

液态 SiC 陶瓷前驱体分子结构与固化热解行为

荆楚凡^{1,2}, 蔡新岳¹, 张宗波¹, 李永明¹, 徐彩虹^{1,2}

(1. 中国科学院化学研究所, 中国科学院极端环境高分子材料重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 液态超支化聚碳硅烷具有低黏度和高陶瓷产率等优良特性, 作为 SiC 陶瓷前驱体应用潜力巨大, 但目前关于其分子结构与性能关系的研究尚不充分。对 2 类共 5 种具有不同分子结构和热解产物碳硅比的液态超支化聚碳硅烷的固化、热解特性以及其陶瓷产物的结晶行为进行了研究。结果表明, 聚碳硅烷分子结构中侧甲基、乙烯基以及烯丙基的含量共同影响了其固化和热解行为, 适量乙烯基/烯丙基可显著提高陶瓷产率和降低固化温度, 而甲基含量的增加会导致固化温度升高和热解过程中甲烷释放量增多, 使陶瓷产率降低。同时, 前驱体的分子结构决定其热解产物的碳硅比, 进而影响其结晶行为和抗氧化能力。5 种单源前驱体的热解陶瓷产率为 75%~89%, 所得陶瓷产物(1.15~1.70)均具有良好的高温抗氧化性。

关键词: 液态聚碳硅烷; 固化行为; 热解行为; 抗氧化性能

中图分类号: TQ127.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-2780-09

网络出版时间: 2024-09-02



SiC 陶瓷作为一种轻质高强、耐高温、抗氧化的非氧化物陶瓷^[1], 在航空航天^[2]、能源交通^[3]等领域有重要的应用。聚合物衍生陶瓷(PDC)法^[4-6]是一种制备 SiC 陶瓷材料的重要方法, 这种方法以可陶瓷化的聚合物为原料, 通过高温热解转化为无机陶瓷, 具有元素组成可控、成型简单、加工温度较低的优点。通过氯甲基氯硅烷格氏偶联-还原制备的超支化液态聚碳硅烷是 PDC 法的重要原材料之一, 具有分子结构可设计性强、陶瓷产率高的突出优点, 已被广泛应用于复合材料^[7-8]、涂层^[9]以及膜^[10]材料的制造。针对这类前驱体的合成, 国内外科研人员开展了大量研究。Interrante 等^[11]使用 $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$ 为原料, 合成了分子结构简式为 $(\text{CH}_2\text{SiH}_2)_n$ 的油状液态全氢聚碳硅烷, 并在此基础上制备了烯烃改性(乙烯基、烯丙基)的氢化聚碳硅烷。Huang 等^[12]则采用 $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{ClCH}_2\text{SiMeCl}_2$ 和烯丙基氯($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$)为原料, 通过一锅法制备了含有 9% (摩尔分数)烯丙基的聚碳硅烷, 该前驱体在 1000 °C 热解后的陶瓷产率为 70%。He 等^[13]以无腐蚀性的 $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ 为原料, 与 ViMgBr 进行 Grignard 偶

联反应, 随后通过 LiAlH_4 还原, 得到了含有乙烯基官能团的液态聚碳硅烷, 陶瓷产率最高可达 89.6%。Jeong 等^[14]则采用多种起始原料合成了含乙烯基聚碳硅烷, 并探究了不同起始原料对产物分子量的影响。

聚合物前驱体的分子结构不仅影响其固化成型工艺、热解质量损失行为和气体释放, 还是决定热解陶瓷化产物的元素组成(如 C/Si 比)、物相结构和应用性能的关键因素。因此, 国内外已经展开了大量研究, 探讨前驱体分子结构如何影响其固化热解行为。Li 等^[15]探究了前驱体的官能团种类、数量以及前驱体分子量对含乙烯基聚碳硅烷陶瓷产率的影响。Key 等^[16]比较了 Starfire 公司的 SMP-877 和 SMP-10 2 种 SiC 陶瓷前驱体在热解过程中的气体释放行为、密度变化以及陶瓷产率, 以探究甲基和烯丙基对烯丙基甲基氢聚碳硅烷热解行为的影响。Yu 等^[17]研究了二乙烯基苯(DVB)引发含乙烯基聚碳硅烷发生自由基聚合的可行性, 探讨了 DVB 用量对前驱体的交联反应、陶瓷产率和结晶行为的影响。总之, 虽然国内外关于液态高支化碳化硅前驱体的合成、热解等方面的研究报道甚多, 但多是

收稿日期: 2024-03-11。 修订日期: 2024-03-25。

第一作者: 荆楚凡(1996—), 女, 博士研究生。

通信作者: 李永明(1972—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-03-11. Revised date: 2024-03-25.

First author: JING Chufan (1996—), female, Doctoral candidate.

E-mail: jingchufan@iccas.ac.cn

Correspondent author: LI Yongming (1972—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lym018@iccas.ac.cn

针对某一种特定前驱体,而对于具有不同 C/Si 比的液态聚碳硅烷的分子结构与其固化、热解以及热解产物结晶行为关系的研究仍相对不足,缺少系统性对比分析。

本工作以实验室自制的 2 大类共 5 种具有不同碳硅比和分子结构的液态聚碳硅烷为研究对象,通过多种测试手段对前驱体的分子结构、固化热解特性,以及其热解产物的结晶行为和高温抗氧化性进行了表征,并探究了分子结构和元素组成对陶瓷化过程以及陶瓷产物性能的影响。

1 实验

1.1 试剂和药品

乙烯基氢聚碳硅烷(VHPCS, 牌号 KH-VHPCS-1, KH-VHPCS-2, 以下分别简称为前驱体 V1 和前驱体 V2)(数均分子量 $M_n=1\ 000\sim2\ 000$, 黏度 $20\sim40\text{ cP}$, 中国科学院化学研究所), 烯丙基甲基氢聚碳硅烷(AMHPCS, 牌号 KH-AMHPCS-1, KH-AMHPCS-2, KH-AMHPCS-3, 以下分别简称为 A1, A2 和 A3)($M_n=1\ 000\sim1\ 900$, 黏度 $15\sim70\text{ cP}$, 中国科学院化学研究所), 上述前驱体的分子结构如图 1 所示。过氧化二异丙苯(DCP, 百灵威科技有限公司), 二乙烯基苯(DVB, 百灵威科技有限公司), SiC 颗粒纯度(质量分数)99.9%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 氩气(北京中科泰龙电子技术有限公司)。

1.2 聚碳硅烷固化产物和热解产物的制备

1.2.1 聚碳硅烷固化产物的制备

1) 前驱体 VHPCS 的固化: 将前驱体与其 0.3% (质量分数)的 DCP 于室温下搅拌溶解后, 加入到喷涂聚四氟乙烯的不锈钢模具中, 经真空脱泡在鼓风烘箱中加热固化。升降温程序为: 以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升至 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 1 h, 再以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $170\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 2 h, 最后以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率降至室温, 得到浅黄色透明圆柱状固化物。

