

聚铝硅烷与聚碳硅烷共混先驱体制备 SiC(Al)纤维*

赵大方 李效东** 王海哲 胡天娇 郑春满 王浩

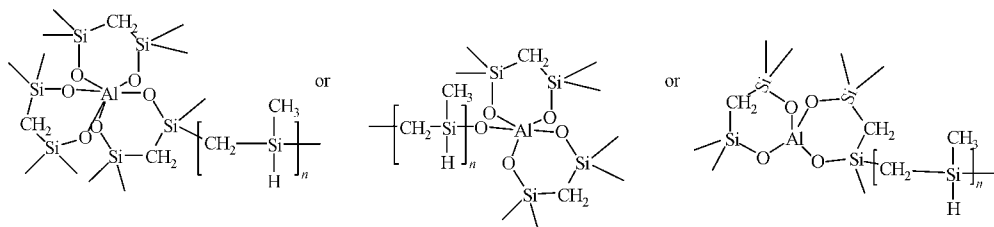
(国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室 长沙 410073)

摘 要 采用聚铝碳硅烷和聚碳硅烷共混制备含铝碳化硅的先驱体,并与直接合成得到的聚铝碳硅烷进行了比较.元素分析表明,共混法能够有效控制聚铝碳硅烷中的铝含量,且共混聚铝碳硅烷先驱体 Si—H 键含量更高.流变性能研究表明,共混获得的聚铝碳硅烷先驱体黏流活化能从 255 kJ/mol 降至 200 kJ/mol,先驱体的可纺性提高,所以原纤维的平均直径从 19 μm 降至 12 μm.预氧化后聚铝碳硅烷原纤维经 1800℃ 一步烧成可得到致密的 SiC(Al)纤维.XRD 研究表明,纤维中的铝起到抑制碳化硅晶粒长大的作用.

关键词 聚铝碳硅烷, SiC 纤维, 共混, 耐高温, 细直径纤维

碳化硅纤维是陶瓷基复合材料的重要增强体,在航空航天、兵器、船舶和核工业等一些高技术领域具有广泛的应用前景,是发展航空航天事业以及高技术战略武器的关键材料^[1,2].自 Yajima^[3] 采用先驱体法由聚碳硅烷 (polycarbosilane, PCS) 制备碳化硅纤维以来,人们对于先驱体法制备碳化硅纤维进行了深入的研究^[4].但是由聚碳硅烷制备的碳化硅纤维存在着 Si-C-O 相,它在温度高于 1300℃ 时, Si-C-O 相分解和 SiC 晶粒长大大会产生孔洞和缺陷,导致纤维的性能急剧下降^[5,6].由聚铝碳硅烷 (polyaluminocarbosilane, PACS) 制备的含铝碳化硅纤维,由于含有少量的铝,可以帮助纤维在 1800℃ 烧结,从而得到致密的碳化硅纤维^[7-9].由于含铝碳化硅纤维涉及到国防关键技术,国外的相关报道基本上是关于纤维性能与结构表征^[8-11],几乎没有制备工艺和机理方面的研究报道.

先期的研究采用聚硅碳硅烷 (polysilacarbosilane, PSCS) 与乙酰丙酮铝 (Al(AcAc)₃) 在自制常压高温反应装置中制备了含铝碳化硅纤维的先驱体 PACS,并由此制备了含铝碳化硅纤维^[7].PACS 的结构如示意图 1 所示.由于乙酰丙酮铝的交联作用^[7],PACS 的支化度较大, Si—H 键含量低,可纺性不好,后续的纺丝工艺和预氧化工艺带来困难.此外,合成 PACS 时,由于 Al(AcAc)₃ 容易升华,同时合成的 PACS 粗料需要进行过滤、闪蒸等精制工艺,铝在这些过程中都有可能损失,所以难以通过调节 Al(AcAc)₃ 的用量来控制 PACS 中的铝含量.而 Ishikawa 等认为 SiC(Al)纤维的 Al 含量必须控制在一定范围内 (<1 wt%)^[8],过高会影响纤维的断裂行为,导致纤维性能下降.因此获得可纺性好且铝含量可控的 PACS 是制备高性能的耐高温含铝碳化硅纤维的前提.

