenolic resin at initial pyrolysis stage及增强纤维作用等复杂条件,这些因素改变热解反应的竞争关系,显著影响热解路径、产物分布及残炭性能。因此研究升温速率、氧化气氛等环境条件对酚醛树脂热解过程的影响十分必要。

升温速率是影响热解机理最关键的因素,其通过改变反应速率与产物扩散速率的相对大小,影响交联、断裂、氧化等反应的优先级,形成加热速率依赖的竞争反应路径。这是传统单一路径模型无法解释的核心机制,也是近年研究的重点方向。

马伟等^[31]采用激波管-气相色谱耦联技术(可实现1 μs 内加热至目标温度,模拟极高升温速率)研究了1 200~1 800 K下的酚醛树脂热解行为,发现在1 400 K以下,主要发生亚甲基桥链断裂,主要产物为 H_2O 、 CO 、乙炔和苯;1 400 K以上,芳环结构发生开环反应并释放出乙炔,并且随着热解温度的进一步升高,1 800 K时乙炔成为最主要热解产物。该研究表明热解机理随温度和升温速率发生显著变化,极高升温速率下苯环开环和热解速率增加,导致材料热解气化率上升,残炭率下降,乙炔成为了最主要的碳氢化合物产物,与低升温速率下的苯系和甲烷不同,高升温速率下的烧蚀环境应建立以乙炔为热解初产物的烧蚀流场高温气相化学反应动力学模型。

Bennett等^[32]对比了两种极端加热速率(20 000 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 和20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)下酚醛树脂热解产物的差异。在超快加热条件下生成更多酚和甲基酚等挥发性有机物;慢速加热时则产生更多 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 等小分子气体,但不同加热速率下残炭的元素组成高度相似,热解过程遵循元素守恒,产物分布差异源于反应路径动力学而非热力学。热解时的快速加热抑制二次反应,保留初级裂解产物;慢速加热则为二次反应提供充足时间,使初级产物进一步转化为稳定小分子。

Bessire 等^[33-34]通过热重分析和原位质谱系统研究了酚醛浸渍碳烧蚀材料(PICA)在不同升温速率下(3.1, 6.1, 12.7, 25 °C/s)的真空热解行为,进一步细化了速率依赖的三段热解机理。初始阶段(200~500 °C)低升温速率(<12.7 °C/s)下以交联缩合为主,生成醚键与C—C键,释放H₂O(脱水缩合产物);高温升温速率(25 °C/s)下热解峰向低温偏移,交联反应被抑制,以亚甲基桥断裂主导,释放酚类衍生物;中温阶段(400~800 °C)亚甲基断裂和含氧基团分解同步进行,并释放出CO, CH₄和CO₂,低升温速率下CO与CO₂生成量显著高于高升温速率,高升温速率下CO与CH₄比值降低;高温阶段(>800 °C)芳环碳化成炭释放H₂,高升温速率下残炭含氧量更高(11%),残炭导热系数低。该研究发现25 °C/s 高升温速率下热解峰向低温偏移约30 °C,这是传统反应模型无法解释的,证实酚醛树脂热解存在加热速率依赖的竞争反应路径。

Celeste 等^[35]采用分子束质谱技术系统研究了酚醛树脂在不同升温速率(0.83, 3.03, 5.83, 11.54, 23.11 °C/s)下的热解过程,定量测试了15种气态产物的产率,发现酚醛树脂的热解存在三种竞争性的反应路径:交联反应形成醚键或C—C交联生成H₂O、亚甲基桥断裂释放挥发性芳烃,酚羟基分解生成CO和H₂O。升温速率影响热解过程中的产物扩散速率和自由基反应,进而影响反应路径。低升温速率下缩合反应占主导,交联程度进一步提高,最终残炭率较高;随着升温速率提高,亚甲基桥的断裂占主导,挥发物释放增多,残炭率变低;温度更高时酚羟基的分解随升温速率的增加而增大,更容易发生羟基自由基引起的氧化裂解,这解释了Ouchi 等^[15]与Jackson 等^[16]研究结果不同的原因。