2) 前驱体 AMHPCS 的固化: 将前驱体与 0.5% 的 DCP 于室温下搅拌溶解后, 转移至模具中, 经真空脱泡后在鼓风烘箱中加热固化。升降温程序为: 以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升至 $160\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 1 h, 再以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 2 h, 最后以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率降至室温, 得到无色透明圆柱状固化物。

3) 混合前驱体的固化: 将 V1 与 DVB 以 4:1 的质量比例混匀, 加入 0.3% 的 DCP, 室温搅拌溶解后, 转移至模具中(样品简称为 V1-DVB), 经真空脱泡

后在鼓风烘箱中加热固化。固化程序同 VHPCS 前驱体, 得到浅黄色不透明圆柱状固化物。

1.2.2 聚碳硅烷热解产物的制备 将前驱体固化物放入管式炉中, 经 3 次真空-氩气置换后在氩气条件下进行热解, 升降温程序为: 以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升至 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 或 $1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 2 h, 随炉自然降温, 得到前驱体热解产物。

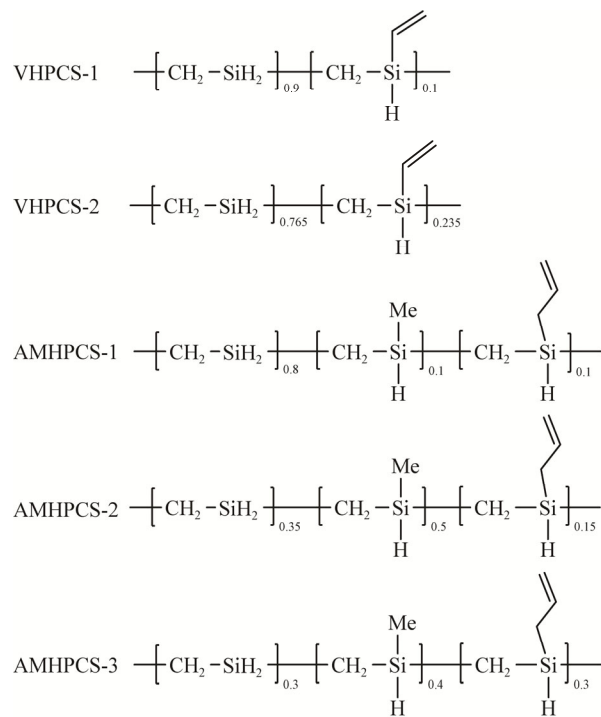


图 1 SiC 前驱体的分子结构

Fig. 1 Nominal composition of VHPCS and AMHPCS

1.3 样品表征

使用 Bruker Avance III 400 HD 型核磁共振波谱仪分析前驱体的结构组成, 测试使用溶剂为氘代氯仿(CDCl_3)。使用 Bruker Alpha II 型 Fourier 变换红外光谱仪分析前驱体结构组成, 测试条件: 溴化钾盐片, 空气气氛, 测试范围 $3200\sim600\text{ cm}^{-1}$ 。使用 Haake VTiQ 型流变仪测定前驱体的黏度, 测试温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。使用 STA7 300 型热重差热综合分析仪在氩气气氛下研究前驱体的固化和热失重过程, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 氩气流速为 $100\text{ mL}/\text{min}$, TG 测试温度范围为 $30\sim1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$, DSC 测试温度范围为 $30\sim300\text{ }^\circ\text{C}$ 。使用 TGA/DSC 3+型同步热分析仪分析前驱体衍生陶瓷产物($1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 氩气热解产物, $200\sim300\text{ }\mu\text{m}$) 在空气中的热重行为, 测试气氛为空气, 气体流速 $100\text{ mL}/\text{min}$, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试温度范围为 $30\sim1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$ 。使用 TGA-DSC 1-1600 型热重分析仪和德国 Pfeiffer 公司 GSD 320 型

质谱仪研究对前驱体热解过程中气体释放趋势, 测试气氛为氩气, 流速为 100 mL/min, 升温速率 10 °C/min, 测试温度范围为 30~1 200 °C。使用 CS844 型碳硫分析仪和 ON836 型氧氮分析仪研究前驱体热解产物的元素组成, 硅含量采用质量分数比减法, 根据以上数据计算热解产物相应的碳硅比。使用 D/max 2 500 型 X 射线衍射仪分析衍生陶瓷热解产物的物相组成, 测试条件: 5 (°)/min, 测试范围 10°~80°。

2 结果与讨论

2.1 液态聚碳硅烷及其固化产物的结构表征

2.1.1 乙烯基氢聚碳硅烷(VHPCS) 图 2 为前驱体 VHPCS 的 ^1H NMR 和 FT-IR 谱。由图 2a 可见, 位于 δ -0.5~0.5 之间的宽峰归属于 Si—CH₂—Si 和 Si—CH₃ 中的质子。位于 δ 3.4~5.0 之间的信号峰归属于 Si—H、Si—H₂ 和 Si—H₃ 中的质子, 其中 δ 3.61 处的尖峰归属于 Si—H₃, δ 3.9 和 4.1 分别归属于线性结构和环状结构中的 Si—H₂, 而位于 δ 4.3~4.8 之间的宽峰归属于 Si—H。 δ 5.5~6.3 处的多重峰归属于 Si—Vi 基团中的质子。因此, 可确定陶瓷前驱体 V1 和 V2 主要由主链硅原子上连接着乙烯基的高

支化线性碳硅烷和一小部分环状碳硅烷组成。通过对各组质子峰进行积分, 计算出前驱体 V1 和前驱体 V2 如图 1 所示的分子结构简式。

上述前驱体的分子结构可由图 2b 中的 FT-IR 光谱进一步验证。光谱中的 1 355、839 cm⁻¹ 以及 761 cm⁻¹ 处信号峰归属于 Si—CH₂ 基团; 1 047、2 923 cm⁻¹ 和 1 255 cm⁻¹ 归属于 Si—CH₂—Si、C—H 以及 Si—CH₃ 的信号峰, 表明前驱体具有 Si—CH₂—Si 结构的主链和少量 Si—Me 端基(由格氏偶联聚合产物 ClCH₂Si—端基还原所得)。此外, 在 2 131 cm⁻¹ 和 933 cm⁻¹ 处观察到了归属于 Si—H 基团的强信号峰, 并且在 1 591 cm⁻¹ 和 3 053 cm⁻¹ 处观察到了属于 Si—Vi 基团和—CH=CH₂ 中 C—H 的信号峰, 证明侧链存在乙烯基。热固化后, 2 类前驱体中位于 3 050 cm⁻¹ 处—CH=CH₂ 基团的信号基本消失, 表明在热固化过程中发生了乙烯基聚合反应。与此同时, 位于 2 131 cm⁻¹ 处的 Si—H 信号峰减弱, 2 923 cm⁻¹ 处的烷烃 C—H 峰有所增强, 因此可能也发生了硅氢加成反应。

