

碳化硅基陶瓷先驱体的分子及聚集态结构

杨景明

指导教师 张颖 教授

厦门大学

厦门大学博硕士学位论文摘要库

学校编码：10384

密级 _____

学号：20720070153461

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

碳化硅基陶瓷先驱体的分子及
聚集态结构

On the Molecular and Aggregation Structures of SiC-based
Ceramic Precursors

杨景明

指导教师姓名：张颖教授

专业名称：材 料 学

论文提交日期：2010年8月

论文答辩日期：2010年 月

学位授予日期：2010年 月

2010年8月



On the Molecular and Aggregation Structures of SiC-based Ceramic Precursors

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Doctor of Engineering

By

Jingming Yang

Supervised by

Ying Zhang

Department of Materials Science and Engineering, College of Materials

Xiamen University

August, 2010

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

目 录

摘 要	I
Abstract	II
第一章 引言	1
1.1 碳化硅基陶瓷先驱体的研究进展	2
1.1.1 先驱体概述	2
1.1.2 先驱体的结构及其表征方法	11
1.2 目前存在的问题	31
1.3 研究目标、内容及意义	32
1.3.1 研究目标和内容	32
1.3.2 研究意义	32
1.4 创新点	33
第二章 材料、方法与设备	34
2.1 实验材料	34
2.2 SiC 基陶瓷先驱体的合成及其纺丝	34
2.2.1 PDMS 分温度段裂解产物收集	34
2.2.2 聚碳硅烷 (PCS) 的合成	34
2.2.3 聚铝碳硅烷 (PACS) 的合成	35
2.2.4 PACS 的熔融纺丝	37
2.3 实验表征仪器及方法	38
2.3.1 元素分析	38
2.3.2 结构表征	40
2.3.3 物理化学性质表征	42
2.4 SiC 基陶瓷先驱体结构的分子模拟	43
2.4.1 分子模拟软件	43
2.4.2 结构模型的建立及其优化	44
2.4.3 结构和性质的分子模拟计算	45
第三章 实验结果	46

3.1 先驱体的化学组成与结构	46
3.1.1 化学组成	46
3.1.2 结构分析	47
3.2 先驱体的基本性质表征	80
3.2.1 热化学性质	80
3.2.2 软化点	81
3.2.3 密度	82
3.2.4 原丝形貌及力学性能	83
3.3 本章小结	85
第四章 讨论	87
4.1 先驱体的分子结构	87
4.1.1 线性及环化结构	87
4.1.2 支化问题	91
4.1.3 异元素	94
4.1.4 分子结构定量分析方法的应用	98
4.2 先驱体的聚集态结构	106
4.2.1 理想结构模型	107
4.2.2 理想结构的 X 射线散射及径向分布函数曲线	110
4.2.3 中程有序结构	117
4.2.4 聚集态结构定量分析方法的应用	124
4.3 本章小结	131
第五章 结论	133
第六章 对未来工作的建议	135
参 考 文 献	136
攻读博士期间已发表和待发表论文	143
致 谢	145

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract	II
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Research progresses in SiC-based ceramic precursors.....	2
1.1.1 Overview of precursors.....	2
1.1.2 Structures and characterizations of precursors	11
1.2 Current problems	31
1.3 Research objectives, contents and significance	32
1.3.1 Research objectives and contents	32
1.3.2 Research significance	32
1.4 Research Originalities.....	33
Chapter 2 Materials, Methods and Apparatus.....	34
2.1 Materials	34
2.2 Syntheses and spinning of SiC-based ceramic precursors	34
2.2.1 Collection of pyrolyzed products from PDMS.....	34
2.2.2 Synthesis of polycarbosilane (PCS).....	34
2.2.3 Synthesis of polyaluminocarbosilane (PACS).....	35
2.2.4 Melt-spinning of PACS.....	37
2.3 Characterization instruments and methods	38
2.3.1 Elemental analysis	38
2.3.2 Structural characterizations	40
2.3.3 Physical and chemical properties characterizations	42
2.4 Molecular structural simulation for SiC-based ceramic precursors.....	43
2.4.1 Software for molecular simulations.....	43
2.4.2 Construction and optimization of structural models.....	44
2.4.3 Molecular simulation calculations of structures and properties	45
Chapter 3 Experimental Results.....	46
3.1 Chemical compositions and structures of precursors.....	46
3.1.1 Chemical compositions.....	46
3.1.2 Structural analysis.....	47