基于上述研究^[32-35], Torres-Herrador 等^[36-37]建立了酚醛树脂热解的低温和高温双路径竞争反应模型,低温路径活化能更低,但高温路径指前因子更高,导致高升温速率下高温路径主导,并且两个指前因子强正相关,反映两个竞争路径的耦合效应。他们进一步通过微热反应器结合二维气相色谱研究^[38]证实快速热解(10³ K/s)残炭率比慢速热解低约5%,这是由于快速加热抑制低温区炭前驱体的形成,提高裂解挥发分的释放量。不同升温速率下的酚醛树脂热解的反应竞争机制有助于优化热防护结构中的烧蚀模型,将飞行中非线性升温速率纳入模型可提高热防护系统的设计可靠性。

Guo 等^[39-41]将加热速率和环境压力引入Arrhenius 方程中,基于Bessire 在不同加热速率(3.1, 6.1, 12.7 K/s)下得到的PICA 热重数据^[33],建立热解层模型来模拟PICA 在气动加热下的热响应,提出了耦合加热速率和环境压力的热解速率公式,解释了加热速率升高导致热解曲线向低温偏移的现象。高加热速率加剧材料热解,热解气体生成量增加,增强表面热流阻塞效应,从而降低背板温度,提升材料热防护性能。而高压环境抑制气体流动,导致热解气体在材料内部积聚和反向流动,削弱热耗散效果。该模型为飞行器热防护系统轻量化设计提供了关键参数,如高超声速再入段(高升温速率、低气压)可通过优化树脂结构增强热解气体阻塞效应,提升

隔热效率。

传统热解实验通常在真空或者惰性气体中进行,忽略了真实飞行中氧化环境的影响,而氧化在酚醛树脂的热解中也起到重要作用。Huang 等^[42]通过固定床裂解实验结合分子反应动力学模拟,系统研究了酚醛树脂在不同高温氧化环境(常规氧气、原子氧、高能氧离子)下的热解行为,结果表明高温氧化条件下酚醛树脂主要分解产物为单环芳烃和小分子气体(如CO, H₂),氧通过释放氧原子、断裂C—C与C=C键破坏芳环结构,从而加剧树脂结构破坏氧化,加速材料烧蚀,导致残炭率大幅降低,飞行器在临近空间飞行时应重点考虑氧气对烧蚀的影响,可通过增加交联密度减少端基酚(易氧化位点)从而提升残炭率,引入耐氧杂原子(如Si, B)阻断氧扩散路径。

酚醛树脂应用于热防护结构时一般采用硅基纤维或碳纤维增强复合材料的形式,纤维界面的存在和导热性能的差异也会影响酚醛树脂的热解。Gallegos 等^[43]发现碳纤维表面通过物理吸附抑制小分子挥发,并催化芳构化反应,促进残炭石墨化,提升抗烧蚀性能,这是因为碳纤维表面的羟基与羧基基团可与树脂热解产生的自由基结合,抑制自由基引发的断链反应。Wang 等^[44]研究了石英纤维增强酚醛复合材料的的热解,发现石英纤维周围的酚醛树脂优先热解,且纤维的导热性影响整体温度分布,大直径纤维有助于降低复合材料整体温度,提升隔热性,纤维体积分数的增加提高了材料的最终整体平均温度,增加了进一步烧蚀的可能性,该研究为复合材料的纤维选型与含量优化提供了思路,如长时低热流场景需选用大直径、低体积分数的石英纤维增强复合材料以提高隔热性能。

Huang 等^[45]研究了不同密度的低密度石英纤维/酚醛树脂复合材料在长时中低热流下的热解,发现低密度(0.5 g/cm³)复合材料的热解活化能较高密度复合材料(0.8 g/cm³)低30%以上,低密度复合材料更易分解,这是因为低密度材料的孔隙率高,热解气体扩散阻力小,加速了反应进行,在低密度复合材料的热防护设计中需平衡轻量化与抗热解稳定性。

3 酚醛树脂的结构对热解过程的影响

酚醛树脂的化学结构(交联密度、亚甲基取代位、羟甲基含量)由合成过程中的醛酚比、催化剂种类调控,直接决定其热稳定性与热解路径,结构差异会导致热解活化能、残炭率、炭层性能的显著变化。近年研究重点围绕“醛酚比-交联密度”和“亚甲基取代位-成炭机制”对热解行为的影响,明确了结构调控的规律,为树脂分子设计提供了指导。

