

耐超高温 SiC(Al)纤维先驱体——聚铝碳硅烷纤维的研究*

郑春满 李效东** 余煜玺 王 浩 曹 峰 赵大方

(国防科技大学航天与材料工程学院国防科技重点实验室 长沙 410073)

摘 要 以聚硅碳硅烷(PSCS)与乙酰丙酮铝($\text{Al}(\text{AcAc})_3$)为原料,在常压高温条件下反应制备出聚铝碳硅烷(PACS),经过熔融纺丝制备了 PACS 纤维.应用 GPC、IR、XPS、 ^{29}Si -NMR、 ^{27}Al -NMR、TG、SEM、元素分析和增重等一系列分析,分别对 PACS 纤维的微观组成、结构以及性能进行了分析.研究表明,以原料质量配比为 6:100 ($\text{Al}(\text{AcAc})_3$:PSCS)合成的 PACS 化学式为 $\text{SiC}_{2.0}\text{H}_{7.5}\text{O}_{0.13}\text{Al}_{0.018}$,数均分子量为 1700 左右,最适宜制备 PACS 纤维;PACS 纤维中主要存在 SiC_4 、 SiC_3H 等结构,同时存在 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键;在氮气气氛中,PACS 纤维的陶瓷产率达到 52%左右;预氧化处理,PACS 纤维中 $\text{Si}-\text{H}$ 键与空气中的氧反应形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 交联结构,较聚碳硅烷(PCS)纤维易于氧化,经过预氧化的 PACS 纤维陶瓷产率达到 80%左右,是制备耐超高温 $\text{SiC}(\text{Al})$ 陶瓷纤维的合适纤维;用预氧化 PACS 纤维制备的 $\text{SiC}(\text{OAl})$ 纤维和 $\text{SiC}(\text{Al})$ 纤维抗拉强度高,耐高温性能好.

关键词 聚铝碳硅烷, SiC 纤维, 制备, 耐高温, 预氧化

连续 SiC 纤维具有高强度、高模量、耐高温、抗腐蚀、抗氧化以及与陶瓷基体的相容性好等优良特性,具有广泛的应用前景^[1].先驱体转化法^[2,3]是制备连续 SiC 纤维的主要方法之一,该方法以聚碳硅烷(polycarbosilane, PCS)为先驱体,经过熔融纺丝、空气预氧化和高温烧成制备出连续 SiC 纤维.但是商业化的 Nicalon-SiC 纤维,主要由 SiC_xO_y 复合相、 β -SiC 微晶、游离 C 构成.其工作温度超过 1200℃时,纤维显著失重,形成大量孔洞,晶粒迅速长大,力学性能急剧下降,远不能达到使用要求^[4,5].于是人们开始研究更好的耐高温 SiC 纤维,在 SiC 纤维的先驱体中引入少量的异元素,起到烧结助剂的作用是比较有效的方法^[6-8].日本的 Ishikawa 等^[9]采用 PCS 与乙酰丙酮铝($\text{Al}(\text{AcAc})_3$)反应制备了含铝 SiC 陶瓷先驱体聚铝碳硅烷(polyaluminocarbosilane, PACS),并制备出耐高温的含铝 SiC 纤维.

本文采用与 Ishikawa 不同的合成方法,以聚二甲基硅烷(polydimethylsilane, PDMS)裂解的液相产物聚硅碳硅烷(polysilocarbosilane, PSCS)与适量的乙酰丙酮铝为原料,在先驱体中引入异元素 Al,制备出先驱体 PACS,经熔融纺丝制备了 PACS 纤维,并对 PACS 纤维的微观组成、结构以及性能进行了表征.这种合成方法较 Ishikawa 法,反应过程易于控制,后续处理方便,而且成本较低.

1 实验部分

1.1 PACS 的合成

将 PDMS 置于装有冷凝管和热电偶的三口烧瓶中,在高纯氮气保护下在 340~360℃左右裂解,经冷凝管得到的液体即为 PSCS. PSCS 与不同配比的乙酰丙酮铝混合,在氮气保护下于三口烧瓶升温至 500℃,保温 4~6 h,反应结束后冷却至室温,溶解、过滤然后蒸馏处理得到淡黄色树脂状先驱体 PACS.

