

# 聚乙烯基倍半硅氧烷及其可瓷化复合材料的制备与性能

程治砾<sup>1</sup> 王开石<sup>1</sup> 匡松连<sup>1</sup> 韩伟健<sup>2</sup>

(1 先进功能复合材料技术重点实验室, 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

(2 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

**文 摘** 以乙烯基三甲氧基硅氧烷(VTMS)为单体,采用水解缩合的方法制备了聚乙烯基倍半硅氧烷(PVSQ),对PVSQ的固化机制、固化温度以及热稳定性进行研究。结果表明以低毒性的乙醇取代甲苯为溶剂、能于150℃中温固化的PVSQ可作为硅基可瓷化耐热复合材料的基体使用。通过SEM、EDS、XRD对添加TiB<sub>2</sub>、云母等成瓷填料制备的PVSQ复合材料的陶瓷化性能进行研究。结果表明材料在800~1200℃热处理30 min后失重率仅为0.29%~4.15%,体积收缩率为5.20%~15.08%,高温下成瓷填料与材料热解产物之间发生原位陶瓷化反应,产生大量玻璃相起到基体桥接作用,促进尺寸、形状稳定的陶瓷体形成。

**关键词** 聚乙烯基倍半硅氧烷,复合材料,可瓷化,失重率,尺寸稳定性

中图分类号:TB3

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.01.010

## Synthesis and Properties of Polyvinylsilsesquioxane and Its Ceramifiable Composites

CHENG Zhiqiao<sup>1</sup> WANG Kaishi<sup>1</sup> KUANG Songlian<sup>1</sup> HAN Weijian<sup>2</sup>

(1 Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

**Abstract** Polyvinylsilsesquioxane (PVSQ) was synthesized with hydrolysis-polycondensation method from vinyltrimethoxysiloxane (VTMS), and the curing mechanism, curing temperature and thermal stability of PVSQ were studied. The results show that PVSQ, which use ethanol as solvent and be curable at 150℃, can be used as the matrix of silicone-based ceramifiable composites for thermal protection applications. Combined with ceramifiable fillers (e.g., TiB<sub>2</sub>, mica, etc.), the in-situ ceramization process of PVSQ ceramifiable composites was studied by SEM, EDS and XRD. The results indicate that the weight loss of PVSQ composites is only 0.29wt% to 4.15wt% and the volumetric shrinkage is 5.20vol% to 15.08vol% when annealed at 800 to 1200℃ for 30 min. The in-situ ceramization reaction take place between the ceramifiable fillers and the pyrolytic products of PVSQ at high temperatures, and generate a large amount of glassy phase for matrix bridging, which further leads to the formation of dimensionally-stable ceramic product.

**Key words** Polyvinylsilsesquioxane, Composites, Ceramization, Mass loss, Dimensional stability

### 0 引言

以有机硅树脂为基体,添加耐高温无机填料及低熔点助熔剂制备的可瓷化复合材料在高温下能转变成具有一定强度的陶瓷体,因此受到高度关注<sup>[1-3]</sup>。MANSOURI等<sup>[4-8]</sup>研究了填料种类、粒径、用量以及烧蚀温度等因素对云母/硅橡胶复合材料陶瓷

化性能的影响,提出了可瓷化硅橡胶复合材料的成瓷机制。CHENG Y. B.等<sup>[9]</sup>研究了氢氧化镁、三水合氧化铝、碳酸钙等填料与有机硅树脂组成的可瓷化防火材料,结果表明该材料在1000℃下处理30 min后,形成能自支撑的陶瓷体,且尺寸、形状保持较好。目前,可瓷化有机硅复合材料多以硅橡胶为基体,应

收稿日期:2018-09-10

第一作者简介:程治砾,1993年出生,硕士研究生,主要从事树脂基耐热复合材料的研究工作。E-mail:didi1225@163.com

用于防火阻燃线缆等静态被动防火领域,而作为防火材料应用于航空航天领域的研究报道相对较少,飞行器服役时严酷的气动加热环境,对可瓷化有机硅复合材料的综合性能提出了更高的要求<sup>[10]</sup>。

