

不同交联剂对聚硅氧烷裂解产物的影响

马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 胡海峰

(国防科技大学 新型陶瓷纤维及复合材料国防科技重点实验室, 湖南 长沙, 410073)

摘要: 分别利用含乙烯基聚硅氧烷(VPSO)和二乙烯基苯(DVB)作为交联剂使含氢聚硅氧烷(HPSO)固化, 然后在高温下裂解。采用 X 射线衍射、红外光谱、元素分析等手段对 VPSO/HPSO 和 DVB/HPSO 两个体系的裂解产物进行表征。结果表明, 两个体系的裂解产物在结构和成分上有明显不同。比较了两体系间的差别, 认为裂解产物存在差异的原因是不同交联剂引发交联方式不同, 从而导致交联产物结构不同。

关键词: 聚硅氧烷; 裂解; 陶瓷先驱体; Si-O-C 陶瓷

中图分类号: TB323 文献标识码: A 文章编号: 1005-5053(2002)04-0036-04

连续纤维增强陶瓷基复合材料(CFRCCs)不仅保留了陶瓷基体的优秀性能, 而且大幅度提高了单体陶瓷的韧性, 被看作是未来先进航空发动机的首选材料^[1,2]。在制备 CFRCCs 的方法中, 先驱体浸渍裂解(PIP)是近二十年发展起来的一种很有前途的新方法^[3]。在 PIP 法所用的先驱体中, 聚硅氧烷因价格低廉而引人注目。它在惰性气氛和 NH₃ 中裂解可得到性能优秀的 Si-O-C 和 Si-N-O 陶瓷, 是低成本制造高性能 CFRCCs 的理想先驱体, 具有广阔的应用前景。美国国防先进研究计划局已将有关聚硅氧烷的研究列为低成本陶瓷复合材料的重点研究内容, 而国内目前尚无此方面的研究报道。根据 PIP 法制备 CFRCCs 的工艺要求, 先驱体在浸渍纤维预制件后首先要能在低温下交联固化, 然后才能高温裂解。本文以国内市场上已商品化的廉价含氢聚硅氧烷为原料, 选用两种交联剂使其交联固化, 考察了不同交联剂对裂解产物的影响。

1 实验过程

1.1 原料

含氢聚硅氧烷(HPSO): 江西星火化工厂生产, 30 元/kg, 无色透明液体, 含氢 1.4wt%, 室温粘度 24mPa·s。二乙烯基苯(DVB): 上海高桥化工厂生产, 20 元/kg, 淡黄色透明液体, 工业纯, 室温粘度 < 10mPa·s。含乙烯基聚硅氧烷(VPSO):

上海树脂厂研究所合成, 200 元/kg, 含乙烯基的链节分数为 21%, 室温粘度 44mPa·s。氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O): 分析纯, 溶于无水乙醇, 用作催化剂。

1.2 试样制备

按一定的质量比例称取 HPSO 与 DVB(或 VPSO)于烧杯中, 磁力搅拌。搅拌过程中滴加氯铂酸/乙醇溶液。搅拌均匀后倒满试管, 封口以隔绝空气, 然后放入烘箱中在一定温度下交联固化。将交联后得到的固体在高纯氮气(99.999%)保护下进行高温裂解。

1.3 表征手段

利用 Nicolet Avatar-360 傅立叶红外光谱仪表征裂解产物结构。裂解产物的物相采用 Siemens D-500 全自动 X 射线衍射仪表征。采用耐火材料化学分析方法^[4]测量裂解样品中 Si 和 C 元素的含量, 氧元素含量采用差减法得到。

2 结果与讨论

前期实验表明, 本文研究的 DVB/HPSO 和 VPSO/HPSO 体系在一定条件下交联后都基本达到完全交联状态, 交联产物为坚硬固体, 而且裂解后都有较高的陶瓷产率, 分别为 76.0% 和 74.6%。DVB/HPSO 体系室温粘度为 10.5mPa·s, 与碳纤维的润湿角为 34°, 非常适合制备纤维三维编织物增强陶瓷基复合材料。虽然 VPSO/HPSO 体系的粘度相对要大一些, 但也可用于制备三维或二维纤维编织物增强陶瓷基复合材料。两种体系裂解产物的表征结果如下。

