

# Ct/Si-O-C 复杂形状应用构件的制备

Preparation of Complex-Shaped Ct/Si-O-C Parts  
via Resin Transfer Molding and Pyrolysis

马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 胡海峰

(国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073)

MA Qing-song, CHEN Zhao-hui, ZHENG Wen-wei, HU Hai-feng

(Key Laboratory of Novel Ceramic Fibers & Composites Materials,

National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**摘要:** 结合树脂传递模塑 (RTM) 和先驱体浸渍裂解技术, 以聚硅氧烷 (PSO) 为先驱体, 制备出复杂形状的 Ct/Si-O-C 陶瓷基复合材料应用构件。根据 RTM 的工艺要求, 研究了二乙烯基苯 (DVB)/PSO 的交联和裂解, DVB/PSO 粘度与温度和时间关系, DVB/PSO 与碳纤维的润湿性以及用作脱模剂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备。

**关键词:** Ct/Si-O-C 复合材料; 树脂传递模塑; 聚硅氧烷

中图分类号: TB323; TQ320.66 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 12-0043-03

**Abstract:** Complex-shaped Ct/Si-O-C parts were fabricated by resin transfer molding (RTM) and pyrolysis with polysiloxane (PSO) as precursor. According to RTM, the cross-linking and pyrolysis of divinylbenzene (DVB)/PSO, the effects of temperature and time on viscosity of DVB/PSO, the wetting angle between fiber and DVB/PSO, and preparation of TiO<sub>2</sub> films used as demoulding agent were studied in this paper.

**Key words:** Ct/Si-O-C ceramic matrix composite; resin transfer molding; polysiloxane

连续纤维增强陶瓷基复合材料 (CFRCMCs) 不仅保留了陶瓷基体的优良性能, 而且大幅度提高了单体陶瓷的韧性, 被看作是未来先进航空发动机的首选材料<sup>[1, 2]</sup>。先驱体转化法 (PIP) 是制备 CFRCMCs 的一种比较有前途的方法。该法除了具有制备温度低、可通过分子设计调节基体成分、制备过程中无需引入烧结助剂而提高材料的高温性能等优点外, 另外一个优势是可以借鉴聚合物基复合材料 (PMC) 成熟的成型工艺制备复杂形状的 CMCs 应用构件。树脂传递模塑 (RTM) 是最具发展前景的 PMC 成型工艺<sup>[3]</sup>。本工作以聚硅氧烷 (PSO) 为先驱体, 结合 RTM 和先驱体浸渍裂解技术, 制得复杂形状的 Ct/Si-O-C 典型构件。

## 1 实验

### 1.1 原料

聚硅氧烷: 江西星火化工厂生产, 无色透明液体, 含 H1.4wt%, 裂解后得到 Si-O-C。二乙烯基苯 (DVB): 株洲化工厂生产, 工业纯, 淡黄色透明液体, 作为 PSO 的交联剂。氯铂酸 (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O): 1g 溶于 100mL 无水乙醇中, 用作催化剂。

### 1.2 实验方法

按不同重量比称取 PSO 与 DVB, 搅拌的同时滴加催化剂, 然后在 120 °C 下交联 6h。交联样品在 N<sub>2</sub> (99.999%) 保护下按一定升温速率升至 1000 °C 裂解 1h 后测量其陶瓷产率。以 DVB/PSO 为先驱体, 采用 RTM 技术成型得到所需形状的粗坯, 经后续致密化与加工制得复杂形状的构件。

### 1.3 测试方法

测量交联样品在流动的苯中浸泡 24h 前后的重量, 以重量保留率 (凝胶含量) 表示交联程度; 陶瓷产率定义为交联样品高温裂解后的重量保留率。NDJ-1 型旋转粘度计用来测量 DVB/PSO 的粘度, 先驱体与碳纤维的润湿性用 JY-82 型接触角仪测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DVB/PSO 的交联与裂解