3.2 Basic properties of precursors	80
3.2.1 Thermal chemistry properties	80
3.2.2 Softening point.....	81
3.2.3 Density	82
3.2.4 Morphology and mechanical properties of precursor fibers.....	83
3.3 Summary	85
Chapter 4 Discussion.....	87
4.1 Molecular structures of precursors	87
4.1.1 Linear and cyclic structures	87
4.1.2 Branching problem	91
4.1.3 Heteroelements	94
4.1.4 Applications of the molecular structural quantitative analysis method.....	98
4.2 Aggregation structures of precursors	106
4.2.1 Ideal structural models.....	107
4.2.2 WAXS and RDF curves of ideal structural models	110
4.2.3 Medium-range ordering structures	117
4.2.4 Applications of the aggregation structural quantitative analysis method	124
4.3 Summary	131
Chapter 5 Conclutions	133
Chapter 6 Suggestions for Future Works	135
References	136
Publications.....	143
Acknowledgements.....	145

摘要

聚碳硅烷 (PCS) 及含少量金属异元素的聚碳硅烷 (PMCS, M=Al, Zr, Ti 等) 是制备碳化硅基陶瓷及其纤维的先驱体。先驱体的结构及性质将影响碳化硅基陶瓷的制备工艺及性能。因此, 了解并掌握先驱体的结构与性质, 是实现先驱体分子设计以获得性能优异的碳化硅基陶瓷的重要科学基础。由于 PCS 类先驱体分子量相对较低、分子结构极其复杂、合成过程中对环境非常敏感, 常规的高聚物理论和表征方法不能直接应用于 PCS 类先驱体, 至今无法获得其确定的分子及聚集态结构信息。

本文通过合成一系列 PCS 及聚铝碳硅烷(PACS)样品, 并对其进行常规的元素分析及核磁共振 (NMR) 等表征, 在此基础上建立了先驱体分子结构中 Si-C 线性、环化、支化和异元素的定量分析方法; 分析 ^{29}Si NMR 谱发现了新的谱峰, 并确定其归属于 HSiC_2O ; ^1H NMR 谱中的 SiH 峰可进一步解析为 Si-H_x ($x=1,2$) 峰, 并确定了其在线性和六元环状结构中的归属; 结合广角 X 射线散射表征结果和分子模拟计算, 根据简化的理想结构模型, 提出了先驱体的混合结构理论模型, 发展了先驱体的中程有序结构及局部有序畴的定量分析方法; 并将以上定量分析方法应用到先驱体及原丝体系, 初步探讨了合成温度、原料投入量等对分子及聚集态结构的影响。

结果表明, PCS 和 PACS 分子主要由 Si-C 六元单环组成, 同时含有少量的线性及六元稠环。固态 PCS (S-PCS) 和液态 PCS (L-PCS) 的 Si-C 六元单环、线性和六元稠环的比例分别为: 3.3: 1: 0.4 和 2.0: 1: 0.1; S-PCS 的平均支化度约为 0.42; PCS 中异元素氧以 Si-O-Si 和 Si-O-H 存在, PACS 中异元素氧和铝以 Si-O-Si 和 Al-O-Si 存在。先驱体的中程有序距离产生于紧密堆积的卷曲链团簇颗粒间的相互作用和相邻的伸直棒状链间的相互作用, 尤其是前者起主导作用, 而卷曲链团簇颗粒可能是碳化硅基陶瓷中出现 $\beta\text{-SiC}$ 细晶粒 (1~2nm) 的根源。计算出 PCS 和 PACS 的平均卷曲链团簇颗粒间距 (\bar{r}^P) 及平均棒状伸直链间距 (\bar{r}^C) 分别为: $\bar{r}^P(\text{PCS})=11.150\text{\AA}$, $\bar{r}^C(\text{PCS})=7.514\text{\AA}$; $\bar{r}^P(\text{PACS})=9.943\sim 11.988\text{\AA}$, $\bar{r}^C(\text{PACS})=7.167\sim 8.236\text{\AA}$ 。基于 S-PCS 合成的 PACS 在 320°C 时有最小的环线比、最窄的分子量分布系数、最大的数均分子量和最高的软化点, 而基于 L-PCS 合成的 PACS 没有此特性; Si-C 环状和线性结构分别择优分布于 PACS 纤维的横、纵截面。