2.1.2 烯丙基甲基氢聚碳硅烷(AMHPCS) 图 3 为前驱体 AMHPCS 的 ^1H NMR 和 FT-IR 谱。与含乙烯基聚碳硅烷相似, δ -0.5~0.5 之间的宽峰归属于 Si—CH₂—Si 和 Si—CH₃ 中的质子。 δ 1.5~1.8 的信号峰归属于 Si—CH₂=CH—CH₂, δ 3.4~4.8 的信号峰归属于 Si—H₁₋₃ 中的质子, δ 4.8~5.0 之间是 Si—CH₂=CH—CH₂ 的信号峰^[18], δ 5.5~5.9 五重峰则归属于 Si—CH₂=CH—CH₂。由图 3a 可见, Si—CH_x 的峰面积较图 2a 中结果有明显升高, 表明 AMHPCS 前驱体中有更多的 Si—CH₃ 基团。因此, 可以确定 AMHPCS 前驱体是以 Si—CH₂—Si 为主链, 同时以甲基、烯丙基以及 Si—H 为侧基的碳硅烷聚合物。通过计算 ^1H NMR 谱中各质子峰积分面积之比, 可以确定以上 3 种 AMHPCS 前驱体的结构均与图 1 中设计结构相符。

前驱体 A1、A2 和 A3 的结构也可由图 3b 的 FT-IR 光谱证实。在 FT-IR 光谱的 1 630 cm⁻¹ 处出现了 Si—Allyl^[19]的信号峰, 同时结合 3 050 cm⁻¹ 处的归属于—CH=CH₂ 基团中 C—H 的伸缩振动峰, 可以确定前驱体中存在烯丙基基团。同时归属于 Si—CH₃ 的 1 255 cm⁻¹ 信号峰相较于 VHPCS 也有了明显的增强, 表明该前驱体中 Si—Me 基团的含量明显增加。固化后的 AMHPCS 前驱体的 FT-IR 谱显示, 位于 1 630 cm⁻¹ 处的 Si—Allyl 基团和 3 050 cm⁻¹ 处—CH=CH₂ 中 C—H 的信号峰消失或强度明显下降,

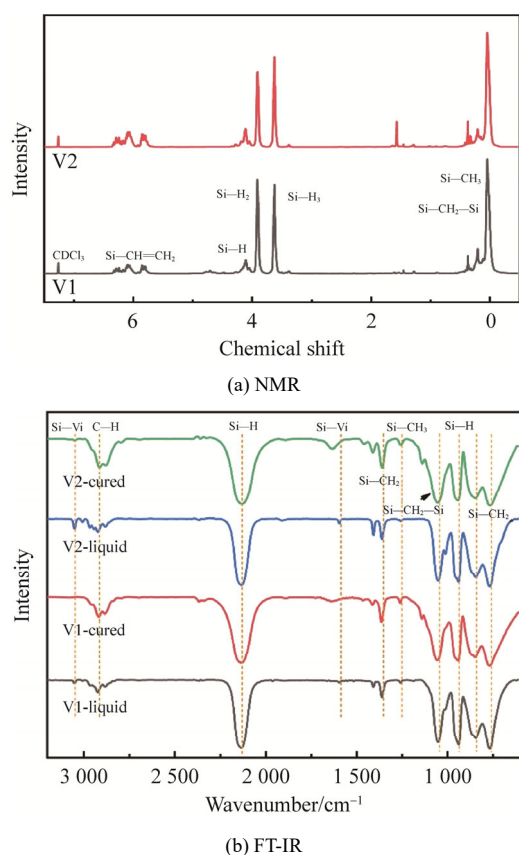


图2 VHPCS的 ^1H NMR和FT-IR谱
Fig. 2 ^1H NMR and FT-IR spectra of VHPCS

证明烯丙基基团参与了交联反应。同时, 前驱体中 2131 cm^{-1} 处的 Si—H 信号峰也有所减弱, 表明在热固化过程中除了烯丙基的自由基聚合反应, 还发生了硅氢加成反应。

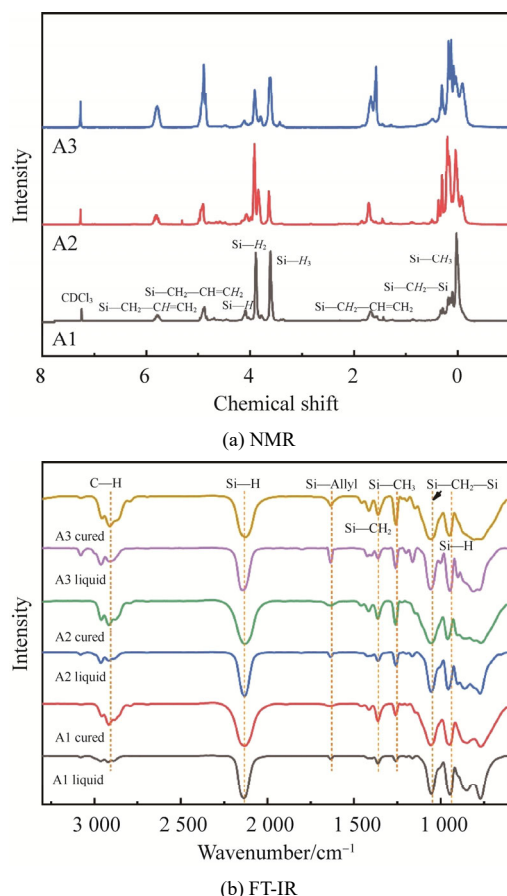


图 3 AMHPCS 的 ^1H NMR 和 FT-IR 谱
Fig. 3 ^1H NMR and FT-IR spectra of AMHPCS

2.2 VHPCS/AMHPCS 固化行为分析

图 4 为 VHPCS 和 AMHPCS 前驱体的 DSC 曲线, 通过该曲线对 VHPCS 和 AMHPCS 前驱体的固化行为进行了表征。由图 4 可以看出, 添加 DCP 可使 2 种前驱体的固化峰值温度显著降低。前驱体 V1 和前驱体 V2 本体聚合物的 DSC 固化放热峰值温度分别为 $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $249\text{ }^{\circ}\text{C}$; 添加了 0.3% DCP 后, 其固化峰值温度分别降低至 $159\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $169\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。2 种前驱体的固化热焓分别为 229 J/g 和 420 J/g , 表明固化热焓与其乙烯基含量成正比关系。对于 AMHPCS 前驱体, 烯丙基和侧甲基的含量也对其固化温度和热焓产生了明显的影响。由图 4b 可以看出, 未添加 DCP 的前驱体随着其烯丙基和甲基基团的增多, 固化起始温度和固化峰值温度都相应增加, 在添加 DCP 后, 其固化温度虽然显著降低, 但仍能观察到该规律。当加入 0.5% 的 DCP 后, 前驱体 A1 的固化

