

浸渍用有机聚锆前驱体的制备与表征^{*}

刘长青 李克智^{**} 张守阳 张雨雷

(西北工业大学材料学院 凝固技术国家重点实验室 陕西省碳/碳复合材料工程技术研究中心 西安 710072)

摘 要 为获得成本低、毒性小的浸渍用 ZrC 陶瓷前驱体,以苯酚、甲醛、八水氧氯化锆、乙酰丙酮和双氧水为原料,制备了有机聚锆前驱体(PZC).该前驱体在空气中可稳定存在,易溶于乙醇,可被稀释到任意黏度.采用 XPS、XRD、NMR、FTIR、流变仪和 TG-DSC 对前驱体的组成与结构进行了表征,并对其动态黏度以及裂解过程进行了分析.结果表明,采用乙醇为溶剂,乙酰丙酮为配位剂,可成功的将锆引入聚合物分子链中,并以 Zr-O 和 Zr-O-C 的形式存在;反应过程中,乙酰丙酮与八水氧氯化锆所形成的络合物为主反应物,通过配位反应与羟甲基酚生成直线双链型结构的 PZC;黏度分析表明,该前驱体在较宽的温度范围(40 ~ 100 °C)具有较低的黏度(50 ~ 800 mPa·s),适合做浸渍剂;该前驱体在 1400 °C 下惰性气氛中裂解,残碳率为 48%,可以作为优良的浸渍用陶瓷前驱体使用.

关键词 前驱体, 浸渍裂解, 碳化锆

在高温惰性气氛中,碳/碳复合材料(C/C)因具有高比强度和高比模量、导热导电性好、抗热震性能好等诸多优点,受到了日益广泛的研究和使用^[1~3].但是在有氧气氛中,C/C 材料在高于 450 °C 下会迅速氧化,从而限制了该材料的高温范围内的应用.国内外已有的研究表明,在材料中引入难熔金属碳化物能够有效地提高 C/C 材料的抗氧化、抗烧蚀及抗粒子冲刷等性能^[4,5].

ZrC 是典型的难熔金属碳化物,具有熔点高、硬度高、力学性能良好等特点,而且其氧化生成的 ZrO₂ 玻璃层可有效地防止 C/C 材料的进一步氧化烧蚀,因而是目前比较常用且性能优异的抗烧蚀材料^[6,7].

前驱体浸渍裂解法,其制备工艺简单、效率高,能够将基体碳与陶瓷颗粒同步引入,解决陶瓷颗粒的分散均匀性问题;而且可通过对前驱体进行分子设计,制备出所需组成和结构的单相或多相陶瓷颗粒改性的 C/C 材料,从而大幅地提高材料的抗氧化和抗烧蚀性能^[8].因而,前驱体浸渍裂解法是将 ZrC 引入到 C/C 复合材料中制备碳化锆改性碳/碳复合材料(ZrC-C/C)比较有效的方法^[9].但是该方法的难点在于含锆有机前驱体的制备难度等,以及如何降低制备成本与前驱体

使用时所用溶剂的毒性^[10].

本文采用苯酚、甲醛、八水氧氯化锆、乙酰丙酮和双氧水为原料,乙醇为溶剂,在氢氧化钠催化下,制备了有机聚锆前驱体 PZC.该合成反应的原料成本低廉,操作简单,所合成的前驱体黏度低,易溶于乙醇且在空气中可稳定存在,适用于浸渍裂解工艺制备 ZrC-C/C.通过 XPS、XRD、FTIR、NMR、流变仪和 TG-DSC 对前驱体的组成与结构进行了表征,并对其动态黏度以及裂解过程进行了分析,推断了该前驱体的形成机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯酚,天津市恒兴化学试剂制造有限公司产品,分析纯;多聚甲醛,天津市福晨化学试剂厂产品,分析纯;氢氧化钠,乙酰丙酮,乙醇,均为天津市恒兴化学试剂制造有限公司产品,分析纯;八水氧氯化锆,天津市丰越化学品有限公司产品,分析纯;双氧水,天津市富于化学试剂厂产品,分析纯.

采用美国 PE 公司 PHI-5400 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪测定前驱体(溶剂去除并烘干后的产物)的元素成分和化学键;前驱体的¹H-NMR 和¹³C-NMR 谱图采用美国 Varian 公司的 Mercury Plus 型

^{*} 2013-04-28 收稿,2013-07-15 修稿;国家自然科学基金(基金号 51272213, 51221001, 51202093)和西北工业大学凝固技术国家重点实验室研究基金(基金号 73-QP-2010)资助项目.

