

液态超支化聚碳硅烷的研究进展*

余兆菊¹, 周 聪¹, 李 然¹, 詹俊英¹, 何国梅¹, 夏海平¹, 聶太^{1,2}

(1. 厦门大学 材料学院, 高性能陶瓷纤维教育部重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 龙岩学院 化学与材料工程学院, 福建 龙岩 364000)

摘要: 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, 适用于制备 SiC 陶瓷基复合材料而倍受青睐。对它的合成、交联、陶瓷化和应用探索等方面的研究动态进行了综述, 并展望了其今后的发展趋势。

关键词: 液态超支化聚碳硅烷; 先驱体; 合成; 交联; 陶瓷化

中图分类号: TQ174.4; TB324 文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2010)07-1113-04

1 引言

碳化硅(SiC)陶瓷基复合材料具有高强、高模、低密度、抗热震和良好的高温稳定性等一系列优点^[1,2], 还具有类似金属的断裂行为, 不会发生灾难性损毁, 在超高温环境中具有广阔的应用前景。1975年, Yajima^[3]以固态的有机高分子聚碳硅烷(PCS)为先驱体(下称“Yajima PCS”), 通过纺丝、不熔化处理、高温裂解等步骤, 成功地制备出 SiC 陶瓷纤维, 开辟了先驱体转化法制备高性能陶瓷的新领域。此后的 30 多年来, PCS 作为 SiC 陶瓷的先驱体, 已经得到了深入的研究。近年来, 一种液态超支化 PCS(hyperbranched PCS, HBPCS), 因其良好的流动性、可自交联以及高陶瓷产率而引起了研究者极大的兴趣, 也被用于制备 SiC 陶瓷基复合材料的先驱体^[4,7]。本文主要就液态 HBPCS 这一类先驱体的合成、交联、陶瓷化及应用的研究动态和最近的发展趋势作一系统评述。



图 1 由 Cl₃SiCH₂Cl 合成 HBPCS 的制备路线

Fig 1 Synthesis of HBPCS with Cl₃SiCH₂Cl as monomer

该产物中含有一—CH₂SiH₃、—CH₂SiH₂—、(—CH₂)₂SiH—和(—CH₂)₃Si—等结构单元, 证实为超支化结构的液态 HBPCS, 但其平均结构式为 [SiH_{1.85}Et_{0.15}CH₂]_n, 化学计量比偏离了原设计结构中的碳硅化学计量比为 1。这是由于在格氏反应过程中, 原本作为介质的乙醚也会和 Cl₃SiCH₂Cl 发生副反应, 并因此把少量的乙基引入最终的产物中。随后, 美国 Starfire 公司^[9]改进了技术路线, 成功合成了分子式为 [SiH₂CH₂]_n (即碳硅化学计量比为 1) 的液态

2 液态超支化聚碳硅烷的合成

HBPCS 的主链由 Si—C—Si 键构成, 具有超支化的分子结构, 侧链上含有 Si—H 键以及烷基、烯基或者炔基等有机基团。利用有机镁和有机锂试剂的亲核取代反应合成 Si—C 化合物, 许久以前就已经被广泛研究; 但将其用于 HBPCS 的制备, 只是始于 20 世纪 90 年代的事^[7]。通常是利用有机镁或有机锂与有机氯或烷氧基硅烷的偶合反应制备 HBPCS。有机锂反应活性高而选择性低, 在聚合过程中, 除发生偶合反应外, 还会伴随着 Wurtz 偶合反应的发生, 导致所生成的 HBPCS 过度支化, 并伴有环状结构以及主链为 Si—Si 键或 C—C 键低分子量齐聚物的生成, 还会引发进一步的交联反应, 使得最终产物中含有相当比例的不溶性副产物。而有机镁能够有效地识别 Si—X 键和 C—X 键, 选择性地只与 C—X 反应形成格氏试剂, 最终产物的主链由 Si—C—Si 键构成。所以, 较之有机锂, 有机镁格氏试剂的使用更为广泛^[7]。

