



# 锆硅杂化树脂原位裂解制备莫来石纤维 三维骨架多孔陶瓷

易舒政, 陈建军

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

**摘要:** 针对纤维多孔陶瓷存在有机硅树脂黏结剂耐温性差, 以及压力浸渍法导致样品内部纤维呈定向层状排布问题, 采用正丙醇锆改性有机硅树脂制备锆硅杂化树脂黏结剂, 通过抽滤法将杂化树脂与通过冷冻干燥法制备的莫来石纤维三维骨架复合, 并在管式炉中高温裂解, 制得莫来石纤维多孔陶瓷; 采用傅里叶变换红外光谱、X 射线光电子能谱、扫描电子显微镜以及 X 射线衍射仪对锆硅杂化树脂的结构、形貌和物相组成进行表征。通过 X 射线衍射仪、阿基米德排水法、万能试验机、热常数分析仪、红外热成像仪和扫描电子显微镜对莫来石纤维多孔陶瓷性能和微观结构进行表征。结果表明: 与未掺锆(Zr)元素的有机硅树脂相比, Zr 元素的引入使有机硅树脂的耐热性显著提高, 锆硅摩尔比为 1:10 的锆硅杂化树脂在 1000 °C 氩气环境下的残余质量分数由原来的 61.13% 提高到 77.15%; 制备的莫来石纤维多孔陶瓷具有低密度(0.325~0.339 g/cm<sup>3</sup>)、高孔隙率(81.8%~85.2%)、低热导率(0.063~0.070 W/mK)特点; 该陶瓷的抗压强度随着处理温度的升高呈先升高后降低的变化趋势, 1200 °C 时样品的抗压强度最高为 0.73 MPa; 当处理温度升高至 1400 °C 时, 样品内部莫来石纤维晶粒长大, 纤维强度下降。该研究可为制备结构均匀且高温热稳定性良好的莫来石纤维多孔陶瓷提供参考。

**关键词:** 锆硅杂化树脂; 莫来石纤维; 纤维多孔陶瓷; 聚硅氧烷; 隔热材料

**中图分类号:** TB34

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2025)11-0786-09

**引文格式:** 易舒政, 陈建军. 锆硅杂化树脂原位裂解制备莫来石纤维三维骨架多孔陶瓷[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2025, 53(6): 786-794.

**Reference Format:** YI Shuzheng, CHEN Jianjun. Preparation of mullite fiber three-dimensional skeleton porous ceramics by *in situ* cracking of zirconium-silicone hybrid resin[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(6): 786-794.

## Preparation of mullite fiber three-dimensional skeleton porous ceramics by *in situ* cracking of zirconium-silicone hybrid resin

YI Shuzheng, CHEN Jianjun

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Aiming at the problems existing in fibrous porous ceramics, such as the poor temperature resistance of silicone resin binders and the directional layered arrangement of fibers inside the samples caused by the pressure impregnation method, zirconium-silicon hybrid resin binder was prepared by modifying organosilicon resin with n-propanol zirconium. The hybrid resin was combined with the three-dimensional framework of mullite fiber prepared by freeze-drying method through suction filtration, and then subjected to high-temperature cracking in a tube furnace to obtain mullite fiber porous ceramics. The structure, morphology and phase composition of zirconium-silicon hybrid resin were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffractometer. The properties and microstructure of mullite fiber porous ceramics were

收稿日期: 2024-02-21 网络出版日期: 2025-06-03

基金项目: 浙江省自然科学基金重点项目(LZ23E020003); 国家自然科学基金项目(51872262)

作者简介: 易舒政(2000—), 男, 湖南株洲人, 硕士研究生, 主要从事陶瓷基复合材料方面的研究。

通信作者: 陈建军, E-mail: chen@zstu.edu.cn

characterized by X-ray diffractometer, Archimedes displacement method, universal testing machine, thermal constant analyzer, infrared thermal imager and scanning electron microscope. The results showed that compared with the silicone resin without zirconium (Zr) doping, the introduction of Zr significantly improved the heat resistance of the silicone resin. Specifically, the residual mass fraction of the zirconium-silicone hybrid resin with a zirconium-silicone ratio of 1:10 in the argon gas environment at 1,000 °C increased from the original 61.13% to 77.15%. The mullite fiber porous ceramics prepared by this method had the characteristics of low density (0.325–0.339 g/cm<sup>3</sup>), high porosity (81.8%–85.2%), and low thermal conductivity (0.063–0.070 W/mK). The compressive strength of the ceramic first increased and then decreased with the rise in processing temperature. The sample reached its highest compressive strength of 0.73 MPa at 1,200 °C. When the sintering temperature rose to 1,400 °C, the mullite fiber grained inside the sample grow, and the fiber strength decreased. This study can provide reference for the preparation of mullite fiber porous ceramics with uniform structure and good high-temperature thermal stability.

**Key words:** hybrid zirconium-silicone resin; mullite fiber; fibrous porous ceramics; polysiloxane; thermal insulation material

## 0 引言

纤维多孔陶瓷(Fibrous porous ceramics, FPC)具有低密度、高比表面积、低热导率、良好的热稳定性、强可加工性和优异的吸声性能等特点<sup>[1-2]</sup>,在冶金工业、航空航天、生物医药产业、家电制造业、汽车行业等领域展现出广泛的应用前景<sup>[3-5]</sup>。

