

# 聚碳硅烷制备连续 SiC 纤维的不熔化处理工艺研究进展

吴义伯, 张国建, 刘春佳, 罗学涛

(厦门大学材料科学与工程系, 厦门 361005)

**摘要** 综述了先驱体转化法制备 SiC 纤维过程中聚碳硅烷 (PCS) 的各种不熔化处理方式及其发展状况。通过不熔化处理对终烧产物 SiC 纤维性能的比较, 讨论了各种不熔化处理方式的优缺点及其对 SiC 纤维中氧含量的影响, 并指出了制备高性能 SiC 纤维不熔化处理技术研究的国内外差距及发展趋势。

**关键词** 聚碳硅烷 碳化硅纤维 不熔化处理 凝胶结构

## Research Development of Curing Treatment of Polycarbosilane to Prepare Continuous SiC Fibre

WU Yibo, ZHANG Guojian, LIU Chunjia, LUO Xuetao

(Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Different curing treatment methods of polycarbosilane fibres in the process of fabricating SiC ceramic fibres by preceramic polymer pyrolysis usually containing polymer synthesis, spinning, curing and pyrolysis, are reviewed in this paper. Current development situation of these manners is thoroughly presented. By comparing the element composition and mechanical properties of SiC fibre from different cross-linking manners, some advantages and drawbacks of these methods, and their effects on the oxygen content in SiC fibre are also discussed. Moreover, the developmental trend of cross-linking technique to fabricate excellent heat-resistant SiC fibres is proposed.

**Key words** polycarbosilane, SiC fibre, curing treatment, gel structure

### 0 引言

碳化硅 (SiC) 纤维是近年来受材料界关注的高性能陶瓷纤维, 它不仅密度小、比强度大、比模量高、线膨胀系数小, 而且具有耐高温、耐腐蚀、高强度等特点, 与金属、陶瓷、聚合物具有很好的复合相容性, 是高性能复合材料的理想增强纤维<sup>[1]</sup>。先驱体转化法<sup>[2-4]</sup>制备 SiC 纤维的主要工艺路线包括有机硅聚合物的合成、纺丝、交联和热解, 其中先驱体的不熔化处理是该过程中的关键技术之一<sup>[5]</sup>。不熔化处理方式和不熔化处理过程不仅影响终烧 SiC 纤维中氧的含量, 而且在很大程度上决定了终烧陶瓷纤维的组成、结构和性能。研究表明<sup>[6]</sup>, 由于不熔化处理过程中引入过多的氧, 高温时化学反应使质量损失严重, 在纤维中产生大量缺陷, 导致所制得的 SiC 纤维的元素组成与微观结构不完善, 从根本上制约了最终 SiC 纤维的高温力学性能, 限制了 SiC 纤维的使用领域。

目前, 不熔化处理的方式主要有氧化交联、热交联、化学气相交联和辐射交联等, 其相互关系详见图 1。

不同交联方式的选择对先驱体法制备 SiC 纤维的最终生成物至关重要, 本文着重对先驱体转化法制备 SiC 纤维中聚碳硅烷 (PCS) 的各种不熔化处理方式及其相应最终生成物的性能进行比较, 讨论了各种交联方式的优缺点及其对 SiC 纤维中氧含量的影响, 并指出制备高性能 SiC 纤维内交联技术的发展趋势。

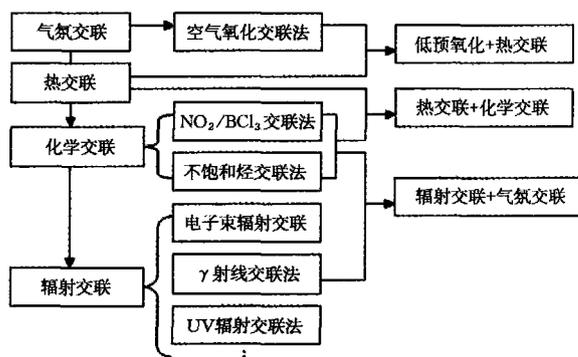


图 1 各种主要的熔化处理方式

Fig 1 The primary methods of curing treatment

### 1 先驱体法制备 SiC 纤维工艺中的不熔化处理方法

#### 1.1 不熔化处理的作用

不熔化处理是将纤维原丝 (热塑性结构) 置于一定温度的介质中, 使纤维分子经过桥化交联结合得更加紧密而成为不熔化纤维 (热固性结构) 的过程。经过不熔化处理的纤维的脆性明显减弱, 尤其是纤维的不熔化程度在 80% 以上时, 具有一定的抗拉性和挠曲性, 合股后可承受较大的拉伸负荷而不发生断裂。

