

静电纺丝制备连续 SiC 亚微米/纳米纤维

杨大祥¹, (英)肖 平², 赵晓峰², 宋永才³

(1. 装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072; 2. 曼彻斯特大学 材料学院 材料工程中心, 英国曼彻斯特 M1 7HS; 3. 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: 高性能 SiC 纤维在耐高温、抗氧化领域有着重要的应用前景, 而纤维直径是影响纤维力学性能的主要因素之一。随着纤维直径降低, 纤维强度显著升高。利用静电纺丝工艺, 结合先驱体热解转化法制备 SiC, 探索了一种简单、易行的制备亚微米/纳米 SiC 纤维的方法。由聚碳硅烷(PCS)出发, 研究了 PCS 溶液静电纺丝的工艺参数对纺丝性的影响, PCS 原纤维经不熔化、N₂ 中 1200℃ 热处理 1h, 成功的制备了纤维直径在 0.5~2μm 之间分布均匀的 SiC 纤维。

关键词: 聚碳硅烷; 静电纺丝; 碳化硅纤维; 纳米纤维

中图分类号: TS104.7; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289 (2010)01-0039-06

Processing Continuous Submicro/Nano SiC Fibers by Electrospinning

YANG Da-xiang¹, (UK) XIAO Ping², ZHAO Xiao-feng², SONG Yong-cai³

(1. National Laboratory for Remanufacturing, The Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072; 2. Manchester Materials Science Center, University of Manchester, Grosvenor Street, Manchester M1 7HS, UK; 3. Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers and Composite, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract: High performance SiC fibers have many promoting applications in the high temperature and oxidation resistance environment and the diameter of fiber is one of the main influence factors on the mechanical properties, especially, the tensile strength increases evidently with the diameter decreases. Combining with the polymer-derived ceramic method, an easy and feasible method has been developed to produce the sub-micro/nano SiC fibers by electrospinning. Started from polycarbosilane (PCS), the main parameters which affected the electrospinning spinnability were studied and the sub-micro/nano SiC fibers with the diameter of 0.5~2 μm were produced successfully after curing and heat treatment of PCS green fibers in N₂ at 1200 °C for 1h.

Keywords: polycarbosilane(PCS); electrospinning; silicon carbide fiber; nano fiber

0 引 言

碳化硅 (Silicon carbide, SiC) 陶瓷具有高温强度高、抗氧化性强、耐磨性好、热稳定性好、热膨胀系数小、硬度高以及抗热震和耐化学腐蚀等优良特性, 被广泛应用于各类高温结构零部件材料^[1, 2]。其中 SiC 纤维是 SiC 材料应用的主要形式之一。SiC 纤维的制备方法通常有化学气相沉积法 (CVD)、微粉烧结法 (PS)、碳热还原法 (CR) 和先驱体转化法(PD)^[3]。自从日本东北大学 S. Yajima 教授于

1975 年发表由聚碳硅烷 (PCS) 先驱体转化法制备 SiC 纤维以来^[4], SiC 基纤维已经被发展成 Nicalon、Tyronno、Sylramic 等系列纤维, 并以其优异的性能被广泛应用于耐高温、抗氧化环境下的高性能陶瓷和金属基复合材料^[5]。通常这些纤维都是通过熔融纺丝^[6]或者干法纺丝^[7]成型的, 纺出的原纤维直径一般为 16~25 μm, 烧成 SiC 纤维后, 其直径通常为 10~14 μm。研究^[8]表明, SiC 纤维直径越小, 在制备纤维过程中, 交联越完全、均匀, 纤维结构更完整、缺陷更少, 因而纤维强度也越高, 纤维柔韧性、可编织性也随着纤维直径降低而提高。从碳纤维的发展来看, 超高强度碳纤维产品相继问世,

