

聚碳硅烷纤维的不熔化与 SiC 纤维制备研究

Research on Curing of Polycarbosilane Fiber and Preparation of SiC Fiber

程祥珍, 肖加余, 谢征芳, 宋永才

(国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073)

CHENG Xiang-zhen, XIAO Jia-yu, XIE Zheng-fang, SONG Yong-cai

(State Key Lab of Novel Ceramic Fibers & Composites,

National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

摘要: 以聚二甲基硅烷 (PDMS) 为原料, 在高压釜内高温高压反应制备了聚碳硅烷 (PCS) 先驱体, 经熔融纺丝制备了 PCS 纤维, 研究了在 190 °C 下不同不熔化时间对 PCS 纤维氧化增重、Si-H 键反应程度、凝胶含量、氧含量及最终 SiC 纤维氧含量与性能的影响。研究表明, 在不熔化过程中, PCS 结构中的 Si-H 键与氧反应, 在 PCS 分子间形成 Si-O-Si 交联结构。随着不熔化时间的延长, PCS 纤维发生氧化增重、Si-H 键反应程度提高、凝胶含量增加, SiC 纤维中氧含量也逐渐增加。在不熔化保温 3h, 制备的 SiC 纤维强度可达 2.52GPa。随着不熔化时间的进一步延长, SiC 纤维氧含量增加, 其强度逐渐降低。

关键词: 聚碳硅烷; 高压; 不熔化; SiC 纤维

中图分类号: TQ343 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2004) 01-0029-04

Abstract: The polycarbosilane (PCS) which is the precursor of SiC fiber was synthesized in an autoclave by thermal decomposition of polydimethylsilane (PDMS). PCS fiber was obtained by melt-spinning. The influence of curing time at 190 °C on the weight gain, Si-H bond reaction degree, gel content, and oxygen content of PCS fiber was investigated. The cured PCS fibers were then pyrolyzed up to 1250 °C at a tube furnace in a N₂ flow. The oxygen content and properties of SiC fibers were determined. The results show that Si-H bond in the molecular structure of PCS reacts with oxygen during the curing process. Si-O-Si linked structures are therefore produced among PCS molecules. The weight gain, Si-H bond reaction degree, gel content, and oxygen content of PCS fiber increase with increase of the curing time. The oxygen content of SiC fiber increase gradually also. When the PCS fiber is cured for 3 hours and pyrolyzed, the tensile strength of SiC fiber can reach 2.52 GPa, and decreases gradually when the curing time is more than 3 hours.

Key words: polycarbosilane; high pressure; curing; SiC fiber

有机先驱体转化法是制备 SiC 纤维的主要方法之一, 一般包括有机先驱体的合成、熔融纺丝、不熔化及高温烧成等工序。聚碳硅烷 (PCS) 经过熔融纺丝形成 PCS 纤维后, 为了防止 PCS 纤维在后续高温烧成过程中熔融并丝, 必须对 PCS 进行不熔化处理, 使之由热塑性的树脂转变为热固性树脂, 以保持纤维的形貌。

国内自开展先驱体法制备 SiC 纤维以来, 一直用常压高温裂解法合成 PCS 先驱体, 该先驱体软化点低, 分子量低, 导致 PCS 纤维在后续不熔化处理中为达到适宜的交联程度必须引入更多的氧, 而在高温烧成过程中, 相当部分的氧以 SiO 气体或 CO 气体的形式逸出, 致使烧成过程中热失重大, 在纤维中产生更多的缺陷, 所制得的 SiC 纤维的元素组成与微观结构

不完善, 从而从根本上制约了最终 SiC 纤维的性能。而软化点较高的 PCS, 其分子量较高, 相对地引入较少的氧即可实现不熔化, 从而减少了在烧成过程中的热失重, 减少了纤维中的缺陷, 可以提高 SiC 纤维的性能^[1,2]。

