

不同分子量固态与液态聚碳硅烷的黏度特性

胡继东¹ 陶孟¹ 李永明² 李军平¹ 周延春¹

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

(2 中国科学院化学研究所,北京 100190)

文 摘 采用 GPC、流变仪等分析手段对不同分子量的固态 PCS 和液态 PCS 的黏度进行表征。分析了 PCS 分子量、软化点及黏度特性之间的关系。此外还用热重法对固态和液态 PCS 陶瓷产率进行表征。结果表明,LPCS 在室温黏度较低,陶瓷产率较高(77%),而固态 PCS 熔体在 $>200^{\circ}\text{C}$ 具有较低黏度($500\text{ mPa}\cdot\text{s}$),因此 LPCS 更适于用作 PIP 法制备陶瓷基复合材料浸渍前驱体。

关键词 PCS,LPCS,黏度,陶瓷产率

Viscosity of Solid and Liquid Polycarbosilanes With Different Molecular Weight

Hu Jidong¹ Tao Meng¹ Li Yongming² Li Junping¹ Zhou Yanchun¹

(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 The viscosity of solid and liquid polycarbosilanes with different molecular weight were investigated based on GPC and Rheometer analysis. And the relationship between molecular weight, soft temperature and viscosity were established. The ceramic yields of these polycarbosilanes were reported based on TGA. The results indicated LPCS had lower viscosity (under $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$) at room temperature and higher ceramic yields (77% , N_2), whereas the molten solid PCS had viscosity of $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ only above 200°C so that LPCS is more suitable for room temperature PIP than PCS to make ceramic matrix composites.

Key words Polycarbosilanes, Liquid polycarbosilanes, Viscosity, Ceramic yields

0 引言

SiC 基复合材料以其低密度、高强度、抗氧化性好等一系列优异性能,在航空、航天等领域已得到广泛应用^[1-2],其制备工艺及其性能优化始终是国内外研究的热点^[3-4]。SiC 基复合材料制备方法主要有:化学气相渗透法(CVI)、熔体反应渗透技术(RMI)及先驱体转化法(PIP)等。其中 PIP 法已逐步发展成为陶瓷基复合材料制备的主流工艺之一^[5-6]。

目前用于 PIP 法制备 SiC 基复合材料的前驱体多为沿用日本矢岛法制备出的聚碳硅烷(PCS)。PCS 作为 SiC 陶瓷先驱体的研究已历经 30 年^[7-8]。近年来,LPCS 作为 PIP 工艺的浸渍体由于其良好的流动

性、可自交联以及高陶瓷产率而倍受青睐^[9-12]。作为 PIP 法制备陶瓷基复合材料的浸渍体,前驱体的浸渍工艺性与陶瓷产率是至关重要的两个方面。具有适宜的黏度特性可使前驱体具有良好的浸渍工艺;另一方面,提高先驱体陶瓷产率能够在 PIP 法制备复合材料中减少气孔生成、缩短浸渍裂解周期且减少热解中纤维的热损伤。因此,一般来说得到兼具良好工艺性与较高陶瓷产率的前驱体对优化 PIP 工艺研究非常有利。本文主要通过表征 PCS 和 LPCS 的分子量、黏度曲线以及热重曲线来分析其工艺性能及陶瓷产率,为 PIP 法制备 SiC 陶瓷基复合材料提供理论依据。

1 实验

收稿日期:2011-09-30

作者简介:胡继东,1976 年出生,高级工程师,主要从事陶瓷前驱体的研究工作。E-mail:hujidong@iccas.ac.cn

1.1 主要原料

PCS, 苏州赛力菲陶纤有限公司; LPCS, 自制。

1.2 测试仪器

流变仪: DV-II Rheometer, Brookfield; 操作条件: 升温速率 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$; N_2 气氛。

凝胶渗透色谱仪: GPC, Waters 515 HPLC Pump, Waters 2410 RI Detector, Waters Styrag HT4 HPLC Column, 以聚苯乙烯为标准。淋洗液为甲苯, 淋洗速率为 $0.35 \text{ mL}/\text{min}$, 测定温度为 40°C 。

TGA: Netzsch STA409PC; 操作条件: 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; N_2 ($30 \text{ mL}/\text{min}$); $50 \sim 1\ 000^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 PCS 的特性

