

Si(Al)C 纤维先驱体聚铝碳硅烷的合成*

袁 钦, 宋永才

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

摘要:采用低分子量固态聚碳硅烷和乙酰丙酮铝为原料,利用 Si-H 与乙酰丙酮铝之间的交联反应合成适于熔融纺丝的聚铝碳硅烷。研究了反应条件对产物数均分子量、软化点和组成结构的影响及交联反应程度与可纺性之间的关系。实验结果表明:随着反应温度的升高和反应时间的延长,反应程度提高,残余乙酰丙酮基减少, Si-O-Al 交联支化结构增多,分子量和软化点增大,可纺性随之下降。当乙酰丙酮铝投料比为 8% 时,在 370 °C 下反应 4~6 h,可得到软化点为 206~221 °C, Al wt% = 0.68%, 具有良好可纺性的聚铝碳硅烷。

关键词:聚铝碳硅烷; SiC 纤维; 交联反应; 可纺性

中图分类号: O631 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-2486(2017)01-182-07

Synthesis of precursor polyaluminocarbosilane for Si(Al)C fibers

YUAN Qin, SONG Yongcai

(National Key Laboratory of New Ceramic Fibers and Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: A melt-spinnable polyaluminocarbosilane was synthesized via the crosslink reaction between Si-H and acetylacetonate aluminum (III) by using low-molecular-weight solid polycarbosilane and acetylacetonate aluminum (III) as starting materials. The effects of reaction conditions on the number-average molecular weight, softening point and structure of polyaluminocarbosilane were investigated, and the relationship between the extent of crosslink reaction to the spinnability of polyaluminocarbosilane was also discussed. It was found that elevating the reaction temperature or prolonging reaction time would lead to an enhanced extent of reaction, a gradually decreased acetylacetonate and an increased crosslinked structure of Si-O-Al, resulting in poorer spinnability. Polyaluminocarbosilane with softening point of 206~221 °C, Al wt% = 0.68% and good spinnability was successfully synthesized at the optimized reaction conditions of the temperature at 370 °C, the reaction time at 4~6 h and the mass ratio of acetylacetonate aluminum (III) at 8 wt%.

Key words: polyaluminocarbosilane; SiC fibers; crosslink reaction; spinnability

先驱体聚合物转化法利用有机高分子聚合物易于成型加工的优点,可以制得一般传统陶瓷材料制备方法所难以制备的低维陶瓷材料,如陶瓷纤维和薄膜等^[1-5]。Yajima 等^[6-7]以聚碳硅烷 (PolyCarboSilane, PCS) 为先驱体经过熔融纺丝、不熔化、烧成制备了 SiC 纤维,该方法为连续 SiC 纤维的主要制备方法。随后,许多研究者^[8-10]通过在 PCS 中引入金属元素 (如 Ti、Zr、Al 等) 用以提高 SiC 纤维的耐温性。Ishikawa 等^[11-13]通过 PCS 和乙酰丙酮铝 ([Al(acac)₃]) 在 300 °C 氮气气氛下合成聚铝碳硅烷 (PolyAluminoCarboSilane, PACS), 以其为先驱体制备了一种含铝的烧结型 SiC 纤维——Tyranno SA。该纤维具有高强度、耐碱性及在 2200 °C 稳定的高耐温性,但未见先驱体

合成过程的详细报道。国内,李效东等^[14-16]以聚二甲基硅烷 (PolyDiMethylSilane, PDMS) 热解重排制备 PCS 的液态中间产物聚硅碳硅烷 (PolySilaCarboSilane, PSCS) 为原料,采用常压高温循环法合成 PACS。由于 PSCS 中仍含有一定量 Si-Si, 为保证 Si-Si 完全通过 kumuda 重排转化为 Si-C 结构,合成温度需在 420~450 °C。此时,不但存在 PSCS 中 Si-H 与 [Al(acac)₃] 的交联反应,还存在分子间的缩聚反应。复杂的反应过程导致产物分子量难以控制,分子量分布中包含超高分子量分布峰。Yang 等^[17]以 PCS 为原料,在 350 °C 以下合成 PACS。产物具有均匀分子量分布,但由于合成温度较低,结构中残留有较多的乙酰丙酮基,导致 PACS 熔融纺丝过程中稳

* 收稿日期:2015-08-27

基金项目:湖南省高校科技创新团队支持计划和国防科技大学创新群体资助项目 (CJ 12-01-01)

