

聚碳硅烷纤维的热交联研究*

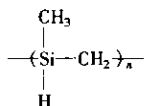
郑春满 朱 冰 李效东** 王亦菲

(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 在无氧的情况下对 PCS 纤维进行热交联时,发现在热交联前纤维必须有一个最低的预氧化程度,然后通过 PCS 纤维自身热交联实现预氧化,这样可降低纤维 1/3 的氧含量,制备性能优良的 SiC 纤维.研究了低预氧化 PCS 纤维热交联反应的机理,并对引入氧在热交联中所起的作用进行了分析.研究表明,PCS 纤维能够进行热交联处理所需的最低预氧化程度为纤维氧增重 9%;热交联的过程主要是消耗了 PCS 中的 Si—H 键,生成 Si—CH₂—Si 键,形成分子间交联;引入的少量氧预氧化时生成 Si—OH 键,热交联中发生脱水反应生成 Si—O—Si 键,在纤维表层形成保护层,保证了纤维的热交联顺利进行.

关键词 聚碳硅烷, 预氧化, 热交联, SiC 纤维, 增重, 凝胶含量

聚碳硅烷(PCS)的理论结构为:



其主要用途是作为 SiC 纤维的先驱体.SiC 纤维具有强度高、耐高温性能优良等特性,是一种极有前途的高性能纤维.

目前,连续 SiC 纤维制备方法主要是日本东北大学 Yajima 于 1975 年首先提出的先驱体转化法^[1,2].此法以聚碳硅烷为先驱体,通过熔融纺丝、不熔化处理和高温烧成过程,制备出连续 SiC 纤维.

不熔化处理一般采用空气预氧化处理.研究发现^[3-7],此过程引入大量的氧是先驱体转化法制得 SiC 纤维、特别是 Nicalon 型 SiC 纤维实际应用温度与理论应用温度之间存在着很大差距的根本原因.因此,提高 SiC 纤维高温性能的有效方法就是降低纤维中的氧含量,特别是在不熔化过程尽量减少或避免氧的引入^[8].

PCS 纤维同很多有机纤维一样,在高温下可发生降解和交联反应.PCS 因为特殊的 Si—C 结构,在 500℃ 以下,主要发生交联反应.实验发现,如果在 PCS 纤维中引入少量氧,则可使 PCS 纤维热交联顺利进行,而不发生粘连,达到不熔化的目的.本文研究了 PCS 纤维在无氧情况下进行热交联的可能性,并对低预氧化 PCS 纤维热交联反应的机理和引入的氧在热交联过程中所起的作用进

行了分析.

1 实验部分

1.1 原料制备

PCS 纤维是通过聚二甲基硅烷(深圳固加化工厂)热解重排后熔融纺丝制得^[1,9],200 根/束.所采用的 PCS 聚合物软化点为 203~210℃,数均分子量在 1000~1500,分散系数在 1.6~2.3 左右.

1.2 PCS 纤维的预氧化

在一定的升温程序下,将同一批次的 PCS 原纤维在空气条件下升温至最终温度 160、170、180、190、200℃,并且在达到最终温度后保温 0、2、4、6、8、10 h 分别取出.取样,进行红外分析,并精确测量升温前后的重量变化和凝胶含量.

1.3 预氧化 PCS 纤维的热交联

将同一批次的预氧化 PCS 纤维取一定量置于管式炉的石英槽中,在流动的高纯氮气保护下,按一定的升温程序进行热交联处理.取样,进行红外分析.

1.4 PCS 纤维的热交联

将 PCS 纤维取一定量置于管式炉的石英槽中,在流动的高纯氮气保护下,按一定的升温程序进行热交联处理.取样,进行红外分析.