聚乙烯基倍半硅氧烷(PVSQ)是一类以Si—O—Si为主链的三维网络状硅树脂(结构简式为 $[Vi-SiO_{1.5}]_n, n>4$ ),分子链间的相互作用比硅橡胶等普通长链型硅氧烷更强,能显著提高其高温强度、热稳定性,在可瓷化防火复合材料中具有广阔的应用前景<sup>[11-13]</sup>。本文先合成PVSQ,并以其为基体添加TiB<sub>2</sub>、云母粉等成瓷填料制备得到了PVSQ可瓷化复合材料,并进一步通过马弗炉热处理及相应表征手段对该材料原位成瓷效果进行初步研究。

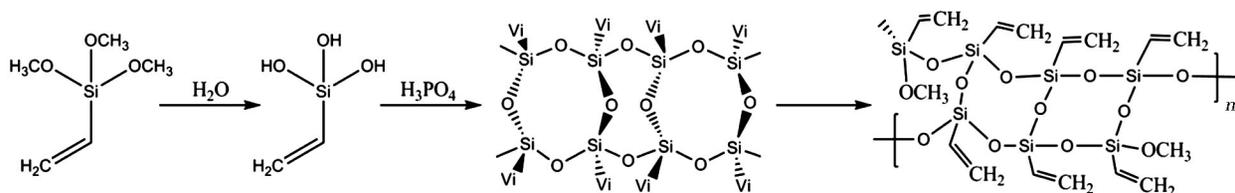


图1 聚乙烯基倍半硅氧烷(PVSQ)合成路线图

Fig. 1 Synthesis route of polyvinylsilsesquioxane (PVSQ)

### 1.3 PVSQ可瓷化复合材料制备及热处理

将球磨混合的五元填料(F5)、短切石英纤维(CQF)和过氧化二异丙苯(DCP)按表1配方加入到配制好的PVSQ乙醇溶液中,高速搅拌,均匀分散。然后将混合好的胶液于80℃脱除溶剂后,注入到模具中模压成型,工艺参数为100℃/0MPa/1h→150℃/6MPa/2h,制备得到PVSQ可瓷化复合材料。

表1 PVSQ可瓷化复合材料配方

Tab. 1 Formula of PVSQ ceramifiable composite			
PVSQ	F5	CQF	DCP
60	40	5	1.2

将尺寸为20mm×20mm×5mm的试样置于马弗炉(空气气氛)中分别在800、1000和1200℃下保温30min,取出后冷却至室温,供性能测试。

### 1.4 表征

FT-IR,采用德国Bruker公司Tensor27型傅里叶红外光谱仪,扫描范围500~4000cm<sup>-1</sup>,扫描次数为32次;DSC,采用瑞士Mettler Toledo公司的DSC 822e差示扫描量热仪,测试气氛为空气,温度范围25~200℃,升温速率为10℃/min;TG,采用德国Netzsch公司的STA 409 PC型同步热分析仪,测试气氛为空气,温度范围25~1200℃,升温速率为10℃/min;SEM及EDS,采用日立SU8020型扫描电子显微镜,加速电压为15kV;XRD,采用德国Bruker公司D8

## 1 实验

### 1.1 原料

乙烯基三甲氧基硅氧烷(VTMS),过氧化二异丙苯(DCP),纯度≥99%,阿拉丁试剂(上海)有限公司;磷酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;TiB<sub>2</sub>、玻璃粉等,福斯曼科技(北京)有限公司;短切石英纤维(CQF),湖北菲利华石英玻璃股份有限公司。

### 1.2 PVSQ树脂合成

将VTMS与去离子水按质量比1:4加入到三口烧瓶中,室温搅拌1h至澄清,再将一定量的稀磷酸(质量分数为1.15%)滴加到烧瓶中,继续室温反应20h。反应完成后静置,将酸水层分离,多次水洗至中性,即得到聚乙烯基倍半硅氧烷(PVSQ),见图1。

Advance型X射线衍射仪,电压40kV,电流40mA,角度范围3°~90°,扫描速率8°/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVSQ树脂性能

