

连续碳化硅纤维的研制^{**}

冯春祥 刘心慰 杨一明
陆逸 宋永才 雷绍增

(材料科学与应用化学系)

摘 要 本文研究了用先驱体法制备连续碳化硅(SiC)纤维的全过程。通过常压高温裂解法制得纺丝性能好的聚碳硅烷,经100孔熔融纺丝、不熔化处理和高温烧成等一系列工艺处理,制得了高性能的SiC纤维。该纤维单丝直径8~15微米,连续长度达100米,抗拉强度为2~2.3GPa,抗拉模量178GPa。主要性能达到日本同类产品八十年代的水平。本文还对制备工艺的一些基本规律及连续纤维的主要性能进行了研究。

关键词 聚碳硅烷,碳化硅纤维,有机先驱体,陶瓷纤维

分类号 TQ343.6

复合材料的性能及应用范围,是一个国家材料科学发展水平的标志。从宏观上看,先进复合材料的力学性能与增强纤维的物理性能成正比关系。因此研究开发高性能纤维尤其是高性能无机陶瓷纤维,已成为当前国际上材料科学研究的重点之一。以有机硅聚合物为先驱体经熔融纺丝,高温热处理后可制得直径细、力学性能优越的连续SiC纤维。日本碳公司已用该方法实现了工业化生产,产品以“Nicalon”为商品名出售。到1989年,该公司已具有月产两吨的生产规模^[1]。该纤维具有高强度、高模量和优越的耐高温氧化性,与树脂、金属、陶瓷具有良好的复合相容性,从而受到材料界的极大重视^[2~3]。我校自1980年起在该领域里也开展了一系列的研究,于1985年成功地制得了定长SiC纤维。随之在“七五”期间对连续碳化硅纤维的制造工艺进行了研究。本文重点介绍用先驱体法制造连续SiC纤维一系列工艺过程的基本规律及制得的连续SiC纤维的结构和性能的研究结果。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚硅烷:由二甲基二氯硅烷与金属钠在二甲苯中按伍尔兹反应制得。室温下为白色粉末,熔点360~380℃。

* 部委级科技进步一等奖

** 1992年5月4日收稿

1.2 聚碳硅烷 (PC) 的合成

在 N_2 保护下在容量为 20 立升的常压高温裂解装置中进行。加热聚硅烷, 经热解、重排、缩合成分子量较大的聚碳硅烷。直至反应温度达 $400\sim 450^\circ C$, 保温适当时间后停止反应。聚碳硅烷为淡黄色脆性固体。

1.3 连续碳化硅纤维的制备

将聚碳硅烷在熔纺机上纺丝, 纺成 100 根一束的连续纤维, 卷绕在由计算机控制的丝筒上。纺成的聚碳硅烷纤维几乎没有强度, 必须在无挠动状态下进行后处理。采用特殊的工艺进行不熔化处理, 退绕和合股后, 再在氮气保护下经 $700\sim 1200^\circ C$ 的连续烧成, 就可得到连续 SiC 纤维

1.4 分析测试

红外光谱: 样品配成浓度为 20 毫克/毫升的 CCl_4 溶液或用 KBr 压片法测定, 在日立 270-30 型红外分光光度计上测试。

分子量 (\bar{M}_n): 样品配成甲苯溶液后用 QX-08 型气相渗透仪测试。

分子量分布: 样品配成甲苯溶液后在 Water-244 型凝胶色谱仪 (GPC) 上测试

纤维强度和模量: 在 Instron-3112 型强力仪上测定, 纤维直径用光学读数显微镜测定。单丝粘在 10mm 跨距的纸柜上, 拉丝头速度 2mm/min. 结果取测 50 根纤维的平均值。