目前, FPC的主要制备方法包括压力浸渍法、凝胶注模法以及冷冻干燥法<sup>[6-9]</sup>,其中压力浸渍法因其操作简单、设备成本低、易于工业自动化等优点受到研究者的广泛关注<sup>[10-11]</sup>。该工艺通过对浆料施加一定的压力差,使纤维基体空隙处多余的浆料排出,纤维交叉处因阻力较大,部分浆料被截留在节点处,形成由一种黏结剂包裹纤维节点的类似于鸟巢的微观结构<sup>[10]</sup>。Dong等<sup>[12]</sup>以莫来石纤维、聚丙烯酰胺、硅溶胶和磷酸铝溶胶为原料,采用真空浸渍法制备了低密度(0.560~0.595 g/cm<sup>3</sup>)、低导热系数(0.157~0.165 W/mK)的莫来石纤维多孔陶瓷,研究表明, SiO<sub>2</sub>-AlPO<sub>4</sub>混合溶胶在莫来石纤维节点处形成稳定黏接,形成了具有高温稳定性的三维纤维骨架,而且混合溶胶有效抑制了高温下二氧化硅结晶相由 $\alpha$ 向 $\beta$ 方石英相转变,避免了因相转变产生热应力导致的黏接剂开裂问题。Zhang等<sup>[13]</sup>利用莫来石纤维、聚乙烯亚胺、聚丙烯酰胺以及 SiC 和 B<sub>4</sub>C 制备混合浆料,采用真空和压力过滤法制备了莫来石纤维多孔陶瓷,研究发现通过改变浆料中 SiC 和 B<sub>4</sub>C 含量,可以调控纤维多孔陶瓷密度(0.40~0.65 g/cm<sup>3</sup>)、导热性(0.092~0.165 W/mK)和气孔率(87.3%~79.4%)。压力浸渍法制得的样品内

部纤维通常平行于施加压力的表面,因此难以形成理想的三维框架结构,导致样品呈现各向异性;此外,压力浸渍法通常只能制备纵向尺寸一致的样品,无法满足特定形状样品的制备需求。相比之下,冷冻干燥法先将浆料凝固,再通过低温低压使样品内部的冰晶直接升华形成多孔结构。由于无需外部压力,冷冻干燥法更容易制备纤维取向随机、结构更为均匀的纤维多孔陶瓷。在样品干燥阶段,溶剂(如水和乙醇的混合物)从样品表面蒸发,样品内部的溶剂在毛细管作用下从内部向表面扩散,此过程中溶剂携带的固相颗粒在样品表面聚集,导致样品表面黏结剂浓度升高,形成高密度的外壳和内部大量空节点的非均匀结构,使得样品性能大幅下降<sup>[14-16]</sup>。

在纤维骨架干燥过程中,有机聚合物树脂通过高温交联固化能保持节点的稳定,从而有助于制备相对均匀的纤维多孔陶瓷坯体,并在高温下发生裂解,得到致密的陶瓷相,实现高温黏结作用。其中,有机硅树脂因其半有机半无机的杂化结构和高共价键能(Si—O, 460 kJ/mol)而具有良好的耐热性能,但当温度超过 400 °C 时,有机硅树脂主链会发生部分断裂,生成环三聚体和环四聚体等小分子,导致有机硅树脂的热稳定性下降。在硅树脂主链中引入具有较大位阻效应的杂环结构<sup>[17]</sup>或具有高共价键能的杂原子,如 B<sup>[18-19]</sup>、Zr<sup>[20-21]</sup>和 Ti<sup>[22-23]</sup>等,是提高硅树脂热稳定性的有效途径。其中锆元素具有优异的共价性以及 Zr—O 的高键能,能抑制高温下有机硅树脂环状低聚物形成,从而增强硅树脂的高温热稳定性。因此,利用由锆元素改性硅树脂制备的锆硅杂化树脂作为黏结剂,可在干燥阶段通过交联固化

抑制黏结剂的热迁移效应,并在高温裂解后形成稳定的陶瓷相,从而保证莫来石纤维骨架在高温环境下的结构稳定性。

本文采用正丙醇锆改性有机硅树脂制备锆硅杂化树脂黏结剂,通过抽滤法将杂化树脂与通过冷冻干燥法制备的莫来石纤维三维骨架复合,并在管式炉中高温裂解,制得莫来石纤维多孔陶瓷;分析 Zr、Si 摩尔比对锆硅杂化树脂热稳定性的影响,裂解温度对莫来石纤维多孔陶瓷物相组成、密度、孔隙率、力学性能、微观结构和导热系数的影响。该研究可为制备结构均匀且高温热稳定性良好的莫来石纤维多孔陶瓷提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

二甲基二甲氧基硅烷(DMDMS)、二苯基二甲氧基硅烷(DMDPS)、纯度为 98% 的甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、分析纯乙酰丙酮、纯度为 36% 的盐酸、分析纯聚乙烯醇(PVA-1788)均购自上海麦克林生化科技有限公司;纯度为 99% 的正丁醇购自杭州高晶精细化工有限公司;质量分数为 70% 的正丙醇锆购自上海阿拉丁生化科技有限公司;纯度为 95% 的乙醇购自杭州米克化工仪器有限公司;工业级莫来石纤维购自福建立亚化学有限公司。

### 1.2 锆硅杂化树脂和莫来石纤维多孔陶瓷的制备

采用正丙醇锆改性有机硅树脂制备锆硅杂化树脂,具体方法参考文献[24]。将 DMDMS、DMDPS、

MTMS 按 3:1:2 的摩尔比称重,倒入烧杯中,在室温下搅拌混合均匀;将水与烷氧基按 1:1 的摩尔比混合,并将盐酸(盐酸与水摩尔比为 1:1000)逐步滴加到上述溶液中,在 50 °C、180 r/min 条件下反应 1 h;将乙酰丙酮、正丙醇锆和正丁醇按 1:1:0.5 的摩尔比混合,并加热至 50 °C,螯合 1 h,形成具有较大空间位阻的金属配位体(正丙醇锆与乙酰丙酮螯合机理如图 1 所示),从而降低其在水解体系中的水解速率,避免形成氧化锆沉淀,并促进与硅氧烷的反应。最后,将 2 种溶液混合,并在 70 °C 下反应 6 h,制得锆硅杂化树脂,根据不同 Zr、Si 摩尔比(1:20、1:10、3:20)将树脂命名为 ZS5、ZS10、ZS15,不含 Zr 的硅树脂命名为 ZS0。