本工作以聚二甲基硅烷 (PDMS) 为原料, 在高压釜内反应制备了软化点较高的 PCS 先驱体, 经熔融纺丝制备了 PCS 纤维, 并研究了不同预氧化时间对 PCS 纤维的 Si-H 反应程度、重量、凝胶含量、氧含量和最终 SiC 纤维性能的影响。

1 实验部分

1.1 PCS 的高压合成

将一定量白色粉末状 PDMS 置于热压釜内, 密

封, 抽取真空, 并用高纯氮气置换釜内气体。然后程序升温至 450 , 保温 6h, 冷却后即得 PCS 粗产品。粗产品经二甲苯溶解、过滤, 滤液在 350 下减压蒸馏, 冷却后得棕黄色树脂状 PCS。

1.2 PCS 的熔融纺丝

采用自制单孔纺丝机, 将 PCS 加入到纺丝筒中, 在高纯 N_2 保护下加热至较高温度, 静置脱泡, 然后降至纺丝温度, 用高纯氮气加压, 使熔体从喷丝孔挤出成丝。

1.3 PCS 纤维的不熔化

将 PCS 纤维放入隧道窑中, 按一定的升温制度升温至 190 , 保温 2~10h, 得到 PCS 的不熔化纤维。

1.4 PCS 不熔化纤维的烧成

将 PCS 不熔化纤维置于管式炉中, 抽真空后, 在流动氮气气氛中, 按一定的升温制度升温至 1250 , 保温 30min, 自然冷却至室温, 制得 SiC 纤维。

1.5 性能测试

(1) 软化点: 采用 HMK 熔点测试仪测定 PCS 的软化点。

(2) 红外分析 (IR): 采用 Nexus670 傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片法, 波谱范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。以 PCS 的 2100 cm^{-1} (Si-H 伸缩振动) 及 1250 cm^{-1} (Si-CH₃ 变形) 处的特征吸收峰吸光度之比 $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3}$ 来表征 PCS 及 PCS 不熔化纤维的 Si-H 含量。Si-H 键的反应程度 P 表示为:

$$P = \frac{(A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3})_{\text{greenfiber}} - (A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3})_{\text{curedfiber}}}{(A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3})_{\text{greenfiber}}} \times 100\%$$

(3) 分子量及其分布: 采用 Waters-1515 型高效液相色谱仪凝胶渗透色谱 (GPC) 法测定 PCS 的分子量及其分布。流动相为四氢呋喃, 流速为 1.0 mL/min, 以聚苯乙烯为标准工作曲线进行数据处理。

(4) 核磁共振 (NMR): 用 varian inova-300 型核磁共振仪, 以 C_6D_6 为溶剂进行 ^1H -NMR 分析, 以 $CDCl_3$ 为溶剂进行 ^{29}Si -NMR 分析。

(5) 氧含量: 采用 IR0-4 型氧测定仪测定。

(6) 凝胶含量: 利用索氏提取器, 以二甲苯为提取剂提取 20 次, 准确称量提取前后不熔化纤维的重量。

(7) 不熔化纤维增重: 利用分析天平, 准确称量不熔化前后纤维的重量。

(8) 单丝强度: 采用 YG-002 型纤维电子强力仪测试纤维强度。试样标距 25mm, 拉伸速率 5mm/min。

2 结果与讨论

2.1 PCS 的组成、结构、分子量及其分布

本工作以 PDMS 为原料高压合成的 PCS 软化点为 220~230 。其分子量分布如图 1 所示。

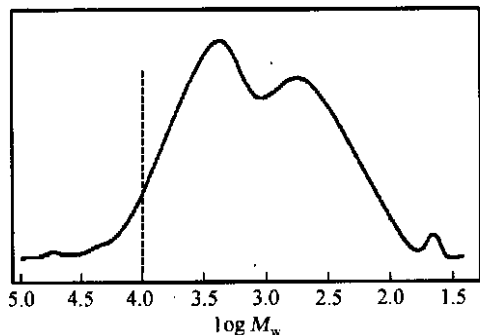


图 1 PCS 的分子量分布谱图

Fig. 1 The molecular weight distribution of PCS

PCS 的数均分子量约为 1587, 重均分子量约为 2752, 分散系数为 1.73。从图 1 可以看出, 其分子量分布较窄, 但高分子量 ($\log M_w > 4.0$) 部分偏少。