1.2 PACS 纤维的制备

将 PACS 加入到纺丝筒中,在高纯氮气保护下加热升温到 300℃左右,保温 4~6 h,用高纯氮气加压,经 200 孔的喷丝板挤出成丝、集束,缠绕至收丝机上,得到连续长度在 500 m 左右、200 根/束的 PACS 纤维^[10].将 PACS 纤维在空气中按不同的升温程序加热至 160~220℃,并保温 6~8 h,得到不同预氧化程度的 PACS 纤维.

1.3 SiC(OAl)纤维和 SiC(Al)纤维的制备

预氧化 PACS 纤维在氮气气氛保护下经收丝机的牵引通过 1300℃的管式炉,然后上筒,得到含氧量较高的陶瓷纤维 $\text{SiC}(\text{OAl})$; $\text{SiC}(\text{OAl})$ 纤维在氩气气氛中置于 1800℃烧结炉中烧结得到耐超高温陶瓷纤维 $\text{SiC}(\text{Al})$.

1.4 SiC(OAl)纤维、SiC(Al)纤维和 Nicalon 纤维的抗氧化性试验

将 SiC(OAl)纤维、SiC(Al)纤维和 Nicalon 纤维分别置于管式炉中,在空气中升温至 1300℃并保温,每隔一定时间取出一定量样品,测量其抗拉强度。

1.5 测试方法

采用 FT-IR(Nicolet)对样品进行红外吸收光谱分析.采用 KBr 压片法,扫描 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} .研究表明^[11,12],Si—CH₃吸收峰的变化几乎可以忽略不计,硅氢反应程度可以用 PACS 纤维在 IR 光谱中的 Si—CH₃键在 1250 cm^{-1} 的吸收峰作为内标,Si—H 与 Si—CH₃的特征峰的比值来表征:

$$P_{\text{Si-H}} = \frac{(A_{2100}/A_{1250})_{\text{uncured}} - (A_{2100}/A_{1250})_{\text{cured}}}{(A_{2100}/A_{1250})_{\text{uncured}}}$$

其中 A_{2100} 和 A_{1250} 分别是 2100 cm^{-1} 和 1250 cm^{-1} 处吸收峰的强度。

采用 Waters-1515 型高效液相色谱仪凝胶透色谱(GPC)法测定样品的分子量及其分布.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。

熔融强碱溶解样品,以比色法定量分析 Si 和 Al^[13];高温氧气气氛中灼烧样品,对产生的 CO₂进行定量分析,测定样品中的 C^[13];用氧分析仪测定样品中的 O;H 元素含量采用差减法。

10 mg 左右样品在 NETZSCH STA 449C 型热重分析仪上进行热重分析,升温速率 10 K/min ,N₂流量 40 mL/min ,最终温度 1250°C 。

对 PACS 纤维、SiC(OAl)纤维和 SiC(Al)纤维表面的微观形貌进行 SEM 分析,仪器使用日本日立公司 X-650 扫描电镜;测试条件,喷金,加速电压 20 kV 。

²⁹Si 核磁共振(²⁹Si-NMR)是采用 Bruker DMX 600 MHz 核磁共振谱仪,以 TMS 为内标,以 C₆H₆和 CHCl₃等为溶剂进行测定。

²⁷Al 核磁共振(²⁷Al-NMR)是采用 Bruker DMX 600 MHz 核磁共振谱仪,以 TMS 为内标,以 C₆H₆和 CHCl₃等为溶剂进行测定。

纤维力学性能测量是采用 YG 型强力仪测量纤维的单丝抗拉强度,试样标准跨距为 25 mm ,拉伸速率为 2.0 mm/min ,纤维直径采用精度为 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 的螺旋测微仪测量,取 30 个数据平均值作