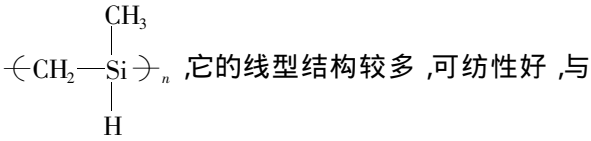


Scheme 1 The structure of PACS

通过在 PACS 中添加不含铝的聚合物可以调节先驱体中的铝含量,同时,添加其它可纺性好的

聚合物也是改善可纺性的一种有效方法^[12,13]. PCS 是普通碳化硅纤维的先驱体,其结构为

* 2007-10-24 收稿, 2008-01-13 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: dafang503@hotmail.com



PACS 有很好的相似性, PCS 目前在本实验室已经中试生产, 容易得到. 本文通过以 PCS 与较高铝含量的 PACS 共混的方法来改善 PACS 的工艺性能, 同时调节 PACS 中的铝含量, 并与直接合成的 PACS 进行了比较.

1 实验部分

1.1 PACS 的合成和共混

将 PDMS 置于装有冷凝管和热电偶的三口烧瓶中, 在高纯氮气保护下裂解, 得到冷凝液体 PSCS. PSCS 与不同配比的 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 在常压高温反应装置中保温反应, 反应结束后冷却至室温, 经溶解、过滤及蒸馏处理得到淡黄色透明的树脂状先驱体 PACS^[7].

用本实验室制备的 PCS 与 PACS 共混. 将 PCS 和 PACS 按照一定的比例溶解在二甲苯中, 混合均匀后, 蒸出二甲苯, 得到淡黄色透明的含铝聚碳硅烷混合物, 称之为 B-PACS (blending PACS).

1.2 PACS 原纤维和 $\text{SiC}(\text{Al})$ 纤维的制备

将先驱体 (B-PACS 或者 PACS) 加入纺丝筒中, 在高纯氮气保护下加热升温至较高温度保温一段时间, 降至纺丝温度, 用高纯氮气加压, 经喷丝板挤出成丝、集束, 缠绕至纺丝筒, 得到 PACS 原纤维^[4]. 将 PACS 原纤维在空气中按一定的升温程序加热至 $160 \sim 220^\circ\text{C}$, 并保温 $6 \sim 8 \text{ h}$, 得到 PACS 预氧化纤维.

PACS 预氧化纤维在氩气气氛中 1800°C 一步烧结得到 $\text{SiC}(\text{Al})$ 纤维.

1.3 测试方法

红外吸收光谱分析采用 FT-IR (Nicolet) 对样品进行定性和定量的分析. 采用 KBr 压片法, 扫描 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} . 分子量及其分布采用 Waters-1515 型高效液相色谱仪凝胶透色谱 (GPC) 法测定. 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. 元素分析方法如下, 熔融强碱溶解样品, 以比色法定量分析 Si 和 Al; 高温氧气气氛中灼烧样品, 对产生的 CO_2 进行定量分析, 测定样品中的 C; 用 LECO 公司 TC-436 N/O 分析仪测定样品中的 O; H 元素含量采用差减法. SEM 照片由日本日立公司 X-

650 扫描电镜得到; 流变性能研究采用单孔纺丝装置, 将 PACS 加入到纺丝筒中, 在高纯 N_2 保护下, 按一定的升温速率加热至约高于软化点 150°C 左右, 静置高温脱泡 1 h , 降至合适的温度, 用 N_2 加压, 使熔体从喷丝孔挤出, 在一定的压力下收集一定时间内挤出的 PACS 熔体, 用光电天平称重. 在一定的温度压力条件下, PACS 熔体挤出时的剪切应力 σ_w 与剪切速率 γ_w 分别可用以下两式表示^[15]:

$$\sigma_w = \frac{\Delta P \cdot R}{2L}$$

$$\gamma_w = \frac{\sigma_w}{\eta} = \frac{4M}{\pi R^3 \rho t}$$

式中 $L/2R$ 为选用喷丝板的长径比, ΔP 为所加的 N_2 压力, M 为挤出熔体的质量, t 为挤出时间, ρ 为 PCS 熔体的密度 (约为 1.1 g/cm^3). 则表观黏度 η_a 为:

$$\eta = \frac{\sigma_w}{\gamma_w}$$

XRD (X-ray Diffraction) 采用德国 Siemens D-500 型 X 射线衍射仪, 以 $\text{CuK}\alpha$ 射线为光源进行测定 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$. β -SiC 平均晶粒尺寸大小 L , 以 (111) 面衍射峰的半高宽 D (弧度), 由 Scherrer 方程估计而得 $L = K\lambda/D\cos\theta$, 其中, K 为常数 1; λ 为 $\text{CuK}\alpha$ 的波长 (0.154 nm); θ 为 Bragg 衍射角 (17.8°). 纤维力学性能测量用 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 , 碳化硅纤维直径用精度为 $0.1 \mu\text{m}$ 的螺旋测微器测量, 取 30 个数据平均值作为最终结果. 先驱体的原纤维直径在光学显微镜下测量得到.

