

新型结构陶瓷的制造工艺

——先驱体转化法及其应用

刘洪丽 等编著

XINXING JIEGOU CERAMIC DE ZHIZAO GONGYI
QUTIZHI FAFA JIQI YINGYONG



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

新型结构陶瓷的制造 工艺——先驱体 转化法及其应用

刘洪丽 田春英 编著



机械工业出版社

本书系统地阐述了陶瓷先驱体转化法的发展及应用,论述了先驱体转化法制备先进结构陶瓷的制备工艺过程及其相应产物的性能。本书共七章,主要内容包括:先驱体法的发展概述;先驱体的合成与裂解;先驱体法制备多孔陶瓷;先驱体法制备陶瓷涂层;先驱体法制备纳米陶瓷微粉及复相陶瓷;先驱体法制备纤维增强陶瓷基复合材料;采用陶瓷先驱体连接陶瓷及陶瓷基复合材料。此外,还介绍了先驱体法制备其他陶瓷材料及器件。

本书涉及多学科领域,内容丰富,构思新颖,知识面广,既可作为高等院校无机非金属材料、高分子材料、化学工程、材料加工、机械制造等专业的本科生和研究生的教材,又可作为从事无机非金属材料、有机硅材料等相关领域研究的科研、工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

新型结构陶瓷的制造工艺:先驱体转化法及其应用/刘洪雨等编著. —北京:机械工业出版社,2011.1

ISBN 978-7-111-32173-6

I. ①新… II. ①刘… III. ①特种陶瓷—生产工艺 IV. ①TQ174.75

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第196466号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:何月秋 责任编辑:何月秋 版式设计:霍永明
责任校对:李秋荣 封面设计:马精明 责任印制:乔宇
北京机工印刷厂印刷(三河市南杨庄国丰装订厂装订)

2010年11月第1版第1次印刷

148mm×210mm·6.125印张·180千字

0 001—2 000册

标准书号:ISBN 978-7-111-32173-6

定价:32.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换
电话服务

网络服务

社服务中心:(010)88361066

门户网:<http://www.cmpbook.com>

销售一部:(010)68326294

教材网:<http://www.cmpedu.com>

销售二部:(010)88379649

读者服务部:(010)68993821

封面无防伪标均为盗版

前 言

陶瓷材料对现代航天、航空、能源及高温工程等高技术领域的发展起着十分重要的作用。陶瓷是非金属和金属元素的固体化合物，通常自由电子含量较少，以共价键相结合，因而具有相当高的热稳定性，其熔点和硬度比金属更高。大部分陶瓷是通过粉体成型、烧结（1000~2500℃）、扩散、消除孔隙等工序制成，但上述工艺难以制取纤维、薄膜及异形陶瓷构件。

先驱体裂解转化制备陶瓷工艺是利用有机先驱体聚合物裂解制备陶瓷材料的新方法，首先通过化学方法制取可经热裂解处理转化为陶瓷材料的聚合物，然后利用有机高分子先驱体成型性优异的特点，对聚合物进行成型加工，再通过热裂解处理获得传统陶瓷工艺难以制得的先进陶瓷材料。先驱体法制备陶瓷技术涉及到化学合成先驱体聚合物，然后成型，再经热裂解转化为陶瓷的过程，因而该技术集合了分子的可设计性、良好的工艺性、可低温陶瓷化以及可加工性等优点，所以先驱体转化法已成为先进结构陶瓷及其复合材料的重要制备技术之一。

本书是在编著者多年的科学研究实践基础上，参阅了大量相关书籍和文献资料撰写而成的。本书以基础理论为指导，以技术应用为目标，在内容上力求做到系统性、实用性和先进性。本书在简要阐述陶瓷先驱体转化法的发展概况及先驱体聚合物的合成与裂解的基础上，重点介绍了先驱体转化法制备陶瓷纤维、复杂形状陶瓷构件、陶瓷基复合材料、陶瓷涂层、多孔陶瓷以及陶瓷连接剂等工艺条件、性能影响因素以及目前已有的研究成果，并进一步展望了先驱体法制备先进陶瓷材料的未来应用前景。本书可作为高等院校无机非金属材料、高分子材料、化学工程、材料加工、机械制造等专业的本科生和研究生的教材，也可作为从事无机非金属材料、有机硅材料等相关领域研究的科研、工程技术人员的参考书。