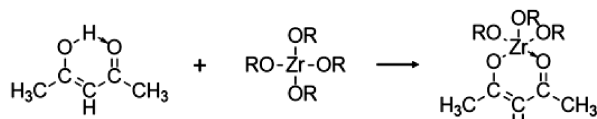


图 1 正丙醇锆与乙酰丙酮螯合机理示意图

锆硅杂化树脂与莫来石纤维多孔陶瓷的制备工艺流程如图 2 所示。将去离子水、PVA 混合,并在 50 °C 下搅拌至完全溶解,将莫来石纤维加入混合溶液中并搅拌直至纤维完全分散,倒入模具中静置并除去多余的溶液,并将模具置于 -20 °C 的冰箱中冷冻 12 h,在冷冻干燥机中冷冻干燥 48 h 后得到莫来石纤维坯体;将莫来石纤维坯体浸入热稳定最佳的杂化树脂溶液中,采用抽滤法制备莫来石纤维多孔陶瓷坯体;将莫来石纤维多孔陶瓷坯体置于烘箱中完成固化交联,并在不同温度下进行热处理。

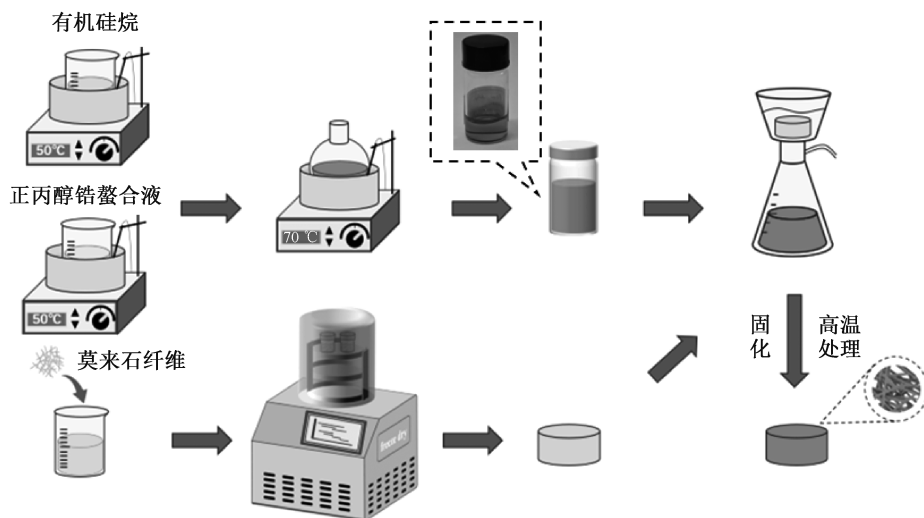


图 2 锆硅杂化树脂与莫来石纤维多孔陶瓷的制备工艺流程图

### 1.3 测试与表征

利用扫描电子显微镜(SEM, Gemini-500, Carl

Zeiss)观察树脂和莫来石纤维多孔陶瓷的表观形貌,并使用能谱仪(EDS, Gemini-500, Carl Zeiss)分

析树脂的元素分布以及组成含量,测试加速电压设置为 3 kV。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance, Bruker) 对锆硅杂化树脂裂解产物和莫来石纤维多孔陶瓷的物相结构进行分析,测试管电压和管电流为 30 kV 和 30 mA,衍射角度  $2\theta$  角为  $10^\circ\sim 80^\circ$ 。

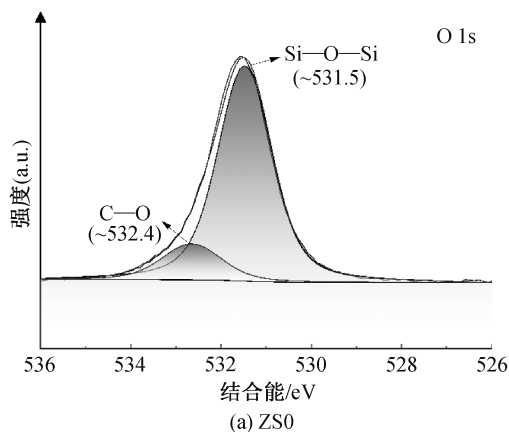
利用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR, Nicolet iS50, Thermo Fisher Scientific) 分析树脂的化学键组成,设置扫描次数为 32 次,扫描范围  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

采用 X 射线光电子能谱 (XPS, K-Alpha, Thermo Fisher Scientific) 分析树脂元素的化学形态,靶源为 Al-K $\alpha$ ,工作电压为 12 kV。

采用万能试验机 (Instron5943, Instron) 测试莫来石纤维多孔陶瓷的抗压强度,测试标准为《多孔陶瓷压缩强度试验方法》(GB/T 1964—1996),设置压缩速率为 0.02 mm/s。

采用红外热成像仪 (FLIR E85, Flir Systems) 分析莫来石纤维多孔陶瓷的隔热性能;采用热常数分析仪 (Hot Disk TPS 2500S, 瑞典 Hot Disk AB 公司) 测试莫来石纤维多孔陶瓷的热导率;采用阿基米德排水法测试莫来石纤维多孔陶瓷的气孔率,浸渍介质为去离子水。测试前,将样品置于水中,在真空条件下煮沸 2 h,以保证开孔完全渗透。

采用热重分析 (TG, STA 2500 regulus, 德国耐驰仪器制造公司) 分析树脂的热稳定性,测试温度为室温 $\sim 1000^\circ\text{C}$ ,升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,氮气流速为 20 mL/min。



## 2 结果与讨论

### 2.1 锆硅树脂的结构表征

图 3 是不同 Zr、Si 摩尔比锆硅杂化树脂的傅里叶变换红外光谱。从图 3 可以看出:所有树脂样品在  $1124\text{ cm}^{-1}$  和  $1021\text{ cm}^{-1}$  处都能观察到吸收峰,该吸收峰对应为硅树脂主链 Si—O—Si 的伸缩振动,是有机硅树脂的特征吸收峰<sup>[25-26]</sup>;掺杂了 Zr 的树脂在  $945\text{ cm}^{-1}$  处都能观察到 Si—O—Zr 的特征吸收峰<sup>[27]</sup>,说明采用两步法成功合成锆硅杂化树脂。

