

固/液态聚碳硅烷共混制备碳化硅纤维的研究*

汤明, 余兆菊, 兰琳, 丁马太, 陈立富

(厦门大学 材料学院 特种先进材料实验室, 高性能陶瓷纤维教育部重点实验室 福建 厦门 361005)

摘要: 以超支化液态聚碳硅烷(LPCS)与固态聚碳硅烷(纯PCS)的共混物作先驱体, 熔融纺丝; 所得原丝再在热空气气氛中氧化交联, 在高温氮气气氛中热裂解, 得到碳化硅纤维。研究表明, 15% (质量分数) LPCS的加入, 可使纯PCS先驱体的纺丝温度, 从285℃降低到225℃; 纺丝性能和纤维表面质量明显提高; 还可以提高氧化交联的效率, 降低交联温度, 从而减少纤维部分融并、粘结的弊端; 虽然纤维的室温力学强度有所降低, 但抗氧化性能提高, 1400℃氧化交联后, 力学性能几乎不变; 而纯PCS的力学性能却降为原来的50%。

关键词: 聚碳硅烷; 液态聚碳硅烷; SiC纤维; 氧化交联

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2012)16-2267-06

1 引言

由先驱体转化法制得的SiC纤维不仅强度大, 比模量高, 线膨胀系数小, 还具有耐高温氧化性好、与陶瓷金属聚合物复合相容性好等一系列优点, 因此在航

空、航天、兵器、原子能等高新技术领域具有特殊的地位^[1-3]。

SiC纤维最重要的应用是作为复合材料的增强体。纤维编织成部件的形状之后, 再沉积基体材料, 便制成复合材料。纤维的直径越小越有利于编织。由先驱体转化法制备的SiC纤维, 可以通过提高纺丝时的卷绕速度来降低直径。固态PCS的分子量较低, 纺丝性能较差, 容易因卷绕速度提高而断丝, 因而不容易制得小直径的连续纤维。纺丝的孔数越多, 断丝就越频繁^[4-5]。为此, Idesaki等^[6-8]将少量液态聚乙烯硅烷与之共混, 明显提高了纺丝性能, 纤维平均直径由11.8 μm降低至8.5 μm; 但是, 由于聚乙烯硅烷(PVS)与固态聚碳硅烷(PCS)的主链结构明显不同, 相容性较差, 为防止其相分离, 制得均匀混合物, 必须先将两者溶于苯中, 再通过真空冷冻干燥去除溶剂。这样的工艺并不适于大规模的生产应用。

本文以主链结构(见图1)与固态PCS非常相近的超支化液态聚碳硅烷(LPCS)作为纺丝助剂与固态PCS共混, 两者相容性好, 混合均匀。

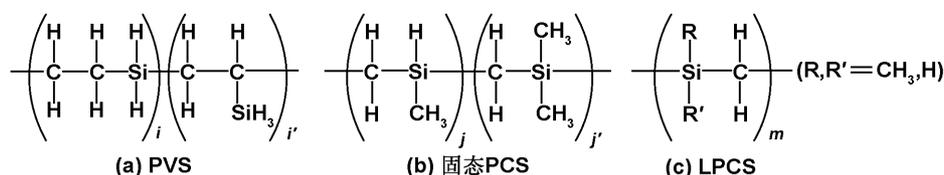


图1 聚乙烯硅烷、固态聚碳硅烷和液态聚碳硅烷的化学分子式

Fig 1 Chemical formula of polyvinylsilane (PVS), polycarbosilane (PCS) and liquid polycarbosilane (LPCS)

2 实验

2.1 纤维的制备和抗氧化性能测试

2.1.1 先驱体的制备

固态PCS的合成参照Yajima报道^[9-11], 制得的产物记为PCS-0, 为白色粉末, 数均分子量为1400, 软化点为220℃。超支化液态聚碳硅烷(LPCS)的合成参照C. K. Whitmarsh报道^[12, 13], 产物为黄色粘稠液体, 数均分子量为570。

将PCS-0和LPCS ($m(\text{LPCS})/m(\text{PCS-0}) = 15\%$) 同溶于正己烷, 得黄色澄清溶液; 60℃真空干燥, 冷却至室温, 得白色粉末, 记为PCS-15。

