

研究简报

液态聚碳硅烷的固化反应动力学研究

王林豪¹, 罗永明^{2*}, 徐彩虹^{2*}, 王西新^{1*}

(1. 河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130;

2. 中国科学院化学研究所高技术材料实验室, 北京 100190)

摘要:选用过氧化二异丙苯(DCP)和偶氮二异丁腈(AIBN)分别引发含乙烯基液态聚碳硅烷(VHPCS)聚合。采用非等温差示扫描量热法(DSC)研究 VHPCS/DCP、VHPCS/AIBN 两种体系的固化反应动力学,通过 Kissinger 方程和 Crane 方程确定相关动力学参数,并由此得出体系的 n 级固化模型。同时通过 β - T 外推法确定体系的固化工艺温度,并对体系交联机理及产物热性能进行分析。研究表明:VHPCS/DCP、VHPCS/AIBN 二体系的活化能分别为 72.17 kJ/mol、94.11 kJ/mol,反应级数分别为 0.92、0.93。 β - T 外推法确定:当升温速率为 0℃/min 时二体系的近似凝胶化温度均为 55℃,峰值温度分别为 110℃、107℃,终止温度分别为 129.5℃、134℃。FTIR 结果表明,VHPCS 的交联固化主要是通过双键的自聚合实现,交联后样品的陶瓷产率有所提高。

关键词:聚碳硅烷; 引发剂; DSC; 反应动力学; 固化工艺

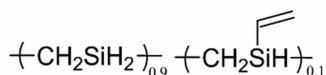
聚碳硅烷(polycarbosilane, PCS)作为 SiC 陶瓷前驱体的研究已有 30 多年,其中液态超支化 PCS 具有流动性好、可自交联及陶瓷产率高等优点,是前驱体转化法(precursor infiltration pyrolysis, PIP)制备 SiC 陶瓷及其复合材料的理想前驱体^[1,2]。在前期工作中,我们通过格氏偶联和还原反应成功地合成了含有乙烯基和硅氢键的液态聚碳硅烷 VHPCS^[3],其粘度较低,流动性好,热解产物中 C/Si 比接近 1:1,有望作为 PIP 工艺用 SiC 陶瓷前驱体。前驱体经交联处理后可提高裂解陶瓷产率^[4],用于 PIP 工艺时,可缩短重复浸渍裂解周期,同时可减少小分子挥发和纤维损伤^[5,6]。因此,研究 VHPCS 的交联固化动力学,对于确定其用于 PIP 工艺制备复合材料的固化工艺具有重要的意义。

本工作选用常用的过氧化二异丙苯(DCP)和偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,实现 VHPCS 交联固化。利用非等温差示扫描量热分析(DSC)分别研究了 VHPCS/DCP、VHPCS/AIBN 两种体系的固化反应动力学,同时对体系交联固化机理以及交联产物热性能进行了分析研究。

1 实验部分

1.1 原料

本文所用 VHPCS 树脂由课题组自制,结构表达式为:



数均分子量为 1000,多分散系数为 4,粘度 100cP。DCP 和 AIBN 购于国药集团化学试剂有限公司,用前经重结晶纯化。四氢呋喃(THF)购于北京化工厂,分析纯,用前经分子筛干燥。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.09.013

收稿:2016-05-09;修回:2016-06-27;

作者简介:王林豪(1992—),男,硕士研究生,E-mail:wanglinhao4013@163.com;

* 通讯联系人,E-mail:luoym@iccas.ac.cn; caihong@iccas.ac.cn; xixinwang@126.com.