关键词: 碳化硅基陶瓷先驱体 聚碳硅烷 聚铝碳硅烷 分子结构 聚集态结构

Abstract

Polycarbosilane (PCS) and polymetallocarbosilane (PMCS) which is PCS with small amount of metallic atoms are the precursors to produce silicon carbide (SiC)-based ceramics and ceramic fibers. The structures and properties of the precursors will affect the producing processes of SiC-based ceramics and their properties. Therefore, it is important to understand the structures and properties of the precursors in order to provide a scientific basis for achieving excellent properties of SiC-based ceramics by designing from the molecular level of precursors. Since PCS-type precursors are low in molecular weight, complicated in molecular structures and sensitive to synthesis conditions, the conventional polymer theories and characterization methods can not be directly used for PCS-type precursors. No information about their accurate molecular and aggregation structures has been available so far.

In this work, a series of PCS and polyaluminocarbosilane (PACS) samples were prepared and characterized by conventional elemental analysis and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy. The quantitative methods in analyzing molecular structures of PCS/PACS including Si-C linear, cyclic, branching segments and heteroelements were established based on the elemental analysis results and NMR data; New peak in ^{29}Si NMR was reported and the peak was assigned to HSiC_2O ; The SiH peak in ^1H NMR could be further deconvoluted into Si-H_x ($x=1,2$) through which the corresponding linear and cyclic structures were determined. The mixed theoretic structural model based on several simplified ideal structural models was proposed in combining both wide-angle X-ray scattering analysis and molecular simulation methods. The quantitative methods in analyzing local-ordering distances and medium-range ordering in aggregation structures of PCS/PACS were also developed. By applying the abovementioned quantitative analysis methods into PACS and its fibers, the effects of such preparing parameters as temperature and amount of reactants on the molecular and aggregation structures were preliminary investigated.

The results indicated that PCS/PACS molecules mainly composed of Si-C six-member single rings with small amounts of linear segments and condensed rings. The relative ratios of Si-C cyclic, linear and condensed segments for solid PCS (S-PCS) and liquid PCS (L-PCS) were determined to be 3.3:1:0.4 and 2.0:1:0.1, respectively. The average degree of branching of S-PCS was approximately 0.42, indicating that there were 4 possible branching points in average every 10 silicon or carbon atoms. The existing form of

heteroelement in PCS was oxygen which is in the forms of Si–O–Si and Si–O–H, while the existing forms of heteroelements in PACS were oxygen and aluminum which are in the forms of Si–O–Si and Al–O–Si. The medium-range ordering distance in precursors were derived by the interactions of close-packed cluster particles formed by curling chains and neighbored rod-like straighten chains, in particular the contributions from the former. The appearance of β -SiC fine crystallites (1~2nm) structure in amorphous SiC-based ceramics was due possibly to the close-packed cluster particles formed by curling chains. Accordingly, the values for the average distance of curling chains cluster particles (\bar{r}^P) and average distance of straighten chains (\bar{r}^C) were evaluated to be $\bar{r}^P = 11.150\text{\AA}$, $\bar{r}^C = 7.514\text{\AA}$ in PCS, and $\bar{r}^P = 9.943\sim 11.988\text{\AA}$, $\bar{r}^C = 7.167\sim 8.236\text{\AA}$ in PACS. The minimum relative ratio of Si-C cyclic and linear segments, the lowest distribution coefficient of molecular weight, the maximum number molecular weight and the highest soft melting temperature were obtained for PACS prepared from S-PCS at 320°C. However, the PACS prepared from L-PCS did not follow the same pattern. The Si-C cyclic and linear structures were preferentially distributed within the cross sections and longitudinal cross sections of PCS fibers.