峰值温度降低至 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, 前驱体 A2 在 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现 2 个固化峰值温度, 而前驱体 A3 的固化峰值温度略高于前二者, 为 $188\text{ }^{\circ}\text{C}$, 并且固化起始温度也明显高于前驱体 A1 和前驱体 A2。这是因为 3 种前驱体的分子结构组成存在差异, 虽然前驱体 A1 和前驱体 A2 具有接近的烯丙基含量(10%~15%, 摩尔分数), 但前驱体 A2 具有最高的侧甲基含量(50%, 摩尔分数)。此外前驱体 A3 具有最高的烯丙基含量(30%)和较高的甲基含量(40%)。可以推断前驱体中侧甲基、烯丙基以及 Si—H_x 的含量共同对其固化行为产生了影响, 其基本规律是增加甲基含量会导致固化温度升高。为了使固化样品达到较高交联程度的同时避免前驱体发生空气氧化, 将 VHPCS 前驱体和 AMHPCS 前驱体的固化温度分别设定为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

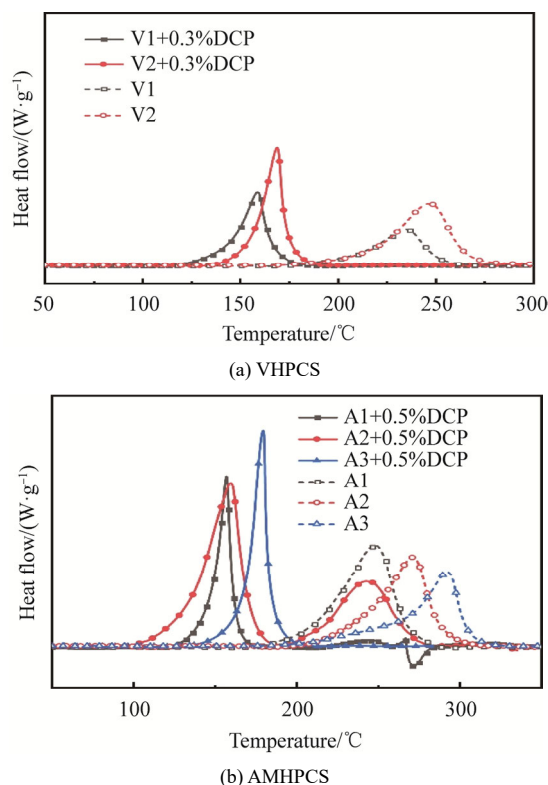


图 4 VHPCS 和 AMHPCS 前驱体的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of VHPCS AMHPCS precursor

2.3 VHPCS/AMHPCS 前驱体热解行为分析

图 5 为 VHPCS 前驱体和 AMHPCS 前驱体在氩气气氛下的 TG-DTG 曲线。2 类共 5 种前驱体均在保持低黏度的同时具有高陶瓷产率。其中, 2 种 VHPCS 前驱体的陶瓷产率均高于 85%, 而 AMHPCS 前驱体, 虽然含有大量不参与交联反应的 Si—Me 基团, 其陶瓷产率仍高于 75%。与同样通过格氏偶

联还原法制备的、未引入双键官能团的全氢聚碳硅烷(CH_2SiH_2)_n(陶瓷产率 21%~56%^[20-21])和甲基氢聚碳硅烷(CH_2SiMeH)_n(陶瓷产率 15%~38%^[21-22])相比, 本工作通过优化前驱体的分子结构使其陶瓷产率得到了显著提高。

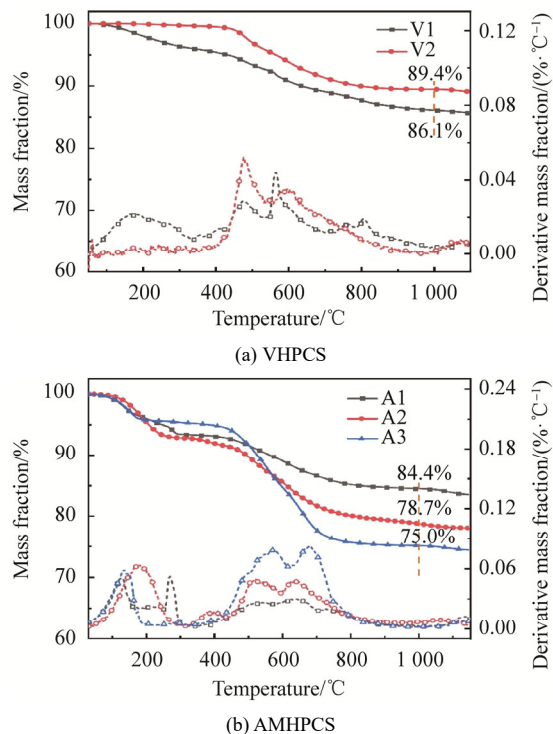


图5 VHPCS和AMHPCS前驱体的TG-DTG曲线
Fig. 5 TG-DTG curves of precursor VHPCS and AMHPCS

如图5a所示, 前驱体V1在热解过程中呈现出3个质量损失阶段, 分别在200~250℃、400~550℃以及750~800℃, 而前驱体V2仅在后2个温度区间内表现出明显的质量损失。在V1的TG曲线中, 200~250℃范围内的质量损失主要归因于未交联的低聚物和残余溶剂的挥发。由于前驱体V2具有比前驱体V1更高的固化交联密度, 因此在该温度区间内没有观察到明显的质量损失。在400~550℃范围内, 前驱体发生了进一步的交联反应, 并在热解过程中释放出小分子产物导致质量损失。当温度高于750℃时, 前驱体的质量损失主要是由聚合物向无机物转化并脱除残余氢引起的。如图5b所示, AMHPCS前驱体在150~280℃、450~600℃以及750~850℃范围内均出现了集中质量损失的现象。在低于250℃范围内的质量损失是由残留的少量溶剂和固化不完全导致的挥发性小分子释放所致。在后续的热解过程中, 由于前驱体A1中Si—Me含量最低, 大量Si—H基团(特别是Si—H₃)可在相对较低的温度下逐渐发生脱氢偶联

