

学校编码: 10384

分类号 密级

学号: 20720081150576

UDC

廈門大學

硕士学位论文

超支化聚碳硅烷的掺杂改性及其  
陶瓷化研究

Doping Modification and Ceramization of Hyperbranched  
Polycarbosilanes

詹俊英

指导教师姓名: 余兆菊 副教授

专业名称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2012 年 5 月

论文答辩时间: 2012 年 6 月

答辩委员会主席:

评阅人:

2012 年 5 月

# 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.....	III
<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
1.1 引言 .....	1
1.2 聚碳硅烷先驱体的研究 .....	2
1.2.1 Yajima 聚碳硅烷 .....	3
1.2.2 超支化聚碳硅烷 .....	4
1.2.3 聚碳硅烷的改性 .....	8
1.3 应用背景 .....	13
1.3.1 陶瓷纤维的制备 .....	13
1.3.2 陶瓷基复合材料的制备 .....	14
1.4 课题研究背景和研究内容 .....	14
1.4.1 课题背景 .....	14
1.4.2 研究内容 .....	15
参考文献 .....	15
<b>第二章 实验部分 .....</b>	<b>24</b>
2.1 试剂和仪器 .....	24
2.1.1 试剂 .....	24
2.1.2 仪器设备 .....	24
2.2 分析测试方法 .....	25
2.2.1 FT-IR 测试方法 .....	25
2.2.2 NMR 测试方法 .....	25
2.2.3 GPC 测试方法 .....	25
2.2.4 TGA 测试方法 .....	26
2.2.5 XRD 测试方法 .....	26
2.2.6 Raman 测试方法 .....	26
2.2.7 SEM 测试方法 .....	26
2.2.8 TEM 测试方法 .....	26
2.2.9 EDS 测试方法 .....	27
2.2.10 电磁参数测试方法 .....	27
2.2.11 化学元素分析法 .....	27
2.2.12 VSM 测试方法 .....	27
2.3 实验方法 .....	28
2.3.1 合成实验 .....	28
2.3.2 热交联实验 .....	30
2.3.3 陶瓷化实验 .....	30
<b>第三章 聚钛碳硅烷先驱体的制备与陶瓷化 .....</b>	<b>32</b>
3.1 引言 .....	32
3.2 结果与讨论 .....	33

3.2.1 先驱体交联研究.....	33
3.2.2 先驱体陶瓷化研究.....	37
3.2.3 陶瓷结晶行为.....	41
3.3 本章小结 .....	44
参考文献 .....	44
<b>第四章 含锆、钛聚碳硅烷杂化先驱体的制备与陶瓷化.....</b>	<b>49</b>
4.1 引言 .....	49
4.2 结果与讨论 .....	50
4.2.1 AHPCS-Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 杂化先驱体制备与陶瓷化.....	50
4.2.1.1 先驱体交联研究.....	50
4.2.1.2 先驱体陶瓷化研究.....	53
4.2.1.3 陶瓷结晶行为.....	57
4.2.2 AHPCS-Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> 杂化先驱体制备与陶瓷化.....	59
4.2.2.1 先驱体交联研究.....	59
4.2.2.2 先驱体陶瓷化研究.....	61
4.2.2.3 陶瓷结晶行为.....	64
4.2.2.4 陶瓷微观结构.....	66
4.2.2.5 陶瓷性能研究.....	66
4.3 本章小结 .....	67
参考文献 .....	68
<b>第五章 含铁聚碳硅烷杂化先驱体合成与陶瓷化.....</b>	<b>72</b>
5.1 引言 .....	72
5.2 结果与讨论 .....	73
5.2.1 先驱体交联研究.....	73
5.2.2 先驱体陶瓷化研究.....	75
5.2.3 陶瓷结晶行为.....	78
5.2.4 陶瓷微观结构.....	80
5.2.5 陶瓷性能研究.....	81
5.3 本章小结 .....	82
参考文献 .....	83
<b>第六章 总结与展望 .....</b>	<b>86</b>
6.1 总结 .....	86
6.2 展望 .....	86
附录：硕士期间发表论文 .....	88
致谢.....	90

