

二乙烯基苯/聚碳硅烷的配比与交联研究

陈曼华 陈世乐 胡海峰 陈朝辉

(国防科技大学航天与材料工程学院 CFC 重点实验室,长沙 410073)

文 摘 以二乙烯基苯(DVB)为交联剂,通过改变其与先驱体聚碳硅烷(PCS)的配比,研究了 PCS 体系的交联性质。结果表明:DVB 在该体系中具有交联剂和溶剂双重作用,降低 DVB 的配比,可以提高陶瓷产率,DVB 的配比以 0.4 为宜;为减少体系中的 DVB,添加了 PCS 的良性溶剂四氢呋喃,使陶瓷产率达到了 76%。结构研究还发现,该体系交联反应主要以 DVB 自交联形式进行,DVB 与 PCS 之间的硅氢化反应不明显。

关键词 先驱体,聚碳硅烷,二乙烯基苯,交联,陶瓷产率

A Study on Cross-linking and Weight Ratio of Divinylbenzene/ Precursor Polycarbosilane

Chen Manhua Chen Shile Hu Haifeng Chen Zhaohui

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

Abstract The crosslinking properties of polycarbosilane(PCS) are studied by changing weight ratio of divinylbenzene(DVB) used as crosslinker. It is shown that DVB can act as both solvent and crosslinker. The ceramic yield is increased when weight ratio of DVB is reduced ,and 0.4 of the ratio is chosen as a feasible ratio of DVB in this system. Tetrahydrofuran(THF) is added for its good dissolving effect on PCS to decrease DVB and a 76 % ceramic yield is obtained. Furthermore ,it is found that DVB self-crosslinking is of main structure changing form ,but hydrosilylation curing reaction between PCS and DVB is not distinct.

Key words Precursor ,Polycarbosilane ,Divinyl benzene ,Cross-linking ,Ceramic yield

1 前言

先驱体转化法(PIP)制备陶瓷基复合材料中,要求先驱体应具备的特性为:浸渍前流动性好,粘度小;分子上有较多的活性基团,可以在低温下(< 200)交联成型;裂解产物的陶瓷产率高^[1]。先驱体由有机聚合物向无机陶瓷转化中,放出小分子,形成气孔,且体积收缩,产生裂纹,影响了陶瓷的致密度,降低了陶瓷产率。谢征芳采用先驱体中添加活性填料的方法很好地解决了先驱体裂纹收缩。减小先驱体气孔,提高陶瓷产率的研究尚不够深入^[2,3]。本文拟从二乙烯基苯(DVB)在聚碳硅烷(PCS)中的

不同配比和交联工艺进行探讨,分析交联对陶瓷产率影响过程,探讨较科学的交联工艺。

2 实验

2.1 交联与裂解

本实验室合成的 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,与分子量为 130、工业纯的 DVB 混合。按一定质量配比(DVB/PCS)置于烘箱中,80 加热 1 h,使其溶解,在 120 下交联 6 h。将交联成型的试样置于管式炉中,在 N₂ 保护下进行裂解,得到陶瓷产物。

2.2 表征

收稿日期:2002-06-24;修回日期:2003-04-22

陈曼华,1964 年出生,博士研究生,主要从事陶瓷基复合材料的研究工作

用美国产 Nicolet Avater 360 E. S. P 傅立叶变换红外光谱仪测定交联产物结构变化, KBr 片, 扫描范围 $400\text{ cm}^{-1} \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。索氏提取计测定交联产物凝胶含量。