反应, 提高了交联密度, 减少了热解过程中的有机基团的降解质量损失, 从而使其具有最高的陶瓷产率。在1000℃时, 前驱体A1的陶瓷产率可达84.4%。

图7为前驱体V1和前驱体A3在热解过程中不同质荷比离子的释放曲线。通过分析图7中TG和质荷比 $m/z=2(\text{H}_2)$ 、 $m/z=12(\text{C}^+)$ 、 $m/z=16(\text{CH}_4)$ 以及 $m/z=27(\text{C}_2\text{H}_3^+)$ 的离子流曲线, 可知热解过程中的质量损失主要是由氢气、甲烷、烷烃以及烯烃碎片的逸出导致的, 并且前驱体V1和前驱体A3的离子释放强度和温度区间均有较大的差异。前驱体V1从400℃开始放出氢气, 520℃时达到最大释放速率, 然后在700℃再次出现一处H₂释放峰值, 而前驱体A3则在650℃后才开始释放H₂。在热解过程中, H₂的主要来源是Si—H和C—H键的裂解, 由于Si—H键的键能低于C—H键的键能, 因此在热解过程中Si—H会比C—H更早地断裂并释放出氢气。因此, 前驱体V1的 $m/z=2$ 的曲线显示出2个峰, 分别对应了Si—H和C—H键的断裂。相比之下, 前驱体A3中Si—H键的含量较低, 热解过程中释放的氢气主要由C—H键的断裂产生, 因此在400℃附近没有观察到明显的H₂释放峰。由于前驱体A3和前驱体V1的结构单元组成不同, 前驱体A3具有更高的碳双键含量和Si—Me基团含量, 因此, 在热解过程中观察到了更强的 $\text{C}^+(m/z=12)$ 、甲烷($m/z=16$)以及烯基碎片($m/z=27$)的离子流强度。如图7所示, C^+ 和甲烷的释放可分为2个阶段。对于前驱体V1, 分别在550℃和650℃处观察到峰值; 而对于前驱体A3, 在550℃和750℃处观察到峰值。第2个释放峰的峰强约为第1个释放峰峰强的2~3倍, 这表明2个阶段中可能发生了不同的反应。可能发生的反应如图6所示。

第1个释放峰的成因主要涉及已经交联和部分残余的未交联的乙烯基或烯丙基发生的断键反应。对于残余的未交联的乙烯基或烯丙基, 双键的断裂导致了 C^+ 或甲烷离子碎片的产生。对于已经交联的乙烯基或烯丙基, 升温导致新生成的C—C键断裂, 从而产生来自甲烷($m/z=12$ 和16)离子碎片。而位于更高温度的第2个离子释放峰主要是由未参与反应的Si—Me基团发生Si—C键断裂所致。由于前驱体A3在分子结构中存在更多的Si—Me基团, 其MS曲线中此处的离子碎片峰的强度远高于V1。此外, 由于前驱体A3中存在30%的Si—Allyl基团, 在热解过程中于400~700℃温度区间内释放出大量的

烯丙基或乙烯基碎片($m/z = 27$), 与前驱体 A3 失重区间相吻合。因此, 高 Si—Me 含量和过高的烯丙基

含量导致前驱体 A3 的陶瓷产率明显低于前驱体 V1、前驱体 V2 和前驱体 A1。

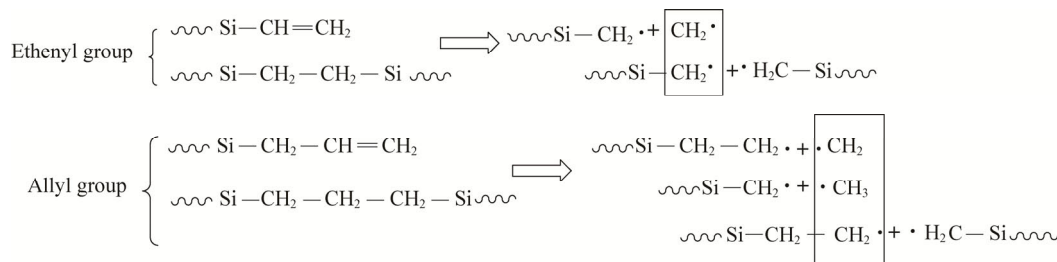


图 6 乙烯基和烯丙基热解产生 C^+ 和甲烷峰的示意图

Fig. 6 Schematic representation of the thermolysis of vinyl and allylic groups producing C^+ and CH_4 peaks

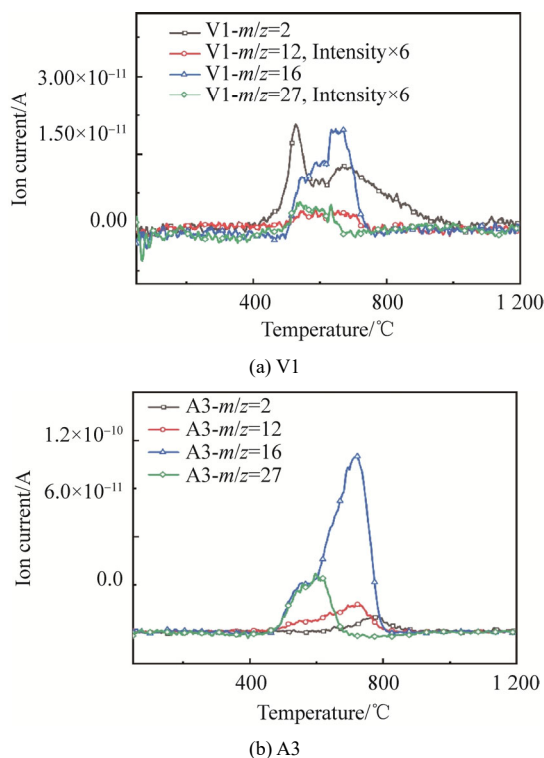


图 7 V1 和 A3 不同质荷比的 MS 曲线

Fig. 7 Mass curves of V1 and A3

2.4 VHPCS/AMHPCS 衍生陶瓷结晶和抗氧化行为分析

2.4.1 VHPCS/AMHPCS 衍生陶瓷的结晶行为

图 8 为 VHPCS 和 AMHPCS 前驱体在氩气氛下于 1100 °C 和 1500 °C 热解样品的 XRD 谱。表 1 对前驱体在 1100 °C 热解样品的 C/Si 摩尔比结果进行了汇总。由图 8 和表 1 可见, 2 种前驱体转化的陶瓷均在 $2\theta = 36^\circ$ (111 晶面)、 60° (220 晶面) 以及 72° (311 晶面)^[23] 处出现了明显归属于 β -SiC 的结晶峰。随着热解温度的升高, 结晶峰的半峰宽明显减小, 峰强明显增强, 证明 β -SiC 的晶粒尺寸随热解温度升高而增大。 β -SiC 的晶粒生长还受到陶瓷产物中碳含量