## Content

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Foreword</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Polycarbosilanes</b> .....	<b>2</b>
1.2.1 Yajimas polycarbosilanes.....	3
1.2.2 Hyperbranched polycarbosilanes .....	4
1.2.2 Modification of polycarbosilanes .....	8
<b>1.3 Applications</b> .....	<b>13</b>
1.4.1 Ceramic fibers.....	13
1.4.2 Ceramic-matrix composites .....	14
<b>1.4 Background and contents of this dissertation</b> .....	<b>14</b>
1.5.1 Background.....	14
1.5.2 Content.....	15
<b>Reference</b> .....	<b>15</b>
<b>Chapter 2 Experimental</b> .....	<b>24</b>
<b>2.1 Materials and apparatus</b> .....	<b>24</b>
2.1.1 Materials .....	24
2.1.2 Apparatus .....	24
<b>2.2 Measurements</b> .....	<b>25</b>
2.2.1 FT-IR.....	25
2.2.2 NMR .....	25
2.2.3 GPC.....	25
2.2.4 TGA .....	26
2.2.5 XRD.....	26
2.2.6 Raman .....	26
2.2.7 SEM .....	26
2.2.8 TEM.....	26
2.2.9 EDS.....	27
2.2.10 Electromagnetic parameters.....	27
2.2.11 Chemical elemental analysis.....	27
2.2.12 VSM.....	27
<b>2.3 Experimental methods</b> .....	<b>28</b>
2.3.1 Synthesis .....	28
2.3.2 Cross-linking.....	30
2.3.3 Ceramic conversion .....	30
<b>Chapter 3 Synthesis and ceramization of polytitanocarbosilane</b> ..	<b>32</b>
<b>3.1 Introduction</b> .....	<b>32</b>
<b>3.2 Results and discussion</b> .....	<b>33</b>
3.2.1 Cross-linking of polytitanocarbosilane .....	33
3.2.2 Ceramization of polytitanocarbosilane .....	37
3.2.3 Crystallization of ceramics .....	39
<b>3.3 Conclusions</b> .....	<b>44</b>
<b>Reference</b> .....	<b>44</b>
<b>Chapter 4 Synthesis and ceramization of zirconium(titanium)-</b> <b>containing polycarbosilane</b> .....	<b>49</b>
<b>4.1 Introduction</b> .....	<b>49</b>

<b>4.2 Results and discussion</b> .....	<b>49</b>
4.2.1 Synthesis and ceramization of AHPCS-Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> hybrid precursors .....	49
4.2.1.1 Cross-linking of hybrid precursors .....	50
4.2.2.2 Ceramization of hybrid precursors.....	53
4.2.1.3 Crystallization of ceramics .....	55
4.2.2 Synthesis and ceramization of AHPCS-Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> hybrid precursors .....	59
4.2.2.1 Cross-linking of hybrid precursors .....	50
4.2.2.2 Ceramization of hybrid precursors.....	59
4.2.2.3 Crystallization of ceramics .....	62
4.2.2.4 Microstructure of ceramics .....	64
4.2.2.5 Properties of ceramics.....	64
<b>4.3 Conclusions</b> .....	<b>67</b>
<b>Reference</b> .....	<b>68</b>
<b>Chapter 5 Synthesis and ceramization of iron-containing polycarbosilane</b> .....	<b>72</b>
<b>5.1 Introduction</b> .....	<b>72</b>
<b>5.2 Results and discussion</b> .....	<b>73</b>
5.2.1 Cross-linking of hybrid precursors .....	73
5.2.2 Ceramization of hybrid precursors.....	75
5.2.3 Crystallization of ceramics .....	75
5.2.3 Microstructure of ceramics .....	75
5.2.5 Properties of ceramics.....	79
<b>5.3 Conclusions</b> .....	<b>82</b>
<b>Reference</b> .....	<b>83</b>
<b>Chapter 6 Conclusions and Outlook</b> .....	<b>86</b>
6.1 Conclusions.....	86
6.2 Outlook .....	86
<b>Appendix</b> .....	<b>86</b>
<b>Acknowledgments</b> .....	<b>88</b>