2.1.2 原丝的制备

PCS-0和PCS-15分别置于喷丝孔直径为0.3mm的自制单孔熔融纺丝机于氮气气氛、一定温度下进行纺丝。

2.1.3 交联丝的制备

置熔融纺丝所得的原丝于管式炉中, 在干燥空气中, 以10℃/h速率升温至指定温度, 保温1h, 自然冷却。

2.1.4 SiC纤维的制备

置交联纤维于管式炉中, 在高纯氮气气氛下以5℃/min速率升温至裂解温度1250℃, 保温5min, 自然冷却。

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51072169); 福建省自然科学基金资助项目(2011J01330)
收到初稿日期: 2012-07-10 收到修改稿日期: 2012-08-10 通讯作者: 汤明
作者简介: 汤明(1980-)男, 福建厦门人, 工程师, 博士, 从事先驱体转化法碳化硅纤维的制备。

2.1.5 抗氧化性能测试

将裂解得到的 SiC 纤维置于高温马弗炉中,在空气中以 40℃/min 速率升温至预定温度,保温 1h,自然冷却。

2.2 分析和表征

2.2.1 红外光谱分析

Nicolet Avatar360-FT-IR 红外光谱仪,固体样品采用 KBr 压片制样法,液体样品采用 KBr 涂膜法。

2.2.2 分子结构分析

采用瑞士 Bruker Avance II-300 型核磁共振仪。

2.2.3 物相分析

采用荷兰 Panalytical 公司 X Pert Pro 型 X 射线衍射仪。

2.2.4 氧含量分析

采用日本 HORIBA 公司 EMGA-620W 型氧/氮联测仪。

2.2.5 形貌分析

采用 FEI 公司环境扫描电镜(ESEM, XL-30)。

2.2.6 分子量及其分布测量

采用 Agilent 1100 Series 型液相色谱仪和 Waters Styragel HR3 及 HR1 型凝胶色谱柱。

2.2.7 熔点测试

采用上海精密科学仪器有限公司 WRS-2A 型自动熔点测试仪。

2.2.8 交联丝凝胶含量测量

采用索氏提取法,纤维样品用定量滤纸包裹,置于索氏提取器中,以二甲苯为提取剂,回流 10h;准确称量提取前后交联丝的质量,根据式(1)计算凝胶含量(gel):

$$\text{gel} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

其中, W_1 、 W_2 分别为提取前、后样品的质量。

2.2.9 纤维强度测试

采用国产 G/(B) 003A 型电子单纤维强力机,参考标准为 ASTM(D3379-75)。

3 结果与讨论

3.1 LPCS 的加入对先驱体结构和纺丝性能的影响

图 2 是 PCS-0、LPCS 和 PCS-15 的红外谱图。从图 2 可以看出,PCS-0 与 LPCS 的红外谱图很相似。基于已知有机化合物和已报道的 PCS 的红外光谱数据^[14-17],从观察到的吸收峰:2950 cm^{-1} (C—H 伸缩振动),2100 cm^{-1} (Si—H 伸缩振动),1400 cm^{-1} (Si—CH₃ 结构中 C—H 变形振动),1350 cm^{-1} (Si—CH₂—Si 结构中的 C—H 面外摇摆振动),1250 cm^{-1} (Si—CH₃ 结构中 CH₃ 变形振动),1020 cm^{-1} (Si—CH₂—Si 结构中 Si—C—Si 伸缩振动)和 820 cm^{-1} (Si—C 伸缩振动),可以判断 LPCS 与固态 PCS 都含有 Si—CH₃、Si—CH₂—Si

和 Si—H 等结构单元。两者主要差别在于 LPCS 在 890 cm^{-1} 处多了一个固态 PCS 所没有的吸收峰,归属于 Si—H_{1,2,3}基团的 Si—H 变形振动峰^[10]。从图 2 也可以看出,经历长时间熔融纺丝,PCS-0 和 PCS-15 都没有新的吸收峰产生,表明都未发生明显的化学过程。