全书共七章，其中第一章、第二章、第四章第一节、第六章、第七章由佳木斯大学刘洪丽编写；第三章、第四章第二节、第五章由佳木斯大学田春英编写。

本书在编写过程中参考了许多书籍和文献资料，在此，对本书中被引用文献资料的作者们表示衷心的感谢。本书的编写工作还得到了黑龙江省自然科学基金项目（E200723）、黑龙江省新世纪优秀人才项目（1154-NCET-013）的资助。

由于陶瓷先驱体转化法制备新型结构陶瓷属于新型制备技术，还处于不断发展中，限于本书的篇幅，在内容上难免有遗漏之处；再加上作者水平有限，书中不可避免地存在谬误和不妥之处，敬请各位专家和读者批评指正。

编著者

001 第一章 先驱体转化法概述 第一章

051 第二章 先驱体转化法制备多孔陶瓷 第二章

251 第三章 先驱体转化法制备陶瓷涂层 第三章

451 第四章 先驱体转化法制备纳米陶瓷微粉和纳米复相陶瓷 第四章

651 第五章 先驱体转化法制备纤维增强陶瓷基复合材料 第五章

851 第六章 先驱体转化法连接陶瓷及陶瓷基复合材料 第六章

1051 第七章 先驱体转化法制备其他陶瓷材料及器件 第七章

目 录

前言

第一章 先驱体转化法概述 1

 第一节 先驱体转化法及其发展与应用 1

 第二节 先驱体聚合物的合成与裂解 4

第二章 先驱体转化法制备多孔陶瓷 22

 第一节 多孔陶瓷及其制备工艺 22

 第二节 先驱体法结合有机泡沫浸渍工艺制备泡沫陶瓷 27

 第三节 先驱体法结合造孔剂工艺制备多孔陶瓷 37

 第四节 陶瓷先驱体作粘结剂制备多孔陶瓷 42

 第五节 先驱体法结合发泡工艺制备多孔陶瓷 47

第三章 先驱体转化法制备陶瓷涂层 51

 第一节 陶瓷涂层及其制备工艺 51

 第二节 先驱体转化法制备单层体系抗氧化陶瓷涂层 55

 第三节 先驱体转化法制备多层体系抗氧化陶瓷涂层 68

 第四节 先驱体转化法制备其他陶瓷涂层 78

第四章 先驱体法制备纳米陶瓷微粉和纳米复相陶瓷 80

 第一节 先驱体转化法制备纳米陶瓷粉 80

 第二节 先驱体转化法制备纳米复相陶瓷及其性能 85

第五章 先驱体法制备纤维增强陶瓷基复合材料 95

 第一节 纤维增强陶瓷基复合材料简介 95

 第二节 先驱体转化法制备陶瓷纤维工艺及性能 106

 第三节 先驱体法制备陶瓷基复合材料工艺及性能 118

第六章 先驱体法连接陶瓷及陶瓷基复合材料 135

 第一节 陶瓷及其复合材料的连接技术简介 135

 第二节 先驱体法连接陶瓷及其复合材料发展现状 140

 第三节 采用陶瓷先驱体连接 SiC 陶瓷 145

 第四节 采用先驱体连接 C_f/SiC、C_f/C 复合材料 159

第七章 先驱体法制备其他陶瓷材料及器件 169

第一章 先驱体转化法概述

第一节 先驱体转化法及其发展与应用

一、先驱体转化法的定义

陶瓷材料对现代航天、航空、能源及高温工程等高新技术领域的发展起着十分重要的作用。陶瓷的制造工艺随其应用领域的拓宽而得到不断发展。近 30 年来，随着新技术（如电子技术、空间技术、激光技术和计算机技术等）的兴起、基础理论和测试技术的不断完善，具有高强度、轻质、抗蠕变、成型性好且可低温制备等特性的先进陶瓷材料的研究得到迅速发展。