2 结果与讨论

2.1 聚硅烷转化为聚碳硅烷的反应

聚硅烷是以 Si-Si 键为主链的聚合物, 是一种结晶度很高的物质, 分子量也很大。它在常温下不溶于一般有机溶剂。由于 Si-Si 键的不稳定性, 在氮气保持下 $300^\circ C$ 左右发生分解, 在更高的温度下, 可发生重排和支化反应, 形成主链为 Si-C 键的聚碳硅烷。随着反应的进行, 聚碳硅烷分子量增大。控制反应温度和反应时间, 可以制得不同软化温度的聚碳硅烷, 如表(1)所示。反应温度越高, 时间越长, 反应产物分子量越大, 软化点就越高。大量实验证明, 聚碳硅烷软化点在 $170^\circ C$ 左右时, 既可保证其可纺性较好, 又便于后处理。

表 1 聚碳硅烷合成条件与软化点的关系

聚硅烷投料量 (kg)	反应温度 ($^\circ C$)	反应时间(小时)	软化点 ($^\circ C$)	用途
4.87	400	2	65~70	烧结体
5.5	420	4	135~145	纺丝
5.83	400	5.5	150~160	纺丝
5.9	420	4.5	160~175	纺丝
6.1	450	5	200~210	纺丝

2.2 聚碳硅烷的结构及形态

聚碳硅烷的结构直接影响着其可纺性及 SiC 的收率。聚碳硅烷的红外光谱和元素分析结果分别如图 1 和表 2 所示。图 1 中 $2100cm^{-1}$ 为 Si-H 键的吸收峰, $1360, 1020cm^{-1}$ 为 Si-CH₂-Si 键吸收峰, $1000\sim 1100cm^{-1}$ 为 Si-O-Si 吸收峰。1260, $860\sim 600cm^{-1}$ 为 Si-C 吸收峰, 2950, 2900, $1410cm^{-1}$ 为 C-H 吸收峰。根据红外光谱和元素分析可

以确定聚碳硅烷分子中存在 Si-CH₂-Si, Si-H, Si-CH₃ 及 Si-O 结构单元。

表 2 聚碳硅烷的元素分析结果

元素	Si	C	H	O*
重量(%)	50.75	40.41	6.34	2.5

* 氧为减量法得到, 即 100%-(Si+C+H)%

聚碳硅烷是在高温下经裂解重排制得的, 其分子中支化度很高。用 GPC 对聚碳硅烷样品进行分级, 然后测定各组分的分子量 M 和在甲苯溶液中的特性粘度 η , 得到两者之间关系式为:

$$\eta = 0.157M^{0.34} \quad (1)$$

可以推知, 聚碳硅烷在甲苯中分子形态为扁球体。应用 Einstein 实体球粘度公式, 将聚碳硅烷扁球体分子按流动过程中对粘度贡献等价地换算成球状分子, 则

$$\eta = 2.5 \times \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{R_e^3}{M_n} \tilde{N} \quad (2)$$

式中 \tilde{N} 为阿佛加德罗常数 6.02×10^{23} , R_e 为流体力学等效球体半径。按(2)式对不同反应温度下制得的聚碳硅烷进行计算, 结果见表 3。据此可以认为, 由常压高温裂解法合成的 PC, 其分子形态呈扁球体, 分子支化程度高, 分子尺寸很小, 内部结构排裂紧密。裂解温度越高, 分子支化程度也越高, 而可纺性下降。

表 3 PC 分子在 25°C 下甲苯稀溶液中 \bar{R}_e (Å)

裂解温度°C	PC 数均分子量 \bar{M}_n	PC 粘均分子量 \bar{M}_v	$[\eta]$	\bar{R}_e (Å)
420	847	1200	1.75	6.05
450	1094	1651	1.95	7.99
480	1237	8470	2.51	11.14

2.3 PC 的分子量及其分布

PC 分子量大小及其分布是可纺性好坏的重要参数。一般认为, PC 分子量适中, 分布窄, 可纺性就好。表 4 列出了几种 PC 的分子量及其分布。可以看出用常压高温裂解法制得的 PC 分子量分布(用重均分子量 \bar{M}_w 和数均分子量 \bar{M}_n 的比值 \bar{M}_w/\bar{M}_n 表示)较窄。分子量及分子量分布可以通过控制合成工艺来调节。

