

# 不同分子量聚碳硅烷的性能及对 C/C-SiC 复合材料增密的影响

黄 剑<sup>1,2</sup> 李 辉<sup>3</sup> 嵇阿琳<sup>1,2</sup> 王玲玲<sup>1,2</sup> 刘 博<sup>1,2</sup>

(1 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

(2 高性能碳纤维制造及应用国家地方联合工程研究中心,西安 710089)

(3 火箭军驻航天第四研究院军事代表室,西安 710025)

**文 摘** 以四种分子量级别聚碳硅烷(PCS)为浸渍剂,采用 CVD 和浸渍-裂解工艺制备了 C/C-SiC 复合材料,分析了四种分子量级别 PCS 的分子量、软化点,分子结构和热失重性能,采用压汞法测试试件的孔隙分布特性。分析表明,PCS 的软化点和 800℃ 转化率都随着分子量的提高而提高;四种分子量级别的 PCS 热分解过程基本相同,分子的支化程度差异不大。数均分子量为 1 178、1 333 的 PCS 的整体致密化效率要高于数均分子量为 1 550 的 PCS,经过 7 个周期致密后,分子量为 1 178 的 PCS 所致密试样的累积孔隙容积最高,分子量为 1 550 的 PCS 所致密的试样最低。前 5 个浸渍裂解致密周期采用分子量为 1 550 的 PCS,以后周期采用分子量为 1 178 或 1 333 的 PCS,可以达到较高的致密效率。

**关键词** 聚碳硅烷,分子量,C/C-SiC 复合材料,密度

中图分类号:TB33

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.04.011

## Performance of Polycarbosilane With Different Molecular Weigh and Its Effect on Densification of C/C-SiC Composites

HUANG Jian<sup>1,2</sup> LI Hui<sup>3</sup> JI Alin<sup>1,2</sup> WANG Lingling<sup>1,2</sup> LIU Bo<sup>1,2</sup>

(1 Xi'an Aerospace Composite Materials Research Institute, Xi'an 710025)

(2 National and Local Union Engineering Research Center of High Performance Carbon Fiber Manufacture and Application, Xi'an 710089)

(3 Military Representative Office of the PLA Rocket Force in the Fourth Academy of CASC, Xi'an 710025)

**Abstract** C/C-SiC composites were prepared by CVD, impregnation and pyrolysis method using polycarbosilane (PCS) with four number average molecular weight as impregnant. The molecular weight, softening point, molecular structure and thermogravimetic performance of PCS were determined, and the distribution of pores were analyzed by means of mercury intrusion method. The results showed that the softening point and rate of conversion at 800℃ of PCS increased with increasing molecular weight of PCS. The pyrolysis process of PCS with four molecular weight grade were identical, and branch degree did not have significant difference. The integral densification efficiency of PCS with molecular weight 1 178 and 1 333 was higher than that of PCS with molecular weight 1 550. The cumulative pore content of sample densified by PCS with molecular weight 1 178 was maximum after seven densification cycles, and that of sample densified by PCS with molecular weight 1 550 was minimum. When PCS with molecular weight 1 178 and 1 333 was used in previous five-cycles and molecular weight 1 550 was used in other cycles, the material could be densified more efficiently.

**Key words** PCS, Molecular weight, C/C-SiC composites, Density

### 0 引言

C/C-SiC 复合材料是一种新型热结构材料,具有耐高温、低密度、高强度、高韧性、抗氧化和抗烧蚀性

等一系列突出优点,在航空航天领域有着广泛的应用前景,C/C-SiC 复合材料是目前研究最多的航空航天发动机陶瓷材料。聚合物先驱体浸渍-裂解法(PIP)