RTM 工艺要求先驱体充模后能在一定条件下固化, 否则不能脱模。表 1 是不同催化剂含量下交联样品的凝胶含量与裂解陶瓷产率。从表中可知, 不加催化剂时 DVB/PSO 体系的交联程度很低, 交联样品为白色软弹性体, 陶瓷产率只有 32.7%, 不能用来制备 Ct/Si-O-C。加入催化剂后则能比较完全交联, 得到透

明坚硬的脆性固体，陶瓷产率达到 65% 以上，并且催化剂含量对交联程度和陶瓷产率的影响不大。

表 1 不同催化剂含量下 DVB/PSO 交联样品的凝胶含量与裂解陶瓷产率

Table 1 Gel content and ceramic yields of cross-linked DVB/PSO with variable catalyst content

催化剂含量/ $1 \times 10^{-6}$	凝胶含量/%	陶瓷产率/%
0	23.5	32.7
3.77	98.1	66.8
7.54	98.6	66.1
11.31	98.7	65.6

注：催化剂含量以 Pt 元素重量占 PSO+ DVB 重量的百分数计算，PSO 与 DVB 重量比为 1 : 1

图 1 是交联样品裂解陶瓷产率与 DVB/PSO 重量比的关系曲线。从图中可看出，当 DVB/PSO= 0.5 时，陶瓷产率最高，达到 76%。陶瓷产率越高不仅有助于缩短制备周期，而且因裂解收缩而产生的应力也就越小。这一点对于复杂形状的构件来说是非常有利的，它可以防止构件在制备过程中变形。所以选择 DVB/PSO= 0.5 的体系来制备复杂形状构件。

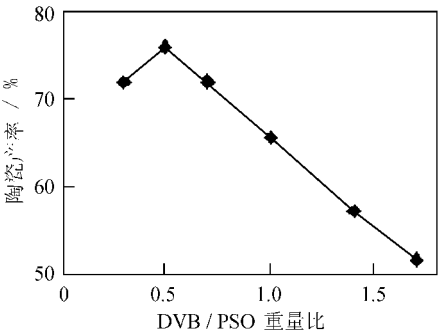


图 1 陶瓷产率与 DVB/PSO 重量比的关系

Fig. 1 Influence of DVB/PSO weight ratio on ceramic yields

2.2 DVB/PSO 的粘度以及与 Cr 的润湿性

RTM 制品中孔隙的形成受众多参数影响，先驱体的粘度以及先驱体与纤维的润湿性是其中重要的参数<sup>[4]</sup>。本工作研究了 DVB/PSO= 0.5 体系的粘度以及与 Cr 的润湿性。DVB/PSO 的粘度- 温度曲线如图 2 所示。从图 2 可见，温度上升对 DVB/PSO 的粘度影响为：(1) 低温阶段，由于没有达到交联反应所需的活化能，所以温度升高导致分子运动活性增大，使得粘度降低，在 35 时达到最低；(2) 超过 35 后继续升，交联反应占主导地位，粘度逐渐增大，超过 55 后粘度迅速增加并很快交联。所以，DVB/PSO 的注入温度应小于等于 55 。图 3 为不同温度下粘度与

时间的关系。在等温条件下，先驱体粘度随着交联反应的进行逐渐上升。温度越低，交联反应越慢，粘度上升也越缓慢。根据构件大小以及纤维体积含量，结合图 3 可以选择合适的注入温度，使得先驱体在刚好充满模具时即迅速交联，从而缩短制备时间，提高效率。DVB/PSO 与 Cr 在 10 时的接触角为 34 °；50 时为 38 °；在 50 保温，随着时间的延长，粘度和表面张力逐渐增大，接触角也随之增大 (图 4)。图 4 表明，DVB/PSO 与 Cr 的润湿性较好。根据 N. Patel 等人的研究<sup>[4]</sup>，对于粘度低、与纤维润湿性好的先驱体，应该选取相对较高的压力注入，以避免在制品中留下许多气孔。为加强先驱体在模腔内的流动，减少制品孔隙率，本工作采用真空辅助 RTM 技术成型。