^{**} 通讯联系人,E-mail:likezhi@nwpu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13155

Varian-300 核磁共振谱仪(NMR)在室温下测试,以氘代 DMSO 为溶剂,对其化学结构进行确定;采用荷兰帕纳科公司 XPert Pro MPD 型 X-射线衍射仪(XRD)测定前驱体烘干后和高温热处理后产物的物相组成;采用德国 Bruker 公司的 Vector-22 型红外光谱仪(FTIR)测定前驱体的红外吸收光谱,对其化学键及组成官能团进行确认;前驱体的动态黏度通过美国 TA 公司的圆锥平板型流变仪进行测定;采用德国 Netzsch 公司的 STA429CD/3/7 型热分析仪测试前驱体的 TG-DSC 曲线,保护气氛为氩气,升温速率为 5 K/min.

1.2 实验过程

在装有冷凝回流装置以及搅拌器的三口烧瓶中加入一定量的苯酚和甲醛(摩尔比为 1:1.2),滴加质量浓度为 40% 的氢氧化钠溶液,调节 pH 为 8~9,在 60~75 °C 下,保温反应 1~1.5 h;当反应液的颜色变为浅红棕色的时候,滴加氧氯化锆溶液(八水氧氯化锆、乙醇、乙酰丙酮、双氧水按一定计量比配制,并搅拌均匀),控制反应液的 pH 为 7~9;反应温度为 80~95 °C,恒温反应 1~2 h,反应所得为红棕色半透明的有机聚锆前驱体 PZC. 为了分析该前驱体的形成机理,滴加氧氯化锆溶液前后以及反应进行 30、60、90 和 120 min 时,分别取样;便于比较,在相同的工艺条件下,采用摩尔比为 1:1.2 的苯酚和甲醛,不滴加氧氯化锆溶液,合成一组样品,计为 PC,作为对比实验.

2 结果与讨论

2.1 PZC 的组成与结构分析

图 1 是 PZC 的 XPS 全扫描图谱. 图谱上除了 Cl_{2p} (201.6 eV)、 C_{1s} (285.5 eV)、 O_{1s} (532.3 eV)、 Na_{1s} (1071.9 eV) 以及 C 和 O 的俄歇峰位外,在 183 eV 附近处还出现了较强的 Zr_{3d} 能谱峰. 通过对样品进行全扫描,XPS 可定性分析周期表上除 H 以外的所有元素,且绝对灵敏度高,因此,由图 1 可以认为 PZC 中含有 C、O、Zr、Na 和 Cl 及未检测到的 H.

图 2 是 PZC 的 XRD 谱图分析. 从图中曲线未发现 Zr 的相关衍射峰,仅有标准的 NaCl 的衍射峰,说明该前驱体中无游离的含锆结晶物存在,然而由图 1 的 XPS 元素分析结果可知,该前驱体所含有的元素为 C、O、Zr、Na、Cl 及未检测到的 H,且 Zr 元素的含量约为 15.92 wt%,因而,可以确定该前驱体为含 Zr 的聚合物,且 Zr 可能已进入

聚合物的分子链中,以聚合物的形式存在.