作者简介:袁钦 (1983—),男,天津人,博士研究生, E-mail: yinzi863@163.com;

宋永才 (通信作者),男,教授,硕士,博士生导师, E-mail: songyongcai_gy@163.com

定性差,并且容易吸水。

获得稳定且具有优异可纺性的先驱体聚合物聚铝碳硅烷是制备连续含铝 SiC 纤维的基础。本文以低分子量聚碳硅烷和 $[Al(acac)_3]$ 为原料,在高压釜中合成了具有优良稳定性和可纺性的 PACS。并研究了反应条件对产物分子量、结构和可纺性的影响规律。

1 实验

1.1 试剂与仪器

聚碳硅烷,软化点为 92 ~ 113 °C,实验室自制。乙酰丙酮铝,纯度为 99%,Alfa Aesar。二甲苯,分析纯,天津恒兴化学品有限公司。

采用上海精密科学仪器有限公司 WRS-2A 型微机熔点仪测试先驱体软化点。采用 Nicolet Avator 360 型红外光谱仪进行红外分析,固体样品采用 KBr 压片法制样,扫描范围为 400 cm^{-1} ~ 4000 cm^{-1} 。采用 UV-2810 型紫外光谱仪进行紫外吸收光谱分析,波长范围为 200 nm ~ 400 nm。采用 Wyatt DAWN HELEOSII 凝胶色谱-激光光散射仪测定样品的分子量及分子量分布,以四氢呋喃为溶剂,淋出速度为 1 ml/min,得到凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography, GPC)曲线。将样品于熔融强碱中溶解,以 ICP-AES 定量分析 Al 含量,以比色法定量分析 Si 含量。采用 LECO CS-444 碳硫分析仪测 C 含量,采用 HORIBA EMGA-620W 测定 O 含量,利用已测的元素含量采用差减法得到 H 元素含量。采用 Bruker Advanced II-300 核磁共振波谱仪对 PACS 进行 ^{29}Si 元素核磁共振(Si Nuclear Magnetic Resonance, Si-NMR)分析,以四甲基硅烷为标准物,以 CDCl_3 为溶剂,扫描频率为 300 MHz,脉冲宽度为 0.5 μs 。PACS 纤维进行表面喷金,采用日本 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜(Scanning Electronic Microscopy, SEM)观察纤维的表面形貌。

将所得先驱体装入实验室自制单孔熔融纺丝装置,经脱泡后,调节纺丝温度、压力及相匹配的转速进行纺丝。在保证原丝纤维直径在小于 18 μm 的情况下,以丝条的平均无断头长度 L 作为可纺性的判据: $L > 3000\text{ m}$,可纺性优异(excellent); $2000\text{ m} < L \leq 3000\text{ m}$,可纺性好(good); $1000\text{ m} < L \leq 2000\text{ m}$,可纺性一般(moderate); $L \leq 1000\text{ m}$,可纺性差(poor)。

1.2 实验过程

将 100 g PCS 与 8 g $[Al(acac)_3]$ 置于 1 L 高

压釜中,抽真空置换氮气 3 次,以 100 °C/h 升温至设定反应温度,并保温 2 h。反应完成后,加入干燥的二甲苯溶解产物。将所得溶液过滤,然后在 200 °C 下减压蒸馏去除溶剂得产物 PACS-X。仅将 100 g PCS 置于高压釜中,按上述方法升温至 400 °C,保温 2 h 后溶解取出,过滤、蒸除溶剂,作为对比试验。

2 结果与讨论

2.1 合成条件对 PACS 分子量的影响

由于所用低分子量 PCS 已完成 Si-Si-Si 到 Si-C-Si 的结构转变,合成温度可以选择在 400 °C 以下进行,避免 Si-C-Si 分子链之间发生缩聚反应。表 1 中列出了 PCS, PCS-F 和不同反应条件下所得 PACS-X 的软化点(T_s)、数均分子量(\overline{Mn})。

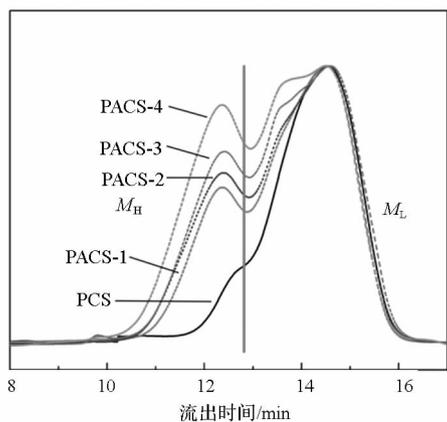
表 1 PCS, PCS-F 和不同条件下 PACS-X 实验参数
Tab. 1 Characteristics of PCS, PCS-F and PACS-X in different conditions