收稿日期: 2002-03-22; 修订日期: 2002-06-26

基金项目: 国防预研基金资助项目

作者简介: 马青松(1975-), 男, 博士研究生。

2.1 DVB/HPSO体系裂解产物的结构、物相与成分

图1是不同温度下裂解产物的红外光谱。在1000℃裂解产物的红外光谱中,没有明显的有机基团特征峰,表明这时已基本无机化。在1000℃和1200℃裂解产物的红外光谱中,除了3400 cm^{-1} 处的 H_2O 吸收峰外,分别存在1061.84 cm^{-1} , 800.17 cm^{-1} , 457.39 cm^{-1} 和1062.56 cm^{-1} , 800.56 cm^{-1} , 464.15 cm^{-1} 处的吸收峰。其中在800 cm^{-1} 和460 cm^{-1} 附近的吸收峰属于 $[\text{SiO}_4]$ 中 Si-O 键的特征峰^[5]。1060 cm^{-1} 处的吸收峰与 $[\text{SiO}_4]$ 中 Si-O 键在1090 cm^{-1} 处的特征峰相差了30 cm^{-1} ,这是由于裂解产物中的C有一部分取代O与Si成键,形成 $[\text{Si}(\text{O}, \text{C})_4]$ 结构。根据分子简谐振动模型^[6],当C进入 $[\text{SiO}_4]$ 中替代部分O时,由于C的电负性比O小,使得 Si-O 键极性增大,弹性常数减小,振动频率降低,在红外光谱上就表现出 Si-O 键吸收峰位置向低波数的 $[\text{SiC}_4]$ 中 Si-C 键吸收峰位置(830 cm^{-1})偏移。

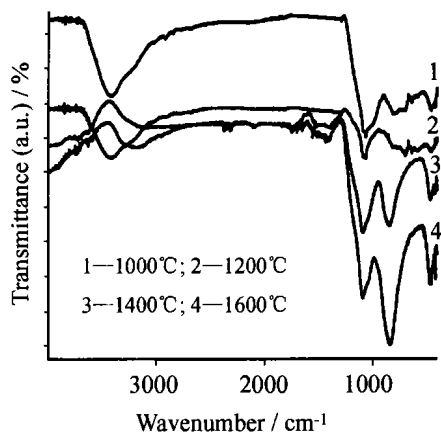


图1 不同温度下DVB/HPSO体系裂解产物的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of pyrolysate of DVB/HPSO at varied temperatures

随着温度升高,1400℃和1600℃裂解产物的红外光谱中分别出现了1088 cm^{-1} , 843.11 cm^{-1} , 464.23 cm^{-1} 和1087.92 cm^{-1} , 834.31 cm^{-1} , 457.80 cm^{-1} 处的吸收峰。其中,1090 cm^{-1} 和460 cm^{-1} 附近的吸收峰属于 $[\text{SiO}_4]$ 中 Si-O 键的特征峰,834.31 cm^{-1} 和843.11 cm^{-1} 处的吸收峰是 $[\text{SiC}_4]$ 中 Si-C 键的特征峰。1060 cm^{-1} 处的吸收峰分裂成1090 cm^{-1} 和830 cm^{-1} 两个吸收峰,表明温度升高到1400℃时,原先的 $[\text{Si}(\text{O}, \text{C})_4]$ 结构发

生重排,转变成 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{SiC}_4]$ 结构。这主要是由于在裂解温度升高过程中,发生了以下反应:



红外光谱表明,裂解产物由Si, O和C原子组成。元素分析表明,1000℃时裂解产物的组成为Si: 38.33wt%, C: 34.34wt%, O: 27.33wt%, 分子式为 $\text{SiO}_{1.25}\text{C}_{2.09}$ 。由于产物中O原子是全部与Si原子成键的,未发现 C-O 的存在^[7],而在 $[\text{SiO}_4]$ 中二个O原子是与一个Si原子相连的,所以从分子式可看出,大约80%碳是游离碳。