先驱体裂解转化制备陶瓷（Ceramic Products via Pre-ceramic Polymer Pyrolysis）工艺，以下简称为先驱体转化法或先驱体法，是利用有机先驱体聚合物裂解制备陶瓷材料的新方法，首先通过化学方法制取可经热裂解处理转化为陶瓷材料的聚合物，然后利用有机高分子先驱体成型性优异的特点，对聚合物进行成型加工，再通过热裂解处理获得传统陶瓷工艺难以制得的先进陶瓷材料，该聚合物则为陶瓷先驱体聚合物（Preceramic Polymer）。先驱体法制备陶瓷技术涉及到化学合成先驱体聚合物，然后成型，再经热裂解转化为陶瓷的过程，因而该技术集合了分子的可设计性、良好的工艺性、可低温陶瓷化以及可加工性等优点，是对传统陶瓷工艺的革命性创新^[1]。

二、先驱体转化法的基本工艺过程

先驱体转化法制备陶瓷材料的基本过程如图 1-1 所示，主要步骤为：

- (1) 先驱体聚合物的合成 由各类单体为原料合成先驱体聚合物。
- (2) 成型-交联固化 通过拉丝、浇铸、注射模塑、压制等方法使之成型，并在 150 ~ 250℃ 完成交联固化处理，得到具有一定形状

的热固性聚合物。

(3) 裂解陶瓷化 将交联后的产物在 $800 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ 真空或惰性气氛中进行热解, 使之发生有机-无机转变, 最终形成目标陶瓷。

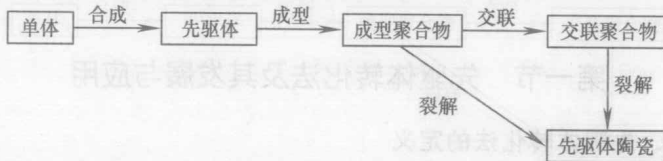


图 1-1 先驱体转化法制备陶瓷的工艺流程

三、先驱体转化法的特点

传统的陶瓷及其复合材料的制备工艺为: 粉末制备—成型—烧结—加工。存在难以克服的局限性, 主要为: ①制备温度高, 由于陶瓷材料的熔点高 (大部分在 2000°C 以上), 因此烧结必须在很高的温度下进行; ②成型困难, 不能满足高精度、复杂形状部件的制造要求; ③加工性差, 烧结后陶瓷材料的强度和硬度高, 难以加工, 加工成本非常高; ④制备多相材料时在化学成分和微观结构上存在较大的不均匀性。

与传统的制备工艺相比较, 先驱体转化制备陶瓷工艺可以充分利用有机高分子的良好成型性, 将聚合物纺成纤维或模塑成型为各种复杂形状, 再经交联固化、裂解转化为陶瓷材料。因此, 可以制备用传统陶瓷工艺难以获得的新型陶瓷材料制品, 如陶瓷纤维、陶瓷基复合材料、陶瓷涂层、超细陶瓷粉末等。先驱体转化法具有以下特点^[2]:

(1) 分子的可设计性 利用有机合成方法, 通过分子设计合成出所需组成与结构的先驱体, 进而实现对最终陶瓷产物的组成、结构与性能的设计。

(2) 良好的工艺性 先驱体属于有机高分子, 具有高分子工艺性能好的优点。可纺丝、成膜, 还可移植聚合物基复合材料的成型工艺制备复杂形状的应用构件。尤其是在连续纤维增强陶瓷基复合材料方面, 具有传统制备工艺无法比拟的优越性。