2.1 均聚

合成 HBPCS 的单体通常可以分为 AB₃ 型、AB₂ 型和 A₂B₂ 型 3 种, 其中, A 和 B 分别代表 C—X 键和 Si—X 键(X=Br 或 Cl)。1991 年 Interrante 等^[8]首次报道了由 AB₃ 型单体 Cl₃SiCH₂Cl 为原料, 在乙醚中经格氏偶合反应得到氯化 PCS, 再经 LiAlH₄ 还原得到液态产物(如图 1 所示)。

HBPCS(简称为 HBPSE), 但未见其公布合成路线。Interrante 等^[10]令 HBPSE 与 Br₂ 反应, 使其部分 Si—H 键转化为 Si—Br 键, 然后再令其与相应取代基的格氏试剂或者有机锂化合物反应, 得到了系列 HBPSE 衍生物。随后, 这一技术路线又得以简化(如图 2 所示), 即在得到 [SiCl₂CH₂] 这一中间产物之后, 直接加入格氏试剂 RMgX 与之进行格氏偶联反应, 将 C=C 双键引入 HBPCS 侧链, 从而制备了含有双键的 AHPCS。AHPCS 已经由美国 Starfire 公司实现商

* 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: 2009-12-31

收到修改稿日期: 2010-03-23

通讯作者: 余兆菊

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。

品化^[7]。

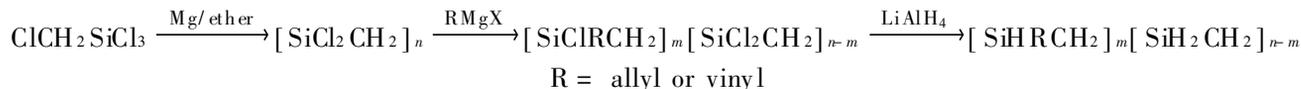


图 2 由 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ 合成 AHPCS 的制备路线

Fig 2 Synthesis of AHPCS with $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ as monomer

最近, Houser 等^[11] 以另一 AB_3 型单体 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 通过与图 2 相似的合成路线, 合成了主链为 $\text{Si}-\text{C}-\text{C}$ 结构、侧链带有烯丙基键的液态 HBPCS。这一类 HBPCS 可用于化学传感器的制备。

AB_2 型的单体也可用于亲核取代制备 HBPCS, 但是其种类十分有限。1993 年, Froehling^[12] 以 $(\text{CH}_3)\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ 为原料, 采用与 Interrante 相似的技术路线, 合成了结构为 $[\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n$ 的液态 HBPCS。其在 150°C 下加热 16h 交联固化的产物, 经热裂解后得到 SiC 陶瓷, 陶瓷产率为 70% (质量分数)。Fry 等^[13] 对这种 HBPCS 进行结构表征, 发现其中含有少量低分子量的环状三聚体和四聚体; ^{29}Si NMR 测定结果表明, 其结构单元 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2/(-\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}/(-\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)$ 的摩尔比例为 1.17/1.02/0.81。

理论上, A_2B_2 型的单体也可用于制备液态 HBPCS。1993 年, DuPont 公司^[14] 公布了以 $\text{Cl}_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 为单体, 同时通过格氏反应和 Wurtz 反应制备 PCS 的专利。 $\text{Cl}_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 与金属钠反应, 生成的是一种分子式为 $[(\text{CH}_3)\text{SiCH}]_n$ 的不溶性固体。由于发生了 Wurtz 反应, 所以这种产物不仅含有 $\text{Si}-\text{C}$ 键, 还含有 $\text{Si}-\text{Si}$ 键及 $\text{C}-\text{C}$ 键, 实质上是一种聚碳硅烷/聚硅烷的网络结构, 并不是预想中的液态 HBPCS。

