

# SiC纤维先驱丝—聚碳硅烷纤维的研制

五〇五材料实验研究室

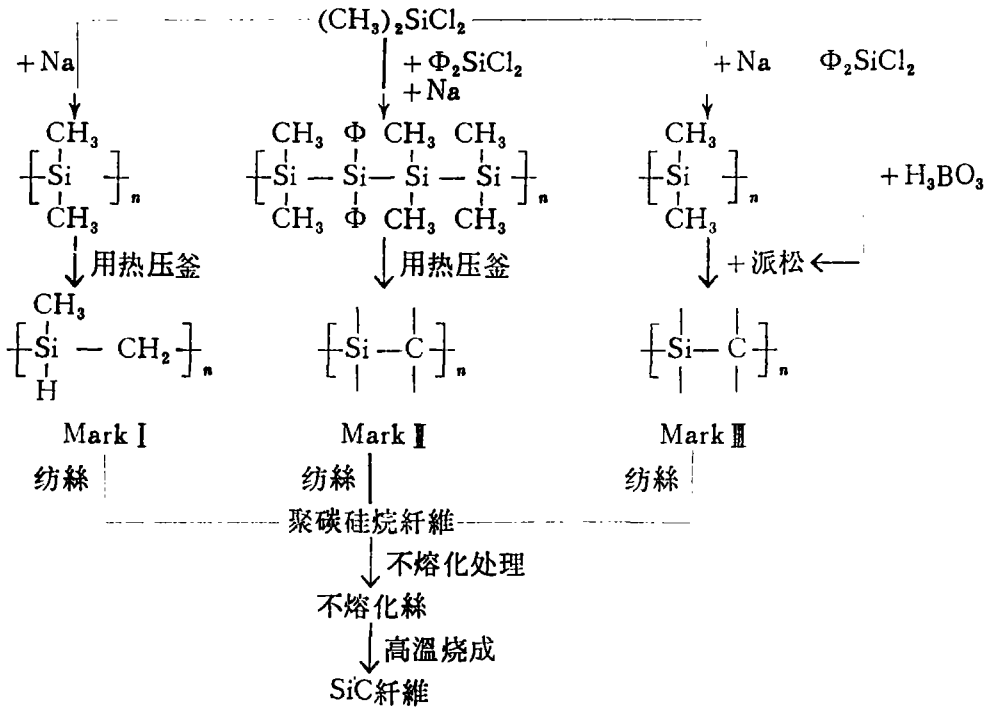
**提 要** 本文对 SiC 纤维的先驱丝——聚碳硅烷纤维的合成进行了研究。聚碳硅烷是由聚硅烷在聚硼硅氧烷（派松）催化下热解而成。熔融纺丝制得的聚碳硅烷纤维，经空气不熔化处理后，在  $N_2$  气氛下， $1250^\circ C$  烧成具有金属光泽的 SiC 纤维。通过元素分析，红外光谱分析，热分析及裂解气相色谱分析，对聚硅烷，聚碳硅烷和聚硼硅氧烷的性质和合成工艺进行了研究。

## 1. 前 言

随着宇航、导弹、原子能、重型机械、化工及高温工程等尖端科学技术的发展，迫切需要高比强、高模量、耐高温、抗氧化、耐腐蚀的新型结构材料；无机纤维被认为是最有希望满足这些特殊要求的材料之一，而从有机硅聚合物转化成的无机纤维——SiC 纤维是受到人们极大关注的一种新型无机纤维。

碳化硅的共价性很强，Si—C 键的离子性仅为 14%，Si 与 C 间构成类似金刚石的结构，Si—C 键的高稳定性，赋予 SiC 高熔点、高硬度和优良的抗氧化性。但是要从 SiC 直接拉制连续纤维显然是不可能的。一般欧美国家采用类似制硼纤维的 CVD 法（化学气相沉积法）制造 SiC 纤维，1975 年日本国东北大学矢岛圣使教授及其助手们发明了从有机硅聚合物——聚碳硅烷首先制成先驱丝，然后经高温再转化成 SiC 纤维。我们认为这是一种新型制造无机纤维的先进方法。这种方法与 CVD 法制造 SiC 纤维的不同之处主要在于：它不需要用 W 丝或 C 丝做芯材，从而使生产工艺大大简化，制出的纤维直径只有 10 微米左右，强度、模量均较高。

矢岛制造 SiC 纤维的工艺流程可简化如下：



Mark I、II 与 III 型的区分主要是在聚硅烷转化成聚碳硅烷这一步。制 Mark I、II 型是在高压釜中加热加压下进行，而制造 Mark III 时的原料中尚加入少许二苯基二氯硅烷；Mark III 型则是在聚硅烷中加入催化剂——派松 (python)，从而可在常压下完成转化。

我们从1980年开始根据矢岛发表的文献资料<sup>[1-8]</sup>按 Mark III 型工艺路线制造出 SiC 纤维。

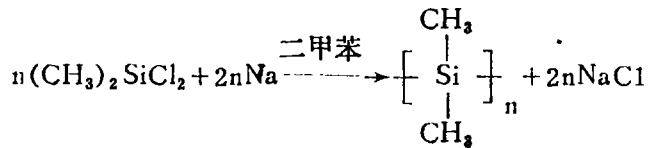
制造 Mark III 型 SiC 纤维的工艺关键：

- ① 制造合格的催化剂——派松(python)；
- ② 控制聚碳硅烷的分子量与分布，以及分子链的结构；
- ③ 掌握聚碳硅烷纺丝技术及不熔化工艺条件；
- ④ 不熔化丝的高温烧结工艺。

