

文章编号: 1001-2486 (2002) 01-0034-05

# 预氧化聚碳硅烷 (PCS) 纤维的无机化过程\*

王浩, 李效东, 彭平, 陈革, 冯春祥

(国防科技大学陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南长沙 410073)

**摘要:** 针对预氧化 PCS 纤维无机化过程进行了研究, 探讨了烧成过程中预氧化 PCS 纤维的投放量及保护气体流量等因素对纤维烧成过程的影响。实验发现烧成过程中产生的小分子气体活性基团阻止链自由基的结合, 从而对纤维的进一步裂解起促进作用。

**关键词:** SiC 纤维; 无机化过程; 裂解; 小分子; 促进作用

**中图分类号:** TQ343.6 **文献标识码:** A

## The Inorganic Process of the Cured PCS Fiber

WANG Hao, LI Xiao-dong, PENG Ping, CHEN Ge, FENG Chun-xiang

(CFC Key Lab., National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** The study is aimed at the inorganic process of the cured PCS fiber, the preparation of SiC fiber. Much work is done on elemental fields of the affections of the amount of the cured PCS fiber and the protective gas flow etc on the pyrolysis. We find through the experience that it is the offgas evacuated in the process that plays an important role by accelerating pyrolysis and increasing the weight loss. The explanation is that the living radicals in the offgas prevent the split chain radicals from recombination and the chains turned to be shorter and more degradable.

**Key words:** SiC fiber; inorganic process; pyrolysis; little molecule; reactive promotion

SiC 纤维以其优良的特性在航空航天等高新技术领域具有广泛的应用前景<sup>[1, 2]</sup>。但由于 SiC 纤维制备工艺复杂、影响因素繁多、缺乏相关的基础研究, 使得其制备过程带有一定的盲目性, 从而造成性能不稳定以及原材料浪费<sup>[3-7]</sup>。在实际烧成工艺中, 裂解产生的小分子气体对纤维裂解及其最终性能的影响一直是人们比较关心的问题。基于此, 本文主要研究了预氧化 PCS 纤维的无机化过程, 探讨了预氧化 PCS 纤维裂解产生的小分子气体对预氧化 PCS 纤维进一步裂解产生的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 连续烧成

根据 Yajima 路线<sup>[5]</sup>制备预氧化程度为 82% 的预氧化 PCS 纤维, 然后在相同的氮气保护条件下, 改变烧成速度, 在管式炉中连续烧成, 炉子中心的温度在 1300℃左右。

### 1.2 静态烧成

将一定量 (0.1~0.5g) 的预氧化 PCS 纤维置于立式恒温烧成炉中, 用挂钩式精密天平跟踪记录预氧化 PCS 纤维恒温裂解过程重量的变化情况 (如图 1)。天平的精度为 0.001g, 炉管内径为 2.5cm, 长度为 60cm, 保护气体为氮气, 恒温加热时间为 1h。

\* 收稿日期: 2001-11-21  
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59972042)  
作者简介: 王浩 (1974-), 男, 博士生。

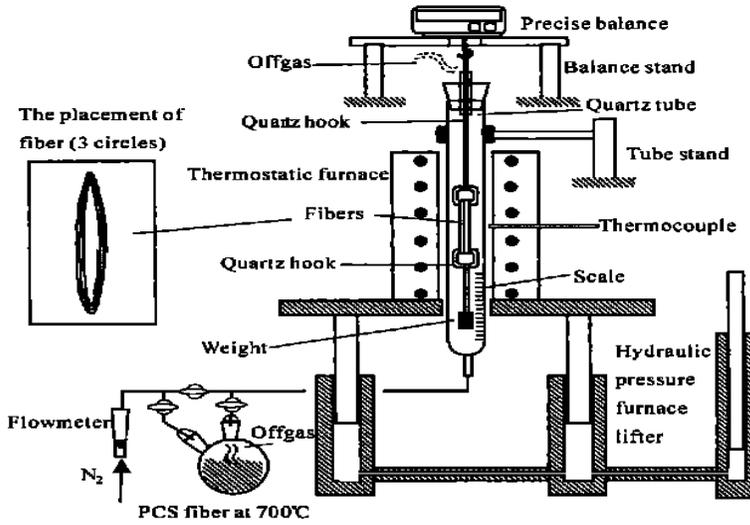


图1 无机化过程中预氧化 PCS 纤维重量和长度变化跟踪装置

Fig. 1 The equipment measuring the weight and length changes of cured PCS fibers in thermo-static pyrolysis process