2.2 共聚

使用混合单体共聚合的方法制备 HBPCS 是近年来的新兴方法。Habel 等^[15] 采用 Wurtz 反应, 令 PhSiCl_3 、 Ph_2SiCl_2 和 CH_2Br_2 3 种单体共聚。尽管从理论上讲, 因 Wurtz 反应会生成 $\text{C}-\text{C}$ 键和 $\text{Si}-\text{Si}$ 键, 但该反应却主要生成 $\text{C}-\text{Si}$ 键。这可能是由于 $\text{C}-\text{Br}$ 键的活性较大, 易于形成 $\text{C}-\text{Na}$ 基团并进一步与 $\text{Si}-\text{Cl}$ 基团反应, 生成 $\text{Si}-\text{C}$ 键。最后产物的平均分子式为 $[(\text{Ph}_2\text{Si})_n\text{SiPh}(\text{CH}_2)_{n+1.5}]_x$ 。该产物与 HCl/AlCl_3 反应, 将其苯基以氯取代, 再经 LiAlH_4 还原, 即可得到平均结构式为 $[\text{SiH}_2\text{CH}_2]_n$ 的 HBPCS 先驱体。但由于产物中存在大量低聚物, 其最终陶瓷产率仅为 30.9%。

Shen 等^[16] 报道了 $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_{1.75}\text{Cl}_{1.25}$ 、 $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 3 种单体混合后, 通过与均聚相同的合成路线所制备的液态 AHPCS, 其陶瓷产率为 70%。随后, Shen 等^[17] 又以 $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_{1.75}\text{Cl}_{1.25}$ 、 $\text{Cl}_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 3 种单体混合共聚制备 AHPCS。

当 $\text{Cl}_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 占混合单体总重的 75% 时, 最终共聚产物因过度交联而呈为固态; 而当 $\text{Cl}_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 含量低于 50% 时, 可以得到液态 AHPCS, 其陶瓷产率为 65%~75%。以 $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 作为共聚单体的混合共聚能够大幅度地减少还原剂 LiAlH_4 的用量, 从而大大降低生产成本, 具有极大的商业应用价值。

本课题组以单体混合共聚合成了系列结构组成可调控的液态 HBPCS, 合成路线如图 3 所示。以 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3)\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 3 种单体为原料, 采用“一釜法”, 经格氏反应和还原反应, 合成了含双键的液态 AHPCS^[18,19]。为了获得碳硅化学计量比接近于 1 的陶瓷, 通过分子设计, 以乙炔格氏试剂替换上述原料中的 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$, 采用相同的路线, 合成了含碳碳三键的液态 EHPCS^[19,20]。

相对于 AHPCS、EHPCS 的陶瓷 C/Si 比更接近 1。通过投料比的控制, 可以调节先驱体的 $\text{Si}-\text{H}$ 含量、不饱和基团碳碳双键或碳碳三键含量以及支化结构。AHPCS、EHPCS 的陶瓷产率分别接近 60% 和 75%, 是制备 SiC 陶瓷基复合材料的理想先驱体。

3 液态超支化聚碳硅烷的交联

HBPCS 先驱体含有大量的活性基团, 可发生交联反应而形成三维网络结构的大分子。先驱体的交联, 有利于陶瓷基复合材料的成型脱模; 可促使小分子参与反应, 减少先驱体低温挥发组分而避免低温阶段的组分流失; 可促进活性基团因交联而反应完全, 避免其残留到高温阶段再发生界面反应而造成材料缺陷; 还可因交联而使产物致密, 增加陶瓷致密度, 提高陶瓷产率。因此, 预交联是提高复合材料性能和产率的主要途径^[21]。

热交联是目前最常用的交联方法, 先驱体 PCS 经过简单的热处理即可形成不溶不熔的三维网状结构。Froehling^[12] 将分子结构式为 $[\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n$ 的 HBPCS 在 150°C 热交联后再高温裂解, 陶瓷产率提高到 70%。Li 等^[22-24] 系统考察了含双键 HBPCS 的热交联及其陶瓷化过程的结构演变。结果表明, 其交联机理主要为硅氢加成、脱氢偶合以及双键的自聚合。陶瓷产率主要依赖于聚合物先驱体的化学性能、主链结构和交联度: 支化的先驱体比未支化的陶瓷产率高; 具有不饱和官能团(如乙烯基)的, 能够提高陶瓷产率。催化剂(如氯铂酸 H_2PtCl_6) 的加入, 可以提高交联度, 从而可以提高陶瓷产率。通过最佳热处理条件