2 结果与讨论

2.1 B-PACS 结构与性能表征

溶解度参数是表征物质的内聚能与互溶能力的重要参数. PCS 的溶解度参数在 $18.4 \text{ MPa}^{1/2}$ 左右^[16]. 为了解 PACS 与 PCS 互溶性, 首先测定 PACS 的溶解度参数. 选取了一系列溶解度参数已知且互不相同的溶剂来溶解先驱体, 分别测定 PACS 在各种溶剂中的溶解度, 列于表 1. 在溶解度参数小于 $17.6 \text{ MPa}^{1/2}$ 的溶剂中, PACS 的溶解度随着溶解度参数增加而逐渐增加; 在溶解度参数为 $17.6 \text{ MPa}^{1/2}$ 的 CCl_4 溶剂, PACS 溶解度的最大, 为 172.5 g ; 在溶解度参数为 $18.2 \text{ MPa}^{1/2}$ 的甲苯中

溶解度也较大. 此后, PACS 的溶解度随着溶解度参数增加而逐渐变小. 所以 PACS 的溶解度参数应在 $17.6 \sim 18.2 \text{ MPa}^{1/2}$ 之间, 这个值和 PCS 的溶解度参数接近, 说明两者的互溶性很好. 选择溶解

度参数为 $18.2 \text{ MPa}^{1/2}$ 左右的二甲苯(为邻二甲苯, 对二甲苯, 间二甲苯的混合物)作为溶剂, 将两者溶解后蒸出溶剂即得淡黄色透明的 B-PACS, 肉眼观察无浑浊.

Table 1 Solubility of PACS in various solvents

Solvents	<i>n</i> -Pentane	<i>n</i> -Heptane	Cyclohexane	Carbon tetrachloride	Toluene	Chloroform	Acetone
Solubility parameter ^[17] ($\text{MPa}^{1/2}$)	14.4	15.1	16.8	17.6	18.2	19.0	20.5
Solubility*	107.1	123.0	142.6	172.5	164.3	151.4	< 15

* The amount of PACS that can be dissolved in 100 g solvent at $25 \sim 30^\circ\text{C}$

鉴于铝含量对 Si(Al) 纤维性能有重要的影响^[8], 为此必须控制先驱体 PACS 的铝含量. 因此, 首先合成了铝含量较高的 PACS-1.25, 它的铝含量是 1.25 wt%. 将其按照不同的质量比与 PCS 共混得到不同铝含量的 B-PACS. 表 2 中列出不同方法得到的 PACS 和 PCS 的元素组成. PACS 和 PCS 的元素组成有所不同, PACS 含有少量的铝, 并且 C/Si 比稍高. 在铝含量几乎相同(表中为 0.6

wt%) 的情况下, B-PACS(即 B-PACS-0.6)和 PACS(PACS-0.6)的元素组成非常接近, C/Si 比也接近. 表 2 表明 B-PACS-0.6 计算的铝含量和实测铝含量的差别在分析的误差范围之内. 因此, 只要了解共混用 PACS 的铝含量, 就可以通过调节 PACS 和 PCS 的比例得到不同铝含量的 B-PACS, 一系列的铝含量的 B-PACS 已经制备出来(见表 3).

Table 2 Elemental analysis of PACS and PCS prepared from various methods

Samples	Si (%)	Al (%)	Al (%)	C (%)	H (%)	C/Si molar ratio
PACS-1.25	45.54	37.07	1.25	3.84	12.3	1.9
PCS	49.3	37.87	0	0.48	12.35	1.79
B-PACS-0.6	46.83	37.28	0.58	2.04	13.27	1.86
BC-0.6 by calculation	47.5	37.47	0.60	2.09	12.32	1.85
PACS-0.6	47.19	36.75	0.60	2.5	12.96	1.82

图 1 给出了几种 PACS 和 PCS 的 GPC 曲线. 共混的原料 PACS-1.25 比 PCS 多一个高分子量部分的峰, 前期的研究表明^[7]这个峰主要是乙酰丙酮铝与 PSCS 反应交联形成的大分子部分造成的. 共混得到的 B-PACS-0.6 也存在一个高分子量部分的峰, 其峰形状与 PACS-1.25 的高分子量部分类似, 只是含量稍低, 而中低分子量部分的峰形状与 PCS 和 PACS-1.25 基本类似的. 这表明 B-PACS-0.6 的高分子量部分主要来源于 PACS-1.25. PACS-0.6 的 GPC 曲线的中低分子量部分与 B-PACS-0.6 类似, 其高分子量部分不如 B-PACS-0.6 明显, 这可能是因为直接用 PSCS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 反应得到 PACS, 在铝含量低时支化结构少, 没有形成大量的高分子量部分.