### 1.3 分析与测试

红外分析采用 Hitachi270-30 型红外分光光度计, 波谱范围为  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描速度为  $3 \text{ cm}^{-1} / \text{min}$ , 采用 KBr 压片法; 形貌分析仪器采用日立 X-650 扫描电镜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 连续烧成

在连续烧成过程中, 因为纤维通过炉子的速度决定了纤维在炉子中的受热时间, 因此通过速度是影响 SiC 纤维性能的重要因素。文献指出<sup>[8]</sup>, 在较低的升温速度下, 或者纤维在高温区停留时间长, 将有利于碳化硅颗粒的结晶和结构优化, 对 SiC 纤维的最终性能有利。然而通过连续烧成实验发现情况并非如此 (图 2): 即 SiC 纤维的最终性能并不是随其在炉中停留时间而单调增强的。过长或过短的停留 (过低或过高的通过速率) 都使 SiC 纤维的最终性能降低。可以推断在此过程中一定还存在其它的影响因素。然而在连续烧成过程中, 由预氧化 PCS 纤维到 SiC 纤维的中间反应过程较难控制, 要研究它的反应动力学及影响因素比较困难, 为了找出其它影响因素, 通过静态烧成来进行研究。

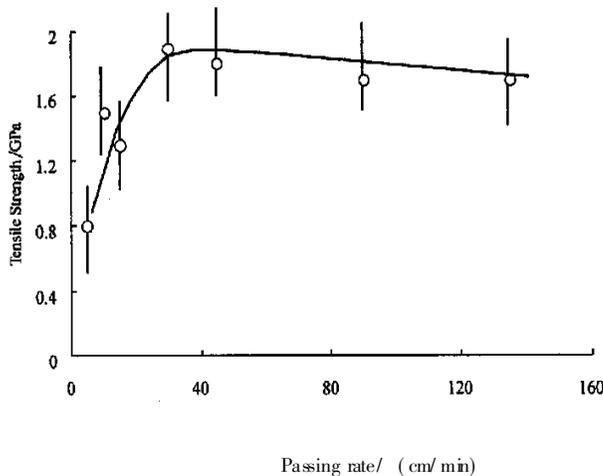


图2 1300°C下制备的连续 SiC 纤维的抗拉强度与烧成速度的关系

Fig. 2 Tensile strength of continuous SiC fiber prepared by pyrolysis (1300°C) at various passing rates

## 2.2 静态烧成

静态烧成是在图1的装置中完成的。不同温度下纤维的失重与Shimo的实验结果接近<sup>[9]</sup>。在600℃下对不同量的预氧化PCS纤维在不同氮气流量下进行恒温热裂解,热裂解时间为1小时,纤维的恒温失重情况如表1所示。

表1 600℃下预氧PCS化纤维失重率(%)与纤维用量及N<sub>2</sub>流量的关系

Tab 1 The final weight loss (%) of cured PCS fiber pyrolyzed at 600℃ with various fiber amount and N<sub>2</sub> flow

Amount of fiber (circle)	N <sub>2</sub> flow (ml/min)			
	60	100	150	200
10	2.68	5.50	3.04	2.85
20	3.67	6.20	3.22	3.43
30	4.88	8.56	3.75	3.72

预氧化PCS纤维的热裂解失重过程实际上是裂解产生的小分子气体的扩散逸出与吸附的平衡过程。如果仅考虑小分子气体的扩散逸出,在纤维投放量一定时,随着氮气流量增大,可以带走更多小分子气体,纤维失重应该越大;在氮气流量一定时,随着纤维投放量增多,吸附应逐渐起主导作用,失重应随投放量的增多而减小。然而在本实验中发现,纤维投放量一定,氮气流量大于100ml/min时,随着氮气流量增大,纤维失重却反而减小(表1),有必要对这种结果作出解释。

纤维的投放量和氮气流量都影响裂解产生的小分子气体在纤维表面的浓度,通过表1和连续烧成中的实验结果可知,吸附的小分子气体对纤维的进一步裂解起促进作用。因为较低的氮气流量有利于纤维对裂解产生小分子的吸附,较高浓度的小分子促使纤维进一步加剧裂解,使失重增大;但是当氮气流量过低(小于60ml/min)时,纤维表面吸附了过多的小分子,使纤维裂解过度,孔洞增多,性能下降。这也解释了连续烧成中反常的实验现象:即烧成速度越慢,纤维在炉中的停留时间越长,其最终性能反而下降。图3是预氧化PCS纤维600℃恒温烧成后的红外光谱图。结果表明,600b的红外谱图中分别对应于-OH、C-H、Si-CH<sub>3</sub>和Si-CH<sub>2</sub>-Si基团的3450cm<sup>-1</sup>、2960cm<sup>-1</sup>、1410cm<sup>-1</sup>和1350cm<sup>-1</sup>峰都存在不同程度的减弱,在1630cm<sup>-1</sup>处的C=O峰基本消失,这表明在600b的条件下纤维裂解得更完全,无机化程度更加充分,也从另一个角度证明了裂解产生的小分子气体促进纤维的裂解这一结论。