的合理选择, 也可以获得较高的陶瓷产率。本课题组提出在低温(60~80℃)下, 以自由基引发剂 AIBN 引发含双键 HBPCS 的无氧热交联, 可减少先驱体中的

低聚物在交联温度下的挥发, 从而有效地提高其陶瓷产率^[25]。

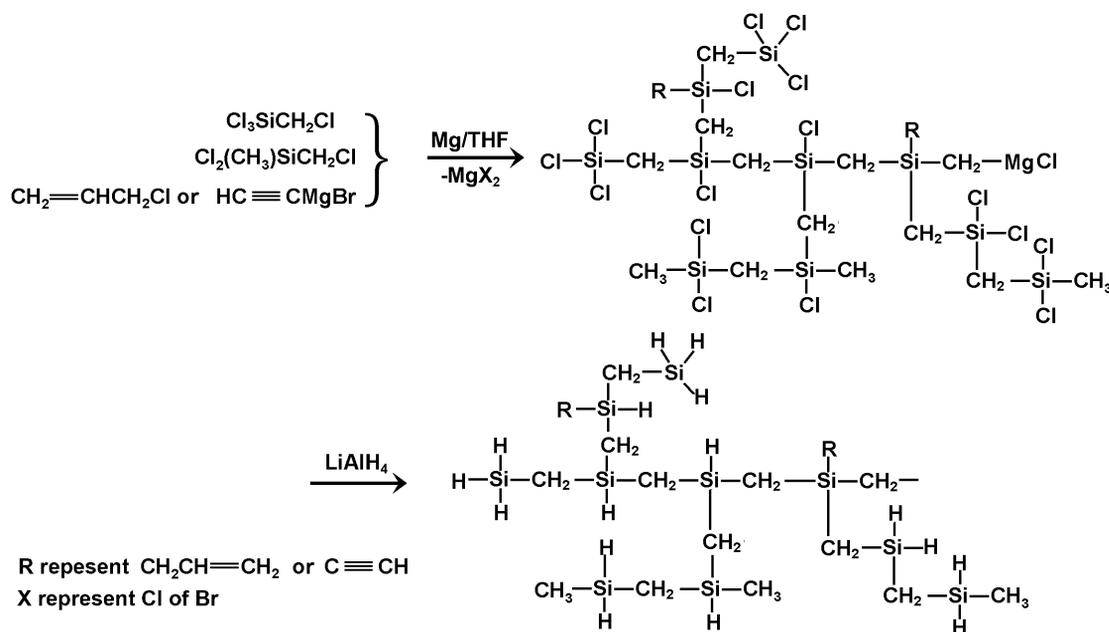


图3 由混合单体共聚法合成 AHPCS 和 EHPCS 的制备路线

Fig 3 Synthesis of AHPCS and EHPCS via copolymerization of monomers

另一种交联方法是辐射交联。Guo 等^[26]以二(苯甲酰丙酮)铂, 二(三氟乙酰丙酮)铂或二(苯甲酰三氟丙酮)铂作为光催化剂, 研究发现, 结构式为 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiHCH}_2]_n$ 的 HBPCS 低聚物在可见光作用下就会发生交联反应, 在几分钟内, 液态先驱体就迅速地交联, 变成固体。Fry 等^[13]令这种 HBPCS 在二乙酰丙酮铂的催化下进行紫外交联, 再在氩气中裂解, 陶瓷产率可达 70%。Li 等^[27,28]则以 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(光固化引发剂 1173)作为光引发剂, 并加入三丙烷乙二醇丙烯酸酯(TPGDA), 引发 HBPCS 的光交联反应。研究表明, 这种 HBPCS-光固化 1173-TPGDA 体系的紫外交联机理, 在氮气中是为光引发剂的光解作用所控制; 而在空气中则甚为复杂, 不仅受到光引发剂光解作用的影响, 还受到空气中氧气的氧化作用和 TPGDA 的分解作用的影响。加入 TPGDA 可显著提高液态 HBPCS 的交联速度; 除 TPGDA 的含量外, 光引发剂浓度、温度、光强等, 对反应速率都有影响。

