

SiBCN陶瓷前驱体改性邻苯二甲腈树脂的制备及性能研究

熊靖芸¹ 王子龙^{2,3} 刘文彬² 周恒³ 赵彤³

(1 机械科学研究总院集团有限公司先进成形技术与装备国家重点实验室, 北京 100083)

(2 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001)

(3 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

文 摘 随着先进装备的发展速度越来越快,提升聚合物的耐温等级,对拓展其在航空航天领域的应用具有重要意义。本文通过利用SiBCN陶瓷前驱体改性4,4'-(1,3-苯氧基)邻苯二甲腈树脂(APN)制备了耐高温聚合物材料(CPN),研究了改性树脂的耐热性能及机理。该树脂具有优良的耐热性能,当SiBCN质量分数为20%时,CPN质量损失10%时的温度(T_d^{10})为608.07 °C(N_2 氛围)。动态力学分析(DMA)的结果表明,CPN碳纤维复合材料的玻璃化转变温度高于500 °C,比APN-NH₂碳纤维复合材料的玻璃化温度高出约100 °C;当SiBCN质量分数为40%时,CPN能够在900 °C有氧环境下经过30 min处理后仍然保持完整形貌;研究发现,高温条件下CPN内部形成键能较大的Si—O和B—O键,从而显著提升其耐热性能。

关键词 邻苯二甲腈树脂,陶瓷前驱体,耐热性能,固化,热氧稳定性

中图分类号:TB35

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2024.04.006

Study on Preparation and Properties of Phthalonitrile Resin Modified by SiBCN Ceramic Precursor

XIONG Jingyun¹ WANG Zilong^{2,3} LIU Wenbin² ZHOU Heng³ ZHAO Tong³

(1 State Key Laboratory of Advanced Forming Technology and Equipment, China Academy of Machinery Science and Technology Group Co., Ltd., Beijing 100083)

(2 College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

(3 Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract With the rapid development of advanced equipments, it is of great significance to improve the heat resistance for polymer to expand its application in aerospace field. In this paper, 4, 4'-(1, 3-phenoxy) phthalonitrile resin (APN) was modified with SiBCN ceramic precursor to produce high heat resistant material (CPN) and the heat resistance property and mechanism of the modified resin were studied. The results show that when SiBCN mass fraction is 20%, the T_d^{10} of the CPN is 608.07 °C (N_2). According to the dynamic mechanical analysis (DMA) results, the glass transition temperature of CPN carbon fiber composites is higher than 500 °C, which is 100 °C higher than that of APN-NH₂ carbon fiber composites. When SiBCN mass fraction is 40%, the CPN can maintain the integrity of appearance morphology after 30 min treatment at 900 °C under aerobic environment. The ceramic precursors can form Si—O and B—O bonds in the modified resin under high temperature conditions, which significantly improves the heat resistance.

Key words Phthalonitrile resin, Ceramic precursor, Heat-resistance, Curing, Thermal oxygen stability

0 引言

随着航空航天等领域的飞速发展,人们对耐热

材料的耐高温极限提出了更高要求。在500~900 °C的服役温度区间使用的短时耐高温材料,目前以陶

收稿日期:2022-07-04

第一作者简介:熊靖芸,1987年出生,硕士研究生,主要从事复合材料改性、工艺成型及装备可靠性方面的研究工作。E-mail:xjycmatc@163.com

通信作者:周恒,1984年出生,研究员,主要从事耐高温、抗烧蚀、结构-功能一体化树脂基复合材料研究工作。E-mail:zhouheng@iccas.ac.cn

瓷基复合材料和金属材料为主,这两类材料存在密度大、成型难等问题,难以满足航空航天领域对轻质高强、易成型等高耐热材料的需求。虽然聚合物基材料具有轻质高强、易成型、易后期加工、低成本等优点,但是,聚合物的化学键(C—C)在高温环境下容易被破坏,导致其很难在 500 °C 以上的温度下服役^[1-2]。因此,提升聚合物基材料的耐温等级,拓展其在耐高温领域的应用具有重要意义。

邻苯二甲腈树脂具有耐高温、抗烧蚀、热氧稳定、吸水率低等^[3-6]优异特性,是最重要的耐高温树脂之一^[7-9]。为提升邻苯二甲腈树脂在 500 °C 以上高温条件下的服役能力,常用的方法为有机-无机杂化和引入高熔点无机颗粒。有机-无机杂化被认为是提高聚合物基材料耐热性能的有效方法^[10-13]。将有有机结构与无机元素,如硼(B)、硅(Si)和磷(P)等相结合,形成有机-无机杂化结构^[14-19],利用无机元素能够在高温条件转化为耐高温无机氧化物的特点,提高杂化树脂的耐热性能。例如,HU Junjie 等^[20]采用该方法合成了一种含硅元素的邻苯二甲腈树脂(SiBPPN),在氮气氛围下,SiBPPN 的残重率高达 81.5% (800 °C),质量损失 5% 时的温度(T_d^5)为 546 °C。这种方法的最大的优点在于无机元素与有机元素分子级的杂化,固化物中的无机元素分散得更加均匀,提高聚合物基材料耐热性能的同时,还有利于保持其力学性能。但是这种方法也有其不可避免的缺点,比如原料中的氯元素环境不友好、无机元素的氯化物活性极高、反应条件要求高(无水、无氧)以及无机元素的引入量受限等。