收稿日期: 2009-12-15

作者简介: 杨大祥(1977—), 男(汉), 重庆人, 讲师, 博士。

这类碳纤维的主要特征之一是纤维直径更小。超高强度碳纤维 T-1000 的抗张强度已达 7.06 GPa, 其直径为 5.3 μm , T-800 的直径为 5.2 μm , 而通常碳纤维的直径约为 7 μm ^[9]。因此, 纤维直径降低有利于纤维强度的提高, 这已经是被接受了的观点。目前, SiC 基纤维的强度远远低于 SiC 晶须的强度, 那么当 SiC 纤维直径降低到亚微米、纳米级后, 其性能会怎样呢? 为了研究亚微米、纳米级的 SiC 纤维的性能。首先得找到一种适合于制备一定长度的亚微米、纳米级 SiC 纤维的方法。通常 SiC 纳米纤维或者说纳米棒是通过高压反应法、溶胶-凝胶结合碳热还原法、模板法、高压反应法等^[10]制备的。这些方法的制备 SiC 产物长度有限、产率低, 工艺相对复杂, 且催化剂会引入杂质相。随着静电纺丝工艺的发展, 为制备连续亚微米、纳米 SiC 纤维提供一种简单、易行的办法。

静电纺丝技术^[11-13]与传统纺丝技术有着明显的不同, 传统的纺丝方法很难纺出直径小于 500 nm 的纤维, 而静电纺丝方法则能够纺出超细纤维, 直径最小可至 1 nm。静电纺丝技术通过静电力作为牵引力来制备超细纤维。图 1 为静电纺丝装置示意图。

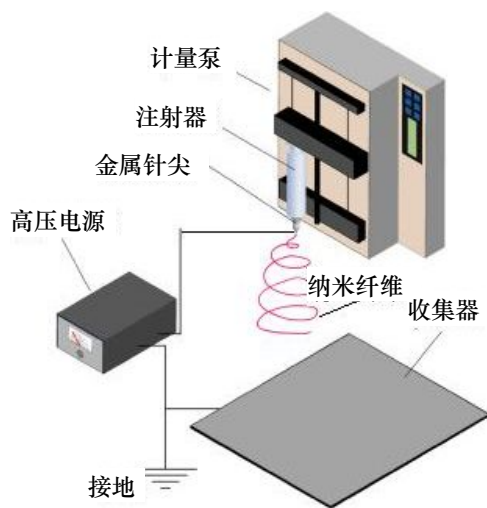


图 1 静电纺丝装置示意图

Fig.1 Schematic of a typical setup for electrospinning

在静电纺丝工艺过程中, 将聚合物溶液或熔体加上几千至几万伏的高压静电, 从而在毛细管针尖和接地的纤维收集装置间产生一个强大的电场。当电场力施加于液体的表面时, 将在表面产生电流。由于相同电荷相斥导致电场力与液体表面张力的方向相反。当电场力施加于液体的表面

时, 将产生一个向外的力。如果电场力的大小等于聚合物溶液或熔体的表面张力时, 带电液滴就悬挂在毛细管的末端并处在平衡状态。随着电场力增大, 在毛细管末端呈半球状的液滴在电场力的作用下将被拉伸成圆锥状, 这就是 Taylor 锥。当电场力超过一个临界值后, 它将克服液滴的表面张力形成射流。而在静电纺丝过程中, 液滴通常具有一定的静电电压并处于一个电场当中。因此, 当射流从毛细管末端向接收装置运动的时候, 都会出现加速现象, 这也导致了射流在电场中的拉伸, 最终在接收装置上形成纳米纤维。随着静电纺丝技术的成熟, 这种纺丝方法已经现实了多孔连续纺丝, 为工业化生产纳米纤维提供新途径^[14, 15]。

文中利用这种静电纺丝技术, 结合先驱体热解转化法, 从 PCS 出发来制备连续亚微米、纳米 SiC 纤维, 并通过光学显微镜 (OM)、电子扫描显微镜 (SEM)、能量弥散 X 射线探测器 (EDX) 和 X 射线衍射 (XRD) 等对纤维进行了表征, 研究了不同纺丝工艺参数对 PCS 静电纺丝性的影响。

1 试验与表征

1.1 原料 PCS

原料 PCS 是作者在前期工作^[16]中, 由聚二甲基硅烷在二甲苯超临界流体状态下合成的。其软化点为 180~220 $^{\circ}\text{C}$, 数均分子量 $\overline{M}_n$ 为 1477, 分子量分布系数为 1.61, 分子量分布曲线如图 2 所示。

