

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20720100153465

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

熔融状态下聚碳硅烷的流变性能

Rheological Properties of Polycarbosilane at Molten State

陈惠贞

指导教师姓名: 张颖 教授

专业名称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2014 年 8 月

论文答辩时间: 2014 年 月

学位授予日期: 2014 年 月

2014 年 8 月



Rheological Properties of Polycarbosilane at Molten State

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

by

Huizhen Chen

Supervised by

Ying Zhang

Department of Materials Science and Engineering, College of Materials

Xiamen University

2014

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 聚碳硅烷概述.....	1
1.1.1 组成与结构	1
1.1.1.1 分子量及其分布.....	1
1.1.1.2 基本基团.....	2
1.1.1.3 分子链结构.....	5
1.1.2 物理化学性质	8
1.1.2.1 物理性质.....	8
1.1.2.2 热分解性质.....	9
1.1.3 应用	10
1.1.3.1 陶瓷纤维.....	10
1.1.3.2 陶瓷基复合材料.....	11
1.1.3.3 耐高温氧化涂层.....	11
1.2 流变性能研究.....	11
1.2.1 聚合物的流变性能	12
1.2.1.1 基本流变性质.....	12
1.2.1.2 流变参数及其影响因素.....	14
1.2.1.3 粘度-剪切速率关系的经验模型	20
1.2.2 聚碳硅烷的流变性能	21
1.3 存在问题.....	24
1.4 本论文的研究目标、内容及意义	24
1.4.1 研究目标和内容	24
1.4.2 研究意义	25
1.5 创新点.....	25
第二章 实验材料与测试方法.....	26
2.1 实验材料及其处理.....	26
2.1.1 实验材料	26
2.1.2 热处理	26
2.1.3 聚碳硅烷热裂解产物收集	27
2.1.4 液态碳硅烷溶液的挥发产物收集	27
2.1.5 聚碳硅烷溶液的配制	28
2.2 物理化学性质表征.....	29
2.2.1 软化点	29
2.2.2 相对分子质量及其分布	29
2.2.3 元素分析	30
2.2.4 热失重分析	30

2.2.5 红外光谱分析	30
2.2.6 核磁分析	31
2.2.7 电子顺磁分析	31
2.3 流变测试方法	32
2.3.1 动态模式	34
2.3.2 稳态模式	35
2.3.3 瞬态模式	35
第三章 实验结果	36
3.1 聚碳硅烷的物理化学性质	36
3.1.1 软化点	36
3.1.2 相对分子质量及其分布	36
3.1.3 化学组成	39
3.1.4 热学性质	39
3.1.5 结构分析	42
3.2 聚碳硅烷的流变性能	54
3.2.1 熔体流变性能	54
3.2.2 溶液流变性能	76
3.3 本章小结	84
第四章 讨论	86
4.1 聚碳硅烷的分子结构	86
4.1.1 分子结构分析方法的修正	86
4.1.2 常温下聚碳硅烷的分子结构	95
4.2 熔融状态下聚碳硅烷的聚集态结构	101
4.3 熔融状态下聚碳硅烷的流变性能	107
4.3.1 稳态流变性能	107
4.3.1.1 非单调应力-剪切速率行为	107
4.3.1.2 表观粘度参数与分子结构的关系	110
4.3.2 动态流变性能	111
4.4 剪切作用对结构的影响	114
4.5 本章小结	118
第五章 结论	120
第六章 对未来工作的建议	122
参考文献	123
攻读博士期间已发表和待发表论文	127
致谢	128

Abstract in Chinese	I
Abstract	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Overview of Polycarbosilane.....	1
1.1.1 Structures and component	1
1.1.1.1 Molecular weight and molecular weight distribution	1
1.1.1.2 Structure segments	2
1.1.1.3 Structure of molecular chains.....	5
1.1.2 Physical and chemical properties	8
1.1.2.1 Physical properties	8
1.1.2.2 Thermal properties	9
1.1.3 Application	10
1.1.3.1 Ceramic fiber.....	10
1.1.3.2 Ceramic matrix composites	11
1.1.3.3 Oxidation protective coating.....	11
1.2 Overview of Rheological Properties	11
1.2.1 Rheological properties of polymers.....	12
1.2.1.1 Basic flow properties	12
1.2.1.2 Rheological parameters.....	13
1.2.1.3 Empirical models for apparent viscosity.....	20
1.2.2 Rheological properties of polycarbosilane	21
1.3 Current problems.....	24
1.4 Research Objectives, Contents and Significance.....	24
1.4.1 Research objectives and contents	24
1.4.2 Research significance	24
1.5 Research originalities.....	25
Chapter 2 Materials, Methods and Apparantus	26
2.1 Materials and Treatment Methods	26
2.1.1 Materials	26
2.1.2 Heating treatment	26
2.1.3 Collection of pyrolysis product	27
2.1.4 Collection of volatile products of liquid polycarbosilane	27
2.1.5 Preparation of polycarbosilane solution	28
2.2 Characterization of Physical and Chemical Properties.....	29
2.2.1 Softening points.....	29
2.2.2 Molecular weight and molecular weight distribution.....	29
2.2.3 Element contents	30
2.2.4 Thermal analysis.....	30