(3) 良好的加工性 先驱体转化法制备陶瓷可获得密度低、强

度可满足加工需要的中间产品,可以很容易对其实施精细加工,然后再经致密化得到最终产品。因此,先驱体转化法可以制备形状复杂、尺寸精度高的陶瓷材料。

(4) 制备温度低 先驱体裂解转化为陶瓷材料所需的裂解温度一般在 $800 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ 之间,低于传统陶瓷制备工艺的烧结温度 (1500°C 以上)。

(5) 产物高温性能好 先驱体烧结不需要添加烧结助剂,所获陶瓷材料高温性能优良。

(6) 成分均匀性好 通过分子设计可使多相材料中各组分达到分子水平上的均匀分布,从而避免因化学成分和微观结构上的不均匀性而造成材料性能上的缺陷。

先驱体转化法除具有上述优点外,仍存在一些不足之处,主要表现为在先驱体裂解过程中有小分子逸出,且先驱体(密度一般为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 左右)转化为陶瓷(密度一般为 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 左右)有明显密度变化,从而产生较大的体积收缩。小分子逸出和体积收缩致使一次烧成的陶瓷材料密度较低,强度不高,需经反复浸渍—裂解先驱体以及加入填料等方法来提高材料密度与强度,因而制备周期较长。

四、先驱体转化法的发展与应用

先驱体转化法的概念首先是由 Dantrell 和 Popper^[3] 于 1964 年提出,但当时未能引起重视。直到 1976 年 Yajima^[4] 用聚碳硅烷在实验室里制备出 SiC 纤维,并于 1983 年实现工业化后,先驱体转化法制备陶瓷材料工艺的巨大潜能才被人们所认识,并得到迅速发展。先驱体转化法技术在陶瓷纤维制备中的成功极大地推动了该技术的发展,以先驱体制备陶瓷材料的研究迅速从法国、日本发展到德国、美国、英国、瑞典等西方发达国家,研究的范围也从制备陶瓷纤维发展到制备陶瓷基复合材料、陶瓷涂层、超细陶瓷微粉、陶瓷成型粘接剂、陶瓷连接层材料以及泡沫陶瓷等。如美国 Delaware 大学、DowCorning 公司、Seyfer 公司,法国的 SEP 公司、日本的碳公司在陶瓷基复合材料研究领域颇具实力^[5,6]。

先驱体转化法工艺无论是在原料的选取和制备,还是在裂解转

化的过程与条件以及陶瓷产物的力学性能等方面都具有自身优势,因此,先驱体转化法成为先进结构陶瓷及其复合材料的重要制备技术之一。目前,由含硅先驱体聚合物制备的工程陶瓷在新型陶瓷体系中占有重要的地位,耐高温的 SiC 和 Si_3N_4 陶瓷纤维增强陶瓷基复合材料等部件已在航空、航天结构件中获得应用,而先驱体转化法制备的新型涂层、泡沫陶瓷和复杂形状的构件,未来将在能源、环境、运输和通信领域占有重要的地位。

我国国防科技大学在 20 世纪 80 年代开始了 SiC 先驱体及陶瓷纤维的研制工作,从 1988 年又开展了先驱体转化法制备陶瓷基复合材料的研究,已先后开发出聚碳硅烷、聚硅氮烷、聚硅氧烷等陶瓷先驱体,在先驱体法制备陶瓷纤维及陶瓷基复合材料方面取得了丰硕的研究成果。目前国防科技大学生产的陶瓷基复合材料构件性能优良,可在 $1300 \sim 1600^\circ\text{C}$ 高温下安全使用^[7,8]。

第二节 先驱体聚合物的合成与裂解

陶瓷先驱体聚合物(简称陶瓷先驱体或先驱体)是通过化学方法合成的一类有机聚合物,一般含有硅,它在一定温度范围内发生裂解,转化为无机陶瓷。陶瓷先驱体研究主要包括先驱体合成和先驱体裂解转化陶瓷两个部分。