另一种方法是将高熔点的无机颗粒(如氮化硼、二氧化硅和氧化铝等)引入到聚合物基体中提高聚合物基材料的耐热性^[21-24]。其原理为无机颗粒物理隔离或减少高温气体与聚合物基体的直接接触,因而提高聚合物的耐热性能。比如,氧化铝颗粒改性的间苯二腈型邻苯二甲腈树脂(R-CN/ Al_2O_3),其质量损失 10% 时的温度(T_d^{10})为 560 °C,残碳率为 75.21%^[25]。这种方法具有制备过程简单和成本低的优点。然而,无机颗粒均匀分散于树脂基体是个难题,而且加入的无机颗粒会破坏树脂基体的连续结构,颗粒与树脂的界面结合强度低,导致聚合物基材料力学性能下降^[26-28]。

陶瓷前驱体能兼顾无机元素分子级改性及无机颗粒共混改性的优点,同时无机元素以分子级存在于陶瓷前驱体主链或者侧链,经过高温裂解可以转化成为陶瓷材料^[29-30],提高改性树脂的耐热性能^[31-32]。此外,

陶瓷前驱体具有良好的溶解性,室温溶解于 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、丙酮、乙醇和丙烷等多种有机溶剂,有助于与聚合物基体一同在有机溶剂中均匀分散,避免陶瓷颗粒团聚和分散不均等问题。

本文利用 SiBCN 陶瓷前驱体改性邻苯二甲腈树脂,制备得到耐高温的改性树脂 CPN,并研究改性树脂的耐热性能、耐热机理和复合材料相关热性能。

1 实验

1.1 原料

原料如表 1 所示,主要原料的化学结构示意图如图 1 所示。

表 1 实验原料
Tab. 1 Raw materials

原料	厂家	纯度
SiBCN 陶瓷前驱体	自制 ^[33]	工业纯
邻苯二甲腈树脂(APN)	自制	工业纯
T-700 型碳纤维布	东丽	工业纯
丙酮	北京化工	试剂纯
催化剂	自制	工业纯

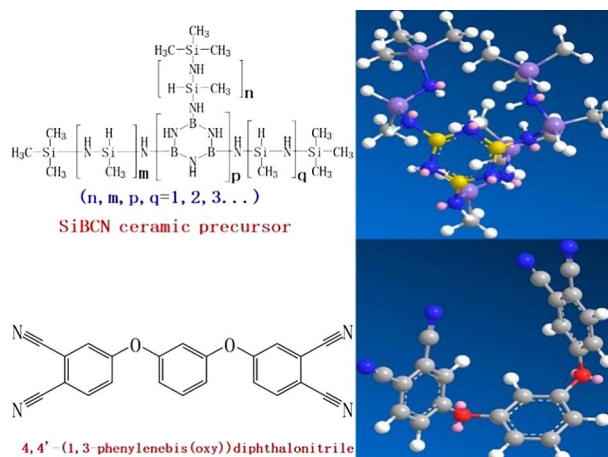


图 1 APN 和 SiBCN 陶瓷前驱体的化学结构示意图

Fig. 1 The diagrammatic sketch of the chemical structures for APN and SiBCN ceramic precursor respectively

1.2 实验设备

用到的设备如表 2 所示。

表 2 实验设备
Tab. 2 Instruments Experimental

仪器	型号	厂家
FT-IR	TENSOR27	布鲁克香港有限公司
TGA	STA 409 PC	德国耐驰
	STA 449F3	
DSC	DSC6220	日本精工电子纳米科技有限公司
	DSC822e	
SEM,EDS	S-4800	日立公司
	DMA242c	
DMA	3220	TA 公司
XPS	ESCALAB250XI	VG 公司

1.3 改性树脂的制备及固化工艺

先将定量的SiBCN陶瓷前驱体在室温条件下加入到氮气保护的三口瓶中,随后加入计量好的APN。APN与SiBCN的质量比为1:0.1、1:0.2、1:0.3和1:0.4,分别命名为CPN1、CPN2、CPN3和CPN4,最后在160℃条件下进行熔融共混,时长为2h。另外将含氨基的邻苯二甲腈树脂催化剂与APN共混,命名为APN-NH₂。CPN系列树脂及APN-NH₂树脂固化条件为:150℃/2h+250℃/4h+375℃/10h,升温速率:3℃/min。改性树脂配方情况如表3所示。

表3 改性树脂配方
Tab. 3 Formulation of modified resins

Samples	APN/g	SiBCN/g	Catalyst/g
APN	100	0	0
SiBCN	0	100	0
APN-NH ₂	100	0	10
CPN1	100	10	0
CPN2	100	20	0
CPN3	100	30	0
CPN4	100	40	0

1.4 复合材料的制备工艺

第一步:树脂胶液制备。将CPN和APN-NH₂溶解到丙酮中,制备成树脂质量分数为50%的胶液。第二步:阴干含胶碳纤维布的制备。将碳纤维布浸润在胶液中,使碳纤维布浸满胶液,然后将其进行阴干处理。第三步:阴干的含胶碳纤维固化成型。复合材料的固化程序与树脂基体固化程序相同。复合材料的成型压力为5MPa,复合材料的尺寸为(11±0.5)cm×(16±0.5)cm×(2±0.1)mm。成型后复合材料中树脂质量分数为35%~38%。