图 2 为以 TMS 为内标, 以 $CDCl_3$ 为溶剂, 用质子去偶的方法得到的 ^{29}Si -NMR 谱图。

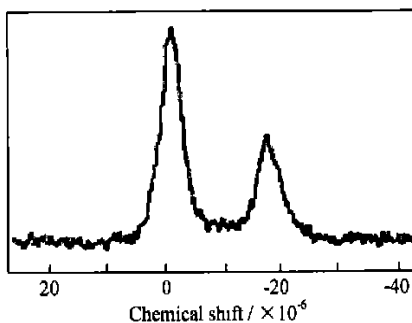


图 2 PCS 的 ^{29}Si -NMR 谱图

Fig. 2 ^{29}Si -NMR spectra of PCS

其中 $\delta = -0.75 \times 10^{-6}$ 为 SiC_4 中 Si 的吸收峰, $\delta = -17.5 \times 10^{-6}$ 处为 SiC_3H 中 Si 的吸收峰, 比较 SiC_3H 和 SiC_4 的峰面积, 比值为 0.51。说明在 PCS 的 Si-C 结构单元中, SiC_3H 约占 34%, SiC_4 约占 66%。

根据分子量 ($M_n = 1587$) 及结构单元含量 ($\text{SiC}_3\text{H}/\text{SiC}_4 = 0.51$), 可以推算出每个 PCS 分子约含有 8~9 个 Si-H 键^[3-5]。

2.2 不熔化对 PCS 纤维及 SiC 纤维性能的影响

PCS 熔融纺丝后, 为防止 PCS 纤维在后续高温烧成过程中熔融并丝, PCS 原丝需经不熔化处理。本工作对 PCS 纤维采用 190 保温 2~10h 的空气不熔化法处理。由于 PCS 结构中含有活泼的 Si-H 键, 在不熔化过程中, Si-H 遇氧发生氧化反应, 在 PCS 分子间形成 Si-O-Si 交联结构^[5-8]。改变不熔化时间, PCS 纤维的 Si-H 反应程度、重量、凝胶含量、氧含

量及最终 SiC 纤维强度都产生了相应的变化，其结果 如表 1 所示。

表 1 不熔化时间对 PCS 纤维及 SiC 纤维性能的影响

Table 1 Influence of curing time on the properties of PCS fiber and SiC fiber

Curing time / h	Si- H bond reaction degree / %	Si- H bond reaction number per PCS	Weight increase / %	Gel content / %	Oxygen content of PCS fiber / (mass fraction, %)	Tensile strength of SiC fiber / GPa
2	4. 75	0. 38 ~ 0. 43	5. 53	1. 22	7. 78	2. 44
3	11. 84	0. 95 ~ 1. 06	6. 91	6. 12	8. 82	2. 52
4	20. 15	1. 61 ~ 1. 81	7. 10	26. 43	11. 90	2. 42
5	28. 16	2. 25 ~ 2. 53	7. 96	31. 28	10. 17	2. 12
6	35. 15	2. 81 ~ 3. 16	8. 15	52. 52	12. 57	2. 36
7	39. 41	3. 15 ~ 3. 54	10. 83	74. 85	13. 42	2. 37
8	43. 05	3. 44 ~ 3. 87	11. 40	72. 38	14. 92	1. 36
10	47. 10	3. 79 ~ 4. 24	11. 36	74. 00	15. 57	1. 57

从表 1 可以明显看出，随着不熔化时间的延长，氧的引入使 PCS 纤维发生氧化增重、Si- H 键反应程度提高、纤维的凝胶含量增加。随着 PCS 不熔化纤维氧含量的增加，最终 SiC 纤维的强度先提高后下降。