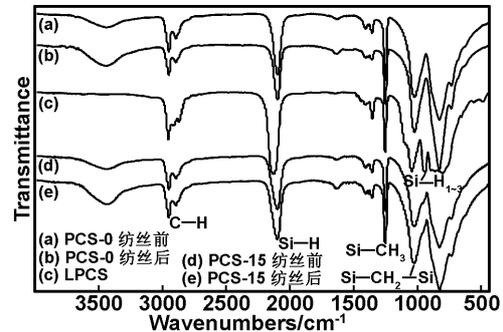


图 2 红外吸收光谱图

Fig 2 FT-IR spectra of PCS-0 before spinning, PCS-0 after spinning, LPCS, PCS-15 before spinning and PCS-15 after spinning

图 3 是 PCS-0、LPCS 和 PCS-15 的¹H NMR 谱。固态 PCS $\delta = 0$ 附近的谱峰是 Si—CH₂中 C—H 的质子吸收峰,位于 4.2×10^{-6} 处的谱峰是 Si—H 的质子吸收峰^[18]。LPCS $\delta = 0$ 附近的组峰为与 Si 相连的—CH₂—或者—CH₃上的质子吸收峰; $\delta = 1.85 \times 10^{-6}$ 处的多重峰归属于未完全还原端基 SiCH₂Cl 中的质子信号; $\delta = (3.5 \sim 5) \times 10^{-6}$ 的组峰依次对应于 Si—H₃、Si—H₂ 以及 Si—H 中的质子吸收峰^[12,13]。PCS-15 含有 PCS-0 和 LPCS 特有的 Si—H 吸收峰,高温纺丝前后谱图基本相似,表明无明显化学反应。这与红外谱图所得的结论相一致。

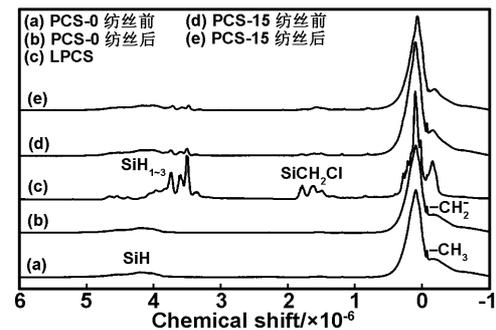


图 3 ¹H NMR 谱图

Fig 3 ¹H NMR spectra of PCS-0 before spinning, PCS-0 after spinning, LPCS, PCS-15 before spinning and PCS-15 after spinning

Si—H 是一个键能较弱、较为活泼的基团,在长时间的高温纺丝过程中,有可能发生部分自交联。而相对于 Si—H、Si—CH₃ 和 C—H 的键能都较大,纺丝过程也相对稳定。因此可以通过对 Si—H/Si—CH₃ 和 Si—H/C—H 比值的计算,半定量地估计样品中 Si—H 基团的含量。表 1 是通过红外谱图和¹H NMR 谱图分别计算得到的比值,从数值上可以看出,LPCS 的加入,提高了 PCS-0 的 Si—H 含量;经历高温纺丝过程,PCS-0

和 PCS-15 的 Si—H 虽都有部分被消耗, 但大部分得以保留, PCS-15 的 Si—H 含量仍大于 PCS-0 的。

表 1 熔融纺丝前后的 Si—H/Si—CH₃ 比和 Si—H/C—H 比

Table 1 Si—H/Si—CH₃ and Si—H/C—H ratio before and after melt-spinning

样品	Si—H/Si—CH ₃		Si—H/C—H	
	纺丝前	纺丝后	纺丝前	纺丝后
PCS-0	0.91	0.88	0.096	0.095
PCS-15	0.97	0.93	0.134	0.128

图 4 是 PCS-0、LPCS 和 PCS-15 的分子量分布图。从图 4 可以看到, LPCS 的加入, 只是增加了 PCS-0 低分子量的比例, 两者的混合只是一个简单的物理过程, 没有明显的化学反应。这与红外谱图和 ¹H NMR 谱图一致。纺丝之后, PCS-0 和 PCS-15 的高分子量部分都明显宽化, 是因为部分 Si—H 基团自交联, 使得先驱体分子量增大; LPCS 的 Si—H 含量较多, 所以 PCS-15 的宽化程度大于 PCS-0。尽管如此, 这样的化学反应并没有对后续的先驱体纺丝造成影响。