收稿日期:2016-05-09

作者简介:黄剑,1973 年出生,高级工程师,主要从事碳基和陶瓷基复合材料的研究工作。E-mail:hsea2005@163.com

是制备 SiC 陶瓷基复合材料最常用的工艺之一。PIP 工艺由于其成型过程简单、制备温度较低等特点而受到关注<sup>[1]</sup>。PIP 工艺最常用的三种先驱体为聚碳硅烷(PCS)、聚氮硅烷(Psz)、聚硅氧烷(PSO),其中以 PCS 为先驱体转化生成 SiC 陶瓷的高温性能最为优异。PCS 是一种以—C—Si—键为骨架的有机聚合物,20 世纪 70 年代由日本的矢岛圣使教授在实验室合成成功,由于它可在高温下转化成 SiC,因此可用做 SiC 基复合材料的陶瓷先驱体<sup>[2]</sup>。

分子量是 PCS 的一项重要性能指标,PCS 分子量的大小影响其陶瓷产率,并对 PIP 的工艺过程有着较大的影响。针对 SiC 陶瓷基复合材料的先驱体 PCS,国内外开展了较多的研究。文献[3]报道的 PIP 工艺制备 SiC 陶瓷基复合材料的 PCS 数均分子量通常在 1 200 以上,软化点较高。如日本的 Tanaka 以 PIP 工艺制备 C/C-SiC 复合材料采用的 PCS 数均分子量为 1 335,软化点为 239℃。国内国防科技大学的邹世钦等<sup>[3]</sup>采用低分子量 PCS(分子量在 400 左右,软化点 120℃左右)制备了 3D C/C-SiC 复合材料。本文研究不同分子量 PCS 的性能及对 C/C-SiC 复合材料致密化效率的影响,力求为建立用于 C/C-SiC 复合材料制备的 PCS 性能指标体系提供参考。

## 1 实验

### 1.1 原材料

#### 1.1.1 PCS

选择数均分子量在 1 000~1 900 的四种 PCS 进行性能对比分析,标记为 PCS-1、PCS-2、PCS-3、PCS-4,这四种不同分子量的 PCS 由国防科学技术大学新型陶瓷纤维及复合材料国防科技重点实验室合成。

#### 1.1.2 碳纤维预制体

预制体由碳纤维无纬布与网胎层叠针刺而成,结构如图 1 所示。

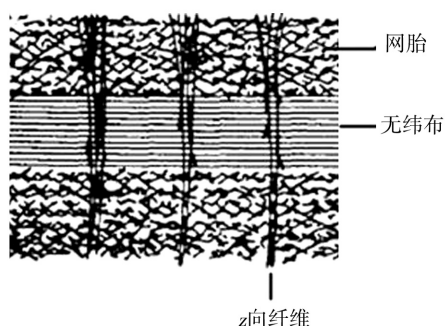


图 1 预制体结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of preform

### 1.2 试件制备方法

先采用化学气相沉积工艺(CVD)将碳纤维预制

体致密到 1.3 g/cm<sup>3</sup>左右,然后分别采用四种分子量的 PCS 对坯体进行 PIP 工艺致密,共致密七个周期。

### 1.3 测试方法

采用 Waters-515 型凝胶渗透色谱仪测定 PCS 的分子量及分子量分布。

采用数字熔点仪测试软化点。

采用 FT-IR-2000 型红外光谱仪表征不同分子量 PCS 的结构。

采用 SDT Q600 型(TG-DTA)热分析仪测定不同分子量 PCS 的 800℃ 转化率,其中保护性气氛为氮气,氮气流量为 100 mL/min,升温速率为 15℃/min,终温为 1 200℃。

采用体积法测试各周期致密试样的体积密度。

采用压汞法测试试件的孔隙分布,仪器采用 Auto Pore II 922 水银孔隙仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PCS 分子量、软化点和 800℃ 转化率分析

PCS 的基本结构单元为[—Si(R<sub>2</sub>)—CH<sub>2</sub>—]<sub>n</sub>,R 为—CH<sub>2</sub>或—H,通过高温裂解过程中一系列的化学反应后转化为富碳的 SiC。这四种分子量的 PCS 都为黄色至褐色的脆性固体,分子量越大,颜色越深。四种不同分子量的 PCS 的分子量、软化点和 800℃ 转化率测试结果见表 1。