## 2. Mark III 型 SiC 纤维的制造

Mark III 型 SiC 纤维的制造过程可大致分为以下几步：

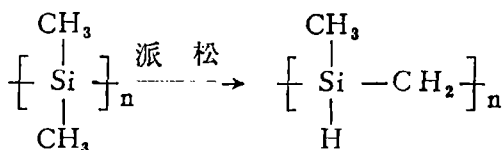
(1) 二甲基二氯硅烷在金属钠作用下聚合成聚二甲基硅烷



(2) 二苯基二氯硅烷与硼酸反应生成派松



(3) 干燥的聚硅烷与3—4wt% 派松混合在  $\text{N}_2$  气流中加热, 聚硅烷转化成聚碳硅烷



(4) 聚碳硅烷经熔融纺丝制成聚碳硅烷纤维。

(5) 聚碳硅烷纤维在空气中氧化得到不熔化丝。

(6) 不熔化丝在  $\text{N}_2$  气保护下高温灼烧即制成 SiC 纤维。

### 3. 实验结果和讨论

1. 二甲基二氯硅烷(北京化工二厂产品)与金属钠在  $\text{N}_2$  气保护下加热生成聚二甲基硅烷, 熔点为  $350\sim 370^\circ\text{C}$ , 不溶于一般溶剂, 在空气中加热至  $150^\circ\text{C}$  即着火燃烧。经 X—射线衍射分析证明它是一种晶体, 元素分析结果列于表 1。

聚二甲基硅烷的元素分析

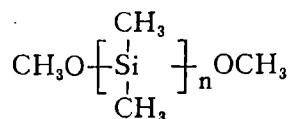
表 1

	Si wt%	C wt%	H wt%	O wt%
按 $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ 计算值	48.29	41.31	10.40	0
实验测定值	47.27	41.63	9.70	0.95
换算成克原子比	1.00	2.04	5.7	0.035

元素分析的实验值与理论计算值基本上是吻合的。少量氧的引入主要是由于聚硅烷端基的水解, 另外, 金属钠的表面氧化, 氮气的不纯等也能引入少量的氧。

聚硅烷的红外光谱分析结果见图 1。波数为  $2950\text{cm}^{-1}$ 、 $2900\text{cm}^{-1}$ 、 $1400\text{cm}^{-1}$  者为 C—H 键吸收峰; 波数为  $1250\text{cm}^{-1}$ 、 $835\text{cm}^{-1}$ 、 $750\text{cm}^{-1}$ 、 $690\text{cm}^{-1}$ 、 $635\text{cm}^{-1}$  者为 Si—CH<sub>3</sub> 键的吸收峰; 波数为  $1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$  者为 Si—O 键吸收峰; 波数为  $3200\sim 3600\text{cm}^{-1}$  者为 OH 吸收峰。

根据元素分析结果和红外光谱分析结果可以认为聚二甲基硅烷的分子式用下式表示:



聚二甲基硅烷分子链很规整, 是一种结晶度很高的晶体, 其熔点与分子链长有如下关系<sup>[12]</sup>:

$$T_m = 378 - 1120/n^{0.61}$$

其中:  $T_m$ ——聚二甲基硅烷的熔点

$n$ ——链节数目(即主链硅原子数)

根据熔点为 $350 \sim 370^\circ\text{C}$ , 可计算出聚二甲基硅烷的平均分子量在 $1.5 \times 10^4 \sim 5.5 \times 10^4$ 范围。实际从红外光谱图可看出, 其中仍含有 Si—O 键。

2. 由二苯基二氯硅烷与硼酸在正丁醚溶剂中用  $\text{N}_2$  气保护进行反应, 18 小时后, 加水蒸馏, 溶剂除尽后将温度提高到  $350^\circ\text{C}$ , 保温 1 小时, 即得淡黄色、透明树脂状物质, 定名为派松(python), 其软化点为  $60 \sim 70^\circ\text{C}$ , 元素分析见表 2。

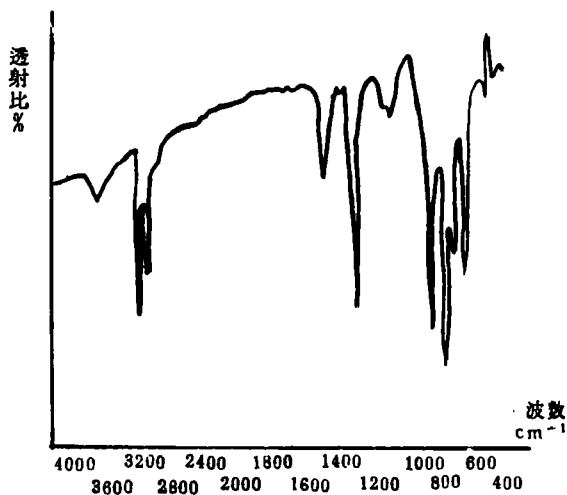


图 1 聚二甲基硅烷的红外光谱图

派松的元素分析

表 2

	Si wt%	C wt%	H wt%	B wt%	O wt%
实验测定值		67.61	4.85	2.98	
文献报导值 <sup>[6]</sup>	16.23	59.10	4.90	3.68	7.80

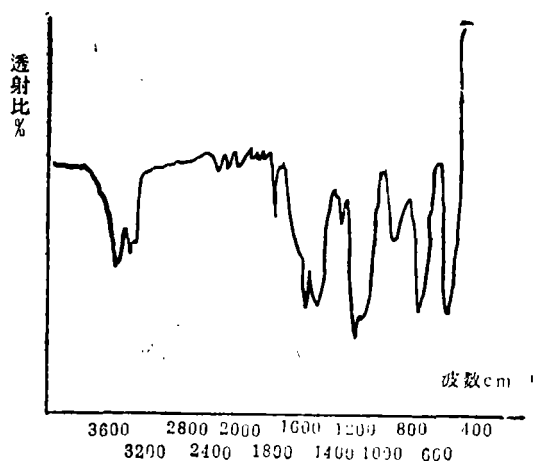
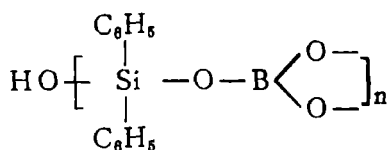