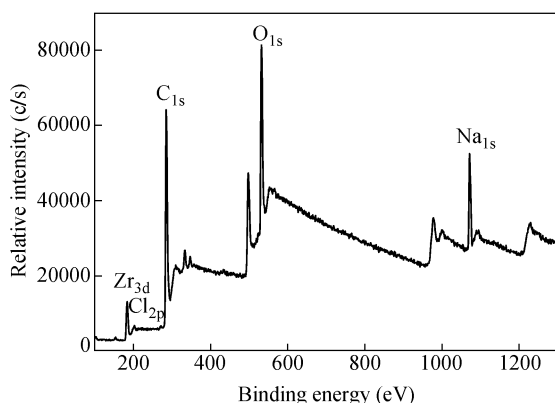


Fig. 1 XPS spectrum of PZC

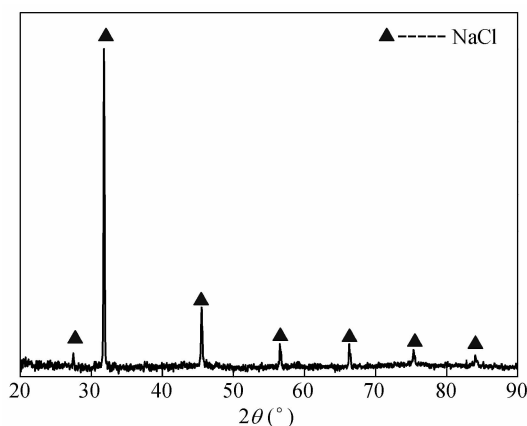


Fig. 2 XRD pattern of PZC

图 3 是 PZC 的 X 射线光电子能谱中 Zr_{3d} 能谱的拟合峰谱图. 图 3 中, Zr_{3d} 的能谱峰可拟合成中心明显分为 182.7 和 184.9 eV 2 个峰,分别归属于 $\text{Zr}-\text{O}$ 键和 $\text{Zr}-\text{O}-\text{C}$ 键^[11]. 而在 179.1 eV 和 181.5 eV 处未观察到 $\text{Zr}-\text{C}$ 的能谱峰^[12,13]. 图 4 是 PZC 的 X 射线光电子能谱中 O_{1s} 能谱的拟合峰谱图. O_{1s} 的能谱峰可拟合成中心为 530.6、531.6 和 533.7 eV 3 个峰,531.6 eV 归属于 $\text{C}=\text{O}$ 的能谱峰,533.7 eV 位置的峰归属与 $\text{C}-\text{O}$ 或者 $\text{C}-\text{OH}$ 的能谱峰,两者位置很难分开,而 530.6 eV 位置的峰为 $\text{O}-\text{Zr}$ 的能谱峰^[14],与 Zr_{3d} 的拟合峰相补充. 因此,从图 3 和图 4 可以看出,Zr 已成功引入到前驱体中,并且主要以 $\text{Zr}-\text{O}$ 键和 $\text{Zr}-\text{O}-\text{C}$ 键的形式存在.

图 5 是 PZC 和 PC 的红外光谱图. 比较两条曲线可知,PZC 和 PC 的图谱中均出现了 1000~1200 cm^{-1} 处醚键的伸缩振动吸收峰^[15],但是 PZC 的醚键伸缩振动峰强度较弱,说明引入锆元

素后,该前驱体中的醚键含量降低. PZC 谱图中未出现游离的乙酰丙酮的 $\text{C}=\text{O}$ 键的特征峰 1710 cm^{-1} (酮式,反式)和 1729 cm^{-1} (酮式,顺式)^[16], 以及 $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ 中羰基的特征吸收峰 (1580 cm^{-1}) 和碳碳双键的特征吸收峰 (1520 cm^{-1})^[17],而在 1450 cm^{-1} 处出现了宽的 $\text{C}=\text{O}$ 的振动峰,以及 1622 cm^{-1} 处微弱的烯醇式乙酰丙酮的 $\text{C}=\text{O}$ 键的特征峰,说明乙酰丙酮与锆形成了络合物 $[\text{Zr}]$ 存在于聚合物分子链中,同时所合成的 PZC 中仍残余少量的乙酰丙酮单体. 另外, PZC 谱图在 560 cm^{-1} 处出现了 $\text{Zr}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰^[18],谱图上没有出现 $\text{Zr}-\text{C}$ 的吸收峰. 结合 XPS 的分析结果,可以推测所合成的有机聚锆前驱体可能是以 $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$ 为分子骨架、 $\text{Zr}-\text{O}-\text{C}$ 为桥联键、羟甲基酚和乙酰丙酮配体为侧链的双链直线型大分子^[19].