不同裂解温度下DVB/HPSO体系裂解产物的物相分析如图2所示。结果表明,1000℃裂解产物基本上呈无定形态。当裂解温度升高到1200℃时,出现微弱的 $\beta\text{-SiC}$ 和 SiO_2 衍射峰。温度进一步升高到1400℃以上, $\beta\text{-SiC}$ 和 SiO_2 衍射峰有所加强,同时出现石墨的衍射峰,这是裂解产物中的游离碳经高温处理而形成的。

2.2 VPSO/HPSO体系裂解产物的结构、物相与成分

图3是不同裂解温度下裂解产物的红外光谱。1000℃裂解产物的红外光谱中没有明显的有机基团特征峰,表明此时已基本裂解完全。两条谱线中分别存在1084.53 cm^{-1} , 834.43 cm^{-1} , 458.08 cm^{-1} 和1090.82 cm^{-1} , 831.88 cm^{-1} , 465.79 cm^{-1} 等位置的吸收峰。根据对图1的分析,说明VPSO/HPSO体系在1000℃和1200℃下的裂解产物由 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{SiC}_4]$ 两种结构组成。

红外光谱表明,VPSO/HPSO体系的裂解产物也由Si, C, O三种元素组成。元素分析表明,1000℃裂解产物的组成为Si: 47.80wt%, C: 20.81wt%, O: 31.39wt%, 分子式为: $\text{SiO}_{1.15}\text{C}_{1.02}$ 。从分子式可看出,大约60%的碳是游离碳。

图4是VPSO/HPSO体系裂解产物的XRD图谱。从图中可看出,1000℃裂解产物中有 $\beta\text{-SiC}$ 微晶存在。温度升高到1200℃, $\beta\text{-SiC}$ 衍射峰加强,同时出现微弱的 SiO_2 衍射峰。

2.3 两体系裂解产物存在不同的原因分析

通过以上分析可知,两个体系的裂解产物在结构和成分等方面存在明显不同。原因在于不同交联剂引发交联的方式不同,交联产物的结构随之不同。实验发现,用DVB作交联剂时,除了DVB中 $\text{C}=\text{C}$ 与HPSO中 Si-H 发生加成反应外,DVB自身也会发生 $\text{C}=\text{C}$ 之间的加成反应,这两者共同导致DVB/HPSO交联。而在VPSO/HPSO