图 2 派松的红外光谱图

图 2 是派松的红外光谱曲线, 波数为  $3600\text{cm}^{-1}$  为 O—H 基吸收峰,  $3500\sim 3100\text{cm}^{-1}$  为 O—H 键吸收峰,  $1600\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}_6\text{H}_5$  基的吸收峰,  $1500\sim 1300\text{cm}^{-1}$  为 B—O 键吸收峰,  $1150\sim 1000\text{cm}^{-1}$  为 Si—O 键吸收峰。

根据以上分析, 我们考虑派松的基本结构单元为:



3. 聚硅烷与派松混合在常压下加热至  $350\sim 380^\circ\text{C}$ , 进行热解重排, 将所得产物溶于二甲苯, 过滤, 除去不溶物, 再蒸馏除去溶剂后, 将温度提高到  $330^\circ\text{C}$  蒸馏, 以除去低分子部分, 冷却后, 即获得树脂状的聚碳硅烷。

聚碳硅烷的元素分析见表 3。

聚碳硅烷的元素分析

表 3

	Si wt%	C wt%	H wt%	O wt%	B wt%
实验测定值	45.25	39.26	8.82		
文献报导值 <sup>[8]</sup>	44.5	35.8	8.00	4.83	几个 ppm

红外光谱谱图见图 3, 把它与聚二甲基硅烷的红外光谱谱图(见图 2)相比较, 可发

现聚碳硅烷的红外光谱曲线波数在 $2100\text{cm}^{-1}$ 处出现一个强的Si—H键特征吸收峰, 在 $1020\text{cm}^{-1}$ 和 $1350\text{cm}^{-1}$ 处出现两个Si—CH<sub>2</sub>—Si键吸收峰, 而在图2聚硅烷的红外光谱曲线中这些峰是不存在的。

聚硅烷加入3.2wt%的派松在N<sub>2</sub>保护下的差热分析和热失重结果见图4。从曲线可以看出, 聚硅烷在 $200^\circ\text{C}$ 左右开始分解生成自由基, 并伴随着热失重。在生成自由基的同时, 生成新的较稳定的化学键, 并放出H<sub>2</sub>。

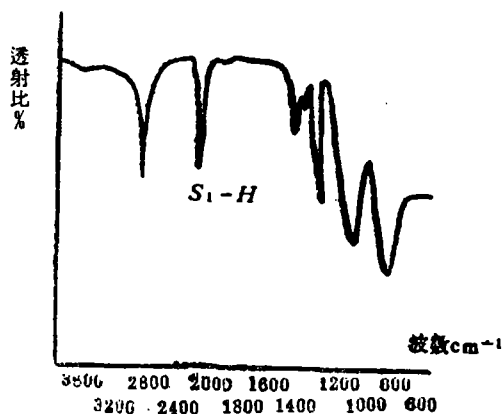


图3 聚碳硅烷的红外光谱图

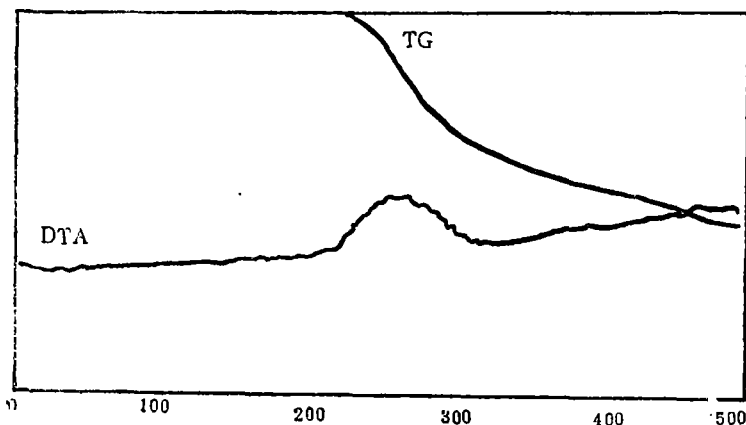
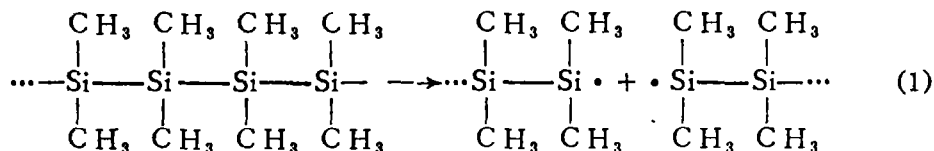
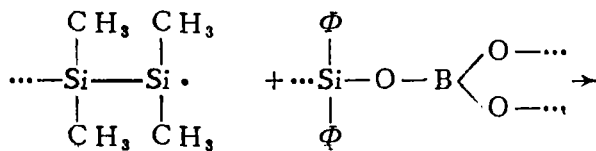


