

# 不同配比的二乙烯基苯/聚碳硅烷热交联对 SiC 陶瓷显微结构的影响

陈曼华 陈朝辉 肖安

(国防科技大学航天与材料学院重点实验室,长沙 410073)

**文 摘** 研究了不同配比的二乙烯基苯(DVB)/聚碳硅烷(PCS)热交联对陶瓷显微结构的影响。通过加热的方法调节体系粘度,满足了降低 DVB 配比条件下的交联工艺要求。结果表明:交联中适当地降低 DVB 配比,可增加交联产物的致密化程度,从而增加 SiC 陶瓷的致密化程度,有利于陶瓷显微结构的改善。

**关键词** 先驱体,二乙烯基苯,聚碳硅烷,交联,陶瓷,显微结构

## Influence of DVB/ PCS Cross-linking with Various Weight Ratios on SiC Ceramic Microstructure

Chen Manhua Chen Zhaohui Xiao An

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

**Abstract** The influence of cross-linking of divinylbenzene (DVB)/ polycarbosilane (PCS) with various weight ratios on ceramic microstructure is investigated. Reduced viscosity by heat may satisfy the cross-linking process requirement under decreasing weight ratio of DVB. Experimental results show that proper decrease of weight ratio of DVB may increase the dense degree of cross-linking of SiC ceramics with improvement of ceramic microstructures.

**Key words** Precursor, Divinylbenzene, Polycarbosilane, Cross-linking, Ceramic, Microstructure

### 1 前言

陶瓷先驱体交联包括从配方到高温裂解前低温成型的阶段工艺,由于单组分 PCS 在热交联中大量使用了毒性大的二甲苯溶剂,易污染环境且交联周期长,成型温度高,陶瓷产率不足 60%。近年来,二组分的 DVB/ PCS 热交联因其溶液挥发性低,成型温度低且陶瓷产率高而受到广泛重视,并应用于陶瓷基复合材料的制备<sup>[1,2]</sup>。在 DVB/ PCS 体系中,DVB 既是溶剂,又是交联剂,DVB 的配比直接影响着先驱体转化,一方面为了提高先驱体的陶瓷产率,应尽量减少 DVB 的配比;另一方面,

为便于浸渍,保证先驱体溶液在低温下(室温~200℃)具有很好的流动性,DVB 的配比不能低于一定值。前期研究<sup>[3]</sup>明确了常温下 DVB 的配比和溶液粘度及陶瓷产率的关系,改善了 PCS 在 DVB 中的分散性,明显提高了陶瓷致密度。在此基础上,还需考察不同 DVB 配比的先驱体体系对陶瓷结构的影响。在先驱体陶瓷转化过程中,陶瓷产率约为 70%,约 30%的先驱体组分在高温转化中发生分子链断裂。减少陶瓷缺陷(气孔和裂纹)是提高陶瓷基体性能、改善陶瓷基体与纤维界面结合、减少纤维损伤的主要途径。

收稿日期:2003-09-15;修回日期:2003-12-01

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

宇航材料工艺 2004 年 第 4 期

— 29 —

## 2 实验

### 2.1 先驱体转化

PCS为黄褐色固体,相对分子量约为1500,本单位自行研制,实验前将PCS研成粉末,过70目筛。DVB(工业纯)为淡黄色透明液体,分子量为130,上海高桥化工厂生产。按一定的DVB质量配比制备先驱体试样,将试样置于烘箱中,在80℃下加热至溶解,在120℃下交联6h。将交联成型的试样置于管式高温裂解炉中,在N<sub>2</sub>保护下于1100℃裂解9h可得到陶瓷。