2 结果与讨论

2.1 CPN系列树脂的热行为及固化物结构表征

采用DSC对CPN系列改性树脂的热行为进行表征,结果如图2所示。

由图2可知,APN树脂加入陶瓷前驱体后,熔融

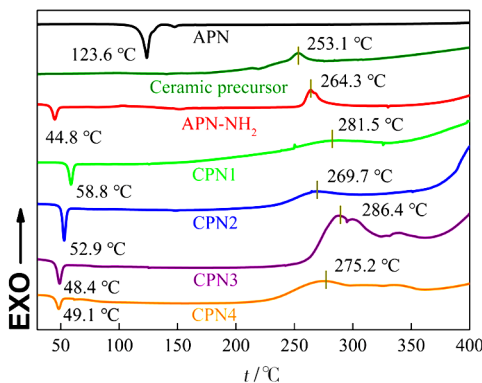


图2 改性树脂的DSC曲线

Fig. 2 The DSC curves of the modified resins

温度显著降低,从APN的123.6℃下降到CPN3(SiBCN质量分数为30%)的48.4℃,降低了74.7℃。这是由于SiBCN熔融温度较低,加热后黏度迅速下降,熔融共混过程部分APN溶解在SiBCN中,导致混合物CPN的熔融温度显著低于APN。APN树脂在400℃以前没有明显的固化放热峰,而CPN树脂在250℃附近出现了明显的固化放热峰。CPN树脂的DSC曲线中出现的放热峰表明SiBCN可以催化APN树脂的固化。随着陶瓷前驱体的含量增加,固化放热峰明显变宽。这是因为:一方面陶瓷前驱体的放热峰与邻苯二甲腈树脂固化放热峰重叠,导致峰变宽;另一方面陶瓷前驱体的固化会降低树脂内部可固化基团的有效碰撞概率,所以导致CPN树脂有一个较宽的固化放热峰。综上所述,陶瓷前驱体不仅能够有效降低APN树脂的熔融温度,还可以催化APN树脂的固化。

2.2 固化物结构表征

采用FT-IR表征了改性树脂和陶瓷前驱体特征基团固化前后的变化,其结果如图3所示。

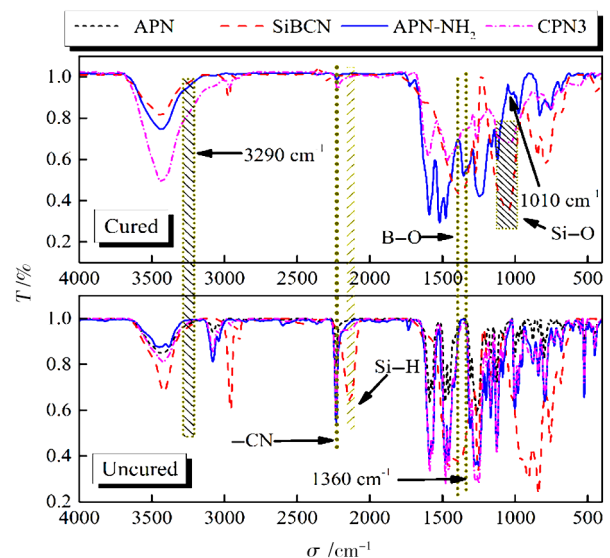


图3 改性树脂的FT-IR曲线图

Fig. 3 The infrared spectrum of the modified resins

氨基是常用的用来催化邻苯二甲腈树脂固化的官能团。图3中可以看出,固化后的CPN3和ANP-NH₂红外曲线在2300cm⁻¹附近氰基的红外吸收峰减弱甚至消失,表明已经发生固化反应。值得注意的是,固化后的CPN3红外曲线在1360cm⁻¹和1010cm⁻¹附近分别出现了较强的属于酞菁环和三嗪环特征吸收峰;而固化后的APN-NH₂只在1360cm⁻¹附近出现了明显的酞菁环吸收峰。这表明SiBCN的加入,有效催化APN树脂的固化。

此外,固化后的SiBCN陶瓷前驱体在2200cm⁻¹

附近的Si—H键的吸收峰消失,而在 $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现明显的Si—O键的吸收峰,这说明陶瓷前驱体在固化过程中,其Si—H键可转变为耐高温的Si—O键。同样地,含SiBCN的CPN3在固化过程中, Si—H也形成了耐高温的Si—O键,有助于提升CPN树脂的耐热性能。