样品编号	反应温度 /°C	反应时间 /h	软化点 /°C	数均分子量 / $\times 10^3$
PCS	—	—	92 ~ 113	1.18
PCS-F	400	4	95 ~ 117	1.22
PACS-1	320	2	140 ~ 148	1.48
PACS-2	350	2	168 ~ 179	2.40
PACS-3	370	2	194 ~ 201	2.76
PACS-4	400	2	253 ~ —	4.34
PACS-5	370	4	206 ~ 215	2.82
PACS-6	370	6	210 ~ 221	3.11
PACS-7	370	8	213 ~ 226	3.17

从表 1 可以看出,PCS-F 与 PCS 相比, T_s 和 \overline{Mn} 仅略微增加,认为是减压蒸馏后处理过程中蒸出少量低分量部分所致,而 PCS 本身在 400 °C 以下无进一步的缩聚反应发生。PACS-1 ~ PACS-4 随着反应温度的升高,PACS 的 T_s 和 \overline{Mn} 不断提高,表明 PACS 分子量的增大是由于乙酰丙酮铝的引入与 PCS 分子发生交联反应,从而形成较大分子,并且交联反应程度随着反应温度的提高而增加。在 370 °C 下,延长反应时间, T_s 和 \overline{Mn} 也逐渐增长,但增长缓慢,当反应时间大于 6 h 后反应分子量基本趋于稳定。

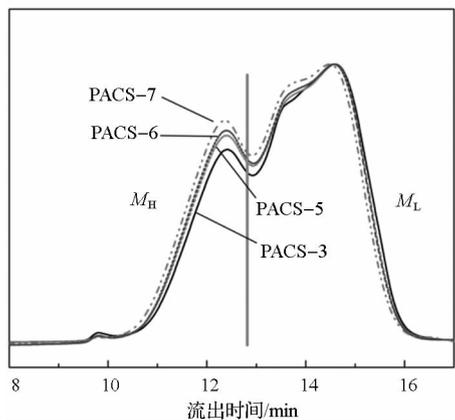
图 1 为 PCS 和 PACS-X 的 GPC 曲线。从图 1 中可以看出,PCS 基本呈低分子量的单峰分

布, PACS 在分子量部分出现新的分布峰, 并且随着反应温度的提高, 高分子量部分逐渐增加, 其应为 PCS 分子链通过交联反应相结合而来。为更好地分析分子量的变化, 以流出时间 $t = 12.84 \text{ min}$ (对应 $\overline{Mn} = 4.68 \times 10^3$) 为界限, 将 PCS 和 PACS - X 的分子量分布分为高分子量部分 (M_H) 和低分子量部分 (M_L), 并进行归一化处理得到各部分所占比例随反应温度变化情况及产物初熔点 (T_a), 如图 2 所示。



(a) 不同温度下反应 2 h

(a) React under different temperature for 2 h



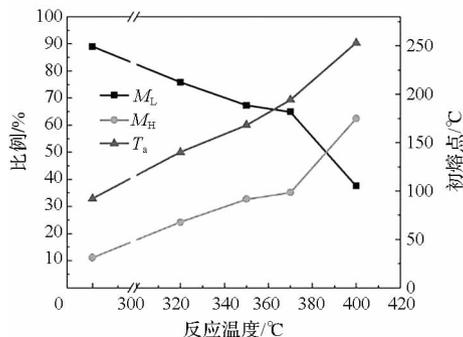
(b) 370 °C 下反应不同时间

(b) React under 370 °C for different holding time

图 1 PCS 和 PACS - X 的 GPC 曲线

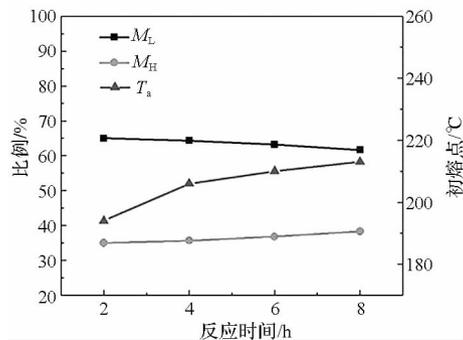
Fig. 1 GPC curves of PCS, PACS synthesized in different conditions