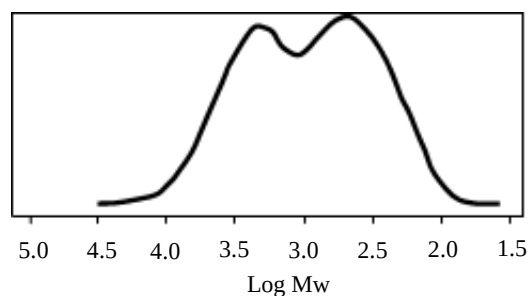


图 2 PCS 的 GPC 曲线

Fig.2 GPC curve of PCS

该 PCS 具有较均匀的分子量分布, 是以 $(-\text{SiH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-)$ 为重复单位的聚合物, 具有较好的纺丝性能。其化学式为 $\text{SiC}_{1.91}\text{H}_{7.27}\text{O}_{0.05}$, 密度为 $1.15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

1.2 PCS 溶液的静电纺丝

分别以二甲苯和四氢呋喃 (THF) 为溶剂, 按

不同质量 PCS 和不同体积溶剂比例 (g/mL) 配制 PCS/二甲苯和 PCS/THF 溶液。采用容积 1 mL 注射器, 内径 0.3 mm 针头, 分别选择不同电压 (15~25 kV)、不同收丝距离即针尖到收集器的垂直距离 (10~30 cm)、铝膜收丝、不同挤出速率 (R) 进行 PCS 溶液静电纺丝研究。

1.3 亚微米、纳米 SiC 纤维的制备

将静电纺丝得到的 PCS 原纤维按一定升温程序在空气中加热至 160~210 °C, 保温 2~8 h, 实现不熔化处理。然后将不熔纤维在 N_2 中, 按一定热处理工艺加热到 1200 °C, 保温 1 h, 制得 SiC 纤维。其制备工艺过程如图 3 所示。

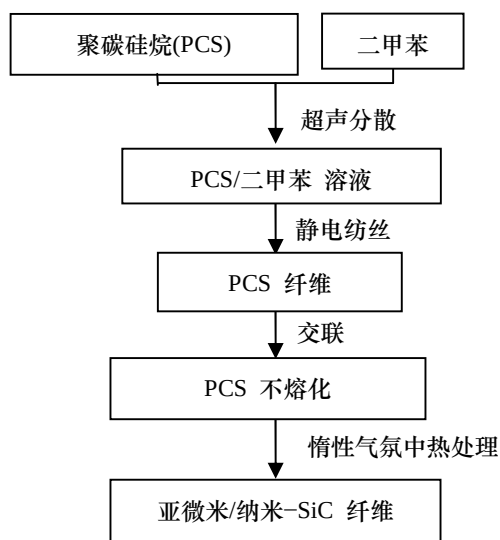


图3 亚微米/纳米 SiC 纤维的制备工艺路线框图

Fig.3 Processing flow chart for submicro/nano-SiC fibers

1.4 分析与表征方法

纺丝性表征: 通过 OM (BH2-UMA, Olympus) 在 1 000 倍下观察, 收集物为较均匀的纤维即为可纺性好; 收集物夹杂着少量球状物, 则纺丝性较差; 当收集物为大部分球状物, 则纺丝性差。SEM (Jeol 6300 and XL 30 FEG, Philips) 分析: 对 SiC 纤维表面微观形貌进行观察分析, 并进行直径统计测量。测试条件: 喷金, 加速电压 25 kV。通过 EDX 分析纤维元素组成; XRD 分析纤维相组成。

2 结果与讨论

2.1 PCS 溶液静电纺丝的主要影响因素

影响 PCS 溶液静电纺丝的工艺参数很多, 文中主要考察了溶剂种类 (二甲苯、THF)、溶液浓度、

溶液挤出速率、电压、收集方式和收集距离对 PCS 纺丝性的影响。

首先考察了溶剂对静电纺丝的影响, 分别选取 PCS 的常用溶剂二甲苯和 THF 按 1.5 g/mL 配制溶液, 在挤出速率为 0.005 mL/min, 垂直平板收集距离为 20 cm 时, 调整纺丝电压, 以二甲苯为溶剂的 PCS 溶液具有更宽的纺丝电压, 从 20~25 kV 都可以纺出纤维。而以 THF 为溶剂的 PCS 溶液只有在电压达到 25 kV 时才能间断的喷射出一些纤维, 并夹杂着大量液滴。可见溶剂的性质对静电纺丝纤维成形与结构有较大影响, 溶剂的挥发性对纤维形态起着重要的作用^[17]。试验表明 PCS/二甲苯体系具有较好的纺丝性, 以下试验都以二甲苯为溶剂进行研究。调整纺丝电压 15~25 kV、收集距离 10~30 cm 和不同挤出速率后, 不同溶液配比的纺丝情况如表 1 所示。