对VTMS、PVSQ及其固化物进行FT-IR测试,结果如图2所示。

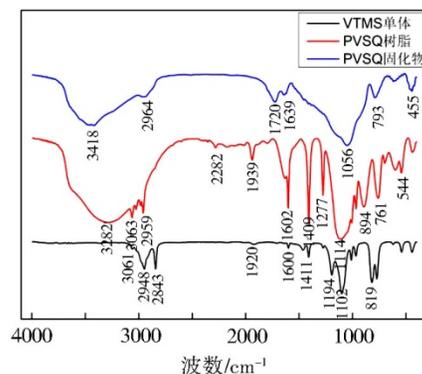


图2 VTMS、PVSQ树脂及其固化物红外光谱图

Fig. 2 FT-IR curves of VTMS, PVSQ and cured PVSQ resin

对比VTMS和PVSQ的红外光谱,发现PVSQ在2843cm<sup>-1</sup>处无Si—OCH<sub>3</sub>特征吸收峰,在3600~3200cm<sup>-1</sup>有一宽吸收峰,为Si—OH的伸缩振动吸收峰,在1130~1000cm<sup>-1</sup>有一宽而强的特征峰,为Si—OH间发生缩合反应生成的Si—O—Si的反对称伸缩振动吸收峰,说明VTMS单体已完全水解,发生羟基缩合反应生成PVSQ树脂后仍有羟基剩余。固化

后的PVSQ树脂于3 063、1 602和1 409  $\text{cm}^{-1}$ 处的Si—Vi特征吸收峰几乎消失,而3 418  $\text{cm}^{-1}$ 处仍存在一较弱的Si—OH的吸收峰,可知PVSQ硅树脂的主要固化机制为乙烯基自由基聚合反应,聚合时残余的羟基可作为另一种固化机制存在,进一步增大了树脂的交联密度。

采用DSC对添加DCP(2%)的PVSQ固化温度进行分析,结果如图3(a)所示,发现PVSQ只出现一个

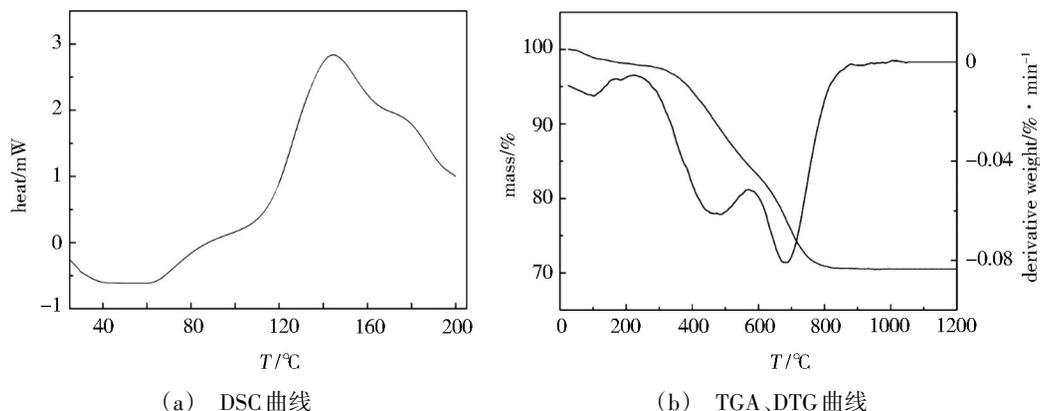


图3 PVSQ+DCP的DSC曲线与TGA、DTG曲线

Fig. 3 DSC and TGA, DTG curves of PVSQ+DCP

选取羟基封端的聚二甲基硅氧烷(107#硅橡胶)、甲基硅树脂(SAR-9)与聚乙烯基倍半硅氧烷(PVSQ)进行典型物性及工艺性对比,结果如表2所示<sup>[14-15]</sup>:相比于采用甲苯作为溶剂的SAR-9,由三官能度单体合成的PVSQ树脂可溶于乙醇,有利于工程化放大

固化放热峰,峰值温度在143 °C左右,说明PVSQ在催化剂作用下可于150 °C中温固化。

PVSQ空气气氛下的TGA曲线和DTG曲线如图3(b)所示:可知其 $T_d^5$ 为390 °C,800 °C的残重率为70.92%,1 200 °C的残重率为70.42%。整个热解过程主要分为两个阶段,分别在400~600 °C和600~800 °C,PVSQ在800 °C时完成陶瓷化转变,之后失重率小于0.5%,具有良好的热稳定性。

应用;加入DCP后,能在150 °C中温固化,极大的拓展了该类型复合材料的工艺适用范围;同时,PVSQ具有比107#硅橡胶和SAR-9甲基硅树脂更大的交联密度和更优异的热稳定性。