1.2 样品制备

实验所用 DCP 和 AIBN 的量均为 VHPCS 树脂质量的 0.5%。VHPCS/DCP 体系是由 DCP 加入至装有 VHPCS 的 Schlenk 瓶中,在氮气保护下磁力搅拌 1h 得到。VHPCS/AIBN 体系则需先将 AIBN 溶解于干燥的 THF 中,再加入至装有 VHPCS 的 Schlenk 瓶中,在氮气保护下磁力搅拌 1h 后除去溶剂而得到。

1.3 测试与表征

差示扫描量热分析(DSC)采用日本精工公司 SII EXSTAR DSC6200 差示扫描量热仪测定,流动氮气氛,气流为 100mL/min,升温速率为 5、10、15、20℃/min,测试温度范围 50~300℃。采用德国 Bruker 公司 Tensor-27 型傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy,FTIR)进行红外分析,固体样品采用溴化钾压片法,液体样品采用涂膜法将其直接涂在溴化钾盐片上进行测试,波长范围 4000cm⁻¹ ~ 400cm⁻¹。样品的热重分析(Thermogravimetry analysis, TGA)采用日本 SII NanoTechnology 公司 STA7300 热重分析仪测定,测试气氛为流动氮气,气流为 100mL/min,升温速率为 10℃/min,测试温度范围 30℃~1000℃。

2 结果与讨论

2.1 不同升温速率对体系固化的影响

在相同气氛(N₂)条件下,分别以不同升温速率对 VHPCS/DCP、VHPCS/AIBN 两种体系进行 DSC 扫描,其 DSC 曲线如图 1 所示。

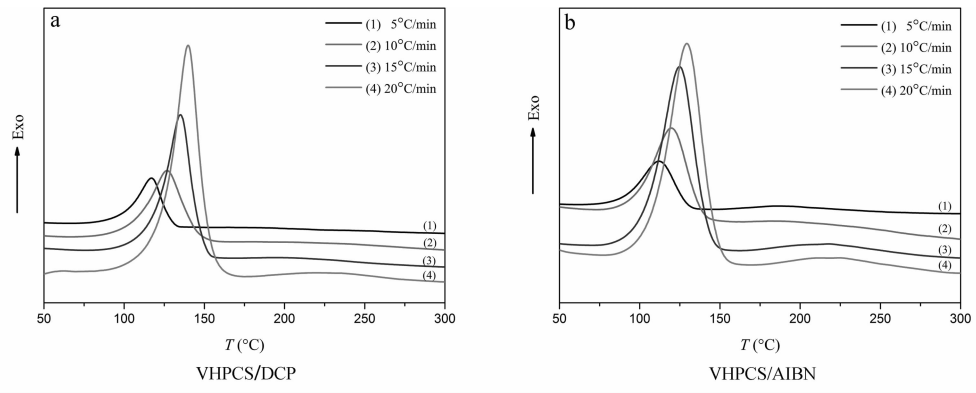


图 1 不同升温速率的 DSC 曲线
Figure 1 DSC curves at different heating rates

由非等温 DSC 曲线可得到体系在不同升温速率下的固化特征温度及放热量,结果见表 1。其中, β 为升温速率, T_i 、 T_p 和 T_f 分别为反应起始温度,峰值温度和终止温度, ΔH 为放热量。

表 1 不同升温速率下的 DSC 曲线特征温度及反应热
Table 1 Data of DSC curves at different heating rates

β (℃·min ⁻¹)	VHPCS+DCP				VHPCS+AIBN			
	T_i /℃	T_p /℃	T_f /℃	ΔH /(J·g ⁻¹)	T_i /℃	T_p /℃	T_f /℃	ΔH /(J·g ⁻¹)
5	62	117	141	197	60	112	142	153
10	66	126	151	203	68	120	150	156
15	74	135	163	201	74	125	159	175
20	80	140	174	189	78	130	166	167

由图 1 和表 1 可知,两种体系的 DSC 曲线放热起始温度、峰值温度和终止温度均随着升温速率的增

加而向高温方向移动,并且其峰形也随着升温速率的增加而变得尖锐。这主要是因为随着升温速率的加快,固化反应延迟,反应热的释放更加集中,表现为在较高温度下才发生固化反应,固化反应热对应的放热峰相应地向高温方向移动,同时放热峰变得更加尖锐。对比两个体系固化反应的 DSC 曲线可以看出,在相同升温速率下,VHPCS/AIBN 体系的固化峰值温度较 VHPCS/DCP 体系的略低,主要是因为 AIBN 热分解产生自由基的温度较低^[7,8],从而导致固化温度低。固化反应焓变 ΔH 可近似表征树脂固化反应程度,焓变越大,单位质量的反应物固化越完全^[9]。在相同升温速率条件下,VHPCS/DCP 体系的焓变均高于 VHPCS/AIBN 体系,说明 VHPCS/DCP 体系固化更为完全。

