

聚硅氧烷先驱体转化制备 2D C_f/Si-O-C 材料*

刘静宇¹, 陈朝辉², 简科²

(1. 长沙大学 生物工程与环境科学系, 湖南 长沙 410003; 2. 国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:以二维碳纤维布和廉价的聚硅氧烷为原料, 采用先驱体转化工艺制备 2D C_f/Si-O-C 材料, 对其力学性能进行了考察, 并与以聚碳硅烷为先驱体制备的 2D C_f/SiC 材料在价格和性能方面进行了对比。实验表明, 2D C_f/Si-O-C 材料力学性能较 2D C_f/SiC 材料有所下降, 但成本大大降低。2D C_f/Si-O-C 材料弯曲强度达到 157.9 MPa, 断裂韧性达到 8.4MPa·m^{1/2}, 剪切强度达到 23.4MPa, 并且在 1400℃下能较好保持材料的力学性能。

关键词:先驱体转化法; 聚硅氧烷; 2D C_f/Si-O-C 材料; 力学性能

中图分类号: TB323 文献标识码: A

Study of 2D C_f/Si-O-C Fabricated via Polysiloxane Pyrolysis

LIU Jing-yu¹, CHEN Zhao-hui², JIAN Ke²

(1. Department of Bioengineering and Environmental Science, Changsha Univ., Changsha 410003, China;

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

Abstract: Carbon fiber cloth reinforced silicon oxycarbide (2D C_f/Si-O-C) composites were fabricated with cheap polysiloxane (PSO) and divinylbenzene (DVB) as precursors and carbon fiber cloth as reinforcements. The mechanical properties of 2D C_f/Si-O-C composites with polysiloxane as precursors were investigated and the difference of properties and cost between them and 2D C_f/SiC composites were also studied in the paper. The results show that the mechanical properties of 2D C_f/Si-O-C are decreased and the cost of them reduced greatly. The flexural strength, fracture toughness and shear strength reach 157.9MPa, 8.4MPa·m^{1/2} and 23.4MPa respectively. Such mechanical properties can be reserved up to 1400℃.

Key words: precursor infiltration pyrolysis; polysiloxane; 2D C_f/Si-O-C composites; mechanical properties

连续纤维增强陶瓷基复合材料(CFRCMCs)结合了纤维优异的力学性能和陶瓷基体的抗氧化性能, 在航空航天领域具有广阔的应用前景^[1]。先驱体转化法(PIP)是近些年发展起来的制备 CFRCMCs 的新工艺, 由于成型工艺简单、制备温度较低等特点而受到关注^[2]。在 PIP 工艺常用的先驱体中, 聚碳硅烷和聚硅氮烷的价格很高, 而且国内目前还不能大批量供应, 限制了其广泛应用。

聚硅氧烷(PSO)价格低廉, 其价格不到聚碳硅烷和聚硅氮烷的百分之一, 而且已经商品化, 在惰性气氛和 NH₃ 中裂解可分别得到性能优秀的 Si-O-C 陶瓷^[3]和 Si-N-O 陶瓷^[4], 是低成本制造高性能陶瓷基体的理想先驱体。目前, 国外根据先驱体转化制备陶瓷材料对先驱体的要求, 开发出商品名为 Blackglas™ 的 PSO 系列产品, 并制备了多种连续纤维增强 Si-O-C 陶瓷基复合材料^[5-6]。国内这方面的研究还处于起步阶段, 文献报道很少^[7]。本文选用国内市场上已商品化的廉价 PSO 作为先驱体, 以二维碳纤维布为增强体, 制备出低成本的 2D C_f/Si-O-C 陶瓷基复合材料, 对其力学性能进行了考察。

1 实验

1.1 原料

碳布: 吉林碳素厂生产的粗纱平纹布, 丝束 3K, 厚度 0.24mm, 碳纤维单丝强度 3.57GPa。聚硅氧烷

* 收稿日期: 2006 - 05 - 10

基金项目: 国家部委基金资助项目(514880301052S9504)