### 2.2 陶瓷表征

硬度分析采用日本岛津HMV-2 Vickers Hardness硬度仪,形貌分析采用日立X-650扫描电镜。

## 3 结果与讨论

### 3.1 80℃热溶解对不同DVB配比体系交联的影响

过量的DVB受热亦自身交联,陶瓷产率约为10%,大部分自交联的DVB分子在高温转化中生成气体而逸出,在陶瓷产物中留下气孔,不利于陶瓷致密化。对于DVB配比体系,可采用加热的方法降低溶液粘度。升高溶解温度,可以增强DVB的溶解能力,同时促进大分子量PCS溶解。PCS为分子量分布很宽的有机高分子,小分子量的PCS易溶解于DVB溶剂,大分子量的PCS常温下在溶剂中表现为溶胀,需加热才能熔融。实验发现:40%~60%DVB配比的体系在80℃时,粘度明显降低,该状态可以保持3h~4h,能够满足组分充分混合溶解以及纤维预制体浸渍的工艺要求;随着恒温时间的延长,交联速度加快,体系粘度突增。实验发现,在粘度-温度曲线中,低于40%DVB配比的体系不出现低粘度状态,因此40%DVB配比为二组分DVB/PCS热交联体系配比的最小值。

将试样在80℃下恒温与超声震荡两种不同方式下溶解并进行比较,结果见表1。可以看出,热溶解对交联产物的凝胶含量的增加效果明显,而超声震荡溶解没有引起变化。因为超声震荡促进PCS固体颗粒在溶剂中的扩散速度,并不改变体系的温度,室温下PCS未完全溶解,体系的粘度较大,分散不均匀,体系在此状态下交联,其交联程度有限,凝胶含量也不可能增加,说明先驱体在溶解时,升高温度对有机高分子溶解的促进作用远远大于超声波对固体颗粒分散作用。普通的超声震荡仪在长时间使

用中产生热效应,会改变体系的粘度,但不能控制。合理的做法应采用80℃恒温并超声震荡的溶解方法,既实现了先驱体的分散溶解,又降低了DVB的配比,使先驱体的交联程度得到进一步提高。

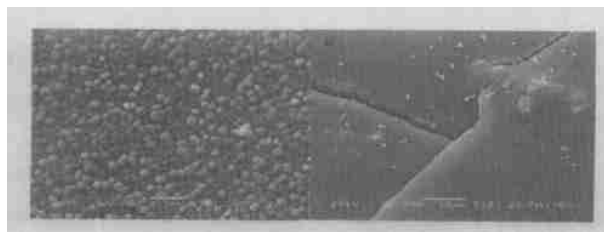
表1 40%DVB交联产物的凝胶含量与溶解方式的关系

Tab.1 Relation between gel contents and dissolving manner at 40%DVB of cross-linking product

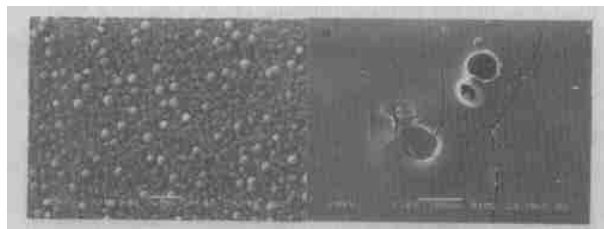
时间/min	凝胶含量/%	
	80℃溶解	20℃超声溶解
20	90.5	90.5
40	92.3	90.9
60	92.8	90.2
80	93.6	90.3
100	93.2	90.4