从图 2 中两部分所占比例的变化情况看出, 随反应温度的升高, 聚合物分子量分布逐渐由 M_L 向 M_H 转化, 同时 T_a 逐渐升高。当温度高于 370 °C 时, M_H 和 T_a 有一个陡增的过程, 这是由于已进行的交联反应实现了一定的分子链增长, 这些较大分子链上未反应的活性基团在温度升高的情况下克服位阻进一步反应, 向更大的分子链转化, 体现为 \overline{Mn} 和 T_a 的迅速变化。图 2 (b) 为在 370 °C 下不同反应时间所得 PACS 的 M_H, M_L, T_a 变



(a) 不同温度下反应 2 h

(a) React under different temperature for 2 h



(b) 370 °C 下反应不同时间

(b) React under 370 °C for different holding time

图 2 合成条件对 PACS - X 软化点 T_a, M_H 和 M_L 所占比例的影响

Fig. 2 Influence of reaction condition on T_s , Proportion of M_H and M_L of PACS - X

化曲线, 可以看出随反应时间的延长, 产物的分子量平稳而缓慢地增长, 且反应时间大于 6 h 后, M_H, M_L 和 T_s 趋于稳定。说明 PCS 与 $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ 的交联反应主要受温度控制, 在一定温度下分子链增长到一定程度后由于位阻作用, 交联反应将无法继续进行。

2.2 PACS 组成结构随反应条件的变化

对原料 PCS 和不同温度下所得 PACS 进行元素分析, 结果见表 2。

由于 $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ 中含有较多 C 元素, 所以所得 PACS 中 C/Si 比 PCS 中略有上升。PACS 中 O 含量的增加是由于 $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ 通过与 Si - H 反应生成 Si - O - Al 键, 将 Al 引入先驱体结构的同时引入一定量的 O。不同温度下所得 PACS 中 Al 含量均与理论值 0.67wt% 相近, 说明在高压釜的密闭反应体系中能够有效地避免乙酰丙酮铝的升华, 从而实现 PACS 中 Al 引入量的可控。并且在较低温度下 $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ 即已全部接入先驱体结构, 提高温度可以促进乙酰丙酮基进一步反应, 使 PCS 分子相连接, 从而实现分子量的增加。

表2 PCS和PACS-X的元素分析结果
Tab.2 Elemental composition of PCS and PACS-X

样品编号	元素组成/wt%					化学式
	Si	C	O	Al	H	
PCS	45.28	38.62	0.43	—	15.67	$\text{SiC}_{1.99}\text{O}_{0.017}\text{H}_{9.690}$
PACS-1	43.98	37.82	2.50	0.67	15.70	$\text{SiC}_{2.01}\text{O}_{0.099}\text{H}_{9.995}\text{Al}_{0.016}$
PACS-2	43.70	37.77	2.79	0.66	15.74	$\text{SiC}_{2.01}\text{O}_{0.112}\text{H}_{10.008}\text{Al}_{0.016}$
PACS-3	43.60	37.68	2.82	0.68	15.90	$\text{SiC}_{2.02}\text{O}_{0.113}\text{H}_{10.211}\text{Al}_{0.016}$
PACS-4	43.43	37.51	2.80	0.71	15.55	$\text{SiC}_{2.01}\text{O}_{0.113}\text{H}_{10.025}\text{Al}_{0.016}$

图3为PCS和PACS-X的傅氏转换红外光谱(Fourier Transform Infrared spectroscopy, FT-IR)谱图,波数为 2950 cm^{-1} 和 2900 cm^{-1} 处为C-H伸缩振动峰, 2100 cm^{-1} 处为Si-H伸缩振动峰, 1520 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 处分别为C=C和C=O伸缩振动峰, 1400 cm^{-1} 和 1350 cm^{-1} 处分别为Si-CH₃结构中的C-H变形振动和Si-CH₂-Si结构中的CH₂面外摇摆振动, 1250 cm^{-1} 处为Si-CH₃结构中CH₃变形振动, 1020 cm^{-1} 处为Si-CH₂-Si结构中Si-C-Si伸缩振动, 820 cm^{-1} 处为Si-C伸缩振动。