2.2 β - T 外推法确定树脂的固化工艺温度

以升温速率 β 对温度 T 作图并做直线拟合,外推求出 $\beta=0$ 时的 T_i 、 T_p 和 T_f 温度,可近似确定树脂的固化工艺温度。按表 1 的值分别以 β 对 T_i 、 T_p 和 T_f 作图,结果如图 2 所示。

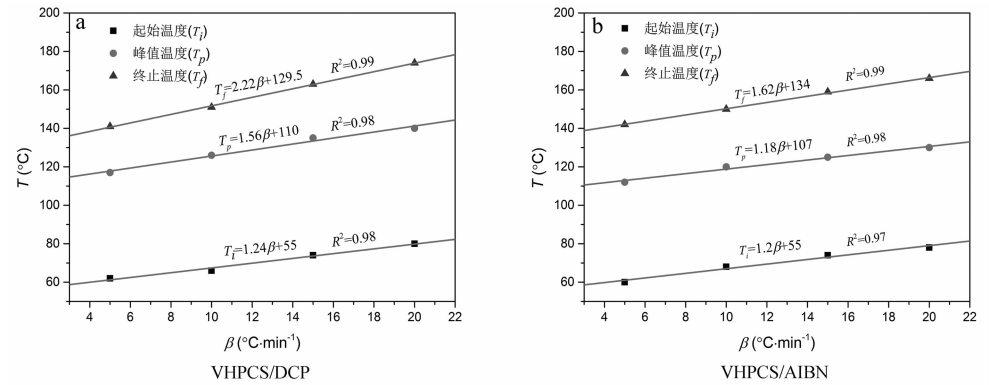


图 2 β - T 外推法拟合直线
Figure 2 Relationship of T_i , T_p , T_f of DSC with heating rate β

根据图 2 得到的拟合直线方程,可求得 $\beta=0$ 时,VHPCS/DCP 体系的固化起始温度、峰值温度、终止温度分别为 55℃、110℃、129.5℃。相应的,可求得 VHPCS/AIBN 体系的固化起始温度、峰值温度、终止温度分别为 55℃、107℃、134℃。即两种体系树脂的近似凝胶化温度均为 55℃,热固化温度分别为 110℃、107℃,固化后处理温度分别为 129.5℃、134℃。该数据可以为确定 VHPCS 的固化工艺提供依据。

2.3 VHPCS 树脂固化反应表观活化能及反应级数的确定

树脂固化反应表观活化能的计算可根据 Kissinger 方程求解^[10,11]。固化反应峰值温度 T_p 、升温速率 β 和固化反应活化能 E 之间的关系式可表示为方程(1):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_p}$$
 (1)

式中, R 为理想气体常数, $R=8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; A 为 Arrhenius 因子。

以 VHPCS/DCP 体系为例,不同升温速率的 DSC 曲线得到的 T_p 及相关计算值列于表 2。

表 2 Kissinger 方程数据
Table 2 Data of Kissinger equation

$\beta(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	T_p/K	$(1/T_p)\times 10^3(\text{K}^{-1})$	$-\ln(\beta/T_p^2)$
5	390	2.564	10.323
10	399	2.506	9.675
15	408	2.451	9.314
20	413	2.421	9.051