2.3 固化物的耐热性能

对于耐高温树脂,不同温度下的热失重情况是评估其热稳定性的重要指标。利用TGA-FTIR联用表征CPN3树脂固化物的热解过程,结果见图4和表4。

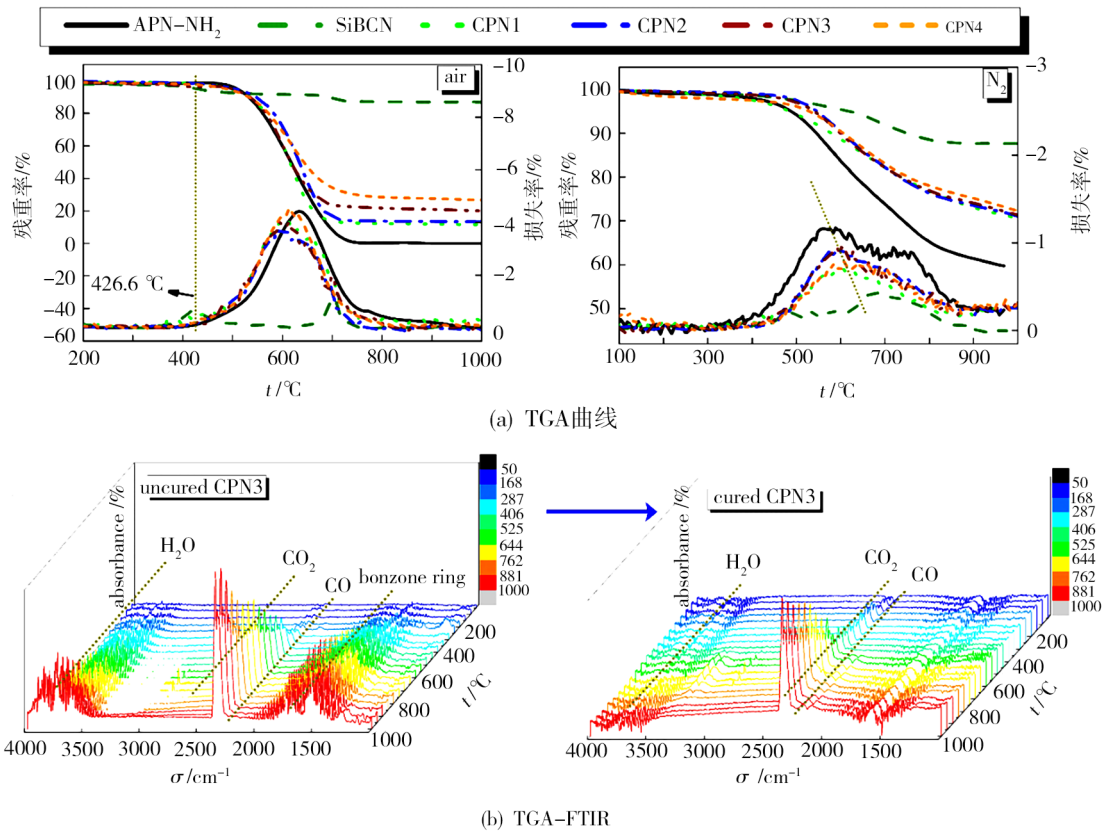


图4 改性树脂固化物的热重曲线图以及TGA-FTIR联用图

Fig. 4 TGA and TGA-FTIR curves of cured resins

表4 改性树脂固化物的TGA和DTG详细数据表

Tab. 4 TGA and DTG analysis parameters of cured resins

Samples	Air			N ₂		
	$T_d^{10\ 1)}/^{\circ}\text{C}$	$C_y^{2)}/900\ ^{\circ}\text{C}, \%$	$R_{\max}^{3)}/^{\circ}\text{C}$	$T_d^{10\ 1)}/^{\circ}\text{C}$	$C_y^{2)}/900\ ^{\circ}\text{C}, \%$	$R_{\max}^{3)}/^{\circ}\text{C}$
APN-NH ₂	530.10	0.01	633.10	543.41	61.45	588.41
SiBCN	694.28	86.99	701.59	750.81	87.62	680.83
CPN1	537.64	11.83	617.71	579.07	72.96	609.07
CPN2	545.46	13.51	608.48	608.07	73.54	608.07
CPN3	538.13	20.93	632.71	602.68	74.11	607.52
CPN4	533.14	27.58	612.13	607.60	74.58	607.76

注:1)The 10% weight loss temperatures;2)Temperature at residual weight;3)Temperature at the maximum thermal weightlessness rate.

由图4可知,在空气条件下,APN-NH₂树脂固化物的 T_d^{10} 为530.10℃,而CPN系列改性树脂固化物的 T_d^{10} 在533.14℃至545.46℃间。CPN2固化物拥有最高的 T_d^{10} (545.46℃),CPN4固化物在900℃时的残重率(C_y)最高(27.58%),APN-NH₂固化物的 C_y 最

小(0.01%)。SiBCN陶瓷前驱体在900℃的残重率约为86.99%。在DTG曲线中,树脂固化物的最大热失重速率出现在500~700℃间。APN-NH₂、陶瓷前驱体、CPN1、CPN2、CPN3和CPN4固化物的最大热失重速率时的温度分别为633.10、701.59、617.71、

608.48、632.71 和 612.13 °C。值得注意的是,在 426.6 °C 左右,陶瓷前驱体 DTG 曲线上还有一个次级峰存在。可以推测,CPN 系列改性树脂固化物的失重是由树脂固化物和陶瓷前驱体固化物两部分组成。以上结果表明,SiBCN 陶瓷前驱体可以提高改性树脂固化物在空气下的热稳定性。

在氮气环境下,CPN 系列改性树脂固化物的 T_d^{10} 在 579.07 °C 至 608.07 °C 间,其中 CPN2 的 T_d^{10} 最高,为 608.07 °C,比 APN-NH₂ 的 T_d^{10} (543.41 °C) 高了 64.66 °C。900 °C 时,CPN4 的 C_y 最大 (74.58%),比 APN-NH₂ 的 C_y (61.45%) 高了 21.4%。APN-NH₂ 的 DTG 曲线在 750 °C 左右出现了另一个峰值,而在相同温度下,CPN 固化物曲线没有明显的峰。这说明,在高温下陶瓷前驱起到保护 APN 树脂的作用,提升其耐温性能。

在图 4(b) 中 H₂O (约 3 600 cm⁻¹)、CO₂ (约 2 300 cm⁻¹) 和 CO (约 2 110 cm⁻¹) 的峰可以在红外图中观察到。当温度达到 300 °C 时,苯环(Ph)挥发物的特征峰出现在 1 600 cm⁻¹ 左右。根据红外结果,未固化的 CPN3 在高温环境中,首先出现的挥发物是苯环、链段热分解产生的碳氧化物和 H₂O。值得注意的是,在 700 °C 之前,固化的 CPN3 中的 H₂O 和 CO 的吸收峰强度明显减弱,这表明 SiBCN 陶瓷前驱体能阻碍或者延缓 APN 在高温下的裂解过程。