3 结果与讨论

3.1 先驱体对比对交联的影响

将不同配比的先驱体溶液在 120°C 恒温下分别交联 3 h、4 h、6 h, 交联产物的凝胶含量如图 1 所示。

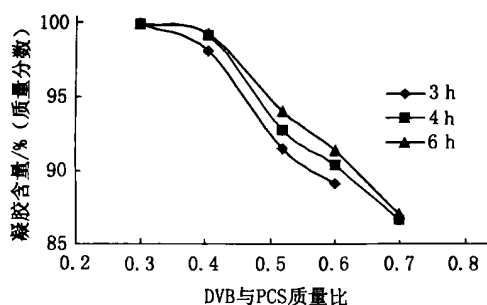


图 1 不同对比对凝胶含量的影响曲线

Fig. 1 Curve of gel content with variable weight ratio

从图 1 可以看出, 在交联体系中, 减少 DVB 的配比, 交联产物的凝胶含量迅速增大。交联产物的凝胶含量越高, 交联越完全。比值在 0.3~0.4 之间的交联产物为黄褐色脆性固体, 凝胶含量在 95% 以上, 产物在不同交联时间凝胶含量相近, 说明 DVB/PCS 体系交联 3 h 反应已经完全。比值在 0.5~0.6 之间的交联产物亦为黄褐色脆性固体, 凝胶含量为 90% 左右, 延长交联时间, 可增加体系的凝胶含量。比值为 0.7 时, 交联产物为黄褐色较软固体, 凝胶含量低, 此条件下延长交联时间, 不能提高凝胶含量。不同配比的交联体系在 120°C 下 6 h 交联, 其产物在 $1\,000^\circ\text{C}$ 裂解后的陶瓷产率见图 2。

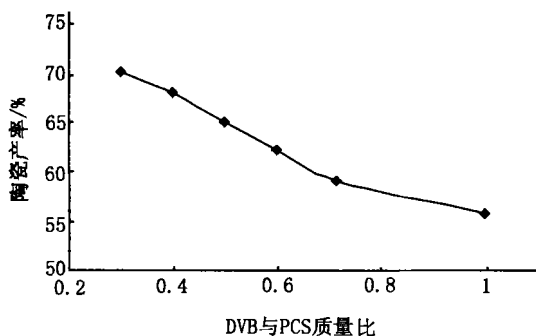


图 2 不同对比对陶瓷产率影响曲线

Fig. 2 Curve of ceramic yields with variable weight ratio

陶瓷产率曲线与凝胶含量曲线的变化趋势一致, 降低 DVB 的配比, 可提高交联程度, 增大陶瓷产率。PCS 单组分体系 (未加 DVB) 在相同条件下, 陶瓷产率为 58%~60%, 交联剂 DVB 自交联在相同条件下陶瓷产率为 10%。图 2 中 DVB 配比大于 0.6 时, 过量的 DVB 使体系交联不完全, 即形成的部分网络结构中不含 PCS, 陶瓷产率小于 62%, 故该体系的配比不应高于 0.6。在本实验中, 当配比为 0.3 时, 陶瓷产率接近 70%, 从成型工艺考虑, 此时溶液的流动性差, 粘度太大, 常温下难以浸渍; 配比大于 0.7 时, 体系的陶瓷产率太低, 交联的时间也很长, 影响了构件浸渍工艺周期, 所以本体系在常温下 DVB 的配比以 0.4 为宜。

3.2 DVB/PCS 交联体系制备方法的改进

为了提高体系的陶瓷产率, 应减小 DVB 的配比, 然而, 随着 DVB 配比的减小, 体系的流动性差, 粘度增大, 解决这个问题的途径为: 加热助溶, 降低体系粘度, 同时防止成型前交联固化; 加入溶剂助溶, 真空蒸发和加热蒸发除去溶剂。体系粘度随温度变化见表 1。

表 1 不同配比的粘度与温度关系

Tab. 1 Effects of weight ratio on viscosity at various temperatures

配比	温度/			
	20	40	60	80
0.6	1.59	0.46	0.18	0.18
0.4	19.44	3.13	1.06	0.19
0.3	100.00	35.21	11.49	4.10

一般的体系粘度大于 $3.00\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 流动性开始急速下降, 先驱体难以浸渍。常温下, 配比为 0.4 以下的体系粘度过大, 不能用于制备浸渍液。随着体系温度的升高, 粘度不断降低, 配比为 0.4 的体系在 80°C 时有很好的流动性, 便于浸渍。另一方面, 体系交联和溶解同时进行, 升高温度也加快了交联速度, 表 2 反映了配比为 0.4 的体系在 80°C 时流动状态仅能保持 4 h, 之后体系粘度迅速增加。

表 2 80°C 时 0.4 配比的粘度与时间关系

Tab. 2 Effects of time on viscosity at 0.4 DVB/PCS at 80°C

时间/h	粘度/ $\text{Pa}\cdot\text{s}$	时间/h	粘度/ $\text{Pa}\cdot\text{s}$
1	0.20	4	0.41
2	0.25	5	1.38
3	0.34	6	3.29