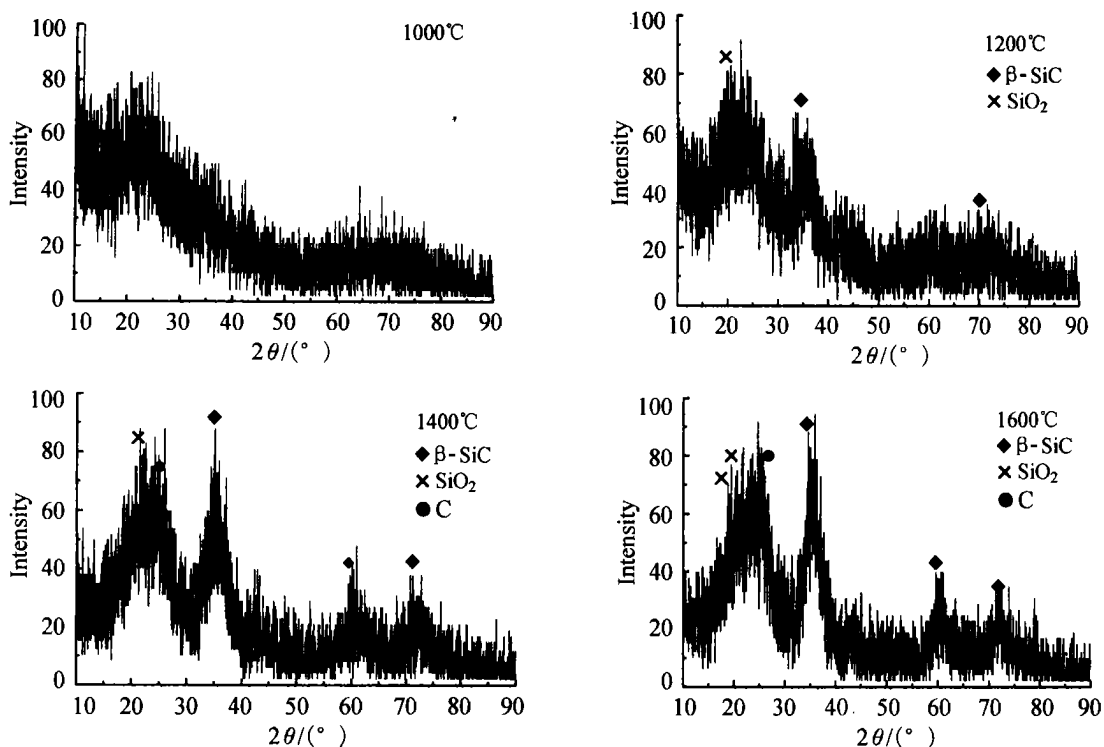


图 2 不同温度下 DVB/HPSO 体系裂解产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns pyrolysate of DVB/HPSO at varied temperature

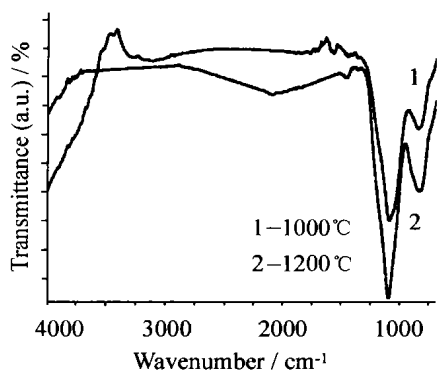


图 3 不同温度下 VPSO/HPSO 体系裂解产物的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of pyrolysate of VPSO/HPSO at 1000 °C and 1200 °C

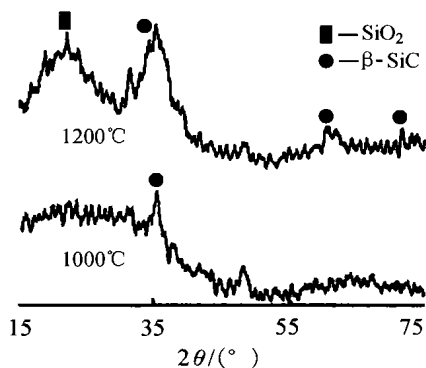


图 4 不同温度下 VPSO/HPSO 体系裂解产物的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of pyrolysate of VPSO/HPSO at 1000 °C and 1200 °C

体系中, VPSO 自身不能发生 C=C 之间的加成反应, 只有 C=C 与 Si+H 发生加成反应而引发交联。两个体系交联产物的结构见图 5。

在图 5 所示结构中, 直接与 Si 成键的 C 在裂解重排时会插入 —Si—O—Si—主链中而保留下来, 其余位置的 C 则形成小分子气体释放掉。由于 DVB 自身可以交联, 那么与 Si+H 反应的 C=C 数目就较少, 则如图 5b 所示的结构单元也较少, 所以裂解重排过程中插入 —Si—O—Si—主链的

C 原子数目较少, 只能形成 $[\text{Si}(\text{O}, \text{C})_4]$ 结构。与之相反, VPSO 自身不能交联, 交联产物中如图 5a 所示的结构单元很多, 在裂解重排过程中就会有很多 C 原子插入 —Si—O—Si—主链中保留下来而形成 $[\text{SiC}_4]$ 和 $[\text{SiO}_4]$ 结构。

在 DVB/HPSO 体系交联产物的结构中, 苯环在裂解后会以游离碳形态残存下来。另外, 自身交联的那部分 DVB 在裂解后也会以游离碳形态残存下来。在 VPSO/HPSO 体系中则不存在这种