表 1 不同 PCS/二甲苯溶液浓度的静电纺丝情况

Table 1 Electrospinning results of different PCS/Xylene solution concentrations

溶液浓度/(g/mL)	收集物形貌	纺丝性
1.1	液滴	差
1.2	液滴	差
1.3	纤维夹杂液滴	较差
1.4	均匀纤维	好
1.5	均匀纤维	好
1.6	难于挤出	较差

显然 PCS 溶液浓度对纺丝性有着重要影响。溶液浓度越高, 粘度越大, 表面张力越大。当 PCS 溶液浓度超过 1.5 g/mL 时, 溶液粘度过大, 容易导致针尖堵塞, 纺丝不连续。通常在其它条件不变时, 随着聚合物溶液浓度增加纤维直径增大。当 PCS 溶液浓度过低, 不易形成纤维。因此, 对于 PCS 二甲苯溶液体系, 当 PCS 浓度 1.4~1.5 g/mL, 调整纺丝电压为 20~25 kV、挤出速率为 0.005~0.01 mL/min, 收丝距离为 20~30 cm, 能够制备纤维形貌完整、较为均匀的 PCS 纤维。另外, 挤出速率对 PCS 纤维成型也有着较大影响。图 4 为不同挤出速度下纺出 PCS 纤维的 SEM 照片。

由图中可以看出, 当用垂直平板收集, 溶液浓度 1.5 g/mL, 电压 25 kV, 收丝距离 22 cm 时, 挤

出速率为 0.005 mL/min, 可以纺出直径较均匀的细纤维。当挤出速率过大时, 液滴还没来得及被电场力拉长成型为纤维就被喷到收集器上, 形成球状液滴。而挤出速率也不能太小, 太小则供料不及, 导致纺丝出现断头较多, 形成小的喷射点。

当采用 1.5 g/mL 的 PCS 溶液, 电压 25 kV, 挤出速率为 0.005 mL/min, 收丝距离为 20 cm 时, 稳定纺丝后, 采用不同的收丝方式, 制得的纤维排列不一样。图 5 是不同收集方式得到 PCS 纤维的 OM 照片。

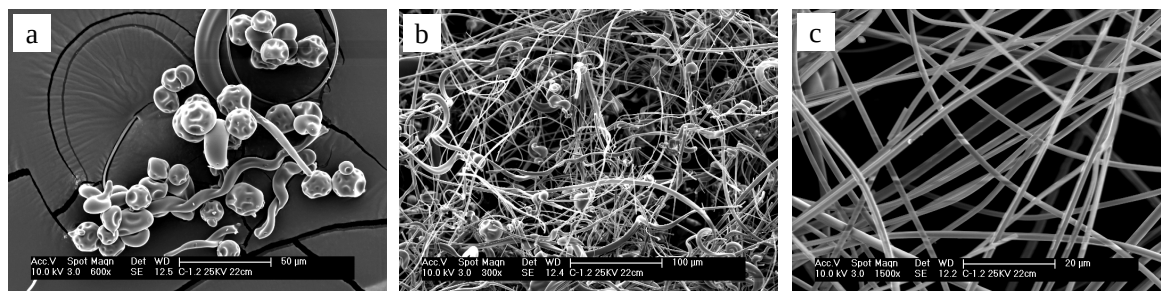


图 4 不同挤出速度纺出 PCS 纤维的 SEM 照片 (a) 0.02 mL/min 纺丝性差 (b) 0.01 mL/min 纺丝性较差 (c) 0.005 mL/min 纺丝性好

Fig.4 SEM images of PCS fibers at the extrusion rate (a) 0.02 mL/min with bad spinnability (b) 0.01 mL/min with relatively poor spinnability (c) 0.005 mL/min with good spinnability