表 4 PC 分子量及分子量分布

反应温度(°C)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	可纺性
430	1313	1487	1.13	好
450	1510	1775	1.18	好
470	1626	1982	1.22	好
430	1327	1979	1.49	稍差
450	1560	2780	1.78	较差

2.4 PC 的流变性能

PC 的流变性能对其熔融纺丝工艺具有直接的指导意义。曾用落球粘度计, 旋转式粘度计和毛细管流变仪对 PC 熔体的流变性能进行了研究。结果如图 2 所示。其在不同温度下的流动指数接近于 1 (均小于 1)。可以认为 PC 的熔体基本上接近牛顿流体, 因而没有

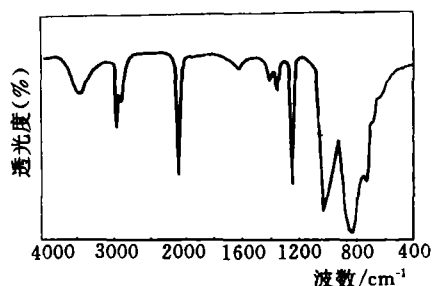


图 1 聚碳硅烷的红外光谱图

分子的拉伸取向，在纺丝过程中熔体从喷丝孔挤出时，没有出口胀大现象。流动指数小于1的原因是PC分子呈扁球体，在流动过程中有长轴取向于流动方向而产生的偏差。通过对PC熔体流动活化能的测定，其值高达 10^5 (J/mol)数量级^[4]，意味着温度对熔体的流动性能影响相当显著，因此在纺丝过程中应严格控制纺丝温度。

2.5 PC纤维的不溶化处理

PC先驱丝是一种脆性纤维，几乎没有强度，有可熔可溶性。当温度超过软化温度或与有机溶剂接触时会粘接在一起。因此，为了使纤维在烧成过程中保持纤维形状，必须对其进行不溶化处理，使PC分子交联成网状结构，达到不熔不溶的要求。研究发现，用氧化性气氛对PC纤维进行不溶化处理，可以降低处理温度，缩短处理时间，提高SiC纤维性能^[3]。PC纤维在不同介质中的DTA曲线，如图3所示。在空气中PC纤维在140℃以上才发生氧化交联反应，而在氧化性气氛中，PC在70℃左右即可发生交联反应。通过PC纤维氧化增重率大小或者是PC分子中Si-H键消失量大小可以控制不溶化处理程度。

不同氧化增重率的PC纤维的红外光谱图如图4所示。随着增重量增加，PC纤维中 2100cm^{-1} 处的Si-H吸收峰逐渐减小， 1080cm^{-1} 处的Si-O-Si吸收峰略有增大。而在 $1295, 1395$ 和 1610cm^{-1} 出现了三个新的吸收峰。这是PC中的Si-H键与氧化性气氛反应后产生的交联物中间态。当进一步加热处理时中间态会逐渐消失，转变成Si-O-Si交联结构，如图5所示。PC纤维不溶化处理主要是利用其中较活泼的Si-H键与氧化性物质发生氧化交联，使之成为不熔不溶的交联物。

不溶化处理的程度对所得SiC纤维的性能有很大的影响，如图6所示。不溶化程度低，纤维在烧成中无法保持形状，且SiC收率较低，所以强度较低，而不溶化程度过高，就会在纤维中引入过多的氧，使纤维性能下降。一般不溶化程度控制在PC增重率10~16%