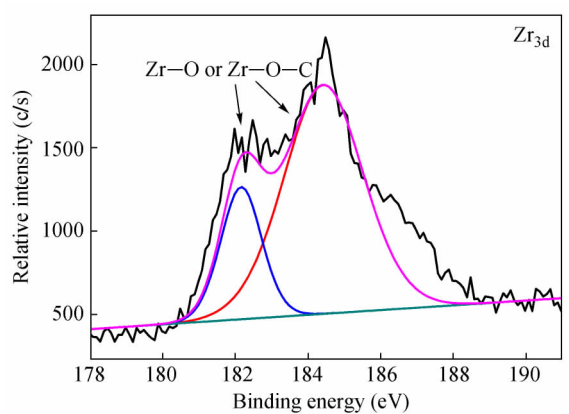


Fig. 3 XPS deconvolution spectra of Zr_{3d} of PZC

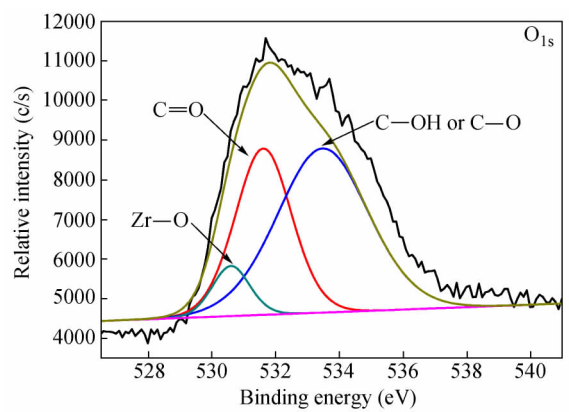


Fig. 4 XPS deconvolution spectra of O_{1s} of PZC

产物的核磁共振研究也证实了这种大分子结构. 图 6 是 PZC 的核磁共振氢谱. 图 6 中, a、b、c 为羟甲基酚分子中苯环上氢原子的化学位移峰; d

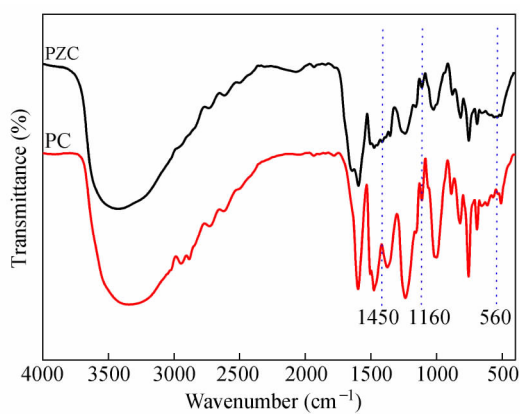


Fig. 5 FTIR spectra of PZC and PC

为羟甲基酚分子中亚甲基氢的化学位移峰; e 为与 Zr 相连的 $-\text{OH}$ 的质子位移峰; f 为二乙酰丙酮锆的质子位移峰; g、h 为与锆相连的乙酰丙酮分子的质子位移峰; o 为溶剂 DMSO 分子的质子位移峰. 图 7 是产物 PZC 的核磁共振碳谱. 图 7 中, a、b、c、d 为羟甲基酚分子中苯环上碳原子的化学位移峰; f、g、h 为乙酰丙酮中碳原子的化学位移峰; e 是与锆相连的羟甲基酚分子中甲基醇碳原子的化学位移峰^[20]; o 为溶剂 DMSO 分子中碳原子的化学位移峰. 此外,通过计算可以发现, e、g 的化学位移分别较相应单体中碳的化学位移发生了较大漂移,表明羟甲基酚与乙酰丙酮中的氧原子与氧氯化锆中的锆原子发生了配位反应,形成了新的化学键^[21].

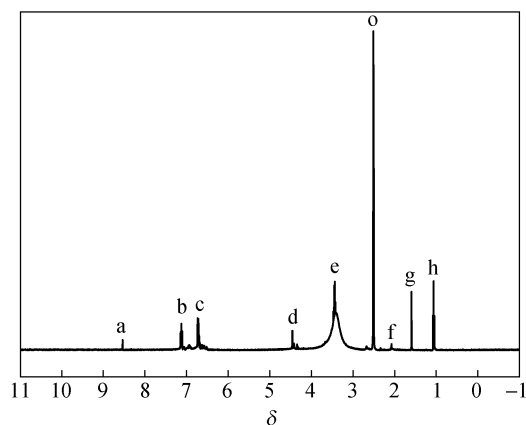
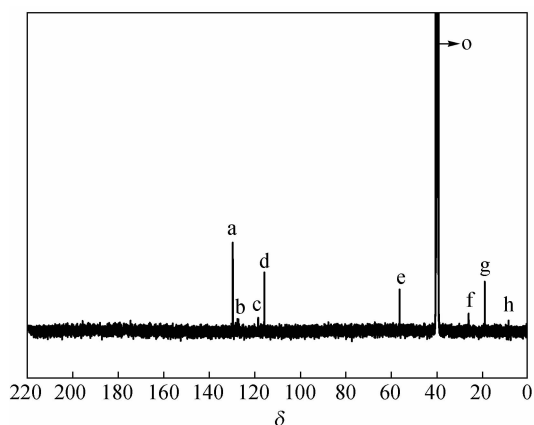


Fig. 6 ^1H -NMR spectrum of PZC

2.2 PZC 的形成机理分析

图 8 是滴加氧氯化锆溶液前后反应液的红外光谱图. 图 8 中 3400 cm^{-1} 处是 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰, 强且宽; 1595 cm^{-1} 处是苯环的碳碳骨架振动; 1485 cm^{-1} 是芳香环 $\text{C}=\text{C}$ 的振动吸收峰;

Fig. 7 ^{13}C -NMR spectrum of PZC

1240 cm^{-1} 是 $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ 的非对称伸缩振动吸收峰; 1160 cm^{-1} 处是醚键 $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰; $600\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 处是 $\text{C}-\text{H}$ 的振动吸收峰. 此外, 图 8 中 a 曲线出现 $2700\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{CO}-\text{H}$ 的振动吸收峰, 该峰的存在说明有游离的甲醛分子存在; 1023 cm^{-1} 处是苄羟基 PhCH_2-O 的伸缩振动吸收峰, 图 8 中 a 曲线该吸收峰很强, 表明反应液中羟甲基含量较高; 图 8 中 b 曲线出现了 1622 cm^{-1} 处游离的乙酰丙酮分子中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰, 1450 cm^{-1} 处乙酰丙酮与锆形成的络合物中 $\text{C}=\text{O}$ 的振动峰以及 560 cm^{-1} 处 $\text{Zr}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰. 说明在引入锆元素之前, 反应液的主要成分是羟甲基酚及游离的甲醛分子, 而乙酰丙酮与锆形成的络合物 $[\text{Zr}]$ 在氧氯化锆前驱体溶液的配制过程中已经形成.