表2 几种典型有机硅树脂的性能对比

Tab. 2 Performance comparison of several typical organosilicon resins

硅树脂	分子通式	柔韧性	良溶剂	固化机制	固化温度 /°C	$T_d^5$ /°C	800°C残重率/%
107#	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$	良好的弹性体	甲苯,环己烷,石油醚等	端羟基缩合	室温	360	50
SAR-9	$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_m[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$	差,硬度较大	甲苯,二甲苯等	羟基缩合	200~240	200	70
PVSQ	$[\text{Vi-SiO}1.5]_n$	差,硬度大	乙醇	乙烯基自由基反应与羟基缩合	140~150	390	71

图4为107#硅橡胶、SAR-9硅树脂与PVSQ可瓷化复合材料在1 200 °C热处理后的宏观形貌图。



图4 107#、SAR-9和PVSQ可瓷化复合材料在1 200 °C热处理后宏观形貌图

Fig. 4 Macro photographs of 107#, SAR-9 and PVSQ ceramicizable composite annealed at 1 200 °C

受线性长链分子结构和低三维交联密度的影响,107#硅橡胶和SAR-9硅树脂可瓷化复合材料虽在一定程度上维持热解产物外形,但在宏观上都出现了不同程度的粉化、变形等问题,这样的问题在动态考核环境里将进一步恶化;而PVSQ可瓷化复合材料形成了形状、尺寸稳定的陶瓷产物,综合来看,PVSQ树脂可以作为可瓷化耐热复合材料的树脂基体。

## 2.2 质量与尺寸变化分析

图5为PVSQ可瓷化复合材料在不同温度热处理后质量与尺寸变化图。由图5可知,PVSQ可瓷化复合材料在800 °C和1 000 °C时失重率均小于1%且

无显著区别,而1 200 ℃时失重率急增到4.15%;材料体积收缩率在800~1 200 ℃的温区内随温度升高呈现出近似匀速单调增大的趋势,从5.20%上升至15.08%。

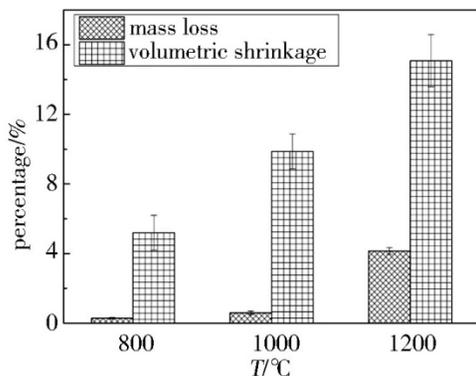


图5 PVSQ可瓷化复合材料在不同温度热处理后的质量与尺寸变化图

Fig. 5 Mass loss and volumetric shrinkage of PVSQ ceramifiable composite heated at different temperatures

PVSQ树脂在800 ℃左右完成陶瓷化转变[图3(b)],在马弗炉有氧热处理环境中,该过程所产生的失重由活性填料TiB<sub>2</sub>的氧化增重基本抵消(800~1 000 ℃,图5);当热处理温度进一步上升时,MgCO<sub>3</sub>和CaCO<sub>3</sub>逐渐分解并释放出CO<sub>2</sub>气体,TiB<sub>2</sub>的氧化产

物之一B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在>1 100 ℃时也出现大量挥发,引起材料体系在1 200 ℃时显著失重。在另一方面,从材料尺寸稳定性角度而言,在800 ℃时,由于大多数成瓷填料熔点较高,仅占比较少的玻璃粉等发生熔融形成液相,材料陶瓷化反应程度和体积收缩程度有限;而随着温度升高,云母粉的熔融、TiB<sub>2</sub>的氧化以及MgCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>的分解反应加剧,大量的液相填充到材料孔隙或裂缝中,充分参与陶瓷化反应,材料致密度提高,从而使体积收缩率呈现出稳定增大的趋势。

### 2.3 微观形貌分析

图6为PVSQ可瓷化复合材料在不同温度热处理后的微观形貌图,可知材料随温度升高逐渐趋于致密化。在800 ℃时,材料表面和内部熔融液相较少,基体热解产物与填料、纤维彼此之间较为孤立,小分子的逸出形成大量孔洞、裂纹[图6(a)、(d)];升温至1 000 ℃时,熔融液相显著增多,将树脂热解产物与填料、纤维紧密的粘接在一起形成局部连续的骨架结构,起到桥接作用[图6(b)、(e)];在1 200 ℃时,材料陶瓷化反应加剧,熔融液相进一步增多,向四周扩散、渗透到材料表面和内部的孔隙中进行填充,促进材料形成致密的陶瓷体,并伴随许多熔融液滴析出[图6(c)、(f)]。