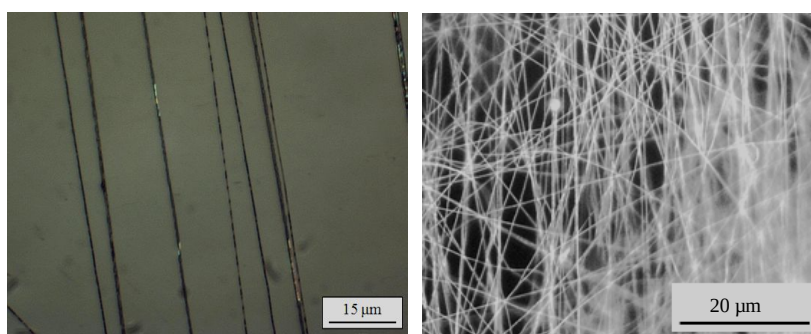


图 5 不同收集方式得到 PCS 纤维的 OM 照片 (a) 旋转桶 纤维取向排列 (b) 垂直平板 纤维成无纺布堆积。

Fig.5 OM images of PCS fibers with different collectors (a) spinning bucket got some alinement fibers (b) flat board got some web fibers

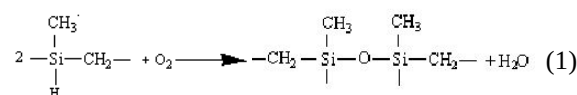
图 5 可得, 当采用旋转收丝时, 转速为 300 r/min 可以得到排列较为整理的平行纤维。而平板收集的纤维呈无纺布状。

在优化工艺条件后, 稳定纺出纤维。随着对 PCS 溶液施加的电压增大, 体系静电力增大, 液滴的分裂能力相应增强, 所得纤维的直径趋于减少。纤维直径随着接收距离的增大而减小。经烧成 SiC 后, 不同纤维直径的 SEM 照片如图 6 所示。可以看出, 烧成后 SiC 纤维表面光滑、无裂纹, 纤维直径较小, 多分布在 0.5~2 μm 之间, 且分布较均匀。

2.2 由 PCS 到 SiC 纤维的演变

PCS 先驱体经静电纺丝制得原纤维后, 再经热解转化制备 SiC 亚微米、纳米纤维的过程与 PCS 熔

融纺丝制备微米纤维基本一致, 只是由于静电纺丝纤维更细, 表面积大, 故预氧化及烧成工艺参数有待优化。PCS 先驱体经纺丝后, 还必须经过无机化过程才能制得 SiC 纤维。该过程一般包括 PCS 纤维从热塑性到热固性、从有机物到无机物、从非晶态到微晶态、从微晶态到晶态的 4 个转变过程^[18]。这 4 个转变过程中将会发生复杂的化学反应和纤维组成结构的演变。比如 PCS 纤维从热塑性到热固性, 通常叫做不熔化阶段, 此阶段在室温到 200℃ 左右进行, 主要反应为 PCS 分子中的 Si-H 键与空气中氧发生反应, 如式 (1) 所示。



这是一个气—固反应,反应中有气态水生成。空气中的氧分子需要由纤维表层向里逐步渗透,在内部与 PCS 纤维中的 Si—H 键发生反应,生成 Si—O—Si 键,产物水以气态形式由内向外溢出。如果纤维直径偏粗,将增大气体进出的行程,也有碍于反应程度的进行,导致纤维预氧化不完全。同样在热交联和烧成过程中,也有部分的低分子硅烷、

氢气、甲烷等小分子逸出,纤维直径较粗,明显不利于气体分子逸出,给纤维造成许多微裂纹和气体通道,更进一步导致纤维缺陷增多,强度降低,柔韧性变差。因此,这种亚微米、纳米纤维应该具有更完整的结构和更高的力学性能。