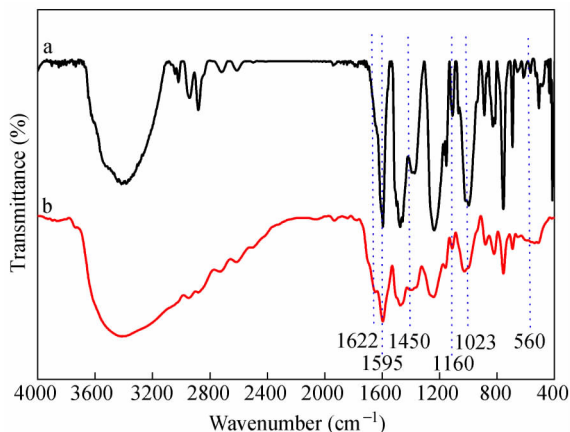


Fig. 8 FTIR spectra of PZC: (a) before adding Zr-containing solution and (b) after adding Zr-containing solution

图 9 是不同反应时间的 PZC 的红外光谱图. 为了分析 PZC 反应过程中各官能团的变化以及

PZC 的形成历程, 取 1595 cm^{-1} 处苯环碳骨架的振动吸收峰为内标, 不同反应时间的 PZC 中 $[\text{Zr}]$ 、 $\text{Zr}-\text{O}$ 、 $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ 、 PhCH_2-O 以及 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰的吸光度 A 与之相比较, 其结果如图 10 和图 11 所示. 从图 10 中可以看出, 随着反应的进行, PZC 的 $A([\text{Zr}])/A(\text{C}=\text{C})$ 与 $A(\text{R}-\text{O}-\text{R}')/A(\text{C}=\text{C})$ 的比值逐渐降低, 而 $A(\text{Zr}-\text{O})/A(\text{C}=\text{C})$ 的比值逐渐升高, 说明在合成 PZC 的反应过程中 $[\text{Zr}]$ (乙酰丙酮与氧氯化锆形成的络合物) 是主反应物, 不断地被消耗, 形成 $\text{Zr}-\text{O}$ 键, 使 $\text{Zr}-\text{O}$ 键的含量逐渐增多, 同时降低了 PZC 中的醚键含量. 从图 11 中可以看出, 随着反应的进行, 反应液中羟甲基酚的含量先增多再减少, 而乙酰丙酮单体的含量逐渐增多. 分析原因主要是, 在反应初期, 未反应的甲醛与苯酚继续反应形成羟甲基酚的速率大于羟甲基酚与乙酰丙酮配体发生配体交换的速率, 因而羟甲基酚的含量增多. 随着反应的进行, 反应液中主反应是羟甲基酚与乙酰丙酮发生配体交换进入聚合物分子链中, 同时将乙酰丙酮单体置换出来, 宏观表现为反应液中乙酰丙酮单体的含量逐渐增多, 羟甲基酚单体的含量逐渐减少.

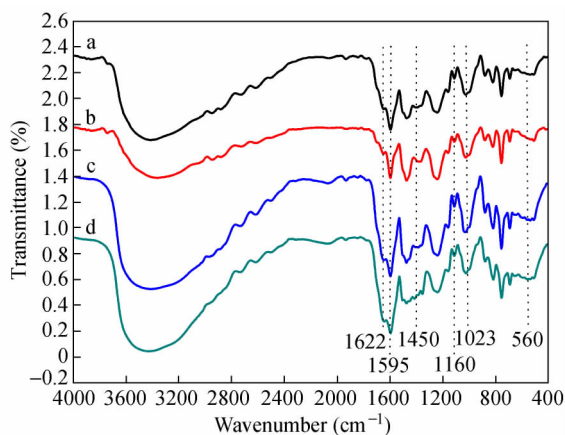


Fig. 9 FTIR spectra of PZC at different reaction times: (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min and (d) 120 min

根据 PZC 的合成原料、工艺过程、结构以及机理分析, 可推断该 PZC 的制备过程主要分为两步: 羟甲基酚的合成及其与氧氯化锆前驱体的共混. 其中, 氧氯化锆前驱体是八水氧氯化锆、乙酰丙酮和乙醇在双氧水的作用下形成的络合物. 在乙醇溶液中, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 凭借自身所携带的结合水, 进行水解和缩聚反应, 通过羟基架桥形成四聚物^[22]. 而乙酰丙酮由于具有较强的亲核效应,

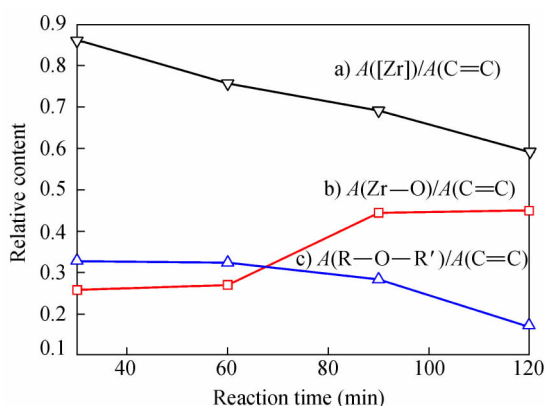


Fig. 10 Influence of reaction time on the $A([Zr])/A(C=C)$, $A(Zr-O)/A(C=C)$ and $A(R-O-R')/A(C=C)$ of PZC in the FTIR spectra