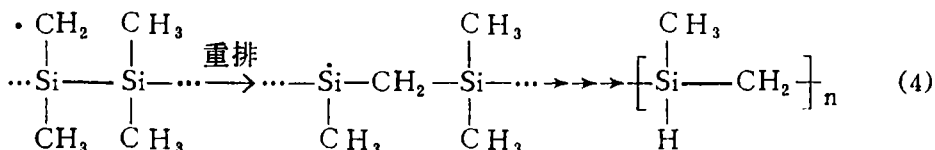
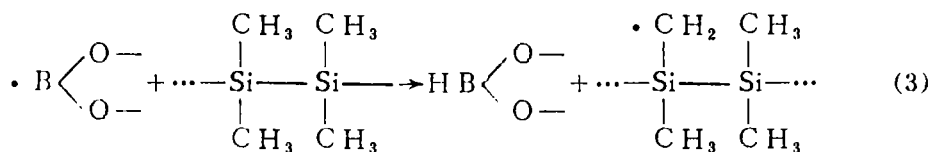
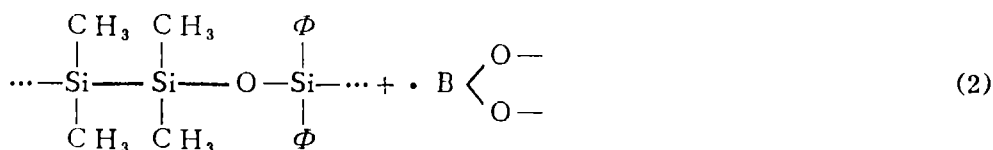
图4 聚硅烷加入3.2wt%派松的TG—DTA曲线(N<sub>2</sub>气)

所以总的热效应是出现放热峰。此放热峰出现在聚硅烷熔化温度以前, 说明聚硅烷在未熔化之前已经开始出现了热分解, 进行重排反应, 根据文献报导和我们实验结果, 推测由聚硅烷转化成聚碳硅烷的过程是一个热分解、分子重排和脱氢缩合几个反应同时发生的过程, 其反应可用以下各式表示。



在催化剂—派松(pyrene)存在下





出现了 Si—H 键和以 Si—C—Si 键为骨架的分子链。

聚碳硅烷分子中存在着大量的 Si—H 键，对热是十分敏感的。在我们实验室用裂解色谱仪对聚碳硅烷热解放氢量进行了分析，见图 5，说明聚碳硅烷热解脱氢量是随着温度升高而增多。

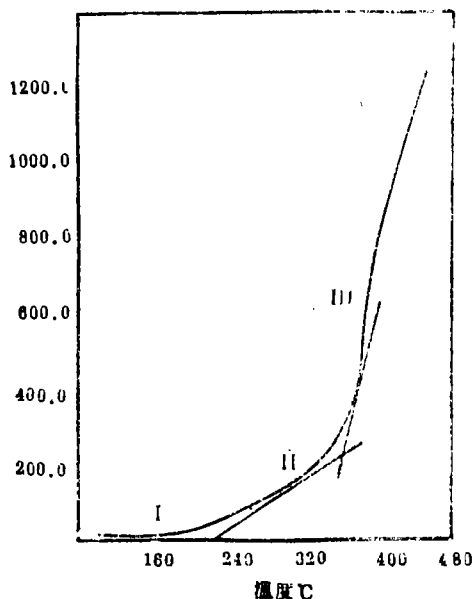


图 5 聚碳硅烷热解放氢量与分解温度的关系

从图 5 可以看出，聚碳硅烷大约在 80°C 时即发生热分解，值得注意的是，聚碳硅烷热解放氢量随温度的变化大致可以分为三个区域，即图 5 中的 I、II 和 III 区。而且在这三个温度区域中，聚碳硅烷热解放氢量与温度之间呈现一定的线性关系。我们用一元线性回归方法对三个温度区域中的这种关系进行了数字处理，结果如表 4 所示。

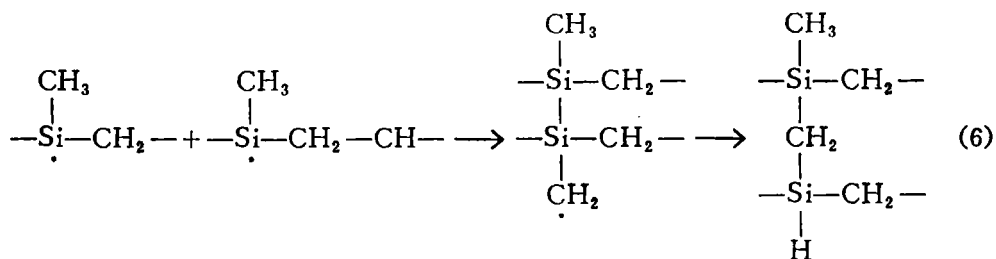
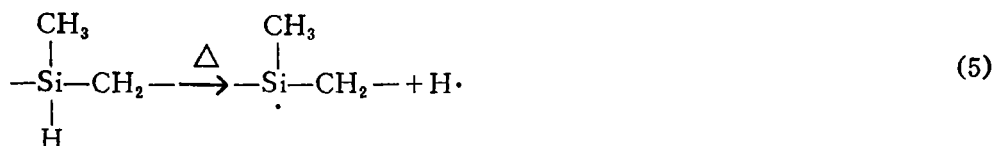
表 4 表明，聚碳硅烷热解放氢量与温度的关系，在 80—200°C 和 220—340°C 这两个温度范围内都有较好的线性关系。相关系数分别为 0.98 和 0.90；超过 400°C，这种线性关系就很差了。

聚碳硅烷热分解放氢量与温度的关系

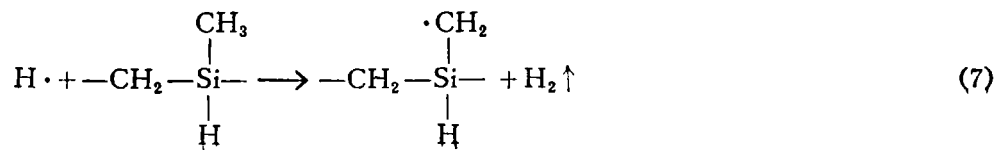
表 4

区域	温度范围 (°C)	温度 (°C)	放氢量峰高 (毫米)	取值数	放氢量随温度的变化率 (H峰高/C)	相关系数
I	80~200	80	0.8	7	0.13	0.98
		100	1.7			
		120	6.7			
		140	8.7			
		160	9.0			
		180	10.8			
		200	15.2			
II	220~340	220	29.8	8	1.74	0.90
		240	56.0			
		260	95.0			
		280	122.7			
		300	172.9			
		320	195.0			
		330	217.2			
		340	235.0			
III	350~440	350	262.8	7	11.40	0.79
		360	337.4			
		370	528.0			
		380	786.4			
		400	928.0			
		420	1068.8			
		440	1256.0			

