

文章编号: 1001-2486 (2001) 05-0040-5

## 聚硅氧烷/二乙烯基苯的交联与裂解\*

马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 胡海峰

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

**摘要:** 通过研究聚硅氧烷 (PSO) 与二乙烯基苯 (DVB) 的交联与裂解发现, 只有在氯铂酸的催化下, PSO 与 DVB 才能完全交联固化。催化剂含量为 11.31ppm、质量比为 1:0.5 的 PSO/DVB 体系在 120°C 下交联 6 小时后, 其陶瓷产率为 76%。该体系的室温粘度为 10.5mPa·s, 与碳纤维 (Cf) 的接触角为 34°, 非常适合制备三维纤维编织物增强的陶瓷基复合材料。XRD 测试表明, 在 1000°C 下裂解的产物中出现 SiO<sub>2</sub> 微晶, 1200°C 时出现 β-SiC 微晶, 温度再升高, 两种晶粒明显长大。1000°C 裂解产物中 Si、O、C 三种原子的含量分别为 38.33wt%、27.33wt%、34.34wt%, 其中 C 大部分以自由碳形式存在, 其余部分与 Si、O 无序混合, 形成 [Si(O, C)<sub>4</sub>] 结构。这种结构在 1200°C 以上转变为 [SiO<sub>4</sub>] 和 [SiC<sub>4</sub>] 结构。

**关键词:** 聚硅氧烷; 二乙烯基苯; 交联; 裂解

**中图分类号:** TQ343 **文献标识码:** A

## Cross-linking and Pyrolysis of Polysiloxane/Divinylbenzene

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

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** The cross-linking and pyrolysis of Polysiloxane (PSO) /Divinylbenzene (DVB) is investigated in this paper. It is found that only catalyzed with H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> PSO/DVB can cure completely. When cured at 120°C for 6hrs with H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, the ceramic yield of PSO/DVB, the mass ratio of which is 1:0.5, is 76%. The viscosity at room temperature of PSO/DVB and the contact angle between PSO/DVB and carbon fiber are 10.5 mPa·s and 34 degree, which make PSO/DVB very good for the preparation of three-dimension-braided fiber reinforced ceramic matrix composites. The XRD results indicate that there are SiO<sub>2</sub> and β-SiC microcrystals in the product pyrolyzed at 1000°C and 1200°C, which grow markedly above 1200°C. The content of Si, O, C in the product pyrolyzed at 1000°C is 38.33wt%, 27.33wt%, and 34.34wt%, respectively. Most C existed as free carbon, and the rest randomly mixed with Si, O to form [Si(O, C)<sub>4</sub>] which are converted to [SiO<sub>4</sub>] and [SiC<sub>4</sub>] above 1200°C.

**Key words:** polysiloxane (PSO); divinylbenzene (DVB); cross-linking; pyrolysis

先驱体浸渍裂解 (PIP) 法是近十几年发展起来的制备陶瓷基复合材料 (CMCs) 的新方法<sup>11</sup>。该方法工艺简单, 制备温度低, 可通过先驱体分子设计制备出所需组成和结构的单相或多相陶瓷基体, 可借鉴聚合物基复合材料和 C/C 复合材料成熟的成型工艺来制备所需形状的应用构件, 是一种很有前途的制备连续纤维增强 CMCs (CFRCMCs) 的工艺。

在 PIP 法所用的先驱体中, 聚硅氧烷因价廉易得而成为低成本制造、在中温 (<1200°C) 下使用的 CFRCMCs 的最佳原料, 在国外已经商品化, 商标为 Blackglas。但这种 PSO 的室温粘度大, 流动性差, 因而浸渍纤维的效果不佳, 这一缺点在制备三维纤维编织物增强的 CMCs 时表现得尤为突出。如果采用加热或溶解于溶剂的手段, 则势必会导致工艺复杂。本文针对三维纤维编织物增强 CMCs 的制备, 选用室温粘度低的聚硅氧烷作为原料, 考察其交联与高温裂解情况。