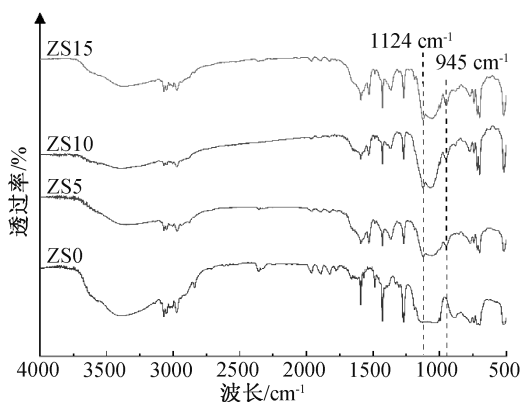


图 3 不同 Zr、Si 摩尔比树脂的 FT-IR 图谱

图 4 为 ZS0 和 ZS10 树脂的 O 1s XPS 图谱,从图 4 可以看出:ZS0 的高分辨率 O 1s 图谱在约 531.5 eV (Si—O—Si) 和约 532.4 eV (O—C) 处可以观察到 2 个峰<sup>[27]</sup>;引入 Zr 后,ZS10 的高分辨率 O 1s 图谱在约 529.7 eV 处出现了一个新峰 (Zr—O—Si)。

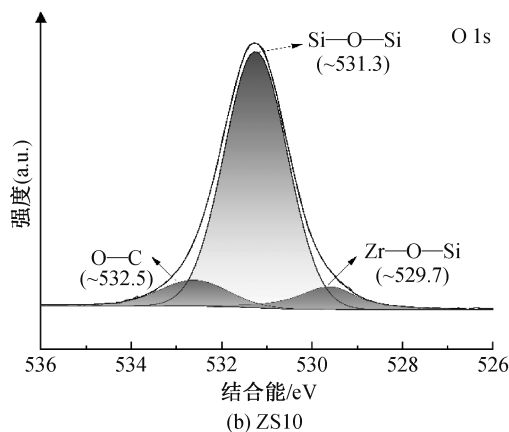


图 4 ZS0 和 ZS10 树脂的 O 1s XPS 图谱

为进一步验证树脂中锆的化学状态,对高锆含量树脂样品 ZS15 进行 SEM-EDS 表征,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出:树脂中 Zr 元素均匀分散在树脂表面,没有观察到团聚现象和  $\text{ZrO}_2$  的颗粒,这也证明 Zr 主要以化学键合形式存在而不是以  $\text{ZrO}_2$

颗粒的形式存在<sup>[28]</sup>。

### 2.2 锆硅树脂的热性能与物相分析

基于 DTG 曲线树脂失重速率的变化,可将树脂的热分解过程以  $360^\circ\text{C}$  和  $700^\circ\text{C}$  为界限分为 3 个失重阶段:第一阶段为树脂未完全反应羟基的缩合

和小分子的脱除<sup>[29]</sup>;第二阶段为树脂主要失重阶段,主要失重机制包括硅烷醇基团引发的解拉反应以及部分有机硅树脂主链硅氧键的随机断裂<sup>[30]</sup>;第三阶段为游离羟基与 Si-Ph 反应。图 6 为不同 Zr、Si 摩尔比树脂的 TG 与 DTG 曲线,由图 6 可知:与未掺锆(Zr)元素的有机硅树脂相比,Zr 元素的引入使有机硅树脂的质量残留率显著提高,其中 ZS10 的质量残留率由纯硅树脂 ZS0 的 61.13% 提高到

77.15%;锆硅杂化树脂质量残留率的提升主要是因为以下 3 点:a)Zr-O 的高键能,增加了 Zr-O-Si、Si-O-Si 键组成的树脂网络结构主链断裂所需的活化能;b)四官能团锆醇盐的引入,提高了树脂的交联程度,限制了树脂分子链的移动;c)Zr 原子较大的原子半径,降低了树脂主链的空间折叠程度,增大链段间距离,从而限制了 3 元和 4 元环状低聚物的形成<sup>[31]</sup>。