2.2.5 FT-IR.....	30
2.2.6 NMR.....	31
2.2.7 ESR.....	31
2.3 Rheological Test Methods.....	32
2.3.1 Dynamic mode.....	34
2.3.2 Steady mode.....	35
2.3.3 Transient mode.....	35
Chapter 3 Experimental Results.....	36
3.1 Physical and Chemical Properties of Polycarbosilane.....	36
3.1.1 Softening point.....	36
3.1.2 Molecular weight and molecular weight distribution.....	36
3.1.3 Chemical compositions.....	39
3.1.4 Thermal analysis.....	39
3.1.5 Structural analysis.....	42
3.2 Rheological properties of Polycarbosilane.....	54
3.2.1 Rheological properties of polycarbosilane melt.....	54
3.2.2 Rheological properties of polycarbosilane solution.....	76
3.3 Summary.....	84
Chapter 4 Discussion.....	86
4.1 Molecular Structure of Polycarbosilane.....	86
4.1.1 Modification of structure analysis.....	86
4.1.2 Molecular Structure at room temperature.....	95
4.2 Aggregation Structure Model.....	101
4.3 Rheological Properties of Polycarbosilane.....	107
4.3.1 Steady rheological properties.....	107
4.3.1.1 Non-monotonic behavior of shear stress.....	107
4.3.1.2 Structure dependence of viscosity parameters.....	110
4.3.2 Dynamic rheological properties.....	111
4.4 Shear Effect on Structure.....	114
4.5 Summary.....	118
Chapter 5 Conclusions.....	120
Chapter 6 Suggestions for Future Work.....	122
References.....	123
Publications.....	127
Acknowledgements.....	128

摘要

聚碳硅烷 (PCS) 是制备碳化硅基陶瓷及纤维的重要先驱体, 熔融纺丝是制备碳化硅陶瓷纤维的关键步骤, 掌握 PCS 在加工温度 (熔融状态) 下的流变性能至关重要。但是, PCS 具有分子量低、分子结构复杂和对外界环境敏感等特点, 其熔融状态下的流变性能至今仍不清楚, 目前主要是通过经验性的方法来选择 PCS 熔融纺丝的工艺条件, 缺乏理论依据和科学基础。因此, 本论文着重研究加工温度 (熔融状态) 下 PCS 的流变性能, 结合分子结构的分析, 探讨微结构和流变性能的关系。

通过热处理 PCS 原料, 得到一系列 PCS 样品, 结合元素分析和氢核磁共振谱 (^1H NMR) 得到的基本信息, 简化并改进了分子结构的定量分析方法, 更准确地获得了 PCS 中 Si-C 线性和环状结构的定量关系。为了简化 PCS 的结构模型, 引入线性、单环和稠环的平均化结构单元的概念, 利用 ^1H NMR 谱图的分峰结果, 确定了三种平均化结构单元的分子量, 继而引入平均分子链的定义, 并明确了 PCS 分子结构; 通过证实 PCS 熔融状态下发生断键从而产生自由基的现象, 建立了熔融状态下 PCS 的聚集态结构模型。应用得到的 PCS 分子结构与聚集态结构模型, 初步探讨了微结构对熔融状态下 PCS 流变性能的影响。