吴义伯:男,1979 年生,硕士生,主要从事高性能碳化硅纤维的合成与制备研究 E-mail:yibowo@ton.com 罗学涛:通讯作者,男,1964 年生,博士,教授 E-mail:xtluo@yanya.xmu.edu.cn

PCS 的结构、组成和适宜的纤维制备工艺,对终烧 SiC 纤维的力学性能将产生重要的影响<sup>[7]</sup>。PCS 原纤维是一种低分子量的聚合物,纺丝过程中除了沿扁球状 PCS 分子的长轴排列外,纤维基本上是 PCS 分子的堆积,因此 PCS 原纤维的强度很低,稍触就会断裂,是一种易溶、易熔的脆性纤维。为了使先驱体 PCS 纤维在转化为陶瓷纤维的后续过程中具有一定的可操作强度,避免在高温处理时熔融、并丝,提高烧成时的陶瓷产率,并在烧成过程中保持纤维的形状,最终获得具有优良力学性能的陶瓷纤维,中间必须有一个不熔化处理过程<sup>[8]</sup>。因此,对不熔化处理程度的控制是烧成 SiC 纤维走向应用的关键步骤。

## 1.2 不熔化处理的发展简史

20 世纪 70 年代中期,日本东北大学 Yajima 等<sup>[2~4]</sup>开创了先驱体转化法制备连续 SiC 纤维技术,最初选择廉价的洁净空气作为不熔化处理的氧化性介质,称为空气氧化交联。

80 年代后期,由于空气氧化交联过程引入的氧含量过高,降低了最终烧成陶瓷纤维高温力学性能,一些研究者从降低氧含量入手,改进不熔化处理手段来改善纤维性能。日本专家 Okamura 等<sup>[9]</sup>首先开发了电子束辐射交联技术,此外还有离子辐射、中子辐射、射线辐射、紫外光辐射、激光辐射、微波辐射等。利用高能粒子辐照交联 PCS 是制得低含氧量 SiC 纤维的有效途径。

1994 年, Hasegawa Y<sup>[10]</sup>提出一种制备超高性能 SiC 纤维的新途径——化学气相交联(CVC),常用的方法有不饱和烃交联、NO<sub>2</sub> 交联等。之后, Taodao S 等<sup>[11]</sup>还报道了在电子束或 - 射线辐照下用乙烯、乙炔、NH<sub>3</sub>、1,3-丁二烯、丙烯、丁烯等作交联剂制备 SiC 纤维。

我国国防科技大学从 20 世纪 80 年代开始进行先驱体转化法制备 SiC 纤维的研究工作,首先提出并实施应用低预氧化 + 热交联法(LOTC 法)<sup>[12]</sup>,在尽可能少引入氧的情况下有效地实现了 PCS 纤维的不熔化处理。

## 1.3 不熔化处理的方式

### 1.3.1 空气氧化交联(Air oxidation curing)

空气氧化交联<sup>[6]</sup>是在空气中将 PCS 纤维按一定的不熔化处理制度升温,使 PCS 分子与空气中的氧发生交联、支化反应,由热塑性材料转变为热固性材料,避免高温烧成时熔融并丝,保持纤维的形状。PCS 纤维的空气氧化反应是增重、放热反应,主要是硅氢键与氧气发生的反应<sup>[13]</sup>:



空气氧化交联法的特点是经济,工艺简单,可操作性较好,在一般的实验条件下就可进行,比较适合于制备比表面积高的纤维。然而由于空气中大量氧的引入使纤维抗拉强度在高温时迅速下降。