Key words: SiC-based ceramic precursor; polycarbosilane; polyaluminocarbosilane; molecular structures; aggregation structures

第一章 引言

先驱体转化法是指有机聚合物经高温热分解制备无机物的方法,其中有机聚合物为无机物的先驱体。一般有机聚合物的应用都只考虑其在分解温度以下范围内的应用,有机聚合物若超过分解温度,就会发生高温热分解,生成无机产物而失去原来材料的属性。然而对于不熔融的有机聚合物,其高温热分解成无机产物后仍能保持原来有机聚合物时所具备的外观形态,因此可以通过化学反应设计、控制成型、热处理等工艺条件,从有机聚合物制备具有特定形状的陶瓷材料。其中,用于制备碳化硅(SiC)基陶瓷的有机先驱体称为碳化硅基陶瓷先驱体。

从分子先驱体制备非氧化物陶瓷的方法早在上世纪 60 年代就有报道^[1,2]。70 年代早期第一次成功实现了从有机硅聚合物制备高温稳定的小直径 Si₃N₄/SiC 纤维^[3,4]。日本东北大学的 Yajima 及其同事在早期 G. Fritz 等人的工作^[5]及先驱体转化法制备碳纤维方法的基础上,首次从具有 Si-C 主链结构的聚碳硅烷(polycarbosilane, PCS)先驱体获得碳化硅基陶瓷纤维^[6,7],并由日本碳公司(Nippon Carbon)实现了工业化,此法被称为 Yajima 路线。

由于先驱体转化法制备碳化硅基陶瓷及纤维具有适于工业化生产,生产效率高,成本低,所制得的纤维直径细,具有可编织性,先驱体的组成可设计等优点而备受重视,迅速成为碳化硅基陶瓷纤维制备领域的研究热点^[8-10]。此后发展至今的几十年里, Yajima 路线制备碳化硅基纤维的方法得到了迅速的发展,至今已经发展出了三代碳化硅基陶瓷纤维^[11]。与此同时,该类先驱体也不断被应用到其它体系材料的制备中,包括碳化硅基纳米线^[12]、碳化硅基陶瓷自由膜^[13]、碳化硅基陶瓷涂层^[14]以及纳米碳纤维^[15]等。

先驱体转化法制备陶瓷最关键的技术就是先驱体技术,包括先驱体的制备、结构及性能控制技术。先驱体的元素组成、分子及聚集态结构特征和物理、化学性质的可设计性及其加工能力直接影响到后续加工工艺乃至最终陶瓷材料的组成、结构与性能。因此,要获得目标碳化硅基陶瓷材料,合成合适的先驱体,并有效表征其结构及物理化学性能等至关重要。以下将对与碳化硅基陶瓷先驱体制备相关的研究领域进行详细的综述和总结。

1.1 碳化硅基陶瓷先驱体的研究进展

1.1.1 先驱体概述

早在 20 世纪 30 年代末, Helm 等人就试图用四甲基硅烷(tetramethylsilane, TMS)经热缩合制备 Si-C 键化合物^[16], G. Fritz 等人在六十年代中期用 TMS 在 700°C 下热缩合制得了碳硅烷, 并用质子共振核磁谱图(proton magnetic resonance, PMR)及质谱(mass spectra, MS)方法系统研究了其结构^[17]。Verbeek 等人在 70 年代初用甲基三氯硅烷或 TMS 热缩合制得了 PCS, 进而制备了 SiC 纤维^[3, 4]。但由于原料价格昂贵、反应装置复杂等原因, 这些制备 PCS 的方法未能开发应用^[18]。1975 年, 日本东北大学 Yajima 教授发明了用二甲基二氯硅烷 $((\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2)$ 制备聚二甲基硅烷(polydimethylsilane, PDMS)、然后由 PDMS 经热缩合制取 PCS 的方法, 并以 PCS 为先驱体制得了高性能的连续 SiC 纤维^[6, 7], 这一发明带来了先驱体法制备 SiC 陶瓷纤维技术的高速发展, 并最终实现了 SiC 基纤维的工业化规模生产。此后, 以 Yajima 所发明的方法制得的 SiC 基陶瓷先驱体统称为 Yajima 型先驱体。而所谓的模型先驱体^[19]的合成, 主要是用于与 Yajima 型先驱体比较, 以获得 Yajima 型先驱体的结构特征。本节将主要对 Yajima 型先驱体的合成、物理性质及其加工性能进行概述。