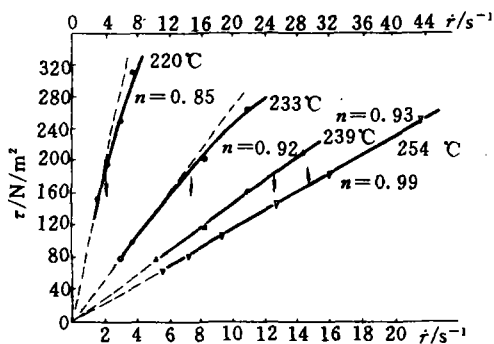


图2 PC-B的 τ 与 $\dot{\gamma}$ 关系曲线
($\bar{M}_n=1298.7$ 软化点: 170℃)

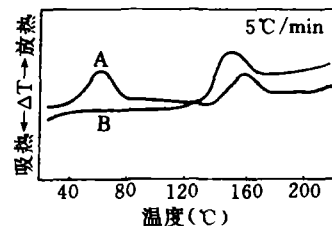


图3 PC纤维在不同氧化介质中的DTA曲线
A. 氧化性气氛 B. 空气

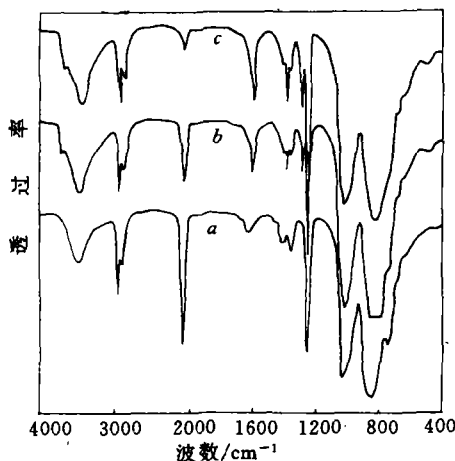


图4 不溶化处理前后PC的红外光谱图
a. PC纤维 b. 增重12.5% c. 增重20.1%

之间。

2.6 不熔化纤维的高温烧成

不熔化 PC 纤维在高温下的烧成过程是有机向无机转化的过程。PC 纤维中几乎所有的键 (Si-H, C-H, Si-C, Si-O 等) 都会发生不同程度的断裂, 生成气体逸出, 剩下的 Si, C 和少量的氧转变成 SiC 微晶及 SiO₂。用气相色谱仪对烧成过程中释放的气体进行跟踪分析, 结果如图 7 所示。可以看出, 约 400℃ 开始有大量的 H₂ 和 CH₄ 气体, CH₄ 在 800℃ 基本完成, 而 H₂ 则延续到 1200℃ 左右。但从红外光谱分析来看图 8, 800℃ 以后, 有机基团绝大部分消失, 基本上达到无机化, 此时纤维结构为非晶态的 SiC, 强度很低。随着烧成温度提高, 纤维进一步无机化, 强度逐渐增大。烧成温度至 1200℃ 左右时, 纤维强度最高。当温度升至 1300℃ 以上时, 由于 SiC 微晶的晶粒增大, 纤维中的 SiO₂ 与游离碳反应放出 CO 气体, 使纤维强度下降。