### 1.3.2 辐射交联(Irradiation curing)

高能辐射交联法<sup>[14~16]</sup>是利用高能粒子的能量辐射引发 PCS 交联,常用的方法有电子束辐射、离子辐射、中子辐射、射线辐射、紫外光辐射、激光辐射、微波辐射等,其特征是在无水无氧的环境下进行,不需加入交联剂,用这种方法可以制备低含氧量的陶瓷纤维。

PCS 在电子束辐射<sup>[9]</sup>(Electron beam irradiation)下发生交联反应的过程比较缓慢,要达到必要的交联程度(凝胶含量 80%)必须以高剂量率在真空或无氧气氛下辐照 10MGy 以上,不但使材料的制造成本大幅度上升,而且将给辐照工艺带来苛

刻要求,因此辐射交联方法设备昂贵、成本较高。已商品化的 Hi-Nicalon 是采用电子束辐射交联法制备的,由日本碳素公司于 1995 年实现工业化生产。

与电子束辐射相比,紫外光照射由于纤维表层对光波的吸收和屏蔽作用,仅局限于纤维表层交联,难于形成交联程度很高的空间网络结构;且先驱体中需含有不饱和键,纤维中大量富碳,难以制得近化学计量比、高陶瓷产率的 SiC 纤维。激光辐射交联虽可快速有效地交联多种聚碳硅烷先驱体纤维,但因照射面积小、生产效率低、价格昂贵而难以实用。微波辐射交联则有可能在纤维中形成有效的温度梯度场,使纤维表面温度低,内部温度高,而有效交联聚碳硅烷先驱体纤维,达到不熔化处理的目的。以上几种交联处理方式尚不成熟,还没有应用于实际生产中。

### 1.3.3 化学气相交联(Chemical vapour curing)

Lipowitz J 等<sup>[17]</sup>研究了从聚碳硅烷纺丝,经 NO<sub>2</sub> 不熔化,再经 BCl<sub>3</sub> 处理后在 Ar 气中 1600 ℃ 裂解生成陶瓷纤维。通过对 NO<sub>2</sub> 氧化程度的控制,可以得到含氧 < 0.1wt% 的含硼 SiC 纤维,其典型特性列入表 1 中。仅在 NO<sub>2</sub> 气氛下交联会在 SiC 纤维中引入大量的氧,因而耐高温性能差。而加入 B 或含 B 化合物作为烧结助剂高温脱氧所制得的 SiC 纤维不仅强度和模量高,含氧量大大降低,可耐 1800 ℃ 以上高温,并且对先驱体和其它原料也无特殊要求,但因环保原因而限制了其应用<sup>[18]</sup>。

表 1 NO<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> 交联法制备 SiC 纤维的性能

Table 1 The performances of SiC fibre from NO<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> curing methods

纤维直径 μm	密度 g·cm <sup>-3</sup>	抗拉强度 GPa	拉伸模量 GPa	断裂韧性 Pa·m <sup>1/2</sup>	氧含量 wt%
8~9	3.1	2.6	450	3	<0.1

Hasegawa Y 等<sup>[10,11]</sup>采用不饱和烃类如环己烯、庚烯或辛烯的蒸气等对 PCS 纤维进行不熔化处理。将数均分子量为 2060 的聚碳硅烷在 370 ℃ 熔纺成纤维,在特定的温度下通入含有不饱和烃类的蒸气,在氮气下进行不熔化处理,交联后纤维在 N<sub>2</sub> 中经 1300 ℃ 热裂解制得含氧量 < 2wt% 的 SiC 纤维,其抗拉强度在 1400 ℃ 下会迅速下降,而模量直至 1550 ℃ 时仍变化不大。与空气不熔化处理法制得的 SiC 纤维相比,随热处理温度的升高,其 -SiC 微晶晶粒增长速度大大减缓。说明 CVC 法可以抑制 -SiC 晶粒的长大速度,从而有效提高了 SiC 纤维的高温力学性能。