实验表明,配比为 0.3 的体系在 100 左右粘度减小,有流动性,配比为 0.2 以上的体系升温条件下,交联速度很快,在交联前不出现粘度较低的状态。

图 3 为 100、120 配比为 0.4 的 DVB/PCS 体系粘度—时间曲线。实验中恒温 40 min 时,观察到粘度已经明显降低,并且温度越高,粘度降低的速度越快。随着交联程度增加,粘度上升,流动状态持续时间为 70 min 左右。比较图 3 中 120 和 100 70 min 之后的曲线,可以看到较高温度下,交联速度大,粘度增加得很快,也说明了温度较高时体系交联时间短。配比为 0.3、0.4 的体系,虽然在常温下粘度很大,但在 80 ~ 120 之间经过缓慢升温,粘度减小,PCS 粉体在 DVB 液体中得到了充分分散,这样有利于交联程度提高。采用该方法交联先驱体陶瓷产率明显增加,配比为 0.3、0.4 的体系陶瓷产率分别达到了 70%、72%。

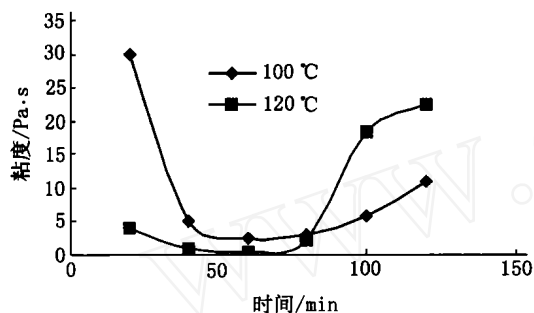


图 3 配比为 0.4 的粘度—时间曲线

Fig. 3 Curve of viscosity with time at 0.4 weight ratio

为了得到配比为 0.2 以下的体系溶液,实验中加入了有机溶剂,以改善体系交联前的流动性。常见的 PCS 溶剂如表 3。

表 3 常用溶剂性能及对 PCS 的溶解度

Tab. 3 Properties of common solvents and solubility of PCS

溶剂	溶解度 /g · 10 ⁻² mL ⁻¹	蒸发潜热 /kJ · mol ⁻¹	溶剂密度 /g · cm ⁻³	沸点 /
二甲苯	192.7	41.6	0.865	144
甲苯	184.3	36.0	0.867	110
环己烷	102.6	32.9	0.778	81
正己烷	98.7	32.0	0.660	69
四氢呋喃	205.5	-	0.887	65

为便于溶剂的蒸发,实验选择了沸点低、溶解度高的溶剂四氢呋喃(THF)。在 THF 的助溶下,不同宇航材料工艺 2003 年 第 3 期

配比体系陶瓷产率见表 4。可以看出,不同配比体系陶瓷产率较以前有所提高,其中配比为 0.2 交联产物陶瓷产率最大,达到 76%。结果说明,交联前溶剂 THF 对 PCS 有更好的分散性。PCS 和 DVB 分子碰撞几率的加大,促进了交联反应进行。

表 4 THF 助溶下不同配比的陶瓷产率

Tab. 4 Ceramic yield with variable weight ratio in THF

配比	陶瓷产率/%
0.0	70.0
0.1	71.0
0.2	76.0
0.3	73.0
0.4	72.0

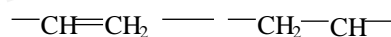
3.3 交联过程的机理分析

根据先驱体 PCS 和交联剂 DVB 的性质,DVB/PCS 体系交联按照以下两个过程进行^[4~6]。

PCS 硅氢键上的氢与 DVB 的乙烯基发生硅氢化反应为:



DVB 双键自聚反应为:



为说明问题对几个配比的交联产物作了红外分析。

从红外谱图分析 120 交联 6 h 的交联产物,比较交联前后 PCS 的结构变化,说明交联反应程度。以 Si—CH₃ 键在 1 250 cm⁻¹ 处吸收峰峰高为参比,观察 PCS 的 Si—H 键在 2 100 cm⁻¹ 处吸收峰峰高变化,见表 5。从表 5 中可知,不同配比体系交联前后的 Si—H 比值变化非常接近,硅氢化反应程度不超过 4%,说明在此交联工艺中,体系硅氢化反应程度很低,该体系的交联以 DVB 自交联为主,形成网络结构,PCS 分子分散在 DVB 网格中,PCS 在 DVB 中分散得越均匀,交联产物的致密度越大,裂解后的陶瓷产率越高。