综上所述,CPN 系列改性树脂表现出了良好的热稳定性和抗氧化性能。

2.4 CPN 改性树脂基复合材料的 DMA 性能

将改性树脂与碳纤维复合,制备了 CPN 改性树脂基碳纤维复合材料,通过 DMA 对复合材料的动力学性能进行了表征,其结果如图 5 所示。

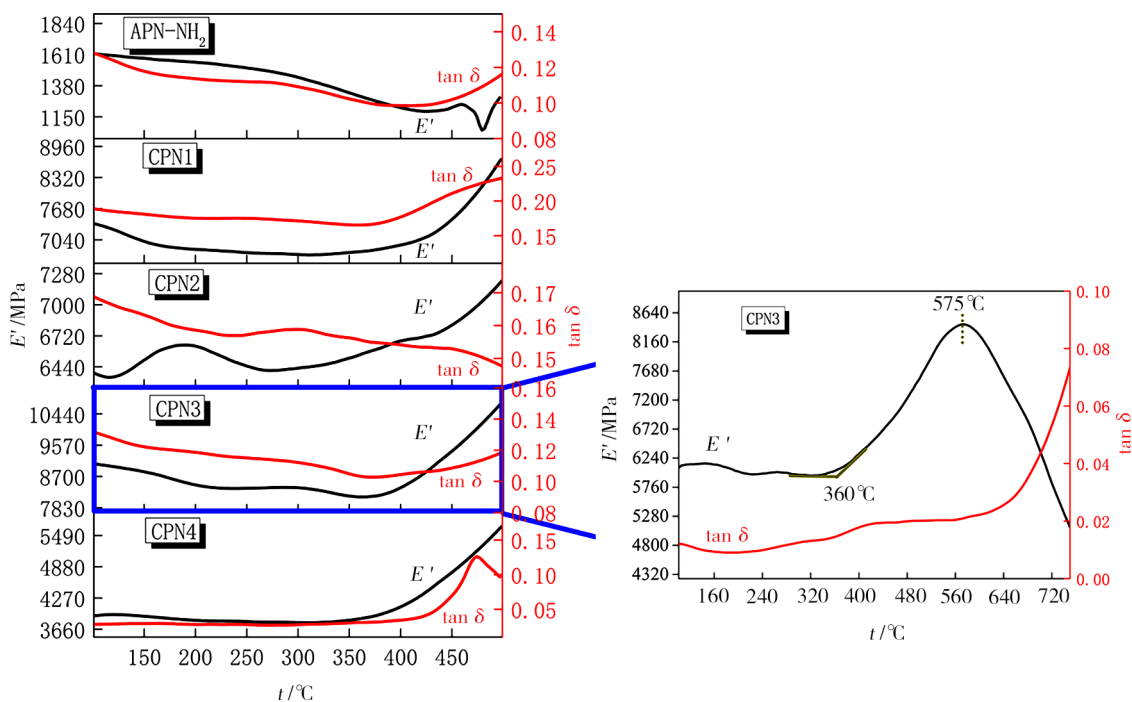


图 5 复合材料的 DMA 曲线图

Fig. 5 The DMA curves of the composite

从图 5 可知,APN-NH₂ 碳纤维复合材料的玻璃化转变温度 (T_g) 为 468.2 °C,而 CPN 复合材料在 500 °C 下没有观察到玻璃化转变,CPN 复合材料的 T_g 高于 500 °C。选取 CPN3 进行了更高温度 (750 °C) 的 DMA 测试。在 CPN3 的 DMA 曲线中,可以看出, E' 在 575 °C 附近出现了明显的拐点,说明 CPN3 复合材料在该温度附近变软,也就是 T_g 在 575 °C 附近,比 APN-NH₂ 的 T_g 高 100 °C 以上。CPN 复合材料 T_g 的提升主要由改性树脂中的陶瓷前驱体转化的无机物阻碍了树脂链段的松弛^[34-35]。CPN 复合材料的 T_g 远高于宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2024 年 第 4 期

500 °C,是非常有前景的能在 500 °C 以上服役的高分子复合材料。

2.5 CPN 树脂固化物的高温形貌保持能力

材料的高温形貌保持能力对其实际使用具有重要意义。对 APN-NH₂ 和 CPN3 的块体固化物进行高温热处理,考察其形貌变化情况。树脂块体在大气氛围中,经 500~900 °C 温度下保温处理 30 min 后自然冷却,然后测量质量损失情况,观察树脂块体的宏观形貌和断裂面微观形貌变化。经过高温处理的 APN-NH₂、CPN3 和 CPN4 树脂固化块体的宏观形貌变化如图 6 和表 5 所示。

表5 APN-NH₂和CPN3经过不同温度的热氧化处理后的质量损失

Tab. 5 Weight loss of APN-NH₂ and CPN3 under different heat treatment %

Simple	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
APN-NH ₂	6.19	22.83	31.83	32.91	38.69
CPN3	7.23	20.60	30.35	30.88	34.92

在图6中可以看出, APN-NH₂固化物经过500 °C热氧化处理以后, 其外观形貌基本不变, 当温度升高到600 °C以后, 树脂块开始出现龟裂。而CPN3树脂块在600 °C及以下温度处理, 能保持良好外观形貌, 当处理温度达700 °C时, 树脂块表面开始出现不易察觉的微小裂纹。而当热处理温度在800 °C及以上时, 固化物不能保持完整形貌。值得一提的是, CPN4在800 °C以下仍然保持有良好的外观形貌, 没有出现任何裂纹, 即使热氧化的温度高达900 °C时, 也只是在树脂块表面出现了少许微小的裂纹。

为进一步观察高温处理对树脂块表面微形貌的影响, 采用SEM对样品进行了表征。与未处理的树脂块相比, APN-NH₂经热处理后树脂块的断裂面出现明显的龟裂纹, 说明APN-NH₂经过高温热氧化处理以后, 内部结构遭到破坏导致龟裂纹产生。而对于CPN3树脂固化物, 经过500 °C的热氧化处理以后, 断裂面的山脊结构相对于APN-NH₂固化物明显减少; 随着处理温度进一步升高, CPN3树脂块断裂面出现了“纤维状”(600 °C)、“网状”(700和800 °C)和“连续相”(900 °C)结构, 这些连续的结构能让树脂在