### 1.3.4 热交联(Thermal curing)

在先驱体分子中引入乙烯基等活性基团可以进行热交联<sup>[19]</sup>,该交联法仅在 PCS 原纤维表面引起交联,部分修饰纤维表面的裂纹或者缺陷,但会导致裂解后富碳含量的增加,不利于纤维耐高温性能的提高。用二乙烯基苯(DVB)交联 PCS 时,虽然有部分 PCS 上的 Si-H 键参与 DVB 双键的加成反应,但大部分的聚合反应是 DVB 双键之间的自聚,整个 PCS/DVB 体系更多地类似于互贯网络(IPN)结构,即 PCS 未真正形成交联结构,不熔化效果并不十分理想。如果用过氧化物引发体系的交联反应,其效率不高且交联产物发泡;另外,与空气氧化交联法中的情形类似,过量氧的引入将影响到纤维的性能,因此该热交联法没有多大的实用价值。

由此基础上发展起来的热化学交联,综合使用了热交联和

化学交联技术。交联过程中通过对催化剂的选择和控制,在惰性气氛下按照特定的升温制度,使 PCS 纤维在催化剂的催化交联作用下获得不熔不溶的热固性结构。热化学交联中常用的催化剂有金属络合物(如第 族金属元素衍生物)、有机引发剂(如过氧化物)等。该技术的优点是通过催化剂的化学反应使 PCS 生成空间网络结构,因此对设备要求不高,且交联后的纤维含氧量低。但由于样品的制备是在无水无氧条件下进行,所以对环境要求严格。目前厦门大学特种先进材料实验室正在研究热化学交联技术。

### 1.3.5 其它

聚碳硅烷纤维的低预氧化热交联法<sup>[12]</sup>(Low oxidation thermal curing),是指在高温作用下使高聚物发生自交联,从而达到在没有或尽可能少引入氧的情况下实现纤维的不熔化处理。该法是 20 世纪 80 年代首先由国防科技大学陶瓷基复合材料重点实验室提出并实施应用的。

LOTc 法实质上是将交联过程分为两步:第一步是先将 PCS 原纤维在空气条件下进行低度的预氧化,使纤维表面形成交联保护层;第二步是在惰性气氛中,在相对高的温度下热交联数小时,保证在不引入氧的条件下,使 PCS 纤维内部实现良好的交联。LOTc 法的优点是可以降低最终烧成纤维中的缺陷,缓解纤维最终烧成过程中表面所承受的小分子物质逸出时产生的压力,减少纤维中缺陷的生成。LOTc 法方便实用,在一般实验条件下就可进行,但它所制备的陶瓷纤维氧含量还是偏高。

综上所述,各种不熔化处理方式的优缺点及对氧含量的影响如表 2 所示。

表 2 各种不熔化处理方式优缺点比较

Table 2 Comparison of the advantages and disadvantages about different curing methods

不熔化处理方式	优点	缺点	氧含量	代表产物
空气氧化交联	简单、经济、可操作性好	氧含量高、生成物性能差	高	Nicalon、Tyranno LoxM、ZM、AM
电子束辐射交联	无氧交联	设备昂贵、成本高、操作复杂	低	Hir-Nicalon、Tyranno LoxE、ZE、SA
UV 辐射交联	无氧交联	交联程度低	低	Hir-Nicalon
化学气相交联	无氧交联	环保性差	低	Sylramic
热交联	处理简单、操作性好	交联程度低	高	Si-C-O
低预氧化热交联	设备简单、操作性好	氧含量偏高、生成物性能差	高	Si-C-O

## 2 各种交联方式制备的 SiC 纤维的性能比较及其发展趋势

### 2.1 各种交联方式制备的 SiC 纤维的性能比较

在先驱体转化法制备 SiC 纤维过程中聚碳硅烷先驱体采用不同的交联方式,可得到不同元素成分、不同氧含量、不同性能的 SiC 纤维,详见表 3。

表 3 各种不熔化处理方式对 SiC 性能的影响

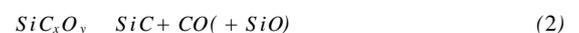
Table 3 Effects of different curing treatments on the performance of SiC fibre