作者简介: 刘静宇(1965—), 女, 硕士生, 讲师。

(PSO):江西星火化工厂生产,作为 Si-O-C 陶瓷的先驱体。二乙烯基苯(DVB):株洲化工厂生产,工业纯,淡黄色透明液体,作为 PSO 的交联剂。 α -SiC(标称粒度 1.0 μ m):郑州第二砂轮厂生产,密度 3.2g/cm³,作为惰性填料。

1.2 试样制备

采用浆料涂刷—模压法制备碳布预成型体。浆料由 SiC 微粉、先驱体聚硅氧烷和二乙烯基苯溶剂组成,超声搅拌使其充分混合均匀。将碳布裁剪成一定形状,铺入模具中,均匀、适量地涂刷浆料,然后模压成坯体,交联后裂解,脱模得到碳布层压板预成型体。由于浆料中含有先驱体,裂解后材料孔隙率较高,因此必须经过反复先驱体(PSO/DVB)浸渍—交联—裂解过程来使预成型体致密化,制得致密的 2D C_t/Si-O-C 复合材料。2D C_t/SiC 复合材料的制备见文献[8]。

1.3 性能测试

陶瓷产率定义为交联样品在高温裂解后的重量保留率。交联产物的结构采用日立 Hitachi 270-30 型红外光谱仪测试。

采用体积法测试材料的密度。采用 CSS-1101 系列电子万能试验机测试试样的常温力学性能。采用三点弯曲法测定复合材料的弯曲强度,跨距 50mm,跨高比为 15,加载速率 0.5mm/min。采用短梁法测试材料的层间剪切强度,跨高比为 5,加载速率为 0.5mm/min。采用单边切口梁法测试材料的断裂韧性,跨距 30mm,加载速率为 0.05mm/min。采用 YKM-2200 超高温复合材料弯曲拉伸试验机(西北工业大学)测试试样的高温弯曲强度,跨距 60mm,跨高比为 20,加载速率 0.5mm/min。

采用日本电子公司 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察材料的断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 PSO/DVB 的对比对陶瓷产率的影响

采用 PIP 工艺制备陶瓷基复合材料时,一般需要重复数个浸渍—交联—裂解周期来使材料达到致密。而先驱体的陶瓷产率是影响材料致密化过程的最重要的参数。高陶瓷产率的先驱体可以缩短制备周期,减少纤维在制备过程中的损伤,从而有利于提高材料的性能。本文考察了 PSO/DVB 质量比对交联和陶瓷产率的影响,结果如表 1 所示。从表 1 的数据可知,当 PSO 与 DVB 重量比为 1:0.5 时,先驱体陶瓷产率最高。

表 1 不同质量配比的 PSO/DVB 的陶瓷产率

Tab.1 Effects of PSO/DVB weight ratio on the ceramic yield

PSO:DVB (weight ratio)	ceramic yield (wt%)
1.0:0.3	50.8
1.0:0.4	64.1
1.0:0.5	71.5
1.0:0.7	68.1
1.0:1.0	65.0

图 1 是 PSO 和不同比例下交联样品的红外光谱图。从图中可看出,PSO 中 Si-H 键吸收峰(2160cm⁻¹附近)很强。当加入 DVB 进行交联后,Si-H 键吸收峰强度明显减弱,表明大量 Si-H 参与了与 C=C 双键的交联反应。从图 1 中可计算出 Si-H 键的相对吸光度(Si-H 键吸收峰强度与 Si-CH₃ 键吸收峰强度的比值,记作 A_{Si-H}/A_{Si-CH_3}),结果列于表 2。从表 2 中可以看出,PSO 中 A_{Si-H}/A_{Si-CH_3} 的值为 0.982,随着 DVB 加入量的增加, A_{Si-H}/A_{Si-CH_3} 明显降低,表明越来越多的 Si-H 键参与了交联反应。这样,体系中残留的未交联的 PSO 先驱体小分子的数目减少,陶瓷产率因而随之提高。当 PSO 与 DVB 质量比为 1:0.5 时,先驱体陶瓷产率达到最大值。随着体系中 DVB 含量的进一步增加,DVB 中富余的 C=C 双键也会发生自身交联,但这种交联产物的陶瓷产率极低,不到 20%。因此,当体系中 DVB 含量进一步增加时,陶瓷产率随之下降。