根据表中数据结合方程(1),以 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $(1/T_p) \times 10^3$ 作图,如图 3 所示,可计算出反应活化能 E 。由图不难看出, $-\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $(1/T_p) \times 10^3$ 呈现出很好的线性关系。采用线性回归法,相关系数均达到 0.99,通过斜率可求出 VHPCS/DCP 体系的表观活化能 E 为 72.17kJ/mol;由直线截距 $\ln(AR/E)$ 可算出其 Arrhenius 因子 A 为 1.38×10^6 。类似的,可计算出 VHPCS/AIBN 体系的表观活化能为 94.11kJ/mol,Arrhenius 因子 A 为 2.35×10^9 。对于两种引发剂,从固化反应的表观活化能来看,AIBN 体系的表观活化能高于 DCP 体系,说明 AIBN 引发 VHPCS 交联的能垒高于 DCP,即 AIBN 引发 VHPCS 交联反应发生的难度更大。但 AIBN 体系的频率因子高于 DCP 体系,说明 AIBN 体系的活化分子碰撞频率高于 DCP,AIBN 引发 VHPCS 交联反应更容易。二种因素综合的结果使得两个引发剂引发 VHPCS 交联的能力差别不大,相应地,两个体系具有较接近的固化温度。

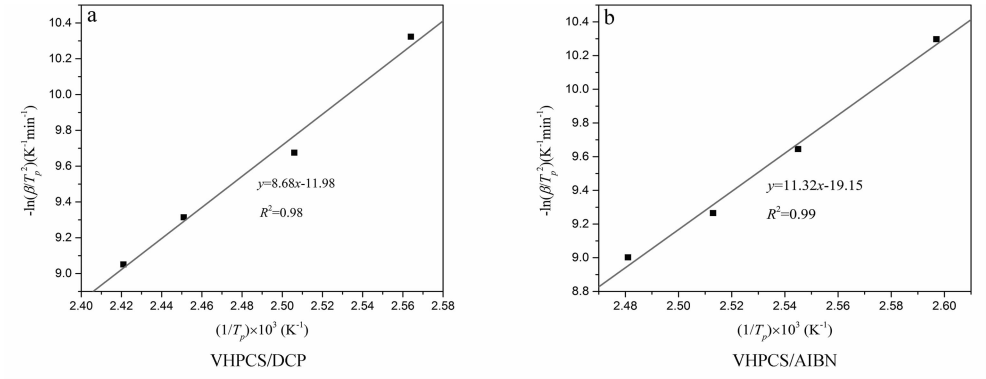


图 3 $-\ln(\beta/T_p^2)-(1/T_p) \times 10^3$ 关系图
Figure 3 Curves of $-\ln(\beta/T_p^2)$ versus $(1/T_p) \times 10^3$

采用 Crane 方程可以计算出体系的固化反应级数(n),Crane 方程如(2)式所示^[9]:

$$\frac{d\ln\beta}{d(1/T_p)}=-\left(\frac{E}{nR}+2T_p\right)$$

(2)

当 $E/nR \gg 2T_p$ 时,Crane 方程可简化为

$$\frac{d\ln\beta}{d(1/T_p)}=-\left(\frac{E}{nR}\right)$$

(3)

以 VHPCS/DCP 体系为例,不同升温速率的 DSC 曲线得到的 T_p 及相关计算值列于表 3。

表 3 Crane 方程数据
Table 3 Data of Crane equation

$\beta(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	T_p/K	$(1/T_p) \times 10^3 (\text{K}^{-1})$	$\ln \beta$
5	390	2.564	1.609
10	399	2.506	2.303
15	408	2.451	2.708
20	413	2.421	2.996

根据表中数据结合方程(3),以 $\ln \beta$ 对 $(1/T_p) \times 10^3$ 作图,如图 4 所示,通过直线斜率即可求出反应级数 n 。

由图 4 可见, $\ln \beta$ 与 $(1/T_p) \times 10^3$ 呈现出较好的线性关系。采用线性回归,相关系数为 0.99,说明采用 Crane 方程对体系的研究是合理的。直线的斜率为-9.48,可计算出 VHPCS/DCP 体系的反应级数为 0.92。同理,可计算出 VHPCS/AIBN 体系的反应级数为 0.93。该计算结果也表明两个交联体系的反应级数很接近,说明两种引发剂结构的差异对交联反应的级数影响不大。