1.5 测试方法

采用 FTIR(Nicolet)对不同预氧化程度 PCS 纤维和热交联纤维进行定性和定量的分析.采用

* 2003-04-13 收稿,2003-06-01 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59972042);** 通讯联系人

KBr 压片法,扫描 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

凝胶含量表示样品中已交联部分占样品的质量百分含量.采用索氏提取器对不同预氧化程度 PCS 纤维、热交联纤维进行凝胶含量测量,溶剂为苯,提取时间为 24 h。

PCS 纤维的硅氢反应程度可用其在 IR 光谱中的 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 键在 1250 cm^{-1} 的吸收峰作为内标, $\text{Si}-\text{H}$ (2100 cm^{-1}) 与 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的特征峰的比值来表征。

2 结果与讨论

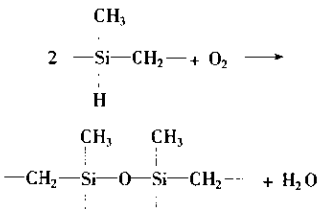
2.1 PCS 纤维热交联分析

研究表明^[10], 500°C 以下,在无氧的情况下 PCS 以交联反应为主,因此可以通过简单的热交联来达到不熔化的目的。

对于 PCS 纤维,实验表明,虽然同样主要以交联为主,但纤维会出现表面局部熔融导致纤维粘连并丝现象.因此,PCS 纤维在热交联前必须有一个最低的预氧化过程,以保证纤维在热交联过程中不发生表面局部的熔融。

2.2 PCS 纤维预氧化增重

PCS 纤维空气预氧化的主要反应为:



从以上反应式可以看出,该反应会引起纤维增重.而反应程度(以增重率表示)在气氛(空气)确定的情况下仅取决于反应温度和反应时间。

表 1 列出了不同预氧化处理条件下 PCS 纤维的增重情况。

从表 1 中数据可以看出,经过预氧化处理,基本得到 2% ~ 16% 增重的预氧化 PCS 纤维.增重过程符合王浩提出的 PCS 纤维预氧化的动力学公式^[11]:

$$W = W_n \times \left\{ 1 - \exp \left[- A \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta t \times \sum_{i=1}^n \exp \left(- \frac{E}{RT(t_i)} \right) \right] \right\}$$

式中, W 表示 PCS 纤维在温度 $T(t_i)$ 时的理论计算增重; W_n 表示 PCS 纤维在 300°C 以下空气中的最大预氧化增重; $T(t_i)$ 表示时间 t_i 时的温度; t_i 是将预氧化所经历时间分割成 n 段,第 i 段的温度; A 为所针对于 PCS 纤维预氧化动力学的指前

因子,其值为 2.7×10^6 ; E 为该反应的活化能,值为 72.9 kJ/mol ,与文献[12]报道一致。

Table 1 Weight gain in oxidative-curing of PCS fibers

Time * (h)	Final temperature (°C)				
	160	170	180	190	200
0	0.96	5.07	6.17	7.44	9.87
2	2.32	7.00	7.61	9.98	11.75
4	2.38	7.08	8.69	11.56	12.67
6	4.40	8.41	10.45	14.13	15.24
8	4.77	9.25	11.04	14.30	15.48
10	4.78	9.41	11.06	14.71	15.62

* Holding time after rasing to the maximum temperature

图 1 是根据动力学公式所得曲线与实验数据点的比较.图中 a 是各种不同的升温程序,b 是在相应的升温程序下根据动力学公式所得曲线,各种不同的点是相应的升温程序下实验所得的数据,可以看出,实验数据与理论计算数据趋势一致。

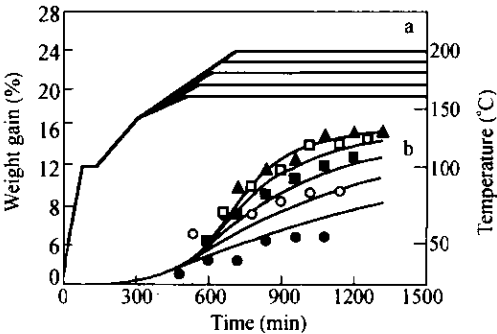


Fig. 1 Comparison of data acquired from experiment and theory according to different heating schedules