结果表明, PCS 分子结构单元中, 单环含量最高, 稠环次之, 线性最少。加工温度下的热处理不会改变 PCS 的化学键, 但增加了单环和稠环与线性的相对比例, 意味着材料的聚集态结构更为紧密, 结构单元之间相互运动的阻力增大。得到组成 PCS 的平均化结构单元的分子量分别为: 稠环 270、单环 168 和线性 55, 平均分子链由 8~9 个平均化结构单元组成; PCS 熔体的聚集态结构由大量结构稳定, 但尺寸形状不同的线性、单环和稠环单体按一定比例, 通过复杂的连接和堆积形成; 熔融状态下 PCS 的应力-剪切速率呈现非单调性变化, 非单调区间随分子结构中环状和线性结构比例的增加出现指数下降; 表观粘度-剪切速率曲线可用 Carreau-Yasuda 模型拟合, 所得零剪切粘度、无穷剪切粘度、松弛时间和流动指数与环状和线性结构比例成指数增长关系; 在相位角与复数模量的关系中, 相位角极小值和极大值分别随着环状和线性结构比例成线性减小和线性增加。

关键词: 聚碳硅烷熔体 分子结构 聚集态结构模型 流变性能

Abstract

Polycarbosilane (PCS) is an important precursor in productions of silicon carbide (SiC) based ceramics and ceramic fibers. Melt spinning is a key step in fabrication process of SiC ceramic fiber. It is, therefore, significantly important to understand the rheological properties of PCS melt. However, the rheological properties and molecular structures of PCS remain unclear due to its low molecular weight, complicated molecular structures and sensitive to environmental conditions. Presently, the practical processing conditions for melt spinning have been selected mainly by empirical methods. Little information about melt spinning parameters based on theoretical foundation and scientific basis is available. In this work, an effort was directly made to investigate the rheological properties of PCS at molten state and to explore the relationship between microstructure and rheological properties with the precise determination of PCS molecular structure.

A series of PCS specimens were prepared by heat treatment of PCS raw materials. A simplified and improved quantitative analysis method was used to more precisely obtain the quantitative information of Si-C linear and ring segments based on the experimental results of elemental analysis and ^1H NMR. The concepts of average segment and average molecular chain were introduced to describe the complex structure of PCS. On the basis of confirmed bonds fracture and free radicals, an aggregation structure model for PCS at molten state was established. By applying both the determined molecular structure and suggested aggregation structure model, the effect of microstructure on the rheological properties of PCS melt were preliminary studied.

The results revealed that the molecular structure of PCS were composed mainly of Si-C ring segments with the most of ring segments and less linear segments. The chemical bonds were not influenced, but the relative portions of ring segments were increased after heat treatments. This implied that the aggregation structure of PCS became more compact, which increased the resistances among the movements of segments. The average molecular weights of condensed ring, single ring and linear average segment were determined to be 270,168 and 55, respectively. The average molecular chain consisted of 8~9 average

segments. Large amounts of stable but different sized and shaped linear, single ring and condensed ring segments constituted the aggregation structure of PCS melt through complicated connections and configurations. The shear stress of PCS melt presented non-monotonic change with shear rate, and the range of stress dropping was an exponential decay with the increase in the ratio of ring to linear unit. The relation of viscosity with shear rate was fitted by Carreau-Yasuda equation. The obtained rheological parameters of zero shear viscosity, infinite shear viscosity, relaxation time and flow index all showed exponential growth with the ratio of ring to linear unit. Two extreme values of were presented in vGP plots, The minimal and maximum values of phase angle decreased and increased linearly with the ratio of ring to linear unit, respectively.

Key words: Polycarbosilane melt; molecular structure; aggregation structure model; rheological properties;

第一章 引言

1.1 聚碳硅烷概述

聚碳硅烷 (Polycarbosilane, PCS) 是由硅 (Si)、碳 (C)、氢 (H) 等元素形成的分子量低、分散系数大的有机硅聚合物, 具有分子可设计、成型方便、低温裂解转化为陶瓷的特点, 是先驱体转化法制备连续碳化硅纤维和碳化硅陶瓷的重要原料。虽然PCS的化学组成和分子结构对于连续碳化硅 (SiC) 纤维的性能有决定性作用^[1], 但目前研究对其结构的认识仍然不甚明了, 只限于定性认为PCS的分子链是非线性的并含有支化和环化结构, 大量的研究工作者试图通过化学分析、红外光谱、拉曼光谱、紫外光谱、核磁共振谱、气相色谱、XRD等^[2-5]方法对PCS的结构进行了鉴定, 得到PCS是以硅-碳键为主链的支化低聚物, 侧基有甲基和氢, 在高温裂解时易脱去甲基和氢, 实现交联, 在 500°C分解产物是非晶态SiC和C, 随着温度的升高, 非晶态的SiC转化为 β -SiC和C并含有一定量的非晶态杂质。虽然连续碳化硅纤维的制备受PCS的热流变性能影响, 但是目前对于PCS流变性能的研究仅限于对表观现象的描述或是借助高聚物的一般理论进行解释, 得到PCS剪切变稀, 温度依赖性大和非牛顿流体等结论^[6-8]。