## 摘要

聚合物先驱体陶瓷法(PDC)由于拥有众多优点已成为制备高性能陶瓷的重要方法。聚碳硅烷(PCS)作为 SiC 基陶瓷的聚合物先驱体方面的研究已引起广泛关注。其中,一种超支化聚碳硅烷(HBPCS)由于其超支化结构,低粘度,可溶,较多的活性官能团等优点,适用于 PDC 法制备 SiC 基陶瓷复合材料而备受青睐。目前,在 SiC 基陶瓷中引入异质元素从而赋予陶瓷优异的电磁性能,成为高性能陶瓷研究的热点。

本论文以 HBPCS 为原料,合成了含钛、锆、铁的杂化先驱体,经交联裂解得到了含钛、锆、铁的 SiC 基复合陶瓷。采用傅立叶红外光谱(FTIR)、核磁共振谱(NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)等测试方法分析先驱体的化学结构、组成和分子量;采用 FTIR、热重分析(TGA)、X-射线粉末衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、化学元素分析、能谱仪(EDS)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、振动磁强计(VSM)等方法对聚合物先驱体的交联和陶瓷化产物的组成、热行为、结晶行为、微观结构和磁性能等进行表征。

首先,为降低交联温度,提高陶瓷产率,通过氢化聚碳硅烷(HPCS)和钛酸丁酯(TBT)化学反应制备含钛的聚碳硅烷先驱体,经交联、裂解得到 SiC(Ti)复相陶瓷。研究表明:TBT 中的烷氧基可与 HPCS 的硅氢发生缩合反应,形成 Si-O-Ti 键,促进 HPCS 的交联,提高陶瓷产率。当先驱体中 Ti 元素含量为 5%,1400°C 的陶瓷产率高达 83%;1600°C 出现  $\beta$ -SiC 和 TiC 结晶。随着 TBT 引入量的增多,SiC 的晶粒尺寸变小,表明 Ti 元素抑制 SiC 晶粒的长大;并且陶瓷中 Ti 元素含量可以通过先驱体中 TBT 的引入量进行调控。

其次,为提高陶瓷耐高温稳定性和介电性能,通过 AHPCS(烯丙基超支化聚碳硅烷)和二氯二茂锆、二氯二茂钛化合物共混,制备 SiC/Zr(Ti)C/C 复相陶瓷。研究表明:二氯二茂锆、二氯二茂钛的引入促进 AHPCS 的硅氢加成,脱氢耦合以及去氯化氢反应,提高陶瓷产率。对于 AHPCS-Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 杂化体系,1200°C 的陶瓷产率为 75.5%,1350°C 出现部分结晶,1600°C,出现  $\beta$ -SiC 和 ZrC 结晶。对于 AHPCS-Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> 杂化体系,1200°C 的陶瓷产率高达 82%,1350°C 出现  $\beta$ -SiC 和 TiC 的结晶,1600°C,  $\beta$ -SiC 和 TiC 结晶峰进一步锐化。当 Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> 含量为



25%，复相陶瓷的致密化程度最好，当  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  的含量高达 50%，复相陶瓷具有优异的介电性能( $\tan\theta=0.34$ )。

最后，为提高陶瓷的磁性能，通过 AHPCS 和  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  的化学反应制备含铁的聚碳硅烷先驱体，经交联裂解制备 Fe-SiC 复相陶瓷。研究表明：首先  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  分解为多核羰基铁化合物，释放出 CO 参与 AHPCS 的交联反应，形成 Si-O-Si 键，促进 AHPCS 的交联，1200°C 的陶瓷产率为 83%。复相陶瓷中铁促进 SiC 晶粒的生长，900°C，出现 SiC 结晶，1300°C， $\beta$ -SiC 和  $\alpha$ -Fe 结晶峰进一步增强。含铁含量为 1.51% 的 Fe-SiC 复相陶瓷的饱和磁化强度为 3.08emu/g。