经过高温热氧化处理以后, 仍保持宏观形貌。仔细比较700 °C处理的APN-NH₂和CPN3的断裂面可知, APN-NH₂断裂面平滑且有较深沟壑, 而CPN3的断裂面却有较多的山脊结构, 并且在沟壑中存在无机元素(Si和B)含量较高的纤维状结构。CPN3中的无机结构是其抗热氧化能力提高的主要原因。

为深入理解CPN的热氧化过程, 采用XPS对样品元素的结合能进行了表征。如图7所示, 经不同温度处理的CPN3均在101.54、152.11、190.78、284.83、398.18和532.49 eV出峰, 分别对应于Si2p、Si2s、B1s、C1s、N1s和O1s峰。进一步通过对Si2p和B1s进行分峰拟合并结合数据库(NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1), 可知103.0和103.5 eV分别归属于SiO₂和SiO₂-nH₂O, B1s: 192.3和194.0 eV分别归属于BN和B₂O₃。对Si元素而言, 其在CPN3中以无定形的Si-O结构和水合二氧化硅(SiO₂-nH₂O)形式存在, 其中SiO₂-nH₂O含量随温度升高而增大, 在550 °C时, 水合二氧化硅是陶瓷前驱体中的Si元素的主要存在形式。对B元素而言, 在375 °C以下其以无定形B₂O₃的形式存在, 随着温度的升高, 无定形的BN结构和B₂O₃结构共存。这些高键能的Si-O、B-N和B-O键赋予CPN优异的耐热性能。

综上所述, 由于陶瓷前驱体的改性, CPN在热氧化过程中形成含有Si-O、B-N和B-O高能键的纤维状、网状等无机骨架结构, 提升其热氧稳定性。

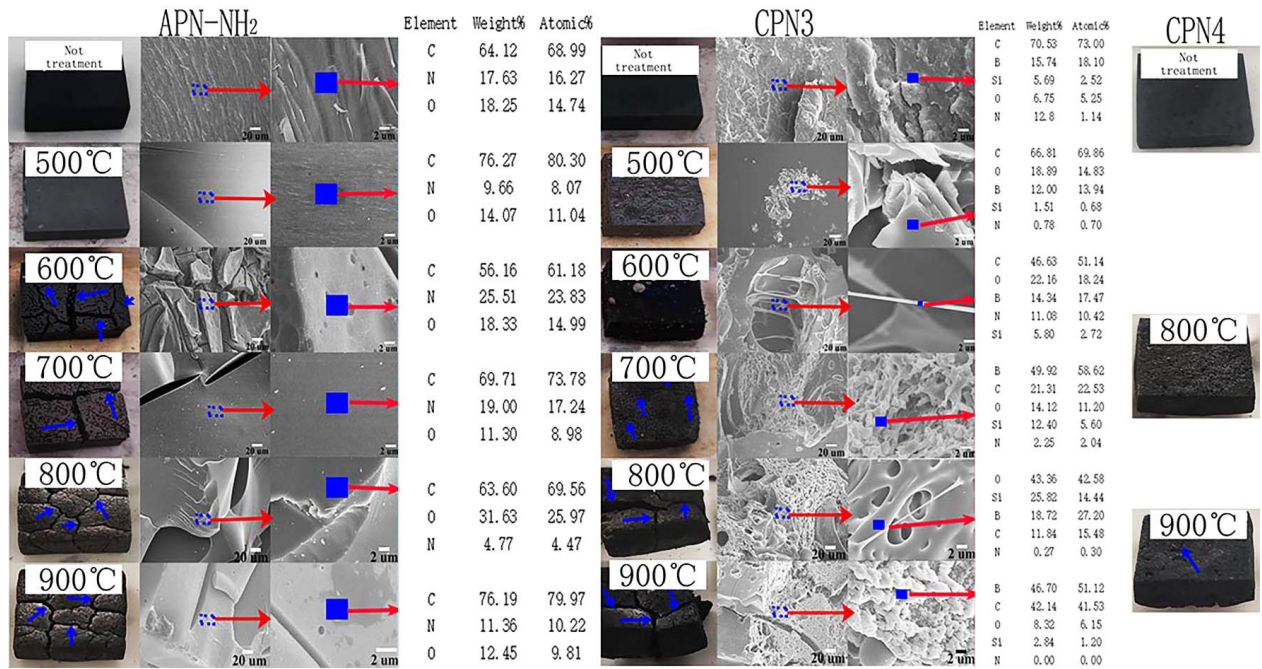


图6 固化物经过不同温度热氧化以后的形貌图以及其微观结构
Fig. 6 The SEM and morphology images of cured resin under different heat treatment.