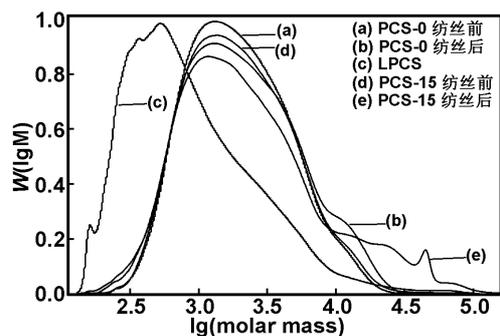


图 4 GPC 谱图

Fig 4 GPC profiles of PCS-0 before spinning, PCS-0 after spinning, LPCS, PCS-15 before spinning and PCS-15 after spinning

表 2 列出了有关两种先驱体纺丝性能的一些参数。从表 2 可以看出, LPCS 的加入, 明显降低了 PCS-0 的软化点和纺丝温度, 有利于节省能耗, 改善生产环境, 还可以减少先驱体的高温降解。

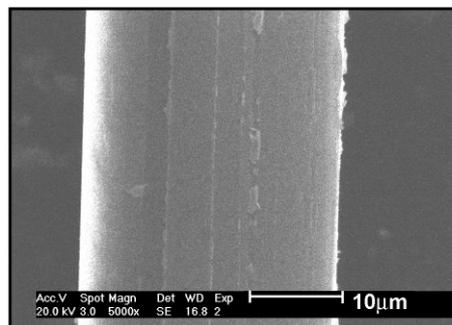
表 2 PCS-0 和 PCS-15 的纺丝性能

Table 2 Spinning ability of PCS-0 and PCS-15

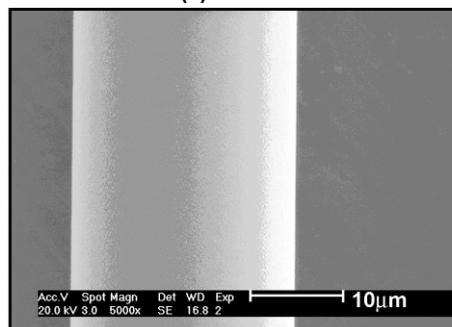
	软化点 (°C)	纺丝温度 (°C)	连续纤维长度 (m)	原丝直径 (μm)	烧结丝直径 (μm)
PCS-0	220.4	285	489	19.6 ± 1.8	14.8 ± 1.6
PCS-15	141.7	225	连续	15.7 ± 0.5	9.6 ± 0.5

PCS-0 常会断丝, 连续纤维长度低于 500m。加入 LPCS 后则几无断丝。表明 LPCS 的加入, 可以明显提高 PCS 的纺丝性能。Idesaki 等^[8]认为, 小分子量聚合物可以成为熔融态 PCS 分子链间的润滑剂, 提高 PCS 分子链之间的活动能力, 从而降低其活化能。活化能降低, 熔融态 PCS 粘度对于温度的敏感度也随之降低, PCS 从喷丝板出来后的拉伸区间得以延长, 也就是说

PCS 可以承受一定的拉伸而不至于断裂。不仅如此, 经过拉伸后的原丝直径变细, 直径离散区间变窄, 烧结纤维的直径也相应变细, 有利于复合材料的编织。与此同时, 由于 LPCS 的加入, 提高了纺丝的稳定性的, 得到原丝的表面质量也明显提高(见图 5), 有利于纤维力学性能的提高。



(a) PCS-0



(b) PCS-15

图 5 PCS-0 及 PCS-15 原丝的 SEM 照片

Fig 5 SEM photographs of the green fibers of PCS-0 and PCS-15

3.2 液态 PCS 加入对交联和热解的影响

交联是先驱体法制备 SiC 纤维的关键步骤, 可以避免纤维在高温裂解过程中的熔融并丝。在本文中, 原丝是置于热空气中交联的, 简称氧化交联。

根据实验经验, 交联丝的氧含量达到 7% 以上, 就不会发生并丝。从表 3 可以看到, 在相同的交联温度下, LPCS 的加入, 有助于纤维氧含量的急速上升; PCS-15 在 150°C 时的氧含量, 已经快接近 PCS-0 在 170°C 时的氧含量。表明含有 LPCS 的原丝可以在较低温度下高效交联。

