

# 过氧化苯甲酰在液态聚碳硅烷交联中的应用\*

余兆菊<sup>1</sup>, 黄木河<sup>1,2</sup>, 李 然<sup>1,2</sup>, 詹俊英<sup>1</sup>, 何国梅<sup>1</sup>, 丁马太<sup>1,3</sup>, 夏海平<sup>1,2</sup>

(1. 厦门大学 材料学院, 特种先进材料实验室, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005; 3. 龙岩学院 化学与材料工程学院, 福建 龙岩 364000)

**摘 要:** 聚碳硅烷热解前的交联对于提高其最终陶瓷产率至关重要。研究了过氧化苯甲酰(BPO)引发液态超支化聚碳硅烷(HBPCS)的交联反应对于陶瓷产率的影响。FT-IR 和 GPC 证实, 添加为 0.5%~2.0%(质量分数, 下同)的 BPO, 即可在 80~140 °C 下引发 HBPCS 交联; 在考察的实验条件下, 提高交联温度、延长反应时间或增加 BPO 用量, 均可提高 HBPCS 交联程度。BPO 用量为 2.0% 时, HBPCS 交联样品在 1000 °C 下的陶瓷产率高达 65%, 比未加 BPO 的提高 25%。

**关键词:** 过氧化苯甲酰; 聚碳硅烷; 交联; 碳化硅

**中图分类号:** TQ174.4; TB324 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-9731(2009)12-2058-03

## 1 引 言

连续纤维增韧的 SiC 陶瓷复合材料能大幅度提高发动机推重比、增加有效载荷、降低燃料消耗和延长空间服役寿命, 在燃气轮机、核反应堆第一壁和民用领域具有广阔应用前景<sup>[1,2]</sup>。液态超支化聚碳硅烷(HBPCS)因具有良好的流动性和可自交联性, 适用于先驱体转化法(PIP)制备 SiC 陶瓷基复合材料而倍受青睐<sup>[3]</sup>。本课题组合成了带有丰富烯丙基和硅氢键的新型 HBPCS, 可实现无氧自交联固化, 是 PIP 法的理想先驱体<sup>[4-6]</sup>。由于先驱体的交联可显著提高其裂解陶瓷产率<sup>[7,8]</sup>, 并缩短浸渍裂解周期, 减少气孔生成和纤维的热损伤<sup>[7]</sup>, 因此, HBPCS 的交联研究具有重要意义。HBPCS 无氧热交联的机理主要表现为双键与硅氢键之间的硅氢加成、硅氢键间的脱氢偶合以及双键的自聚合<sup>[5,6]</sup>。硅氢加成一般要在 150 °C 以上才能较好进行<sup>[9]</sup>, 脱氢偶合更须在 300 °C 以上才能较快进行<sup>[10]</sup>; 只有双键的自聚合可在较低温度下实现。选择合适引发剂引发双键聚合, 是实现 HBPCS 低温交联的关键。前文<sup>[11]</sup>报道了偶氮二异丁腈(AIBN)引发液态 HBPCS 的交联研究, 仅为 1.0%~2.0%(质量分数, 下同)AIBN 用量便可提高 1000 °C 下的陶瓷产率 30%。过氧化苯甲酰(BPO)作为常用的过氧类引发剂, 在 60~80 °C 能分解出苯甲酸自由基引发聚合, 且引发效率高达 0.8~0.9<sup>[12]</sup>。本文尝试 BPO 引发 HBPCS 的低

温交联, 主要研究交联温度、时间以及引发剂用量对 HBPCS 交联和陶瓷产率的影响。

## 2 实 验

### 2.1 试剂

HBPCS, 由本实验室合成, 平均结构式为  $[\text{SiH}_{1.26}(\text{CH}_3)_{0.60}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_{0.14}\text{CH}_2]_n$ , 数均分子量为 850, 多分散系数为 4.11。BPO, 国药沪试, 化学纯, 用前经重结晶纯化。

### 2.2 样品制备

按不同比例往 Schlenk 瓶中加入 BPO 和 HBPCS, 在氮气保护下磁力搅拌 1h 令其充分溶解, 再于设定的温度下制备 HBPCS 交联样品。

### 2.3 测试与表征

用 Nicolet Avatar360 型傅立叶变换红外光谱(FT-IR)仪进行红外分析。用 Agilent 1100 Series 型液相色谱仪进行凝胶渗透色谱(GPC)分析, 测定样品的分子量及其分布。用 Netzsch STA 409EP 型热分析仪测定交联样品热重(TG)曲线及陶瓷产率。