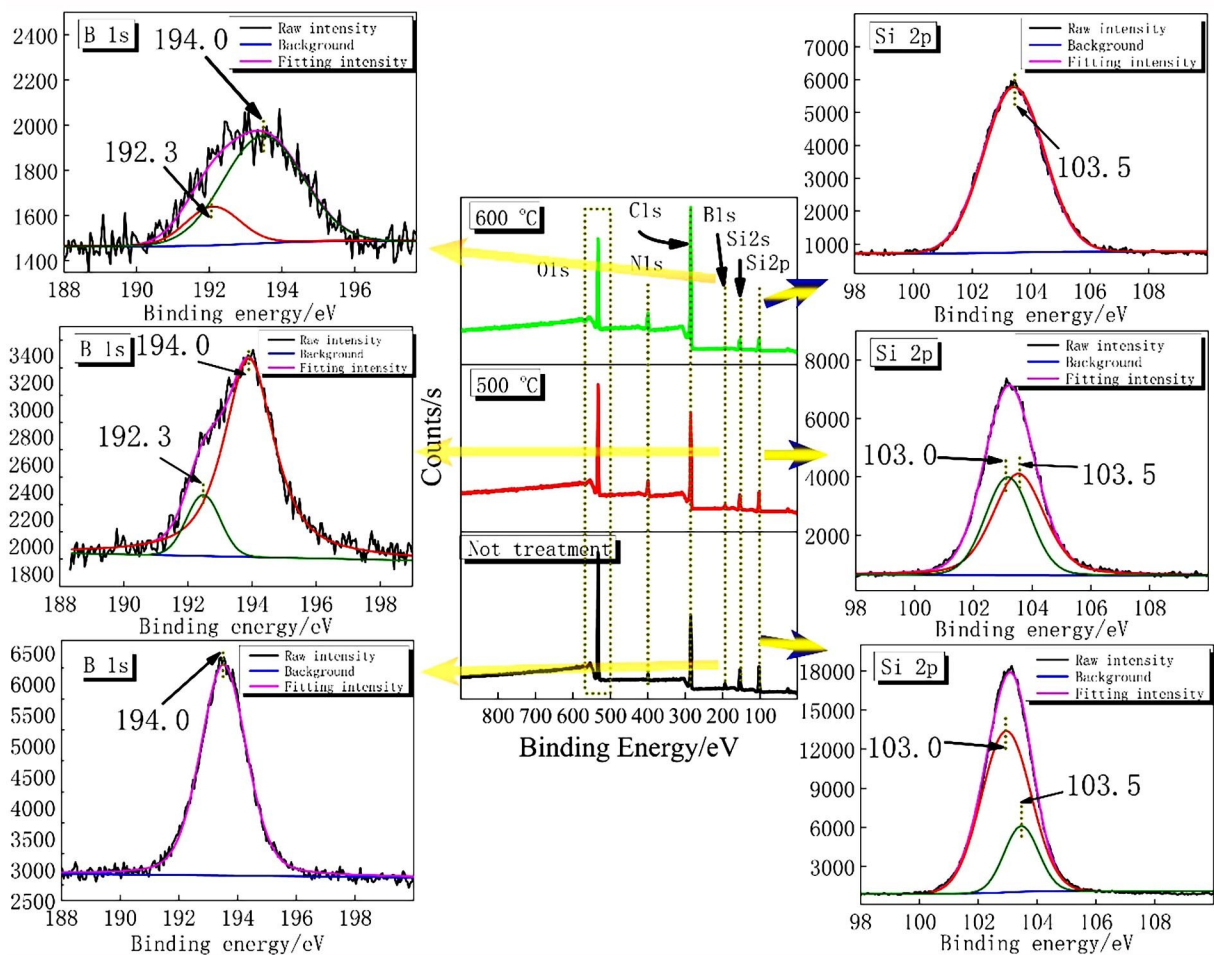


图7 CPN3经过不同温度氧化以后的XPS图

Fig. 7 The XPS spectra of CPN3 under different heat treatment

3 结论

(1) SiBCN能显著提升邻苯二甲腈树脂的耐热性能和热氧稳定性。当SiBCN的质量分数为20%时, CPN在空气中的 T_d^{10} 为545.46 °C, 而其在氮气氛围下的 T_d^{10} 高达608.07 °C; 当SiBCN质量分数为30%时, CPN/碳纤维复合材料的 T_g 高达575 °C; 当SiBCN的质量分数为40%时, CPN能在900 °C的高温环境处理30 min后下保持较完整形貌。

(2) SiBCN陶瓷前驱体提升CPN耐热性的主要机制有两个方面: 一方面SiBCN通过形成耐高温的Si—O、B—O和B—N键, 附着在树脂基体表面, 阻隔氧气与树脂基体的直接接触, 提升耐热性能; 另一方面, 在高温环境下, SiBCN诱导CPN内部形成纤维状、网状等无机骨架结构, 提高了其在高温环境下的形貌保持能力。

参考文献

[1] KELLER T M, DOMINGUEZ D D. High temperature resorcinolbased phthalonitrile polymer [J]. *Polymer*, 2005, 46 (13): 4614–4618.
 [2] LI Z, XIE Z, ZHANG Y, et al. Wide band gap p-block metal oxyhydroxide in OOH: A new durable photocatalyst for benzene degradation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2024年 第4期

2007, 111 (49): 18348–18352.

[3] WU M, XU J, BAI S, et al. A high-performance functional phthalonitrile resin with a low melting point and a low dielectric constant [J]. *Soft Matter*, 2020, 16(7): 1888–1896.
 [4] LIU X, WANG Z, SUN J, et al. Thermally conductive and electrically insulating alumina-coated graphite/phthalonitrile composites with thermal stabilities [J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 202:108558.
 [5] ZENG K, YANG G. Phthalonitrile matrix resins and composites [M]. America: Wiley Encyclopedia of Composites, 2011:8–17.
 [6] LIANG B, HU J, YUAN P, et al. Kinetics of the pyrolysis process of phthalonitrile resin [J]. *Thermochimica Acta*, 2019, 672:133–141.
 [7] KELLER T M. Phthalonitrile-based high temperature resin [J]. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 1988, 26(12): 3199–3212.
 [8] KELLER T. High-performance, electrically conductive polymers [J]. *Chemtech.*, 1988, 18(10): 635–639.
 [9] WANG Z L, LIU X Y, HAN Y, et al. Preparation and characterization of phthalonitrile resin within hyperbranched structure [J]. *High Performance Polymers*, 2020, 8 (32) : 963–972.