图 2 显示了预氧化 PCS 纤维的增重时温等效曲线.图中曲线表示等增重线,曲线上数字表示 PCS 纤维预氧化增重率(%)。

由图中可以看出,全部的 160°C 样品、 170°C 的第 0、2、4、6 h 样品、 180°C 的第 0、2 h 样品和 190°C 的第 0 h 样品,即预氧化增重低于 9% 的样品,热交联处理后基本上都产生了明显的粘连现象,而除此之外的全部样品都顺利地通过了热交联处理。

2.3 凝胶含量

各种预氧化纤维采用索氏提取器进行凝胶含量的测定,所得增重与凝胶含量关系如图 3。

从图 3 中可以看出,当 PCS 纤维预氧化程度较低的时候,增重的氧不能有效地引起纤维的交联;当 PCS 纤维的增重在 9% ~ 15% 范围时,纤维的交联由于氧的引入而迅速增加;当增重在 15% 范围以上时,凝胶含量不再增加。

在预氧化过程中,存在临界点 9%,这是因为

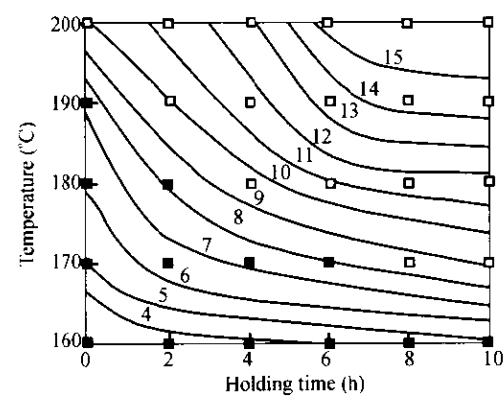


Fig. 2 Time-temperature equivalent of weight gain of PCS fibers

■ Fiber samples conglutinated after thermal-curing;
□ Fiber samples crosslinked without conglutination after thermal-curing

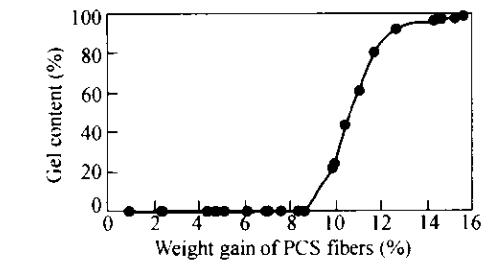


Fig. 3 The relationship between gel content and weight gain of PCS fibers

当引入的氧比较少时 ($< 9\%$), 主要生成了少量 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键, 没有形成分子间有效交联, 所以凝胶含量较低, 几乎为零; 随着氧的引入量的增加 ($\geq 9\%$), $\text{Si}-\text{OH}$ 键的数量增多, $\text{Si}-\text{OH}$ 键之间发生脱水反应, 生成了大量 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键, 从而形成了分子间有效交联, 凝胶含量逐渐增高。

不同程度的预氧化纤维经热交联处理后, 凝胶含量达到了 100%。这说明通过热交联处理, 可有效地实现纤维的交联。实验表明, PCS 纤维增重 9% 是能进行热交联处理的最低预氧化程度。

2.4 热交联机理探讨

从图 4 中可以明显看出, 经热交联处理后, PCS 纤维中的 $\text{Si}-\text{H}$ 峰明显减弱, 此峰强度变化与 PCS 纤维预氧化程度逐步增加时的谱图变化相同, 也证明了低预氧化 PCS 纤维热交联的顺利进行。

根据红外图谱, 可以初步确定这两种预氧化纤维中 Si 、 H 、 C 和 O 的键合方式有 $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ 、 $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$ 、 $\equiv\text{Si}-\text{H}$ 、 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 。