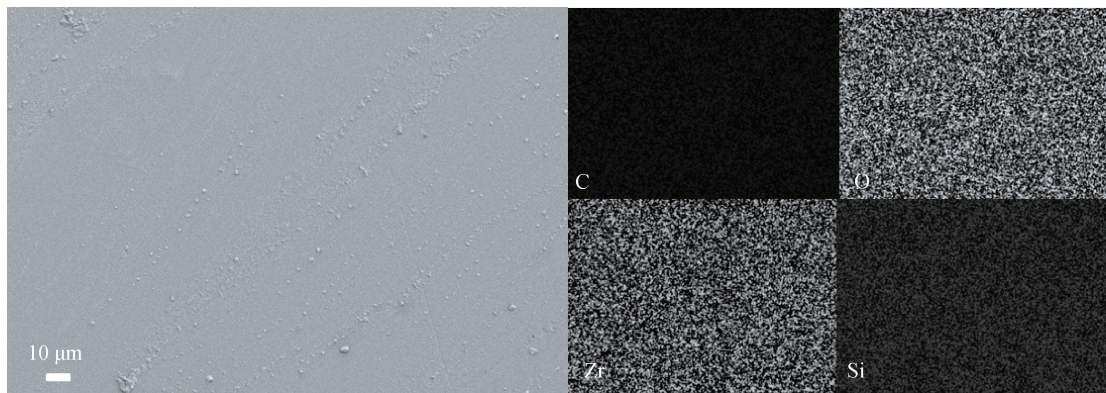


图 5 ZS15 的 SEM 图像和 EDS 能谱

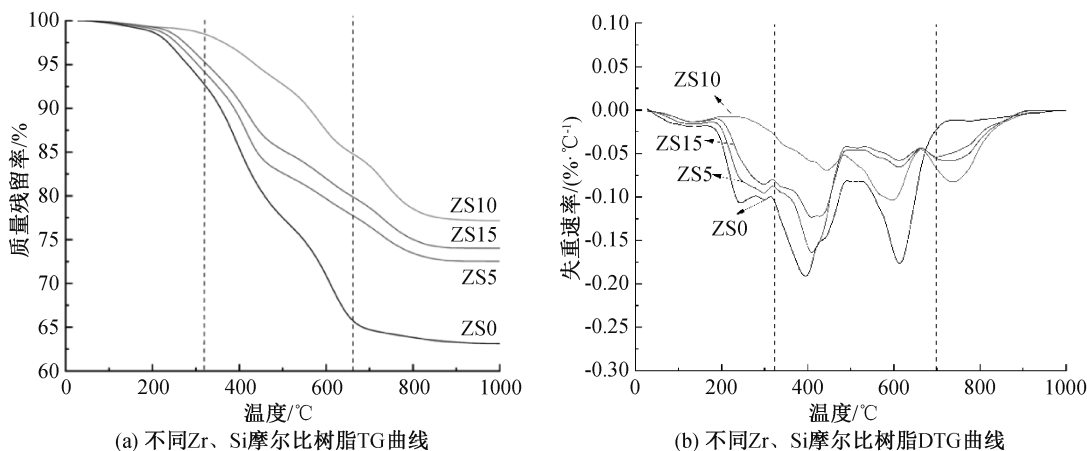


图 6 不同 Zr、Si 摩尔比树脂的 TG 和 DTG 曲线

采用 XRD 测定不同温度热处理下热稳定最佳的锆硅杂化树脂 ZS10 的物相组成,结果如图 7 所示。图 7 显示:在 1000 °C 热处理下,可以在 20.6° 处观察到一个较宽的衍射峰,对应  $\text{SiO}_2(100)$ <sup>[32]</sup>;温度达到 1200 °C 时,可以观察到较为尖锐的  $\text{SiO}_2$  与  $\text{ZrO}_2$  的衍射峰,表明树脂裂解产物逐渐由非晶相转变为结晶相,随着温度进一步升高到 1400 °C,  $\text{SiO}_2$  与  $\text{ZrO}_2$  的衍射峰强度显著增强。

### 2.3 莫来石纤维多孔陶瓷的物相组成与物理性能

不同温度热处理的多孔陶瓷的物相组成如图 8 所示。从图 8 可以看出:1000 °C 处理后的样品 XRD 图谱由莫来石特征峰组成,没有观察到其他晶相,说明此时作为黏结剂的锆硅杂化树脂仍以非晶

态存在<sup>[33]</sup>;当处理温度高于 1200 °C 时,除了莫来石特征峰外,XRD 图谱中还能观察到  $\text{ZrO}_2$  的特征峰,与上文锆硅杂化树脂的 XRD 分析保持一致,表明在 1200 °C 左右非晶态的树脂裂解产物逐渐转变为晶态;当温度进一步升高到 1400 °C 时, $\text{ZrO}_2$  的特征峰的强度增加,并能观察到石英和方石英的结晶峰。

图 9 为不同温度处理下莫来石纤维多孔陶瓷气孔率和体积密度的变化规律。从图 9 可知:温度从 1000 °C 升高到 1400 °C,样品的气孔率呈现先降低后升高的变化趋势(81.8%~85.2%);1200 °C 处理的样品气孔率最低为 81.8%。与之对应,样品的体积密度先增加后降低(0.325~0.339  $\text{g}/\text{cm}^3$ );温度为 1200 °C 时,样品的体积密度最高为 0.339  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。处理

温度从 1000 °C 升高到 1200 °C 时, 样品气孔率和体积密度的变化主要归因于纤维骨架和纤维间黏结剂的致密化过程<sup>[34]</sup>; 然而, 当温度进一步升高时, 锆硅杂化树脂交联产物的裂解反应变得剧烈, 交联产物大量分解生成  $ZrO_2$  和  $SiO_2$ , 同时生成小分子气体, 样品气孔率增加, 密度降低。