为最终结果。

2 结果与讨论

2.1 PACS 纤维的组成、结构

PACS 的合成反应在 N₂ 保护下进行,反应过程中发现,在 240°C 时溶液的颜色从无色变成淡黄色,随着温度的升高溶液的颜色逐渐加深,由淡黄色变成橙红色, 340°C 左右橙红色消失,重新变为淡黄色.己酰丙酮铝与 PSCS 不同质量配比所合成的 PACS 软化点在 $160\sim 240^\circ\text{C}$ 之间,PSCS 和 PACS 凝胶液相色谱曲线如图 1 所示,图中 PACS0、PACS6 和 PACS10 分别表示 Al(AcAc)₃与 PSCS 的质量配比为 $0:100$ 、 $6:100$ 和 $10:100$.从图中可以发现,在未加入 Al(AcAc)₃时,用 PSCS 合成所得先驱体 PACS0 在保留时间在 $11\sim 20\text{ min}$ 之间单峰分裂为双峰;当加入 Al(AcAc)₃后,保留时间在 $11\sim 20\text{ min}$ 之间,单峰同样分裂为双峰,同时在 $6\sim 11\text{ min}$ 出现了一个新的宽峰,且随着 Al(AcAc)₃量的增加,PACS 中新出现的峰越来越明显,数均分子量由 1600 左右增加为 2200 左右,证明 PSCS 和 Al(AcAc)₃发生了使分子量增大的交联反应,生成了新的聚合物,而不是 PSCS 热解重排产物与 Al(AcAc)₃的简单混合物。

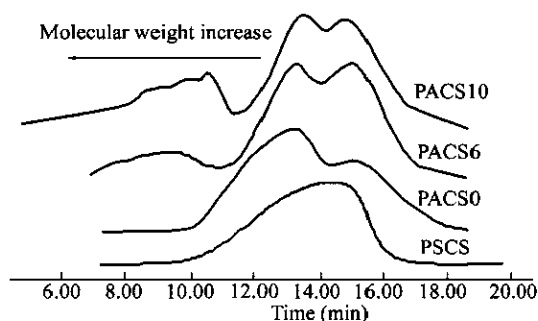


Fig. 1 GPC curves profiles of PSCS and PACS

图 2 是 PACS 纤维的 XPS 全扫描图谱,录谱范围为 $0\sim 1000\text{ eV}$ (以下提到的 PACS 均是指以 Al(AcAc)₃与 PSCS 的质量配比为 $6:100$ 所合成的).图谱上除了 Si_{2p}(101.2 eV)、Si_{2s}(153 eV)、C_{1s}(288 eV)、O_{1s}(533.7 eV)、和 O 的俄歇峰位外,在 77 eV 和 123 eV 处还分别出现了微弱的 Al_{2p}和 Al_{2s}的能谱峰.因此可以认为 PACS 纤维中含有 Si、C、O、Al 以及通过 IR 检测到的 H 元素.采用元素分析对 PACS 纤维中的 Si、C、Al、O 进行定量测定,PACS 纤维的组成为 SiC_{2.0}H_{7.6}O_{0.13}Al_{0.0018}。

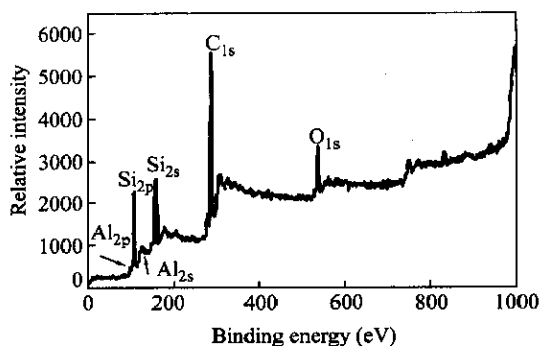


Fig. 2 XPS spectrum of PACS fiber

PACS 纤维的 ^{29}Si -Solid NMR 谱如图 3 所示. 从图中可以看出 PACS 纤维中 Si 有两种形式, $\delta = 0$ 附近的 SiC_4 结构, $\delta = -16$ 附近的 SiC_3H 结构. 图谱中没有在 $\delta = -35.75$ 出现 Si—Si 吸收峰, 表明 PACS 在合成反应中发生的裂解转移重排是相当完全的. $\delta = -16$ 附近的 SiC_3H 结构印证了 PACS 纤维中 Si—H、Si—CH₂—Si 结构的存在. 另外, 在 PACS 纤维的 ^{29}Si -Solid NMR 图谱中没有发现 Si—Al 键信息.

