

·研究简报·

## 聚锆碳硅烷陶瓷先驱体的制备与表征\*

曹淑伟 谢征芳\*\* 王 军 王 浩

(国防科技大学航天与材料工程学院 CFC重点实验室 长沙 410073)

**摘 要** 为了提高 SiC 陶瓷纤维的综合性能,利用聚二甲基硅烷(PDMS)热解制得的液相产物聚硅碳硅烷(PSCS)与乙酰丙酮锆( $Zr(\text{AcAc})_4$ )反应,制备了含锆 SiC 陶瓷纤维的先驱体聚锆碳硅烷(PZCS)。选用液相 PSCS 作为反应原料,可使锆元素在先驱体中分布更加均匀,并能防止  $Zr(\text{AcAc})_4$  在反应过程中升华。实验合成的 PZCS 化学式为  $\text{SiC}_{1.94}\text{H}_x\text{O}_{0.066}\text{Zr}_{0.0104}$ , 数均分子量  $M_n = 200 \sim 400$ , 再成型性良好。反应机理研究表明,反应过程中存在 PSCS 裂解重排反应, Si—H 键在反应中显示出很高的活性, PZCS 分子量的增加是 PSCS 形成的 Si—H 键与  $Zr(\text{AcAc})_4$  的配位基发生交联反应的结果。利用 PZCS 制备的 Si—Zr—C—O 陶瓷纤维平均强度 2.6 GPa, 平均直径 11  $\mu\text{m}$ , 性能优异。

**关键词** 先驱体, 聚锆碳硅烷, 碳化硅, 聚碳硅烷, 改性

SiC 陶瓷纤维具有高强度、高模量、耐高温、抗腐蚀、抗氧化、低密度等优异性能,与陶瓷基体具有良好的相容性,并且具有独特的电磁波吸收特性,是先进复合材料常用的高性能增强纤维之一,在航天、航空、兵器等国防尖端科技领域具有广泛的应用前景<sup>[1~4]</sup>,主要用于制备耐超高温的复合材料<sup>[5]</sup>。目前提高 SiC 陶瓷纤维耐超高温性能的主要方法是在 SiC 陶瓷纤维中引入异质元素,高温下两相或多相混合物陶瓷的晶粒增长比单相陶瓷要慢,异质且元素进入  $\beta$ -SiC 晶粒,但因配位数不同,其形成的碳化物等晶体会抑制  $\beta$ -SiC 在超高温条件下晶粒长大,达到提高 SiC 陶瓷纤维耐超高温性能的目的,其技术关键在于含异质元素 SiC 陶瓷纤维先驱体的合成<sup>[6]</sup>。本工作在日本 Tyranno ZM 型陶瓷纤维的研究基础上<sup>[7~9]</sup>,改进 Tyranno ZM 型陶瓷纤维先驱体的合成方法,在国内首次采用聚硅碳硅烷(polysilacarbosilane, PSCS)与  $Zr(\text{AcAc})_4$  在自制常压高温裂解反应装置中制备了含锆 SiC 陶瓷纤维的先驱体 PZCS (polyzirconocarbosilane),并制备出了 Si—Zr—C—O 陶瓷纤维。

### 1 试剂

将不溶、不熔的白色粉末状聚二甲基硅烷(PDMS,江西星火化工厂产)在 360~400℃ 间进行高温裂解,收集液体产物即为 PSCS<sup>[10]</sup>。  $Zr(\text{AcAc})_4$

(Aldrich, 99%)。

### 2 PZCS 的合成

将  $Zr(\text{AcAc})_4$  置于三口烧瓶底部,然后将 PSCS 覆盖  $Zr(\text{AcAc})_4$ ,以防  $Zr(\text{AcAc})_4$  高温升华而使反应不均匀。在高纯氮气保护下,缓慢升温至一定温度保温反应。反应结束后,产品经溶解、过滤及减压蒸馏等处理后,得到淡黄色半透明树脂状陶瓷先驱体 PZCS。

### 3 仪器表征

元素分析采用熔融强碱溶解样品,以比色法定量分析 Si 元素含量;ICP-AES 法测定先驱体中 Zr 元素含量;ELTRA CS-444 碳硫分析仪测 C 元素含量;IRO-I 型氧测定仪测 O 元素含量。