PCS 纤维不熔化反应增重与 Si- H 键反应程度的关系如图 3 所示。

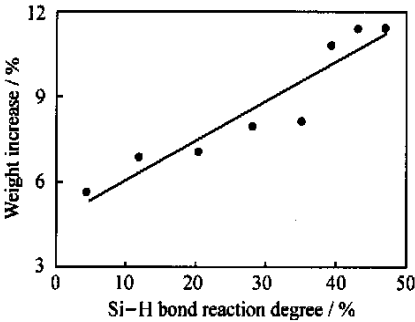


图 3 PCS 纤维不熔化反应增重与 Si- H 键反应程度的关系

Fig. 3 Relationship between Si- H bond reaction degree and PCS fiber weight increase

从图 3 可以看出，在不熔化过程中，纤维的增重与 Si- H 键反应程度的增加基本呈线性关系，这说明不熔化纤维的增重主要是由于 Si- H 键氧化形成 Si- O- Si 键所致。这一反应导致 PCS 分子间形成交联结构产生凝胶，而不能溶于二甲苯中，随着 Si- H 键反应程度的增加，PCS 纤维的凝胶含量逐渐增加，其关系如图 4 所示。

当 Si- H 键的反应程度为 15% 左右时，平均每个 PCS 分子中可形成 1 个交联点，开始形成分子间的网络交联，当 Si- H 键的反应程度达到 40% 左右时，平均每个 PCS 分子中可形成 3- 4 个交联点，理论上已形成分子间的空间网络交联。但 PCS 非单一分子结构，存在一定的分子量分布，在较低分子量的 PCS 中，即使认为有相同的 Si- H 键含量，Si- H 键

的个数也少，因此，其交联点也少，故尽管 PCS 的平均交联点达到 3- 4 个，凝胶含量却只达到 70% 左右，说明由于存在未交联或低度交联的低分子 PCS 部分，使 PCS 纤维在整体上并未达到理论上预测的充分交联结构。

SiC 纤维强度与 PCS 纤维不熔化时间的关系如图 5 所示。

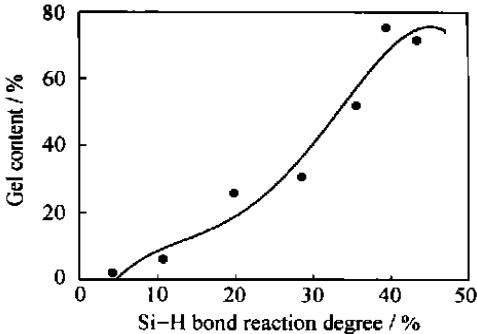


图 4 PCS 纤维不熔化凝胶含量与 Si- H 键反应程度的关系

Fig. 4 Relationship between Si- H bond reaction degree and PCS fiber gel content

由图 5 可以看出 SiC 纤维的强度随不熔化时间的延长先提高后降低，其原因为：空气不熔化引进氧与 Si- H 键发生氧化反应，在 PCS 分子间形成 Si- O- Si 交联结构实现不熔化。若引入的氧量太少，不足以形成 PCS 分子交联结构时，在随后的高温热处理中极易发生纤维的局部熔并，未交联的小分子 PCS 受热逸出纤维，导致纤维烧成后的陶瓷产率低，纤维缺陷增多，强度降低。反之，引入氧量高，制得的 SiC 纤维性能低。研究表明^[9- 11]，在先驱体转化法 SiC 纤维结构中，氧主要以 SiC_xO_y 中间相存在，这种中间相对 β-SiC 微晶生成有明显的抑制作用，而且当热处理温度高于 1100 时，SiC_xO_y 复合相便会发生如下的分解反应：

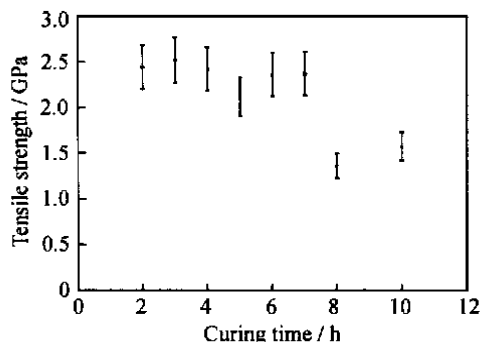
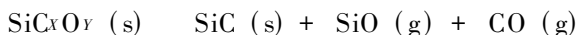