先驱体的合成是先驱体转化法制备陶瓷的基础,人们根据所需目标陶瓷材料的工艺及性能特点,设计相应的先驱体分子结构。Sey-erth 等^[9]提出,可用作陶瓷先驱体的有机聚合物必须具备下列条件:①先驱体的相对分子质量要足够高,以避免或减少裂解过程中小分子的挥发;②先驱体中应有潜在的活性基团(如 Si—H, C=C, C≡C 等),以利于在热解过程中实现交联、固化;③可溶解于有机溶剂或可熔融,且易在裂解前形成所需的形状;④单体容易获得且价格低廉,聚合物的合成工艺简单,产率高;⑤聚合物在室温下能稳定存在,且裂解产物和副产物均无毒或其他危险性。

陶瓷先驱体的裂解条件在很大程度上决定了所得陶瓷的组成、结构与性能,因此,阐明先驱体裂解过程可以指导制备工艺的优化。

先驱体裂解的研究主要集中在裂解机理、裂解产物的成分、结构与晶化行为等方面。

常用的几类陶瓷先驱体是聚硅烷 (Polysilane, PS)、聚碳硅烷 (Polycarbosilane, PCS)、聚硅氮烷 (Polysilazane, PSZ)、聚硅氧烷 (Polysiloxane, PSO) 等。先驱体的相对分子质量一般为 700 ~ 10000, 陶瓷产率为 40% ~ 80%。目前它们都已经商品化。它们裂解后可得到 Si—C, Si—N, Si—C—N, Si—O, Si—C—O, Si—N—O 等陶瓷。常见的先驱体种类及其裂解后转化的目标陶瓷及转化率见表 1-1^[10]。

表 1-1 陶瓷先驱体裂解后转化目标陶瓷及转化率^[10]

先驱体种类	目标陶瓷	陶瓷转化率 (%)
聚碳硅烷	Si—C	70 ~ 80
聚硅氮烷	Si—N—C	70 ~ 80
聚硅氧烷	Si—O—C	80 ~ 90
聚硅烷	Si—C	60 ~ 70
聚硼硅氮烷	Si—B—N—C	90
聚硼氮烷	B—N	50 ~ 65

另外, 上述每一类陶瓷先驱体会因为主链结构不同或者侧链基团组成与结构的差别而衍生出不同结构与性质的先驱体, 它们的裂解产物在组分含量和结构上存在差异。下面将对以上常见的几种先驱体聚合物的合成与裂解情况进行介绍。

一、聚碳硅烷的合成与裂解

聚碳硅烷是最早采用裂解转化法成功制备出陶瓷材料的先驱体, 也是目前对其合成方法及不熔化处理研究最为活跃、应用最为广泛的先驱体之一。聚碳硅烷是一种在主链上硅原子和碳原子相间成键的聚合物, 其结构单元为



式中 n ——聚合度, n 的数量可以根据相对分子质量来计算。

聚碳硅烷一般软化点为 210℃，密度为 1.0g/cm³，是一种带支化结构单元的线性固态高分子，通过交联后形成有机三维网络，在高温下转化为 SiC 陶瓷。

1. 聚碳硅烷的合成

聚碳硅烷的合成方法有多种，最常见的是 Yajima 法，又称矢岛法，该法是将聚二甲基硅烷热解重排成聚碳硅烷。此外，还有开环聚合、硅氢化法、脱氢偶合、再分配和取代反应等方法，主要反应式见表 1-2。

表 1-2 合成聚碳硅烷的典型反应式^[1,10]