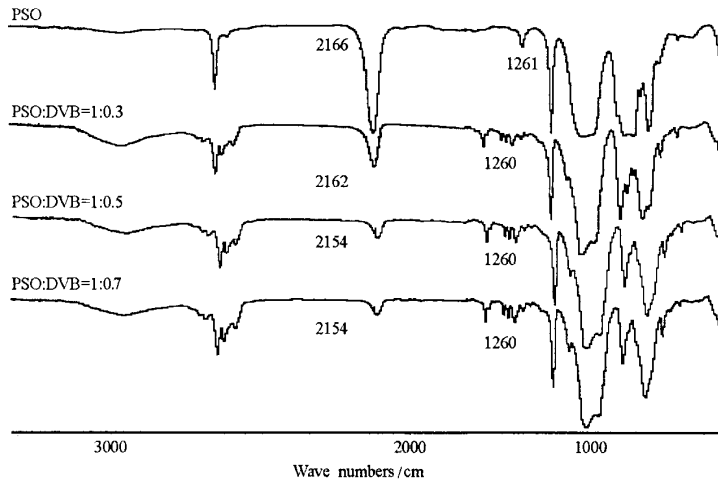


图1 不同质量比 PSO/DVB 交联样品的 IR 谱图

Fig.1 Infrared spectra of cured samples with varied PSO/DVB weight ratios

表2 不同质量比 PSO/DVB 的交联样品的 Si-H 键相对吸光度

Tab.2 Si-H relative absorbency of cured samples with varied PSO/DVB mole ratios

PSO:DVB(weight ratio)	$A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3}$
1.0:0.0	0.982
1.0:0.3	0.386
1.0:0.4	0.198
1.0:0.5	0.156
1.0:0.7	0.144
1.0:1.0	0.140

2.2 2D C_f/Si-O-C 材料的微观结构与力学性能

以质量比 1:0.5 的 PSO/DVB 为先驱体,制备了 2D C_f/Si-O-C 材料。2D C_f/Si-O-C 材料和 2D C_f/SiC 的力学性能与成本对比如表 3 所示。从表 3 可以看出,2D C_f/Si-O-C 材料的力学性能较 2D C_f/SiC 复合材料有所降低,而成本较 2D C_f/SiC 大大降低。

表3 2D C_f/SiC 和 2D C_f/Si-O-C 材料的力学性能与成本Tab.3 The mechanical properties and cost of the 2D C_f/SiC and 2D C_f/Si-O-C composites

	2D C _f /SiC composites	2D C _f /Si-O-C composites
弯曲强度(MPa)	240.4	157.9
断裂韧性(MPa·m ^{1/2})	10.7	8.4
剪切强度(MPa)	24.2	23.4
成本(元/kg)	~15,000	~8,000

图 2 是 2D C_f/Si-O-C 材料和 2D C_f/SiC 材料的载荷-位移曲线。从图 2 可以看出,两组材料均呈典型的韧性断裂模式。2D C_f/SiC 材料载荷达到最大值后梯度下降,表现出分层断裂模式。而 2D C_f/Si-O-C 材料虽然断裂位移较大,纤维起到了较好的增韧效果,但材料在较低的载荷水平下就已经破坏,纤维的增强效果未能充分发挥。同时在加载实验中发现,2D C_f/SiC 材料承载时,基体在载荷达到最大值后才发生破坏;而 2D C_f/Si-O-C 材料在开始加载后就伴随着基体的破碎和脱落,基体未能有效地起到载荷传