## 3 结果与讨论

### 3.1 HBPCS 的交联研究

环境对过氧化物的分解半衰期有很大影响, BPO 在聚合物基质中的分解半衰期比在溶液中要长得多。一般而言, BPO 在 60~80 °C 就能分解成苯甲酸自由基引发小分子基质中的双键聚合<sup>[12]</sup>。但在聚合物基质中, 其引发温度以 130~150 °C 为宜<sup>[13]</sup>。因此, 我们考察了 80~140 °C 之间, 温度对 HBPCS 交联反应的影响。当 BPO 用量同为 1.5% 时, 分别在 80、100、120 以及 140 °C 下交联 24 h 后, HBPCS FT-IR 图谱的变化如图 1 所示。其中, (a) 为原料 HBPCS: 2956 和 2920 $\text{cm}^{-1}$  分别为 Si—CH<sub>3</sub> 和 Si—CH<sub>2</sub>—Si 的 C—H 伸缩振动峰; 2132 $\text{cm}^{-1}$  为 Si—H 伸缩振动峰; 1356 和 1046 $\text{cm}^{-1}$  分别为 Si—CH<sub>2</sub>—Si 的 C—H 面外振动峰及 Si—C—Si 伸缩振动峰; 1410、1253 $\text{cm}^{-1}$  处为 Si—CH<sub>3</sub> 的变形峰; 1000~800 $\text{cm}^{-1}$  为 Si—CH<sub>3</sub> 的摆动及

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50802079, 50532010); 航空科学基金资助项目(2008ZH68005); 福建省自然科学基金资助项目(2008J0165)

收到初稿日期: 2009-06-08

收到修改稿日期: 2009-09-03

通讯作者: 夏海平

作者简介: 余兆菊 (1976-), 女, 湖北荆州人, 副教授, 博士, 主要从事高温陶瓷有机先驱体的设计和合成研究。

Si—C 伸缩振动峰<sup>[14]</sup>;此外,3076 和 1630cm<sup>-1</sup> 分别为双键的 C—H 非对称伸缩振动峰和 C=C 伸缩振动峰<sup>[5,6]</sup>。由图 1 可见,随着交联温度的提高,交联 HBPCS 的双键吸收峰明显变弱,而 2132cm<sup>-1</sup> 处硅氢键特征峰强度几无变化,表明 HBPCS 主要通过双键自聚合实现交联。图 1 中(a)为 HBPCS;(b)为 80 下交联的 HBPCS;(c)为 100 下交联的 HBPCS;(d)为 120 下交联的 HBPCS;(e)为 140 下交联的 HBPCS。

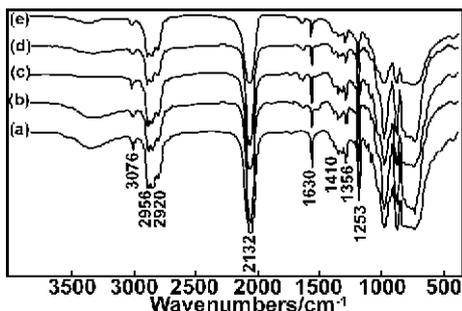


图 1 不同温度处理后 HBPCS 的 FT-IR 谱

Fig 1 FT-IR spectra of HBPCS treated at different temperatures

一般认为,首先是 BPO 受热分解产生的自由基与双键作用令双键打开形成新的大分子自由基<sup>[12]</sup>,后者随后与 HBPCS 中的另外双键进行新的增长反应,逐步实现 HBPCS 分子链内与分子链间的交联,分子量随之长大。这一点可以从 GPC 图(图 2)上验证。图 2 (b)是 BPO 用量为 1.5 %、120 ×24h 交联 HBPCS 样品的 GPC 曲线。与 HBPCS 原始样(a)相比,在分子量 > 10,000 部分出现箭头所指的 A 和 B 两峰,表明 BPO 确实引发了 HBPCS 的交联反应,导致其分子

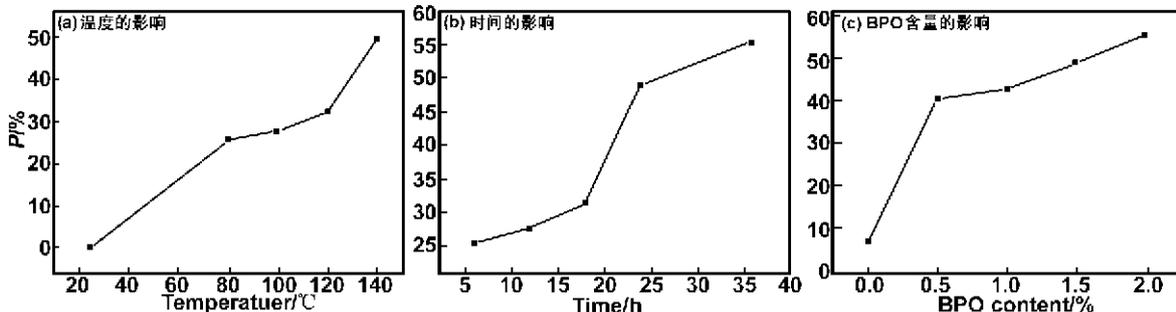


图 3 反应条件对 HBPCS 中双键反应程度的影响

Fig 3 Influences of reaction condition on reaction degree of double bonds of HBPCS