图5 SiC纤维强度与不熔化时间关系图

Fig. 5 Influence of curing time on tensile strength of SiC fiber



这种中间相在高温下分解成气态的SiO和CO逸出后,一方面将在SiC纤维本体留下缺陷;另一方面,脱抑后的晶粒迅速长大,造成晶间缺陷尺寸也随之长大。因此随着氧含量的增加,分解产生的CO和SiO气体越来越多,使纤维显著失重形成大量空洞,晶粒迅速长大,导致所制得的SiC纤维的元素组成与微观结构不完善,从根本上制约了所制得的SiC纤维的性能,使力学性能下降。因此,降低纤维氧含量,有利于SiC纤维中 β -SiC微晶的生成,这不仅对SiC纤维的常温力学性能有利,而且也利于提高其高温稳定性。

为提高SiC纤维强度,适宜的不熔化工艺是190℃保温3h左右。此时,PCS不熔化纤维Si-H键反应程度约10%,凝胶含量约10%时,说明高压合成的PCS分子量较高,在较低的不熔化程度下即可实现交联。此时,氧含量比较适中,所制得的SiC纤维强度较高。

2.3 不熔化机理分析

以空气不熔化保温8h的PCS纤维为例,其不熔化处理前后的红外光谱图如图6所示。

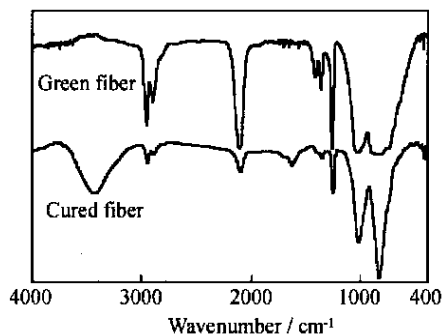


图6 PCS的红外谱图

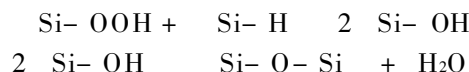
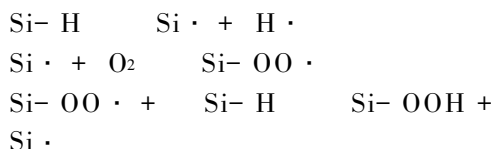
Fig. 6 Infrared spectra of PCS

在图6中,2950 cm^{-1} 和2900 cm^{-1} 处吸收峰为Si

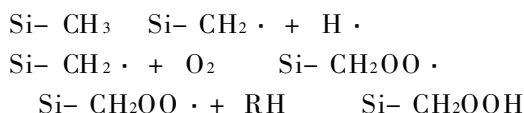
-CH₃的C-H伸缩振动,2100 cm^{-1} 处为Si-H伸缩振动,1400 cm^{-1} 为Si-CH₃的C-H变形振动,1360 cm^{-1} 为Si-CH₂-Si的C-H面外振动,1250 cm^{-1} 为Si-CH₃变形振动,1080 cm^{-1} 为Si-O的伸缩振动,1020 cm^{-1} 为Si-CH₂-Si的Si-C-Si伸缩振动,820 cm^{-1} 为Si-CH₃的摆动及Si-C伸缩振动。两图相比可看出,不熔化纤维的2100 cm^{-1} 处Si-H键的吸收峰明显减弱,1020 cm^{-1} 处的吸收峰由于Si-O-Si吸收峰的重叠而增强,此外,在1710 cm^{-1} 处可看到有羰基吸收峰出现,3400 cm^{-1} 处由于Si-OH的生成,导致吸潮产生的羟基吸收峰显著增强。上述结果表明,在PCS纤维的不熔化过程中,主要发生Si-H键氧化生成Si-O-Si桥键,从而使PCS分子间产生交联反应,同时伴随少量的Si-CH₃被氧化产生羰基。