## 1 实验

\* 收稿日期: 2001-06-20  
作者简介: 马青松 (1875-), 男, 汉族, 博士生。

## 1.1 原料

聚硅氧烷 (PSO): 含氢 1.4wt%, 无色透明液体, 室温粘度 20~50mPa·s, 高温裂解后得到 Si—O—C 陶瓷。

二乙烯基苯 (DVB): 工业纯, 淡黄色透明液体, 室温粘度小于 10mPa·s, 用作 PSO 的交联剂。

氯铂酸 ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ): 分析纯, 1 克溶于 100 毫升无水乙醇, 用作 PSO 与 DVB 交联反应的催化剂。

## 1.2 试样制备

按一定的质量比例称取 PSO 与 DVB 于烧杯中, 然后经磁力搅拌器搅拌。搅拌过程中滴加氯铂酸/乙醇溶液。搅拌均匀之后放入烘箱中在 120℃ 下交联, 保温 6h (小时)。

将交联后得到的固体在管式裂解炉中高纯氮气 (纯度 99.999%) 保护下按一定的升温速率升至相应的温度裂解。

## 1.3 性能测试

测量交联样品在流动的苯中浸泡 24h 前后的质量, 以质量保留率 (凝胶含量) 表示交联程度。陶瓷产率定义为交联样品高温裂解后的质量保留率。

利用 Nicolet Avatar-360 傅立叶红外光谱仪表征交联与裂解样品的结构, KBr 片, 扫描范围 400~4000 $cm^{-1}$ 。

裂解样品的物相采用 Siemens D-500 全自动 X 射线衍射仪表征, 扫描范围 10~90°, Cu 靶, 步宽 0.02°, 扫描速度 4°/min。

采用耐火材料化学分析方法<sup>[2]</sup>测量裂解样品中 Si、C 元素的含量, 氧元素含量采用差减法得到。

采用 Rigaku Thermoflex 热重分析仪测定出交联样品的 TG 曲线。量程 20mg, 样品量 20mg, 升温速度 10℃/min, 流动 N<sub>2</sub> 保护, 流量 40mL/min。

用 NDJ-1 型旋转粘度计测量先驱体的粘度, 先驱体与碳纤维的润湿性用 JY-82 型接触角仪表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DVB/PSO 的交联

实验所用 PSO 的室温粘度实测为 24mPa·s, 与 C<sub>f</sub> 的接触角为 50°。由于成型的需要, PSO 浸渍三维纤维编织物后必须能固化成不溶不熔的状态, 然后才能在高温下不致流失而发生裂解。本文采用 DVB 作为交联剂, 在氯铂酸的催化下利用 Si—H 与 C=C 键的加成反应使得 PSO 固化。表 1 是不同催化剂含量和 DVB/PSO 比例条件下交联样品的凝胶含量。从表中可知, 不加催化剂时 DVB/PSO 体系的交联程度很低, 凝胶含量只有 23.5%, 交联样品为很软的白色弹性体, 而加入催化剂后则能得到透明坚硬的脆性固体, 凝胶含量达到 98% 以上。

表 1 不同交联条件下 DVB/PSO 交联样品的凝胶含量

Tab.1 Gel content of DVB/PSO cured under varied conditions

催化剂含量/ppm	凝胶含量/%	DVB/PSO 质量比例	凝胶含量/%
0	23.5	0.5 : 1.0	99.3
3.77	98.1	0.7 : 1.0	99.0
11.31	98.7	1.0 : 1.0	98.7

注: 催化剂含量以 Pt 元素质量占 PSO+DVB 质量的百分比表示, 此时 PSO/DVB=1:1。变化比例时催化剂含量固定在 11.31ppm。

从表中还可看出, 在催化剂含量为 11.31ppm 情况下, DVB/PSO 比例对交联程度影响不大。

从交联样品的红外光谱上计算可知, 当催化剂含量从 0ppm 依次增加到 3.77ppm 和 11.31ppm 时, Si—H 键的相对吸光度从 1.00 降低到 0.70、0.56, 而单纯 PSO 中 Si—H 键的相对吸光度为 1.04 左右。这表明在没有催化剂的情况下, 交联反应难以发生, 加入催化剂则能显著地促进交联反应。