递的作用,这是纤维增强作用难以有效发挥的主要原因。

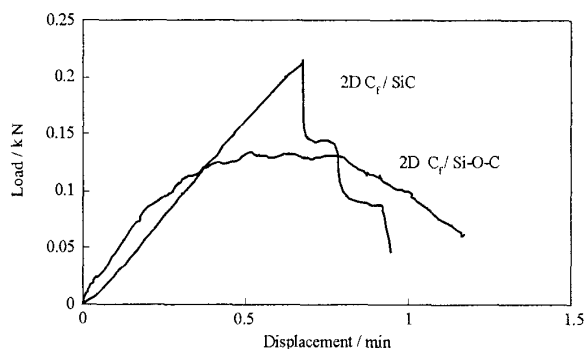


图 2 2D C_f/Si-O-C 和 2D C_f/SiC 材料的载荷 - 位移曲线

Fig.2 Load/displacement curves of 2D C_f/Si-O-C and 2D C_f/SiC

图 3 与图 4 分别是 2D C_f/Si-O-C 材料和 2D C_f/SiC 材料的断口形貌。从图中可以看出,两组材料均存在一定数量的纤维拔出和纤维脱粘,纤维起到了增韧的作用,但 2D C_f/Si-O-C 材料中纤维拔出长度较短,在纤维上附着着大量基体,表明 2D C_f/Si-O-C 材料界面结合较强,这也是 2D C_f/Si-O-C 材料力学性能较低的一个原因。同时对比图 3 和图 4 可以看出,2D C_f/SiC 材料中基体较为致密,而 2D C_f/Si-O-C 材料中 Si-O-C 基体较为疏松,这是 2D C_f/Si-O-C 材料承载时基体容易破碎和脱落的原因。两组材料基体结构的差异来源于两组先驱体裂解后产物结构的不同。图 5 是 PCS/DVB 体系和 PSO/DVB 体系裂解产物的 XRD 图,PCS/DVB 交联产物裂解的主要产物是 SiC 微晶,而 PSO/DVB 交联产物裂解的产物基本上是无定形的 Si-O-C。

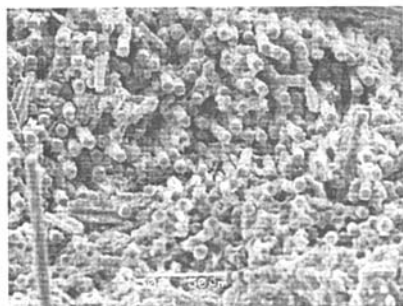


图 3 2D C_f/Si-O-C 材料的断口 SEM 照片
Fig.3 SEM photos of the fracture surfaces of the 2D C_f/Si-O-C composites

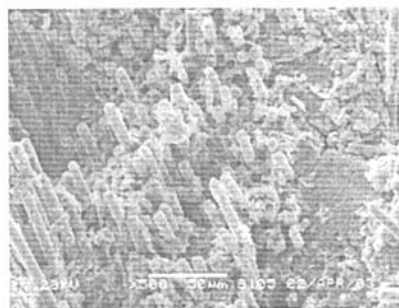


图 4 2D C_f/SiC 材料的断口 SEM 照片
Fig.4 SEM photos of the fracture surfaces of the 2D C_f/Si-O-C composites

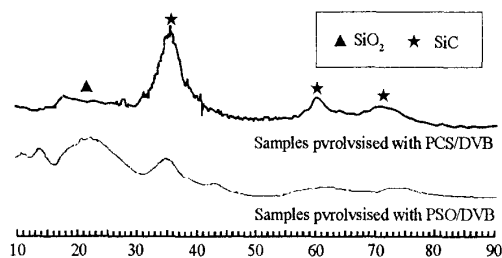


图 5 PSO/DVB 裂解样和 PCS/DVB 裂解样的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of samples pyrolysed with PCS/DVB and PSO/DVB