1.1.1 组成与结构

PCS组成元素主要是Si、C、H和O四种, 以Yajima型PC-470为例^[9], 利用元素分析可得其元素含量分别为: Si (50.57%)、C (37.24%)、H (6.70%)、O (1.20%), 以此得到经验分子式为: $\text{SiC}_{1.71}\text{H}_{3.70}\text{O}_{0.04}$ 。虽然组成PCS的元素种类较少, 但其分子结构复杂, 同时含有线性及六元环状结构^[10]。在PCS结构研究中, 通常利用凝胶渗透色谱法 (gel permeation chromatograph, GPC) 测定其分子量及分子量分布, 利用红外光谱 (fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)、核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR)、紫外光谱 (ultraviolet and visible, UV)、X射线光电子衍射 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 等方法判断其基本基团及其分子链结构等。

1.1.1.1 分子量及其分布

PCS的数均分子量 (M_n) 一般低于 2000g/mol, 分散系数 (PDI) 在 1~5 之间。

制备条件如加热温度、加热时间等直接影响PCS的分子量及其分布。如图 1.1 所示的三种PCS的聚合温度分别为 450°C, 460°C和 470°C, 随着聚合温度的提高, 聚合物的数均分子量增加 ($M_n(\text{PC-450}) = 1250\text{g/mol}$, $M_n(\text{PC-460}) = 1450\text{g/mol}$, $M_n(\text{PC-470}) = 1750\text{g/mol}$), 且分子量分布向大分子方向偏移^[11]。

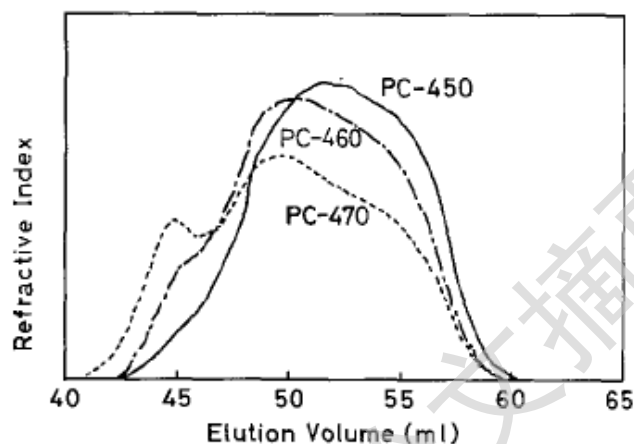


图 1.1 不同温度下合成PCS的GPC谱图^[11]

Fig. 1.1 GPC curves of PCS synthesized at different temperatures^[11]

在PCS的加工过程尤其是熔融纺丝的过程中, 要求PCS具有合适的软化点, 而小分子量部分的存在, 不仅对其软化点的影响非常大, 而且也极大地影响其纺丝性能和原丝强度。为获得较合适的分子量分布, 可采用真空热处理法^[11]和溶剂浸提法^[12, 13]进行调节, 前者发生化学过程, 在脱除小分子的过程中会发生裂解、重排、交联等反应, PCS的结构会发生变化; 后者是物理过程, 根据溶剂对PCS溶解能力的不同, 通过溶解去除一定分子量的PCS, 以得到特定分子量且分子量分布较窄的PCS, PCS的结构保持不变。表 1.1 为数均分子量 803g/mol及分散系数 4.16 的PCS经不同溶剂浸提后得到的分子量, 可见, 溶剂浸提法可有效地调节PCS的分子量及分布。

1.1.1.2 基本基团

图 1.2 为PCS典型的红外谱图^[11], 波数范围在 4000~400 cm^{-1} 属于中红外光谱范畴, 其中, 聚二甲基硅烷 (polydimethylsilane, PDMS) 为Yajima型聚碳硅烷的合成原料, PC-470 为 470°C下聚合的聚碳硅烷, PC(280)为PC-470 在 280°C下真空蒸馏产物, 其各自对应的特征峰如表 1.2 所示, 主要以Si-H、Si-C和C-H键形式存在。

