

文章编号: 1001-2486(2003)02-0038-03

聚碳硅烷先驱体交联后热处理对陶瓷转化的影响^{*}

陈曼华, 陈朝辉

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要: 将聚碳硅烷交联产物在裂解前, 先在 200~400℃ 进行不同温度下的热处理, 研究其对陶瓷转化过程的影响。结果表明, 经 400℃/2h 热处理后, 其裂解产物的陶瓷产率达到 73.9%; 裂解产物结构的主要缺陷为气孔, 而未经热处理样品裂解产物结构的主要缺陷为裂纹。如果用该结构的陶瓷为基体, 可以减少纤维损伤。

关键词: 先驱体; 聚碳硅烷; 交联; 陶瓷产率; 热处理

中图分类号: TB321 文献标识码: A

Effects of Heat-treatment Following Crosslinking of Polycarbosilane on Ceramic Conversation

CHEN Man-hua, CHEN Zhao-hui

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

Abstract: The crosslinked products of polycarbosilane were heated between 200–400℃ before pyrolysis in order to investigate their effects on conversation of ceramic. It was shown that 73.9% ceramic yield was raised when heated two hours at 400℃. The dominating defects in structure of its product pyrolysed were pores, not cracks in structure of that without heat-treatment. The damage of fiber could be decreased significantly if such ceramic were used as base.

Key words: precursor; polycarbosilane; cross-linking; ceramic yield; heat-treatment

先驱体转化法制备高性能陶瓷广泛应用于制备陶瓷纤维、涂层、构件及陶瓷连接体。前人对于先驱体陶瓷的研究很多, 主要涉及新型先驱体合成、结构表征、裂解工艺和性能测试, 在应用自行生产的聚碳硅烷制备陶瓷时, 低温交联工艺的研究尚不如以上几个方面深入, 而国外的一些公司对其生产的先驱体, 却有着严格量化交联工艺的规定^[4]。曾有人研究用催化剂或用热处理的办法, 改变低分子量($M_n < 800$)先驱体裂解前的结构, 效果比较明显^[1~5]。

1 实验方法

1.1 先驱体转化

合成的聚碳硅烷(PCS)为黄褐色固体, 分子量约 1500, 实验前将其研成粉末, 经 70 目过筛与分子量 130 的二乙烯基苯(DVB)混合。按一定重量配比(PCS: DVB= 1:0.4)置于烘箱中, 80℃加热 1h, 使其溶解, 在 120℃下交联 6h。将交联成型的试样置于石英管中, 在 2Pa 流动氮气气氛中, 以 10℃/min 速度分别升温至 200℃, 300℃, 400℃, 保温 2h, 进行热处理。再将试样置于管式炉中, 在氮气保护下进行裂解, 得到陶瓷产物。

1.2 表征

日本 Rigaku Thermoflex 热分析仪测定交联样品的 TG-DSC 曲线, 量程 20mg, 样品量 20mg, 升温速度 10℃/min, 流动氮气保护气氛, 流量 40ml/min。美国 Nicolet Avater 360 E. S. P 傅立叶变换红外光谱

^{*} 收稿日期: 2002-10-21

基金项目: 国家部委重点资助项目

作者简介: 陈曼华(1964—), 女, 在职博士生。

仪测定交联产物结构变化, KBr 片的扫描范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。用 KYKY-1000 扫描电镜观察陶瓷微观结构。

2 结果与讨论

2.1 热处理对陶瓷产率的影响

从表 1 可以看出, 经 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理 2h 的陶瓷产率与未处理的相近, 经 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理 2h 的陶瓷产率明显提高。这表明 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前的热处理对陶瓷产率的影响不大,

这是因为 PCS 中活性基团很少, PCS 与 DVB 之间的交联为硅氢化反应, 热处理前该类交联已经基本结束。在 $200\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间, 除了两分子间少量的硅氢化反应外, 主要为 DVB 自交联, 纯 DVB 的陶瓷产率为 $10\%\sim 16\%$, 可见 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前的热处理不会增大陶瓷产率。 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后, PCS 发生自身热交联, 使样品的交联程度进一步提高, 陶瓷产率也随之提高。