## 2.2 DVB/PSO 的裂解陶瓷产率

从图 1 PSO/DVB 交联样品的 TG 曲线可看出, 在 370℃ 以前, 体系失重很少 (约 3%), 主要是体系中未交联的小分子的逸出。在 370℃~800℃ 的温度区内, 失重明显 (约 23%), 这时体系发生分子链的断裂与重排, 放出大量小分子气体。温度超过 800℃, 失重不再明显, 基本实现无机化。根据 TG 曲线, 设定升温制度为: 从室温以 1℃/min 升至 400℃, 保温 30min 后再以 1℃/min 升至 800℃, 保温 30min 后以 1.5℃/min 升至 1000℃, 并保温 60min, 然后随炉降温。在此温度制度下考察交联条件对陶瓷产率的影响。

表 2 列出了不同催化剂含量下交联样品的陶瓷产率。从表中可知, 不加催化剂时陶瓷产率只有 32.7%, 这是因为此时体系的交联程度很低, 还存在着大量未交联的小分子, 这

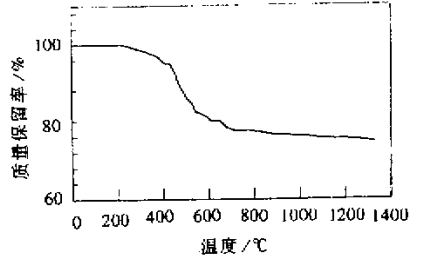


图 1 PSO/DVB 交联样品的热重曲线  
Fig.1 TG curve of cured PSO/DVB

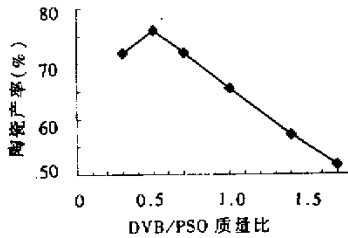


图 2 不同 DVB/PSO 比例下交联样品的陶瓷产率

Fig.2 Ceramic yields of cured DVB/PSO with varied mass ratios

些小分子在加热过程中会逸出而导致陶瓷产率低。如此低的陶瓷产率再加上此种情况下交联样品为很软的弹性体, 不能满足成型需要, 所以不加催化剂的 PSO/DVB 不能用来制备 CFRCMCs。加入催化剂后, 体系中的 Si—H 键和 C=C 键发生加成反应, 使得小分子之间形成不溶不熔的三维网络结构, 所以在加热过程中就很少有小分子逸出, 陶瓷产率提高到 66% 左右, 适用于制备 CFRCMCs。

表 2 不同催化剂含量下 DVB/PSO 交联样品的陶瓷产率

Tab.2 Ceramic yields of DVB/PSO cured with varied content of H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>

催化剂含量/ppm	陶瓷产率/%
0	32.70
3.77	66.85
11.31	65.60

图 2 是交联样品裂解陶瓷产率与 DVB/PSO 质量比的关系曲线。从图中可看出, 当 DVB/PSO=0.5 时, 陶瓷产率最高, 达到了 76%。陶瓷产率越高则因裂解收缩而产生的应力也越小, 亦有助于缩短制备周期。这一点对于复杂形状的构件来说是非常有利的, 它可以防止构件在制备过程中变形。该体系的室温粘度为 10.5mPa·s, 与 Cf 的接触角为 34°, 可见 DVB 的加入会提高 PSO 对纤维的浸渍效果。

## 2.3 裂解产物的结构、物相与成分分析

不同裂解温度下裂解产物的物相分析如图 3 所示。结果表明, 低于 1000℃ 裂解得到的产物呈无定形态。1000℃ 下裂解产物的 XRD 图谱中只出现很微弱的 SiO<sub>2</sub> 衍射峰。当裂解温度升高到 1200℃ 时, SiO<sub>2</sub> 衍射峰有所加强, 同时出现微弱的 β-SiC 衍射峰。温度进一步升高到 1400℃ 和 1600℃ 时, SiO<sub>2</sub> 和 β-SiC 衍射峰都明显加强。