Si-H 键是 PACS 的主要活性基团, 它的含量会影响纤维的预氧化性能^[18]. $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 与 PSCS 直接反应合成 PACS 时, $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 主要与 Si-H 键反应, 与 Si-CH₃ 不反应^[7]. 利用红外图谱中 Si-H 在 2100 cm^{-1} 处吸收峰与 Si-CH₃ 在 1250

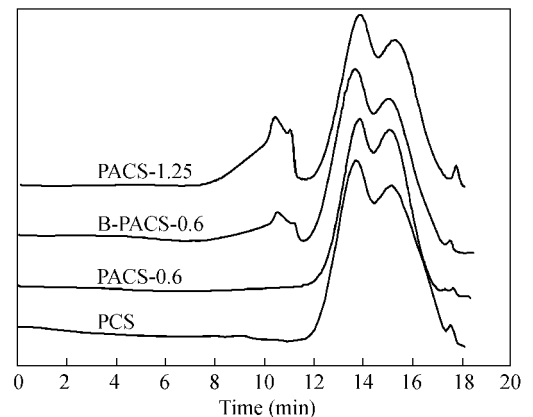


Fig. 1 GPC curve profiles of PCS, PACS-0.6, B-PACS-0.6 and PACS-1.25

cm^{-1} 的吸收峰的比值(即 $A_{2100 \text{ cm}^{-1}}/A_{1250 \text{ cm}^{-1}}$)可以相对地表征 Si-H 键含量^[4, 19]. PCS 的 $A_{2100 \text{ cm}^{-1}}/A_{1250 \text{ cm}^{-1}}$ 为 0.93, PACS-1.25 的 $A_{2100 \text{ cm}^{-1}}/A_{1250 \text{ cm}^{-1}}$ 为 0.57, 比 PCS 的 $A_{2100 \text{ cm}^{-1}}/A_{1250 \text{ cm}^{-1}}$ 低. 图 2 给出不同铝含量的 PACS 和 B-PACS 的 Si-H 键含量变化. 可以看出, 直接合成的 PACS 的 Si-H 键含

量随着铝含量增加逐渐降低,因为更多的 $Al(AcAc)_3$ 与 PSCS 反应消耗了更多的 Si—H 键. 对于共混得到的 B-PACS,其 Si—H 键含量也随着铝含量的增加逐渐降低. 因为铝含量越高 PACS-1.25 的组分就越大,所以 Si—H 键含量随铝含量下降. 铝含量相同时, B-PACS 的 Si—H 键含量比 PACS 高,这与 B-PACS 中 PCS 组分 Si—H 键含量比较高有关.

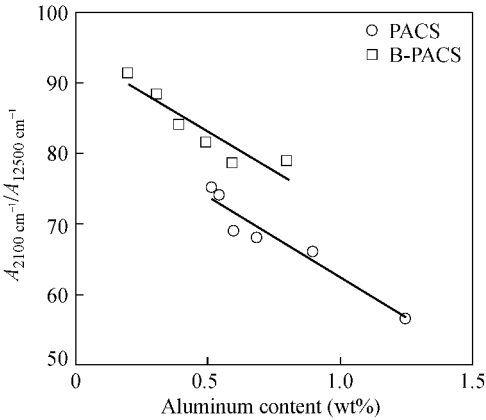


Fig. 2 $A_{2100\text{ cm}^{-1}}/A_{1250\text{ cm}^{-1}}$ changed with aluminum content prepared from two methods

2.2 B-PACS 的流变性能和可纺性

由于 PACS 中有更多的高分子量部分和支链结构,因为其可纺性差,纺丝过程中易断,而且纤维直径粗,先驱体的可纺性是制备含铝碳化硅纤维的瓶颈之一. 影响 PACS 纺丝的主要工艺条件有纺丝温度、卷绕速度、纺丝线的冷却条件和喷丝孔的形状等. 其中温度的影响最为重要. 图 3 给出温度与 PACS, B-PACS 的熔体黏度的关系. 图 3 表明先驱体的熔融黏度强烈的依赖温度. 随着温度的升高黏度急剧降低. 而且对于 PACS,这种倾向更为明显.