将 1200 °C 氮气中热处理 1 h 后的 SiC 纤维进行 EDX 元素组成分析,其谱图如图 7 所示。

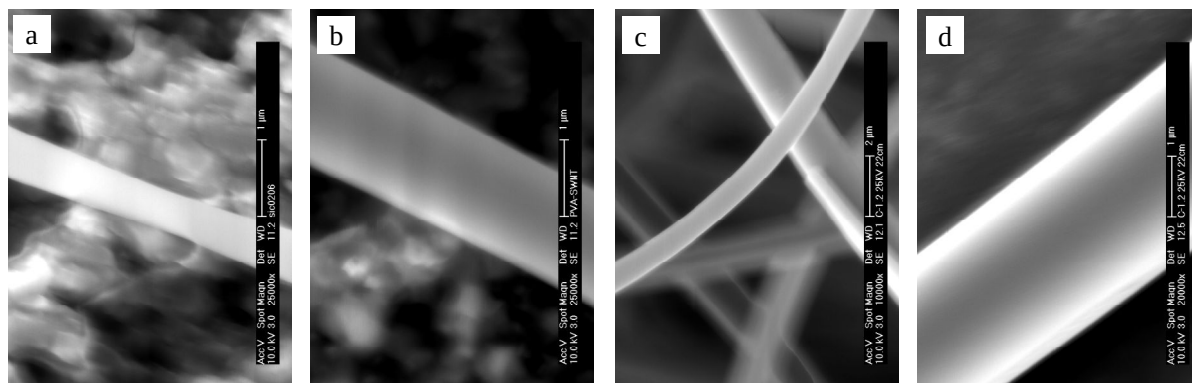


图 6 不同直径 SiC 纤维的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of SiC fibers with different diameters

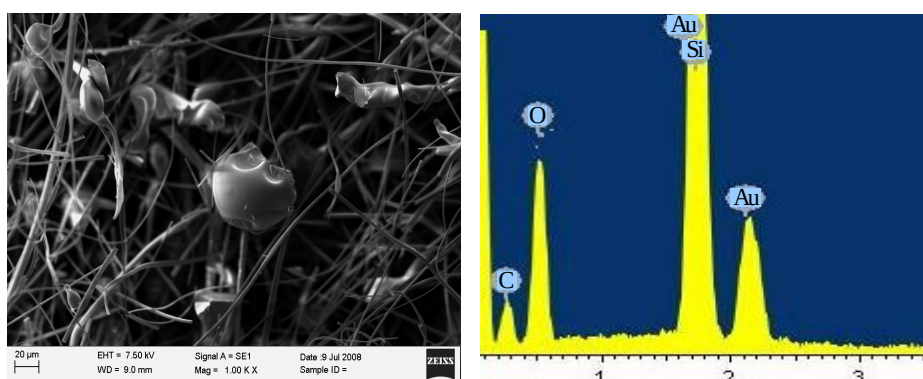


图 7 SiC 纤维的 EDX 谱图分析 (a) SEM 照片 (b) 谱图

Fig.7 EDX spectrum of SiC fibers (a) SEM image (b) spectrum

可以看出,纤维由 Si、C、O 3 种元素组成,其中 Au 是在喷金的过程中引入的。其元素组成的质量分数(w)为 54.7 % Si, 31.5 % C, 13.8 % O。结合 XRD 分析,如图 8 所示。可见,在 1200 °C 下热处理 1h 的 SiC 纤维的 XRD 谱图中,2 θ 为 36.5° 处衍射峰归属于 β -SiC (111) 面的衍射峰;在 2 θ 为 60.1° 和 71.9° 的两个特征峰分别归属于 β -SiC (220) 面和 (311) 面衍射峰;表明在 SiC 纤维中已经形成微晶,经计算其平均晶粒尺寸约 2.4 nm。经静电纺丝制备的亚微米、纳米 SiC 纤维的组成和

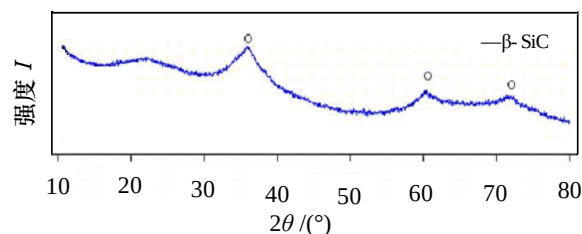


图 8 SiC 纤维的 XRD 谱图分析

Fig.8 XRD spectrum of SiC fibers

结构与经熔融纺丝制备的普通 SiC 纤维^[19]相似,其力学和其它性能有待于进一步研究。

3 结 论

(1) 利用静电纺丝工艺, 结合先驱体热解转化法, 从 PCS 出发, 成功的制备了 SiC 亚微米、纳米长纤维, 纤维直径约在 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 。