- [10] ZHANG X, YU S, LIU Y, et al. Photoreduction of non-noble metal Bi on the surface of Bi₂WO₆ for enhanced visible light photocatalysis [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396:652–658.
- [11] BAI S, SUN X, CHEN X, et al. Synthesis and properties of a thioether bonded phthalonitrile resin [J]. *Materials Today Communications*, 2020, 24:101352.
- [12] BERSHTEIN V, FAINLEIB A, YAKUSHEV P, et al. High temperature phthalonitrile nanocomposites with silicon based nanoparticles of different nature and surface modification: Structure, dynamics, properties [J]. *Polymer*, 2019, 165: 39–54.
- [13] CHEN X, WANG Y, CHEN Z, et al. In situ preparation and properties of phthalonitrile resin/hexagonal boron nitride composites [J]. *High Performance Polymers*, 2020, 32(9): 1010–1018.
- [14] LI S, HAN Y, CHEN F, 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.
- [15] HARA J. Oxidative degradation of benzene rings using iron sulfide activated by hydrogen peroxide/ozone [J]. *Chemosphere*, 2017, 189: 382–389.
- [16] MEHELLI O, DERRADJI M, BELGACEMI R, et al. Development of highly performant hybrid materials based on phthalonitrile resin for a simultaneous ballistic and nuclear shielding protection [J]. *High Performance Polymers*, 2020, 33(2):217–227.
- [17] PENG X, SHENG H, GUO H, et al. Synthesis and properties of a novel high-temperature diphenyl sulfone-based phthalonitrile polymer [J]. *High Performance Polymers*, 2014, 26(7):837–845.
- [18] PU W, LI X, LI G, et al. Phenol substituted polymethylsilane: A soluble conducting polymer with low cross-linking density [J]. *Polymer Bulletin*, 2015, 72(4):779–790.
- [19] WANG G, HAN Y, GUO Y, et al. Phthalonitrile-terminated silicon-containing oligomers: Synthesis, polymerization, and properties [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(23):9921–9930.
- [20] HU J, HU Y, DENG S F, et al. Synthesis and properties of a novel silicon-containing phthalonitrile resin and its quartz-fiber-reinforced composites [J]. *High Performance Polymers*, 2020, 32(10):1112–1121.
- [21] CHEN X, WANG Y, CHEN Z, et al. In situ preparation and properties of phthalonitrile resin/hexagonal boron nitride composites [J]. *High Performance Polymers*, 2020, 32(9):1010–1018.
- [22] SONG Y, ZONG L, BAO F, et al. Reduced curing kinetic energy and enhanced thermal resistance of phthalonitrile resins modified with inorganic particles [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(7):1922–1929.
- [23] HENNICHE A, DERRADJI M, WANG J, et al. High-performance polymeric nanocomposites from phthalonitrile resin and silane surface-modified Ti₃AlC₂ max phase [J]. *High Performance Polymers*, 2017, 30(4):427–436.
- [24] DERRADJI M, TRACHE D, HENNICHE A, et al. On the preparation and properties investigations of highly performant MXene [Ti₃C₂(OH)₂] nanosheets-reinforced phthalonitrile nanocomposites [J]. *Advanced Composites Letter*, 2019, 28: 209523118.
- [25] SHAN S, CHEN X, XI Z, et al. The effect of nitrile-functionalized nano-aluminum oxide on the thermomechanical properties and toughness of phthalonitrile resin [J]. *High Performance Polymers*, 2016, 29(1):113–123.
- [26] 王俊勃, 李建华. 脆性第二相颗粒对环氧树脂拉伸性能的影响 [J]. *西北纺织工学院学报*, 1996, 10(3): 262–265.
- WANG J B, LI J H. Effect of brittle second phase particles on the tensile properties for epoxy resins [J]. *Journal of Northwest Textile Engineering College*, 1996, 10(3):262–265.
- [27] 刘刚, 宁荣昌, 叶保民. 聚醚酰亚胺改性双马来酰亚胺树脂体系的研究 [J]. *塑料工业*, 2007, 35(Sup. 1):168–170.
- LIU G, NING R C, YE B M. Study of modification of bismaleimide resins by polyetherimide [J]. *China Plastics Industry*, 2007, 35(Sup. 1):168–170.
- [28] SUN J, HAN Y, ZHAO Z, et al. Improved toughness of phthalonitrile composites through synergistic toughening methods [J]. *Composites Communications*, 2021, 26(2):100779.
- [29] ZHANG P, JIA D, YANG Z, et al. Progress of a novel non-oxide Si-B-C-N ceramic and its matrix composites [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2012, 1(3): 157–178.
- [30] VIARD A, FONBLANC D, LOPEZ-FERBER D, et al. Polymer derived Si-B-C-N ceramics: 30 years of research [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(10): 1800360.
- [31] LI D X, YANG Z H, JIA D C, et al. High-temperature oxidation resistance of dense amorphous boron-rich SiBCN monoliths [J]. *Corrosion Science*, 2019, 157: 312–323.
- [32] WANG Z L, HAN Y, LIU X Y, et al. SiBCN ceramic precursor modified phthalonitrile resin with high thermal resistance [J]. *High Performance Polymers*, 2020: 0954008320977611.
- [33] KAIKAI G, LI Y, WEIJIAN H, et al. Pyrolysis of polyborosilazane and its conversion into SiBN ceramic [J]. *Advance in Applied Ceramic*, 2014, 113(6): 367–371.
- [34] 王庆国. 超细全硫化粉末橡胶及其纳米无机填料复合体系对硬质聚氯乙烯的改性研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2006.
- WANG Q G. Effect of Ultrafine Full-vulcanized Powder Rubber (UFPR) and UFPR/NANO-sized Inorganic Filler Compound on Modification of Rigid Polyvinyl Chloride [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006.
- [35] 杨光辉. 基于功能性硅材料有机溶剂纳滤膜结构调控与性能优化 [D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- YANG G H. Structure Regulation and Performance Optimization of Solvent Resistant Nanofiltration Membrane Based on the Functionalized Silicon Materials [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014.