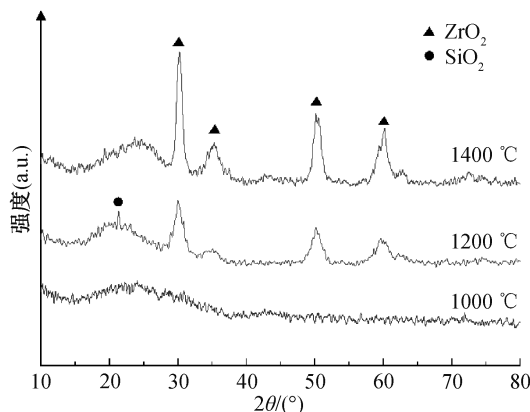


图 7 不同处理温度下锆硅杂化树脂的 XRD 衍射图

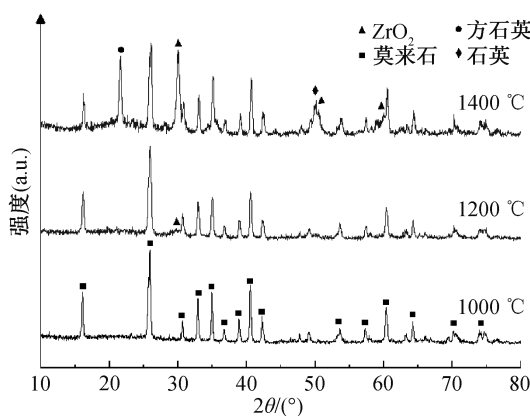


图 8 不同温度热处理莫来石纤维多孔陶瓷的 XRD 衍射图

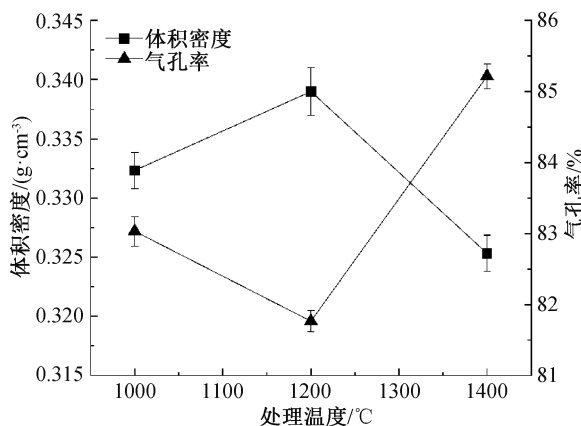


图 9 不同温度热处理的莫来石纤维多孔陶瓷的气孔率和体积密度

## 2.4 莫来石纤维多孔陶瓷的力学性能和热导率

图 10 是不同温度处理下莫来石纤维多孔陶瓷

抗压强度、热导率的变化规律。从图 10 可以看出: 随着处理温度的升高, 莫来石纤维多孔陶瓷的抗压强度先升高后降低; 当处理温度由 1000 °C 上升到 1200 °C 时, 样品的抗压强度由 0.56 MPa 上升至 0.73 MPa; 当烧制温度进一步上升至 1400 °C 时, 样品的抗压强度略微下降至 0.67 MPa。当处理温度较低时, 黏结剂以无定形态的过渡物存在, 此时搭接在纤维节点处的黏结剂与纤维的结合力较弱, 当样品受到外部载荷时, 纤维/黏结剂界面容易脱黏, 应力无法通过节点进行有效传递<sup>[35]</sup>, 导致样品抗压强度较低; 随着处理温度的升高, 黏结剂由无定形态逐渐转变为稳定的  $SiO_2$ 、 $ZrO_2$  晶相并逐渐致密, 纤维与黏结剂之间的结合强度增加, 莫来石纤维骨架更加牢固稳定; 当样品受到外部载荷时, 应力能够通过节点及纤维表面进行有效传递, 样品的抗压强度提高<sup>[36]</sup>。当处理温度进一步上升时, 莫来石晶粒逐渐长大, 使得纤维内部晶界减少, 裂纹扩展阻力下降, 最终导致莫来石纤维多孔陶瓷抗压强度下降<sup>[37]</sup>。不同温度热处理的莫来石纤维多孔陶瓷的热导率都相对较低, 在 0.063~0.070 W/mK 之间, 这主要得益于三维纤维骨架形成的多孔结构有效降低了热量的传导。

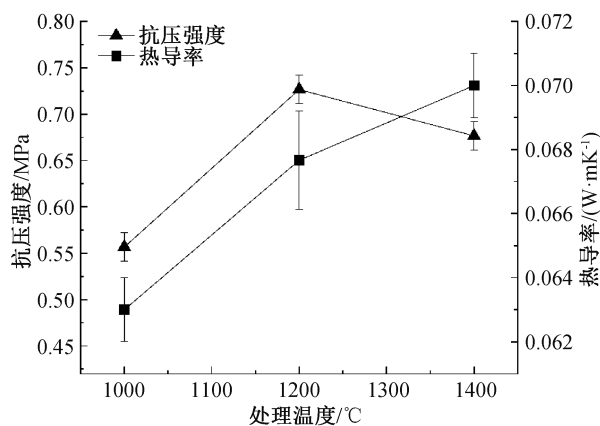


图 10 不同温度热处理的莫来石纤维多孔陶瓷的抗压强度和热导率

为了更直观地呈现样品的隔热性能, 利用热像仪对 1200 °C 热处理后的莫来石纤维多孔陶瓷进行隔热性能测试, 结果如图 11 所示。从图 11 中可以看出: 未加热时, 莫来石纤维多孔陶瓷的背面温度为 30.6 °C; 在酒精灯加热 20、40 s 和 60 s 后, 莫来石纤维多孔陶瓷的背面温度分别为 32.3、41.9、75.2 °C。较低的背面温度也表明材料拥有良好的隔热性能。

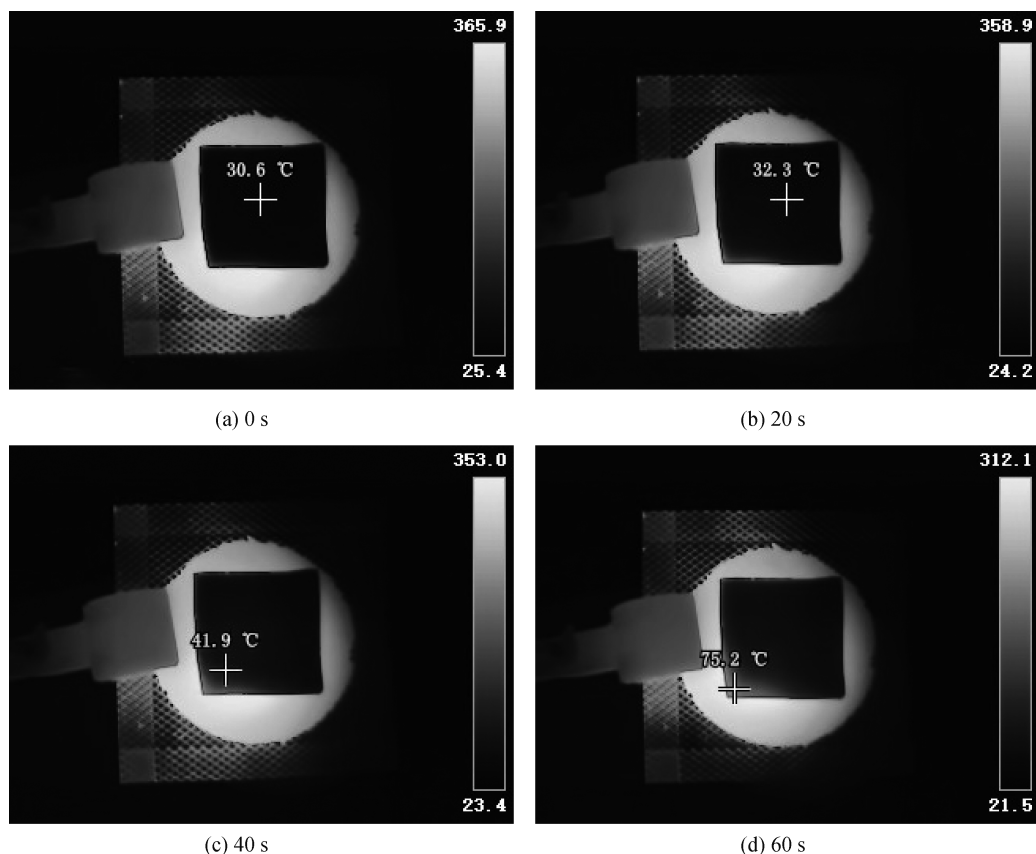


图 11 经 1200 °C 处理的莫来石纤维多孔陶瓷在酒精灯火焰下的红外成像图

## 2.5 莫来石纤维多孔陶瓷的微观形貌

图 12 为不同温度处理下莫来石纤维多孔陶瓷的微观形貌电镜图。从图 12(a)一(c)中可以看出:莫来石纤维在样品内部呈三维随机分布,并通过相

互搭接形成疏松多孔的骨架结构,铝硅杂化树脂的裂解产物作为高温黏结剂,在纤维交叉处形成有效的连接节点;当烧结温度为 1000 °C 时,树脂黏结剂呈块状堆在纤维交叉处和纤维表面(图 12(d)),此