傅立叶红外光谱(FT-IR)分析,采用 Nicolet-360 型红外光谱仪在室温下进行测定。

X 射线光电子能谱采用英国 Kratos Analytical Ltd. 的 AXIS ULTRA 型多功能电子能谱仪进行测试。

<sup>1</sup>H-NMR 采用瑞士 Bruker DMX 600 型核磁共振仪,以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为内标进行测定。

<sup>29</sup>Si-NMR 采用 Bruker 公司 AC-80MHZ 傅立叶变换核磁共振波谱仪,以 TMS 为化学位移标准进行测定。

根据 <sup>1</sup>H-NMR 谱图,比较 Si—H 和 C—H 峰的面积,表征先驱体的 Si—H 键含量, Si—H/C—H

\* 2007-08-31 收稿, 2008-01-12 修稿, 国防科技大学预研项目(项目号 JC-06-01-05)资助; \*\* 通讯联系人, E-mail: xiezhengfang@163.com

值越大,表明 Si—H 键含量越高<sup>[11,12]</sup>.

采用日本 JEOL JSM-5600LV 型扫描电子显微镜,在一定放大倍数下观察纤维的表面形貌.

抗拉强度测试采用江苏太仓纺织仪器厂生产的 YG-002 型单纤维电子强力仪.

#### 4 PZCS 的 IR 分析

含锆 SiC 陶瓷纤维的先驱体 PZCS 的组成和结构直接影响最终陶瓷纤维的性能.为此,需探讨

先驱体 PZCS 的组成与结构.表 1 为不同锆含量的 PZCS、PCS 和  $Zr(\text{AcAc})_4$  的元素组成分析结果,从表中可以看出,随着  $Zr(\text{AcAc})_4$  用量的增加,PZCS 中 C/Si 碳比降低,O/Zr 比降低,PZCS 中的氧含量高于 PCS,主要来源于  $Zr(\text{AcAc})_4$ .先驱体中过高的氧含量会降低最终烧成纤维的力学性能<sup>[13]</sup>,因此需要严格控制合成 PZCS 的反应物配比.

Table 1 Chemical analysis of PZCS, PCS and  $Zr(\text{AcAc})_4$

Compound	Chemical analysis (wt%)					Chemical formula	$n(\text{O})/n(\text{Zr})$
	$u(\text{Si})$	$u(\text{C})$	$u(\text{H})$	$u(\text{O})$	$u(\text{Zr})$		
PZCS-a	45.07	40.83	NA	1.79	1.35	$\text{SiC}_{2.12}\text{H}_x\text{O}_{0.070}\text{Zr}_{0.0092}$	7.61
PZCS-b	47.37	39.31	NA	1.78	1.60	$\text{SiC}_{1.94}\text{H}_x\text{O}_{0.066}\text{Zr}_{0.0104}$	6.35
PZCS-c	57.85	40.56	NA	1.75	2.0	$\text{SiC}_{1.64}\text{H}_x\text{O}_{0.053}\text{Zr}_{0.0106}$	5.00
PCS	47.31	38.87	NA	0.63	NA	$\text{SiC}_{1.92}\text{H}_x\text{O}_{0.023}$	NA
$Zr(\text{AcAc})_4$	0	48.2	6.7	26.2	18.9	$\text{CH}_{1.67}\text{O}_{0.41}\text{Zr}_{0.052}$	7.88