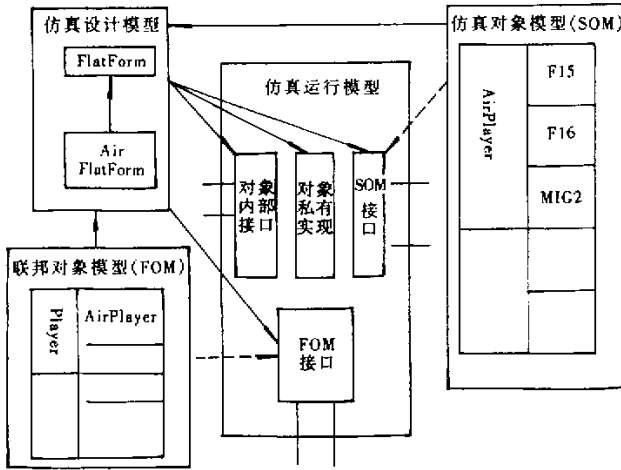


图 3 不同裂解温度下裂解产物的 XRD 图谱

Fig.3 XRD spectra of products pyrolyzed at varied temperature

图 4 是不同裂解温度下裂解产物的红外光谱图。在 1000℃ 和 1200℃ 裂解产物的红外光谱中，分别存在 1061.84cm<sup>-1</sup>、800.17cm<sup>-1</sup>、457.39cm<sup>-1</sup>和 1062.56cm<sup>-1</sup>、800.56cm<sup>-1</sup>、464.15cm<sup>-1</sup>等特征峰。其中在 800cm<sup>-1</sup>和 460cm<sup>-1</sup>位置附近的吸收峰与 [ SiO<sub>4</sub> ] 非常吻合<sup>[3]</sup>，表明裂解产物中存在 Si—O 键。1060cm<sup>-1</sup>处的吸收峰与 [ SiO<sub>4</sub> ] 在 1080cm<sup>-1</sup>波数处的特征峰相差了 20cm<sup>-1</sup>，这是由于裂解产物的 C 原子有一部分与 Si 成键，同 O 原子一起形成了 [ Si ( O , C )<sub>4</sub> ] 结构。根据分子简谐振动模型<sup>[4]</sup>，当碳原子进入 [ SiO<sub>4</sub> ] 结构中替代部分氧原子时，由于碳元素的电负性比氧元素小，使得 Si—O 键的极性增大，弹性常数减小，从而振动频率降低，在红外光谱上就表现出 Si—O 键吸收峰位置向低波数的 Si—C 键吸收峰位置 ( 830cm<sup>-1</sup> ) 偏移。这两个红外光谱中只出现 1060cm<sup>-1</sup>处一个吸收峰而没有出现 1080cm<sup>-1</sup>和 830cm<sup>-1</sup>两个独立的吸收峰，说明 Si、O、C 三种原子是无序混合的，不是 [ SiO<sub>4</sub> ] 和 [ SiC<sub>4</sub> ] 两相的简单混合。

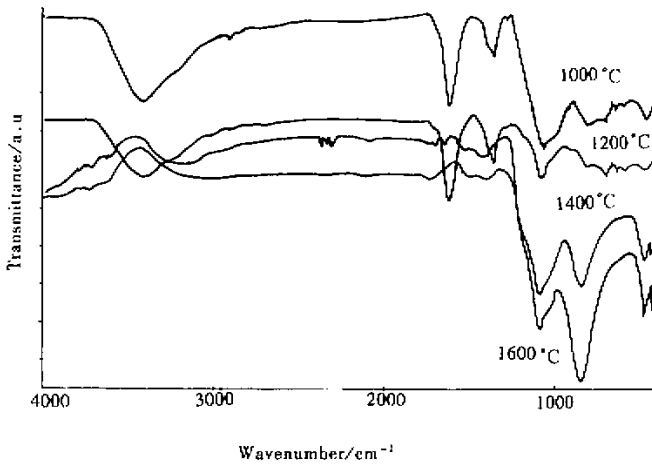


图 4 不同裂解温度下裂解产物的红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of products pyrolyzed at varied temperature