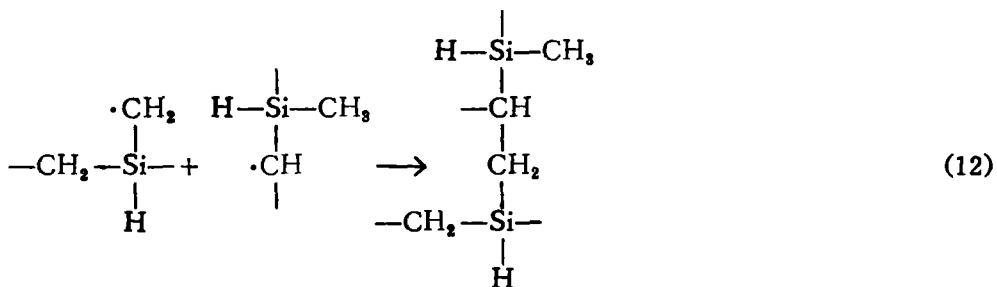
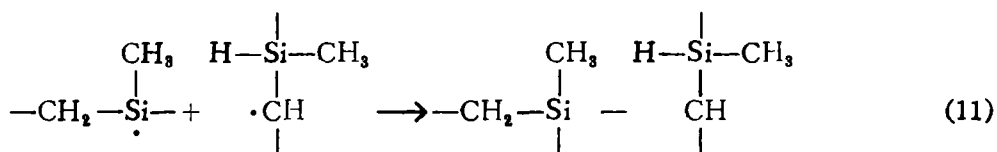
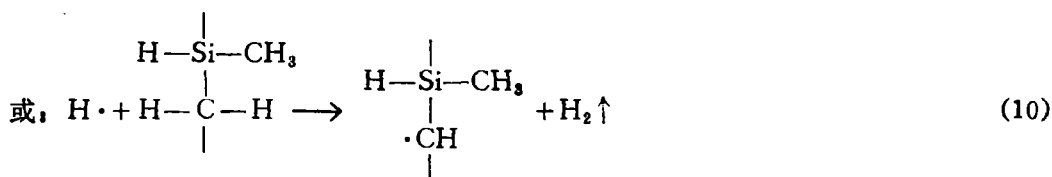
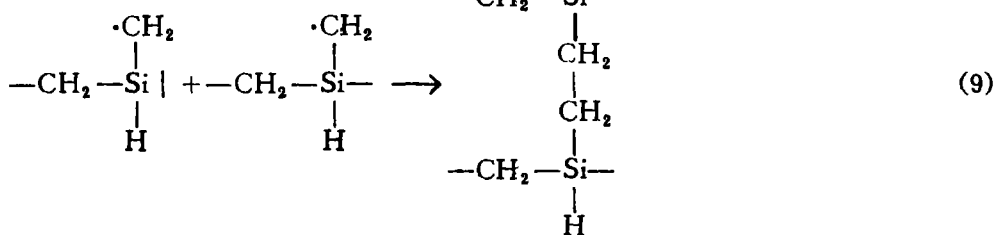
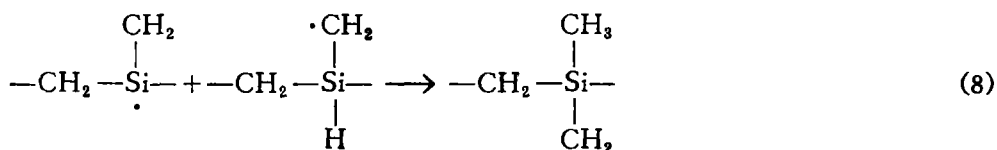
根据分析结果可以推测，在 I 区主要是部分的 Si—H 键断裂脱氢：



裂解温度升高 (I 区)，除 Si—H 键的断裂脱氢外，与 Si—C 主链中 C 原子上的氢和侧基 C 原子上的连接的氢也可能由于自由基的夺氢反应而脱去：







当裂介温度高于 400℃，脱氢反应加剧，很快变成交联的不熔不溶的聚碳硅烷，失去纺丝性能。

从上面裂解色谱分析结果可知，在 350~380℃ 下合成聚碳硅烷时，显然是有支化的，这对纺丝是不利的；但是当温度过低时，Si—Si 键转化成 Si—C 键的重排反应所需时间很长，而且转化不完全，这对最终 SiC 纤维的质量影响很大。紫外光谱分析证

明，我们合成的聚碳硅烷分子中仍含有少量的  $\left[ \begin{array}{c} | \\ \text{Si}-\text{Si} \\ | \end{array} \right]_{2\sim 8}$  的链段。

#### 4. 聚碳硅烷的纺丝——SiC 纤维的先驱丝

经大量实验证明, 先驱丝的质量与聚碳硅烷的纺丝性有直接关系, 而聚碳硅烷分子链结构, 分子量大小及其分布宽窄是影响聚碳硅烷纺丝性的重要因素。

在上述聚碳硅烷热解重排反应过程中所以能产生多种不同结构和各种分子量及其不同分布是与合成聚碳硅烷的工艺条件有关, 综观反应全局, 我们认为重要的工艺条件是: 热解温度, 热解时间与催化剂——派松(pytnon)的用量。

从图 5 可看出, 重排反应温度越高, 脱氢缩合越易发生, 则分子量越大, 支化交联也容易, 致使聚碳硅烷熔融温度过高, 不易纺丝, 但温度过低, 使产物分子量太小, 也不易成丝。