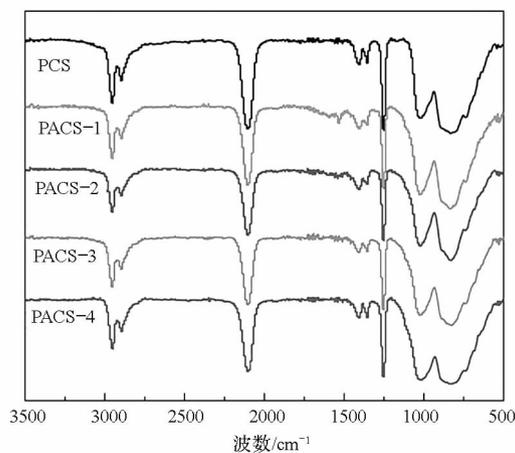


图3 PCS和PACS-X的FT-IR谱图
Fig.3 FT-IR of PCS and PACS-X

从图3可知,PCS和PACS均具有典型的Si-C骨架结构,所不同的是在 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应所得PACS-1的IR谱图中包含乙酰丙酮基的特征峰,随着反应温度的提高,乙酰丙酮基特征峰减弱至消失,同时Si-H特征峰明显减弱。这表明在较低的反应温度下, $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ 中的乙酰丙酮基未完全参加反应而保留在先驱体结构中,随温度升高交联反应程度进一步加深,乙酰丙酮基逐渐消耗。分别以 1350 cm^{-1} 处Si-CH₂-Si, 2100 cm^{-1} 处Si-H和 1250 cm^{-1} 处Si-CH₃的特征吸收峰吸光度之比 $I_{\text{Si-CH}_2\text{-Si}}/I_{\text{Si-CH}_3}$, $I_{\text{Si-H}}/$

$I_{\text{Si-CH}_3}$ 来研究反应过程中聚合物分子链结构和 \overline{Mn} 变化之间的关系,如图4所示。

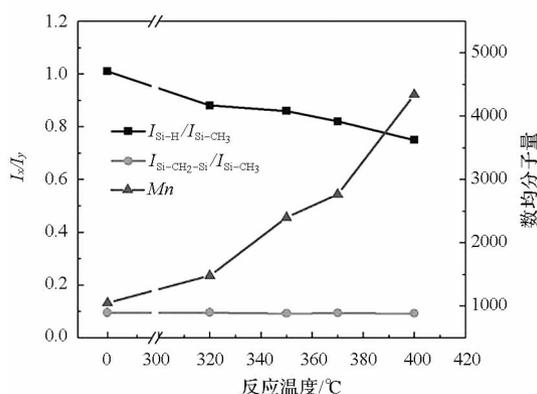


图4 PACS-X中数均分子量和 I_x/I_y 随反应温度的变化

Fig.4 Number-average molecular weight and I_x/I_y of PACS-X under different temperature

随反应温度的升高, \overline{Mn} 增大, $I_{\text{Si-H}}/I_{\text{Si-CH}_3}$ 降低, $I_{\text{Si-CH}_2\text{-Si}}/I_{\text{Si-CH}_3}$ 基本不变,说明分子链的增长是通过Si-H与乙酰丙酮基之间发生交联反应完成的,而不是类似PCS合成中的缩聚反应生成Si-CH₂-Si结构导致的。当反应温度高于 $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, \overline{Mn} 出现陡增的过程,主要是由于反应后期交联反应所连接的分子链本身已较大,所以分子量呈现较快增长趋势。

为更好地研究从PCS到PACS结构变化,对PCS,PACS-1和PACS-4进行 ^{29}Si -NMR测试,谱图如图5所示。

从图5看出,PACS除包含化学位移 $\delta(-10\sim-20)$ 的 SiC_3H , $\delta(-5\sim5)$ 的 SiC_4 结构外,在 $\delta(5\sim10)$ 还出现了 SiC_3O 肩峰,并且该肩峰随反应温度升高而增大。说明PACS分子中除具有与PCS相同的结构外,还具有Si-O结构,并且随合成温度升高而增多。结合前期对PACS合成机理研究结果, SiC_3O 对应 $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ 与Si-H反应生成的Si-O-Al结构,并且随反应程度加深,