NA: not analysis

图 1 为 PZCS、PCS、PZCS 和  $Zr(\text{AcAc})_4$  的红外谱图.分析红外谱图可知,2950  $\text{cm}^{-1}$  为 C—H 伸缩振动峰,2100  $\text{cm}^{-1}$  为 Si—H 伸缩振动峰,1400  $\text{cm}^{-1}$  是 Si—CH<sub>3</sub> 结构中 C—H 变形振动峰,1350  $\text{cm}^{-1}$  为 Si—CH<sub>2</sub>—Si 结构中—CH<sub>2</sub>—面外摇摆振动峰,1250  $\text{cm}^{-1}$  为 Si—CH<sub>3</sub> 结构中 CH<sub>3</sub> 变形振动峰,1020  $\text{cm}^{-1}$  为 Si—CH<sub>2</sub>—Si 结构中 Si—C—Si 伸展振动峰,820  $\text{cm}^{-1}$  为 Si—C 伸展振动峰.PZCS 为无色透明液体含硅聚合物,含有大量 Si—H 键,其主链含有 Si—C 键与部分 Si—Si 键.对照谱图可以发现,PZCS 谱图中 1350  $\text{cm}^{-1}$  的 Si—CH<sub>2</sub>—Si 结构中—CH<sub>2</sub>—面外摇摆振动峰的峰强度和 1020  $\text{cm}^{-1}$  Si—CH<sub>2</sub>—Si 结构中 Si—C—Si 伸展振动峰的峰强度明显弱于 PCS、PZCS,说明 PZCS 中大量的 Si—Si 结构在合成 PZCS 过程中,经过 Kumada 重排反应<sup>[14]</sup>后转变为 Si—CH<sub>2</sub>—Si 结构.PZCS 的红外图谱上并未出现  $Zr(\text{AcAc})_4$  的特征峰(1580, 1520  $\text{cm}^{-1}$ ),1580  $\text{cm}^{-1}$  是 C=O 的伸缩振动吸收峰,1520  $\text{cm}^{-1}$  是 C=C 的伸缩振动吸收峰<sup>[15]</sup>,这两个吸收峰是  $Zr(\text{AcAc})_4$  的烯醇式结构中存在的羰基和碳碳双键,说明 PZCS 中不存在  $Zr(\text{AcAc})_4$  残留物.从 PZCS 的 FT-IR 谱中没有获得锆与硅成键的直接信息,即没有 Si—Zr 和 Si—O—Zr 键的吸收峰,分析可能的原因是 PZCS 中锆含量太低,FT-IR 仪器灵敏度较低,或是 Si—Zr、Si—O—Zr 键本身是不稳定结构,因此, Si—Zr 和 Si—O—Zr 键的

存在还需要进一步证明.

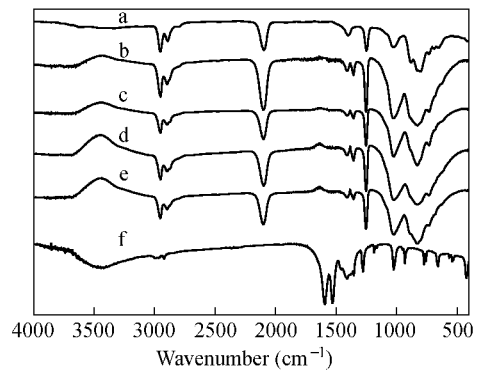


Fig. 1 FT-IR spectra of (a) PZCS (b) PCS (c) PZCS-a (d) PZCS-b (e) PZCS-c and (f)  $Zr(\text{AcAc})_4$

图 2 为 PZCS 红外谱图中 Si—H 与 Si—CH<sub>3</sub> 吸光度比随  $Zr(\text{AcAc})_4$  添加量的变化图<sup>[16]</sup>.从图中可以看出,PCS 的  $A(\text{Si—H})/A(\text{Si—CH}_3)$  吸光度比明显高于 PZCS,且随着  $Zr(\text{AcAc})_4$  添加量的增加,PZCS 中  $A(\text{Si—H})/A(\text{Si—CH}_3)$  吸光度比有降低的趋势, Si—H 键相对含量降低,说明在合成 PZCS 反应过程中 Si—H 键是主反应基团,反应消耗了 Si—H 键,由于  $Zr(\text{AcAc})_4$  的引入,使 PZCS 中的 Si—H 键含量明显低于 PCS,说明 PZCS 中一部分 Si—H 键和  $Zr(\text{AcAc})_4$  反应了, $Zr(\text{AcAc})_4$  在 PZCS 合成过程中起交联助剂作用.