派松用量增加, 不仅会使低分子量的聚碳硅烷减少, 而且会发生交联或凝胶化, 使聚碳硅烷得不到流动的熔体而不易纺丝。

由于整个反应是个热分解的逐步反应过程, 当然与反应的时间密切相关。

上述三个工艺参数应有机地组合起来选择出适于纺丝的聚碳硅烷的最佳工艺条件。

关于聚碳硅烷的分子量, 实验结果表明, 数均分子量在 1200—2500 之间的均能纺丝, 平均分子量低于 1000 时, 室温下不易凝固, 分子量过高, 软化温度太高, 造成纺丝困难, 甚至在纺丝过程中交联, 固化在纺丝筒中。

控制分子量分布的方法是用提高蒸馏温度将低分子物部分除去。

根据我们实验室条件与聚碳硅烷分子量较低的特点, 我们采用了熔体纺丝法。

纺丝设备是自行设计、加工的一个金属纺丝筒, 上面有  $N_2$  气入口处, 下面装有分配板, 过滤网和喷丝板, 在纺丝筒中装有一定量树脂后, 首先用  $N_2$  气置换出空气, 然后加热使树脂熔成熔体, 用  $N_2$  气加压使熔体从喷丝孔中流出, 在空气中固化, 将丝条缠

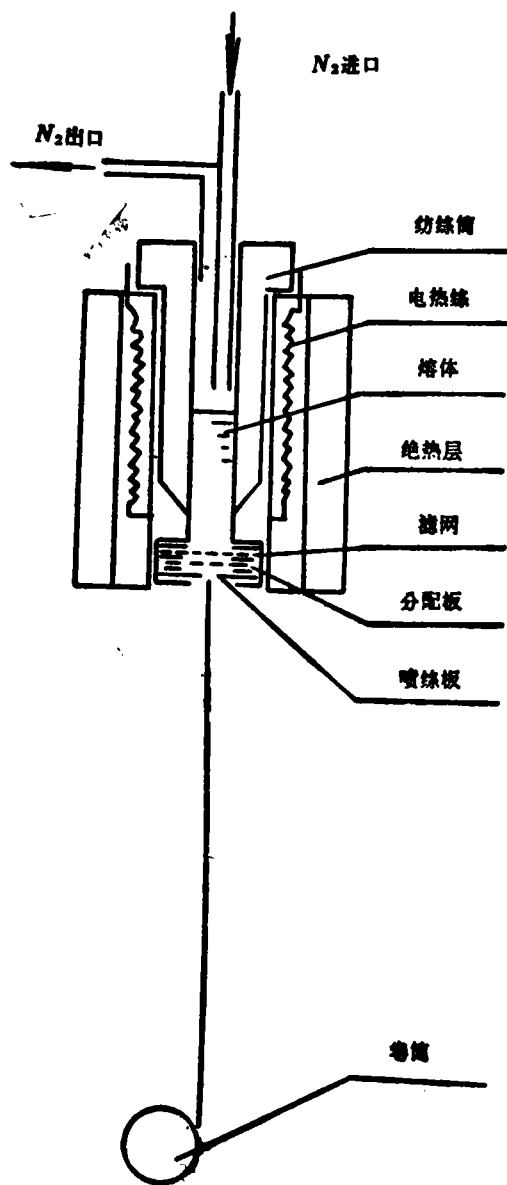


图 6 纺丝装备简图

绕在一个可调速的滚筒上，以滚筒转速来控制丝的直径，其喷丝孔直径一般为 0.25—0.30 毫米，其流程见图 6。

### 5. 先驱丝的不熔化处理

先驱丝很脆，为了增加先驱丝的强度，使聚碳硅烷纤维在高温烧结过程中不粘结，必须进行不熔化处理。不熔化处理的温度是根据差热分析结果选定的。

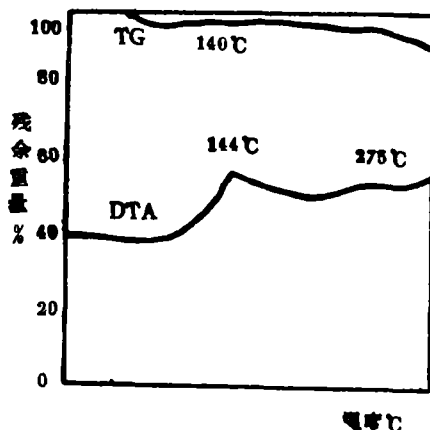
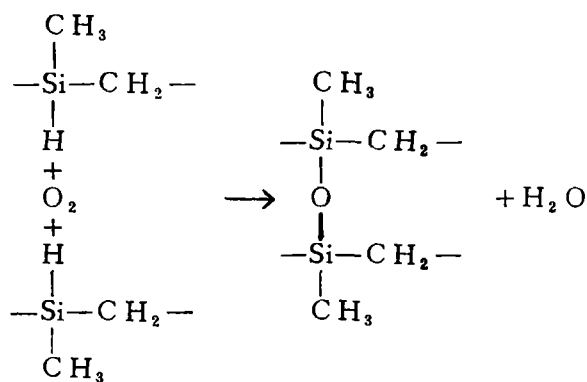


图 7 聚碳硅烷纤维在空气中的TG—DTA曲线

图 7 是先驱丝在空气中的 TG—DTA 曲线，由图 7 看出，聚碳硅烷纤维在 144°C 有一个明显地氧化放热峰，氧化结果，使纤维重量增加，据推断，在此温度下，聚碳硅烷与氧的反应可示意为