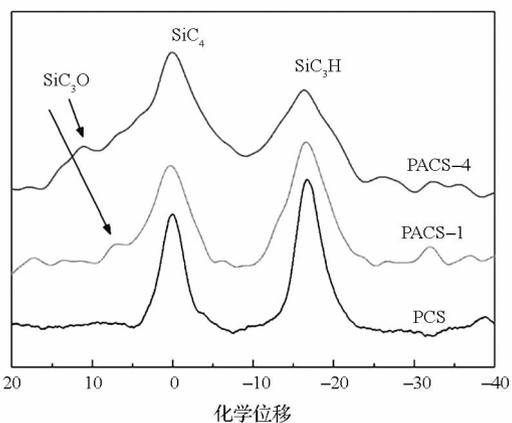


图 5 PCS, PACS-1 和 PACS-4 的²⁹Si-NMR 谱图

Fig. 5 ²⁹Si-NMR spectra of PCS, PACS-1, PACS-4

SiC₃H 减少, SiC₃O 增多, 与 FT-IR 分析结果一致。

根据 PACS 多孔连续纺丝工艺要求, 先驱体中残余的乙酰丙酮基应尽量少, 以避免丝束抱合过紧影响后续不熔及烧成过程。乙酰丙酮基上的不饱和羰基具有紫外吸收特性, 对不同条件下合成的 PACS 进行紫外光谱(UltraVidet spectrum, UV)分析, 结果如图 6 所示。

UV 谱图中 350 nm ~ 370 nm 处为不饱和羰基的特征吸收峰, 吸收峰随反应温度升高而减小, 直至消失。当反应条件为 400 °C, 2 h 或 370 °C, 6 h 时所得样品 PACS-4 和 PACS-6 中吸收峰基本消失, 表明此时先驱体中残余的乙酰丙酮基可以忽略。

根据以上结果, 推测 PACS 的合成反应机理

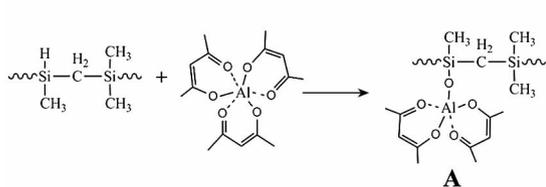


图 7 PCS 与 [Al(acac)₃] 反应机理

Fig. 7 Mechanism of PCS reacting with [Al(acac)₃]

2.3 PACS 的可纺性

为得到高性能连续 SiC 纤维, 要求先驱体具有优异的可纺性, 只有这样才能制备出直径均匀、连续性好的先驱体原丝^[19-20]。将不同条件所得 PACS 进行单孔熔融纺丝实验, 调整纺丝温度、纺丝压力、收丝桶转速使其匹配, 纺丝情况见表 3。

从表 3 可知, 当软化点低于 210 °C 时, PACS 具有较好的可纺性。结合 PACS 合成机理和分子量分布结果分析可知, 随着反应温度的提高或时间的

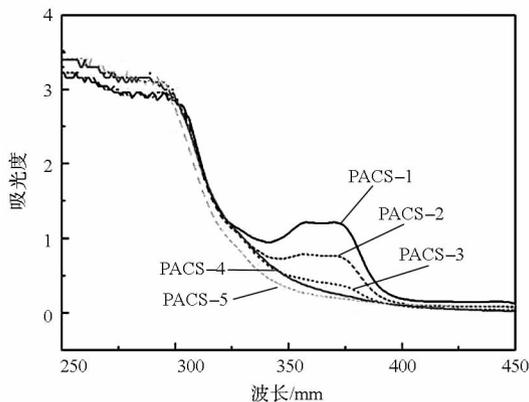
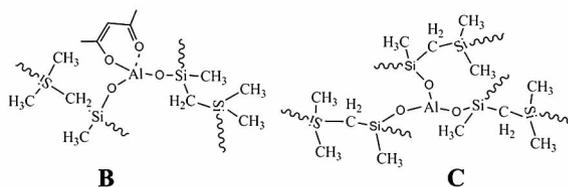


图 6 PACS-X 的 UV 谱图

Fig. 6 UV spectra of PACS-X

如图 7 所示。从图 7 可以看出, PACS 的分子量增长方式与 PCS 不同。PCS 合成过程中主链随缩聚反应增长^[18], 而 PACS 则是通过 [Al(acac)₃] 将已有的低分子量分子桥联或交联在一起, 实现分子量的增长。反应过程中可能出现如图 7 所示的三种结构, 三种结构的比例随反应温度的变化而不断变化。当反应温度较低时, 主要以 A 和 B 结构为主, 表现为分子量稍有增长, 并且结构中保留较多乙酰丙酮基。当反应温度升高, A 结构逐渐向 B, C 结构转变, 分子量进一步增长, 乙酰丙酮基逐渐减少。当温度达到 400 °C 时, 认为主要以 C 结构分子为主, 包含少量 B 结构分子。分子量增长的同时, PACS 的分子支化度也增加, PACS 分子结构特征的变化将影响其熔融纺丝性, 需要对不同条件下所得 PACS 进行可纺性实验, 以确定可纺性优异的 PACS 合成条件。