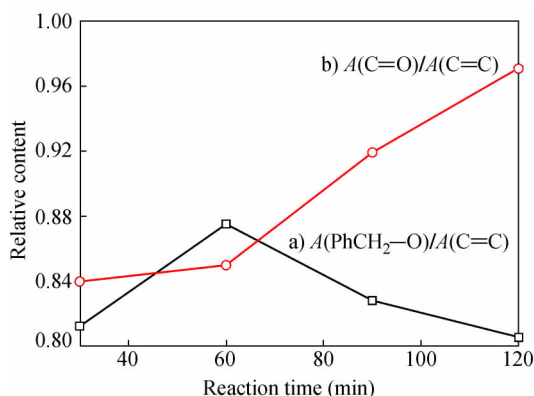


Fig. 11 Influence of reaction time on the $A(PhCH_2-O)/A(C=C)$ and $A(C=O)/A(C=C)$ of PZC in the FTIR spectra

可通过配位反应进入该聚合物的侧链,形成双链状直线型结构的含锆络合物即 $[Zr]$.而双氧水的作用主要是消耗水解产生的 HCl ,促进 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 的水解,同时除去杂质 Cl^- .因此,PZC的形成过程为:第一步是在 $NaOH$ 的催化下,苯酚与甲醛缩合成羟甲基酚(即水杨醇);第二步是在一定温度、pH值的条件下,羟甲基酚利用自身强的亲核性与锆的络合物发生配位反应,通过与乙酰丙酮进行配体交换,形成以 Zr 为中心,类似于“夹心”结构的大分子,即含锆的聚合物.

2.3 PZC的黏度和裂解过程分析

PZC在升温状态下的动态黏度测量曲线如图12所示.可以看出,当工作温度在 $40 \sim 80^\circ C$ 之间时,随着温度的升高,PZC的黏度逐渐将低,从 $800 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 降到 $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$;当温度继续升高,PZC的黏度略有上升.可见,该前驱体在较宽的温度范围内具有较低的黏度,适合作为浸渍剂使用.此

外,研究发现该前驱体具有较好的溶解性,易溶于乙醇等常见有机溶剂,可根据需要被稀释到任意黏度.分析原因可能是由于在合成反应中,前驱体分子中引入了较多的活性基团,如羟基、酮基等,可与溶剂分子形成较强的相互作用,从而使该前驱体易于被溶解.

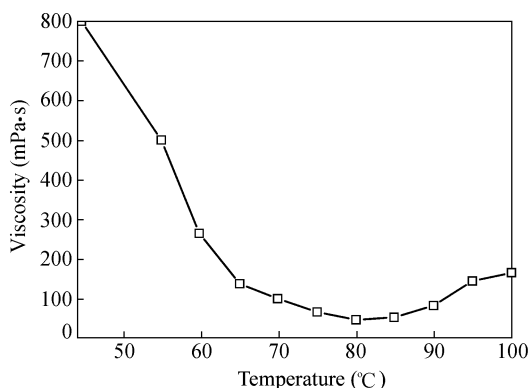


Fig. 12 Viscosity-temperature curve of PZC

图13是PZC在 $30 \sim 1400^\circ C$ 的TG-DSC曲线.由图可以看出,从室温到 $300^\circ C$,有约12%的重量损失,这是由于溶剂、水分的挥发,以及分子间发生交联反应产生的小分子物质以及未反应的单体的挥发引起的;从 $300^\circ C$ 到 $1200^\circ C$,有约32%的质量损失,是失重的主要阶段.在此阶段,PZC发生分解,释放出大量的小分子,同时形成微晶碳以及 ZrO_2 晶相;从 $1200^\circ C$ 到 $1400^\circ C$,质量损失较少,约为7%,该阶段的失重主要是由碳化反应引起的.在该阶段微晶碳与 ZrO_2 发生反应,形成 ZrC .在 $1400^\circ C$,PZC的残碳率为48%,可观察到黑色残留物.DSC曲线对应4个宽的吸热峰,峰温分别为 88.1 、 443.9 、 621.2 和 $993.9^\circ C$;同时对应着2个放热峰,峰温分别为 352.5 和 $501^\circ C$.当PZC被加热时,首先脱除残留的溶剂,在DSC曲线上对应于 $88.1^\circ C$ 的吸热峰;从 $352.5^\circ C$ 到 $443.9^\circ C$ 的转变以及从 $501^\circ C$ 到 $621.2^\circ C$ 的转变,均是由于PZC的分解速率低,所释放的热不足以维持 ZrO_2 的形成所需热量引起的;而 $501.0^\circ C$ 放热峰的出现,是因为在该温度下,前驱体的分解速率达到最大,分解反应最为剧烈.当PZC被加热到 $1000^\circ C$ 左右时, ZrO_2 发生晶型转变,在 $993.9^\circ C$ 形成吸热峰.从 $1200^\circ C$ 到 $1400^\circ C$,DSC曲线的斜率发生显著变化,这主要是由于PZC分解产生的C和 ZrO_2 发生反应生成 ZrC 引起的,这与参考文献9中的分析结论是一致的.