#### 5 PZCS 的核磁共振谱分析

图 3 是 PZCS 和不同锆含量 PZCS 的 <sup>1</sup>H-NMR

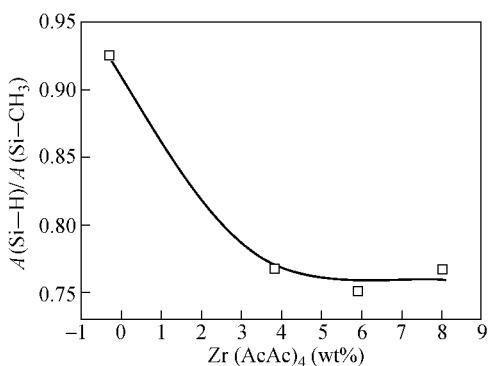


Fig. 2 Influence of Zr content on the  $A(\text{Si-H})/A(\text{Si-CH}_3)$  of PZCS in the FT-IR spectras

谱图.由图可知,低锆含量PZCS与高锆含量PZCS的<sup>1</sup>H-NMR谱图差别不大,化学位移在 $\delta = 0$ 附近的谱峰是C—H在Si—CH<sub>3</sub>和Si—CH<sub>2</sub>—Si中的特征峰,中心位于 $\delta = 4.2$ 处的谱峰是Si—H的特征峰.PSCS中Si—H峰的化学位移位于 $\delta = 3.8$ 处.PZCS与PSCS中Si—H峰化学位移的不同是由它们的主链结构不同引起的,中心位于 $\delta = 3.8$ 左右的共振峰归属于Si—Si链上的Si—H,中心位于 $\delta = 4.2$ 左右的共振峰归属于C—Si链上的Si—H<sup>[17]</sup>.Si比C具有较小的电负性是导致两种Si—H的化学位移不同的原因.PZCS与PSCS的C—H共振峰的化学位移也有所不同,PSCS的C—H共振峰处于 $\delta = -0.2 \sim 0.3$ ,中心位于 $\delta = 0.2$ .PZCS的处于 $\delta = -1.0 \sim 1.0$ ,中心位于 $\delta = 0$ .PZCS的Si—H和C—H峰都比PSCS的宽化,说明PZCS并不是Si—C—Si的线性链结构,而是存在分子支化的结构.PZCS在 $\delta = 7.25$ 处还出现了不饱和的C—H峰,此处为溶剂的吸收峰<sup>[18]</sup>.

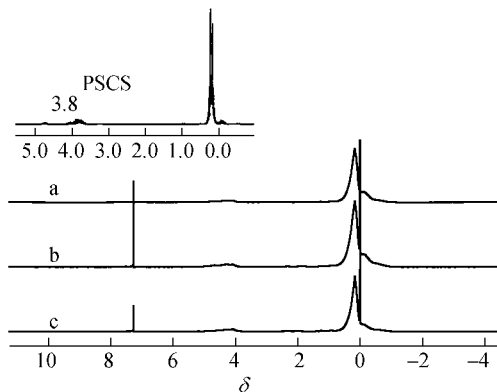


Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR spectra of PSCS, PZCS a) PZCS-a; b) PZCS-b; c) PZCS-c

个数与其相应的共振峰的峰面积是成正比的,因此根据各峰的峰面积可以确定PZCS中含H基团的组成比.PSCS中Si—H/C—H的积分面比为0.132,远高于PZCS-a、PZCS-b、PZCS-c的Si—H/C—H积分面比0.086、0.085、0.096,说明合成PZCS的反应是消耗PSCS中的Si—H来进行的,这正是选用PSCS作为反应物的重要原因.这一点与红外图谱得出的结论是一致的.

为确定PZCS中Si原子的周围环境,利用<sup>29</sup>Si-NMR对PZCS进行表征.3种PZCS的<sup>29</sup>Si-NMR谱如图4所示.从图中可以看出PZCS中Si原子有3种存在形式, $\delta = 0$ 附近的SiC<sub>4</sub>结构, $\delta = -16$ 附近的SiC<sub>3</sub>H结构,以及 $\delta = -100$ 附近的Si—O结构<sup>[19]</sup>.核磁共振对聚合物的分辨率一般不如对小分子物质,所以图谱中3种结构单元的化学位移都表现为宽峰,尤其是Si—O结构.图谱中没有在 $\delta = -35.75$ 出现Si—Si键的吸收峰<sup>[20]</sup>,表明PSCS在合成反应中发生的裂解转移重排很完全, Si—Si键完全转化为Si—CH<sub>2</sub>—Si结构. $\delta = -16$ 附近的SiC<sub>3</sub>H结构验证了PZCS中Si—H、Si—CH<sub>2</sub>—Si结构的存在. $\delta = -100$ 附近的Si—O结构应为Si—O—Zr结构峰.不同锆含量PZCS的<sup>29</sup>Si-NMR谱图之间的差别就是Si—H峰之间的强度.较低锆含量的PZCS含有较多的Si—H.