延长, 聚合反应程度加深, 高分子量部分比例增大, 并且分子链的支化结构增多, 导致可纺性变差, 纤维直径增大。400 °C 下所得 PACS-4 甚至无法进行熔融纺丝。PACS-2, PACS-3 由于反应程度偏低, 先驱体中残留有较多的乙酰丙酮基, 导致所得纤维丝束抱合过紧, 空气不熔过程中散热困难, 容易熔并。综合考虑反应程度和可纺性要求, 当 [Al(acac)₃] 投料比为 8% 时, 选择 370 °C, 4 ~ 6 h 为满足多孔连续纺丝先驱体 PACS 的合成条件。

表3 PACS-X的可纺性实验

Tab.3 Melting spinning conditions and spinnability of PACS-X

样品编号	软化点/ ℃	纺丝温度/ ℃	纺丝压力/ MPa	收丝桶转速/ $r \cdot \text{min}^{-1}$	纤维长度/ m	纤维直径/ μm	可纺性
PACS-2	168~179	300	0.25	450	>3000	14~16	优异
PACS-3	194~201	314	0.32	450	>3000	15~17	优异
PACS-4	253~—	—	—	—	—	—	不可纺
PACS-5	206~215	330	0.35	450	>2000	16~18	好
PACS-6	210~221	336	0.35	400	>2000	16~18	好
PACS-7	213~226	343	0.40	400	>1000	18~22	一般

图8为PACS-5经熔融纺丝所得连续纤维的SEM照片,从图中可看出纤维表面光滑,无缺陷,适于作为高性能连续SiC纤维的先驱体纤维。

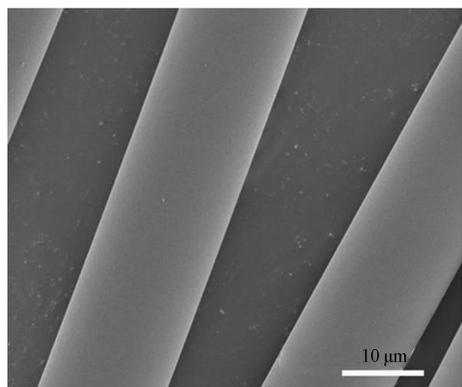


图8 纤维PACS-5的SEM照片

Fig.8 SEM image of PACS-5 fibers

3 结论

以低分子量固态PCS和 $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ 为原料,在高压釜内合成PACS的过程中, $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ 与Si-H反应,在PCS分子间形成Si-O-Al结构实现分子量的增长。分子量分布由PCS的低分子量单峰分布转化为高低分子量双峰分布。随反应温度的升高和时间的延长,乙酰丙酮基残余减少,高分子量部分比例增大,先驱体中Si-O-Al支化结构增多,相应软化点升高。随着反应程度加深,所得先驱体可纺性下降。 $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ 投料比为8%时,最佳合成条件为370℃,4~6h,可制备直径为16 μm ~18 μm 的PACS纤维。合成温度偏低,则残余乙酰丙酮基过多使纤维丝束抱合过紧;合成温度偏高,分子量增长过大,无法得到细直径的连续纤维。

参考文献 (References)

[1] Paolo C, Gabriela M, Ralf R, et al. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced

ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93: 1805-1837.

[2] 雷永鹏,王应德,宋永才,等.聚异丙胺基环硼氮烷裂解制备氮化硼及其抗氧化与介电性能[J].高等学校化学学报,2011,32(5):1188-1193.

LEI Yongpeng, WANG Yingde, SONG Yongcai, et al. Oxidation resistance and dielectrical properties of Boron nitride by pyrolysis of poly(isopropylamino) borazine [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(5): 1188-1193. (in Chinese)

[3] 唐云,王军,李效东,等.先驱体转化法制备Si-B-N-C陶瓷纤维[J].高等学校化学学报,2008,29(8):1515-1518.

TANG Yun, WANG Jun, LI Xiaodong, et al. Preparation and characterization of polymer-derived Si-B-N-C fibers [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008, 29(8): 1515-1518. (in Chinese)

[4] Yokoyama Y, Nanba T, Nishi I, et al. X-ray diffraction study of the structure of silicon nitride fiber made from perhydropolysilazane [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(3): 654-657.