影响纤维直径的主要因素有喷丝板的孔径,卷绕速度和冷却条件等. 在高流动性的熔融态变成固态以前,熔体从喷嘴挤出后,在牵伸力的作用下纤维直径逐渐变细并上筒. 为了保证纤维不断裂,要求先驱体在一定的温度范围内保持稳定的黏度和高流动性. 其表观黏度与温度的关系近似的符合 Andrade 方程:

$$\eta = A \exp(E_\eta/RT)$$

$$\ln \eta = \ln A + E_\eta/RT$$

式中, E_η 为黏流活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度, A 为常数. 以 $\ln \eta$ 对 $1/T$ 作图得到图 4, $\ln \eta$

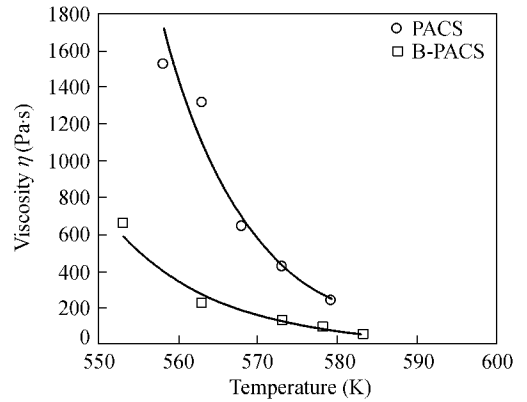


Fig. 3 Relationship between temperature and viscosity of PACS and B-PACS

和 $1/T$ 在一定温度范围内呈线性关系, B-PACS 的斜率比 PACS 小. 根据直线的斜率求得 B-PACS 和 PACS 的黏流活化能分别为 200 kJ/mol 和 255 kJ/mol. E_η 的大小反映出聚合物黏度对温度的依赖性, E_η 越小, 表示熔体黏度对温度越不敏感. 换言之, 在纺丝过程中, 纤维从喷嘴处的纺丝温度降到纺丝筒处的室温过程中, B-PACS 的黏度变化比 PACS 缓和. 因此, 其它工艺条件相同时, B-PACS 纤维在更高的卷绕速度下不断裂, 从而可以得到直径更细的纤维.

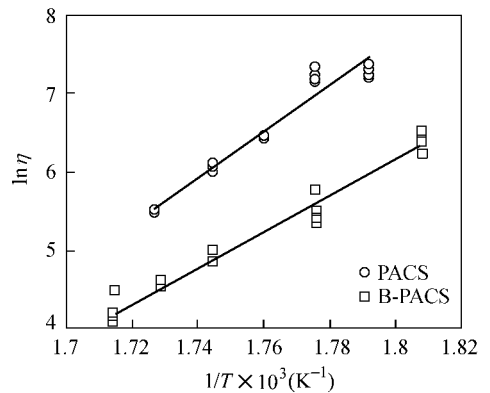


Fig. 4 Plots of $\ln \eta$ against $1/T$ of PACS and B-PACS

表 3 给出了 PCS、PACS 和 B-PACS 的可纺性, 其软化点均在 205°C 左右. PCS 和 B-PACS 可达到更大的卷绕速度, 具有更好的可纺性, 这与流变性能的结果一致. 图 5 给出铝含量在 0.6 wt% 左右的 PACS 和 B-PACS 纺丝后的直径分布, 其平均直径分别是 18.7 μm 和 12.5 μm . B-PACS 在高卷绕速度下纺出的丝直径分布更窄, 平均直径更细. 这种原纤维在相同条件下预氧化后, 在氮气气氛下 1300°C 烧成得到 Si-Al-C-O 纤维, 其强度分别为

2.4 GPa 和 2 GPa, 由 B-PACS 得到的 Si-Al-C-O 纤维强度更高, 这与 B-PACS 中存在较多的高分子量部分以及纤维的直径更细有关。

Table 3 Spinnability of PACS and PCS from various methods

Samples	Aluminum content (wt%)	Spinning rate (r/min)	Spinnability
PCS	0	900	Good
B-PACS-0.1	0.1 ^a	900	Good
B-PACS-0.4	0.4 ^a	900	Good
B-PACS-0.6	0.6 ^a	900	Good
B-PACS-0.8	0.8 ^a	600	Good
PACS-0.6	0.6 ^b	300	Moderate
PACS-0.9	0.9 ^b	100	Bad
PACS-1.25	1.25 ^b	480	Moderate

^a Aluminum contents were calculated from compositions of the blends ;