关键词：超支化聚碳硅烷，钛酸丁酯，二氯二茂锆，二氯二茂钛，羰基铁，SiC 复相陶瓷

## Abstract

The polymer derived ceramic (PDC) route has been considered as one of the most popular methods to prepare silicon carbide (SiC) based ceramic composites for its advantages. Polycarbosilanes (PCSs) have been of particular interest as precursors to SiC. Of all the PCSs, a hyperbranched polycarbosilanes (HBPCS) maybe regarded as excellent precursors for SiC ceramic matrix sources because of their unique structures and favorable properties, such as lower viscosities, more favorable solubilities, and larger amounts of reactive end-functional groups. Recently, the introduction of hetero-elements into might endow SiC with excellent electrical and magnetic properties, which is attractive in the high performance ceramic fields.

In this work, three hybrid precursors of titanium, zirconium, iron-containing polycarbosilanes were synthesized, and SiC-based ceramic composites were prepared via pyrolysis of the as-synthesized hybrid precursors. The structure, composition and molecular weight of the precursors were investigated by Fourier transformed infrared (FT-IR) spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR), and gel permeation chromatography (GPC). The composition, crystallization, microstructure and magnetic properties of resultant ceramics were studied by FT-IR, chemical elemental analysis, thermal gravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscope (SEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and vibrating sample magnetometer system (VSMs).

Firstly, in order to lower the curing temperature and to increase the ceramic yield, a hybrid precursor of titanium-containing polycarbosilane was prepared by blending hydridopolycarbosilane(HPCS) and tetrabutyl titanate (TBT), namely HPCS-TBT, followed by crosslinking and pyrolyzing at high temperatures to form SiC(Ti) ceramics. The results showed that the cross-linking reaction of HPCS-TBT hybrid precursor took place via condensation between the Si-H bond of HPCS and butoxy group in TBT leading to the formation of Si-O-Ti bonds. The ceramic yield of hybrid precursor was significantly enhanced by introduction of TBT. The ceramic yield at

1,400°C was 83%. The characteristic peaks of  $\beta$ -SiC and TiC appeared until 1600°C. The growth of SiC crystals was inhibited by the formation of TiC. The Ti content in the ceramic could be controlled by varying the TBT content in the feed.

Secondly, with the purpose of improving the thermal stability and dielectric properties of final ceramics, SiC/MC/C(M=Zr, Ti) composites were prepared via pyrolysis of a polymeric precursor, namely AHPCS-Cp<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub> hybrid precursor prepared by the blend of allyhydridopolycarbosilane (AHPCS) and bis(cyclopentadienyl) M dichloride (Cp<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>). It indicated that dehydrocoupling, hydrosilylation and dehydrochlorication were involved in the cross-linking of the hybrid precursor, which were responsible for a relatively high ceramic yield. For the AHPCS-Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> hybrid precursors, the ceramic yield at 1200°C was 75.5%. The polymer-to-ceramic conversion was complete at 900°C, and it gave amorphous ceramic. Further heating at 1350°C induced partial crystallization, and then the characteristic peaks of  $\beta$ -SiC and cubic ZrC appeared at 1600°C. For the AHPCS-Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> hybrid precursors, the ceramic yield at 1200°C was 82%. The characteristic peaks of  $\beta$ -SiC and TiC appeared at 1350°C. The ceramic composites showed the best densification when the ration of Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> percent was 25%. When the ration raised to 50%, the ceramic composites possessed excellent dielectric properties (average dielectric loss  $\tan\theta=0.34$ ).