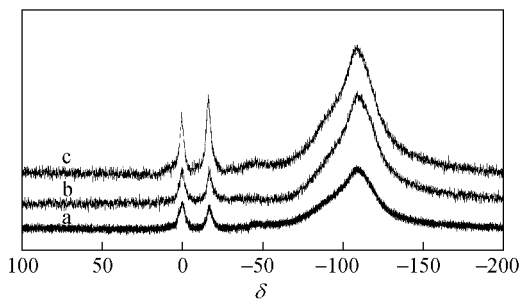


Fig. 4 <sup>29</sup>Si-NMR spectra of PZCS a) PZCS-a; b) PZCS-b; c) PZCS-c

## 6 PZCS的XPS分析

图5是PZCS-4的XPS全扫描图谱.图谱上除了Si<sub>2p</sub>(101.9 eV)、Si<sub>2s</sub>(153 eV)、C<sub>1s</sub>(285.5 eV)、O<sub>1s</sub>(533.3 eV)和O的俄歇峰位外,在183.9 eV处还分别出现了微弱的Zr<sub>3d</sub>的能谱峰.由于XPS可以鉴定周期表上除H以外的所有元素,通过对样品进行全扫描,一次测定可检测出全部或大部分元素,并且定性分析的绝对灵敏度高,因此可以认为PZCS中含有Si、C、O、Zr及未检测到的H.

在<sup>1</sup>H-NMR图中,相同化学环境中H原子的

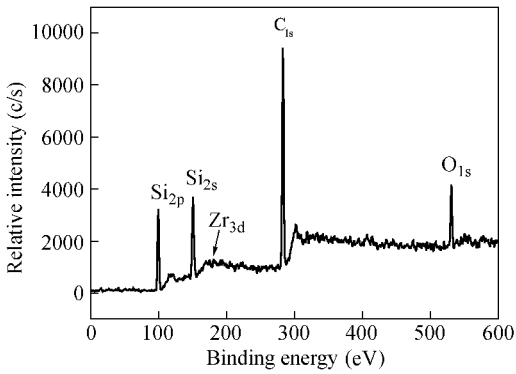


Fig. 5 XPS spectrum of PZCS-c

图6是PZCS的X-射线光电子能谱中 $Zr_{3d}$ 能谱的拟合峰谱图。 $Zr_{3d}$ 能谱峰可拟合成中心明显分为183.2 eV和185.6 eV二个峰,分别归属于 $Zr-O$ 键或 $Zr-O-Si$ 键<sup>[21]</sup>,而在179.1 eV和181.4