(2) 影响 PCS 溶液静电纺丝的工艺参数很多, 其中溶液浓度、挤出速率、加载电压是其主要影响因素。优化后的工艺参数为: 溶液浓度 1.5 g/mL , 电压 25 kV , 挤出速率 0.005 mL/min , 收丝距离 20 cm 。通过设计不同的收丝方式, 可以制备不同排列的纤维。

(3) 随着静电纺丝技术的发展, 拓展了先驱体热解转化法制备陶瓷纤维的领域, 有望规模化生产亚微米、纳米 SiC 纤维, 使其得到广泛应用。

参考文献:

- [1] Herzog A, Thunemann M, Vogt U, et al. Novel application of ceramic precursors for the fabrication of composites [J]. J.Euro.Ceram.Soc., 2005, 25: 187-192.
- [2] Ishikawa T, Kohtoku Y, Kumagawa K, et al. High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2200°C [J]. Nature, 1998, 391: 773-774.
- [3] Hasegawa I, Nakamura T, Motojima S. Synthesis of silicon carbide fibers by sol-gel processing [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology 1977, 8:577-579.
- [4] Yajima S, Hayashi J, Omori M. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength [J]. Chem. Lett., 1975: 931-34.
- [5] 杨大祥, 宋永才. 先驱体法制备连续 SiC 纤维的特性及其应用 [J]. 兵器材料科学与工程, 2007, 30(6): 64-69.
- [6] 杨大祥, 宋永才. 具有优异纺丝性的陶瓷先驱体含铝聚碳硅烷的合成及表征 [J]. 高技术通讯, 2007, 17(9): 943-947.
- [7] 薛金根, 王应德, 宋永才. 干法纺丝法制备低氧含量 SiC 纤维 [J]. 无机材料学报, 2007, 22(4):681-684.
- [8] 杨大祥, 宋永才. 控制含钨碳化硅纤维直径及纤维性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(Z1): 619-622.
- [9] 岳中仁, 李仍元, 王平华等. 碳纤维直径对结构和性能的影响 [J]. 合成纤维工业, 1991, 14 (3): 29-32.
- [10] Raman V, Bhatia G, Bhardwaj S, et al. Synthesis of silicon carbide nanofibers by sol-gel and polymer blend techniques [J]. J. Mater. Sci., 2005, 40(6): 1521-1527.
- [11] Munir M M, Iskandar F, Khairurrijal, et al. High performance electrospinning system for fabricating highly uniform polymer nanofibers [J]. Review Of Scientific Instruments, 2009, 80(2): 026106.
- [12] Li D, McCann J T, Xia Y N. Electrospinning: A simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89(6): 1861-1869.
- [13] Sigmund W, Yuh J, Park H, et al. Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89(2): 395-407.
- [14] Yang Y, Jia ZD, Li Q, et al. Multiple jets in electrospinning [C]. 8th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, JUN 26-30, 2006 Denpasar Bali INDONESIA, ICPASM 2006, 1-2: 940-943.
- [15] Zhou F L, Gong R H. Manufacturing technologies of polymeric nanofibres and nanofibre yarns [J]. Polymer International, 2008, 57(6): 837-845.
- [16] Yang DaXiang, Song YongCai, Li ZongYuan. Synthesis of ceramic precursor polycarbosilane (PCS) under supercritical fluids (SCFs) state [J]. Science in China Series E: Technological Sciences, 2008, 51(9): 1445-1500.
- [17] 张刚, 黄恒梅, 王孝军, 等. PASS 溶液性质对静电纺丝可纺性及纤维形貌的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(5): 167-169.
- [18] Yang D X, Song Y C, Mao X H, et al. Composition, structure and properties of low oxygen content siC fibers [J]. Key Eng. Mat., 2007, 336(2): 1297-1230.
- [19] Hasegawa Y, Okamura K. Synthesis of continuous silicon carbide fibre. III. Pyrolysis process of polycarbosilane and structure of the products [J]. J.Mater.Sci., 1983, 18(12): 3633-3648.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号 100072
装备再制造技术国防科技重点实验室
Tel: (010) 66718540
E-mail: yangdaxiang@hotmail.com