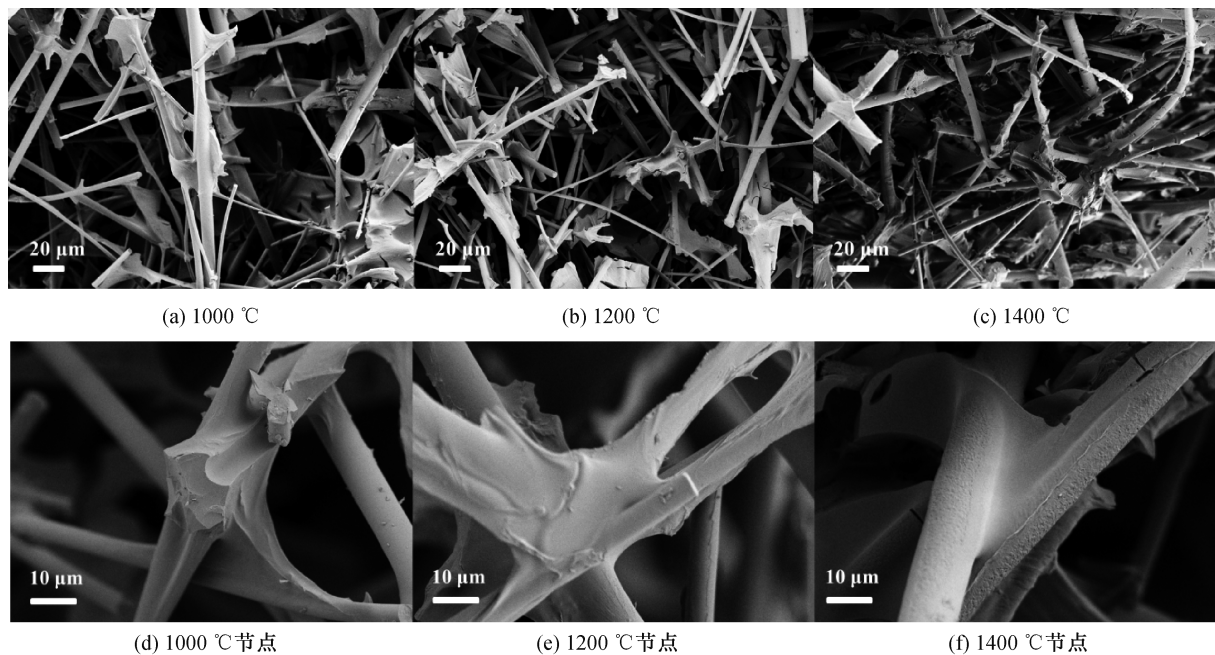


图 12 不同温度处理下的莫来石纤维多孔陶瓷及其节点的 SEM 图像

时黏结剂与纤维的结合较弱,导致试样内部的纤维节点强度较低,纤维骨架较为松散;随着热处理温度升高,纤维节点处的黏结剂逐渐致密,并黏附包裹在相邻纤维上(图 12(e)—(f)),使黏结剂与纤维的界面结合强度提高,纤维的骨架变得更加致密和稳固。当温度升高至 1400 °C 时,可以观察到,莫来石纤维表面因晶粒生长变得粗糙(图 12(f)),表明此温度下纤维力学强度的下降。

### 3 结 论

本文采用两步合成法将 Zr 原子引入有机硅树脂主链来制备锆硅杂化树脂,并以高温黏结剂与冷冻干燥法制得的莫来石纤维骨架复合,经高温处理得到莫来石纤维多孔陶瓷,主要结论如下:

a) 采用两步合成法制备了具有 Zr—O—Si 和 Si—O—Si 主链结构的锆硅杂化树脂,Zr 原子的引入显著提升了树脂的耐热性能。当 Zr、Si 摩尔比为 1:10 时,锆硅杂化树脂耐热性能最佳,在 1000 °C 氩气环境下的残余质量分数由纯硅树脂 ZS0 的 61.13% 提高至 77.15%。

b) 在高温处理过程中,锆硅杂化树脂原位分解为 SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>,并在莫来石纤维骨架内部形成稳定的节点。制备的莫来石纤维多孔陶瓷具有低密度(0.325 ~ 0.339 g/cm<sup>3</sup>)、高孔隙率(81.8% ~ 85.2%)和低热导率(0.063~0.070 W/mK)特点。

c) 莫来石纤维多孔陶瓷的抗压强度随处理温度升高呈现先增大后减小的变化趋势。当热处理温度为 1200 °C 时,莫来石纤维多孔陶瓷样品的抗压强度最高为 0.73 MPa,当热处理温度升高至 1400 °C 时,莫来石晶粒逐渐长大,使得纤维内部晶界减少,裂纹扩展阻力下降,最终导致莫来石纤维多孔陶瓷抗压强度下降。

### 参考文献:

[1] Wang Z Y, Xu X J, Xu T F, et al. Porous mullite fiber-based ceramics inspired by biomimetic natural pine wood[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(1): 584-592.

[2] Dong X Y, Chua B W, Li T, et al. Multi-directional freeze casting of porous ceramics with bone-inspired microstructure [J]. *Materials & Design*, 2022, 224: 111344.

[3] Zhang P, Zhao S, Chen G B, et al. Preparation of fibrous three-dimensional porous materials and their research progress in the field of stealth protection [J]. *Nanomaterials*, 2024, 14(12): 1003.