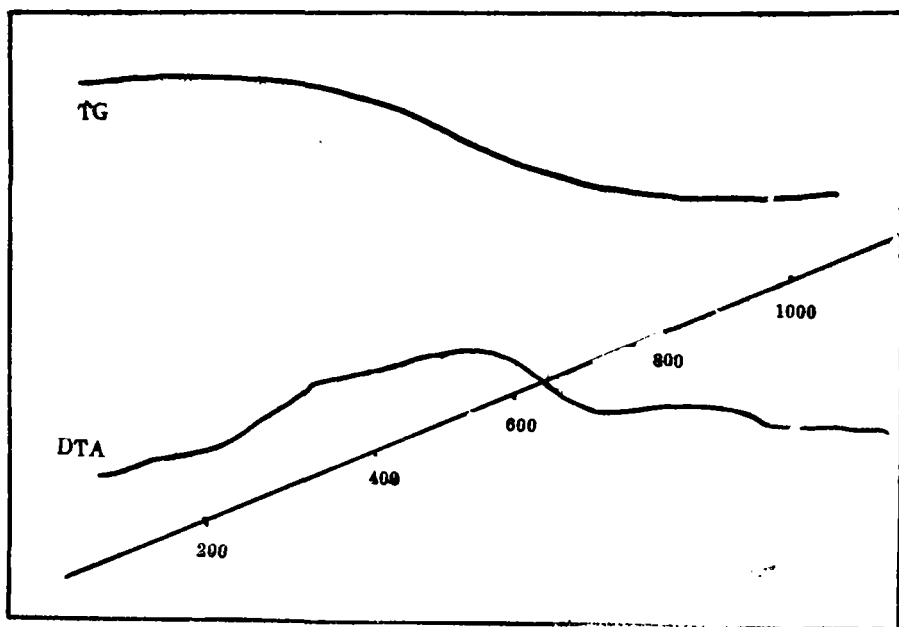


这样，在先驱丝上生成交联、不再熔化的聚合物，使先驱丝在烧结过程中不能熔化粘结。

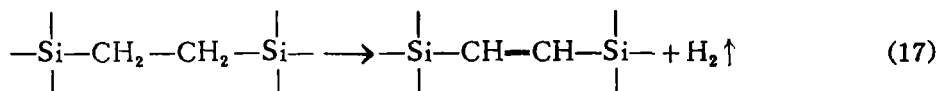
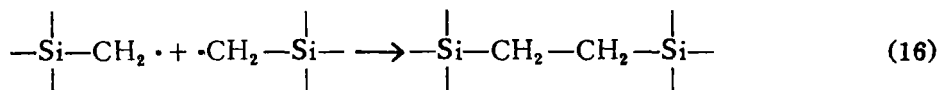
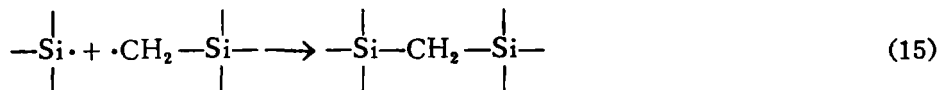
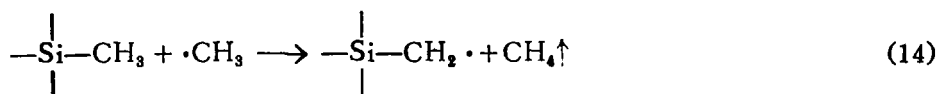
根据差热分析结果，把先驱丝在空气中逐渐升温至 140~150°C，即得到不熔化丝。

### 6. 不熔化丝的高温热处理——SiC 纤维的形成

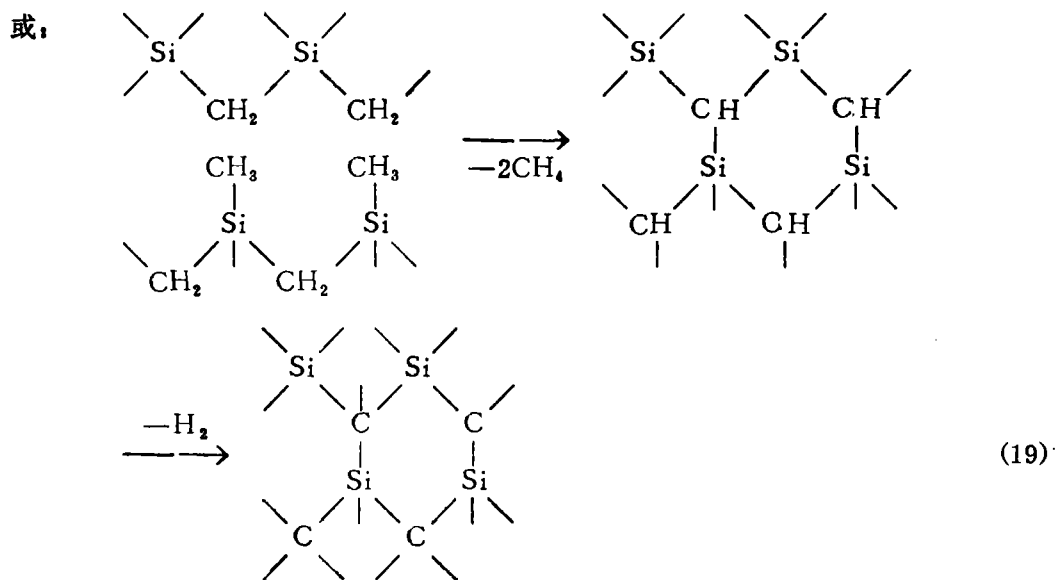
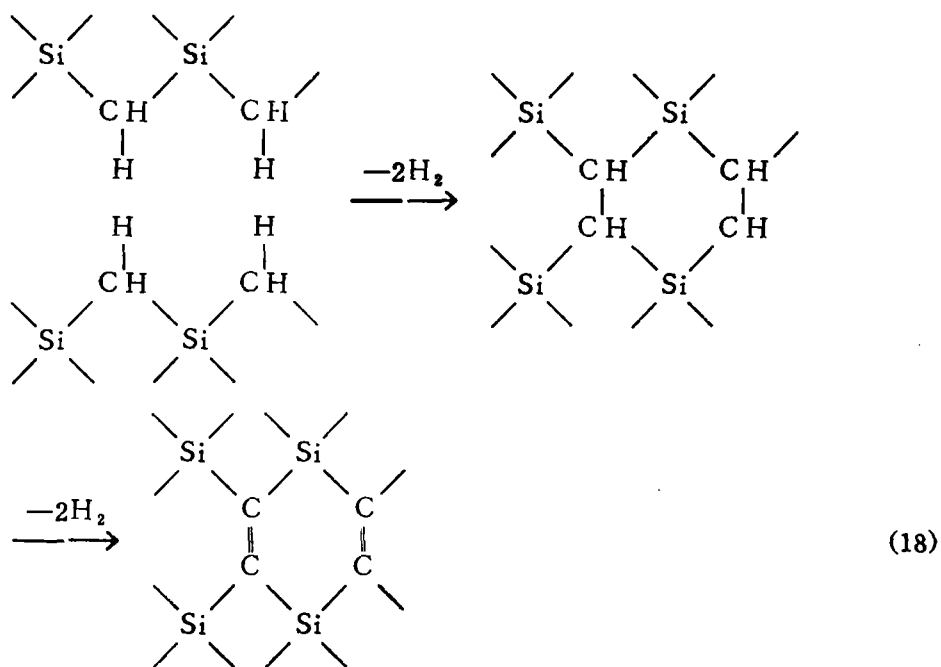
为了合理制定不熔化丝高温热处理的程序，我们做了不熔化丝在 N<sub>2</sub> 气氛下的差热分析和热失重曲线，见图 8，