牌号		不熔化处理方式	生成物成分 wt %	拉伸强度 GPa	弹性模量 GPa	耐高温性能
Nicalon	Nicalon	空气氧化交联	Si <sub>56.6</sub> C <sub>31.7</sub> O <sub>11.7</sub>	3.0	220	Ar/1500 / 10h (> 2.0 GPa)
		电子束辐射		2.8	270	
	Hir-Nicalon	射线辐射	Si <sub>62.4</sub> C <sub>37.1</sub> O <sub>0.5</sub>	2.1	220	Ar/1500 / 8h (> 1.4 GPa)
	不饱和烃交联	4.5		230		
	Hir-Nicalon Type S	电子束辐射	Si <sub>68.9</sub> C <sub>30.9</sub> O <sub>0.2</sub>	2.6	420	Ar/1600 / 10h (~ 1.8 GPa)
Tyranno	LoxM	空气氧化交联	Si <sub>55.4</sub> Ti <sub>2.0</sub> C <sub>32.4</sub> O <sub>10.2</sub>	3.3	187	Ar/1500 / 1h (~ 1.2 GPa)
	LoxE	电子束辐射	Si <sub>56</sub> Ti <sub>2.0</sub> C <sub>37</sub> O <sub>5.0</sub>	3.4	206	Ar/1500 / 1h (~ 2.4 GPa)
	ZM	空气氧化交联	Si <sub>55.3</sub> Zr <sub>1.0</sub> C <sub>33.9</sub> O <sub>9.8</sub>	3.3	192	Ar/1600 / 1h (~ 1 GPa)
	ZMI	空气氧化交联	Si <sub>56.6</sub> Zr <sub>1.0</sub> C <sub>34.8</sub> O <sub>7.6</sub>	3.4	200	Ar/1600 / 1h (~ 1.8 GPa)
	ZE	电子束辐射	Si <sub>61</sub> Zr <sub>1.0</sub> C <sub>35</sub> O <sub>2.0</sub>	3.5	233	Ar/1600 / 1h (~ 2.6 GPa)
	AM	空气氧化交联	Si <sub>53.4</sub> Al <sub>2.0</sub> C <sub>33.8</sub> O <sub>12</sub>	2.8	180	Ar/1600 / 1h (~ 0.5 GPa)
	SA	电子束辐射	Si <sub>67.8</sub> Al <sub>2.0</sub> C <sub>31.3</sub> O <sub>0.3</sub>	2.8	420	Ar/1900 / 1h (> 2.5 GPa)
Sylramic		NO <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> 交联	Si <sub>68</sub> B <sub>0.4</sub> C <sub>31.5</sub> O <sub>0.1</sub>	2.6	450	Ar/1800 / 12h (> 2.0 GPa)
		NO <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> 交联	Si <sub>66.6</sub> B <sub>2.3</sub> Ti <sub>2.1</sub> C <sub>28.5</sub>	3.2	380	Ar/1550 / 10h (> 2.8 GPa)
Siboramic		空气氧化交联	Si <sub>34</sub> B <sub>11.6</sub> N <sub>40</sub> C <sub>12</sub> O <sub>1</sub>	4.0	290	Air/1500 / 50h (~ 80 %)

注:此处高温性能是指:在 x 气氛中, x 下保温 xh 后的拉伸强度变化

对日本 Nippon Carbon 公司生产的 Nicalon 系列纤维,若采用空气氧化交联处理,则纤维中的含氧量高达 12wt%,在 SiC 中形成 SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 结构。SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 是热力学上的不稳定相,在

1250 时发生如下反应:



纤维抗拉强度迅速下降<sup>[8]</sup>。若采用电子束辐射、-射线辐射、

CVC法则含氧量只有 0.5wt%,在惰性气氛下 1500 °C 时仍能保持一定强度,特别是 S 型纤维在 1600 °C Ar 气氛处理 10h 后,强度仍保持 1.8GPa,2000 °C Ar 气中处理 1h 后仍能保持纤维形状<sup>[9]</sup>。

日本 Ube Industries 公司生产的 Tyranno 系列纤维,分别含有金属元素 Ti<sup>[20]</sup>、Zr<sup>[21]</sup>、Al<sup>[22]</sup>,若采用空气氧化交联处理如 LoxM、ZMI、ZM 及 AM 纤维,其高温力学性能分别比采用电子束辐射交联处理的 LoxE、ZE、SA 要差得多,其比较结果如图 2 所示。