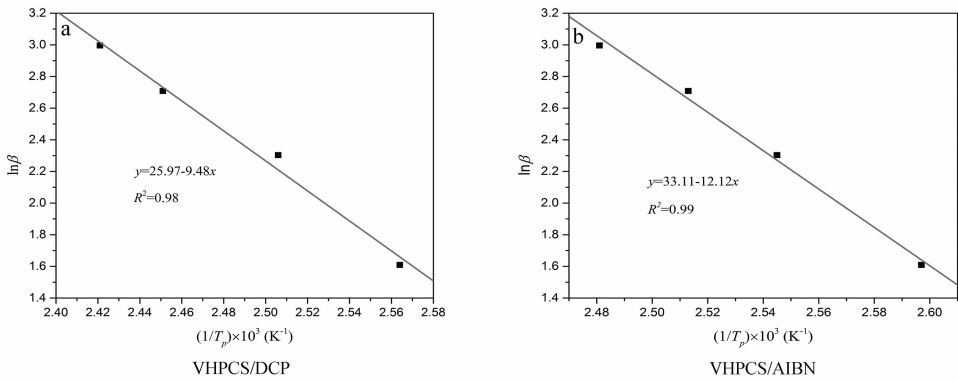


图 4 $\ln \beta - (1/T_p) \times 10^3$ 关系图
Figure 4 Curves of $\ln \beta$ versus $(1/T_p) \times 10^3$

2.4 非等温固化动力学模型

一般可采用 n 级固化模型来描述树脂固化反应动力学^[12,13]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \tag{4}$$

式中 α 代表固化度, n 为反应级数, k 为反应速率常数, 可用 Arrhenius 公式计算:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{5}$$

由 Kissinger 方程和 Crane 方程求解得到的 A 、 E 、 n 等动力学参数, 可分别得出 VHPCS/DCP、VHPCS/AIBN 体系的 n 级固化模型, 分别如关系式(6)和(7)所示。

VHPCS+DCP:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.38 \times 10^6 \exp\left(-\frac{72170}{8.314T}\right) (1 - \alpha)^{0.92} \tag{6}$$

VHPCS+AIBN:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2.35 \times 10^6 \exp\left(-\frac{94110}{8.314T}\right) (1 - \alpha)^{0.93} \tag{7}$$

2.5 DCP 及 AIBN 引发 VHPCS 交联机理

根据 β - T 外推法确定的体系固化工艺温度, 考察了 VHPCS/DCP、VHPCS/AIBN 体系分别于 110℃ 和 130℃ 交联后的样品 FTIR 谱图变化, 如图 5 所示。图 5 中曲线(1)为原料 VHPCS 的 FTIR 谱图, 其中 3050cm⁻¹ 和 3006cm⁻¹ 为 Si—CH=CH₂ 的 C—H 伸缩振动峰, 2949~2883cm⁻¹ 为 Si—CH₂—Si 中 C—H 的伸缩振动吸收峰, 2143cm⁻¹ 为 Si—H 的伸缩振动吸收峰, 1591cm⁻¹ 对应于 C=C 的伸缩振动吸收峰, 1356cm⁻¹ 和 1047cm⁻¹ 分别为 Si—CH₂—Si 中 CH₂ 的变形振动吸收峰及 Si—CH₂ 的骨架振动吸收峰, 1403cm⁻¹ 和 1252cm⁻¹ 为 Si—CH₃ 的变形振动吸收峰, 934~763cm⁻¹ 为 Si—CH₃ 的摆动及 Si—C 的伸缩振动吸收峰。曲线(2)和(3)分别为 VHPCS 经 110℃ 和 130℃ 固化后样品的谱图, 可以发现, 与原料谱图(1)相比, 固化后样品中双键吸收峰消失, 而 2143cm⁻¹ 处 Si—H 的特征吸收峰无明显变化, 说明在 110℃ 和 130℃ 温度下 VHPCS 主要通过双键自聚合实现交联。