4 液态超支化聚碳硅烷的陶瓷化

PCS 的陶瓷化, 是指有机高分子聚合物 PCS 在预交联后, 经过高温裂解转化为无机陶瓷 SiC 的过程。PCS 的陶瓷化历程, 会直接影响到所得 SiC 陶瓷的性能。

与固态 Yajima PCS 裂解过程相似^[29], 液态 HBPCS 的裂解过程根据其失重状况可分为 3 个阶段^[20,22,23]: 高聚物交联阶段(室温约 300℃)、有机-无机化转变阶段(300~900℃)和 SiC 相变及 β -SiC 晶粒长大阶段(900~1400℃)。600℃以上, AHPCS 与 EH-

PCS 的交联基本完成, 形成了体型结构; 随着温度进一步提高, 分子链的重排反应加剧, 侧链基团不断分解; 在 900℃时, Si-CH₂-Si 逐渐分解, 形成 SiC₄ 的结构, 完成聚合物从有机到无机的转变过程。但此时的 SiC 陶瓷仍处于无定形态。当温度升至 1200℃时, 无定形 SiC 开始转化为晶形 β -SiC, 并随着裂解温度的进一步升高, 结晶更加有序, 晶粒随之长大。

液态 HBPCS 先驱体密度约为 1.0g/cm³, 而陶瓷产物密度在 2.0g/cm³ 以上(其中, SiO₂ 的密度为 2.2~2.6g/cm³, Si₃N₄、SiC 密度为 3.2~3.3g/cm³)。可见, 先驱体在有机-无机化过程有较大的体积收缩, 容易引起烧成产物变形和开裂^[30], 难以制备尺寸精度较高的陶瓷构件。因此有机-无机化过程中, 因失重和密度增大而导致的烧成产物气孔率和收缩率的变化是值得重视的问题。

5 液态超支化聚碳硅烷的应用

液态 HBPCS 最重要的应用是制备连续纤维增强陶瓷基复合材料。Kotani 等^[31]用 AHPCS 作为基体先驱体, Tyranno-SA 纤维作为增强体, 制备了耐高温性能优异的 SiC/SiC 复合材料。Dong 等^[32]用 PIMP 法制备具有较高密度的 Tyranno-SA/SiC 复合材料(TSA/SiC)。Li 等^[33-35]以液态 HBPCS 作为 PIP 先驱体, 采用 PIP 结合 CVD(或 CVI)法制备 C/ZrC-SiC 和 C/ZrB₂-SiC 复合材料, 其机械性能均比 C/SiC 复合材料优异, 并具有极佳的耐烧蚀和抗氧化性能。此外, 液态 HBPCS 还可用于其它 SiC 陶瓷基复合材料的制备。Singh 等^[36]将 U₃O₈ 颗粒分散到液态 AHPCS 中,

再令其在氩气流中高温裂解,制得 UO_2 颗粒分散于 α -SiC 基体的复合材料,可作为核反应燃料。

液态 HBPCS 亦可用于固态 Yajima PCS 的共混改性制备 SiC 纤维。Tang 等^[37]将一种液态超支化的 LPCS 加入到固态 PCS 中进行物理共混,二者相容性好,15%LPCS 的加入可使得固态 PCS 的纺丝温度从不含 LPCS 时的 285 °C 下降到 225 °C,显著地提高固态 PCS 的纺丝性能。

此外,液态 HBPCS 还可用于制备多孔 SiC 功能薄膜。Elyassi 等^[38]将 AHPCS 用于无定形 SiC 薄膜的制备,所制得的薄膜的渗透率比传统方法制备的 SiC 薄膜高 2~3 倍。Ciora 等^[39]将 AHPCS 裂解制备纳米多孔 SiC 薄膜,具有选择性透过氢气的功能,可用于制作新型膜反应器。

6 结 语

液态 HBPCS 由于具有良好的流动性、自交联性和较高的陶瓷产率,用作制备 SiC 陶瓷基复合材料的先驱体,已经表现出无可比拟的优势。立足于目前液态 HBPCS 的研究热点和发展趋势,如何通过化学改性的方法制备具有可交联反应基团、最终陶瓷化产品化学计量接近于理论化学计量比 1、含氧量低、以及具有高陶瓷产率的新一类 HBPCS,将是今后努力的方向。