表 3 不同交联温度下交联丝的氧含量与凝胶含量

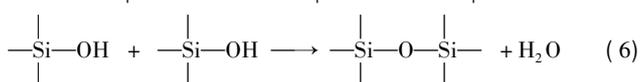
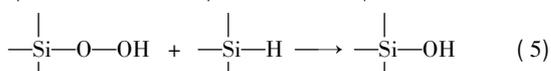
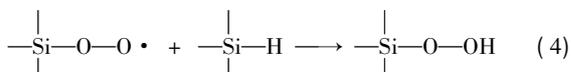
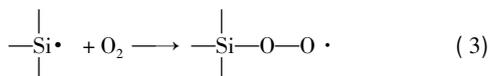
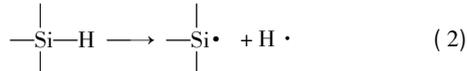
Table 3 The oxygen content and gel fraction of the cured fibers at different curing temperature

交联温度 (°C)	氧含量 (%)		凝胶含量 (%)	
	PCS-0	PCS-15	PCS-0	PCS-15
150	5.27	9.11	0	62.69
160	7.44	14.11	0.79	89
170	10.53	17.65	58.52	98
180	15.67	19.46	94.5	99.8

原丝能够全溶于二甲苯, 凝胶含量为 0。经历氧化交联后, 聚碳硅烷分子链间通过—Si—O—Si—交联, 纤维的可溶性降低。交联度越高, 可溶性越低, 凝

胶含量也就越高。同样经历 150℃ 氧化交联后, PCS-0 凝胶含量为 0, 而 PCS-15 却已高达 62.69%; PCS-0 必须经历 170℃ 的氧化交联, 才能达到这样的凝胶含量。氧化交联是一个放热过程, 交联温度越高, 和所产生的热量恶性相互影响越剧, 会导致纤维因局部过热而熔融并丝或者粘结。显然, LPCS 的加入可以促进氧化交联, 从而减轻这样的热作用。

LPCS 的加入可以促进氧化交联, 主要是由聚碳硅烷的交联机理和 LPCS 的化学结构决定的。一般认为, 聚碳硅烷的氧化交联机理如下^[19]:



Si-H 之所以首先被氧化, 是因为它在 PCS 分子链主要存在的 3 种化学键(Si-C、C-H 和 Si-H) 中, 键能最小。与 PCS-0 相比, LPCS 含有丰富的 Si-H 基团, 分子量也较小。当其均匀分布在 PCS 大分子间时, 在一定程度上也起着交联点的作用。因此, LPCS 的加入, 可以使得原丝在较低温度下有效交联。

3.3 LPCS 加入对纤维热裂解和性能的影响

图 6 是交联丝经 1250℃ 热裂解后的 XRD 谱图。从图 6 可以看出, 交联温度提高, PCS-0 和 PCS-15 纤维归属于 β -SiC 晶格的衍射峰都随之变宽, 表明 SiC 结晶程度随之降低, β -SiC 晶粒随之变小(见表 4)。这主要是因为随着交联温度的提高, 热裂解后纤维的氧含量提高(见表 4), 热裂解过程形成的 SiC_xO_y 相增多, 从而抑制了 β -SiC 晶粒的长大^[20]。由于 PCS-15 引入的氧含量大于 PCS-0, 因此其晶格宽化程度较大, 晶粒较小。

氧化交联程度直接影响 SiC 纤维的机械性能。交联不足或者过度, 都会影响其力学性能。交联不足, 纤维容易发生局部熔融并丝, 从而增加表面缺陷的密度, 降低纤维的性能。过度交联, 则会降低纤维的柔韧性, 容易造成纤维的表面损伤。表 4 列出热裂解后纤维的一些性能。从表 4 可以看出, 经过裂解后, 由于经历 150℃ 氧化交联的 PCS-0 纤维因交联程度的不足, 发生了并丝, 无法测定拉伸强度; 而同样经历 150℃ 氧化交联的 PCS-15 纤维, 已经具有一定的强度。但是, 经历各自最适温度氧化交联之后, 就最高拉伸强度而言, PCS-15 不如 PCS-0。这主要是由氧在氧化交联阶段沿纤维直径方向的不均匀分布造成的^[21]。PCS-0 原丝因