3.1 醛酚比与交联密度

醛酚比是决定交联密度的关键参数,通过改变亚甲基桥的数量与分布,影响热解过程中的交联与断裂反应平衡,但是并非醛酚比越高越好,存在最优区间以实现热稳定性最大化。

Rao 等^[46]对比醛酚比为1.0和1.5的酚醛树脂热解行为,发现二者热解活化能从90 kJ/mol增加到170 kJ/mol,相差近

1倍,显示通过控制单体比例以控制树脂的交联密度,可以增强酚醛树脂热稳定性。Hu等^[47]通过核磁共振氢谱定量表征羟甲基含量,结合热裂解-质谱联用建立醛酚比-交联度-性能之间的定量关系,发现醛酚比在1.20~1.46时交联密度适中,热解活化能最高,热解后得到高交联炭层;醛酚比>1.46时,过量亚甲基桥易分解产生小分子气体^[48],降低热稳定性;当醛酚比<1.20时,交联密度不足导致分子链易发生断裂。醛酚比优化是提升酚醛树脂热稳定性的重要途径。

Purse等^[49]采用原位移除热解气体的反应分子动力学模拟方法(避免气体再反应影响结果),研究不同醛酚比(1.0, 1.5, 2.0)和不同温度(1 500, 2 500, 3 500 K)下的酚醛热解机理。结果表明残炭率随着醛酚比的增大而增加,随热解温度的升高而降低。在高温下(>2 500K),交联程度较低的结构热解过程进展得更快,高度交联的结构在惰性气氛下的高温环境中稳定性更强。高温下苯环开环是碎片化的主要路径,同时释放出乙炔,这与马伟等^[51]的研究结果一致。

Wang等^[50]研究了不同固化交联密度的线性酚醛树脂的热解机理,通过增加六亚甲基次胺提高交联密度,可以减少末端酚环数量,减少低温热解失重,提高热分解温度和残炭率。通过调控六亚甲基次胺用量优化线性酚醛树脂交联密度,可协同提升热稳定性和残炭率。

Yan等^[51]通过反应力场分子动力学模拟,对比了不同交联和支化结构对酚醛树脂热解过程的影响,高度支化的交联结构通过形成三维网络碳骨架,有效抑制热解过程中的分子断裂,提高酚醛树脂的残炭率,但对小分子生成的活化能影响有限,证明可通过引入支化单体(如间苯二酚)增强酚醛树脂网络骨架,提升热稳定性。

3.2 亚甲基取代位

酚醛树脂中亚甲基在苯环上的取代位(邻-邻o-o'、邻-对o-p、对-对p-p')影响热解过程中的分解、成环反应与炭层微观结构,邻位取代虽降低起始分解温度,但可通过成环反应提升高温残炭率与炭层强度。

Bian等^[52-53]采用密度泛函理论计算不同结构酚醛树脂中亚甲基桥的C—C键和羟基C—O键的键解离能以及羟基、苯和亚甲基的反应活性。结果表明羟基和苯基都是自由基反应的潜在反应位点,尤其羟基是最活泼的反应位置。亚甲基的反应活性受其构象影响,o-o'位的酚醛树脂中形成了更多的氢键,尤其是分子内氢键,降低了亚甲基的反应活性,提高热稳定性,为高温成环保留碳源,苯环中碳原子的反应活性也与苯环上的甲基取代基有关。

陈鸯飞等^[54-56]利用固体核磁共振谱追踪了不同酚醛树脂的热解行为与结构的关系,认为亚甲基的热解主要是由于被断裂成甲基,而不是被氧化反应。亚甲基含量高,交联程度大的酚醛树脂固化物高温成炭率较高,亚甲基取代位影响酚醛树脂的热解行为^[57]。部分o-o'位的亚甲基和o-p位的亚甲基在350~450℃发生断裂,p-p'位的亚甲基主要在400~620℃断裂,p-p'位亚甲基比o-o'位亚甲基的起始分解温度