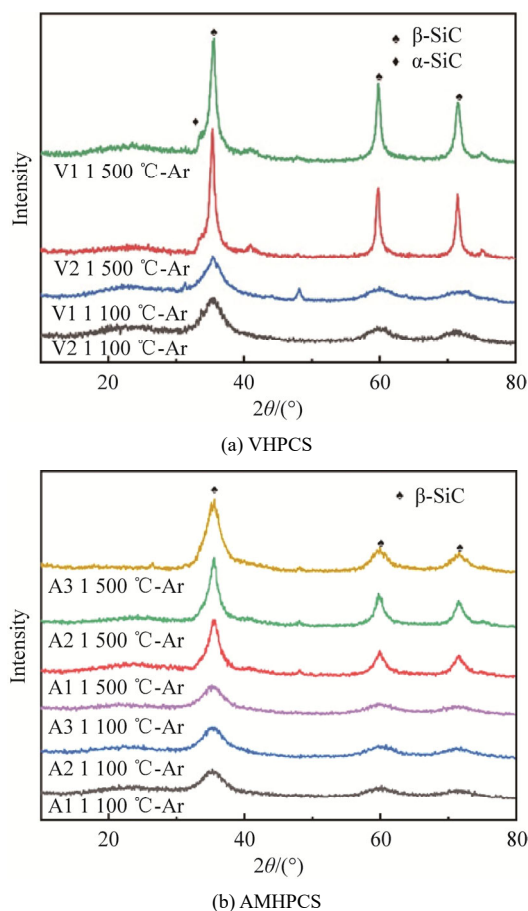


图 8 VHPCS 和 AMHPCS 前驱体在 1100 °C 和 1500 °C 热解样品的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of precursor VHPCS and AMHPCS pyrolyzed at 1100 °C and 1500 °C

表 1 前驱体 1100 °C 热解产物的 C/Si 摩尔比

Table 1 C/Si molar ratio of precursors pyrolyzed at 1100 °C

Sample name	V1	V2	A1	A2	A3
Molar ratio of C/Si	1.15	1.33	1.28	1.45	1.70

的影响, 随着碳含量升高, 晶粒增长变缓^[17, 24], 因此, 同类前驱体中, 含碳量更高的前驱体热解产物中的 β -SiC 晶体生长速度更缓慢。同时, AMHPCS

前驱体热解产物中的 β -SiC 晶粒尺寸小于相同热解温度下 VHPCS 前驱体热解产物。此外, 经 1 500 °C 热解的 V1 样品在 $2\theta=34^\circ$ 处出现了 β -SiC 中由于堆垛层错形成的类 α -SiC 结晶峰^[25–26], 而在 1 500 °C 热解的前驱体 V2 和 AMHPCS 前驱体中未观察到此现象。选择前驱体 V1 和前驱体 A3 作为 2 种前驱体的代表, 并根据 Debye–Scherer^[27] 公式计算了两者的 β -SiC 晶粒的尺寸。随着热解温度从 1 100 °C 提高至 1 500 °C, 前驱体 V1 衍生陶瓷中的 β -SiC 的晶粒尺寸从 9.8 nm 增长至 14.8 nm, 而前驱体 A3 衍生陶瓷中的 β -SiC 晶粒尺寸仅从 7.3 nm 增长至 12 nm。

2.4.2 VHPCS/AMHPCS 前驱体衍生陶瓷的抗氧化性能 图 9 为不同前驱体衍生陶瓷与商品 SiC 粉末在空气气氛下的氧化 TG 曲线。由图 9 可见, 前驱体 V1 和前驱体 A3 衍生陶瓷在氧化至 1 500 °C 的过程中质量增加较少, 低于粒径相当的 C/Si 摩尔比为 1 的商品化 SiC 粉末, 也未发生由于富碳可能引起的氧化质量减少过程。将 DVB 加入前驱体 V1 共固化热解制备了具有与前驱体 A3 衍生陶瓷相近碳硅比的热解产物 V1-DVB。然而, 与单源前驱体固化产物呈均相透明状态不同, DVB 与前驱体 V1 的共固化产物为不透明块体, 这表明在固化过程中发生了微相分离, 其热解产物中存在来自 DVB 的与 SiC 基体分离程度较高的自由碳。这导致氧化 TG 曲线中, V1-DVB 混合物的热解产物经历了自由碳的氧化质量损失^[28]和更严重的 SiC 氧化质量增加^[29] 2 个步骤, 表现出了与单源前驱体衍生陶瓷明显不同的氧化行为, 抗氧化性能较差。因此, 相较于向前驱体中加入高成碳化合物来调节前驱体树脂热解产物的碳硅比, 通过单源 SiC 前驱体的分子结构设计来调控热解产物的碳硅比, 能够获得具有更佳抗

氧化性能的聚合物衍生陶瓷。单源前驱体 A3, 尽管其热解陶瓷产物富碳较高, 但由于其元素组成分布均匀, 热解后 SiC 晶粒较小, 因此氧化时表面仍能形成致密的氧化硅薄膜, 从而在总体上仍具有较高的高温抗氧化性, 接近或优于粒径相当的商品 SiC 粉末。与前驱体 V1 和前驱体 A1 相比, 由于前驱体 A3 可以显著减少还原剂用量和提高单釜产能, 其生产成本可降低 30% 左右, 同时又具有良好的室温存储稳定性, 因此预期可作为常规航天热防护/热结构用陶瓷基复合材料的基体树脂, 并具有较高的性价比。

3 结论

通过对 2 种液态乙烯基氢聚碳硅烷(VHPCS)和 3 种烯丙基甲基氢聚碳硅烷(AMHPCS)的分子结构特征、固化温度、热解及结晶行为以及其热解产物的高温氧化行为进行分析, 探究了分子结构和元素组成对陶瓷化过程以及陶瓷产物性能的影响。

1) 侧基官能团的种类和含量会对前驱体的固化温度和陶瓷产率产生影响, 添加适量过氧化二异丙苯可以显著降低前驱体的固化温度。

2) 5 种陶瓷前驱体均具有低黏度和高陶瓷产率的特点, 其中 VHPCS 前驱体的陶瓷产率为 86% 和 89%, AMHPCS 前驱体为 84%~75%。后者前驱体分子结构中 Si—Me 的增加使可参与交联反应的活性基团数量减少, 导致固化温度升高, 在热解过程中出现较多的质量损失, 使陶瓷产率降低, 但具有 40% Si—Me 基团的前驱体 A3 在 1 000 °C 热解后仍能保持较高的陶瓷产率(75%)。