当温度升高,在 1400℃和 1600℃裂解产物的红外光谱中,分别出现了 1088 $\text{cm}^{-1}$ 、843.11 $\text{cm}^{-1}$ 、464.23 $\text{cm}^{-1}$ 和 1087.92 $\text{cm}^{-1}$ 、834.31 $\text{cm}^{-1}$ 、457.80 $\text{cm}^{-1}$ 三个位置的吸收峰。其中,1080 $\text{cm}^{-1}$ 和 460 $\text{cm}^{-1}$ 两个吸收峰对应着 [SiO<sub>4</sub>] 中 Si—O 的伸缩振动和 Si—O—Si 的摆动。834.31 $\text{cm}^{-1}$ 和 843.11 $\text{cm}^{-1}$ 处的强吸收峰是 Si—C 键的吸收峰。1080 $\text{cm}^{-1}$ 和 830 $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰的出现以及 Si—O 与 Si—C 键吸收峰的分裂,表明原先的无序混合结构发生了分相,形成了 [SiO<sub>4</sub>] 和 [SiC<sub>4</sub>] 结构。这与 XRD 图谱在 1400℃和 1600℃出现明显的 SiC 衍射峰是相吻合的。

在裂解温度升高的过程中,可能发生以下反应:

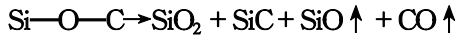


表 3 不同裂解温度下裂解产物中各元素的含量

Tab.3 Content of Si, C, O of the products pyrolyzed at varied temperature

Si (wt%)	C (wt%)	O (wt%)	分子式	
1000℃	38.33	34.34	27.33	SiO <sub>1.25</sub> C <sub>2.09</sub>
1200℃	38.33	38.30	23.37	SiO <sub>1.07</sub> C <sub>2.33</sub>
1400℃	38.61	38.52	22.87	SiO <sub>1.04</sub> C <sub>2.33</sub>
1600℃	40.43	37.35	22.22	SiO <sub>0.96</sub> C <sub>2.16</sub>

这个反应一方面导致 [Si(O, C)<sub>4</sub>] 结构的分相,形成 [SiO<sub>4</sub>] 和 [SiC<sub>4</sub>] 结构,另一方面导致裂解产物中元素含量发生变化,如表 3 所示。1000℃裂解产物中碳含量为 34.34%,比文献中报道的高(文献[5]为 12%),这主要是由于用作交联剂的 DVB 在裂解后全部以碳的形式残存下来。由于产物中的 O 原子是全部与 Si 原子成键的,没有发现 C—O 的存在<sup>[6]</sup>,而在 [SiO<sub>4</sub>] 中二个 O 原子是与一个 Si 原子相连的,所以从表 3 中的分子式可看出,随着裂解温度的提高,产物中与 O 原子结合的 Si 原子越来越少,而与 C 原子结合的 Si 原子越来越多。这也是由于温度升高发生上述反应的缘故。

### 3 结论

(1) 只有在氯铂酸的催化下,PSO 与 DVB 才能完全交联固化。催化剂含量为 11.31ppm、质量比为 1:0.5 的 PSO/DVB 体系在 120℃下交联 6h(小时)后,其陶瓷产率为 76%。该体系的室温粘度为 10.5mPa·s,与 C<sub>4</sub> 的接触角为 34°,非常适合制备纤维三维整体编织物增强的陶瓷基复合材料。

(2) XRD 测试表明,在 1000℃下裂解的产物中出现 SiO<sub>2</sub> 微晶,1200℃时出现 β-SiC 微晶,温度再升高,两种晶粒明显长大。

(3) PSO/DVB 的裂解产物中含有 Si、O、C 三种原子,C 大部分以自由碳形式存在,其余部分与 Si、O 无序混合,形成 [Si(O, C)<sub>4</sub>] 结构。这种结构在 1200℃以上转变为 [SiO<sub>4</sub>] 和 [SiC<sub>4</sub>] 结构。

(4) 1000℃裂解产物中 Si、C、O 三种原子的含量分别为 38.33wt%、34.34wt%、27.33wt%,其中 C 大部分以自由碳形式存在。温度升高,三者含量随之变化。

### 参考文献:

- [1] 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,2002.
- [2] 洛阳耐火材料研究所编. 耐火材料化学分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1984.
- [3] 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.
- [4] 游效曾编. 结构分析导论[M]. 北京:科学出版社,1980.
- [5] Sriram R, Ronald B, Pranesh B A. Processing, physical and thermal properties of Blackglas™ matrix composites reinforced with Nextel™ fabric[J]. J Mater Sci,1999;34(3):515-533.
- [6] Robert H D. Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties[J]. J Mater Res. 1991;6(12):2723-2734.