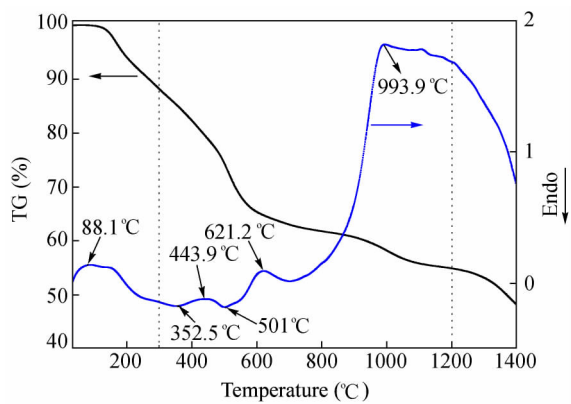


Fig. 13 TG-DSC curves of PZC

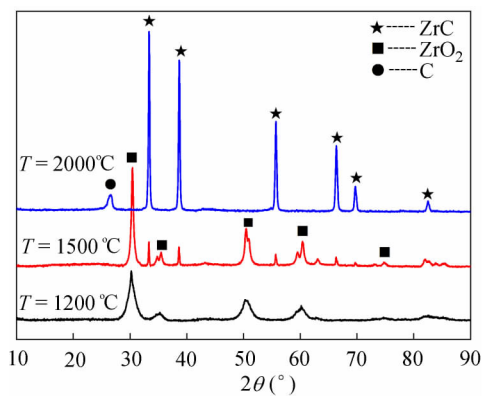


Fig. 14 XRD patterns obtained from PZC pyrolysis at different temperatures

图 14 是经不同温度处理后 PZC 的 XRD 图. 从图 14 看出, PZC 经 1200 °C 热处理 2 h 后只有 ZrO_2 存在; 当处理温度为 1500 °C 时, 产物为 ZrO_2 与 ZrC 的混合物; 当处理温度为 2000 °C 时, 产物为单一的 ZrC 和 C , 说明在该温度下, ZrO_2 已完全转化为 ZrC . 这与图 13 中 TG-DSC 的分析结论是一致的. 结合图 12、图 13 以及图 14 的分析结果可知, 该前驱体黏度低, 质量保留率高, 且热处理后可完全转化为 ZrC , 适合用于浸渍裂解工艺制备 $\text{ZrC}-\text{C}/\text{C}$, 从而解决碳化锆陶瓷前驱体的制备成本高, 工艺复杂以及所用溶剂毒性大等问题.

3 结论

利用苯酚、甲醛、八水氧氯化锆、乙酰丙酮、双氧水为原料, 制备了有机聚锆前驱体 PZC. 该前驱体在较宽的温度范围具有较低的黏度, 热处理后完全转化为碳化锆, 且具有较高的残碳率, 适用于浸渍裂解工艺制备碳化锆改性碳/碳复合材料.

采用无毒的乙醇为溶剂, 乙酰丙酮为配位剂, 可将锆引入聚合物分子链中, 并以 $\text{Zr}-\text{O}$ 和 $\text{Zr}-\text{O}-\text{C}$ 的形式存在. 反应过程中, 乙酰丙酮与八水氧氯化锆所形成的络合物为主反应物, 通过配位反应与羟甲基酚生成有机聚锆前驱体.