PCS 的基本结构单元为 $[-\text{Si}(\text{R}_2)-\text{CH}_2-]_n$, 其中 R 为 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{H}$, 可通过在高温裂解过程中一系列的化学反应后转化为富碳的 SiC 陶瓷。选用两种不同分子量的 PCS: PCS_{HM} ($M_w = 7\ 784$), PCS_{LM} ($M_w = 3\ 469$) 为研究对象。采用熔点仪检测其软化点及熔程。采用 GPC 对 PCS 分子量及其分布进行测试。

表 1 为 PCS 分子量及软化点数据, 可看到 M_n 为 1 099 的样品, 其软化点较低 (152°C), M_n 为 1 689 的样品软化点较高, 为 185°C 。

表 1 PCS 分子量及软化点

Tab. 1 Molecular weight and soft point of PCS

试样	M_n	M_w	M_w/M_n	软化点/ $^{\circ}\text{C}$	终熔温度/ $^{\circ}\text{C}$
PCS_{LM}	1099	3469	3.16	152	167
PCS_{HM}	1689	7784	4.61	185	200

图 1 为 PCS 的黏度随温度变化的曲线。样品始态为固态, PCS_{LM} 样品在 160°C 以上开始熔融, 而 PCS_{HM} 样品在温度升高至 180°C 以上才开始熔融。随着温度的升高, PCS 的黏度逐渐降低, PCS_{LM} 样品在 $200 \sim 220^{\circ}\text{C}$ 时黏度降低至最低值, PCS_{HM} 样品在温度为 $230 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 时黏度降低至最低值。当超过 220°C 时, PCS_{LM} 样品黏度又随着温度升高而升高, 类似的, PCS_{HM} 在 250°C 以上黏度又随着温度升高而升高。上述现象说明 PCS 在此温度以上开始发生交联反应, PCS 内部分子链已经发生结构转变, 即由热塑性转变为热固性结构, 形成了一定的交联网络结构, 直至最后完全交联。从黏温曲线可以看出, PCS 的分子量与其流变之间存在对应关系: PCS 分子量越大, 软化点越高, 黏度越高。此外, PCS_{LM} 在 $180 \sim 250^{\circ}\text{C}$, 黏度在

$500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下, 可适用于熔融浸渍工艺; 而 PCS_{HM} 黏度在 $500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下的温度为 $220 \sim 240^{\circ}\text{C}$, 相比之下高分子量 PCS_{HM} 的工艺窗口较低分子量 PCS_{LM} 要窄。

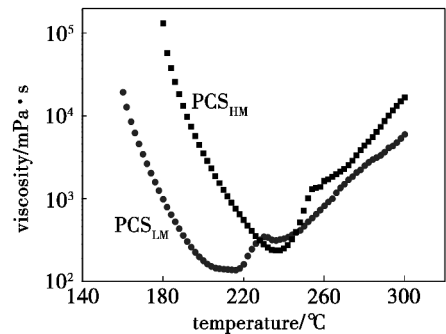


图 1 PCS 的黏温曲线

Fig. 1 Relationship between viscosity and temperature for PCS

2.2 LPCS 的特性

LPCS 是一种液态超支化聚合物, 基本结构单元 $[-\text{Si}(\text{H}_2)-\text{SiHR}-]_n$, R 为乙烯基或烯丙基。LPCS 因其具有良好的流动性, 含有不饱和基团可热处理后自交联以及具有较高陶瓷产率。选用两种不同分子量的 LPCS: LPCS_{HM} ($M_w = 4\ 629$), LPCS_{LM} ($M_w = 2\ 049$) 为研究对象, 研究 LPCS 分子量对黏度特性的影响。

表 2 为 LPCS 分子量数据。从图 2 可以看到无论 LPCS_{HM} 还是 LPCS_{LM} 在室温至 70°C 都具有较低的黏度, 均在 $250 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下, 且随温度升高黏度不断下降。说明液态 SiC 前驱体 LPCS 可在室温或较低温度下进行液相浸渍, 适用于 PIP 工艺。