当 BPO 用量为 1.5 %以及温度为 140 时,双键的反应程度随时间的延长而增加;但 24h 后的反应程度增加缓慢,基本上保持在 50 %左右,表明大分子基质中的双键自由基反应比较缓慢。最后,考察了 BPO 用量对交联反应的影响(图 3(c))。当交联温度和时间分别为 140 和 24h 时,BPO 用量为 0、0.5 %、1.0 %、1.5 %和 2.0 %时,对应的反应程度分别为 6.38 %、40.4 %、42.5 %、48.9 %和 55.3 %。结果表明,与未加 BPO 相比,0.5 %的 BPO 就能显著提高反应程度近 35 %,BPO 用量越多越有利于交联反应。

量的增长。

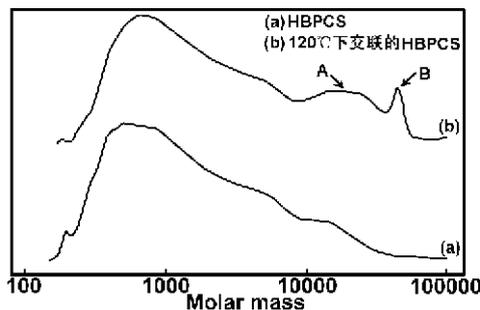


图 2 HBPCS 交联前后的 GPC 曲线

Fig 2 GPC traces of original and cross-linked HBPCS

进而,对于双键的反应程度进行定量分析。由于 1253cm<sup>-1</sup> 处 Si—CH<sub>3</sub> 的特征吸收峰在交联前后其强度不变,所以以它的吸光度作为参照,可方便地以 1630 及 1253cm<sup>-1</sup> 两处的特征峰吸光度之比 A<sub>1630</sub>/A<sub>1253</sub> 来表征双键的含量。参照文献[15]报道,通过如下的公式即可计算双键的反应程度 P:

$$P = \frac{\left( \frac{A_{1630}}{A_{1253}} \right)_{\text{original}} - \left( \frac{A_{1630}}{A_{1253}} \right)_{\text{cross-linked}}}{\left( \frac{A_{1630}}{A_{1253}} \right)_{\text{original}}}$$

其中, (A<sub>1630</sub>/A<sub>1253</sub>)<sub>original</sub> 和 (A<sub>1630</sub>/A<sub>1253</sub>)<sub>cross-linked</sub> 分别表示 HBPCS 交联前后的双键含量。

反应温度、时间以及 BPO 用量对反应程度的影响如图 3 所示。当 BPO 的用量为 1.5 %时,HBPCS 在 80、100、120 以及 140 的不同温度下经过 24h 的交联,其双键的反应程度依次为 25.5 %、27.7 %、31.9 %和 48.9 % (图 3(a)),表明双键的反应程度随交联温度的提高而增大。因此,随后的交联实验均在 140 下进行。接着,考察了时间的影响(图 3(b))。

### 3.2 HBPCS 的热失重研究

考察了 140 ×24h 条件下,不同 BPO 用量引发的 HBPCS 交联样品在陶瓷化过程中的热失重曲线。一般认为,PCS 先驱体向陶瓷的转化分 3 个阶段:(1)低分子量部分的挥发;(2)有机-无机转化,形成无定型的 SiC 陶瓷;(3)无定型 SiC 向结晶型 SiC 转变<sup>[16]</sup>。从图 4 可以发现,BPO 的加入对 300 前的质量损失有明显改善,此区间的损失可归因为未完全交联低聚物的挥发<sup>[5,6]</sup>。因此,曲线(b)~(e)和(a)的对比,进一步表明 BPO 确实促进 HBPCS 的低温交联,从而低聚物

的挥发程度明显下降。300~600 之间的质量损失主要由于裂解产物中氢气和甲烷气体的挥发。高于800 ,PCS的有机-无机转变基本完成,观察不到明显的质量损失<sup>[17,18]</sup>。总体而言,1000 下的陶瓷产率随BPO用量增加而增加。BPO的最佳用量为2.0%,1000 下的陶瓷产率高达65%,比未加BPO体系的陶瓷产率提高25%。