2.6 VHPCS 热性能研究

对 VHPCS 树脂固化前后的样品进行 TG 分析, 结果如图 6 所示。TG 曲线表明固化前样品失重主要分为三个阶段: 第一阶段为室温~200℃, 该阶段失重主要是由于 VHPCS 中残留溶剂以及低聚物的挥发; 第二阶段为 200℃~600℃, 此温度段失重较大, 主要是因为裂解产生了小分子气体如 H₂, CH₄ 逸出所致; 第三阶段为 600℃~1000℃, 该阶段为进一步陶瓷化阶段, VHPCS 逐渐由有机向无机转变, 该阶段失重仍然是由于热解产生小分子造成的, 但失重程度明显降低。加入 DCP 和 AIBN 的样品经交联固化

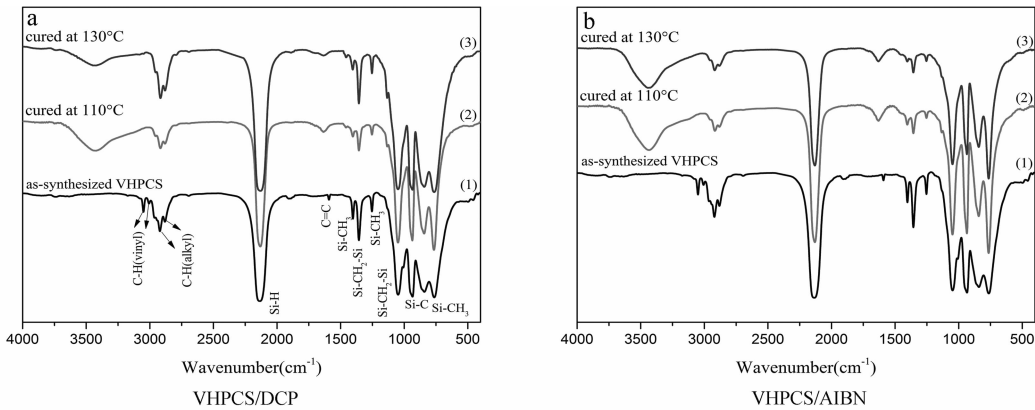


图 5 VHPCS 固化前后的 FTIR 谱图

Figure 5 FTIR spectra of VHPCS cured at different temperatures

后,减少了 200℃ 以前低聚物的挥发,室温~200℃ 阶段的质量损失明显减少。交联后的样品较 VHPCS 的陶瓷产率有所提升。两种引发剂在相同温度交联的 VHPCS 的陶瓷产率相差较少。