表 2 LPCS 的分子量

Tab. 2 Molecular weight of LPCS

样品	M_n	M_w	M_w/M_n
LPCS_{LM}	777	2049	2.64
LPCS_{HM}	997	4629	4.64

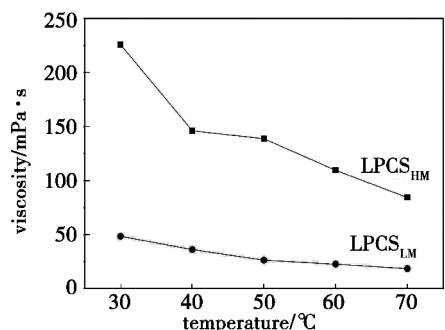


图 2 LPCS 黏温曲线

Fig. 2 Relationship between viscosity and temperature for LPCS

2.3 PCS 与 LPCS 的陶瓷产率

图3为PCS与LPCS热重曲线。LPCS虽然具有较低分子量且黏度较低,但其陶瓷产率却可达77%,比PCS还高。由此可见,LPCS比PCS工艺性更好,热性能更高,更适用于浸渍热解法制备复合材料,可望成为PIP法制备SiC陶瓷基复合材料的理想先驱体。

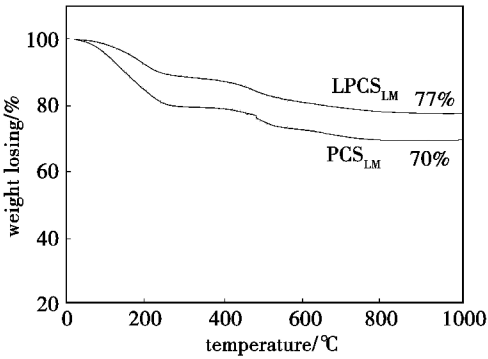


图3 PCS与LPCS的TGA曲线

Fig. 3 TGA curves of PCS and LPCS

3 结论

LPCS具有较低分子量且黏度较低,陶瓷产率可达77%;熔融PCS在200°C以上才具有较低的黏度(500 mPa·s),陶瓷产率为70%,比LPCS陶瓷产率低。因此,LPCS与PCS相比,兼具良好工艺性与较高陶瓷产率,更适于用作PIP法制备陶瓷基复合材料浸渍先驱体,可望成为PIP法制备SiC陶瓷基复合材料的理想先驱体。

参考文献

[1] Beyer S, Strobel F. Development and testing of C/SiC composites for liquid rocket propulsion applications [R]. AIAA99-2896, 1999: 1-15

[2] 宋桂明, 周玉, 王玉金, 等. 固体火箭发动机喉衬材料

[J]. 固体火箭技术, 1998, 21(2): 51-55

[3] Odesi A G, Mucha H, Wielage B. Manufacture and characterization of a low cost carbon fibre reinforced CPSiC dual matrix composite [J]. Carbon, 2006, 44: 1994-2001

[4] Mentz J, Muller M, Kuntz M, et al. New porous silicon carbide composite reinforced by intact high-strength carbon fibres [J]. J. Europ. Ceram. Soc., 2006, 26: 1715-1722

[5] 范真祥, 程海峰, 张长瑞. 不同温度裂解对制备SiC₁PSi₂O₂C复合材料性能研究 [J]. 国防科技大学学报, 2004, 26(5): 13-17

[6] Yajima S. Special heat-resisting materials from organo-metallic polymers [J]. Am. Ceram. Soc. Bull., 1983, 62(8): 893-898

[7] Yajima S, Hayashi J, Omori M. Continuous silicon carbide fiber of tensile strength [J]. Chem. Lett., 1975(9): 931-935

[8] Yajima S, Okamura K, Hayashi J. Structure analysis in-continuous silicon carbide fiber of high tensile strength. Chem. Lett., 1975(12): 1209-1210

[9] Interrante L, Moraes K, Liu Q, et al. Silicon-based ceramics from polymer precursors [J]. Pure Appl. Chem., 2002, 74(11): 2111-2117

[10] Huang T H, Yu Z J, He X M, et al. One-pot synthesis and characterization of a new, branched polycarbosilane bearing allyl groups [J]. Chin. Chem. Lett., 2007, 18(6): 754-757

[11] Li H B, Zhang L T, Cheng L F, et al. Effect of the polycarbosilane structure on its final ceramic yield [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2008, 28: 887-891

[12] Li H B, Zhang L T, Cheng L F, et al. Polymer-ceramic conversion of a highly branched liquid polycarbosilane for SiC-based ceramics [J]. J. Mater. Sci., 2008, 43: 2806-2811

(编辑 吴坚)