其 Si-H 含量相对较低, 其氧化交联反应是由扩散控制的, 氧可以渗入纤维内部参与反应, 纤维中氧的分布较为均匀。而 PCS-15 纤维含有较多易于与氧反应的 Si-H 键, 其氧化交联反应主要是一个反应控制过程, 而不是扩散控制过程。氧首先和纤维表面的 Si-H 反应, 使之生成较为致密的 Si-O-Si 交联结构, 也就抑制了氧在纤维深处的进一步扩散, 这样, 便形成了表面富氧而芯部少氧的纤维结构。这已见诸其它文献报道^[21-22]。由于 SiC_xO_y 的力学性能不如 β -SiC 晶粒, 因此, SiC_xO_y 含量越多, 纤维的力学性能就越差。此外, 裂解温度 1250℃, 对于纤维芯部而言, 是获得较好力学性能的适宜温度^[23]; 而对于富氧层中含有较大量 SiC_xO_y 非晶相纤维的表面而言, 则会因 SiC_xO_y 分解形成 SiO 和 CO 逸出而导致缺陷, 影响纤维强度^[24-25]。

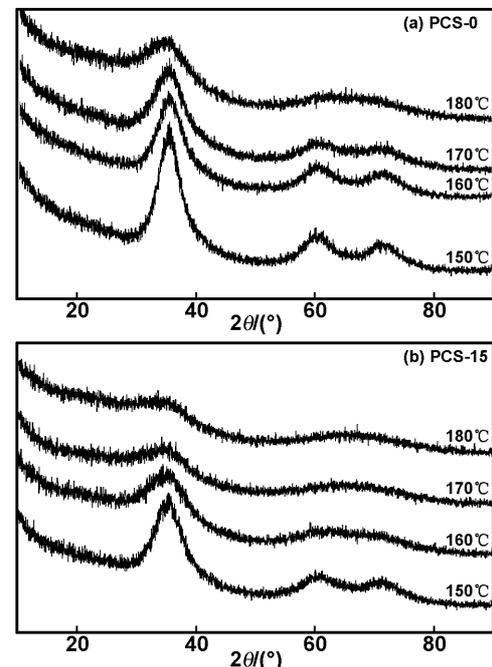


图 6 经不同交联温度处理和 1250℃ 裂解后的 XRD 谱图

Fig 6 XRD patterns of the fibers cured at different curing temperature and pyrolyzed at 1250℃

表 4 交联温度对于经 1250℃ 裂解后纤维性能的影响
Table 4 Effects of the curing temperature on the properties of fibers pyrolyzed at 1250℃

交联温度(℃)	晶粒大小(nm)		氧含量(%)		拉伸强度(GPa)	
	PCS-0	PCS-15	PCS-0	PCS-15	PCS-0	PCS-15
150	2.3	2.1	7.72	11.41	0	1.58 ± 0.32
160	2.1	1.7	10.59	15.96	1.41 ± 0.58	1.76 ± 0.26
170	1.9	0.8	13.35	19.08	2.81 ± 0.47	1.26 ± 0.37
180	0.7	0.5	16.58	20.42	1.89 ± 0.46	1.07 ± 0.32

含有 LPCS 的纤维, 由于自身的部分不均匀以及氧的大量引入, 其室温力学性能会受到一定影响; 但这样的纤维结构, 却可以提高纤维的抗氧化性。图 7 是分别由 PCS-0 及 PCS-15 制备的、具有最高强度的纤维, 经空气气氛中不同温度处理后的强度变化曲线。

从图 7 可以看出, 热处理温度提高, 纯 PCS-0 纤维的力学性能随之下降; 热处理温度高于 1300℃, 其强度反而低于 PCS-15; 1400℃ 时强度保持率只有 50%。而 PCS-15 纤维, 热处理温度低于 1400℃ 时, 其强度几乎不变, 即强度保持率接近 100% (见图 8)。这主要是因为 PCS-0 纤维表面多余的碳在空气气氛中会被氧化成 CO 或者 CO₂ 逸出^[20], 导致缺陷而使得强度下降; 而表面存在致密富氧层的 PCS-15 纤维, 可以阻止氧进一步扩散到纤维内部与 SiC 发生反应, 因此在低于 1400℃ 时, 其拉伸强度保持率较高。高于 1500℃ 之后, 纤维因为 SiC_xO_y 的剧烈分解而严重粉化, 力学性能丧失殆尽。