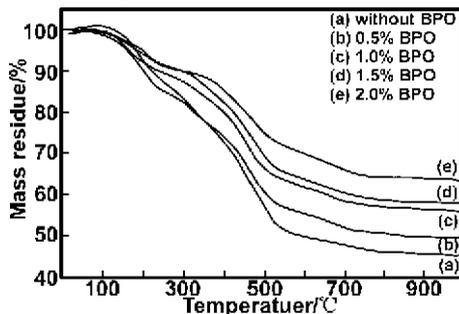


图4 不同BPO用量引发HBPCS交联后样品的TG曲线

Fig 4 TG curves of cross-linked HBPCS with different BPO contents

#### 4 结论

(1) FT-IR和GPC结果证实,BPO的用量为0.5%~2.0%时,在较低温度(80~140 )下就能够有效地引发液态HBPCS的热交联。

(2) 在考察的实验条件下,提高交联温度、延长反应时间或增加BPO的用量,可提高HBPCS的交联程度。BPO用量为2.0%,经140 交联24h的HBPCS交联样品在1000 下的陶瓷产率高达65%,比同样条件而未加BPO的陶瓷产率提高了25%。

#### 参考文献:

[1] Leyens C, Hausmann J, Kumpfert J. [J]. Adv Eng Mater, 2003, 5: 399-410.

- [2] Ishikawa T, Kajii S, Matsunaga K. [J]. Science, 1998, 282: 1295-1297.
- [3] Interrante L V, Moraes K, Liu Q, et al. [J]. Pure Appl Chem, 2002, 74(11): 2111-2117.
- [4] Huang T H, Yu Z J, He X M, et al. [J]. Chin Chem Lett, 2007, 18(6): 754-757.
- [5] Li H B, Zhang L T, Cheng L F, et al. [J]. J Eur Ceram Soc, 2008, 28: 887-891.
- [6] Li H B, Zhang L T, Cheng L F, et al. [J]. J Mater Sci, 2008, 43: 2806-2811.
- [7] 李厚补,张立同,成来飞,等. [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(4): 20-23.
- [8] Froehling P E. [J]. J Inorg Organomet Polym, 1993, 3(3): 251-258.
- [9] 陈曼华,陈朝辉,肖安,等. [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(6): 759-762.
- [10] Liu Q, Wu H J, Lewis R, et al. [J]. Chem Mater, 1999, 11(8): 2038-2048.
- [11] 余兆菊,黄木河,李然,等. [J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(8): 1373-1377.
- [12] 潘祖仁. 高分子化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 17-34.
- [13] 韩常玉,冉祥海,刘浩,等. [J]. 高分子学报, 2007(1): 47-52.
- [14] Bouillon E, Langlais R, Pailler R, et al. [J]. J Mater Sci, 1991, 26(5): 1333-1345.
- [15] Zheng C M, Li X D, Wang H, et al. [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(1): 44-48.
- [16] Maddocks A R, Hook J M, Stender A T, et al. [J]. J Mater Sci, 2008, 43: 2666-2674.
- [17] Hasegawa Y, Okamura K. [J]. J Mater Sci, 1983, 18: 3633-3648.
- [18] Bouillon E, Mocaer D, Villeneuve J F, et al. [J]. J Mater Sci, 1991, 26: 1517-1530.

## Application of dibenzoyl peroxide in cross-linking of a liquid polycarbosilane

YU Zhao-ju<sup>1</sup>, HUANG Mu-he<sup>1,2</sup>, LI Ran<sup>1,2</sup>, ZHAN Jun-ying<sup>1</sup>,  
HE Guo-mei<sup>1</sup>, DING Ma-tai<sup>1,3</sup>, XIA Hai-ping<sup>1,2</sup>

- (1. Advanced Materials Laboratory, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;  
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China  
3. College of Chemistry and Materials Engineering, Longyan University, Longyan 364000, China)

**Abstract:** In order to increase the final ceramic yield, the cross-linking of polycarbosilane prior to its pyrolysis is very important. In this paper, benzoyl peroxide (BPO) was used to initiate the cross-linking of a hyperbranched liquid polycarbosilane (HBPCS), and the influence of the cross-linking on the ceramic yield was studied. The results indicate that the cross-linking was successfully initiated at 80-140 with the weight ratio of BPO to HBPCS of 0.5%-2.0%, which was conformed by means of Fourier transform infrared (FT-IR) and gel permeation chromatography (GPC). It was found that higher reaction temperature, longer reaction time or more BPO content improves the cross-linking reaction under the investigated reaction conditions. The ceramic yield of cross-linked HBPCS initiated by 2.0% BPO reached 65%, which is 25% higher than that of HBPCS without BPO.

**Key words:** benzoyl peroxide; polycarbosilane; silicon carbide; cross-linking