合成方法	典型反应式
脱氢和热解重排	$x \text{ Me}_2\text{SiCl}_2 + 2x \text{ M} \rightarrow \text{[-Me}_2\text{Si-}]_x + 2x \text{ MCl} \quad (\text{M} = \text{Li}, \text{Na})$ $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3 \rightarrow \text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{H}$
开环聚合	$\text{cyclo[-SiH}_2\text{-CH}_2\text{-}]_2 \xrightarrow[\text{甲苯或庚烷, 348-373K}]{\text{H}_2\text{PtCl}_6} \text{[-H}_2\text{SiCH}_2\text{-}]_x$
硅氢化反应加成	$\text{CH}_2 = \text{CHSiHCl}_2 \xrightarrow{\text{H}_3\text{PtCl}_6/\text{PhCl}} \text{[-SiCl}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-}]_x$ $\xrightarrow{\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}} \text{[-SiH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-}]_x$
脱氢偶合	$x \text{ RSiH}_3 \rightarrow \text{[-RSiH-}]_n + x \text{H}_2$

由于聚碳硅烷分子中 Si:C = 1:2，使最终陶瓷产品含有过多的游离碳，影响产品性能。因此目前聚碳硅烷的开发研制目标是向减少分子中碳含量的聚碳硅烷方向发展，使其中 Si:C = 1:1，使聚碳硅烷的裂解产物中 SiC 的含量更高。

另外，为提高先驱体转化裂解产物的性能或者赋予它新的性能，可通过特定反应在上述几类先驱体中引入特定元素，即合成含异质元素的 SiC 陶瓷先驱体。常见的异质元素有 Al、Fe、Ti 和 Zr 等，另外，引入 Sb、Co 和 Nb 等异质元素的研究也有相关报道^[11-13]。

余煜玺等^[11]利用聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 裂解的液相产物聚碳硅烷 (PSCS) 覆盖乙酰丙酮铝以防止其升华，在高纯 N₂ 保护下得到淡黄色树脂状聚铝碳硅烷 (PACS)，其化学式为 SiC_{2.01}H_{7.66}O_{0.13}Al_{0.018}，相对分子质量为 2265。

Tsirlin 等^[12]由聚碳硅烷和钛酸酯或乙酰丙酮锆在 N_2 保护下合成了以 Ti、Zr 等多种金属氯化物为链接的聚碳硅烷, Al、Ti 和 Zr 等的加入能有效抑制陶瓷中 β -SiC 的高温析晶; 该陶瓷中无氧化物相, 与传统陶瓷相比具有较高的热稳定性; 其中 Ti 和 Zr 的引入还可以使材料具有吸波特性的, 在飞机上使用时可以提高飞机的隐身性能。

作为吸波材料的一种, 引入异质元素 Fe 的聚碳硅烷还可以使陶瓷具有一定的磁性。陈志彦等^[13]采用相对低分子质量 LPS 与二茂铁反应合成聚铁碳硅烷 (PFCS), 将其直接进行高温裂解后制得具有一定磁性的吸波陶瓷。

2. 聚碳硅烷的裂解

Yajima 等^[4]研究了聚碳硅烷从室温到 1600°C 所经历和发生的各种变化。结果表明, 聚碳硅烷转变为无机物主要经历了以下几个阶段:

(1) $200 \sim 350^\circ\text{C}$ 低相对分子质量物质蒸发, 聚合物的结构变化不明显, 侧链的有机官能团未显著断裂, 但网络程度上升, 渐次成为不熔固体。

(2) $300 \sim 550^\circ\text{C}$ 发生去氢或去氢缩合反应, 网络程度上升。

(3) $550 \sim 800^\circ\text{C}$ 主链部分向无机物的转化较显著, 大多数 Si—H、C—H 链断裂, 形成无定形三维网络结构, 由侧链基团断裂逸出的气体主要为碳氢化合物及甲基硅烷等。

(4) $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 形成无定形网状结构的反应结束, 无定形产物结构主要由氢化无定形 SiC、氢化无定形 Si—O—C 和无定形 SiO_2 组成。

(5) $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ 出现平均晶粒尺寸为 2nm 的 β -SiC 结晶, 残存的无定形相为 SiO_2 (Si—O—C), 在晶核从无定形相生长时, 游离碳含量缓慢上升。