^b Aluminum contents were measured by chemical analysis

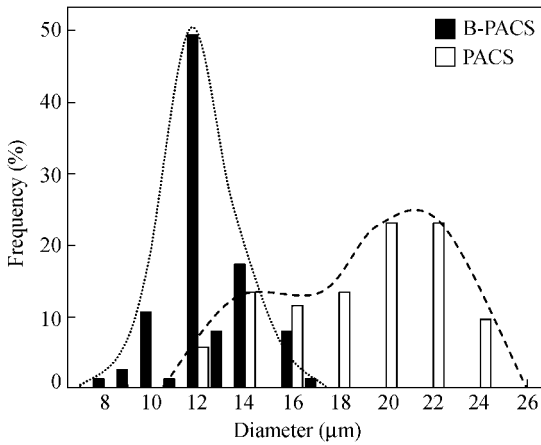


Fig. 5 Diameter distributions of PACS and B-PACS fibers with aluminum content about 0.6 wt%

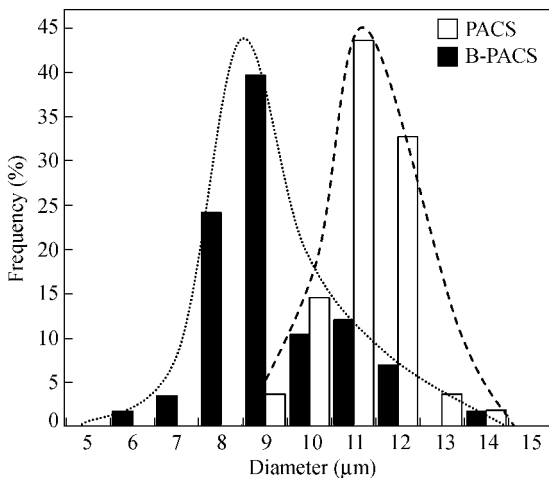


Fig. 6 Diameter distributions of SiC(Al) fibers derived from PACS and B-PACS fibers

2.3 由 B-PACS 得到的 SiC/Al 纤维

铝含量在 0.6 wt% 的 B-PACS 和 PACS 纤维在相同条件下预氧化后, 在氩气气氛中 1800℃ 一步烧结得到 SiC/Al 纤维. 图 6 给出由 B-PACS 和 PACS 得到的 SiC/Al 纤维的直径分布图, 其平均直径分别是 9.2 μm 和 11.3 μm, 相比之下由 B-PACS 得到的 SiC/Al 纤维直径更细. 它们的直径分布比原纤维窄, 直径也比原纤维更细, 这主要是因为烧成过程中纤维有很大的收缩. 两种 SiC/Al 纤维强度分别为 1.2 GPa 和 0.8 GPa.

由 B-PACS 和 PACS 制备的 SiC/Al 纤维的 XRD 图如图 7 所示, 并与同样条件下由 PCS 制备的 SiC 纤维的 XRD 图比较. 3 种纤维中均出现归属于 β-SiC 的 3 个衍射峰, 即 2θ 角分别为 36.5°、60.1° 和 71.9° 的 (111)、(220) 和 (311) 衍射峰; 由 PCS 制备的 SiC 纤维在 2θ 为 34.2°、41.4° 和 75.7° 处可以观察到归属于 α-SiC 的 3 个微弱的衍射峰, 而由含铝先驱体得到的 SiC/Al 纤维在这些位置的衍射峰则不明显. 3 种纤维相比, PCS 制备的 SiC 纤维的衍射峰强度最大, 峰形最窄, PACS 得到的 SiC/Al 纤维次之, B-PACS 得到的 SiC/Al 纤维最小. 利用 Scherrer 方程计算, 可求得 3 种纤维的 β-SiC 的晶粒大小依次为 14.0、9.6、8.5 nm. 这表明 SiC 纤维先驱体中引入的铝可以抑制碳化硅晶粒长大, 说明共混过程不影响铝在其中起作用.

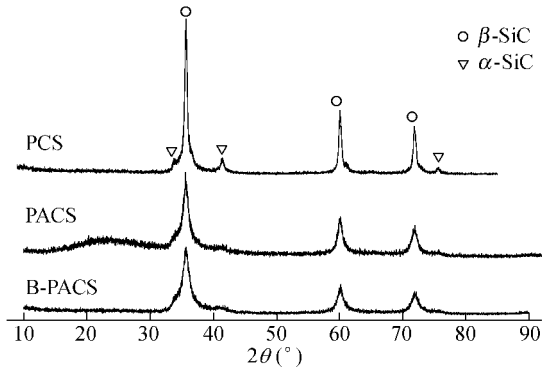


Fig. 7 XRD patterns of SiC(Al) fibers derived from B-PACS and PACS fibers with aluminum content about 0.6 wt% and compared with SiC fiber fired at the same condition from PCS fibers