虽然 2D C_f/Si-O-C 材料的力学性能较 2D C_f/SiC 材料有所降低,但制备 2D C_f/Si-O-C 材料所用的先驱体 PSO 价格较 PCS 要低得多,而且 PSO 已经商品化,来源非常广泛,因此 2D C_f/Si-O-C 材料成本较低,同时可以大批量生产,在力学性能要求较低的领域,具有广泛的应用前景。

2.3 2D C_f/Si-O-C 材料的高温力学性能

陶瓷基复合材料主要应用于高温环境,为了考察材料的高温性能,分别在 1300℃、1400℃、1500℃,真空条件下测试了 2D C_f/Si-O-C 材料的弯曲强度,结果如表 4 所示。从表中数据可知,2D C_f/Si-O-C 材料在 1400℃以下力学性能可以较好地保持,超过 1400℃后由于 Si-O-C 基体的分解,力学性能下降^[9]。因此,2D C_f/Si-O-C 复合材料是一种具有广阔前景的低成本陶瓷基复合材料。

表 4 不同温度下 2D C_f/Si-O-C 材料的弯曲强度

Tab.4 The flexural strength of 2D C_f/Si-O-C materials tested in different temperatures

Temperature (°C)	Flexural strength (MPa)
20	157.9
1300	180.0
1400	155.4
1500	100.7

3 结论

(1) PSO/DVB 对比对交联产物陶瓷产率的影响较大。PSO/DVB 质量比为 1:0.5 时,交联产物陶瓷产率最高,达到 71.5%。

(2) 以廉价的 PSO 为原料,采用 PIP 工艺制备出 2D C_f/Si-O-C 材料,弯曲强度达到 157.9 MPa,断裂韧性达到 8.4MPa·m^{1/2},剪切强度达到 23.4MPa。

(3) 2D C_f/Si-O-C 材料力学性能较 2D C_f/SiC 复合材料有所降低,但成本较 2D C_f/SiC 大大降低,界面结合较强和基体疏松是材料力学性能较差的主要原因。2D C_f/Si-O-C 复合材料在 1400℃以下力学性能基本保持不变。

参考文献:

- [1] Kostorz G. High-tech Ceramics View Points and Perspectives[M]. CA: Academic Press, USA, 1989.
- [2] Seyferth D. Pre-ceramic Polymers: Past, Present and Future[R]. AD A258327, 1998.
- [3] 马青松,陈朝辉,郑文伟,等. 聚硅氧烷先驱体转化制备三维 C_f/Si-O-C 复合材料的研究[J]. 复合材料学报, 2003, 20(2): 53 - 57.
- [4] Mucalo M R. MR and X-ray Diffraction Studies of Amorphous and Crystallized Pyrolysis Residues from Pre-ceramic Polymers[J]. J. Mater. Sci., 1997, 32(9): 2433 - 2444.
- [5] Tobin A, Holmes J, Vaidyanathan K R, et al. Effects of Processing, Oxidation, & Fiber Architecture on Thermal & Mechanical Properties of BN-Nextel™ 312/Blackglas™ Composites[J]. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1995, 16(4): 233 - 241.
- [6] Gonczy S T, Butler E P, Khasgiwale N R, et al. Blackglas™-Nicalon™ Composites with CVD Boron Nitride Fiber Interface Coatings[J]. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1995, 16(4): 433 - 441.
- [7] 简科,胡海峰,马青松,等. 聚硅氧烷先驱体转化制备低成本 Si-O-C 陶瓷基复合材料的研究[J]. 材料科学与工程学报, 2003(12): 11 - 13.
- [8] 简科,陈国民,陈朝辉,等. SiC 微粉含量对先驱体转化制备碳纤维布增强碳化硅基复合材料性能的影响[J]. 材料工程, 2003, 12: 13 - 16.
- [9] Ma Q S, Chen Z H, Zheng W W, et al. Processing and Characterization of Three-dimensional Carbon Fiber Reinforced Si-O-C Composites via Precursor Pyrolysis[J]. Mater. Sci. & Eng, 2003, A352(1 - 2): 212 - 216.