为了直接证明上面的结论,实验过程中有意识地引入裂解气氛以增大其在纤维表面的吸附浓度(如图1)。结果表明(图4),在裂解气氛的条件下,纤维在700℃的恒温失重率明显增大并且达到恒重的时间有所缩短,证明裂解气体对纤维的裂解起到了促进作用。

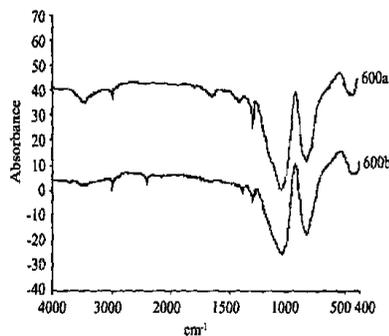


图3 预氧化PCS纤维600℃恒温烧成后的红外光谱图  
(600a: N<sub>2</sub>流量为60ml/min, 30圈; 600b: N<sub>2</sub>流量为200ml/min, 10圈)

Fig. 3 IR spectra of the cured PCS fiber heat treated at 600℃

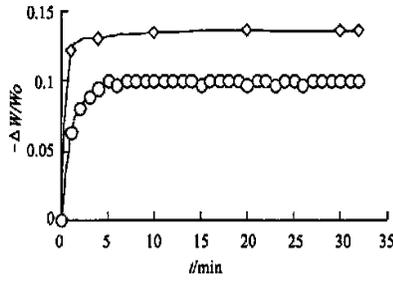
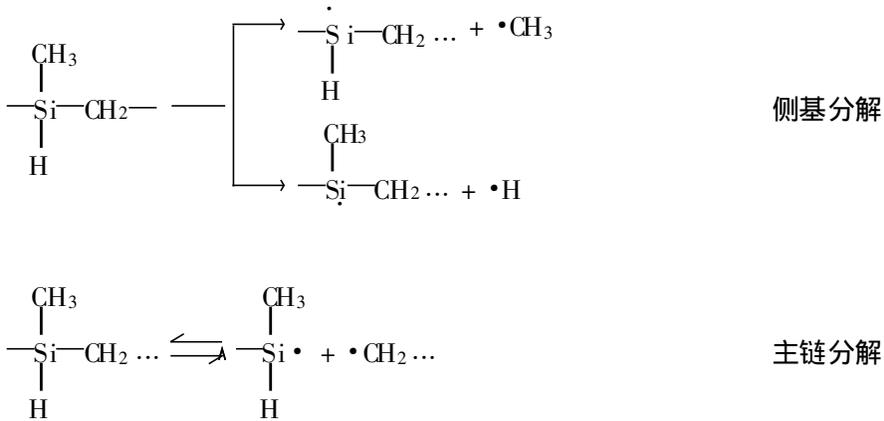


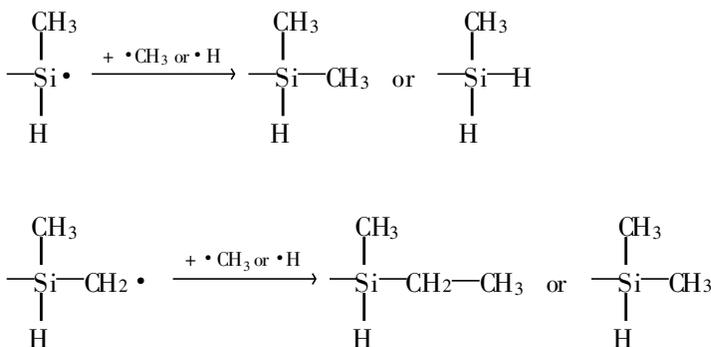
图 4 不熔化 PCS 纤维 700 °C 下恒温失重率与时间的关系  
(O-纯氮气、◇-N<sub>2</sub>+ 裂解气体)

Fig 4 The weight loss rate of PCS fiber heated isothermally at 700°C

上述现象的微观解释对于陶瓷先驱体聚合物实际应用是非常有意义的。链状聚合物 PCS 中的任何键在高温条件下都会分解成为两个自由基, 包括侧基分解和主链分解, 可表示如下:



依键能来看, 两种分解过程所需能量没有本质差别, 但由于氮气带走一部分小分子 ( $\cdot\text{CH}_3$  和  $\cdot\text{H}$ ), 因此从动力学的角度考虑, 侧基的分解不可避免。又因为大分子自由基扩散受阻, 所以主链的分解是可逆的, 分解后可以较快地结合。然而当小分子自由基与链自由基结合后, 链自由基便被封锁而不会再与其它自由基结合, 于是就产生裂解后的链。所以, 在扩散条件较好的条件下 (如氮气流量较大), 裂解产生的小分子被带走, 小分子自由基的封锁作用几乎消失, 即当小分子浓度较高时, 聚合物链自由基易被封锁而分解成低分子物 (如下式), 于是失重更明显。



小分子气体能够促进陶瓷先驱体聚合物的裂解, 但过多的小分子气体对裂解产品的性能产生不利影响。由图5可以看出, 在混有裂解气体的氮气条件下(右), 过多的小分子气体使纤维裂解加剧, 表面更加粗糙, 孔洞增多, 使最终 SiC 纤维的性能下降。

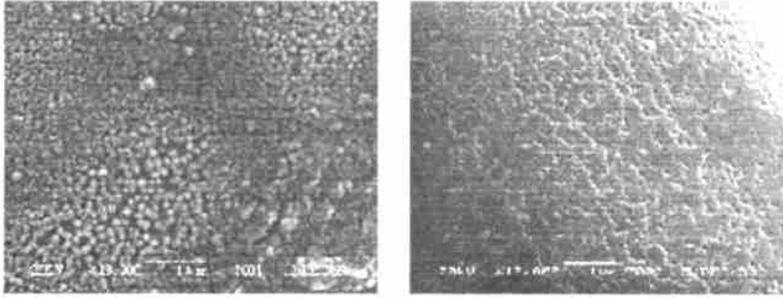


图5 预氧化 PCS 纤维 700°C 恒温处理 35min 后的 SEM 照片  
(左: N<sub>2</sub> 流; 右: N<sub>2</sub>+ 裂解气体)

Fig. 5 The SEM photos of PCS fiber heat treated for 35min at 700°C

### 3 结论

预氧化 PCS 纤维在热裂解过程中产生的小分子对纤维的进一步裂解起促进作用, 原因在于热裂解产生的小分子气体中的活性自由基阻止了链自由基的重新结合, 使得高分子链变短而更易于分解。这一发现将对于控制先驱体聚合物的热裂解过程可以起到重要的指导作用。

### 参考文献:

- [1] Kostorz G. High-Tech Ceramics Viewpoints and Perspectives [M]. CA: Academic Press, USA, 1989.
- [2] Dong S M, Chollor G, Labrugere C, Lahaye M, et al. Characterization of Nearly Stoichiometric SiC Ceramic Fibers [J]. J. Mater. Sci., 2001, 36: 2371- 2381.
- [3] Yajima S, Hayashi J, Omori M, Okamura K. Development of Tensile Strength Silicon Carbide Fibers Using Organosilicon Precursor [J]. Nature, 1976, 261: 525- 528.
- [4] Yajima S, Okamura K, Hayashi J, Omori M. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibers with High Tensile Strength [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1976, 59 (7- 8): 324- 327.
- [5] Yajima S. Special Heat-resisting Materials from Organometallic Polymer [J]. Am. Ceram. Soc. Bull., 1983, 62 (8): 893- 898.
- [6] Hasegawa Y. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber Part 6 Pyrolysis Process of Cured Polycarbosilane Fiber and Structure of SiC Fiber [J]. J. Mater. Sci., 1989, 24 (3): 1177- 1190.
- [7] Yajima S, Hasegawa Y, Imura M. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber Part 2 Conversion of Polycarbosilane Fiber into Silicon Carbide Fibers [J]. J. Mater. Sci., 1980, 15: 720- 728.
- [8] Bouillon E, Langlais F, Pailler R, Naslin R, et al. Conversion Mechanisms of a Polycarbosilane Precursor into an SiC-based Ceramic Material [J]. J. Mater. Sci., 1991, 26: 1333- 1345.
- [9] Shimoo T, Ohata K, Narisawa M, Okamura K. Mechanism of Conversion from Oxidation-cured Polycarbosilane to SiC Ceramic Fibers [J]. J. Ceram. Soc. Japan., 1994, 102 (10): 950- 956.