参考文献:

- [1] Leyens C, Hausmann J, Kumpfert J. [J]. *Adv Engin Mater*, 2003, 5(6): 399-410.
- [2] Ishikawa T, Kajii S, Matsunaga K, et al. [J]. *Sci*, 1998, 282(5392): 1295-1297.
- [3] Yajima S, Hayashi J, Omori M. [J]. *Chem Lett*, 1975: 931-934.
- [4] Interrante L V, Jacobs J M, Sherwood W, et al. [J]. *Key Eng Mater*, 1997, 127: 271-278.
- [5] Interrante L V, Shen Q. *Silicon containing Polymers* [M]. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2000. 247-321.
- [6] Interrante L V, Moraes K, Liu Q, et al. [J]. *Pure Appl Chem*, 2002, 74(11): 2111-2117.
- [7] Interrante L V, Shen Q H. *Silicon containing Dendritic Polymers* [M]. Netherlands: Springer Science and Business Media B V, 2009. 315-343.
- [8] Whitmarsh C K, Interrante L V. [J]. *Organometallics*, 1991, 10: 1336-1344.
- [9] <http://www.starfiresystems.com/>
- [10] Rushkin I L, Shen Q, Lehman S E, et al. [J]. *Macromol*, 1997, 30(11): 3141-3146.
- [11] Houser E J, McGill R A. [P]. US: 7078548, 2006.
- [12] Froehling P E, Inorg J. [J]. *Organomet Polym*, 1993, 3(3): 251-258.
- [13] Fry B E, Guo A, Nechers D C. [J]. *Organomet Chem*, 1997, 538(1-2): 151-161.
- [14] Michalczyk M J. [P]. US: 5270429, 1993.
- [15] Wolfgang H, Bernhard H, Christoph N, et al. [J]. *Organomet Chem*, 1994, 467: 13-19.
- [16] Shen Q, Sherwood W. [P]. US: 20070093587, 2007.
- [17] Shen Q. [P]. US: 20070167599, 2007.
- [18] Huang T H, Yu Z J, He X M, et al. [J]. *Chin Chem Lett*, 2007, 18(6): 754-757.
- [19] Huang M H, Fang Y H, Li R, et al. [J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113(3): 1611-1618.
- [20] Fang Y H, Huang M H, Yu Z J, et al. [J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(10): 3298-3302.
- [21] 陈曼华. PIP 工艺制备陶瓷基复合材料中先驱体的交联固化研究 [D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2005.
- [22] Li H B, Zhang L T, Cheng L F, et al. [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28(4): 887-891.
- [23] Li H B, Zhang L T, Cheng L F, et al. [J]. *J Mater Sci*, 2008, 43(8): 2806-2811.
- [24] Li H B, Zhang L T, Cheng L F, et al. [J]. *J Mater Sci*, 2009, 44(3): 721-725.
- [25] 余兆菊, 黄木河, 李 然, 等. [J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(8): 1373-1377.
- [26] Andrew G, Bryan E, Douglas C. [J]. *Chem Mater*, 1998, 10: 531-536.
- [27] Li H B, Zhang L T, Cheng L F, et al. [J]. *J Mater Sci*, 2009, 44(4): 970-975.
- [28] Li H B, Zhang L T, Cheng L F, et al. [J]. *Appl Organometal Chem*, 2009, 23(1): 44-49.
- [29] Richard M L. [J]. *Chem Mater*, 1993, 5: 260-279.
- [30] Greil P. [J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(4): 835-848.
- [31] Masaki K, Yutai K. [J]. *J Ceram Soc Jap*, 2003, 111(5): 300-307.
- [32] Dong S M, Katoh Y, Kohyama A, et al. [J]. *Ceram Inter*, 2002, 28(8): 899-905.
- [33] Li H B, Zhang L T, Cheng L F, et al. [J]. *Ceram Inter*, 2009, 35(7): 2831-2836.
- [34] Li H B, Zhang L T, Cheng L F, et al. [J]. *Ceram Inter*, 2009, 35: 2277-2282.
- [35] Li H B, Zhang L T, Cheng L F, et al. [J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2009, 6(2): 145-150.
- [36] Abhishek K S, Suraj C Z, Raman P S, et al. [J]. *J Nuc Mater*, 2008, 378: 238-243.
- [37] Tang M, Yu Z J, Yu Y X, et al. [J]. *J Mater Sci*, 2009, 44(6): 1633-1640.
- [38] Elyassi B, Sahimi M, Tsotsis T T. [J]. *J Mem Sci*, 2008, 3(16): 73-79.
- [39] Richard J C, Babak F, Paul K T L, et al. [J]. *Chem Eng Sci*, 2004, 59: 4957-4965.