Finally, to enhance the magnetic properties, Fe-SiC ceramic composites were prepared via pyrolysis of a polymeric precursor, namely AHPCS-Fe(CO)<sub>5</sub> hybrid precursor prepared by the blend of AHPCS and Fe(CO)<sub>5</sub>. It demonstrated that Fe(CO)<sub>5</sub> first decomposed into nanosized multinuclear carbonyl derivatives and CO. Then the CO reacted with the AHPCS at the interface, forming the Si-O-Si linkage and rending AHPCS cross-linked. The ceramic yield at 1200°C was 83%. SiC had nucleated at 900°C. 1300°C, SiC and  $\alpha$ -Fe crystallites grew. The presence of iron was responsible for the growth of  $\beta$ -SiC crystallites. The Fe-SiC ceramics containing 1.51% iron had a saturation magnetization 3.08emu/g.

Key words: Hypebranched polycarbosilanes, Tetrabutyl titanate,

Bis(cyclopentadienyl) zirconium dichloride, Bis(cyclopentadienyl) titanium dichloride, Iron pentacarbonyl, SiC ceramic matrix composites

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

随着科学技术的不断进步,现代战争、空间技术、能源工业等高科技领域对材料的耐磨性、耐腐蚀性和高温性能等提出了越来越高的要求。陶瓷材料作为一种结构材料,因其具有高强度、高硬度、耐磨损、耐高温和抗腐蚀等优异性能,能应用于高温和某些苛刻环境中,被认为是21世纪高温结构部件最有希望的候选材料和“最终材料的梦想”<sup>[1-2]</sup>。其中碳化硅陶瓷(SiC)具有耐高温、抗冲刷、耐腐蚀、质轻、及良好的导热性能,广泛应用在航空、航天、军事等领域<sup>[3]</sup>。

目前工业制备 SiC 陶瓷的方法有烧结法、化学气相沉积法(Chemical vapor deposition, CVD)和聚合物先驱体陶瓷法(Polymer-derived ceramics, PDC)。由于 SiC 的强共价键特性,烧结法成本较高,且引入异质元素时,各元素在产物中的分布不均匀,难于制备复杂结构 SiC 陶瓷基复合材料。CVD<sup>[4-8]</sup>法制备的陶瓷的纯度高,具有良好的抗拉伸和抗蠕变性能,但耐高温性能差,生产设备昂贵,生产周期长,成本高,而且不利于复杂形状复合材料构件的制备。PDC<sup>[9]</sup>是以有机聚合物为先驱体,利用其可溶可熔等特性成型后,经高温裂解处理,使之从有机物转变为无机陶瓷材料的方法与工艺。这种有机聚合物就称为有机先驱体或陶瓷先驱体<sup>[10]</sup>(Preceramic polymers)。PDC 的优势在于可通过先驱体的分子设计从而控制陶瓷的组成、微结构以及性能;不需要添加烧结助剂,避免助剂的引入限制陶瓷的应用;可采用高分子常规的加工方式;不受材料形状和尺寸限制,可制备陶瓷纤维、陶瓷粉末、陶瓷涂层、陶瓷基复合材料以及多组分陶瓷。

早在20世纪60年代, Ainger和Herbert<sup>[11]</sup>、Chantrell和Popper<sup>[12]</sup>采用PDC制备无氧陶瓷,70年代, Verbeek<sup>[13-15]</sup>等人通过合成聚硅氮烷、聚碳硅烷制备耐高温的小直径Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC纤维。1976年, Yajima以固态的有机高分子聚碳硅烷(Polycarbosilanes, PCS)为先驱体,通过纺丝、不熔化处理、高温裂解等步骤,成功地制备出SiC纤维,为PDC制备高性能陶瓷做出突出的贡献<sup>[16]</sup>。