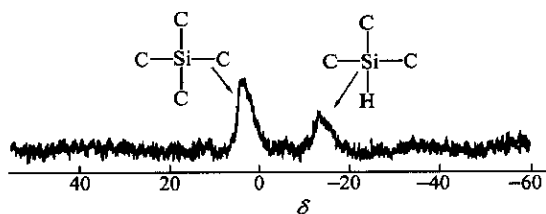
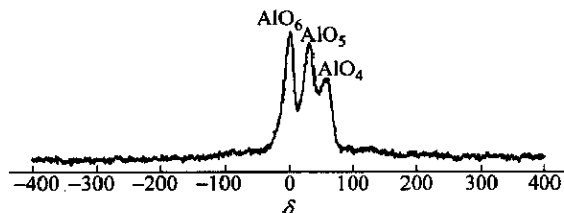
Fig. 3 ^{29}Si -solid NMR of PACS fiber

图 4 是 PACS 纤维的 ^{27}Al -Solid NMR 共振图谱, 由图中可以看出, PACS 纤维中明显出现了 3 个尖峰, 化学位移 $\delta = 0$ 附近的共振峰是八面体结构中 6 配位 Al 的谱峰^[14], 该峰与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 中的 Al 峰类似, 表明 PACS 纤维中保留了 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 中部分 Al 的结构; 化学位移 $\delta = 50 \sim 60$ 处的峰是四面体结构中 4 配位 Al 的谱峰; 化学位移 $\delta = 30$ 附近的共振峰是 Al 原子 5 配位的共振峰^[15~17], 该结构是个中间态, 容易转化为 4 配位和 6 配位的结构. 这 3 种结构都是 Al 与周围的 O 原子形成 Al—O 键的配位结构, 即 AlO_6 、 AlO_5 、 AlO_4 结构^[18].

Fig. 4 ^{27}Al -Solid NMR of PACS fiber

综合 PACS 纤维的 GPC、XPS、NMR 以及元素分析的分析结果, 可以推测 PACS 纤维中的 Si、C、O、Al、H 元素的周围环境主要以如图 5 所示的结构形式存在. 图中 (a) 和 (b) 是 PACS 纤维中存在的主要结构形式, 给出了 Si、C 元素的周围环境, 与 PCS 纤维^[19] 的很类似; (c)、(d) 和 (e) 是从 ^{27}Al -NMR 谱以及 XPS 的 Al_{2p} 的特征峰, 并结合文献^[14] 的结果得到 PACS 纤维中的 Al 主要存在的 3 种结构形式.

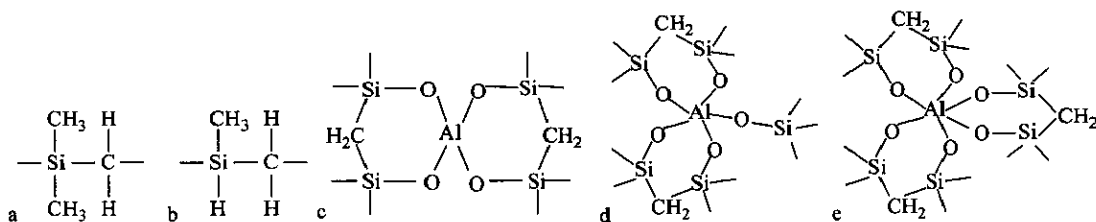


Fig. 5 Structure units of PACS fiber

2.2 PACS 纤维的热稳定性

聚合物组成中非目标元素少, 产物纯, 陶瓷转化率高; 具有稳定的结构或可在热分解前转化为稳定结构; 分子结构中有活性基团, 可进行反应得到稳定结构或交联结构; 具有良好的可加工性能是先驱体转化法制备 SiC 陶瓷纤维对先驱体的基本要求.