(下转第 1119 页)

4 结 论

从烧结法一次反应合成的六钛酸钾晶须的微结构分析可知, 反应合成的 $K_2Ti_6O_{13}$ 晶须为柱状单晶, 晶须表面质量好, 分散性好, 内部原子排列规则, 没有晶体缺陷存在, 晶须边缘和端面有一层原子排列紊乱的过渡层, 晶须有沿轴向和径向生长的趋势, 且沿轴向生长快, 其轴向生长方向平行于[010]方向。

参考文献:

- [1] 林启昭. 高分子复合材料及其应用[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1998.
[2] 陈 新, 吕通建, 关宏宇, 等. [J]. 合成树脂及塑料, 1998, 15(2): 67-69.

- [3] 石 行, 朱立群, 等. 高物性新型复合材料[M]. 北京: 航空工业出版社, 1992.
[4] 天津化工研究院, 等. 无机盐工业手册(第2版)(上册)[M]. 北京: 化工出版社, 1996.
[5] 贾丽霞, 等. 高性能复合材料最新技术[M]. 北京: 中国建筑出版社, 1989.
[6] 卫中山, 吴申庆, 王 琨, 等. [J]. 复合材料学报, 2002, 19(5): 52-56.
[7] 冯 新, 吕家桢, 陆小华, 等. [J]. 复合材料学报, 1999, 16(4): 1-7.
[8] 戚玉敏, 崔春翔, 申玉田, 等. [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(6): 743-746.
[9] 戚玉敏, 崔春翔, 申玉田, 等. [J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(10): 1259-1261.

Study on microstructure and crystal growing of the potassium hexatitanate whiskers reaction synthesized

QI Yu-min¹, CUI Chun-xiang¹, SHEN Yu-tian^{1,2}, WANG Xin¹, GAO Xin¹

- (1. School of Materials Science & Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;
2. Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The morphologies, microstructure and growth of the potassium hexatitanate whiskers was analyzed by XRD, SEM, TEM. The results showed that $K_2Ti_6O_{13}$ whiskers reaction synthesized have higher superficial quality, being stylolitic in shape. Array of its interior atoms was very inerratic and crystal dislocation was not found. Side surface and terminal surface of whiskers have a transition layer of atoms staggered arrangement. The growth direction of whiskers is along their axial and radial. And the axial coarsening rate of whiskers is faster. The axial growth direction parallels to [010] orientation.

Key words: potassium hexatitanate; whiskers; microstructure; crystal growing

(上接第 1116 页)

Development of hyperbranched branched polycarbosilanes

YU Zhao-ju¹, ZHOU Cong¹, LI Ran¹, ZHAN Jun-ying¹,
HE Guo-mei¹, XIA Hai-ping¹, DING Ma-tai^{1,2}

- (1. College of Materials, Key Laboratory of High Performance Ceramic Fibers
(Xiamen University), Ministry of Education, Xiamen 361005, China;

2. College of Chemistry and Materials Engineering, Longyan University, Longyan 364000, China)

Abstract: Due to their excellent fluidity and self-cross linking, hyperbranched liquid polycarbosilanes (HBPCSs) have found applications as a matrix source for SiC matrix composites. Therefore, the HBPCSs have drawn great attention. This article reviews the development focused on synthesis, cross-linking, ceramization and applications of the HBPCSs. In addition, the expectations of developments of the HBPCSs in the future were given.

Key words: hyperbranched liquid polycarbosilanes; precursor; synthesis; cross linking; ceramization