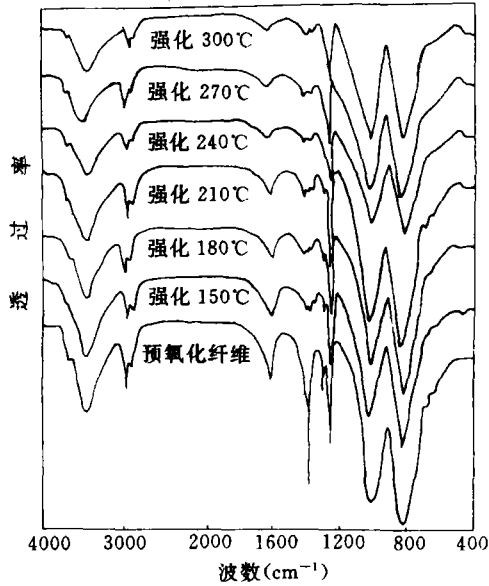


图 5 在不同温度下强化处理后 PC 纤维的红外光谱图

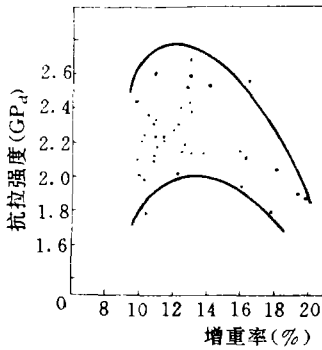


图 6 PC 先驱丝氧化增重率对 SiC 纤维强度的影响

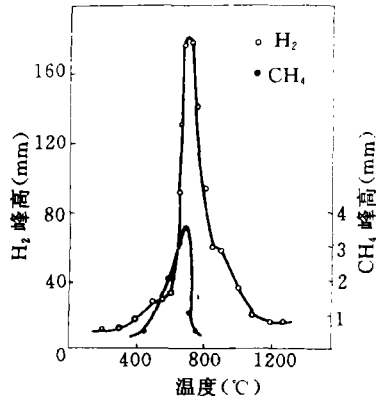


图 7 高温烧成过程中, 纤维放出气体的色谱峰高与烧成温度的关系

SiC 纤维的强度还依赖于纤维的直径, 如图 9 所示。纤维直径越细, 强度越高。纤维的直径主要是在纺丝过程中控制。此外, 在烧成进程中对纤维施加张力也是提高纤维强度的措施。

2.7 SiC 纤维的结构和组成

SiC 纤维的 X-射线衍射图及俄歇能谱分别如图 10 和图 11 所示。可以看出, β -SiC 的立方晶格在 2θ 为 35°(111), 60°(220) 和 70°(311) 显示三个衍射峰。随烧成温度的升高,