以 2950 cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动特征峰的吸光

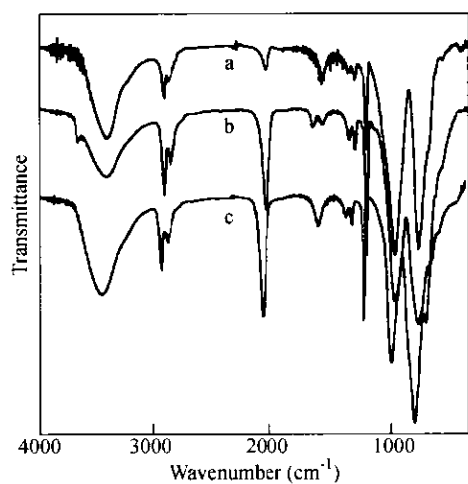


Fig. 4 IR spectra of the oxidative-curing PCS fibers, thermal-curing PCS fibers and uncured PCS fibers

a) Thermal-curing PCS fibers;
b) Low oxidative-curing PCS fibers;
c) Uncured PCS fibers

度作为参照标准, 进行定量计算, 各特征吸收峰的相对强度列于表 2。可见在 2100 cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{H}$ 峰的强度在热交联后发生了非常明显的减小, 与高预氧化 PCS 纤维相比, 这种减小也比较明显。而在热交联后 PCS 纤维中, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 键吸收峰强度的值明显增大。

Table 2 Relative intensity of characteristic peaks for thermal-curing PCS fibers and oxidative-curing PCS fibers

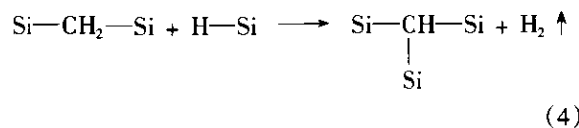
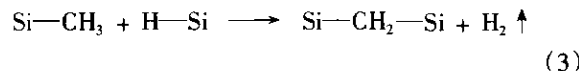
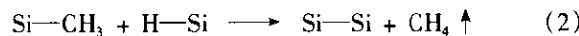
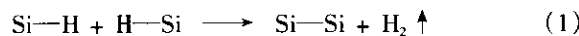
Wavenumber (cm^{-1})	Assignment	Relative intensity		
		A	B	C
2100	$\text{Si}-\text{H}$	1.39	0.18	0.38
2950, 2900	$\text{C}-\text{H}$	1	1	1
1020	$\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$	4.12	6.93	4.33
1250	$\text{SiC}-\text{H}$	2.31	2.36	2.13
1710	$\text{C}=\text{O}$	0.01	0	1.01

A: Low degree oxidation-curing PCS fibers;

B: Thermal-curing PCS fibers

C: High degree oxidation-curing PCS fibers

考虑低预氧化 PCS 分子内所存在的 3 种可参与反应的活性基团, $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{CH}_3$, 在热交联过程中, 发生如下 4 种可能的反应, 生成 3 种交联产物。



影响以上 4 个反应的因素包括基团数量、反应活性和主链空间位阻等 3 个主要因素.对于参与反应的 3 种活性基团,相对数量最多的为 Si—CH₂—Si,其次为 Si—CH₃, Si—H 的数量最少.对于反应活性,键能越小则越容易参加反应.反应中各键能如下^[13]. Si—H 键为 298 kJ/mol, Si—CH₃ 中 Si—C 键为 305 kJ/mol, Si—CH₂—Si 中 Si—C 键为 435 kJ/mol, Si—Si 键为 327 kJ/mol.位阻效应取决于与活性原子相连的基团以及周围基团的体积大小.

依照以上 3 种影响因素进行分析.反应(1),活性基团数量最少,虽然具有较高的反应活性,但生成 Si—Si 键,主链位阻大,不利于反应的进行;反应(2),活性基团数量较少,生成 Si—Si 键,主链位阻较大,不利于反应的进行;反应(3),活性基团数量较多,反应活性较高,且生成物主链位阻较小,此反应可以顺利进行;反应(4),活性基团数量较多,但反应活性较低,且生成物主链位阻较大,不利于反应的进行.

由以上分析可见,在这 4 个反应中,反应(3)的几率最大.可以推断,在热交联的反应过程中,大量消耗了 Si—H,形成 PCS 纤维整体的进一步交联.