PCS纤维的不熔化反应可以表示如下:

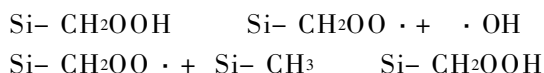
Si-H键的氧化:



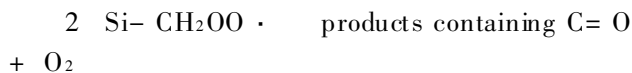
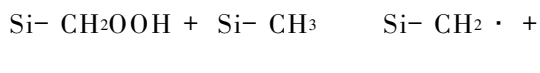
Si-CH₃的氧化:



+ R·



+ R·



3 结论

本工作以PDMS为原料,在高压釜内反应制备了软化点较高的PCS先驱体,经熔融纺丝制备了PCS纤维,并研究了不熔化时间对PCS纤维及SiC纤维性能的影响。研究表明,在不熔化过程中,PCS结构中的Si-H键遇氧发生氧化反应,在PCS分子间形成Si-O-Si交联结构。随着不熔化时间的延长,PCS纤维发生氧化增重、Si-H键反应程度提高、纤维的凝胶含量增加。随着PCS不熔化纤维氧含量的增加,SiC

(下转第37页)

应力, 消耗能量, 阻止裂纹继续向前扩展因而其断裂韧性得以提高。

(5) 复相陶瓷试样中存在一定量的“内晶型”结构, 这样, 复相陶瓷中存在大量的次晶界, 加入的纳米颗粒由于热膨胀系数和弹性模量与基体不同, 在次晶界处会存在较大的应力, 即残余应力。晶粒内的颗粒周围会产生局部张应力, 这种张应力通过基体传到晶界上, 会变成有利于晶界加强的压应力, 从而强化了晶界, 阻碍了裂纹扩展; 同时, 这种残余应力还能引发位错, 纳米相使位错钉扎或堆积, 起到分散、阻碍裂纹的作用, 达到增韧补强的效果; 另外, 在更小的结构范围内, 晶内颗粒的应力还能引发微裂纹, 约束材料中初始裂纹的扩展, 达到增韧的结果。

(6) 在微米基体中的纳米颗粒可能在一个正扩展的裂纹尖端后部桥联形成裂纹面的屏蔽, 由于其保护应力较大, 有增韧作用。

(7) 气孔的存在, 对裂纹的扩展起“钝化”作用。

总之, 复相陶瓷试样的韧化效应是 ZrO₂ 颗粒的相变韧化及微裂纹形成、SiC 颗粒及 ZrO₂ 颗粒的裂纹偏转和桥联、W 的合金化作用及纳米效应造成的晶粒细化等机制的综合效应。