图 8 不熔化丝的 TG—DTA 曲线 (N<sub>2</sub> 气)

从 TG 曲线可以看出, 整个过程是逐渐失重的, 直到 800°C 左右, 重量不再变化。从 DTA 曲线可以看出, 不熔化丝 200°C 左右开始有分解, 在 200~400°C 左右是一个放热过程, 这是分子间发生交联的结果, 前述的 (4) 至 (12) 各反应均有发生的可能。500~600°C 有较大的放热峰, 表明分子间发生了进一步的交联, 生成含有  $\begin{array}{c} | \\ \text{—C}=\text{C—} \\ | \end{array}$  结构单元或环状复杂结构, 并伴有甲烷(CH<sub>4</sub>)气的放出, 推测其反应为:



还可能发生分子链间的交联环化反应:



从反应(17)和(18),可以解释游离碳产生的原因。600~800℃之间有一个吸热峰,这是高度交联的有机硅分解,转变成无机物的阶段。800℃以上又有效热现象,这是 $\beta$ -SiC结晶形成,放出晶格能。

根据TG-DTA曲线,我们将不熔化丝放在高温炉中,用 $N_2$ 气保护,以100℃/小时升温速度逐渐升温至1200℃,保温半小时,然后自然冷却,即可得到黑色的SiC纤维。直径一般在10~12 $\mu$ 左右,强度为150kg/mm<sup>2</sup>左右。

## 4. 结 论

1. 经大量试验初步找到了合成聚硅烷、派松与聚碳硅烷的最佳工艺条件,并对各种产品性能做了初步分析测定。

2. 采用熔融纺丝可得到连续聚碳硅烷纤维,经空气氧化,得到一定强度的不熔纤维,然后再以100°C/小时的升温速度,经1250°C下的烧结,得到黑色有金属光泽的碳化硅纤维。

3. 聚碳硅烷纤维的质量除与纺丝工艺有关外,与聚碳硅烷的可纺性密切相关,而影响聚碳硅烷可纺性的因素主要是聚碳硅烷的分子链结构与分子量大小及其分布宽窄;而决定这些因素的是合成聚碳硅烷的温度、催化剂用量和反应时间等工艺条件。

### 参 考 文 献

- [1] C. A. Burkhard, J. Am. Chem. Soc. 71, 963 (1949).
- [2] S. Yajima et al., Chem. Lett., 931, (1975).
- [3] S. Yajima et al., J. Am. Ceram Soc., 59, 324. (1976)
- [4] S. Yajima et al., Nature, 261 (5562), 683 (1976) .
- [5] S. Yajima et al., Chem. Lett., 551 (1976).
- [6] S. Yajima et al., Nature 266 (5602), 521 (1977).
- [7] S. Yajima et al., J. Mater. Soc., 13, 2569 (1978) .
- [8] S. Yajima et al., Nature, 273 (5663), 525 (1978).
- [9] S. Yajima et al., J. Mater Soc., 15, 720 (1980) .
- [10] S. Yajima Trans JSCM 3 (1/2), 6 (1977).
- [11] S. Yajima 18th AIME Annual meeting (1979).
- [12] J. P. Wosson & T. C. Williams, AD-AO 50337 (1977).

## Synthesis of Polycarbosilane as the Precursor of SiC Fiber

### Abstract

Polycarbosilane (PC), the precursor of SiC fiber, was prepared by heating polydimethylsilane in the presence of polyborodiphenylsiloxane (pytho) as catalyst. The properties of polydimethylsilane, polycarbosilane and polyborodiphenylsiloxane have been investigated by IR spectra, chemical analyses, thermal analyses and pyrolysis gas chromatograph. The suitable reaction con-

ditions were found tentatively. The results showed that the properties of the precursor depended on reaction temperature, additive amount of polyborodiphenylsiloxane and reaction period of polycarbosilane synthesized,

Silicon carbide fiber was made by melt-spinning the polycarbosilane, making the precursor fiber infusible by heating in air to about 200°C and finally heating under nitrogen to 1250°C.