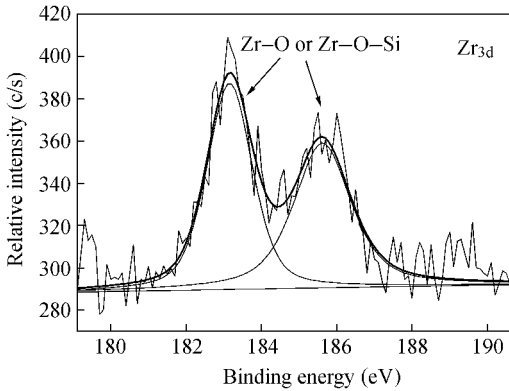


Fig. 6 XPS deconvolution of  $Zr_{3d}$  of PZCS-c

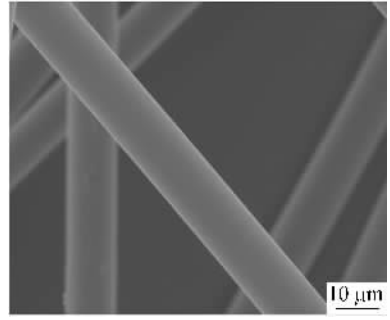


Fig. 7 SEM micrograph of Si-Zr-C-O ceramic fiber

eV附近没有出现 $Zr-Si$ 键的能谱峰,说明PZCS中的Zr主要和O结合形成 $Zr-O-Si$ 键<sup>[22]</sup>。

图7为利用实验合成的PZCS先驱体制得的Si-Zr-C-O陶瓷纤维的扫描电镜照片,从图中可以看出,实验制备的Si-Zr-C-O陶瓷纤维表面光滑,直径均匀,无明显缺陷。Si-Zr-C-O纤维锆含量为2.1 wt%,化学式为 $SiC_{1.24}H_xO_{0.56}Zr_{0.0129}$ 。纤维平均直径11  $\mu m$ ,平均强度2.6 GPa,柔韧性好,呈亮黑色,耐高温性能优异,1450°C和1600°C处理后纤维强度保留率分别为72%和36%,高于Tyranno ZM纤维<sup>[23]</sup>。Si-Zr-C-O纤维抗氧化性能良好,空气中1000°C热处理20 h后,强度保留率为71.2%,空气中1000°C热处理100 h后,强度保留率为50%,纤维抗氧化性能优于普通Si-C-O纤维。Si-Zr-C-O陶瓷纤维是制备耐超高温、抗氧化复合材料的优选材料。

## REFERENCES

- 1 Sneddon L G, Pender M J, Forsthoefel K M, Kusari U, Wei X. J Europ Ceram Soc, 2005, 25: 91 ~ 97
- 2 Xie Zhengfang (谢征芳), Chen Zhaohui (陈朝辉), Xiao Jiayu (肖加余), Hu Haifeng (胡海峰), Zheng Wenwei (郑文伟). Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程) 2000, 16(6): 7 ~ 12
- 3 Chen L F, Lan L, Huang Q J, Chen X J, Luo X T. J Mater Sci, 2004, 15: 135 ~ 138
- 4 Liu Hongli (刘洪丽), Li Shujie (李树杰). J Chin Ceram Soc (硅酸盐学报) 2004, 32(10): 1246 ~ 1251
- 5 Xu Yongdong (徐永东), Cheng Laifei (成来飞), Zhang Litong (张立同), Yin Hongfeng (尹洪峰). J Chin Ceram Soc (硅酸盐学报) 2002, 30(2): 184 ~ 188
- 6 Cao Shuwei (曹淑伟), Xie Zhengfang (谢征芳), Wang Jur (王军), Wang Hao (王浩), Tang Yur (唐云), Li Wenhua (李文华). Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程) 2007, 23(3): 1 ~ 5
- 7 Kumagawa K, Yamaoka Y, Shibuya M, Yamamura T. Ceram Eng Sci Proc, 1997, 18(3): 113 ~ 118
- 8 Ishikawa T, Kohtoku Y, Kumagawa K. J Mater Sci, 1998, 33: 161 ~ 166
- 9 Yamaoka H, Ishikawa T, Kumagawa K. J Mater Sci, 1999, 34: 1333 ~ 1339
- 10 Cheng Xiangzhen (程祥珍), Xie Zhengfang (谢征芳), Song Yongcai (宋永才), Xiao Jiayu (肖加余). Acta Polymerica Sinica (高分子学报) 2007, (1): 1 ~ 7
- 11 Chen L, Goto T, Hirai T. J Mater Sci, 1996, 31: 679 ~ 683
- 12 Mitchell B S, Zhang H Y, Maljkovic N, Ade M, Kurtenbach D, Müller E. J Am Ceram Soc, 1999, 82(8): 2249 ~ 2251
- 13 Wang Y D, Chu Z Y, Xiao J Y, Song Y C, Feng C X, Li X D. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2002, 12(5): 894 ~ 898
- 14 Birot M, Pillot J P, Dunogues J. Chem Rev, 1995, 95(5): 1443 ~ 1477