表 5 不同配比交联产物的 Si—H 比值

Tab. 5 Effects of weight ratio on Si—H ratio of crosslinking products

配比	Si—H/ Si—CH ₃	
	交联前	交联后
0.4	1.189	1.138
0.5	1.189	1.140
0.7	1.189	1.142
1.0	1.189	1.140

4 结论

减小交联剂 DVB 的配比,可提高陶瓷产率。为减小体系中的 DVB,进行加热助溶或溶剂助溶,可以改善 PCS 粉状固体在 DVB 液体中的分散性,在 THF 助溶下,当 DVB 配比为 0.2 时,交联产物的陶瓷产率最大,为 76%。先驱体 PCS 与 DVB 之间硅氢化反应程度很低,本体系的交联以 DVB 自交联为主要交联方式。

参考文献

1 高瑞平. 先进陶瓷物理与化学原理与技术. 北京科学出版社,2001:1~2

2 苏波. 聚硅碳烷/ 二乙烯基苯的交联. 高分子材料科学与工程,1994;10(1):38~43

3 胡海峰. 新型硅氮烷先驱体的合成与表征. 国防科技大学学报,1997;19(6):113~117

4 谢征芳. 活性填料在制备陶瓷基复合材料及构件中的应用. 材料研究学报,1999;10(5):56~60

5 Manabu Tsumura et al. Synthesis and properties of crosslinked polycarbosilanes by hydrosilylation polymerization. Polymer Journal,1999;31(5):452~457

6 Yoshio Hasegawa. New curing method for polycarbosilane with unsaturated hydrocarbons and applied to thermally stable SiC fiber. Composites Science and Technology,1994;(51):164~166

(编辑 马晓艳)

电镀漂洗水无排放技术

本成果成功地创立和运用了电镀生产漂洗水无排放理论和技术,使被镀件从镀槽中带出的镀液基本上全部循环回用到镀槽中,大量节约电镀生产用水,只有自然挥发的消耗,不需电镀废水处理设备,解决了如下关键技术:(1)通用而精确的镀液各种水洗方法的镀液含量的计算式;(2)一套电镀无废水排放理论,即各种镀件水洗方法的规律;(3)一套电镀漂洗水无排放的设计方法;(4)一套电镀漂洗水无排放操作规程。

本成果曾获国家发明专利,并获全军科技进步一等奖,属国际先进水平,并已成功用于电镀生产线的改造和建设。本成果最适用于那些镀液污染大、镀液价格昂贵或水资源缺乏地区的电镀生产,经济效益、社会效益巨大。

(海军 4813 厂,0516 - 25964 转设计院)

防爆材料

汽油、煤油、甲烷、丙烷、乙炔、乙醚等液气体燃料及易燃易爆流体在国民经济和国防上应用极为广泛,但在其生产、运输、储存和使用中由于安全措施不当,遇到意外事故或处于危险环境中时,极易发生爆炸事故,造成人员伤亡和财产损失。如在这些贮存易燃易爆流体的容器中装设防爆材料后即可避免爆炸事故的发生;同时,在火灾等事故中也能有效地抑制火焰的蔓延。装设该材料的容器不需排空即可带油、气,用电气焊补漏。

防爆材料的防爆效能主要为两个方面:一是使容器内的易燃易爆流体难以达到燃爆温度,起到阻碍燃爆的效果;二是在恶劣条件下,即使达到燃爆温度,也能把燃爆压力遏制在一个很低水平,不致造成恶性事故。

本材料之所以能起到上述作用,是由于其极高的表面效能迅速地吸收了大量热能,及其特殊的“蜂窝”状结构阻滞了火焰和压力的传播。该材料的综合性能达到了国外同类产品的技术水平,为国内首创,其经济效益和社会效益巨大。

(兵器工业 52 所,0472 - 33864 - 253)

·李连清·

宇航材料工艺 2003 年 第 3 期