分子量能够间接反映 PCS 的软化点,PCS 的中、低分子量含量高则软化点降低,高分子量提高则软化点提高。由表 1 可以看出,PCS 的软化点和 800℃ 转化率都随着分子量的提高而提高。当 PCS 数均分子量从 1 178 增加到 1 817,软化点相应地由 180~184℃ 增加到 260~264℃;800℃ 转化率由 59.2% 增加到 89.67%。数均分子量为 1 178、1 333、1 550 的 PCS,其软化点和 800℃ 转化率随分子量的增长变化较小,但当分子量达到 1 817 时,其软化点和 800℃ 转化率增长变化较大。多分散系数的变化是由分子量的变化引起的,随着分子量的提高,高分子量部分的含量增加,导致分子量分布变宽,多分散系数变大。从表 1 可以看到,当 PCS 数均分子量从 1 178 增加到 1 817,多分散系数从 1.95 增加到 3.54。分子量越高,其对应的表征分子量分布的多分散系数也越大,说明分子量分布更宽。

PCS 从有机聚合物裂解成为无机 SiC 过程中,主要经历了三个阶段:(1)小分子 PCS 挥发,未挥发的 PCS 分子间脱 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>产生缩合交联;(2)PCS 分子的侧基热分解,脱 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>及部分含硅分子,少量端基分解,其结构从有机物转变为无定形态无机物,分子间环化、交联成三维无机网络,有自由碳出现;(3)无定形结构开始规整化,出现 β-SiC 微晶并缓慢生长<sup>[3]</sup>。

表 1 PCS 测试数据  
Tab.1 Test data of PCS

样品	数均分子量	重均分子量	多分散系数	软化点/°C	800°C 转化率/%
PCS-1	1178	2293	1.95	180~184	59.2
PCS-2	1333	4613	3.46	202~208	59.5
PCS-3	1550	5005	3.23	229~233	67.1
PCS-4	1817	6440	3.54	260~264	89.7

图 2 为这四种分子量 PCS 的 TG 曲线,可以看到,这四种分子量的热分解过程基本相同,可大致分为三个阶段:第一阶段是室温至 400°C 左右, PCS 试样未发生明显的质量变化,失重较小,主要是部分小分子物质如 PCS 中的水分和一些低分子量的 PCS 挥发逸出造成的;第二阶段是从 400°C 继续升温至 800°C 左右, PCS 试样发生了较大的失重,当温度升至 800°C 时, PCS-1 的转化率为 59.2%,失重率达 40.8%; PCS-2 的转化率为 59.5%,失重率为 40.5%; PCS-3 的转化率为 67.1%,失重率为 32.9%; PCS-4 的转化率为 89.67%,失重率为 10.33%。PCS 产生这么大的失重主要是因为此阶段是 PCS 发生分解反应向无机物转化的过程;第三阶段是 800°C 至 1 200°C, PCS 样品失重很小。该阶段 PCS 基本上完成了有机物向无机物的转变,因有少量残余 C、H 的脱除引起少量失重,无机化更加完全。

图 3 为这四种分子量 PCS 的红外光谱(IR)图谱。在 2 950 和 2 900  $\text{cm}^{-1}$  处为 Si—CH<sub>3</sub> 的 C—H 伸缩振动峰, 2 100  $\text{cm}^{-1}$  处为 Si—H 伸缩振动峰, 1 400

$\text{cm}^{-1}$  处为 Si—CH<sub>3</sub> 的 C—H 变形振动峰, 1 250  $\text{cm}^{-1}$  处为 Si—CH<sub>3</sub> 变形峰, 1 020  $\text{cm}^{-1}$  处为 Si—CH<sub>2</sub>—Si 的 Si—C—Si 伸缩振动峰, 820  $\text{cm}^{-1}$  处为 Si—CH<sub>3</sub> 的摆动及 Si—C 伸缩振动峰, 1 360  $\text{cm}^{-1}$  处存在 Si—CH—Si 的 C—H 面外振动峰。由图 3 可以看出,四种分子量的 PCS 的红外谱图基本形状相差不大,主要吸收峰位置一致,仅峰强度稍有不同。四种分子量的 PCS 含有相同的 Si—H、Si—CH<sub>2</sub>—Si 和 Si—CH<sub>3</sub> 等结构单元。