聚合物先驱体陶瓷法研究包括不同种类先驱体合成和先驱体裂解转化二个

部分。陶瓷先驱体的种类和分子结构不仅对陶瓷的组成产生影响，也影响了陶瓷的相分布以及微观结构<sup>[17]</sup>。因此，陶瓷先驱体的合成是聚合物先驱体陶瓷法至关重要的一步。为此，Riedel等课题组对陶瓷先驱体提出如下要求<sup>[9]</sup>：先驱体要有足够高的分子量避免热处理低分子量组分的挥发；有适当的流变性能以及溶解性，易加工成型；应有一定的活性官能团，易交联。陶瓷先驱体的分子式可以简写成以下形式：

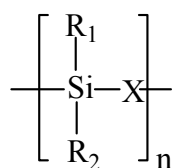


图1-1 陶瓷先驱体的分子式结构

从图1-1可知，影响陶瓷先驱体分子结构的参数有两个<sup>[9]</sup>：主链X基团，决定了陶瓷先驱体的种类，当X=Si，陶瓷先驱体为聚硅烷(Polysilanes, PS)；X=O，陶瓷先驱体为聚硅氧烷(Polysiloxanes, PSO)；X=CH<sub>2</sub>，陶瓷先驱体为聚碳硅烷，X=NH，陶瓷先驱体为聚硅氮烷(Polysilazanes, PSZ)；X=[N=C=N]，陶瓷先驱体为聚二亚胺硅烷(Polysilylcarbodiimides)，而侧链R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>基团，决定了陶瓷先驱体的化学稳定性、热稳定性、溶解性、流变性能、电性能以及光性能，对先驱体的后续成型加工处理有重要影响，而且可通过调控R基来控制裂解陶瓷的碳含量。综上所述，R基一般为氢、脂肪族烷基以及芳香族有机基团。目前，大多数的研究都集中在PS、PSO、PCS上，其中PCS这种以Si-C-Si为主链的有机硅聚合物，由于较高的陶瓷产率，可广泛应用于制备连续陶瓷纤维增韧的SiC陶瓷基复合材料的基体以及SiC陶瓷的粘接材料而受到人们广泛的关注。

## 1.2 聚碳硅烷先驱体的研究

PCS常用作SiC陶瓷的先驱体，它是主链由Si-C-Si键构成的有机硅聚合物，侧链通常含有Si-H和烷基，通常采用价廉易得的氯硅烷[(R<sub>x</sub>SiCl<sub>4-x</sub>), x=0~3]作为

