

学校编码: 10384  
学号: 20720141150137

分类号\_密级  
UDC

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

连续 SiOC 陶瓷纤维的制备及其结构和性能的研究

Preparation and Characterization of Continuous Silicon  
Oxycarbide Ceramic Fibers

周 彤

指导教师姓名: 陈立富 教授

专业名称: 材 料 工 程

论文提交日期: 2017 年 4 月

论文答辩时间: 2017 年 5 月

学位授予日期: 2017 年 6 月

答辩委员会主席:  
评 阅 人:

2017 年 5 月

连续 SiOC 陶瓷纤维的制备及其结构和性能的研究

指导教师

陈立富

教授

厦  
门  
大  
学

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

中文摘要 .....	I
英文摘要 .....	II
论文插图 .....	III
论文表格 .....	V
<b>第一章 绪 论</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 连续陶瓷纤维概述</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 碳纤维.....	1
1.1.2 玻璃纤维.....	1
1.1.3 氧化物陶瓷纤维.....	2
1.1.4 碳化硅陶瓷纤维.....	2
<b>1.2 SiOC 陶瓷概述</b> .....	<b>4</b>
1.2.1 SiOC 陶瓷的早期研究.....	4
1.2.2 SiOC 陶瓷的结构与成分.....	5
1.2.3 SiOC 陶瓷中自由碳的研究.....	6
<b>1.3 SiOC 陶瓷的制备方法</b> .....	<b>9</b>
<b>1.4 SiOC 陶瓷的研究现状</b> .....	<b>10</b>
1.4.1 热解过程中 SiOC 陶瓷结构演变.....	10
1.4.2 SiOC 陶瓷纤维的制备相关研究.....	12
<b>1.5 论文的研究目标</b> .....	<b>14</b>
<b>1.6 拟解决的科学问题</b> .....	<b>14</b>
<b>1.7 创新点</b> .....	<b>15</b>
<b>1.8 参考文献</b> .....	<b>16</b>
<b>第二章 实验部分</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1 实验原料及试剂</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2 设备及仪器</b> .....	<b>22</b>

<b>2.3 实验流程 .....</b>	<b>23</b>
2.3.1 软化点.....	23
2.3.2 针筒实验.....	25
2.3.3 脱泡.....	25
2.3.4 熔融纺丝.....	25
2.3.5 交联固化.....	27
2.3.6 热解.....	27
<b>2.4 分析与表征 .....</b>	<b>28</b>
2.4.1 GPC.....	28
2.4.2 NMR .....	29
2.4.3 凝胶含量.....	31
2.4.4 热分析.....	32
2.4.5 FT-IR.....	33
2.4.6 SEM .....	35
2.4.7 元素分析.....	36
2.4.8 XRD .....	37
2.4.9 RMS .....	38
2.4.10 拉伸强度.....	38
2.4.11 密度.....	40
2.4.12 介电性能.....	41
<b>2.5 参考文献 .....</b>	<b>43</b>
<b>第三章 结果与讨论.....</b>	<b>45</b>
<b>3.1 先驱体的性质和结构 .....</b>	<b>45</b>
3.1.1 PMSQ 的溶解特性.....	45
3.1.2 PMSQ 的熔融特性.....	45
3.1.3 GPC 分析.....	46
3.1.4 <sup>1</sup> H-NMR .....	47
<b>3.2 交联分析 .....</b>	<b>49</b>
3.2.1 凝胶含量.....	49
3.2.2 热分析.....	49
3.2.3 FT-IR.....	51
3.2.4 <sup>29</sup> Si-NMR .....	53
<b>3.3 形貌分析 .....</b>	<b>54</b>
3.3.1 宏观形貌.....	54
3.3.2 微观形貌.....	55

---

<b>3.4 SiOC 陶瓷纤维的成分 .....</b>	<b>58</b>
<b>3.5 SiOC 陶瓷纤维的结构 .....</b>	<b>59</b>
3.5.1 FT-IR.....	59
3.5.2 <sup>29</sup> Si-NMR .....	60
3.5.3 XRD .....	62
3.5.4 RMS .....	62
3.5.5 小结.....	64
<b>3.6 SiOC 陶瓷纤维的性能 .....</b>	<b>65</b>
3.6.1 拉伸强度.....	65
3.6.2 密度.....	66
3.6.3 介电性能.....	67
3.6.4 小结.....	68
<b>第四章 结论和展望.....</b>	<b>69</b>
4.1 结论.....	69
4.2 展望.....	69
<b>攻读硕士学位论文期间论文发表情况 .....</b>	<b>70</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>71</b>

## Contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English .....</b>	<b>II</b>
<b>List of Figures .....</b>	<b>III</b>
<b>List of Tables .....</b>	<b>V</b>
<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introduction of continuous fibers.....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Carbon fibers.....	1
1.1.2 Glass fibers.....	1
1.1.3 Oxide ceramic fibers .....	2
1.1.4 Silicon carbide ceramic fibers.....	2
<b>1.2 Introduction of SiOC ceramics.....</b>	<b>4</b>
1.2.1 Early researches on SiOC ceramics .....	4
1.2.2 Structures and compositions of SiOC ceramics.....	5
1.2.3 Free carbon of SiOC ceramics .....	6
<b>1.3 Preparation methods of SiOC ceramics .....</b>	<b>9</b>
<b>1.4 Current status of SiOC ceramics.....</b>	<b>10</b>
1.4.1 Microstructure evolution during pyrolysis process.....	10
1.4.2 Researches on preparation of SiOC ceramics.....	12
<b>1.5 Scope.....</b>	<b>14</b>
<b>1.6 Objective .....</b>	<b>14</b>
<b>1.7 Innovation.....</b>	<b>15</b>
<b>1.8 References.....</b>	<b>16</b>
<b>Chapter 2 Experimental section.....</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Materials and reagents .....</b>	<b>21</b>
<b>2.2 Equipments and apparatus.....</b>	<b>22</b>
<b>2.3 Experiments.....</b>	<b>23</b>
2.3.1 Soft point.....	23
2.3.2 Syringe test.....	25
2.3.3 Removing bubbles .....	25
2.3.4 Melt spinning .....	25
2.3.5 Curing process .....	27
2.3.6 Pyrolysis process.....	27
<b>2.4 Analysis and characterization .....</b>	<b>28</b>

2.4.1 GPC.....	28
2.4.2 NMR .....	29
2.4.3 Gel content.....	31
2.4.4 TG-DSC .....	32
2.4.5 FT-IR.....	33
2.4.6 SEM .....	35
2.4.7 Element analysis .....	36
2.4.8 XRD .....	37
2.4.9 RMS .....	38
2.4.10 Tensile strength.....	38
2.4.11 Density .....	40
2.4.12 Reflection loss.....	41
<b>2.5 References.....</b>	<b>43</b>
<b>Chapter 3 Results and discussion.....</b>	<b>45</b>
<b>3.1 Properties and structure of the precursor.....</b>	<b>45</b>
3.1.1 Solubility.....	45
3.1.2 Melting behavior.....	45
3.1.3 GPC.....	46
3.1.4 <sup>1</sup> H-NMR .....	47
<b>3.2 Curing analysis.....</b>	<b>49</b>
3.2.1 Gel content.....	49
3.2.2 TG-DSC .....	49
3.2.3 FT-IR.....	51
3.2.4 <sup>29</sup> Si-NMR .....	53
<b>3.3 Morphology analysis.....</b>	<b>54</b>
3.3.1 Macrography .....	54
3.3.2 Micrography.....	55
<b>3.4 Compositions of SiOC ceramic fibers.....</b>	<b>58</b>
<b>3.5 Structural analysis of SiOC ceramic fibers.....</b>	<b>59</b>
3.5.1 FT-IR.....	59
3.5.2 <sup>29</sup> Si-NMR .....	60
3.5.3 XRD .....	62
3.5.4 RMS .....	63
3.5.5 Summary .....	64
<b>3.6 Properties of SiOC ceramic fibers.....</b>	<b>65</b>
3.6.1 Tensile strength.....	65
3.6.2 Density .....	66
3.6.3 Reflection loss.....	67
3.6.4 Summary .....	67
<b>Chapter 4 Conclusions and perspective .....</b>	<b>69</b>

<b>4.1 Conclusions</b> .....	<b>69</b>
<b>4.2 Perspective</b> .....	<b>69</b>
<b>Publications</b> .....	<b>70</b>
<b>Acknowledgements</b> .....	<b>71</b>

厦门大学博硕士论文摘要库

## 摘要

以聚甲基倍半硅氧烷 (Polymethylsilsesquioxane, PMSQ) 为先驱体, 采用熔融纺丝法制备原丝, 然后经过化学交联使其固化, 最后在惰性气氛中进行高温热解, 成功制备了硅氧碳 (Silicon oxycarbide, SiOC) 陶瓷纤维。采用  $^{29}\text{Si}$ -NMR、XRD、FT-IR、SEM、RMS、TG-DSC 等表征技术系统地研究了在交联以及高温热解过程中纤维的化学组成、相组成和微观组织的演变规律, 并对 SiOC 陶瓷纤维的拉伸强度、密度以及性介电性能进行了测试。

PMSQ 具有良好的熔融纺丝性能, 通过化学方法交联固化, 交联后纤维的凝胶含量为 88.1%。经  $850^\circ\text{C}$  热解后得到 SiOC 陶瓷纤维, 陶瓷产率 83.5%, 纤维表面光滑, 断面致密, 无明显缺陷。SiOC 陶瓷纤维为无定型态, Si 原子的连接方式以  $\text{SiO}_4$  和  $\text{CSiO}_3$  结构为主, 其次为  $\text{C}_2\text{SiO}_2$  和  $\text{SiC}_4$  结构, 几乎不含  $\text{C}_3\text{SiO}$  结构。SiOC 陶瓷纤维中各元素含量分别为 Si: 41.32~46.59%, H: 0.63~1.43%, C: 12.14~13.40%, O: 45.04~52.90%, 其中 H 含量随热解温度的升高而降低。体系中还有自由碳, 碳筹尺寸随着热解温度升高而下降, 尺度为 1.35~1.40nm。