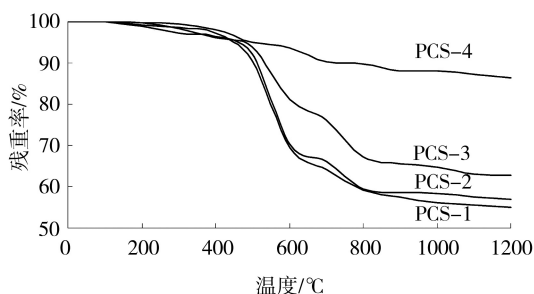


图 2 四种分子量 PCS 的 TG 曲线

Fig.2 TG curves of PCS with four molecular weight

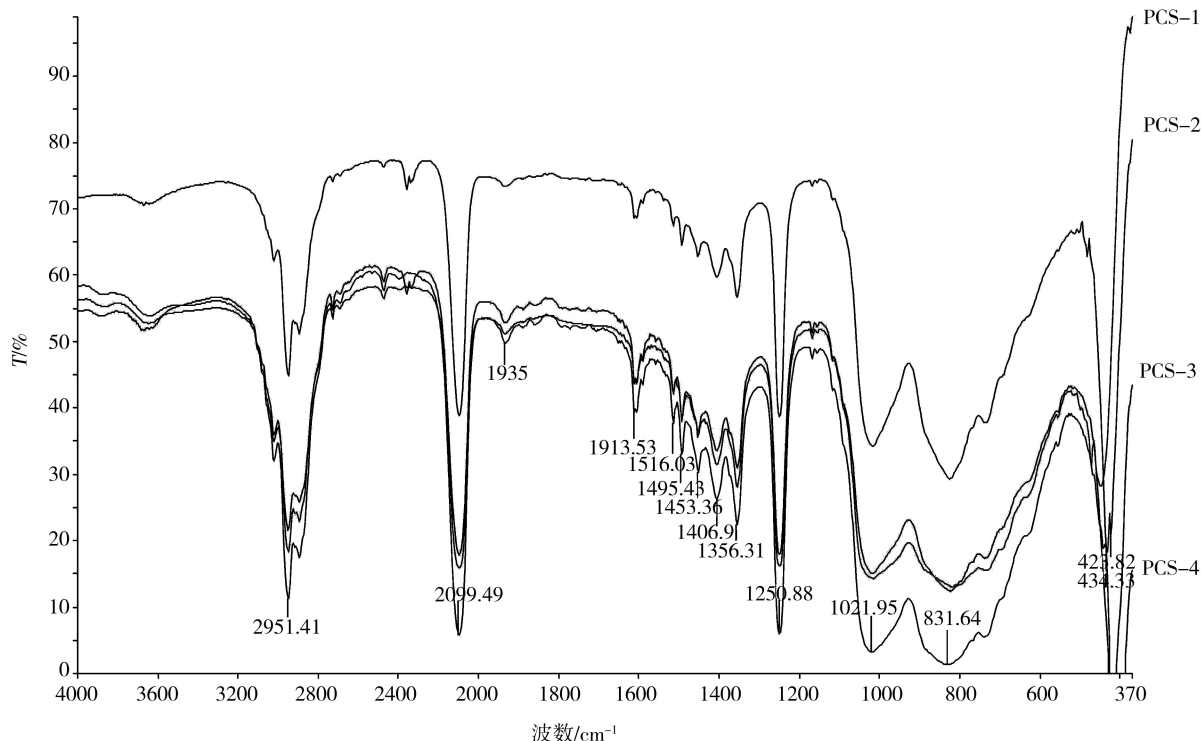


图 3 四种分子量 PCS 的红外光谱图

Fig.3 Infra-red spectrum of PCS with four molecular weight

在 PCS 的结构中, Si—H 是其活性单元, 图 3 中表征 Si—H 键的  $2100\text{ cm}^{-1}$  处振动峰较强, 这说明 PCS 在裂解过程中, 缩合交联、环化的活性较强。比较  $2100\text{ cm}^{-1}$  及  $1250\text{ cm}^{-1}$  处的特征吸收峰吸光度, 可得到 PCS 的 Si—H 相对含量, Si—H 含量越高, 表明聚碳硅烷的反应活性越高。

以红外光谱图上 Si—CH<sub>2</sub>—Si 键的 C—H 面外振动峰的吸光度  $A_{\text{Si-CH}_2}$  和 Si—CH<sub>3</sub> 键的 C—H 变形振动峰的吸光度  $A_{\text{Si-CH}_3}$  之比 ( $A_{\text{Si-CH}_2}/A_{\text{Si-CH}_3}$ ) 来表征 PCS 的支化度,  $A_{\text{Si-CH}_2}/A_{\text{Si-CH}_3}$  值越大, 表明 PCS 的支化程度越高<sup>[4-7]</sup>。由图 4 可见, 四种分子量的 PCS 的  $A_{\text{Si-CH}_2}/A_{\text{Si-CH}_3}$  值差异不大, 这说明这四种分子量的 PCS 的支化程度差异不大。分子的支化程度越高, 越容易发生交联反应, 四种分子量 PCS 的支化程度差异不大, 这说明分子量对其反应活性没有明显的影响。