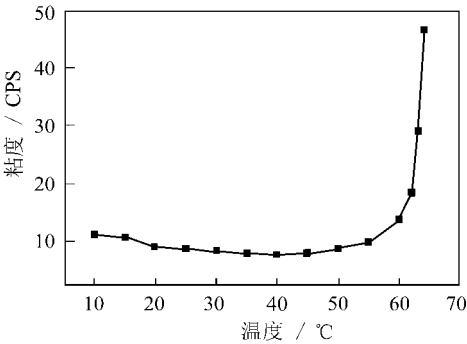


图 2 DVB/PSO 粘度与温度的关系

Fig. 2 Effects of temperature on DVB/PSO viscosity

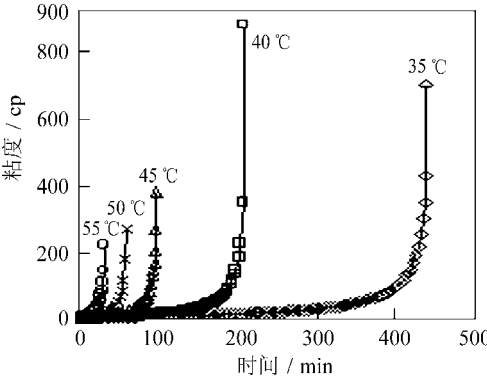


图 3 不同温度下 DVB/PSO 粘度与时间的关系

Fig. 3 Effects of time on DVB/PSO viscosity at various temperature

2.3 Cr/Si-O-C 复杂形状构件的制备过程

2.3.1 脱模剂选择与制备

研究表明<sup>[5]</sup>，RTM 成型 PMC 时最常用的脱模剂硅酯会与陶瓷先驱体互溶而渗入坯体内部，丧失脱模作用，另外一种脱模剂赛璐璐不耐高温，在先驱体的交联温度下会熔融软化，也起不到脱模作用。常用的无机脱模剂 BN、滑石粉等与模具附着力不强，在纤维

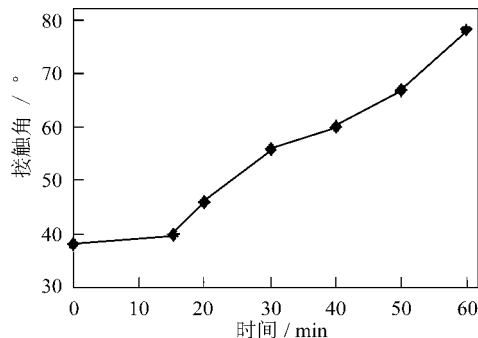


图4 50 时  $C_t$  和 DVB/PSO 接触角与时间的关系

Fig. 4 Effects of time on contact angle between  $C_t$  and DVB/PSO at 50

预制件装模过程中会脱落, 失去脱模作用。本研究采用涂刷  $TiO_2$  溶胶的方法在模具表面形成一层附着力强、致密的  $TiO_2$  薄膜, 较好地起到了脱模作用。

按体积比 1 : 10 将化学纯钛酸丁酯与分析纯无水乙醇混合搅拌, 在搅拌的同时根据湿度和温度加入一定量分析纯冰醋酸, 以抑制钛酸丁酯的水解速度。搅拌 30min 后即得澄清、均一的  $TiO_2$  溶胶, 该溶胶的稳定性可保证有足够的时间涂刷脱模剂。

涂刷前先用细砂纸将模具表面打磨光滑, 清洗干净, 然后用干净干燥的软毛刷刷涂  $TiO_2$  溶胶。涂刷要有一定力度, 涂刷后即用电热风吹干。涂刷到看不见模具表面的金属光泽即可。所得的脱模剂致密光滑, 与模具附着力强, 在纤维装模过程中不会脱落。实验表明, 使用该脱模剂, 固化后的先驱体能轻松脱模。