$1200^\circ\text{C}$  以下, SiOC 陶瓷纤维的单丝拉伸强度随着热解温度的升高而增大, 最高拉伸强度为 818MPa。纤维的密度随着热解温度的升高也呈现出增大的趋势, 变化范围为  $1.99\sim 2.41\text{g}/\text{cm}^3$ 。在  $800^\circ\text{C}$  的  $\text{N}_2$  气氛中热解 2h 获得的 SiOC 陶瓷纤维的反射损耗低于 -10dB 的频段宽度达 1.7GHz, 具有吸波性能。

关键词: 硅氧碳; 熔融纺丝; 化学交联

## Abstract

Silicon oxycarbide (SiOC) ceramic fibers are made by melt spinning, chemical curing and pyrolysis in inert atmosphere using PMSQ as the ceramic precursor. GPC, FT-IR, NMR, RMS, XRD, SEM, TG-DSC and elements analysis were performed on as-spun, cured and pyrolyzed fibers. Tensile strength, density and reflection loss were measured.

PMSQ is readily spinnable. The as-spun fibers can be cured using ammonia as the curing reagent and the gel content is up to 88.1%. The cured fibers are converted into ceramic fibers by pyrolysis in  $N_2$  at  $850^\circ C$ , giving the ceramic yield of 83.5%. The fiber surface and the fracture surface are smooth and without cracks and obvious defects. After pyrolysis, the Si-O-C ceramic fibers were amorphous with  $SiO_4$  and  $CSiO_3$  as the major structural units,  $C_2SiO_2$  and  $SiC_4$  as the minor units and essentially no  $C_3SiO$  structure. SiOC ceramic fibers are composed of Si (41.32~46.71%), H (0.58~1.52%), C (11.65~13.85%), O (45.04~52.90%). The content of H decreases with the pyrolysis temperature while that of C increases. There was free carbon in SiOC fibers with the size of carbon clusters of 1.35~1.40 nm.

Both tensile strength and density increase with pyrolysis temperatures. The maximum tensile strength is 818 MPa, and the density ranges from  $1.99 g/cm^3$  to  $2.41 g/cm^3$ . The SiOC have reflection loss of -10 dB with a band width of 1.7 GHz, showing microwave absorption ability.

**Keywords:** Silicon oxycarbide fibers, melt spinning, chemical curing

## 论文插图

- 图 1-1 先驱体转化法制备碳化硅纤维的工艺流程图
- 图 1-2 富碳的 SiOC 陶瓷在 Si-O-C 三元相图中的位置
- 图 1-3 A. Saha 所提出的无定型 SiOC 结构模型
- 图 2-1 熔融纺丝法制备 SiOC 陶瓷纤维流程图
- 图 2-2 晶体 (a) 和非晶体 (b) 的熔融曲线示意图
- 图 2-3 熔融纺丝示意图
- 图 2-4 凝胶渗透色谱仪工作原理
- 图 2-5 SiOC 网络中硅原子的结构
- 图 2-6 索氏提取示意图
- 图 2-7 分子振动方式分类
- 图 2-8 纤维 SEM 样品制作方法
- 图 2-9 拉伸强度测试实验示意图
- 图 2-10 矢量网络分析仪
- 图 3-1 PMSQ 硅树脂的分子量及分布图
- 图 3-2 PMSQ 硅树脂的  $^1\text{H-NMR}$  谱图
- 图 3-3 PMSQ 硅树脂分子结构中共振特征峰的归属
- 图 3-4 交联丝在  $\text{N}_2$  气氛中的 TG-DSC 变化曲线
- 图 3-5 PMSQ 原丝和交联丝的 FT-IR 谱图
- 图 3-6 交联丝的固态核磁共振硅谱
- 图 3-7 SiOC 纤维的数码照片
- 图 3-8 PMSQ 原丝 SEM 形貌
- 图 3-9 交联丝的微观形貌 (a:断面形貌; b:表面低倍; c:表面形貌)
- 图 3-10 SiOC 陶瓷纤维的表面和断面形貌
- 图 3-11 SiOC 陶瓷纤维的 FT-IR 谱图

图 3-12 SiOC 陶瓷纤维的  $^{29}\text{Si}$ -NMR 谱图

图 3-13 SiOC 陶瓷纤维的 XRD 谱图

图 3-14 SiOC 陶瓷纤维的 RMS 谱图

图 3-15 SiOC 陶瓷纤维中碳筹尺寸的变化

图 3-16 SiOC 陶瓷纤维的平均单丝拉伸强度

图 3-17 SiOC 陶瓷纤维密度的变化

图 3-18 SiOC 陶瓷纤维的反射损耗

厦门大学博硕士论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库