## 2.2 不同分子量 PCS 对 C/C-SiC 复合材料致密化过程的影响

将碳纤维预制体先采用 CVD 工艺致密到  $1.3\text{ g/cm}^3$  左右, 对制备的低密度 C/C 试样分别采用不同分子量的 PCS 进行致密。PCS-4 分子量最大, 其和二甲苯配制成的浸渍剂黏度远大于其他三种分子量的 PCS 配成的浸渍剂, 致密工艺性很差, 因此仅对 PCS-1、PCS-2 和 PCS-3 的致密化过程进行分析。

C/C-SiC 试样密度随浸渍-裂解周期的变化见图 4。可以看出, 不同分子量 PCS 致密试样的密度增长幅度不同。PCS-3 首周期的增密度达到  $0.18\text{ g/cm}^3$ , 但随后几个周期的增密度急剧下降; PCS-2 首周期的增密度为  $0.1\text{ g/cm}^3$ , 随后几个周期的增密度缓慢下降。在致密化处理的前 5 个周期, PCS-3 (分子量 1 550) 致密的试样密度增长幅度较快, 但随着致密化处理的进一步进行, 其致密效率降低, 而低分子量 PCS-1、PCS-2 的致密效率降低不大, 致使试样浸渍裂解 7 次后, PCS-1 和 PCS-2 两种试样密度差别甚小。

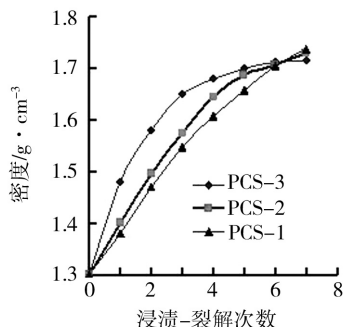


图 4 试样密度随致密周期变化曲线

Fig.4 Curves of density change versus densification cyclic

致密化效率呈现差异主要由 PCS 的转化率及分子大小决定。不同软化点的 PCS 其转化率不同, 在试样致密化处理初期, 由于试样的孔隙率比较大, PCS 分子较容易浸入坯体。此时 PCS 转化率的高低成为密度增长的主导因素。采用转化率高的 PCS 浸渍-裂解产生基体 SiC 的量较多, 试样密度增长幅度较快。随着浸渍-裂解处理次数的增加, 试样的孔隙率逐渐减少, 孔隙变小, 这时小分子的 PCS 能进入大分子 PCS 所不能进入的孔隙, 使得每次浸入的 PCS 量多, 尽管其转化率低, 但仍然能得到更多的基体 SiC, 试样密度增长幅度比高软化点的 PCS 快, 从而减小与高分子量 PCS 浸渍-裂解试样密度的差距。