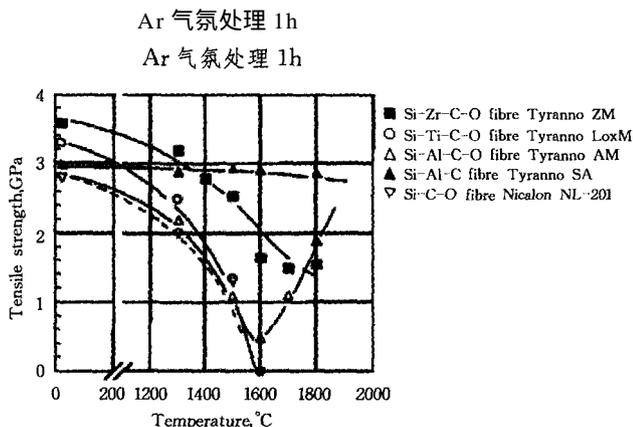


图 2 Si-M-C-O 纤维的抗拉强度<sup>[23]</sup>

Fig 2 Tensile strength of Si-M-C-O inorganic fibres

美国 Dow Corning 公司生产的 Sylramic 纤维,采用 NO<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> 交联处理,不仅强度高,而且弹性模量远远高于其他交联方法所制得的 SiC 纤维,在 1800 °C Ar 中经 12h,强度保持率 87% (即 2.0GPa),并且没有微观结构的变化;在空气中 1370 °C 下暴露 12h 后,强度保持率 66%。

法国 Mocaer 等<sup>[15]</sup>利用  $\gamma$  射线在 Ar 气中照射 PCSZ 原纤维,制得氧含量少于 2wt% 的 Si-N-C 纤维,该纤维在 N<sub>2</sub> 气氛下 1600 °C 处理后,抗拉强度仍大于 2.0GPa,并且可因此降低比电阻,使之具有吸波性。

## 2.2 不熔化处理技术的发展趋势

### 2.2.1 国内外研究现状

近年来世界各国越来越重视陶瓷先驱体聚合物的合成及其向陶瓷纤维转化过程的基础研究。以上简要叙述了国外先驱体转化法制备连续 SiC 纤维过程中聚碳硅烷纤维不熔化处理的研究与应用现状,而在国内,该制备方法的研究主要集中在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。该实验室成功研制出了高性能连续 SiC 纤维技术,制得了 KD- 型 SiC 纤维单丝直径在 14 ± 2μm、抗拉强度 2.2 ± 0.2GPa、抗拉模量 170 ± 10GPa,丝束根数 400 ~ 800 根/束,连续长度大于 30m 的 SiC 纤维,填补了中国陶瓷纤维品种的一项空白。

然而,我国在不熔化处理工艺的研究上还与日本、美国等国存在很大的差距。考虑国内的实际情况,要加速该工艺的研究步伐,就必须加强基础性研究工作,对影响 SiC 纤维力学性能的各种因素进行定性或定量的研究。总之,要立足于创新的基础上开发各种高性能 SiC 纤维的不熔化处理工艺,高瞻远瞩地发展新型 SiC 纤维,建立拥有自主知识产权的制备工艺。

### 2.2.2 主要发展趋势

气氛的选择 气氛氧化交联,特别是空气氧化交联是一种

成熟并已产业化的交联处理方式,但由于它所引入的氧含量较高,大大降低了 SiC 纤维的高温力学性能,因此,选择合适的氣氛来代替纯净的空气气氛应该是不熔化处理研究的一种发展趋势。合适气氛的选择应该考虑: 能够使先驱体原纤维达到一定的交联程度; 保证由交联处理而引入的氧含量不能过高。

交联剂的选择 化学交联能够很好地使先驱体原纤维由线形结构转化为网络交联结构,同时控制氧的引入,但它对气氛和交联剂的选择要求严格。

联合选用两种或两种以上交联方式是先驱体转化法制备低含氧量 SiC 纤维的一种必然趋势。比如,选择热交联 + 化学交联(即热化学交联),通过一定气氛和催化剂的控制,达到降低氧含量的目的,这也是制备低含氧量 SiC 纤维的一个发展方向。在热化学交联中所用的催化剂在常温下多为固态,因此,如何将催化剂均匀分散在聚碳硅烷先驱体纤维中是能否有效交联先驱体纤维的关键。