图 1 为热处理产物红外谱图。用红外谱图分析热处理产物的结构, 其中, 2100cm^{-1} 处为 Si-H 键吸收峰, 1360cm^{-1} 处为 Si-Me 键吸收峰, Si-Me 键吸收峰在反应前后没有变化, 故以 Si-Me 键吸收峰峰高为参比。从表 2 可以看出, 未进行热处理的样品, Si-H 键在交联前后变化值约为 0.04, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理样品 Si-H 键在交联前后变化值约为 0.04, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理样品 Si-H 键在交联前后变化值约为 0.01, 数值相近, 说明 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前, PCS 中的活性基团 Si-H 与 DVB 的双键反应引起 Si-H 吸收很少, 硅氢化反应程度低, 交联反应主要是 DVB 的双键缩合, 形成网络结构。 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, Si-H 吸收明显增加, 红外分析的结果与陶瓷产率一致。

表 2 不同热处理条件下的基团红外相对吸收系数

Tab. 2 IR relative absorb coefficient of groups with variable temperature

热处理温度/ $^{\circ}\text{C}$	未处理	200	300	400
交联前 Si-H/Si-Me	1.189	1.189	1.189	1.189
交联后 Si-H/Si-Me	1.150	1.149	1.083	0.896

$400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理的产物热分析结果如图 2、图 3。对于未热处理的交联产物, 在 $135\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间为放热过程, 说明交联产生了热效应。在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前失重较明显, 主要为未交联的 PCS、DVB 小分子及 DVB 中挥发组分挥发, DVB 为工业纯, 纯度为 60% , 其中还含有其它挥发成分。 $200\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间失重很少, 但为放热过程。 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 DTA 曲线的放热程度明显降低, 此时先驱体已完成交联, 开始裂解。对于经 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理的产物, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前, 挥发性小分子经热处理已除去, 故基本不失重, 热处理产物在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前交联热效应小于未热处理产物, 两者 DTA 曲线的变化趋势相同。 $200\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间持续放热, 发生以 DVB 自交联为主的交联过程。

2.2 热处理对陶瓷结构的影响

由于所用仪器为国产的老式仪器, 其功能少, 放大倍数低, 为 $2000\sim 3000$ 倍, 因此没有详细的量化数据, 仅仅定性地观察陶瓷结构, 分析陶瓷缺陷分布情况。将未经热处理的交联产物和经 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理交联产物在同一裂解炉加热制成柱状陶瓷, 喷金后进行扫描电镜测试, 结果发现未经热处理的样品 SEM 图中分布着大小不等的裂纹, 未见气孔。经热处理的样品 SEM 图中分布着一簇簇气孔, 未见裂纹。如图 4 示, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理为快速升温过程, 此过程中挥发性小分子易除去。SEM 图中的主要缺陷为