## 2.3 压汞曲线形态分析

经过 7 个周期致密后, PCS-1 所致密试样的密度为  $1.737\text{ g/cm}^3$ , PCS-2 所致密试样的密度为  $1.722\text{ g/cm}^3$ , PCS-3 所致密试样的密度为  $1.688\text{ g/cm}^3$ , 试样的密度整体差异不大, 为了进一步了解三种分子量 PCS 的致密化效率, 采用压汞法测试了试样的孔隙分布特性。

图 5 是三种 PCS 致密试样的压汞曲线, 由压汞曲线可以量化得到孔结构信息。

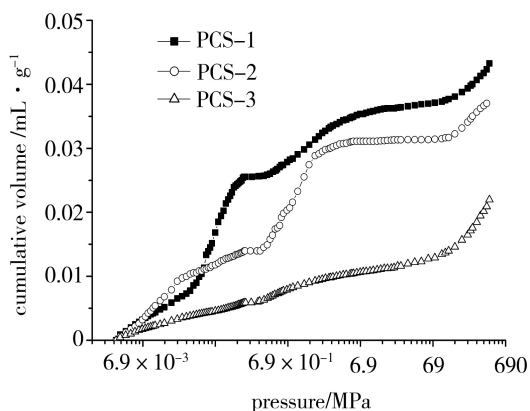


图 5 试样的压汞曲线

Fig.5 Mercury intrusion curve of the samples

由图 5 可见, 三种试样的压汞曲线变化趋势相似, 压力较低时 ( $<0.2\text{ MPa}$ ) 曲线较陡峭, 压力较高时 ( $>0.2\text{ MPa}$ ) 曲线较平缓<sup>[8]</sup>。压汞试验中, 较低压力时水银填充的主要是较大的孔隙, 水银逐渐随着压力的增大进入较小的孔隙, 图 5 的压汞曲线表明试件中既有大孔, 也有较小的孔隙。由于压汞法测量范围的限制难以准确断定是否存在纳米级的孔, 但从压汞曲线图中能断定经过 7 次 PCS 致密后, 试样中仍有比较丰富的孔隙存在。PCS-1 和 PCS-2 试样的压汞曲线从较低压力起就明显高于 PCS-3, 而 PCS-1 和 PCS-2 试样的压汞曲线相差不大, 这表明 PCS-1 和 PCS-2 试样的孔隙较 PCS-3 试样丰富, 且 PCS-1 和 PCS-2 试样的孔隙分布差异不大。

开孔(尤其是大孔)分布越丰富,PCS 填孔效率越高,图 5 的压汞曲线形态说明,较低分子量的 PCS-1 和 PCS-2 致密的试样经过 7 个周期的致密后,孔隙(特别是大孔)仍然很丰富,具有密度进一步上升的空间,分子量最高的 PCS-3 致密的试样经过 7 个周期致密后,孔隙累积孔容积低于 PCS-1 和 PCS-2,进一步致密的能力很低。