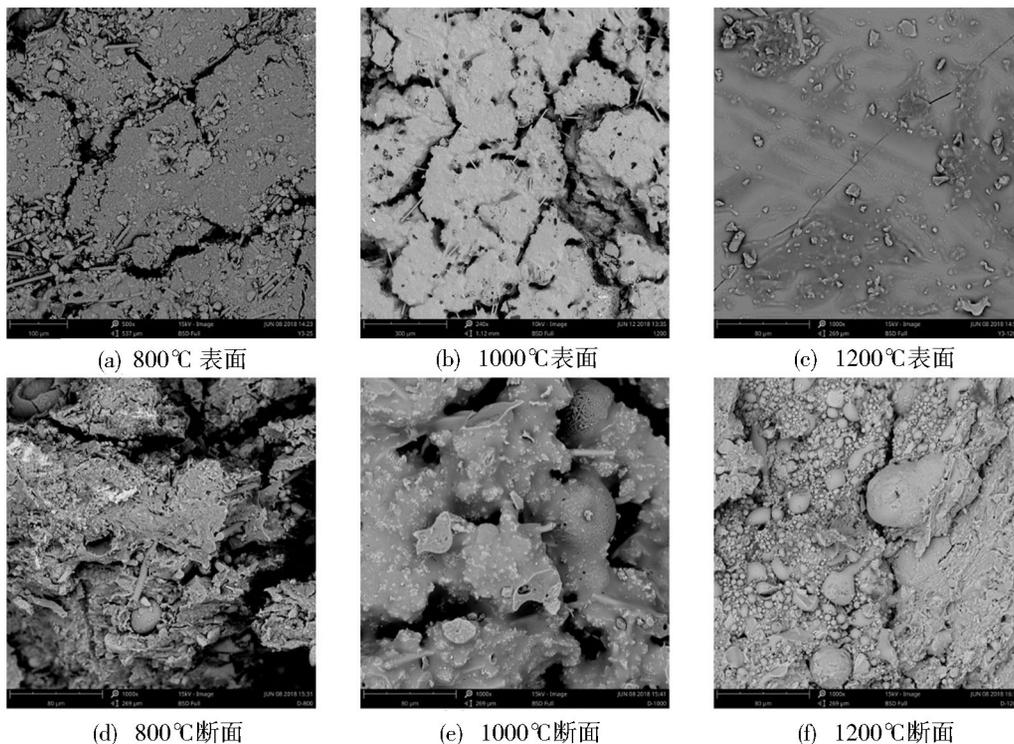


图6 PVSQ可瓷化复合材料不同温度热处理后表面和断面的SEM图

Fig. 6 SEM photographs of surface and section of PVSQ ceramifiable composite annealed at different temperatures

对PVSQ复合材料不同温度下的熔融液相进行EDS分析,如图7所示,发现在800 ℃选取区域的液相含有Si、O、Al、Mg元素,根据其元素质量分数可知

其主要为PVSQ基体热解产物SiO<sub>2</sub>形成的熔融物;而1 000 ℃搭接纤维骨架的液相和1 200 ℃析出的熔融液滴两者均含有Si、O、Al、Mg、K、Ca、Na、Ti、F元素,

其元素质量分数如图7(c)、(d)所示,通过计算发现液相和颗粒不仅是由于云母粉和玻璃粉熔融形成,更有SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>等物质参与其中,且在1200℃时析出的颗粒中金属元素Al、Mg、K、Ca、Na、Ti比例明显增

高, Si、O、F元素比例降低,这是因为1200℃时填料发生熔融、液相烧结程度加大,热解产物间的陶瓷化反应更充分,冷却后由于表面张力等原因收缩形成液滴颗粒析出,弥散增强形成的陶瓷体。