图 8 给出了 3 种陶瓷纤维的电镜照片, 从中可以发现由含铝先驱体制备的 SiC/Al 纤维保持着致密的结构, 而由 PCS 制备的 SiC 纤维晶粒明显长大, 并存在孔洞缺陷. 这说明对于两种含铝先驱体制备的 SiC/Al 纤维, 铝都起到了致密化的作用, 并且由 B-PACS 得到的 SiC/Al 纤维表面更为

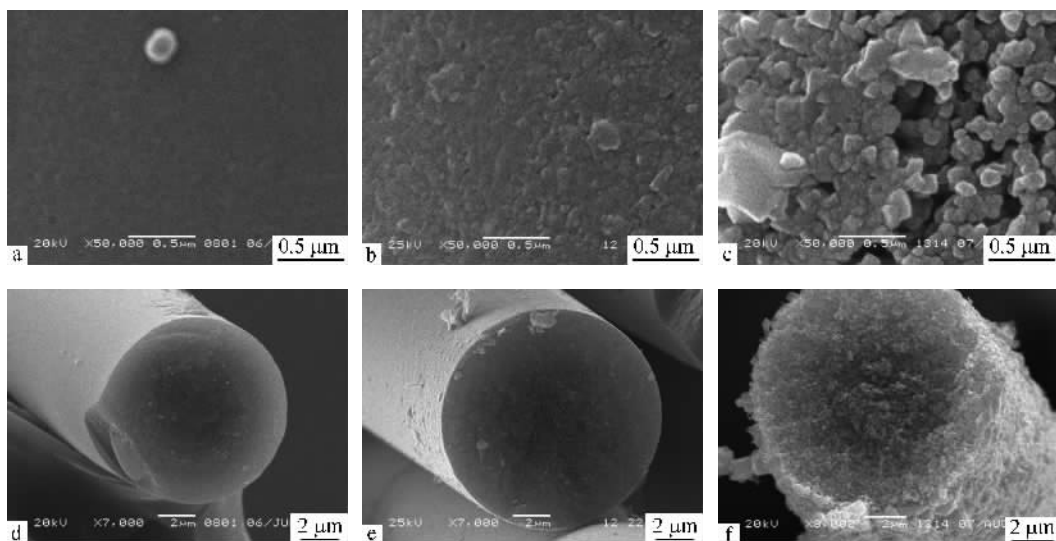


Fig. 8 SEM images of SiC fibers derived from (a)(d) B-PACS ;(b)(e) PACS and (c)(f) PCS fibers

光滑,纤维结构也更为致密。

3 结论

采用 PCS 与 PACS 共混制备含铝碳化硅纤维的先驱体 B-PACS,在有效地控制先驱体的铝含量的同时,提高了先驱体的 Si—H 键含量.流变性能的研究表明 B-PACS 与 PACS 相比黏流活化能

明显降低,可纺性得到改善,从而得到直径更细的纤维.由 B-PACS 得到的 Si-Al-C-O 纤维强度为 2.4 GPa,而由 PACS 得到的 Si-Al-C-O 纤维强度为 2 GPa.由 B-PACS 预氧化纤维 1800℃ 一步烧成可得到致密的 SiC/Al 纤维,其中的铝抑制了碳化硅晶粒长大.

REFERENCES

- Johnson D W, Evans A G, Goettler R W. Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for the Twenty-First Century. Washington D. C.: National Academy Press, 1998. 1 ~ 47
- Zheng Chunmar (郑春满), Zhu Bing (朱冰), Li Xiaodong (李效东), Wang Yifei (王亦菲). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2004 (2): 246 ~ 250
- Yajima S, Hayashi J, Omori M, Okamura K. Nature, 1976, 262: 683 ~ 685
- Cheng Xiangzhen (程祥珍), Xie Zhengfang (谢征芳), Song Yongcai (宋永才), Xiao Jiayu (肖加余). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (6): 851 ~ 855
- Cao F, Li X D, Peng P, Feng C X, Wang B J, Kim D P. J Mater Chem, 2002, 12: 606 ~ 610
- Hasegawa Y. Compo Sci Technol, 1990, 37(3): 37 ~ 54
- Zhao Dafang (赵大方), Li Xiaodong (李效东), Zheng Chunmar (郑春满), Hu Tiaojia (胡天娇). Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 29(2): 130 ~ 134
- Ishikawa T, Kohtoku Y, Kumagawa K, Yamamura T, Nagasawa T. Nature, 1998, 391: 773 ~ 775
- Morishita K, Ochiai S, Okuda H, Inshikawa T, Sato M, Inoue T. J Am Ceram Soc, 2006, 89(8): 2571 ~ 2576
- Kumagawa K, Yamaoka H, Shibuya M, Yamamura T. Ceram Eng Sci Proc, 1998, 23(3): 399 ~ 406
- Dong S M, Chollon G, Labrugere C. J Mater Sci, 2001, 36: 2371 ~ 2381
- Idesaki A, Narisawa M, Okamura K. J Mater Sci, 2001, 36: 5565 ~ 5569
- Idesaki A, Narisawa M, Okamura K. J Mater Sci, 2001, 36: 357 ~ 362
- Wang Yingdi (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
- Nielsen L E. Polymer Rheology (聚合物流变学). Translated by Fan Qingrong (范庆荣), Song Jiaqi (宋家琪). Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1983. 8 ~ 12
- Fan Xiaoli (范小琳). Preparation of SiC Fibers with Low Oxygen Content (低氧含量碳化硅纤维的研制). Doctoral Dissertation of National