预氧化处理是 SiC 纤维制备中重要的一步, 其目的是增加其交联度和分子量, 防止在后续的高温烧成中熔融并丝, 并提高陶瓷产率. 所谓陶瓷产率就是指聚合物在空气或惰性气体条件下高温处理后的残留率. 预氧化处理可以在空气、臭氧、 NO_2 等气氛中进行或者在惰性气氛中通过电子束、UV 射线的辐照来进行. 空气预氧化处理因其

成本低、环境污染少,工艺简单等优点在工业生产中被广泛采用.但是空气预氧化中氧的引入量必须严格控制,在尽可能更少引入氧的情况下实现纤维的交联,否则将影响到 SiC 纤维的耐高温性能.

PACS 纤维与 PCS 纤维具有类似的预氧化处理机理,都是 Si—H 键被氧化,氧增重的过程^[20].图 6(a)是 PCS^[20]和 PACS 纤维预氧化处理 Si—H 反应程度与纤维增重率的关系图.从图中可以看出,PCS 和 PACS 纤维预氧化处理中 Si—H 反应程

度与增重率具有很好的线性关系,对应的直线斜率 K 分别为 4.89 和 7.98,在引入相同氧含量的情况下,PACS 纤维的 Si—H 反应程度远大于 PCS 纤维;图 6(b) PCS 和 PACS 纤维预氧化处理后凝胶含量与纤维增重率的关系图,PACS 纤维在增重达到 5%时开始出现凝胶,而 PCS 在增重达到 9%时才出现凝胶.说明 PACS 在预氧化中引入比 PCS 少的氧,就可以实现同样的交联程度,达到高温烧成的要求,这样有利于后续烧成制备耐高温的 SiC 纤维.

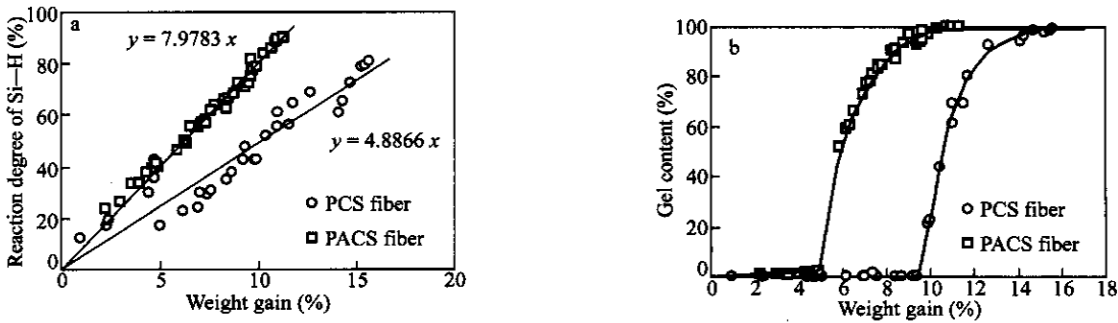


Fig. 6 Relationship between weight gain and (a) reaction degree of Si—H and (b) gel content of PCS and PACS fibers under different conditions

从图 7 PACS 纤维和预氧化 PACS 纤维在氮气中的 TG 曲线中可以看出,由室温至 1250℃的温区内的热处理过程中,PACS 纤维和预氧化 PACS 纤维都是一直失重,直到 800℃左右趋于稳定,但

是 PACS 纤维的陶瓷产率只有 52%左右,预氧化 PACS 纤维的陶瓷产率达到 80%左右,预氧化处理使 PACS 纤维内部形成交联结构,从而使 PACS 纤维的陶瓷产率提高了 30%左右.