REFERENCES

- Zhong J H, Qiao S R, Lu G F, Zhang Y B, Han W B, Jia D C. J Mater Process Tech, 2007, 190: 358 ~ 362
- Ma Y, Chen Z H. Ceram Int, 2012, 38(5): 4229 ~ 4235
- Li Z Q, Li H J, Li W, Wang J, Zhang S Y, Guo J. Appl Surf Sci, 2011, 258(1): 565 ~ 571
- Zhang X H, Qu Q, Han J C, Han W B, Hong C Q. Scripta Mater, 2008, 59: 753 ~ 756
- Xie J, Li K Z, Li H J, Fu Q G, Guo L J. Ceram Int, 2013, 39(4): 4171 ~ 4178
- Zhao D, Zhang C R, Hu H F, Zhang Y D. Ceram Int, 2011, 37(7): 2089 ~ 2093
- Wang Y G, Zhu X J, Zhang L T, Cheng L F. Ceram Int, 2011, 37(4): 1277 ~ 1283
- Zhang Weigang(张伟刚). Materials China(中国材料进展), 2011, (11): 25 ~ 31
- Tao X Y, Qiu W F, Li H, Zhao T, Wei X Y. Chinese Chem Lett, 2012, (9): 1075 ~ 1078
- Fu Qiangang(付前刚), Li Hejun(李贺军), Shen Xuetao(沈学涛), Li Kezhi(李克智). Materials China(中国材料进展), 2011, (11): 6 ~ 12
- Won Y S, Kim Y S, Varanasi V G, Kryliouk O, Anderson T J, Sirimanne C T, McElwee-White L. J Cryst Growth, 2007, 304(2): 324 ~ 332
- Craciun D, Bourne G, Socol G, Stefan N, Dorcioman G, Lambers E, Craciun V. Appl Surf Sci, 2011, 257(12): 5332 ~ 5336
- Craciun D, Socol G, Stefan N, Bourne G, Craciun V. Appl Surf Sci, 2009, 255(10): 5260 ~ 5263
- Gao D, Zhang Y, Xu C L, Song Y, Shi X B. Mater Chem Phys, 2011, 126(1-2): 156 ~ 161
- Zheng Shunxing(郑顺兴), Lin Yuanjie(林渊杰), Lv Zhaoping(吕兆萍). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (10): 979 ~ 984
- Liu Heyi(刘和义), Liu Guishuang(刘贵双), Pei Shiguang(裴石光), Chen Yan(陈炎), Liu Jinqing(刘金强). Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报), 2011, (6): 1410 ~ 1414
- Cao Shuwei(曹淑伟), Xie Zhengfang(谢征芳), Wang Jun(王军), Wang Hao(王浩). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (6): 621 ~ 625
- Shu Zhanxia(舒展霞). Hydro/Solvothermal Controlled Synthesis and Properties Characterization of Zirconia Nanomaterial(二氧化锆纳米材料)

- 料的水热/溶剂热法控制合成及性质表征), Doctoral Dissertation of Shandong University(山东大学博士学位论文), 2012
- 19 Cheng Guangwen(程广文), Guo Yalin(郭亚林). Materials Review(材料导报), 2012, (S2): 415 ~ 418
- 20 Hua Yongsheng(花永盛), Chen Lai(陈来), Li Xianfu(李现府), Gao Mengjiao(高孟姣), Sun Jinliang(孙晋良). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (6): 596 ~ 601
- 21 Zhao J K, Han X W, Liu X M, Bao X H, Hang J F, Jiang B. Sin Chin; Ser B, 2000, 43(1): 40 ~ 50
- 22 Song Fangfang(宋芳芳), Guo Xingzhong(郭兴忠), Cheng Benjun(程本军), Yang Hui(杨辉). Materials for Mechanical Engineering(机械工程材料), 2006, (7): 72 ~ 74

Preparation and Characterization of Zirconium-containing Ceramic Precursor Used for Impregnation

Chang-qing Liu, Ke-zhi Li^{*}, Shou-yang Zhang, Yu-lei Zhang

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Carbon/Carbon Composites Research Center,
School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract A kind of low cost and toxicity ceramic precursor with zirconium (PZC) used for impregnation was successfully synthesized with phenol, paraformaldehyde (PA), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, acetylacetone (Hacac) and H_2O_2 as raw materials. The precursor was air stable and can be diluted in ethanol to any expected viscosity. The composition, structure, viscosity and pyrolysis process of the precursor were analyzed by X-ray diffractometer (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transform infrared spectra (FTIR), the cone and plate rheometer and thermogravimetric analyser-differential scanning calorimetry (TG-DSC). The results showed that incorporation of Zr— on to the polymer backbone was successfully done, using Hacac as complexing agent and ethanol as solvent, and the obtained precursor might be Zr—O and Zr—O—C chain polymer with acetylacetone and hydroxymethyl phenol as ligands. During reaction, the coordination compound [Zr] prepared by the coordination reaction between $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and acetylacetone (Hacac) was the main reactive group. And PZC was prepared by the coordination reaction of [Zr] and the hydroxymethyl phenol which was synthesized by reaction between phenol and formaldehyde. Results indicated that the precursor showed long temperature range of 40 ~ 80 °C and low viscosity of 50 ~ 800 mPa · s, which was suitable for impregnation. The ceramic yield ratio of the precursor was 48% at 1400 °C, pyrolysis products were ZrO_2 and ZrC, while initial formation temperature of ZrC was higher than 1200 °C, and the precursor transformed into ZrC completely at 2000 °C. Thus, it is a kind of ceramic precursor suitable for infiltration and pyrolysis to obtain ZrC modified carbon/carbon composites.

Keywords Ceramic precursor, Precursor infiltration and pyrolysis, ZrC

* Corresponding author: Ke-zhi Li, E-mail: likezhi@nwpu.edu.cn