3 结论

(1) 球磨、酒精清洗以及超声波振荡可以消除纳米/微米颗粒的团聚, 具有较好的分散效果。

(2) 加入 W 元素产生的合金化及 SiC, ZrO₂ 颗粒的纳米效应均能使晶粒细化, 断裂韧性提高。

(3) 复相陶瓷试样的硬度有了明显提高。

(4) MoSi₂ 试样的断裂特征为穿晶断裂, 复合后的试样呈现出以沿晶为主、穿晶为辅的断裂特征。

(5) SiC, ZrO₂ 纳米颗粒协同作用增韧效果明显, 主要为晶粒细化, ZrO₂ 的相变及微裂纹增韧, 纳米颗粒的裂纹偏转及桥联等机制综合作用的结果。

参考文献

- [1] A K VASUDEVAN, J J PETROVIC. A comparative overview of molybdenum disilicid composites [J]. Mater Sci Eng, 1992, A155: 1—18.
- [2] 王昕, 孙康宁, 等. 纳米复合陶瓷材料研究进展 [J]. 复合材料学报, 1999, 16 (1): 105—110.
- [3] 艾云龙, 等. ZrO₂+SiC 颗粒强韧化 MoSi₂ 复相陶瓷的显微组织和性能 [J]. 金属热处理学报, 2000, 21 (4): 18—22.
- [4] 马勤, 康沫狂, 杨延清. 二硅化钼基复合材料的现状与前景 [J]. 复合材料学报, 1998, 15 (3): 1—6.
- [5] 金志浩, 李世斌, 高积强. MoSi₂ 基复相材料的研究进展 [J]. 西安交通大学学报, 2001, 35 (2): 199—202.
- [6] 方岱宁. 先进复合材料的宏微观力学与强韧化设计: 挑战与发展 [J]. 复合材料学报, 2000, 17 (2): 1—7.

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目 (0250040); 江西省材料科学与工程中心基金资助项目 (KG200201012)

收稿日期: 2003-07-15; 修订日期: 2003-10-05

作者简介: 艾云龙 (1962-), 男, 副教授, 博士研究生, 研究方向为高温结构材料, 联系地址: 江西省南昌市南昌航空工业学院材料科学与工程系 (330034)。

(上接第 32 页)

纤维的强度出现最大值。对于该批 PCS 纤维, 190 时保温 3h 左右, PCS 纤维即可实现不熔化处理, 此时 PCS 不熔化纤维的 Si-H 键反应程度约 10%, 凝胶含量约 10% 时, 氧含量比较适中, SiC 纤维的强度可达到 2.52GPa。

参考文献

- [1] 楚增勇. 先驱体法碳化硅纤维缺陷形成机理与性能提高研究 [D]. 长沙: 国防科技大学航天与材料工程学院, 2003.
- [2] 李晓霞. 连续碳化硅纤维的制备工艺与基础研究 [D]. 长沙: 国防科技大学材料工程与应用化学系, 1998.
- [3] 陆逸, 李效东. 聚碳硅烷的结构鉴定 [J]. 宇航材料工艺, 1989, 6: 55—57.
- [4] S YAJIMA, Y HASEGAWA, J HAYASHI. Synthesis of continuous silicon carbide fiber with high tensile strength and high Young's modulus: Part I, Synthesis of polycarbosilane as precursor [J]. J Mater Sci, 1978, 13: 2569—2576.
- [5] Y HASEGAWA, K OKAMURA. Synthesis of continuous silicon carbide fiber: Part IV, The structure of polycarbosilane as precursor [J]. J Mater Sci, 1986, 21: 321—328.
- [6] H Q LY, R TAYLOR, R J DAY. Conversion of polycarbosilane (PCS) to SiC-based ceramic: Part I. Characterisation of PCS and curing products [J]. J Mater Sci, 2001, 36: 4037—4043.
- [7] Y Hasegawa, M Imura, S Yajima. Synthesis of continuous silicon carbide fiber: Part II, Conversion of polycarbosilane fiber into silicon carbide fibers [J]. J Mater Sci, 1980, 15: 720—728.
- [8] Y HASEGAWA, K OKAMURA. Synthesis of continuous silicon carbide fiber: Part III, Pyrolysis process of polycarbosilane and structure of the products [J]. J Mater Sci, 1983, 18: 3633—3648.
- [9] T MAH, N L HECHT, D E MC CULLUM, et al. Thermal stability of SiC fibers (Nicalon) [J]. J Mater Sci, 1984, 19 (4): 1191—1201.
- [10] T J CLARK, R M ARONS, J B STAMATOFF, et al. Thermal degradation of Nicalon SiC fiber [J]. Ceram Eng Sci Proc, 1985, 6 (7—8): 576—578.
- [11] T J CLARK, M JAFFE, J RABE, et al. Thermal stability characterization of SiC fibers: I. Mechanical property and chemical structure effects [J]. Ceram Eng Sci Proc, 1986, 7 (7—8): 901—913.

收稿日期: 2003-07-10; 修订日期: 2003-11-12

作者简介: 程祥珍 (1977-), 女, 博士研究生, 联系地址: 湖南长沙国防科技大学一院 CFC 室 (410073)。