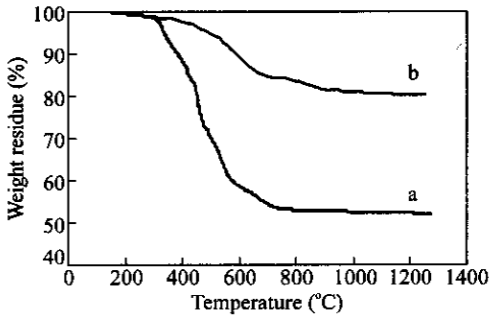


Fig. 7 The TG curve of (a) PACS fibers and (b) cured PACS fibers in nitrogen

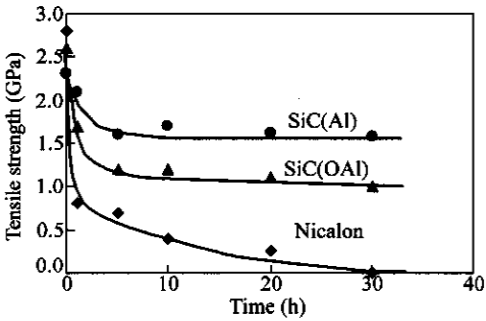


Fig. 8 Tensile strength of SiC(Al), SiC(OAl) fibers and nicalon after heat treatment in air at 1300℃

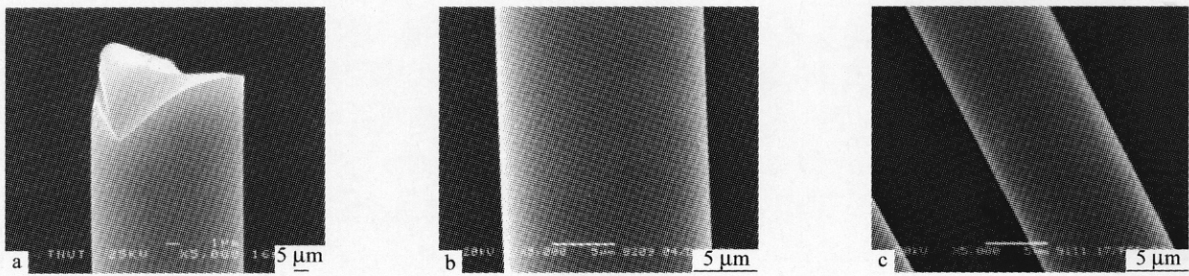


Fig. 9 The morphological comparison of PACS fiber to corresponding ceramic fibers by SEM
a) PACS fiber; b) SiC(OAl) fiber; c) SiC(Al) fiber

2.3 用 PACS 纤维制备 SiC(OAl) 纤维和 SiC(Al) 纤维

图 8 是 SiC(Al) 纤维和 SiC(OAl) 纤维空气中 1300℃ 处理后的拉伸强度, 并与 Nicalon 纤维对比. 从图中可以看出, SiC(Al) 纤维具有较好的抗氧化性能, 空气中 1300℃ 热处理 30 h 后, 拉伸强度为 1.55G Pa, 强度保留率为 70% 左右, SiC(OAl) 纤维的强度保留率为 40% 左右, 同样具有较好的抗氧化性能, 而此时 Nicalon 纤维已完全丧失了强

度. 这说明 SiC(Al) 纤维和 SiC(OAl) 纤维的抗氧化性能优于 Nicalon 纤维.

从图 9 所示的 PACS 纤维、SiC(OAl) 纤维和 SiC(Al) 纤维的扫描电镜可以看出, PACS 纤维表面形貌光滑无明显缺陷, 截面成圆形; 预氧化 PACS 纤维经过高温处理所制备的 SiC(OAl) 纤维和 SiC(Al) 纤维表面致密、均匀, 且纤维的耐高温性能好, 说明 PACS 纤维是制备耐超高温 SiC(Al) 陶瓷纤维的合适先驱体纤维.