高50℃左右,但是o-o'位亚甲基的高温成炭率高,这是由于o-o'位亚甲基相连的两个酚环受热时可经分子内脱水后烷化成氧杂萘环,由于存在空间位阻,o-o'位亚甲基不可能全部参与成环反应。随着热处理温度的提高,酚羟基易转化为醌酮结构^[58],使得酚醛树脂中o-o'位(或o-p位)亚甲基受热易断裂^[52],o-o'位亚甲基的存在会降低酚醛树脂的起始热分解温度。但o-o'位亚甲基烷化成环时与其相连的苯环中的碳元素得以保留,因而有利于炭化成焦,可以在一定程度上提高其高温成炭率,这与文献^[59]中研究结果一致,解释了起始分解温度低但高温残炭率高的矛盾现象,而高起始分解温度并不等于高热稳定性。

基于不同交联密度和亚甲基取代位对酚醛树脂热解行为和烧蚀性能的影响,魏化震等^[60-62]开发了过渡金属与碱土金属复配催化剂体系,合成了具有高醛酚比、高邻/对位羟甲基比的酚醛树脂。相较于钨酚醛、硼酚醛等,合成的酚醛树脂初始分解温度与800℃的残炭率最低,但是超过800℃后残炭率基本不再变化,成炭热稳定性优异^[63]。高醛酚比可以提高酚醛树脂的交联密度,过渡金属碱性催化剂提高邻位羟甲基比例,使树脂固化物网状交联结构排列较为整齐,炭化时邻位亚甲基更易形成的平面性好的稠环结构,脱氢成炭的石墨化程度更高,炭层强度和高温热稳定性更优。

Zhao等^[64]合成了不含游离酚的酚醛树脂,通过调控羟甲基含量和引入线性酚醛树脂优化树脂的交联密度和桥键类型,减少不稳定的醚键和端基数量,提高亚甲基桥比例,有效提高了酚醛树脂的工艺性、力学性能和热稳定性,优化烧蚀后炭层质量。通过高交联密度、低端基/醚键的结构设计代替杂原子掺杂提升酚醛树脂耐烧蚀能力。因此调控醛酚比和邻/对位羟甲基比例以提高交联度和热稳定性,优化热解成炭路径,是增强炭层强度和隔热性能、提升复合材料防热效率的有效策略。

4 结语与展望

酚醛树脂热解机理研究已从经典的三阶段理论发展到涵盖多尺度(分子、微观、宏观)、多因素(结构、升温速率、环境)的系统研究,主要研究进展如下。

(1)从经典的三阶段式热解机理,进一步细化不同热解环境和树脂结构的理论模型,揭示酚醛树脂热解存在升温速率依赖的竞争反应路径、极高升温速率下芳环开环释放乙炔、氧化氛围下芳环破坏加速等新机理;通过分子模拟与原位表征,量化了自由基演化、中间产物作用等微观过程,阐述了不同经典理论的差异来源。

(2)醛酚比与交联密度对酚醛树脂的热稳定性有关键影响,o-o'位亚甲基具有低起始分解温度、高温残炭率高的特性,同时酚醛树脂的残炭率并不是越高越好,需结合具体工况和烧蚀防热机理进行可控设计,如高超声速飞行器热防护结构表面(高升温速率、氧化氛围)需优先保证炭层强度与热解气体阻塞效应,而热防护结构内部(低升温速率、惰性氛围)需提升热解活化能,减少失重,综合提升热防护结构

强度。

(3)先进原位表征和快速加热技术、分子动力学计算模拟等技术的应用,解决了传统离线表征无法捕捉瞬时产物、极端工况难以模拟的问题,实现了热解机理从宏观推断到微观证实的转变。

尽管关于酚醛树脂热解机理取得一定进展,但针对极高升温速率、长时低热流等真实飞行场景的研究较少,现有模型无法精准预测这些工况下的热解气体生成速率与炭层演化;低密度酚醛复合材料是热防护系统轻量化的关键,但目前研究多单独关注热解或传热,未建立“热解气体流动-孔隙结构变化-传热效率”的耦合模型;硼、硅、氮等杂原子改性是提升酚醛树脂抗烧蚀性的常用手段,但现有研究多关注宏观性能(如残炭率、烧蚀率),对杂原子如何影响自由基演化、键能变化的定量研究不足,导致改性工艺依赖经验,无法精准设计。