原料合成PCS。通常，PCS可分为Yajima PCS和超支化聚碳硅烷(Hyperbranched polycarbosilane, HPCS)。

### 1.2.1 Yajima 聚碳硅烷

Yajima PCS是由Si、C、H等元素形成的高摩尔质量、多支链的有机硅聚合物，是制备SiC陶瓷纤维的主要原料。

早期Yajima教授<sup>[16]</sup>合成的Yajima PCS先驱体合成示意图如图1-2所示：

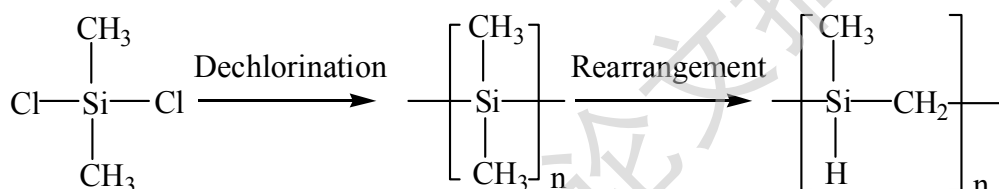


图1-2 YajimaPCS合成流程图

Yajima<sup>[18-23]</sup>利用Yajima PCS为先驱体通过PDC制备连续的SiC纤维，从此拉开了用先驱体制备SiC纤维的序幕。

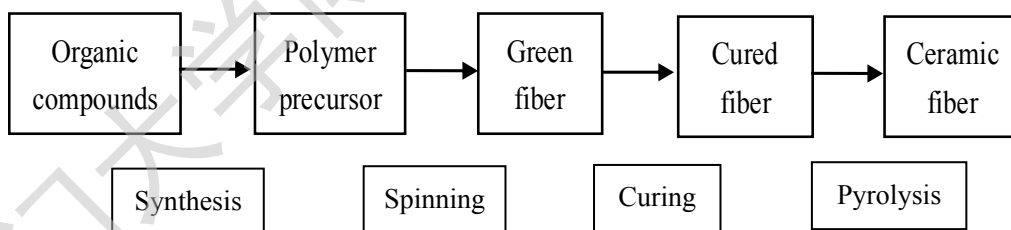


图1-3 PDC制备陶瓷纤维的基本过程

之后Yajima对最初的工艺进行了改进，开发出了适合于工业化生产的SiC纤维制造方法，现在SiC纤维已形成一个以“Nicalon”系列、“Tyranno”系列、“Sylramic”系列和“Siboramic”为代表的多品种的家族<sup>[24]</sup>。

## 1.2.2 超支化聚碳硅烷

### 1.2.2.1 超支化聚碳硅烷的合成

Yajima PCS具有支化、环化以及少量Si-Si键的复杂结构，平均结构式为—[SiH(CH<sub>3</sub>)—CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>—，碳硅比为2，其本身富碳，作为SiC纤维的先驱体不可避免的会在最终产品中保留较多的碳，不利于纤维的高温性能。近年来，HBPCS因其超支化结构、低粘度、可溶、较多的活性官能团等优点引起了研究者极大的兴趣，作为制备SiC陶瓷基复合材料的先驱体<sup>[25]</sup>。HBPCS的主链由Si-C-Si键构成，具有超支化的分子结构，侧链上含有Si-H键以及烷基、烯基或者炔基等有机基团<sup>[26]</sup>。通常是利用有机镁与有机氯或烷氧基硅烷的格氏偶联反应制备HBPCS。

#### 1 均聚

Greber等<sup>[27]</sup>首次通过氯甲基硅烷的格氏偶联反应，随后对生成的Si-Cl键进行还原而成功制备液态氢化聚碳硅烷(Hydridopolycarbosilane, HPCS)。采用相似的路线，Interrante研究小组<sup>[28]</sup>采用氯甲基三氯硅烷(Cl<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>Cl)，经格氏反应并分离中间产物，经还原制备平均分子式为[SiH<sub>1.85</sub>Et<sub>0.15</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>的液态HPCS，反应方程式如图1-4所示。HPCS中碳硅化学计量比偏离了单体结构中为1的碳硅化学计量。这是由于在格氏反应过程中，原本作为溶剂的乙醚会和单体发生副反应，来自醚类溶剂的烷烃链链接HPCS侧链上，这类PCS结构复杂，产率低于40%。

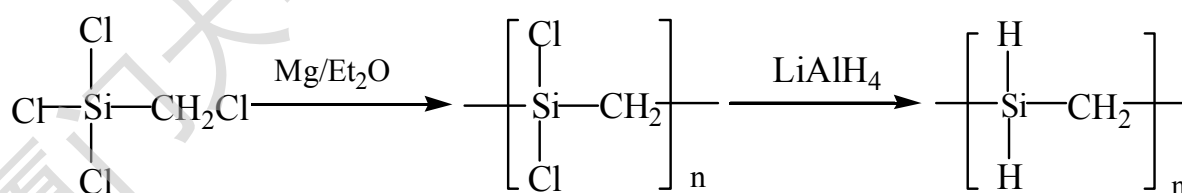


图1-4 由Cl<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>Cl合成HPCS的制备路线

Froehling<sup>[29]</sup>采用Interrante相似的技术路线，以氯甲基甲基二氯硅烷(Cl<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>Cl)为原料，合成结构为[SiH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>的液态HPCS，其单体几乎不与醚类溶剂发生副反应，但制备的HPCS中碳硅比接近2，陶瓷产率较低。

#### 2 共聚

以上研究工作制备的PCS，碳硅比例均不可调，不利于制备组成可控的SiC



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