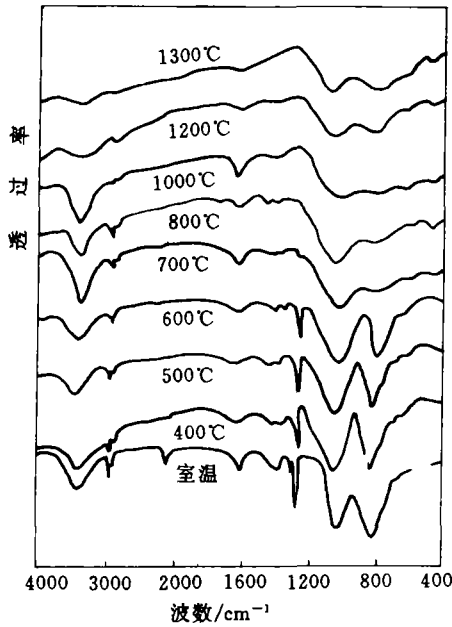


图 8 烧结过程中纤维的红外光谱

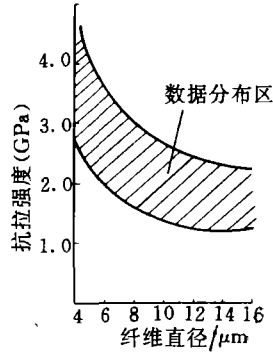


图 9 SiC 纤维的抗拉强度与直径的关系

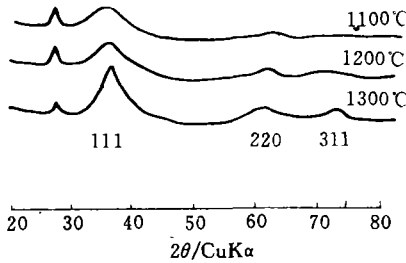


图 10 不同温度下烧成的 SiC 纤维 X-射线衍射分析

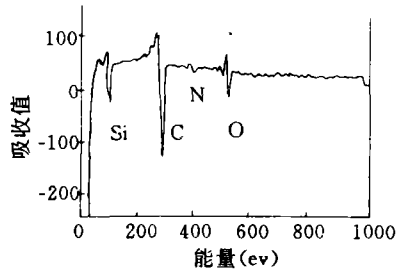


图 11 SiC 纤维俄歇能谱分析

晶格衍射峰变窄,表明 β -SiC 微晶尺寸增大。 $2\theta=20^\circ$ 处有一尖峰,归属于 SiC 的衍射峰。随烧成温度提高该峰变小,表明 SiO₂ 减少。俄歇能谱说明 SiC 纤维表面主要由 Si、C、O 元素组成,表面含氧量较高。

SiC 纤维元素分析结果如表 5 所示。根据以上分析可以看出, SiC 纤维由 SiC, SiO₂ 和游离碳组成,其中的 SiC 以 β 微晶态存在。

2.8 SiC 纤维的力学性能

经北京化工学院测定:纤维直径 9.4 μm ,抗拉强度 2.23GPa,抗拉模量 178GPa,连

表 5 SiC 纤维元素分析

元素	Si	C	O*
重量含量%	53.72	29.16	17.18
化合物	SiC	C	SiO ₂
化学实验式	SiC _{1.28}		O _{0.55}

* 氧为减量法测得,结果偏高

续长度大于 100m, 每束丝近 300 根单丝。

2.9 连续 SiC 纤维的其它性能

SiC 纤维具有优越的抗氧化性能和抗中子辐照性能, 同时与金属复合有良好的相容性^[3]。由于 SiC 纤维是一种半导体材料, 既无磁性又不具有高的介电常数, 因此 SiC 纤维是属于电阻型吸波材料。吸波型 SiC 纤维的电阻率在 $10^0 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 最佳。PC 纤维在不同处理温度下所得 SiC 纤维的电阻率和强度如表 6 所示。

表 6 热处理温度对 SiC 纤维电阻率和强度影响

热处理温度 (C)	纤维电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	抗拉强度 (MPa)
1000	2.70×10^7	1510
1100	5.90×10^6	1600
1200	2.69×10^5	1800
1300	8.39×10^3	1650
1400	3.05×10^2	1320

可以看出, SiC 纤维的电阻率随热处理温度升高下降。通过控制烧成温度, 可以制得吸波性能优良的结构材料。

3 结束语

研究工作以 PC 为先驱体, 经一系列工艺过程, 得到了性能良好的连续 SiC 纤维; 解决了先驱体聚碳硅烷合成、脆性先驱体多孔连续纺丝, 脆性 PC 纤维无挠动不融化处理, 脆性纤维退绕, 加张合股及连续烧成等一系列技术难点; 建成了月产公斤级连续 SiC 纤维的实验室试生产线, 为今后进一步开发创造了条件。

参 考 文 献

- 1 田中淳一. 工业材料, 1981, (29)
- 2 杨淑金等. 宇航材料工艺, 1986, (5)
- 3 刘锦宁. 国防科技大学硕士学位论文, 1989

Preparation of Continuous Silicon carbide Fiber

Feng Chunxiang Liu Xinwei Yang Yiming

Lu Yi Song Yongcai Lei Shaozeng

(Department of Material Science and Applied Chemistry)

Abstract

A process was studied to make continuous silicon carbide fiber from polycarbosilane (PC) served as precursor. The manufacture process includes the synthesis of PC, and melt spinning in an equipment with a nozzle of 100 holes to produce 10-15 μm diameter fibers. These fibers were cured single ply yarn, and were continuously pyrolyzed to 1200 C in an inert environment. They then undergo sizing, dry and drum reel to produce amorphous high performance ceramic fiber. The fibers have a tensile strength of 2-2.3GPa and an elastic moduli of 178GPa. Their length > 100m. The effect between structure and properties of SiC fiber made by various technical parameters has been studied in this paper.

Key words synthesis, polycarbosilane silicon carbide fiber, precursor, composites