(6) $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ 氢全部消失, 形成连续的 SiC 结晶相, 同时 SiO_2 (Si—O—C) 含量下降, 游离碳含量略上升。

(7) $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ SiC 微结构出现明显晶粒粗化现象, 平均晶粒尺寸大于 50nm , 同时无定形 SiO_2 的含量急剧下降, SiO 和 CO 逸出。

图 1-2 所示为聚碳硅烷的热失重 (TG) 曲线。由图中可以看出, 聚碳硅烷的失重的质量分数约为 38%, 失重主要发生在 800℃ 以前。

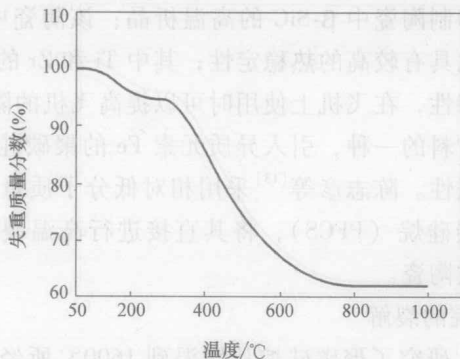


图 1-2 聚碳硅烷的 TG 曲线

图 1-3 为聚碳硅烷在室温时的红外光 (IR) 谱图, 可见聚碳硅烷在室温时分子中主要存在 Si—C—Si、Si—H、C—H、Si—CH₂ 和 Si—O 等结构单元。图 1-4 为聚碳硅烷的不同温度时的 IR 谱图。由图中可以看出, 随着温度的升高, 聚碳硅烷分子中有机基团不断变化和消失, 最终实现无机化。

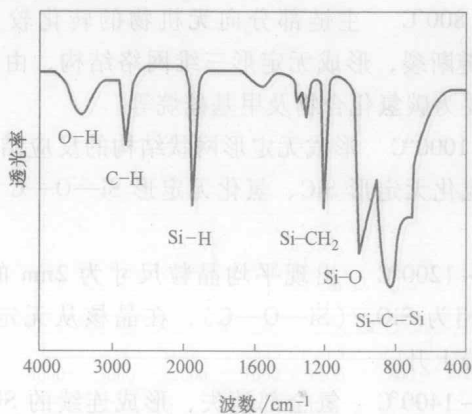


图 1-3 聚碳硅烷在室温时的 IR 谱图

注: 该图取自参考文献 [10]

图 1-5 为聚碳硅烷在 1100 ~ 1400℃ 范围内裂解产物的 X 射线衍射 (XRD) 谱图。由图中可以看出, 聚碳硅烷经历了由非晶向晶态

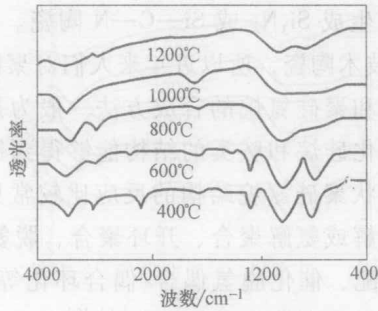


图 1-4 聚碳硅烷的 IR 谱与温度的关系

注：该图取自参考文献 [10]

物质转化的过程。

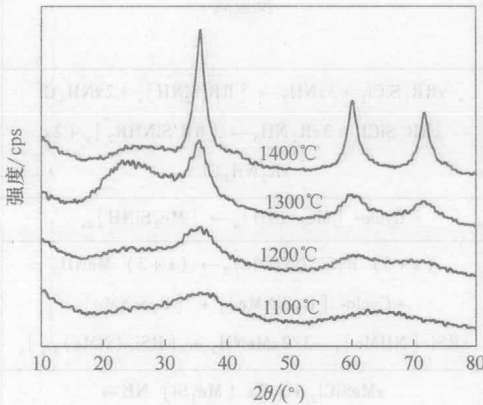


图 1-5 不同温度下聚碳硅烷裂解产物的 XRD 谱图

聚碳硅烷在 1800℃ 温度下经 60min 裂解后产物的化学成分见表 1-3, 裂解产物主要为 SiC, 同时含有质量分数为 4.87% 的 SiO₂ 和质量分数为 13.23% 的游离碳。