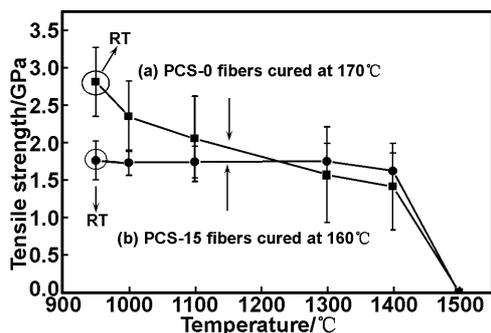


图 7 PCS-0 与 PCS-15 纤维经高温空气处理后的强度变化曲线

Fig 7 Tensile strength profiles of PCS-0 fibers and PCS-15 fibers after heat treatment in air at different temperature

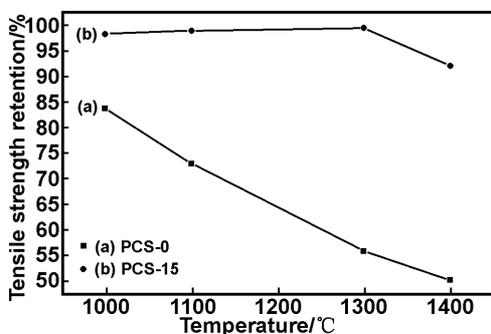


图 8 PCS-0 与 PCS-15 纤维经高温空气处理后的强度保持率

Fig 8 Retention tensile strength change of PCS-0 fibers and PCS-15 fibers after heat treatment in air at different temperature

4 结 论

(1) 由超支化 LPCS 与固态 PCS 通过简单的物理共混、减压蒸馏去除溶剂, 得到一种新型先驱体。两组分化学结构相似, 相容性好。

(2) LPCS 的加入, 可使先驱体的纺丝温度从 285℃ (PCS-0) 降低到 225℃ (PCS-15), 而且纤维的纺丝性能和表面质量得以明显提高。

(3) LPCS 的加入, 还可以提高氧化交联效率, 降低交联温度, 从而较好避免纤维部分融并、粘结的发

生。这主要归功于 LPCS 含有大量活泼的 Si-H 基团, 可在较低的温度下与氧反应, 形成交联结构。

(4) LPCS 的加入, 虽然因其分布的不均匀和氧的引入, 使得纤维的室温力学强度低于纯 PCS 纤维; 但却使得纤维的抗氧化性能提高。经历空气气氛中 1400℃ 处理, 其力学性能几乎不变; 而经历同样处理的纯 PCS 纤维, 力学性能却只有原来的 50%。

参考文献:

- [1] 陈朝辉. 先驱体结构陶瓷 [M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2003. 106.
- [2] Cooke T F. Inorganic fibers—a literature review [J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(12): 2959-2978.
- [3] 冯春祥, 范小林, 宋永才. 21 世纪高性能纤维的发展应用前景及其挑战(I) 硅化物陶瓷纤维 [J]. 高科技纤维与应用, 1999, 24(4): 1-8.
- [4] Johnson D W, Evans A G, Goettler R W. Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for the Twenty-first Century [M]. Washington: National Academy Press, 1998.
- [5] Coustumer P Le, Monthieux M, Oberlin A. Understanding nicalon® fibre [J]. J Euro Ceram Soc, 1993, 11(2): 95-103.
- [6] Narisawa M, Idesaki A, Kitano S, et al. Use of blended precursors of poly(vinylsilane) in polycarbosilane for silicon carbide fiber synthesis with radiation curing [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82: 1045-1051.
- [7] Idesaki A, Narisawa K, Okamura K, et al. Fine silicon carbide fibers synthesized from polycarbosilane-polyvinylsilane polymer blend using electron beam curing [J]. J Mater Sci, 2001, 36: 357-362.
- [8] Idesaki A, Narisawa M, Okamura K, et al. Fine SiC fiber synthesized from organosilicon polymers: relationship between spinning temperature and melt viscosity of precursor polymers [J]. J Mater Sci, 2001, 36: 5565-5569.
- [9] Yajima S, Hayashi J, Omori M. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength [J]. Chem Lett, 1975, 9: 931-934.
- [10] Yajima S, Hayashi J, Omori M, et al. Development of a silicon carbide fiber with high tensile strength [J]. Nature, 1976, 261: 683-685.
- [11] Yajima S, Okamura K, Hayashi J, et al. Synthesis of continuous silicon carbide fibers with high tensile strength [J]. J Am Ceram Soc, 1976, 59: 324-327.
- [12] Whitmarsh C K, Interrante L V. Synthesis and structure of a highly branched polycarbosilane derived from (chloromethyl) trichlorosilane [J]. Organometallics, 1991, 10: 1336-1344.
- [13] Yu Zhaoju, Ding Matai, Zhou Cong, et al. Development of hyperbranched branched polycarbosilanes [J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(7): 1113-1116.
- [14] Suwardie H, Kalyon D M, Kovenklioglu S. Thermal behavior and curing kinetics of poly(carbosilane) [J]. J Appl Polym Sci, 1991, 42: 1087-1095.
- [15] Narisawa M, Shimoda M, Okamura K, et al. Reaction