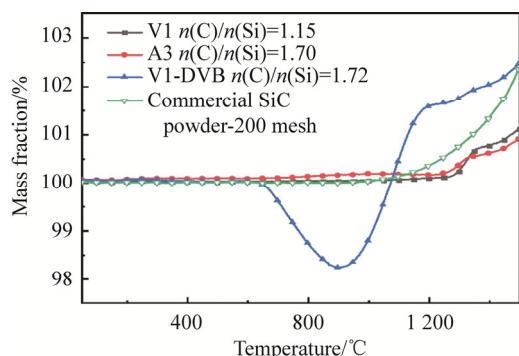
3) 侧基影响热解过程中气体的释放行为, 在前驱体 V1 和 V2 中, 导致质量损失的主要原因是 H_2 的释放, 而在前驱体 A2~A3 中, 导致质量损失的更主要因素还有甲烷或烯烃类小分子的释放。

4) 前驱体分子结构的不同导致了前驱体陶瓷产物中 C/Si 摩尔比不同: 甲基, 特别是乙烯基和烯丙基含量的增加会明显提高陶瓷产物的 C/Si 摩尔比, 其中前驱体 V1 和前驱体 V2 分别为 1.15 和 1.33, 前驱体 A1~A3 分别为 1.28、1.45 和 1.70, 富碳组成会抑制前驱体在高温陶瓷化过程中 SiC 结晶的生长。

5) 热解陶瓷产物 C/Si 摩尔比为 1.7 的单源前驱体 A3 与 C/Si 摩尔比相当的复配驱体树脂 V1-DVB 相比, 表现出了良好的高温抗氧化性。

参考文献:

[1] COLOMBO P, MERA G, RIEDEL R, et al. Polymer-derived



n is mole.

图 9 V1、A3、V1-DVB 衍生陶瓷和商品 SiC 粉末的氧化 TG 曲线

Fig. 9 TG curves of commercially available SiC powder and ceramic derived from V1, A3, and V1-DVB under air atmosphere

- ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(7): 1805–1837.
- [2] ZHANG Q M, LI G S. A review of the application of C/SiC composite in thermal protection system[J]. *Multidiscip Model Mater Struct*, 2009, 5(2): 199–203.
- [3] SUN H D, FAN S W, WANG L, et al. Microstructure and tribological properties of PIP-SiC modified C/C-SiC brake materials[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(11): 15568–15579.
- [4] YAJIMA S, OKAMURA K, HAYASHI J, et al. Synthesis of continuous sic fibers with high tensile strength[J]. *J Am Ceram Soc*, 1976, 59(7/8): 324–327.
- [5] LIU L, LI X D, XING X, et al. A modified polymethylsilane as the precursor for ceramic matrix composites[J]. *J Organomet Chem*, 2008, 693(6): 917–922.
- [6] KAUR S, RIEDEL R, IONESCU E. Pressureless fabrication of dense monolithic SiC ceramics from a polycarbosilane[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(15): 3571–3578.
- [7] SREEJA R, SWAMINATHAN B, PAINULY A, et al. Allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) as matrix resin for C/SiC ceramic matrix composites[J]. *Mater Sci Eng B*, 2010, 168(1/3): 204–207.
- [8] LI M Y, YANG D X, WANG H L, et al. Property evolvments in SiCf/SiC composites fabricated by combination of PIP and electrophoretic deposition at different pyrolysis temperatures[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(12): 15689–15695.
- [9] SANDRA F, BALLESTERO A, NGUYEN V L, et al. Silicon carbide-based membranes with high soot particle filtration efficiency, durability and catalytic activity for CO/HC oxidation and soot combustion[J]. *J Membr Sci*, 2016, 501: 79–92.
- [10] ELYASSI B, SAHIMI M, TSOTSIS T T. A novel sacrificial interlayer-based method for the preparation of silicon carbide membranes[J]. *J Membr Sci*, 2008, 316(1/2): 73–79.
- [11] INTERRANTE L V, WHITMARSH C W, SHERWOOD W, et al. High yield polycarbosilane precursors to stoichiometric SiC. synthesis, pyrolysis and application[J]. *MRS Online Proc Libr*, 1994, 346(1): 593–603.
- [12] 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 Chemical Lett*, 2007, 18(6): 754–757.
- [13] HE L J, ZHANG Z B, YANG X G, et al. Liquid polycarbosilanes: Synthesis and evaluation as precursors for SiC ceramic[J]. *Polym Int*, 2015, 64(8): 979–985.
- [14] JEONG M, CHOI M G, LEE Y. Grignard coupling-based synthesis of vinyl-substituted hydridopolycarbosilane: Effect of starting material and polymerization behavior[J]. *RSC Adv*, 2021, 11(19): 11771–11778.
- [15] 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(4): 887–891.
- [16] KEY T S, WILKS G B, CINIBULK M K. Effect of pendant groups on the mass yield and density of polycarbosilanes during pyrolysis[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(4): 2403–2410.
- [17] YU Z J, ZHAN J Y, HUANG M H, et al. Preparation of a hyperbranched polycarbosilane precursor to SiC ceramics following an efficient room-temperature cross-linking process[J]. *J Mater Sci*, 2010, 45(22): 6151–6158.
- [18] DELCAMP J H, MARTIN K L, POSEY N D, et al. Preceramic polymers grafted to SiO₂ nanoparticles via metal coordination pyrolyzing with high ceramic yields: Implications for aerospace propulsion and biomedical coatings[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2023, 6(5): 3661–3674.
- [19] WANG X F, SCHMIDT F, HANAOR D, et al. Additive manufacturing of ceramics from preceramic polymers: A versatile stereolithographic approach assisted by thiol-ene click chemistry[J]. *Addit Manuf*, 2019, 27: 80–90.
- [20] INTERRANTE L V, SCHMIDT W R, MARCHETTI P S, et al. Preparation of non-oxide ceramics by pyrolysis of organometallic precursors[J]. *MRS Online Proc Libr*, 1992, 271(1): 739–748.
- [21] LU N. Hyperbranched polycarbosilanes: Synthesis, characterization and applications [D]. Rensselaer Polytechnic Institute, 2004.
- [22] BACQUÉ E, BIROT M, PILLOT J P, et al. Synthesis of disilylmethanes and polysilacarbosilanes, precursors of silicon carbide-based materials[J]. *J Organomet Chem*, 1996, 521(1/2): 99–107.
- [23] YU Z J, FANG Y H, HUANG M H, et al. Preparation of a liquid boron-modified polycarbosilane and its ceramic conversion to dense SiC ceramics[J]. *Polym Adv Technol*, 2011, 22(12): 2409–2414.
- [24] LANFANT B, LECONTE Y, BONNEFONT G, et al. Effects of carbon and oxygen on the spark plasma sintering additive-free densification and on the mechanical properties of nanostructured SiC ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(13): 3369–3379.
- [25] NECHANICKY M A, CHEW K W, SELLINGER A, et al. α -Silicon carbide/ β -silicon carbide particulate composites via polymer infiltration and pyrolysis (PIP) processing using polymethylsilane[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2000, 20(4): 441–451.
- [26] WANG Y C, XIAO P, ZHOU W, et al. Microstructures, dielectric response and microwave absorption properties of polycarbosilane derived SiC powders[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(4): 3606–3613.
- [27] HOLZWARTH U, GIBSON N. The Scherrer equation versus the ‘Debye-Scherrer equation’[J]. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6(9): 534.
- [28] NASLAIN R, GUETTE A, REBILLAT F, et al. Oxidation mechanisms and kinetics of SiC-matrix composites and their constituents[J]. *J Mater Sci*, 2004, 39(24): 7303–7316.
- [29] SOUNDARAJ P V, SEMBULINGAM S S, THIYAGARAJAN G B, et al. Microstructure dependent ablation behaviour of precursor derived SiOC ceramic foam for high temperature applications[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(3): 877–889.