1.1.1.1 先驱体的合成

(一) 聚碳硅烷(PCS)

早期的 Yajima 型碳化硅基先驱体主要是 Si-C-H-O 体系的 PCS, 少量的氧作为异元素存在, 氢元素在高温热裂解过程中会经由 CH_4 , H_2 等小分子脱离材料体系^[20, 21]。

(1) 合成方法

在工业化工工艺产生之前, Yajima 等人曾用十二甲基环己硅烷(dodecamethylcyclohexasilane)制得 PCS^[6], 并进行分级处理, 获得的数均分子量(M_n)为 1500, 分子量分布介于 240 到 25000 之间的级分具有较好的纺丝性能^[22]。但该方法存在十二甲基环己硅烷的合成成本太高、使用高压釜、产物需要分级及采用干法纺丝等缺点^[23]。后来 Yajima 进行了改进, 发明了更加简单、经济的合成方法^[24], 以实现工业化生产。

Yajima 改进上述合成路径的基本思想主要遵循这样的路线: $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 与金属钠(Na)在二甲苯(xylene)中发生 Wurtz 反应, 脱氯缩合获得以 Si-Si 键为主链的 PDMS, 在惰性气氛中 PDMS 经热解重排转换为以 Si-C 键为骨架的 PCS^[25]。Yajima 在早期的工作中, 对制备 PCS 的路径主要进行了如图 1.1 中所示的具体尝试, 开发出了编号

为 Mark I、Mark II 和 Mark III 的不同类型的先驱体^[26]。其中，只有 Mark I 实现了工业化生产，其代表性的产品是 PC-470，其合成过程中依然使用了高压釜，且其从 PDMS 到 PCS 的转化率较低(约 35%)，虽然最终工业化时转化率达 50~60%^[25]，但从最初的原料 Me_2SiCl_2 到最终 SiC 的总产率只有 20%。为了提高最终的陶瓷产率，开发了 Mark II，如图 1.1 中所示，先在聚硅烷主链上引入苯环侧基，然后用与 Mark I 一样的方法进一步裂解重排获得含苯环的 PCS。Mark II 具有较 Mark I 更好的纺丝性能，可获得更细的原丝，但其最终的纤维性能并未提高太多，特别是杨氏模量几乎没有提高^[26]。Mark II 的最大缺点不仅仅是进一步富碳，其生产工艺中同样需要使用高压釜，限制了其工业化的应用。

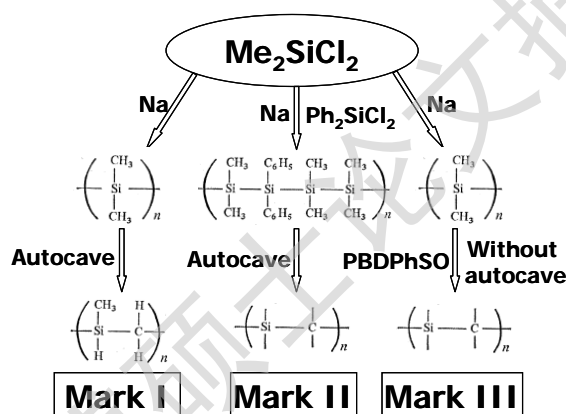


图 1.1 Yajima 型 PCS 的主要代表性产品及其合成路径示意图^[26]