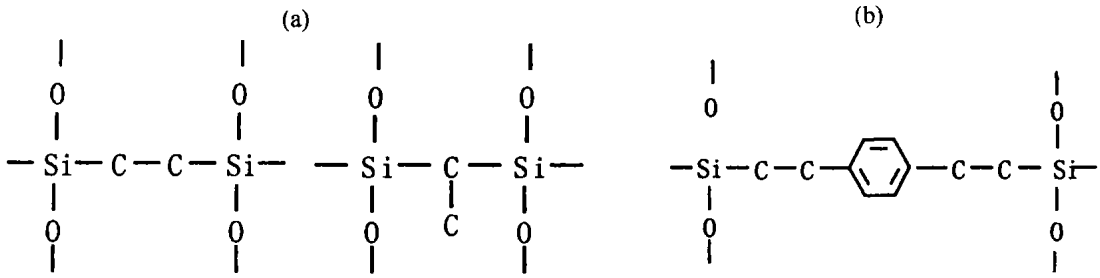


图5 两个体系交联产物的结构示意图

Fig. 5 Structures of cured DVB/HPSO and VPSO/HPSO

情况,所以 DVB/HPSO 体系裂解产物中总碳和游离碳的含量都比 VPSO/HPSO 高。

3 结论

(1) DVB/HPSO 和 VPSO/HPSO 体系在 1000 °C 裂解后的组成分别为: 38.33wt% (Si), 34.34wt% (C), 27.33wt% (O); 47.80wt% (Si), 20.81wt% (C), 31.39wt% (O)。

(2) DVB/HPSO 体系裂解产物在 1000 °C 和 1200 °C 时的结构为 $[\text{Si}(\text{O}, \text{C})_4]$ 。温度升高到 1400 °C 时, $[\text{Si}(\text{O}, \text{C})_4]$ 结构转变为 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{SiC}_4]$ 结构。VPSO/HPSO 体系裂解产物在 1000 °C 和 1200 °C 时的结构为 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{SiC}_4]$ 。

(3) DVB/HPSO 体系裂解产物在 1000 °C 时为无定形态, 1200 °C 时出现 SiO_2 和 $\beta\text{-SiC}$ 微晶。温度升高到 1400 °C 以上, 又会出现石墨衍射峰。VPSO/HPSO 体系裂解产物在 1000 °C 时即出现 $\beta\text{-SiC}$ 微晶, 1200 °C 时又出现 SiO_2 微晶。

(4) 不同交联剂引发交联方式不同而导致交

联产物结构不同是造成两个体系裂解产物在结构与成分上存在差别的原因。

参考文献:

- [1] EVANS A G. Perspective on the development of high toughness ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(2): 187-206.
- [2] 傅恒志. 未来航空发动机材料面临的挑战与发展趋向[J]. 航空材料学报, 1998, 18(4): 52-60.
- [3] 马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 等. 先驱体转化法制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的研究[J]. 材料科学与工程, 2001, 19(4): 110-115.
- [4] 洛阳耐火材料研究所. 耐火材料化学分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
- [5] BOYD I W, WILSON J I B. A study of thin silicon dioxide films using infrared absorption techniques[J]. J Appl Phys, 1982, 53(6): 4166-4172.
- [6] 游效曾. 结构分析导论[M]. 北京: 科学出版社, 1980.
- [7] ROBERT H D. Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties[J]. J Mater Res, 1991, 6(12): 2723-2734.

Influence of cross-linking reagent on the pyrolysate of polysiloxane as precursor to Si-C ceramics

MA Qing-song, CHEN Zhao-hui, ZHENG Wen-wei, HU Hai-feng

(Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers & Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Hydrogen-containing Polysiloxane (HPSO) was cured with vinyl-containing Polysiloxane (VPSO) and divinylbenzene (DVB) as cross-linking reagent, respectively. The pyrolysates of DVB/HPSO and VPSO/HPSO were characterized by XRD, FTIR, and element analysis (EA). The results showed that the structure and component of pyrolysate of DVB/HPSO were different from those of pyrolysate of VPSO/HPSO. The difference resulted from the different structures of cured DVB/HPSO and VPSO/HPSO.

Key words: polysiloxane; pyrolysis; preceramic precursor; silicon oxycarbide