Molecular Structure of Liquid SiC Ceramic Precursors and Their Curing and Pyrolysis Behavior

JING Chufan^{1,2}, GOU Xinyue¹, ZHANG Zongbo¹, LI Yongming¹, XU Caihong^{1,2}

(1. Key Laboratory of Science and Technology on High-Tech Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Extended Abstract

Introduction SiC ceramics, known for their lightweight, high strength, high temperature resistance and oxidation resistance, find extensive applications in aerospace, energy and transportation industries. The polymer-derived ceramics (PDC) method is an important method for the preparation of SiC ceramics, employing special polymers as raw materials and converting them into inorganic ceramics *via* high-temperature pyrolysis. This method offers advantages such as controllable elemental composition, ease of molding, and lower processing temperatures. As one of the most important raw materials in the PDC method, hyperbranched liquid polycarbosilanes, synthesized *via* the Grignard coupling reaction and the subsequent reduction reaction, are prized for their low viscosity, high ceramic yield, and ease of processing and molding. Therefore, it has been widely used in the fabrication of ceramic matrix composites, coatings and membrane materials. A large number of articles have been published on the synthesis and applications of polycarbosilanes. The molecular structure of SiC polymer precursors not only influences their curing and pyrolysis processes, including weight loss and gas release behavior, but also plays an important role in determining the elemental composition (*e.g.*, C/Si ratio), crystallization behavior and oxidation resistance. There are many studies conducted to investigate the structure of precursors affecting their curing and pyrolysis properties. However, it is very necessary to investigate the relationship between molecular structures of different types of liquid polycarbosilanes with varying C/Si ratios and their curing, pyrolysis and crystallization behaviors. In this work, the curing and pyrolysis behaviors as well as the crystallization behavior of two major types of liquid hyperbranched polycarbosilanes vinylhydridopolycarbosilane (VHPCS) and allylmethylhydridopolycarbosilane (AMHPCS)) with different carbon-to-silicon ratios and molecular structures were comprehensively characterized by a variety of testing methods. The relationship between the molecular structure and the ceramization process, as well as the properties of the ceramic products, was established using five types of liquid polycarbosilanes with varying C/Si ratios and molecular structures.

Methods 0.3% of DCP was added to the VHPCS precursor, while 0.5% of DCP was added to the AMHPCS precursor, the mixtures were then stirred at room temperature until the DCP fully dissolved. The compounds were then poured into tetrafluoroethylene coated stainless steel molds and defoamed in vacuum before being transferred to the blast oven for curing. The curing procedure of VHPCS/AMHPCS precursor was as follows: the temperature was increased from room temperature to 120 °C/160 °C at a rate of 3 °C/min, held for 1 h, then increased from 120/160 °C to 170/200 °C at a rate of 2 °C/min, held for 2 h. Finally, the samples were cooled to room temperature at a rate of 3 °C/min to obtain transparent cured cylindrical. The cured samples were pyrolyzed in an Argon atmosphere with a ramping rate of 3 °C/min to 1 100/1 500 °C and held at the target temperature for 2 h.

Results and discussion The molecular structure of the VHPCS and AMHPCS precursors was characterized by ¹H-NMR and FT-IR spectroscopy. The curing temperatures of the two types of precursors were analyzed by DSC tests. The cross-linking reactions temperatures was increased with the higher methyl, vinyl and allyl content. When DCP was added to the precursor, the peak of curing temperature reduced by about 80 °C. By comparing the DSC curves of the precursor A1–A3, it can be discovered that the contents of Si–H, Si–Me, and Si–allyl groups collectively determine the curing temperature of the five precursors. Due to the different molecular structure, significant differences were observed in the TG curves of VHPCS and AMHPCS, as represented by precursor V1 and precursor A3. The reasons for these differences were explored through TG–DTG and TG–MS curves. During the pyrolysis process, the two precursors released different amounts of gas at different temperature ranges. The crystallization behavior and antioxidant properties of the PDCs were also investigated. It was observed that the VHPCS precursors are easier to form SiC crystal compared to the AMHPCS precursors. This phenomenon was evidenced by the larger grain sizes observed in VHPCS-derived ceramics under identical pyrolysis temperatures. Additionally, an increase in carbon content in the pyrolysis products of the precursors was found to inhibit the growth of β-SiC. TG analysis tests conducted in air atmosphere revealed that designing the molecular structure of the single-source SiC precursor to adjust the carbon-to-silicon ratio of the pyrolysis products can improve the antioxidation properties of polymer-derived ceramics.

Conclusions The relationship between the molecular structure and the ceramization process as well as the properties of ceramic products was established by analyzing the molecular structure characteristics, curing and pyrolysis, crystallization as well as high-temperature oxidation behavior of the pyrolyzed VHPCS and AMHPCS precursors. The results show that the type and amount of the side-chain functional groups could affect the curing temperature and ceramic yield of the precursors, and the addition of appropriate amount of DCP could reduce the curing temperature by about 80 °C. The ceramic precursor has low viscosity and high ceramic yield, but the reduction of active groups can lead to higher curing temperature and lower ceramic yield. For precursor A3 with 40% Si–Me groups, it reached its curing peak temperature at 188 °C and exhibited a ceramic yield of 75%, while precursor A1 with 10% Si–Me groups reached its curing peak temperature at 160 °C and a ceramic yield of 84.4% when pyrolyzed at 1 000 °C. Side groups affect the pyrolysis gas release behavior and different precursors lead to different C/Si ratios in the ceramic products. For precursor V1, the main cause of weight loss is the release of H₂, whereas for precursor A3, the main factor leading to weight loss is the release of small molecules of methane or olefins. Carbon-rich compositions inhibit the crystalline growth of SiC, and the single-source precursor with a C/Si ratio of 1.7 in the pyrolytic ceramic product has good high-temperature oxidation resistance.

Keywords liquid polycarbosilane; curing behaviour; pyrolysis behaviour; oxidation resistance