Fig. 1.1 Representative products of Yajima-type PCS and their producing processes^[26]

为了减少甚至避免使用高压釜，常压方法作为一种低成本和高安全性的方法而被开发。早在 1976 年，Yajima 等人就发明了常压制备 PCS 的方法^[24]，该方法是先把 PDMS 在 320°C 加热转化成液态，然后液态产物回流反应 5 小时后升温到 470°C，去除挥发性物质。后冷却到室温，获得高粘度的产物。将该产物溶解于正己烷，过滤、减压蒸馏后，在 200°C 以上的真空中保温 2 小时后，获得产率约为 35% 的 PCS(以 PDMS 质量为起始质量)。这种制备方法简单而经济，获得的 PCS 同样可以熔融纺丝，制得具有良好高温稳定性的 SiC 基纤维，并为工业化目标提供了一条更为经济可行的路径。这种常压制备的方法后来逐渐发展成为 Mark III 制备路径的基础，如图 1.1 中所示，Mark III 制备路径中最大的特点是在 PDMS 中加入了引发剂聚硼二苯基硅氧烷 (polyborodiphenylsiloxane, PBDPhSO)，且不采用高压釜，在常压惰性气氛下进行裂解

重排制备 PCS^[20, 27]。该方法制备 PCS 的产率(48.4%)低于 Mark I (58.8%)^[28]，但是合成温度较低(350°C)，合成的 PCS 具有更优异的纺丝性能和更好的原丝强度，且最终的陶瓷化产率(67.8%)也高于 Mark I (54.5%)^[27]。可惜的是，由于在制备过程中引入少量氧和硼，用 Mark III 制得的 SiC 基纤维的力学性能不如用 Mark I 制得的 SiC 基纤维，这也是其虽然方法简单方便却最终没有实现工业化的主要原因。

以上为经典的制备方法，其它的物理化学改进方法也被不断地提出^[29, 30]，因其大多以提高陶瓷产率为目标，并未引起广泛的兴趣，且与本文的主要研究对象无关，这里不进行相关的综述。

中国国防科学技术大学发明了一种常压制备 PCS 的方法，即常压高温裂解法，该方法可制得高性能的 PCS，且不用高压釜及催化剂，反应控制方便，工艺过程重现性好，便于工业化生产^[18]。该方法的基本路径与 Yajima 等的常压制备 PCS 的方法^[24]基本相似，主要不同点在于：第一，PDMS 裂解为液态产物时，Yajima 方法中使用 320°C 进行裂解成液态聚硅烷(LPS)，而国防科大常压高温裂解法中是在 320~420°C 范围内进行裂解，获得的液态产物为 Si-Si 主链与 Si-C 主链共存的聚硅碳硅烷(LPSCS)。但是 PDMS 在高于 320°C 裂解时会发生缩合，生成大量的不溶不熔物，使得液态产物的转化率降低；第二，在液态产物回流反应制备 PCS 的过程中，常压高温裂解法在反应容器的出口处引入了气态裂解反应装置，而 Yajima 方法并无这个装置。常压高温裂解法的反应装置示意图如图 1.2 中所示。

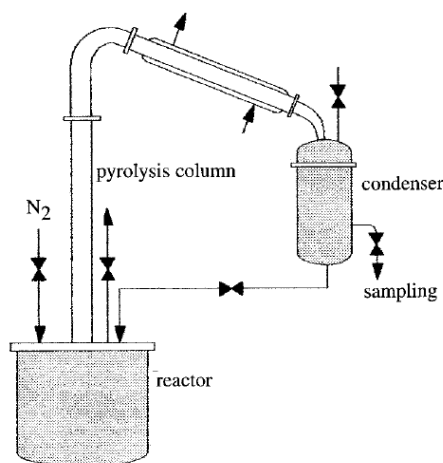


图 1.2 常压高温裂解法制备 PCS 的装置系统^[31]

Fig. 1.2 Device for producing PCS at room temperature and atmospheric pressure^[31]

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 for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库