- mechanism of the pyrolysis of polycarbosilane and polycarbosilazane as ceramic precursors [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1995, 68: 1098-1104.
- [16] Hasegawa Y, Okamura K. Synthesis of continuous silicon carbide fiber, part 4: the structure of polycarbosilane as the precursor [J]. *J Mater Sci*, 1986, 21: 321-328.
- [17] Silverstein R M, Bassler G C, Morrill T C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds* [M]. New York: Wiley, 1991. 204.
- [18] Yajima S, Hasegama Y, Hayashi J, et al. Synthesis of continuous silicon carbide fiber with high tensile strength and high young's modulus, part 1: synthesis of polycarbosilane as precursor [J]. *J Mater Sci*, 1978, 13: 2569-2576.
- [19] 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: 1177-1190.
- [20] Ichikawa H, Teranishi H, Ishikawa T. Effect of curing conditions on mechanical properties of silicon carbide fiber (Nicalon) [J]. *J Mater Sci Lett*, 1987, 6: 420-422.
- [21] Narisawa M, Kitano S, Okamura K, et al. Synthesis of silicon carbide fiber from blended precursor of organosilicon polymers [J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78: 3405-3408.
- [22] 李晓霞, 冯春祥, 宋永才. 聚碳硅烷纤维的不熔化处理研究(III)—不熔化机理的探讨[J]. *宇航材料工艺*, 2000, 2: 33-36.
- [23] Hasegawa Y, Iimura M, Yajima S. Synthesis of continuous silicon carbide fiber, part 2: conversion of polycarbosilane fiber into silicon carbide fibers [J]. *J Mater Sci*, 1980, 15: 720-728.
- [24] Laine R M, Babonneau F. Pre-ceramic polymer routes to silicon carbide [J]. *Chem Mater*, 1993, 5: 260-279.
- [25] Shimoo T, Sugimoto M, Okamura K. Effect of crystallinity on pyrolytic rate of silicon carbide fiber [J]. *J Ceram Soc Jpn*, 1990, 98: 1324-1329.

Study on the silicon carbide fibers from the blend of solid and liquid polycarbosilanes

TANG Ming, YU Zhao-ju, LAN Lin, DING Ma-tai, CHEN Li-fu

(Advanced Materials Laboratory, College of Materials, Key Laboratory of High Performance Ceramic Fibers, Ministry of Education, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: A highly branched liquid polycarbosilane (LPCS) was mixed with a solid polycarbosilane (PCS) to give a polymer blend. It was then melt-spun into precursor fibers, oxidation-cured in hot-air, and converted into silicon carbide fibers by pyrolysis under nitrogen. It was found that the addition of the LPCS resulted in a significant drop on the spinning temperature from 285°C (solid PCS) to 225°C (with 15% LPCS), while the spinning ability and fiber's surface of the polymer blend was also markedly improved over the solid PCS. Furthermore, the LPCS enhanced the oxidation curing, reducing the curing temperature and hence the tendency for fiber partial melting and sticking. Although the strength of silicon carbide fibers decreased owing to the presence of the LPCS, the oxidation resistance was improved. The strength of fibers with LPCS maintained the same after treatment in air in 1400°C, and the solid PCS fibers reduced to half the original.

Key words: polycarbosilanes; liquid polycarbosilanes; silicon carbide fibers; oxidation-curing