PCS-1、PCS-2 和 PCS-3 致密的试样,密度差异不大,但孔隙分布存在一定差异,这种差异主要受 PCS 分子量的影响。PCS 通过 PIP 工艺的致密过程实际上是渗透进入坯体孔洞或孔隙的固相树脂自身裂解进行孔洞空腔的填充过程。随着孔隙填充的进行,坯体中的大部分大孔降为中孔,中孔降为小孔或者微孔,结果导致大孔的体积分数降低,中孔、小孔的体积分数维持动态平衡<sup>[9]</sup>。浸渍裂解过程中孔隙在被填充的同时,也不断有闭孔孔隙形成,随着浸渍裂解次数的增加,闭孔孔隙在逐渐增多,导致增密效率逐渐降低。目前尚无 PCS 分子尺寸与填充孔隙大小对应关系的具体数据,同时由于闭孔孔隙的形成是随机、无序的,因此 PIP 工艺过程中孔隙的演化很难用公式定量计算和表征。7 个周期的 PIP 工艺过程,对密度值贡献较大的是较大的孔隙,三种分子量级别的 PCS 优先填充较大的孔隙,因此 7 个 PIP 周期后试样的密度值差异不大。但随着孔隙填充的进行,当较大的孔隙逐步减小,三种分子量 PCS 的填充效率的差异也越来越显著,分子量越大越难进入较小的孔隙,裂解后越容易在孔隙表面堆积,形成闭孔。7 个周期 PIP 工艺后,PCS-3 致密的试样形成的闭孔远多于分子量较小的 PCS-1 和 PCS-2 致密的试样。压汞法只能测得开孔的孔隙容积,因此,图 5 的压汞曲线中,分子量最小的 PCS-1 致密的试样形成的闭孔少,累积孔隙容积最高;分子量最高的 PCS-3 致密的试样形成的闭孔最多,测得的累积孔隙容积最低。

### 3 结论

(1) 四种不同分子量的 PCS(数均分子量分别为 1 178、1 333、1 550、1 817)性能分析表明:软化点和 800℃ 转化率都随着分子量的提高而提高,分子量越高,其对应的表征分子量分布的多分散系数也越大;

TG 曲线分析表明,这四种分子量的热分解过程基本相同;IR 图谱分析表明,四种分子量的 PCS 的  $A_{\text{Si-CH}_2}/A_{\text{Si-CH}_3}$  值差异不大,这说明这四种分子量的 PCS 的支化程度差异不大。

(2) 数均分子量为 1 178、1 333 的 PCS 的整体致密化效率要高于数均分子量为 1 550 的 PCS,在致密化处理的前 5 个周期,分子量为 1 550 的 PCS 致密效率较高,但随着致密周期的增加,其致密化效率降低幅度要高于分子量分别为 1 178 和 1 333 的 PCS。经过 7 个周期致密后,分子量为 1 178 的 PCS 所致密试样的孔隙容积最高,分子量为 1 550 的 PCS 所致密的试样最低。

(3) 根据三种分子量 PCS 致密效率的差异,可以考虑在 C/C-SiC 复合材料的 PIP 工艺中,前 5 个周期采用分子量为 1 550 的 PCS,以后的致密周期采用分子量为 1 178 或 1 333 的 PCS,可以达到较高的致密效率。

### 参考文献

- [1] 简科,陈朝辉,马青松.浸渍工艺对先驱体转化制备 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料结构与性能的影响[J].航空材料学报,2005,25(5):38-41.
- [2] 邹武,陈长乐,肖志超,等.聚碳硅烷浸渍裂解法制备的 C/SiC 材料研究[J].炭素,1997(2):19-23.
- [3] 邹世钦,张长瑞,周新贵,等.低分子量聚碳硅烷制备 3DC<sub>f</sub>/SiC 复合材料[J].复合材料学报,2005,22(5):120-124.
- [4] 宁永成.有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M].北京:科学出版社,2001.
- [5] 程祥珍,谢征芳,宋永才,等.反应温度对聚二甲基硅烷高压合成聚碳硅烷性能的影响[J].高分子学报,2005(6):851-854.
- [6] 赵藻藩,周性尧,张悟铭,等.仪器分析[M].北京:高等教育出版社,1990.
- [7] 赵玉梅.聚碳硅烷结构研究[D].长沙:国防科学技术大学,2005.
- [8] 付志新,郭占成.焦化过程半焦孔隙结构时孔变化规律的实验研究[J].燃料化学学报,2007,35(3):274-275
- [9] 王蕾,张福勤,夏莉红,等.压汞法分析 C/C 复合材料平板的孔隙结构[J].矿冶工程,2009,29(4):95-98