表 1.1 PCS 经不同溶剂浸提后的数均分子量及分子量分布^[13]Table 1.1 Mn and PDI for PCS after solvent extraction by different solvent^[13]

No	Solvent	M_n (g/mol)	PDI
1	原料	803	4.16
2	甲醇	891	3.88
3	二甲基甲酰胺	1004	3.53
4	乙二醇单甲醚	1010	3.55
5	无水乙醇	1487	2.81
6	乙二醇单乙醚	2120	2.34
7	异丙醇	2300	2.19
8	甲酸乙酯	2472	2.12
9	乙酸甲酯	2664	2.00
10	正丙醇	2833	2.03

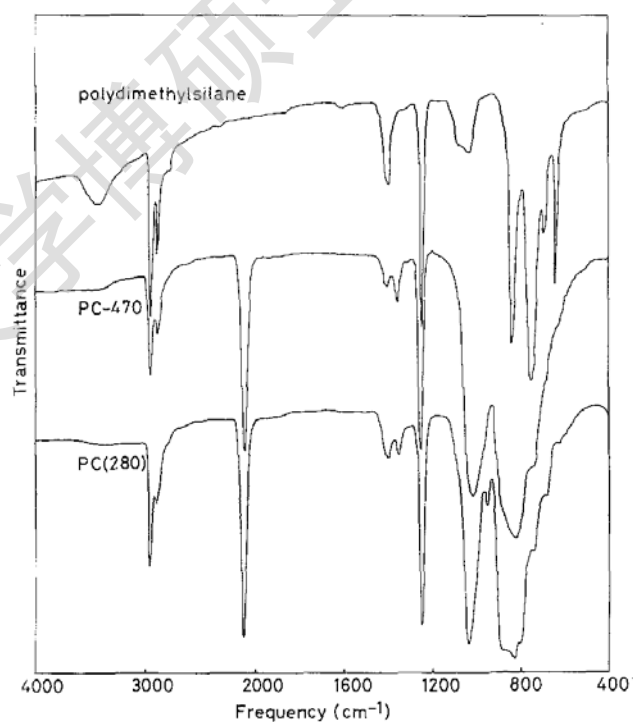
图 1.2 PDMS、PC-470 及PC(280)的典型红外谱图^[11]Fig. 1.2 FT-IR spectra of PDMS, PC-470 and PC(280)^[11]

表 1.2 PDMS、PC-470 及PC(280)的典型红外特征峰^[11, 14]Table 1.2 FT-IR peaks of PDMS, PC-470 and PC(280)^[11, 14]

Chemical bonds	Wavenumber (cm ⁻¹)		
	PDMS	PC-470	PC(280)
H ₂ O	3400, 1600		
C-H stretch	2950, 2900	2950, 2900	2950, 2900
Si-H stretch		2100	2100
C-H deformation	1400	1400, 1360	1400, 1360
CH ₃ -Si deformation	1250	1250	1250
CH ₂ wag		1020	1020
Si-H			955
Si-CH ₃ rock	828	828	828
Si-C stretch	732, 681, 620	732, 681, 620	732, 681, 620

由红外谱图可知，PCS的最强峰出现在 2100cm⁻¹，1250cm⁻¹，1020cm⁻¹和 600~900cm⁻¹的位置，分别对应为Si-H，Si-CH₃，Si-CH₂-Si和Si-C振动峰，可见PCS中含有大量的Si-H以及Si-CH₃，并以Si-C-Si为骨架结构。除了根据特征峰的位置定性判定PCS的基本基团，根据比尔定律（Beer-Lambert's Law）可进行红外谱图的定量分析。由比尔定律知，当一束平行单色光垂直通过某一均匀非散射的吸光物质时，其吸光度A与吸光物质的浓度c及吸收层厚度l成正比，即：

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = a \cdot l \cdot c \quad (1-1)$$

其中： I_0 和 I 分别为入射光强度和透射光强度， T 为透射率， a 为吸收系数。可用活泼基团与稳定基团的相对强度比值来考察该基团的变化，继而推测其可能发生的化学反应。对于PCS，常用Si-H键（2100cm⁻¹）和Si-CH₃键（1250cm⁻¹）或Si-CH₂-Si键（1020cm⁻¹）的强度比来考察活泼基团Si-H键的变化。