表 1-3 聚碳硅烷裂解产物的化学成分^[10]

化学成分	Si	C	O	SiC	SiO ₂	游离 C
质量分数 (%)	59.6	37.8	2.6	81.9	4.87	12.23

二、聚硅氮烷的合成与裂解

1. 聚硅氮烷的合成

聚硅氮烷是指分子结构中含有 Si—N 为主链的一类有机聚合物。

该聚合物裂解后可生成 Si_3N_4 或 Si-C-N 陶瓷。由于 Si_3N_4 或 Si-C-N 陶瓷均为高技术陶瓷，所以近年来人们对聚硅氮烷也进行了深入的研究。硅氮烷和聚硅氮烷的合成方法一般为氯化硅烷和胺类的反应，通过控制氯化硅烷和胺类的结构能够得到链状或环状的聚硅氮烷，其中形成环状聚硅氮烷结构的反应比较常见。具体来讲其主要的合成方法有氨解或氨解聚合、开环聚合、脱氨/缩合聚合、 Si-C 与 Si-N 键重分配、催化脱氢偶合/偶合环化等，其典型反应式、产物相对分子质量及陶瓷转化率见表 1-4^[1,10]。

表 1-4 聚硅氮烷的典型反应式和产物性质^[1,10]

合成方法	反应式	产物性质	
		相对分子质量	陶瓷转化率 (%)
氨解或氨解聚合	$x\text{RR}'_1\text{SiCl}_2 + 3x\text{NH}_3 \rightarrow [\text{RR}'\text{SiNH}]_x + 2x\text{NH}_4\text{Cl}$ $x\text{RR}'_1\text{SiCl}_2 + 3x\text{R}_2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{RR}'\text{SiNHR}_2]_x + 2x\text{R}_2\text{NH}_3\text{Cl}$	1300	80
开环聚合	$\text{Cyclo-}[\text{Me}_2\text{SiNH}]_4 \rightarrow [\text{Me}_2\text{SiNH}]_{4x}$	10000	
脱氨/缩合聚合	$(x+3)\text{R}_2\text{Si}(\text{NHMe})_2 \rightarrow (x+3)\text{MeNH}_2$ $+ \text{Cyclo-}[\text{R}_2\text{SiNMe}]_3 + [\text{R}_2\text{SiNMe}]_x$ $x\text{RSi}[\text{NHMe}]_3 \rightarrow 3/2x\text{MeNH}_2 + [\text{RSi}(\text{NMe})_{3/2}]_x$		
Si-C 与 Si-N 键重分配	$x\text{MeSiCl}_3 + 3/2x[\text{Me}_3\text{Si}]\text{NH} \rightarrow$ $3x\text{Me}_y\text{SiCl} + \text{MeSi}(\text{NH})_{3x/2}$	3500	50
催化脱氢偶合/偶合环化	$x\text{H}_2\text{NRNH}_2 + 2x\text{R}_2\text{SiH} \rightarrow 4x\text{H}_2 + [\text{RN}(-\text{R}_2\text{Si})_2\text{N}]_x$		

聚硅氮烷可以再与小分子的硼烷或硼氮烷反应，最后生成聚硼硅氮烷，形成 Si-C-N-B 复相陶瓷先驱体。Lee 等^[14] 利用三甲基氯硅烷、 BCl_3 和六甲基二硅烷，制备出含支化结构的 Si-B-C-N 的陶瓷先驱体，与其他制备方法相比，此方法更加经济、简单和快速，反应过程中不需要去除副产物也不需要交联剂，并能控制其化学组成和陶瓷化产物的结构。哈尔滨工业大学特种陶瓷研究所^[15] 近年来利用分别含有硅和硼的单体反应生成含有硅、硼的单体，然后