University of Defense Technology(国防科技大学博士论文),1999

- 17 He Manjun(何曼君),Chen Weixia(陈维孝),Dong Xixia(董西侠). Polymer Physics(高分子物理). Shanghai(上海):University of Fudan Press (复旦大学出版社) 2002. 116 ~ 118
- 18 Laine R M ,Florence B. Chem Mater ,1993 5 260 ~ 279
- 19 Cao F ,Li X D ,Peng P ,Feng C X ,Song Y C. J Appl Polym Sci 2001 85 2787 ~ 2792

ALUMINUM-CONTAINING SILICON CARBIDE FIBERS PREPARED FROM POLYALUMINOCARBOSILANE AND POLYCARBOSILANE BLENDS

ZHAO Dafang , LI Xiaodong , WANG Haizhe , HU Tianjiao , ZHENG Chunman , WANG Hao

(Key Laboratory of national Defense Technology , College of Aerospace & Material Engineering , National University of Defense Technology , Changsha 410073)

Abstract The preparation of aluminum-containing silicon carbide (SiC/Al) fibers by using polyaluminocarbosilane (PACS) and polycarbosilane (PCS) blends as precursors was investigated. The solubility parameter of PACS was determined to be $18 \text{ MPa}^{1/2}$ by dissolving PACS in solvents with different solubility parameters. It was very close to the solubility parameter of PCS ($18.4 \text{ MPa}^{1/2}$), indicating the possible compatibility of PACS and PCS. After PACS and PCS both were dissolved in xylene, a translucent yellow blend of PACS and PCS, B-PACS, was obtained by distillation. The composition and structure of B-PACS, PACS and PCS were characterized by chemical analysis, GPC and FTIR. It was found that B-PACS with desirable Al contents could be obtained by adjusting the ratio of PACS (Al content 1.25 wt%) and PCS. The Si—H bond content can be indicated by $A_{2100 \text{ cm}^{-1}}/A_{1250 \text{ cm}^{-1}}$, where $A_{2100 \text{ cm}^{-1}}$, $A_{1250 \text{ cm}^{-1}}$ are the absorbance of Si—H bonds at 2100 cm^{-1} and CH_3 bonds at 1250 cm^{-1} , respectively. The FTIR results showed that the Si—H bond content of B-PACS was higher than that of PACS, while their Al contents were the same. PCS with a higher Si-H content might be responsible for the higher Si—H content of B-PACS. GPC results showed that B-PACS had a high molecular weight fraction as compared with PACS of the same Al content. The apparent activation energy of flow for B-PACS and PACS (Al content 0.6 wt%) was determined by the relationship between temperature and melt viscosity. They were 200 kJ/mol and 255 kJ/mol, respectively. The better spinnability of B-PACS was approved by spinning experiments, and finer B-PACS green fibers were obtained. The tensile strength of Si-Al-C-O fibers from PACS and B-PACS were 2.0 GPa and 2.4 GPa, respectively. The higher strength of Si-Al-C-O fibers from B-PACS might be related with the finer diameter of the green fibers and the high molecular weight fraction in B-PACS. The SiC/Al fibers derived by curing PACS and B-PACS green fibers at 1800°C in Ar were compact and smooth, while the SiC fibers derived from PCS had pores and defects. The introduction of Al into SiC fibers may reduce the growth of SiC crystallites in fibers. The average sizes of SiC crystallites in fibers derived from B-PACS, PACS and PCS were 8.5 nm, 9.6 nm and 14 nm, respectively.

Keywords Polyaluminocarbosilane, SiC fibers, Blendings, High temperature resistance, Fine fibers