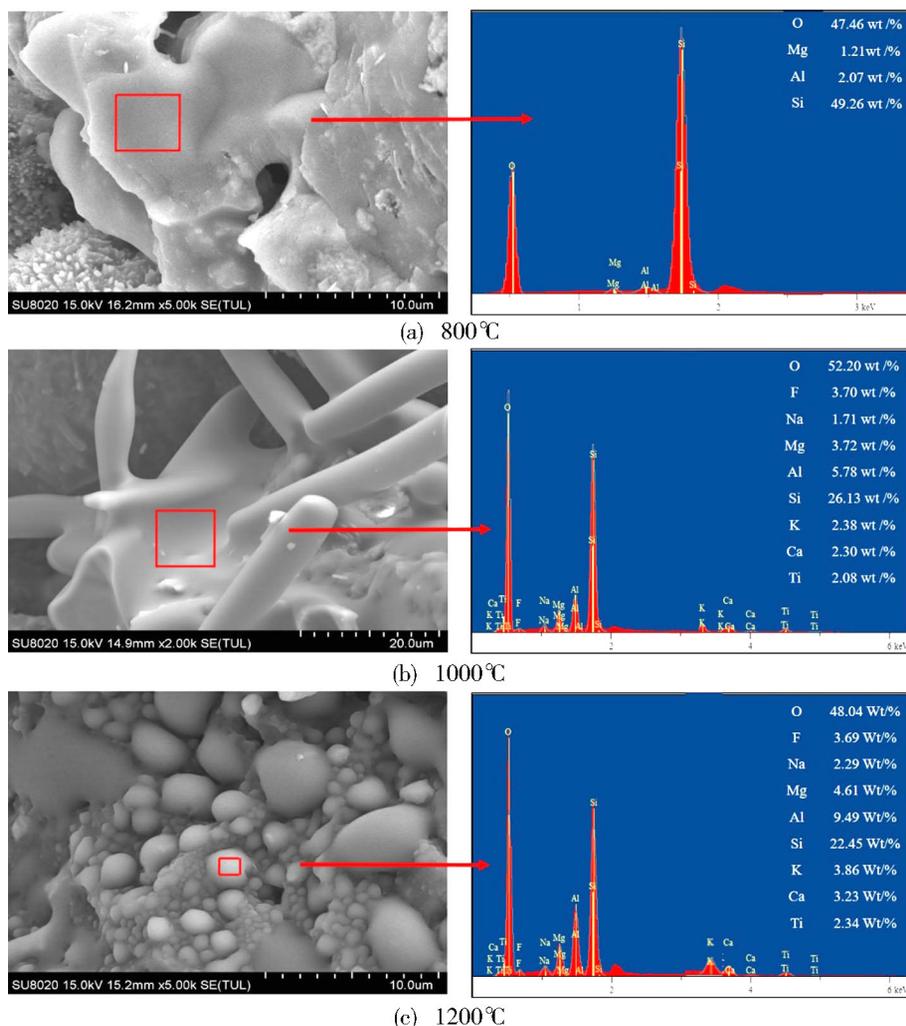


图7 PVSQ复合材料在不同温度热处理后EDS图

Fig. 7 EDS photographs of PVSQ ceramifiable composite annealed at different temperatures

PVSQ可瓷化复合材料在不同温度下的XRD图谱进行分析结果如图8所示。

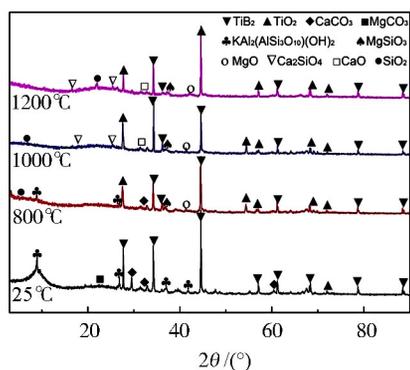


图8 PVSQ复合材料在不同温度热处理后的XRD图谱  
Fig. 8 XRD patterns of PVSQ-5 ceramifiable composite annealed at different temperatures