### 2.3.2 纤维预制件的制作与成型

采用二维碳纤维布叠层铺排的方法制作纤维预制件。由于构件形状复杂, 难以直接在模具上铺排, 所以在另外加工的阳模上进行铺排。根据构件厚度要求铺排相应层数的纤维布。铺排过程中用双面胶在预制件边缘粘接纤维布, 这样既可固定纤维布, 在裁剪多余纤维布时又能防止纤维散开。

把制作好的纤维预制件装模, 然后合模夹紧, 组装好注料系统和真空系统。抽真空后, 在一定压力下注入先驱体溶液, 当先驱体溶液从排气孔溢出时即停止注料。拆除注料系统和真空系统, 将模具放入烘箱在 120 °C 交联 6h。冷却后脱模即得构件的原始坯体。该坯体在设定的升温速率下裂解, 然后在设定的温度制度下降温, 确保裂解后的制品不变形和开裂。

### 2.3.2 后续致密化与加工

由于先驱体在裂解时会放出小分子而在制品中留下气孔, 所以应重复真空浸渍-裂解过程来提高制品致密度。当达到一定致密度时, 进行钻孔。为避免构件在加工过程中受损伤, 先用应细钻头打孔, 然后

用线切割扩孔至所需尺寸。钻孔后再重复几次真空浸渍-裂解过程, 达到所需致密度。表面打磨光滑后即最终制得符合要求的  $C_t/Si-O-C$  构件 (如图 5 所示)。构件的性能测试有待后续研究。

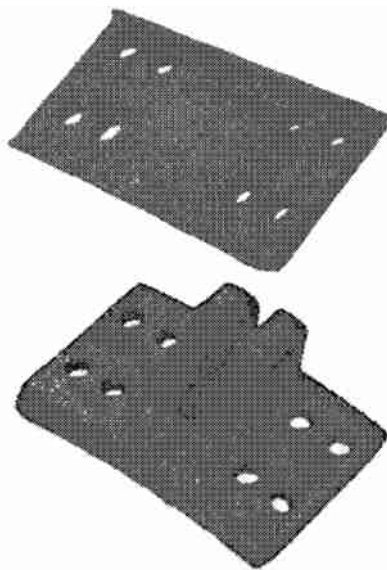


图5 RTMP 工艺制造的  $C_t/Si-O-C$  复杂形状构件

Fig. 5 Complex-shaped  $C_t/Si-O-C$  part fabricated by resin transfer molding and pyrolysis

## 3 结论

(1) PSO 与 DVB 在氯铂酸的催化下可交联固化。当 DVB/PSO = 0.5 时, 陶瓷产率最高, 达到 76%。

(2) DVB/PSO 的粘度以及与碳纤维的润湿性满足 RTM 工艺的要求。

(3) 结合 RTM 和先驱体浸渍裂解的 RTMP 工艺是制备  $C_t/Si-O-C$  复杂形状应用构件的一种好方法, 其中  $TiO_2$  薄膜是合适的脱模剂。

### 参考文献

- [1] Evans A G. J Am Ceram Soc, 1990, 73 (2): 187.
- [2] 傅恒志. 航空材料学报, 1998, 18 (4): 52.
- [3] 马青松, 等. 材料科学与工程, 2000, (4): 92.
- [4] Patel N, et al. Polymer Engineering and Science, 1995; 35 (10): 837.
- [5] 鲍小恒. 先驱体成型陶瓷的致密化研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 1995.

基金项目: 国防预研资助项目

收稿日期: 2001-04-16

作者简介: 马青松 (1975-), 男, 博士生。联系地址: 湖南长沙国防科技大学一院重点实验室 (邮编 410073)。