表 1 热处理温度对陶瓷产率的影响

Tab. 1 Effects of heat-treatment on ceramic yields

热处理温度/ $^{\circ}\text{C}$	未处理	200	300	400
陶瓷产率/ $\%$	68.7	69.8	69.6	73.9

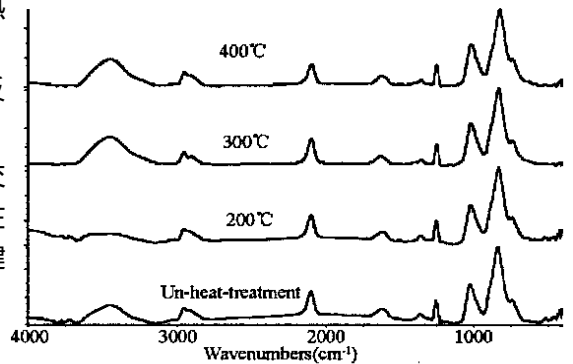


图 1 热处理产物红外谱图

Fig. 1 IR Curve of product by heat-treatment

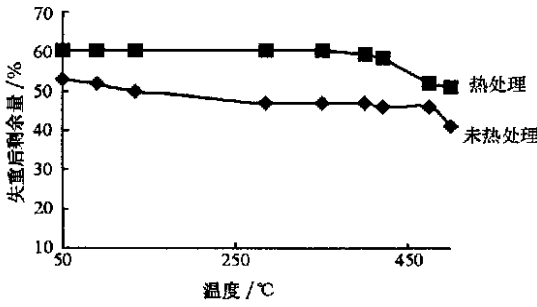


图 2 热处理失重曲线

Fig. 2 Curve of weightloss by heat-treatment

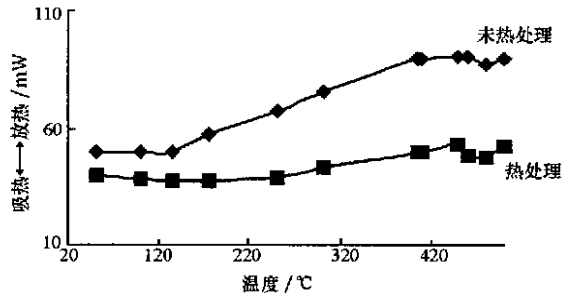
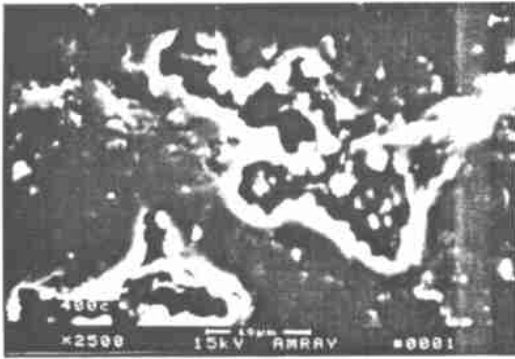
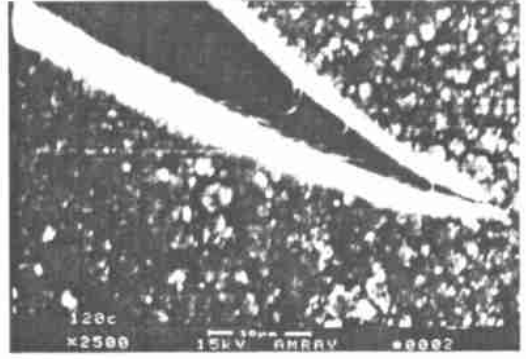


图 3 热处理 DTA 曲线

Fig. 3 Curve of DTA by heat-treatment



(a) 交联后热处理



(b) 交联后未热处理

图 4 热处理对裂解产物形貌的影响

Fig. 4 Effects of heat-treatment on macrography of ceramic

气孔, 未观察到明显的裂纹。因此在先驱体陶瓷制备中, 要采用多次浸渍的工艺, 减少气孔。未经热处理的交联产物裂解后, SEM 图中的主要缺陷为较大的裂纹, 除大的裂纹外, 局部结构非常致密。交联产物在缓慢升温裂解过程中, 挥发性小分子以较慢的速度逸出, 先驱体分子不断地交联、重排, 填充气孔, 故裂解前交联产物分子排布规整。停止加热后, 裂解炉温度从上千度高温降至室温的速度较快, 一般无程序控制, 所以材料所受内应力过大, 产生大的裂纹, 裂纹的扩展会拉断陶瓷基体中的纤维, 使材料整体性能下降。由此可见, 400 °C 热处理 PCS/DVB 交联产物, 可以改变先驱体裂解结构, 提高纤维增强的陶瓷性能。热处理对陶瓷性能的影响程度有待于深入研究。

3 结论

聚碳硅烷交联产物在裂解前经 400 °C/2h 热处理后, 其裂解产物的陶瓷产率达到 73.9%, 其裂解产物结构中, 主要缺陷为气孔, 而未经此热处理的产物结构中, 主要缺陷为裂纹, 该结构有利于减少纤维的损伤。

参考文献:

- [1] Sibhan Matthews, Mohan J, Edirisinghe, et al. Effect of Pre-pyrolysis Heat Treatment on the Preparation of Silicon Carbide from a Polycarbosilane Precursor[J]. Ceramics International 1999 (25): 49- 60.
- [2] Yang D L, Tsai D S, Liu H C. Raising Pyrolysis Yidd of Pre ceramic Polymers of Silicon Carbonitride[J]. Mater. Sci., 1995, 4463- 4468.
- [3] Manabu Tsumura, Takahisa Iwahara. Synthesis & Properties of Crosslinked Polycarbosilanes by Hydrosilylation Polymerization [J]. Polymer Journal, 1999, 31(5): 452- 457.
- [4] Interrante L V, Jacobs J M, Sherwood W, Whitmarsh C W. Fabrication & Properties of Fiber & Particulate reinforced SiC Matrix Composites Obtained with (A) HPCS[J]. Key Engineering Materials, 1997: 121- 131, 271- 278.
- [5] 宋永才. 聚二甲硅烷的热分解研究[J]. 高分子学报, 1995(6): 753- 757.