在未来酚醛树脂的热解行为研究,一方面应更广泛地应用原位红外光谱、原位X射线衍射、超快光谱等技术实时监测热解过程的结构演变与中间产物;结合量子化学计算和分子动力学模拟精确预测不同结构与改性条件下的热解路径、产物及动力学参数,加速机理认知和材料研发。深入研究不同化学结构、杂原子改性和纳米材料掺杂等对酚醛分子结构、化学键性质及热解机理的影响。加强对高超声速气动热环境和长时低热流环境下酚醛树脂(特别是低密度酚醛复合材料体系)的热解机理、产物扩散、孔隙率变化及炭层演化行为的研究,建立从分子水平热解机理到宏观烧蚀性能的映射关联模型,指导高性能、高可靠性、轻量化热防护材料的设计。

参考文献

- [1] WANG Xuenan, et al. *Energies*, 2025, 18(4). DOI: 10.3390/en18040819.
- [2] BROCIK R, et al. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2024, 218. DOI:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2023.124772.
- [3] MISHRA J K, et al. *Defence Science Journal*, 2021, 71(2):289–295.
- [4] ZHANG Y, et al. *Polymer Composites*, 2025, 46(10):8 731–8 769.
- [5] BERDNIKOVA P V, et al. *Catalysis in Industry*, 2021, 13(2): 119–124.
- [6] 宋东华,等. *化学研究*, 2023(6):533–537.
SONG Donghua, et al. *Chemical Research*, 2023(6):533–537.
- [7] 张麟,等. *工程塑料应用*, 2013, 41(9):33–37.
ZHANG Lin, et al. *Engineering Plastics Application*, 2013, 41(9): 33–37.
- [8] 冯志海,等. *材料工程*, 2020, 48(8):14–24.
FENG Zhihai, et al. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(8): 14–24.
- [9] LIANG Qun, et al. *Acta Mechanica Sinica*, 2022, 38. DOI:10.1007/s10409-022-22081-2.
- [10] 李大勇,等. *工程塑料应用*, 2023, 51(11):37–43.
LI Dayong, et al. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(11): 37–43.
- [11] CHEN Yu, et al. *Composites Science and Technology*, 2024, 258. DOI:10.1016/j.compscitech.2024.110898.
- [12] GOSMA M R, et al. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2025, 39(1):25–37.
- [13] ZHENG Shaohang, et al. *Composites Science and Technology*, 2024, 257. DOI:10.1016/j.compscitech.2024.110819.
- [14] GUO Jin, et al. *Acta Astronautica*, 2020, 166:209–217.
- [15] OUCHI K, et al. *Fuel*, 1959, 38:429–443.
- [16] JACKSON W M, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 1964, 8(5):2 163–2 193.
- [17] PARKER J A, et al. NASA-TR-R-276, Ames Research Center, 1967.
- [18] TRICK K A, et al. *Carbon*, 1996, 33(11):1 509–1 515.
- [19] TRICK K A, et al. *Carbon*, 1997, 35(3):393–401.
- [20] XING Xiaolong, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 186. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109534.
- [21] YANG Jundong, et al. *Materials Today Communications*, 2023, 36. DOI:10.1016/j.mtcomm.2023.106683.
- [22] ZHENG Shaohang, et al. *Composites Science and Technology*, 2024, 257. DOI:10.1016/j.compscitech.2024.110819.
- [23] JIANG Haiyun, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97 (8):1 527–1 533.
- [24] 蒋海云,等. *功能材料*, 2008, 39(6):1 024–1 026.
JIANG Haiyun, et al. *Journal of Functional Materials*, 2008, 39(6): 1 024–1 026.
- [25] ZHENG Fangjuan, et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 157. DOI:10.1016/j.jaap.2021.105222.
- [26] 陈治宇,等. *宇航材料工艺*, 2018, 48(1):30–36.
CHEN Zhiyu, et al. *Aerospace Materials & Technology*, 2018, 48 (1):30–36.
- [27] 张娜,等. *化工学报*, 2023, 74(2):843–860.
ZHANG Na, et al. *CIESC Journal*, 2023, 74(2):843–860.
- [28] ZHEN Qian, et al. *Composites Communications*, 2023, 40. DOI: 10.1016/j.coco.2023.101573.
- [29] ZHONG Yuhu, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 125:97–104.
- [30] FELTIS S E, et al. *Optics Continuum*, 2025, 4(6):1 242–1 254.
- [31] 马伟,等. *航空材料学报*, 2008, 28(2):91–94.
MA Wei, et al. *Journal of Aeronautical Materials*, 2008, 28(2): 91–94.
- [32] BENNETT A, et al. *Macromolecular Symposia*, 2014, 339(1): 38–47.
- [33] BESSIRE B, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 7 (3):1 383–1 395.
- [34] BESSIRE B, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (25):21 422–21 437.
- [35] CELESTE H, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17