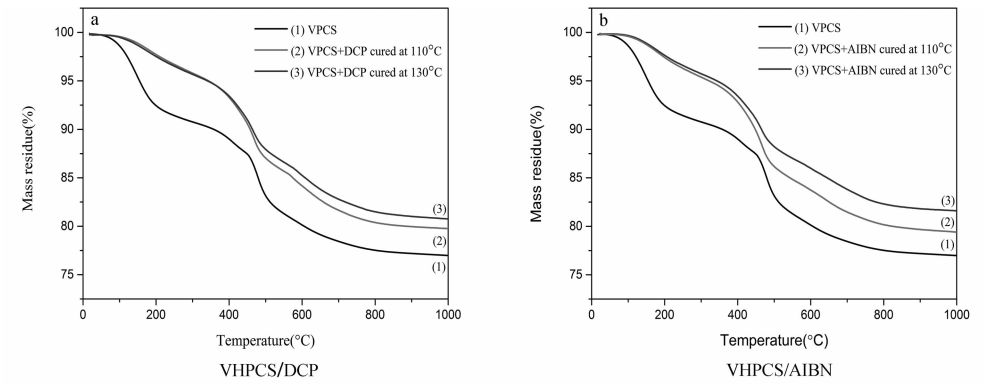


图 6 VHPCS 固化前后 TG 曲线

Figure 6 TG curves of VHPCS before and after curing

3 结论

本文选用 DCP 和 AIBN 为 VHPCS 聚合引发剂,通过非等温 DSC 扫描对 VHPCS/DCP、VHPCS/AIBN 体系进行固化反应动力学分析。DSC 曲线分析表明,VHPCS/AIBN 体系可在较低温度下引发双键聚合,但其固化反应程度不如 VHPCS/DCP 体系。通过 Kissinger 方程和 Crane 方程得到 VHPCS/DCP 体系的表现活化能 E 为 72.17kJ/mol,反应级数 n 为 0.92;VHPCS/AIBN 体系的表现活化能 E 为 94.11kJ/mol,反应级数 n 为 0.93,并通过所得的固化反应动力学参数确定了体系的 n 级固化模型。同时通过 β - T 外推法得到了 VHPCS/DCP、VHPCS/AIBN 体系的固化工艺温度,并据此对 VHPCS/DCP、VHPCS/AIBN 体系进行固化,对固化后的样品进行的 FTIR 分析表明,DCP 与 AIBN 引发了 VHPCS 双键自聚合而实现交联固化,交联后的样品陶瓷产率较 VHPCS 有所提高。

参考文献:

[1] Sreeja R, Swaminathan B, Painuly A, Sebastian T V, Packirisamy S. Mater Sci Eng B-Adv, 2010, 168: 204~207.

[2] Qian X, Zhou Q, Ni L Z. J Appl Polym Sci, 2015, 132(4): 1~7.

[3] He L J, Zhang Z B, Yang X G, Jiao L L, Li Y M, Xu C H. Polym Int, 2015, 64(8): 979~985.

- [4] Li H B, Zhang L T, Cheng L F, Yu Z J, Huang M H, Tu H B, Xia H P. J Mater Sci, 2009, 44(3): 721~725.
- [5] Ziegler G, Richter I, Suttor D. Compos Part A-Appl S, 1999, 30: 411~417.
- [6] 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. 国防科技大学博士学位论文, 2005.
- [7] 余兆菊, 黄木河, 李然, 詹俊英, 何国梅, 夏海平. 硅酸盐学报, 2009, 37(8): 1373~1377.
- [8] 苏波, 刘军, 陈朝辉. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(1): 38~43.
- [9] 石新秀, 林先凯, 项锴, 崔孟忠, 徐彩虹. 高分子学报, 2015, (10): 1143~1150.
- [10] 崔占臣, 吕长利, 杨柏, 苏小平, 杨海, 霍承松. 高分子学报, 2002, (2): 149~152.
- [11] 张竞, 黄培. 材料导报: 综述篇, 2009, 23(7): 58~61.
- [12] 吴海艳, 周莉, 臧树良. 热固性树脂, 2011, 26(3): 50~53.
- [13] 张超. 酚醛树脂的固化动力学研究. 武汉理工大学硕士学位论文, 2010.

Studies on Curing Reaction Kinetics of Liquid Polycarbosilane

WANG Lin-hao¹, LUO Yong-ming^{2*}, XU Cai-hong^{2*}, WANG Xi-xin^{1*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: In this paper, dicumyl peroxide(DCP) and azobisisobutyronitrile(AIBN) were used to initiate polymerization of liquid vinylpolycarbosilane(VHPCS). The curing reaction kinetics of VHPCS/AIBN, VHPCS/DCP systems were studied by non-isothermal differential scanning calorimetry(DSC). The related kinetic parameters were analyzed by Kissinger equation and Crane equation, and the nth-order curing models of both systems were obtained based on these curing kinetic parameters. The curing process temperatures of two systems were determined by the β -T extrapolation method. In addition, the cross-linking mechanism of VHPCS and the thermal property of cross-linked products were also studied. The results showed that the activation energy E of VHPCS/AIBN, VHPCS/DCP systems were 72.17 KJ/mol, 94.11 KJ/mol, and the reaction order n were 0.92, 0.93, respectively. The characteristic temperatures of VHPCS/AIBN, VHPCS/DCP systems were approximate gelling temperature of 55°C, peak temperature of 110°C, 107°C, termination temperature of 129.5°C, 134°C, respectively. FTIR result indicated that the cross-linking of VHPCS mainly by self-polymerization of vinyl group. The mass residue of cross-linked products were higher than that of VHPCS.

Key words: VHPCS; Initiator; DSC; Reaction kinetics; Curing process