### 3.2 DVB比对陶瓷结构的影响

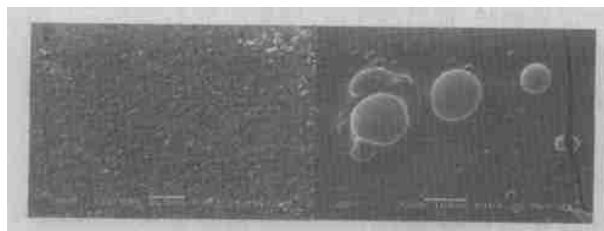
不同DVB配比体系制得陶瓷的结构见图1。



(a) 40%DVB



(b) 70%DVB



(c) 100%DVB

图1 不同DVB配比的陶瓷显微结构

Fig.1 Ceramic microstructures of various DVB

从图 1 中可以看出晶粒尺寸随 DVB 配比增大而变小,平均尺寸为  $0.10\ \mu\text{m} \sim 0.15\ \mu\text{m}$ ,说明在交联体系中,DVB 的引入促进了 PCS 均匀分散,有效地抑制晶粒生长;另一方面,随着 DVB 配比增加,结构中的缺陷(气孔和裂纹)尺寸明显增大,在 DVB 配比分别是 40%、70%、100% 体系制得陶瓷中,裂纹尺寸分别为  $2\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$ 、 $20\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ ,显然,这与 PCS 含 Si—H 活性键数量少且活性低有关,除少量的 DVB 分子与 PCS 发生硅氢化交联反应外,DVB 的交联以自交联形式为主,因此在交联体系中,DVB 配比越大,陶瓷显微结构的缺陷越多。

### 3.3 DVB 配比对陶瓷硬度的影响

陶瓷硬度可以从宏观上反映陶瓷的显微结构,交联网状结构的致密度和规整度增加,陶瓷硬度亦随之增大<sup>[4,5]</sup>。表 2 为不同 DVB 配比体系制得的陶瓷的硬度。

表 2 不同 DVB 配比的陶瓷硬度

Tab.2 Ceramic hardness at various weight ratios of DVB/ PCS GPa

测量次数	DVB 配比		
	40 %	70 %	100 %
1	3.04	3.04	1.46
2	3.21	3.04	1.40
3	3.21	2.89	1.45
4	3.04	2.89	1.51
5	3.04	3.04	1.51
6	3.21	3.04	1.56
平均值	3.12	2.99	1.48

可以看出降低 DVB 配比,陶瓷硬度相应地增加,说明降低 DVB 配比有利于提高陶瓷致密化程度。另外表 2 中的硬度数值有一定波动,这是因为试样在室温下抽真空过程中,试样逐渐冷却,粘度增大,有少量空气留在其中,影响了陶瓷局部的硬度。故在试样制备中,应选择真空加热设备。

### 4 结论

不同 DVB 配比的先驱体转化对陶瓷显微结构的影响实验表明:先驱体在溶解时,升高温度对先驱体溶解的促进作用较超声波对先驱体固体颗粒分散作用明显;40%~60% DVB 配比的体系在 80 °C 下热溶解制得的溶液可以满足交联工艺要求;降低 DVB 配比,陶瓷结构中的缺陷(气孔和裂纹)尺寸明显减小,晶粒逐渐变大,陶瓷的硬度增加;先驱体试样以 40% DVB 配比交联,可增加交联产物的致密化程度,从而增加陶瓷的致密化程度,改善陶瓷的结构。

### 参考文献

- 1 Hasegawa Y, Okamura K, Synthesis of continuous silicon carbide fiber, part 4: The structure of polycarbosilane as the precursor. *J. Mater. Sci.*, 1986;21(1):321~328
- 2 王建方.热压工艺在 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料制备过程中的应用. *航空材料学报*, 2002;22(3):22~25
- 3 陈曼华. DVB/PCS 的配比与交联研究. *宇航材料工艺*, 2003;33(3):49~52
- 4 Dagmara Martysz, Milka Antoszczyszyn. Synthesis of 1-ptopenyl ethers and their using as modifiers of UV-cured coating in radical and cationic polymerization. *Progress in Organic Coatings*, 2003;46:302~311
- 5 Manisha Ganglani, Stephen H. Influence of cure via network structure on mechanical properties of a free-radical polymerizing thermoset. *Polymer*, 2002;43:2747~2760

## 多弧磁控溅射离子镀膜设备

本项成果是基于真空条件下弧光放电时产生的阴极弧斑将材料直接从固态气化并电离的原理。该项设备已逐渐向建材、装饰、工具等行业推广应用,并已经打入东南亚市场。该设备可生产大型钛金装饰镀制品、高弧离子镀金产品及工具镀氮化钛制品。设备功能多,获中国专利。

(北京环境工程研究所)

·李连清·