REFERENCES

- Johnson D W, Evans A G, Goettler R W. Publication NMAB ~ 494. Washington D C: National Academy Press, 1998. 1 ~ 49
- Yajima S, Hayasgi J, Jimura M. J Mater Sci, 1978, (13): 2569 ~ 2576
- Yajima S, Hayasgi J, Omorim M, Okamura K. Nature, 1976, 261: 683 ~ 685
- Man T, Hecht N L, Cullum D E, Hoenigman J R, Kim H M, Katz A P, Lipsitt H A. J Mater Sci, 1984, 19(4): 1191 ~ 1201
- Clark T J, Marons R M, Stamatoff J B. Ceram Eng Sci Proc, 1985, 6 (7 ~ 8): 576 ~ 578
- Munoz A, Martinez F J, Singh M. J Eur Ceram Soc, 2002, 22: 2727 ~ 2733
- Yu Yuxi (余煜玺), Li Xiaodong (李效东), Cao Feng (曹峰). J Chin Ceram Soc (硅酸盐学报), 2003, 31(4): 371 ~ 375
- Cao F, Kim D P, Li X D, Feng C X, Song Y C. J Appl Polym Sci, 2002, 85(13): 2787 ~ 2792
- Ishikawa T, Kohtoku Y, Kumagawa K, Yamamura T, Nagasawa T. Nature, 1998, 391: 773 ~ 774
- Wang Yingde (王应德), Feng Chunxiang (冯春祥), Song Yongcai (宋永才). Aerospace Materials & Technology (宇航材料工艺), 1997 (2): 21 ~ 25
- Ichikawa H, Teranishi H, Ishikawa T. J Matter Sci Lett, 1987, 6(4): 420 ~ 422
- Biror M, Pillot J P, Dunogues J. Chem Rev, 1995, 95(5): 1443 ~ 1447
- Ly H Q, Taylor R, Day R J. J Matter Sci, 2001, 36: 4037 ~ 4043
- Engelhardt G. Amsterdam: Elsevier, 1991, (69): 285 ~ 315
- Zhao X S, Lu Max G Q, Song C. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 191: 67 ~ 74
- Chen C Y, Burkrtr S L, Davis M E. Microporous Mater, 1993, (2): 1 ~ 17
- Schmidt R, Akporiaye D, Stocker M. J Chem Soc, Chem Commun, 1994, (84): 1493 ~ 1494
- Yang Nanru (杨南如), Yue Wenhai (岳文海). The Handbook of Inorganic Metalloid Materials Atlas (无机非金属材料图谱手册). Wuhan (武汉): Wuhan Industry University Press (武汉工业大学出版社), 2000. 608 ~ 617
- Hasegawa Y, Okamura K. J Mater Sci, 1986, 21: 321 ~ 328
- Zheng Chunman (郑春满), Zhu Bing (朱冰), Li Xiaodong (李效东). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2004, (2): 246 ~ 250

STUDY OF HIGH TEMPERATURE RESISTANT SiC(Al) FIBERS PRECURSOR —— POLYALUMINOCARBOSILANE FIBERS

ZHENG Chunman, LI Xiaodong, YU Yuxi, WANG Hao, CAO Feng, ZHAO Dafang

(Key Laboratory of national Defense Technology, College of Aerospace & Material Engineering,

National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract Polyaluminocarbosilane (PACS) was synthesized by reaction of polysilocarbonsilane (PSCS) with $\text{Al}(\text{AcAc})_3$, (AcAc : acetylacetonate) at normal pressure and high temperature, then PACS fibers were prepared through melt spinning of PACS. The composition and structure of PACS fibers were examined by measurements of element analysis, GPC, XPS, IR, ^{29}Si -Solid NMR and ^{27}Al -Solid NMR; the properties of PACS fibers were studied by TG, IR, weight gain and SEM. PACS synthesized through the reaction of $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ with PSCS by mass ratio of 6:100 was best fitting for preparing PACS fibers. Its empirical formula was $\text{SiC}_{2.0}\text{H}_{7.5}\text{O}_{0.13}\text{Al}_{0.018}$ and the molecular weight was about 1700. The chemical structure unit included SiC_4 , SiC_3H etc, and $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ bonds also existed in the PACS fibers. Under nitrogen atmosphere, the ceramic yield of PACS fibers was about 52%; during the curing process of PACS fibers in air, the $\text{Si}-\text{H}$ bond reacted with oxygen, and $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ bond was formed. The ceramic yield of cured PACS fibers was about 80% and the properties of $\text{SiC}(\text{OAl})$ and $\text{SiC}(\text{Al})$ ceramic fibers were excellent. It was proved that PACS fibers were very fitting for making $\text{SiC}(\text{OAl})$ and $\text{SiC}(\text{Al})$ ceramic fibers.

Key words Polyaluminocarbosilane, SiC fibers, Preparation, High temperature resistance, Curing