[4] Zou J, Zhang G J, Kan Y M. Formation of tough interlocking

microstructure in ZrB<sub>2</sub>-SiC-based ultrahigh-temperature ceramics by pressureless sintering [J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24(7): 2428-2434.

[5] 罗萌, 向阳, 彭志航, 等. 纤维多孔陶瓷的研究进展[J]. *材料工程*, 2022, 50(11): 63-72.

[6] Hu X X, Yang L N, Li L Y, et al. Freeze casting of composite system with stable fiber network and movable particles[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(16): 4147-4153.

[7] Xian L, Zhang Y, Wu Y J, et al. Microstructural evolution of mullite nanofibrous aerogels with different ice crystal growth inhibitors[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(2): 1869-1875.

[8] Zhang Y, Wu Y J, Yang X K, et al. High-strength thermal insulating mullite nanofibrous porous ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(5): 2090-2096.

[9] Zhou N, Zhao M N, Xu B S, et al. Effects of fiber aspect ratio and fabrication temperature on the microstructure and mechanical properties of elastic fibrous porous ceramics by press-filtration method[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(7): 11038-11046.

[10] Zhang R B, Hou X B, Ye C S, et al. Fabrication and properties of fibrous porous mullite-zirconia fiber networks with a quasi-layered structure[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(14): 3539-3544.

[11] Yang Y L, Fu W Y, Chen X X, et al. Fabrication of homogeneous mullite-based fiber porous ceramics with high strength and porosity[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(15): 7219-7227.

[12] Dong X, Lv H Y, Sui G F, et al. Synthesis and properties of lightweight fibrous ceramics with a 3D skeleton structure prepared by infiltration[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 635: 43-49.

[13] Zhang R B, Ye C S, Hou X B, et al. Microstructure and properties of lightweight fibrous porous mullite ceramics prepared by vacuum squeeze moulding technique[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(13): 14843-14848.

[14] Dong X, Chen Z, Guo A R, et al. Mechanical and interfacial behavior of single mullite fiber and mullite fiber-based porous ceramics[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(12): 14446-14456.

[15] Zang W J, Jia T, Dong X, et al. Preparation of homogeneous mullite-based fibrous ceramics by starch consolidation [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(7): 3138-3147.

[16] 李玲玉. 莫来石纤维基多孔陶瓷制备工艺及性能优化研究 [D]. 天津: 天津大学, 2018: 20-23.

[17] Xu Y Y, Long J, Zhang R Z, et al. Greatly improving thermal stability of silicone resins by modification with POSS [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 174: 109082.

[18] 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.
- [19] Hao Z F, Zhang J, Wu Y H, et al. Synthesis and thermal stability properties of boron-doped silicone resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(20): 40934.
- [20] Huang Y F, Feng Y K, Sun X J, et al. Preparation of  $ZrO_2$ /silicone hybrid materials for LED encapsulation via in situ Sol-gel reaction[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30(7): 1818-1824.
- [21] Qiu J D, Lai X J, Li H Q, et al. Synthesis of zirconium-containing polyhedral oligometallasilsesquioxane as an efficient thermal stabilizer for silicone rubber[J]. *Polymers*, 2018, 10(5): 520.
- [22] Chen J J, Fu Z E, Huang H C, et al. A facile route to prepare homogeneous silicone resin doped with titanium[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(32): 47834.
- [23] Hu X C, Yao B L, Liu J, et al. Preparation and properties of high refractive index UV-cured titanium hybrid optical materials[J]. *Materials Letters*, 2020, 265: 127466.
- [24] Gu Y R, Li T H, Zhao L, et al. Zirconium-modified organosiloxane resin for high-temperature-resistant coatings [J]. *Polymer*, 2024, 307: 127302.
- [25] Wójcik-Bania M, Stochmal E. Thermal properties of polysiloxane/Ag nanocomposites with different network structures and distributions of Si-H groups[J]. *Materials*, 2024, 17(23): 5809.
- [26] Jiang Y J, Wang X Y, Yang M R, et al. An advanced ceramifiable organic-inorganic hybrid polysiloxane coating with superior moisture-resistant property [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2025, 45(2): 116924.
- [27] Jiang J, Yuan X Y, Xue K L, et al. Novel hybrid zirconium-silicone resin as high-temperature adhesive and an insight into the thermal resistance mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137350.
- [28] 韩颖超. 含锆杂化硅树脂的制备与热性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2016: 43-45.
- [29] 王宣. SiAl(Zr)OC陶瓷的制备及其微观结构与性能的演变[D]. 广州: 华南理工大学, 2021: 24-26.
- [30] 代广富, 裴勇兵, 褚俊涵, 等. 有机硅树脂耐高温改性方法及机理研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(3): 174-182.
- [31] Jiang J, Yuan X Y, He X, et al. Effects of cross-linking degree and steric hindrance on the thermal degradation behavior of novel hybrid zirconium-silicone resin[J]. *Polymer*, 2023, 284: 126306.
- [32] Santhosh B, Ionescu E, Andreolli F, et al. Effect of pyrolysis temperature on the microstructure and thermal conductivity of polymer-derived monolithic and porous SiC ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(2): 1151-1162.
- [33] Yang J, Xu Y Y, Jiang W H, et al. The thermal transformation process and mechanical strength evolution of ceramifiable silicone composites[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(15): 21276-21284.
- [34] Duan L Q, Ma Q S. Effect of pyrolysis temperature on the pore structure evolution of polysiloxane-derived ceramics[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(4): 2667-2671.
- [35] He F, Li W J, Zhou L, et al. Preparation and characterization of the three-dimensional network mullite porous fibrous materials by pressure and freeze-casting method[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(3): 3954-3960.
- [36] Zang W J, Guo F, Liu J C, et al. Lightweight alumina based fibrous ceramics with different high temperature binder[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(8): 10310-10316.
- [37] Dong X, Sui G F, Yun Z Q, et al. Effect of temperature on the mechanical behavior of mullite fibrous ceramics with a 3D skeleton structure prepared by molding method[J]. *Materials & Design*, 2016, 90: 942-948.

(责任编辑:张会巍)