## 3 结语

通过对各种不熔化处理方式优缺点的比较和它们对终烧 SiC 纤维性能的影响,可以看出,在先驱体转化法制备 SiC 纤维的过程中,不同交联方式的选择对终烧 SiC 纤维有极其重要的影响。对选择与控制交联气氛和交联剂的研究是当前不熔化处理技术的发展趋势之一。然而,我国在不熔化处理工艺的研究上还与国外存在很大的差距,必须在创新的基础上加强不熔化处理工艺的研究,建立拥有自主知识产权的制备工艺。

## 参考文献

- Johnson D W, Evans A G, Goettler R W. Ceramic fibers and coatings: advanced materials for the twenty-first century [M]. Washington D C: National Academy Press, 1998. 1
- Yajima S, Hayashi J, Omori M. Continuous silicon carbon fiber of high tensile strength [J]. Chem Lett, 1975, 4: 931
- Yajima S, Okamura K, Hayashi J. Structure analysis in silicon carbide fiber of high tensile strength [J]. Chem Lett, 1975, 4: 1209
- Yajima S, Hayashi J, Omori M, et al. Development of SiC fiber with high tensile strength [J]. Nature, 1976, 261: 683
- Ishikawa T. Recent development of the SiC fiber Nicalon and its composites, including properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for ultra-high temperature [J]. Comp Sci Techn, 1994, 51: 135
- Andersson C H, Warren R, et al. Silicon carbide fibers and their potential for use in composite materials [J]. Composites, 1984, 15(1): 16
- Hasegawa Y, Okamura K. Synthesis of continuous silicon carbide fibers: Part 3. pyrolysis process of Polycarbosilane and structure of the products [J]. J Mater Sci, 1983, 18(12): 3633
- Ichikawa H, Texanishi H, Ishikawa T. Effect of curing condition on mechanical properties of SiC fiber (Nicalon) [J]. J Mater Sci Lett, 1987, 6: 420

(下转第 87 页)

- 22 Sylwia M, Maria T, Antoni W M. Studies on the effect of humic acids and phenol on adsorption-ultrafiltration process performance [J]. *Water Res*, 2005, 39(2-3): 501
- 23 Lee D K, Kia S C, Cho I C, et al. Photocatalytic oxidation of microcystin-LR in a fluidized bed reactor having TiO<sub>2</sub>-coated activated carbon [J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 34(1-3): 59
- 24 Tai H S, Jou C J. Application of granular activated carbon packed-bed reactor in microwave radiation field to treat phenol [J]. *Chemosphere*, 1999, 38(11): 2667
- 25 曹敬华, 张希衡. 活性炭固定床电解槽处理苯酚废水[J]. *中国给水排水*, 2002, 18(5): 45
- 26 曹乃珍, 沈万慈, 金传波. 新型石墨材料对水中油性物质脱除的实验研究[J]. *中国环境科学*, 1997, 17(2): 188
- 27 Toyoda M, Inagaki M. Heavy oil sorption using exfoliated graphite-New application of exfoliated graphite to protect heavy oil pollution [J]. *Carbon*, 2000, 38(2): 199
- 28 王勇, 吴胜军, 万涛. 膨胀石墨-酚醛树脂基活性炭复合材料处理含油生活污水的研究[J]. *给水排水*, 2005, 31(1): 98
- 29 Toyoda M, Umemura H, Inagaki M. Sorption and decomposition of heavy oil on exfoliated graphite loaded with TiO<sub>2</sub> [J]. *New Carbon Materials*, 2002, 17(2): 1
- 30 周久锐. 焦炭处理含油废水效果研究[J]. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 1999, 17(2): 46
- 31 Lu C, Chung Y L, Chang K F. Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes [J]. *Water Res*, 2005, 39(6): 1183
- 32 Lee K M, Lim P E. Bioregeneration of powdered activated carbon in the treatment of alkyl substituted phenolic compounds in simultaneous adsorption and biodegradation processes [J]. *Chemosphere*, 2005, 58(4): 407
- 33 Li W G, Zhu W F, He H, et al. Biodegradation of the oil hydrocarbons in wastewater with immobilized microbiological activated carbon [J]. *Tsinghua Sci Techn*, 2004, 9(6): 731
- 34 周娟娟, 胡中华. 活性炭纤维的微生物固定方法研究[J]. *中国给水排水*, 2005, 21(1): 45
- 35 Wang L, Wang B Z, Wang D, et al. Performance of advanced water treatment plant for removing Fe, Mn and organic pollutants from raw water [J]. *J Water SRT-Aqua*, 2002, 51(4): 209
- 36 马放, 王宝贞, 孙建平. 固定化生物活性炭除微污染有机物的实验研究[J]. *哈尔滨建筑大学学报*, 1998, 31(5): 52
- 37 Carlos G D, Karl W B. Removal of trace organics from water using a pumped bed-membrane bioreactor with powdered activated carbon [J]. *J Membrane Sci*, 2004, 239(1): 81