- 15 Yamaoka H ,Ishikawa T ,Kumagawa K. J Mater Sci ,1999 ,34 :1333 ~ 1339
- 16 Xue Jinger( 薛金根 ) ,Wang Yingde( 王应德 ) ,Song Yongcai( 宋永才 ) ,Qin Molin( 秦墨林 ). Acta Polymerica Sinica( 高分子学报 ) 2007 ( 3 ) 219 ~ 213
- 17 Lu Yi( 陆逸 ) ,Li Xiaodong( 李效东 ). Aerospace Mater & Technol( 宇航材料工艺 ) ,1989 6 :55 ~ 59
- 18 Yu Yixi( 余煜玺 ). Preparation and Investigation of Continuous Aluminum-Containing Silica Carbide Fibers( 连续含铝碳化硅陶瓷纤维的制备与研究 ). Doctoral Dissertation of National University of Defense Technology( 国防科技大学博士学位论文 ) ,2005
- 19 Yang Nanru( 杨南如 ) ,Yue Wenhai( 岳文海 ). The Handbook of Inorganic Metalloid Materials Atlas( 无机非金属材料图谱手册 ). Wuhan( 武汉 ) : Wuhan Industry Press( 武汉工业大学出版社 ) ,2000
- 20 Zheng Chunmar( 郑春满 ) ,Li Xiaodong( 李效东 ) ,Yu Yixi( 余煜玺 ) ,Wang Hao( 王浩 ) ,Cao Feng( 曹峰 ) ,Zhao Dafang( 赵大方 ). Acta Polymerica Sinica( 高分子学报 ) 2006 ( 6 ) :768 ~ 774
- 21 Moulder J F ,Sticklem W F ,Sobel P E ,Bomben K D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie :Perkin-Elmer Corporation ,1992
- 22 Lee K S ,Kim Y L ,Lee S M. J Power Sources 2005 ,146 :464 ~ 468
- 23 Yamaoka H ,Ishikawa T ,Kumagawa K. J Mater Sci ,1999 ,34 :1333 ~ 1339

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYZIRCONOCARBOSILANE PRECURSOR

CAO Shuwei , XIE Zhengfang , WANG Jun , WANG Hao

( State Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers & Composites , National University of Defense Technology , Changsha 410073 )

**Abstract** In order to improve the properties of SiC ceramic fibers polyzirconocarbosilane ( PZCS ) ,the precursor of Si—Zr—C—O ceramic fibers , was synthesized by the reaction of zirconium acetylacetonate (  $Zr( AcAc )_4$  ) at 420 °C with polysilacarbosilane ( PSCS ) ,which was prepared by the thermolysis and condensation of polydimethylsilane ( PDMS ). By the use of liquid PSCS Zr could be distributed uniformly ,and the sublimation of  $Zr( AcAc )_4$  could also be avoided. The empirical formula of PZCS was  $SiC_{1.94} H_x O_{0.066} Zr_{0.0104}$  ,the number-averaged molecular weight is in the range of 1300 ~ 2500. When the reaction of PSCS with  $Zr( AcAc )_4$  proceeded ,an enormous decrease in the number of Si—H bonds in PSCS was observed. The reaction mechanism was found to be that the increase of the molecular weight of PZCS was related to the cross-linking reaction of Si—H bonds with  $Zr( AcAc )_4$  ,which led to the generation of Si—O—Zr. There exists  $SiC_4$  and  $SiC_3H$  structure in PZCS. The ceramic yield of PZCS was 82.4% . We got the Si—Zr—C—O ceramic fibers using PZCS ,whose chemical formula was  $SiC_{1.24} H_x O_{0.56} Zr_{0.0129}$  . The average tensile strength was 2.6 GPa ,the average diameter was 11  $\mu m$ . Si—Zr—C—O fibers have good high-temperature-resistant performance. Processing at 1450 °C and 1600 °C ,the tensile strength retention rate was 72% and 36% respectively. Si—Zr—C—O fibers also have good oxidation-resistance properties. After processing 20 h at 1000 °C in the air ,the tensile strength retention rate was 71.2% ,after processing 100 h ,the tensile strength retention rate was 50% .

**Keywords** Precursor , Polyzirconocarbosilane , SiC , PCS , Modification