- (27):39 526–39 541.
- [36] TORRES-HERRADOR F, et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 141. DOI:10.1016/j.jaap.2019.05.014,
- [37] TORRES-HERRADOR F, et al. *Aerospace Science and Technology*, 2020, 100. DOI:10.1016/j.ast.2020.105784.
- [38] TORRES-HERRADOR F, et al. *Aerospace Science and Technology*, 2021, 119. DOI:10.1016/j.ast.2021.107079.
- [39] GUO Jin, et al. *Acta Astronautica*, 2020, 171:352–358.
- [40] GUO Jin, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139 (12). DOI:10.1002/app.51726.
- [41] GUO Jin, et al. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2022, 28. DOI:10.1016/j.tsep.2021.101068.
- [42] HUANG Qingfu, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(6):2 642–2 656.
- [43] GALLEGOS I, et al. *Journal of Materials Science*, 2025, 60: 5 106–5 124.
- [44] WANG Yu, et al. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2023, 146. DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2023.106895.
- [45] HUANG Xiaoyu, et al. *Aerospace*, 2025, 12(2). DOI: 10.3390/aerospace12020081.
- [46] RAO M R, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1997, 49(1):261–268.
- [47] HU Honglin, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 146:1 049–1 062.
- [48] TANG K, et al. *Polymer Testing*, 2022, 111. DOI:10.1016/j.polymer-testing.2022.107626.
- [49] PURSE M., et al. *Journal of Materials Science*, 2022, 57:7 600–7 620.
- [50] WANG Yong, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 111: 239–246.
- [51] YAN Yishu, et al. *Chemical Engineering Science*, 2023, 272. DOI: 10.1016/j.ces.2023.118606.
- [52] BIAN Cheng, et al. *RSC Advances*, 2016, 6(60):55 007–55 016.
- [53] BIAN Cheng, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(35):9 440–9 451.
- [54] 陈鸯飞等, *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(5):71–74.
CHEN Yangfei, et al. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2009, 25(5):71–74.
- [55] 陈鸯飞, 等. *热固性树脂*, 2008, 23(4):4–8.
CHEN Yangfei, et al. *Thermosetting Resin*, 2008, 23(4):4–8.
- [56] CHEN Yangfei, et al. *Thermochimica Acta*, 2008, 476(1-2):39–43.
- [57] 陈鸯飞, 等. *高分子学报*, 2008(5):399–404.
CHEN Yangfei, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2008(5):399–404.
- [58] COHEN Y, et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1992, 22:153–178.
- [59] COSTA L, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 56(1): 23–25.
- [60] 魏化震, 等. *塑料工业*, 2003, 31(2):6–18.
WEI Huazhen, et al. *China Plastics Industry*, 2003, 31(2):6–18.
- [61] 魏化震, 等. *材料工程*, 2003, 3:31–34.
WEI Huazhen, et al. *Journal of Materials Engineering*, 2003, 3: 31–34.
- [62] 魏化震, 等. *工程塑料应用*, 2000, 28(5):4–7.
WEI Huazhen, et al. *Engineering Plastics Application*, 2000, 28 (5):4–7.
- [63] 齐凤杰, 等. *热固性树脂*, 2008, 23(5):31–33.
QI Fengjie, et al. *Thermosetting Resin*, 2008, 23(5):31–33.
- [64] ZHAO Yuhong, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2025, 231. DOI:10.1016/j.polymerdegradstab.2024.111073.