发现不同温度下的XRD图谱衍射峰较为相似,但一些衍射峰的出现、消失、强度变化仍能说明材料所发生的物相转变。首先,在室温下能明显地观察到PVSQ可瓷化复合材料所添加成瓷填料的特征衍射峰,对比热处理后的XRD图谱发现,在800℃时,云母粉8.9°的衍射峰强度明显减弱,几乎消失,可知云母粉发生了非晶转变,开始形成熔融液相,而新出现的SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、MgO、MgSiO<sub>3</sub>的特征衍射峰,说明在800℃下PVSQ树脂发生裂解,TiB<sub>2</sub>发生氧化分解,而MgCO<sub>3</sub>发生分解并与材料热解产生的SiO<sub>2</sub>发生共熔反应生成MgSiO<sub>3</sub>;在1000℃下首次出现CaO、Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>的特征衍射峰,可知此时CaCO<sub>3</sub>已发生分解并与SiO<sub>2</sub>发生反应;在1200℃下SiO<sub>2</sub>的衍射峰峰位置发生改变,由微小非晶峰转变为21.9°的衍射峰,

说明SiO<sub>2</sub>由无定型转变为方石英,而其他大部分物质的衍射峰强度略有下降,说明随温度升高,晶体结构遭到破坏,结晶度下降,有转变为非晶态的趋势。

### 3 结论

(1)PVSQ以低毒性的乙醇为溶剂,能于150℃中温固化,热稳定性能优异,1200℃热重(空气气氛)残重率保持在70.42%,可作为工程化可瓷化耐热复合材料树脂基体的一种新选择。

(2)随热处理温度升高,PVSQ可瓷化复合材料的失重率和体积收缩率呈现增大的趋势,1200℃时分别为4.15%和15.08%。结合SEM可知,随热处理温度升高,材料熔融液相增多,填充到气孔、裂纹中包裹基体和填料的热解产物,熔融、桥接、共晶等反应程度加大,促进更为致密的陶瓷产物形成。

(3)EDS和XRD结果说明,成瓷填料与材料裂解产物之间发生熔融液相烧结、共晶反应、晶型转变等陶瓷化反应,对材料热处理后的骨架连续性、致密化和强度有所改善,促进材料在热处理后形成尺寸稳定、外形完整的陶瓷体。

### 参考文献

[1] HAMDANI S, LONGUET C, LOPEZ-CUESTA J M, et al. Calcium and aluminium-based fillers as flame-retardant additives in silicone matrices. I. Blend preparation and thermal properties[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(9): 1911-1919.

[2] 谢文峰,李云霞,秦岩,等. 有机硅聚合物复合材料陶瓷化研究进展[J]. *武汉理工大学学报*, 2013, 35(2): 53-56.

[3] HANU L G, SIMON G P, MANSOURI J, et al. Development of ployer - ceramic composites for improved fire resistance[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, 153: 401-403.

[4] MANSOURI J, BURFORD R P, CHENG Y B, et al. Formation of strong ceramified ash from silicone-based copositions [J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40 (21) : 5471-5749.

[5] HANU L G, SIMON G P, CHENG Y B. Thermal stability and flammability of silicone polymer composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(6) : 1373-1379.

[6] MANSOURI J, WOOD A, ROBERTS K, et al. Investigation of the ceramifying process of modified silicone-silicate compositions [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42 (15) : 6046-6055.

[7] MANSOURI J, BURFORD R P, CHENG Y B. Pyrolysis behaviour of silicone-based ceramifying composites [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2006, 425(1) : 7-14.

[8] ALEXANDER G, CHENG Y B, BURFORD R P, et al. Fire-resistant silicone polymer compositions [P]. USP 7652090, 2003-08-01: 14-18.

[9] 亚历山大 G, 陈 Y B, 巴夫德 R P, 等. 用于防火的陶瓷化组合物 [P]. CN1973019A, 2007-05-30: 7-10.

[10] 谢可勇, 李晖, 孙岩, 等. 可陶瓷化耐极限高温热老化高分子材料 [J]. *化工新型材料*, 2014, 42(7) : 215-216.

[11] 马凤国, 刘涛. 苯基聚倍半硅氧烷的制备及性能研究 [J]. *合成材料老化与应用*, 2015, 44(2) : 78-82.

[12] DAVID B C, PAUL D L, FRANCK R. Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes [J]. *Chem. Rev.*, 2010, 110(4) : 2081-2173.

[13] 孙永玲, 卢秀娴, 李坚, 等. 乙烯基倍半硅氧烷的形态结构及热性能研究 [J]. *有机硅材料*, 2013, 27 (3) : 169-174.

[14] 陈美华. 液体硅橡胶的增强与发泡技术研究 [D]. 成都: 西南科技大学, 2008.

[15] 饶志龙. 耐高温抗烧蚀可瓷化有机硅胶粘剂的制备与性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.