(责任编辑 张敏)

## (上接第 83 页)

- 9 Okamura K, Sato M, et al. High-temperature strength improvement of Si-C-O fiber by the reduction of oxygen content [C]. In: *Proceedings of the 1th Japanese International SAMPE Symposium*, 1989: 929
- 10 Hasegawa Y. New curing method for polycarbosilane with unsaturated hydrocarbons and application to thermally stable SiC fiber [J]. *Comp Sci Techn*, 1994, 51: 161
- 11 Tadao, No boru K, Kiyohito O, et al. Ultra-high-strength refractory silicon carbide fiber and process for producing same [P]. *US Pat*, 5322822. 1994
- 12 Zheng Chunman, Zhu Bing, et al. Study on thermal curing of polycarbosilane fibers [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2004, 2: 246
- 13 Hasegawa Y, Iimuro M, Yajima S. Synthesis of continuous silicon carbide fibers: Part 2. Conversion of polycarbosilane fiber into silicon carbide fibers [J]. *J Mater Sci*, 1980, 15: 720
- 14 Takeda M, Imai Y, Ishikawa T, et al. Properties of the low oxygen content SiC fiber on high temperature heat treatment [J]. *Ceram Eng Sci Proc*, 1991, 12(7~8): 1007
- 15 Mocaer D, Richard C, et al. Si-C-N ceramics with high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilane precursors part I: The organic/ inorganic transition [J]. *J Mater Sci*, 1993, 28(11): 3049
- 16 Sugimoto M, et al. Development of silicon carbide micro tube from precursor polymer by radiation oxidation [J]. *Key Eng Mater*, 2003, 247: 133
- 17 Lipowitz J, Barnard T, et al. In extended abstracts of international workshop on advances in inorganic fiber technology. In: Yin Ming ed. *Proceeding of the 5th international conference on ultrastructure processing [C]*. Center for Advanced Materials Technology University of Sydney, 1992. 5
- 18 Deleeuw, Lipowitz J, et al. Preparation of substantially crystalline silicon carbide fibers from polycarbosilane [P]. *US Pat*, 5071600. 1991
- 19 Choong Kwet Yive N S, et al. Silicon carbonitride from polymeric precursors: Thermal cross-linking and pyrolysis of oligosilazane model compounds [J]. *Chem Mater*, 1992, 4: 141
- 20 Yamamura T, Ishikawa T, Okamura K. Development of a new continuous Si-Ti-C-O fiber using an organometallic polymer precursor [J]. *J Mater Sci*, 1988, 23: 2589
- 21 Kumagawa K, Yamaoka H, Shibuya M. Thermal stability and chemical corrosion resistance of newly developed continuous Si-Zr-C-O Tyranno fiber [J]. *Ceram Eng Sci Pro*, 1997, 18(3): 113
- 22 Suzuki K, Kumagawa K, Kamiyama T. Characterization of the medium-range structure of Si-Al-C-O, Si-Zr-C-O, Si-Al-C-O Tyranno fibers by small X-ray scattering [J]. *J Mater Sci*, 2002, 37: 949
- 23 Yamaoka H, Shibuya M, et al. Oxidation resistance of Si-M (M = Ti, Zr)-C-O fiber [J]. *J Ceram Soc Jpn*, 2001, 109(3): 217

(责任编辑 周真真)