[5] 王得印,毛仙鹤,宋永才,等.一种具有稳定富碳表层的SiC纤维的制备与性能[J].无机材料学报,2009,24(6):1209-1213.

WANG Deyin, MAO Xianhe, SONG Yongcai, et al. Preparation and properties of SiC fiber with a stable excess carbon layer on the surface [J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(6): 1209-1213. (in Chinese)

[6] Yajima S, Hayashi J, Omori M, et al. Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength [J]. Nature, 1976, 261(5562): 683-685.

[7] Yajima S, Hasegawa Y, Hayashi J, et al. Synthesis of continuous silicon carbide fibre with high tensile strength and high Young's modulus, Part 1: synthesis of polycarbosilane as precursor [J]. Journal of Material Science, 1978, 13(12): 2569-2576.

[8] Song Y C, Hasegawa Y, Yang S J, et al. Ceramic fibres from polymer precursor containing Si-O-Ti bonds, Part 1: the formation mechanism and the pyrolysis of the polymer [J]. Journal of Material Science, 1988, 23(6): 1911-1920.

[9] Ishikawa T, Kohtoku Y, Kumagawa K, et al. Production mechanism of polyzirconocarbosilane using zirconium(IV) acetylacetonate and its conversion of the polymer into materials [J]. Journal of Material Science, 1997, 18: 113-117.

[10] 曹淑伟,谢征芳,王军,等.聚铝碳硅烷陶瓷先驱体的制备与表征[J].高分子学报,2008(6):621-625.

- CAO Shuwei, XIE Zhengfang, WANG Jun, et al. Synthesis and characterization of polyzirconocarbosilane precursor[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2008(6): 621–625. (in Chinese)
- [11] Ishikawa T, Kohtoku Y, Kumagawa K, et al. High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2200 °C [J]. *Nature*, 1998, 39: 773–775.
- [12] Ishikawa T, Kajii S, Matsunaga K, et al. A tough, thermally conductive silicon carbide composite with high strength up to 1600 °C in air[J]. *Science*, 1998, 282: 1295–1297.
- [13] Ishikawa T. Advances in inorganic fibers [J]. *Advances in Polymer Science*, 2005, 178: 109–144.
- [14] Cao F, Kim D P, Li X D, et al. Synthesis of polyaluminocarbosilane and reaction mechanism study [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85: 2787–2792.
- [15] ZHAO Dafang, LI Xiaodong, WANG Hao, et al. Effects of oxygen content on the properties of ultra-high-temperature resistant Si–Al–C fibers [J]. *Key Engineering Materials*, 2008, 368: 1774–1777.
- [16] 郑春满, 李效东, 余煜玺, 等. 耐超高温 SiC(Al)纤维先驱体——聚铝碳硅烷纤维的研究 [J]. *高分子学报*, 2006, 24(6): 768–773.
- ZHENG Chunman, LI Xiaodong, YU Yuxi, et al. Study of high temperature resistant SiC (Al) fibers precursor—polyaluminocarbosilane fibers [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2006, 24(6): 768–773. (in Chinese)
- [17] Yang D X, Song Y C. Preparation and properties of SiC fibers containing Yttrium and Aluminum [J]. *Key Engineering Materials*, 2008, 368: 827–830.
- [18] 李永强, 宋永才. 高软化点聚碳硅烷的合成及可纺性 [J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35(10): 2272–2280.
- LI Yongqiang, SONG Yongcai. Synthesis and spinnability of the high softening-point polycarbosilane [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2014, 35(10): 2272–2280. (in Chinese)
- [19] 程祥珍, 谢征芳, 宋永才, 等. 高压合成聚碳硅烷的分子量分布与可纺性 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(5): 59–62.
- CHENG Xiangzhen, XIE Zhengfang, SONG Yongcai, et al. The molecular weight distribution and spinnability of polycarbosilane synthesized under high pressure [J]. *Polymeric Materials Science & Engineering*, 2005, 21(5): 59–62. (in Chinese)
- [20] 李永强, 宋永才, 袁钦. 桥联法制备高软化点聚碳硅烷及其可纺性 [J]. *高分子学报*, 2015(2): 186–196.
- LI Yongqiang, SONG Yongcai, YUAN Qin. Synthesis and spinnability of the high softening-point polycarbosilane via bridged method [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015(2): 186–196. (in Chinese)