红外谱图仅能初步判断基团的种类，无法确定基团的结构形式，如PCS中的Si-H、Si-CH₃和Si-CH₂-Si是以何种形式连接，因此，需要引入更精细的结构分析方法，如核磁共振波谱，可用氢谱（¹H NMR），碳谱（¹³C NMR）和硅谱（²⁹Si NMR）

分别对H、C和Si三种元素的成键状态进行表征。图 1.3(a)为PCS ^1H NMR谱图，其中化学位移在 4.4 ppm附近为 SiH_x ($x=1,2,3$)峰，在 0ppm附近为 CH_x ($x=1,2,3$)峰，通过面积积分，可以得到PCS中的Si-H键和C-H键含量的比值。图 1.3(b)为PCS的 ^{13}C NMR谱图，其特征峰表现为以 5 ppm为中心范围在 15~-5 ppm的宽峰，无法区分明确的甲基 ($-\text{CH}_3$)，亚甲基 ($=\text{CH}_2$) 或次甲基 ($\equiv\text{CH}$) 的结构^[15]，因此，在分析PCS的化学结构时，碳谱存在着不确定性，无法提供明确的判定。图 1.3(c)为PCS的 ^{29}Si NMR谱图，主要三个特征峰分别为： SiC_4 ($\delta\approx-0.75$ ppm)， SiC_3H ($\delta\approx-17.50$ ppm) 和 $\text{SiC}_x\text{Si}_{4-x}$ ($\delta\approx-18.48$ ppm)。从图 1.3 可知，无论是氢谱、碳谱还是硅谱，各个峰均存在严重的宽化现象，这在解析各基团的具体结构环境时存在着很大的局限性。本课题组在核磁分析的基础上，根据硅碳体系中不同环境下的Si-H和C-H键具体的化学位移，对 ^1H NMR中的 SiH_x 和 CH_x 宽峰进行分峰处理，从而得到PCS的定量结构信息^[16, 17]。

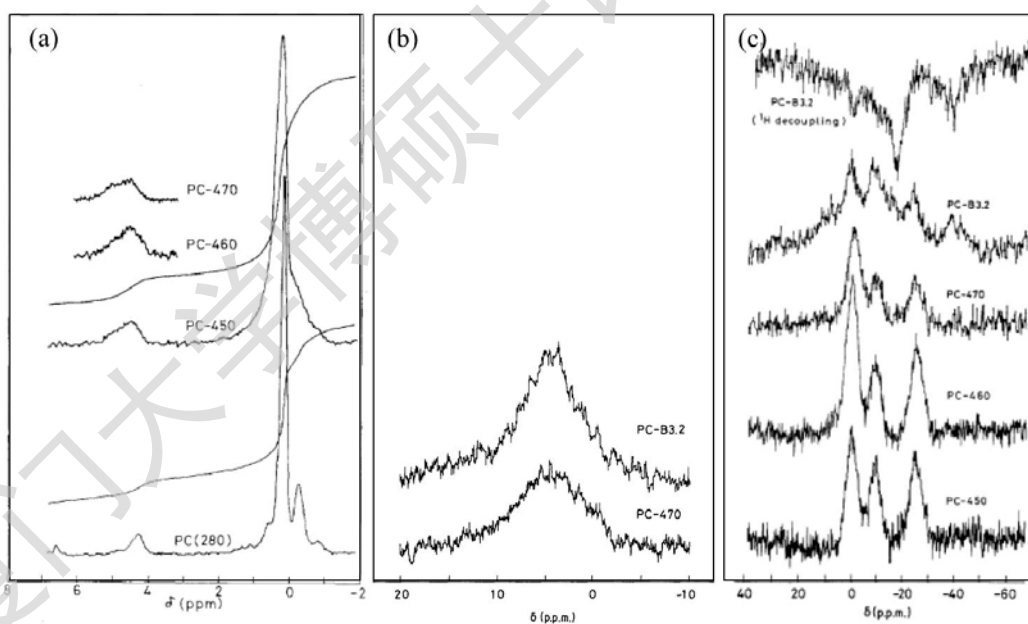


图 1.3 典型的PCS核磁谱图^[10, 11]

Fig. 1.3 NMR spectra of PDMS, PC-470 and PC(280)^[10, 11]

(a) ^1H -NMR (b) ^{13}C -NMR (c) ^{29}Si -NMR

1.1.1.3 分子链结构

对于Yajima型PCS分子链结构模型，最初提出的是由反应机理推测出的以

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.