这与文献报道^[14],SiC 纤维在烧成过程的第一个阶段(室温~550℃)有 H₂ 的放出相符,也与红外光谱中, Si—H 键谱带强度降低, Si—CH₂—Si 谱带强度增大相符.

2.5 预氧化引入的氧在热交联中的作用

将各种预氧化纤维进行红外光谱分析,所得的增重与硅氢反应程度关系如图 5.

从图 5 中可以看出,PCS 预氧化纤维增重与

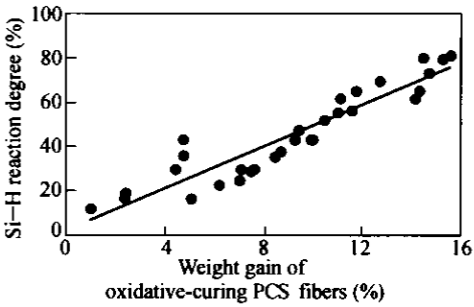


Fig. 5 The relationship between Si—H reaction degree and weight gain of PCS fibers

硅氢反应程度基本上呈线性关系.这是因为预氧化过程中产生增重的氧,基本上全部与纤维中的硅氢键发生了反应,当增重为 9% 时, Si—H 反应程度为 40% 左右.

由凝胶含量分析得知,不经预氧化处理的 PCS 纤维和预氧化增重低于 9% 的 PCS 纤维,凝胶含量都比较低,在热交联处理过程中,出现了粘连现象;而预氧化增重高于 9% 的 PCS 纤维,凝胶含量比较高,顺利通过热交联处理,热交联处理后,凝胶含量达到了 100%.可知预氧化中引入的氧在热交联过程中起到了一定作用.

PCS 纤维的预氧化过程是气-固反应,研究表明,引入的氧由表及里与 Si—H 键发生反应,高预氧化 PCS 纤维烧成的 SiC 纤维表层富含氧^[15].从图 4 中还发现 PCS 纤维低预氧化后出现了位于 3700 cm⁻¹ 处 (Si—OH) 的特征峰,经过热交联后该峰消失,可以推断,在预氧化处理中,引入的氧仅与纤维表皮一定深度范围内的 Si—H 键反应,大多生成 Si—OH 键,热交联中发生了如下的脱水的缩合反应:

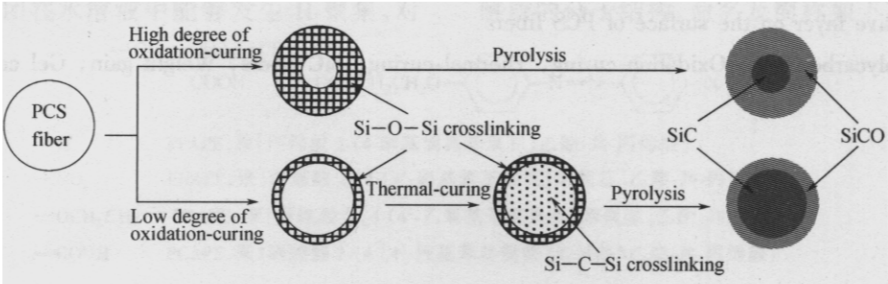
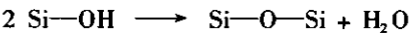


Fig. 6 Schematic diagram of oxidation-curing and thermal-curing process for PCS fibers

从而在纤维的表层形成了一层交联层,使得 PCS 中的 Si—H 键在热的作用下发生反应,形成内部交联,交联层起到了保护作用,阻止了纤维的粘

连.高温烧成后所得 SiC 纤维,其结构基本与高预氧化 PCS 纤维烧成所得 SiC 纤维相同,但氧含量与之相比降低了约 1/3.其原理示意如图 6.

REFERENCES

- 1 Yajima S, Hayashi J, Omori M. Chem Lett, 1975, 9: 931 ~ 934
- 2 Yajima S, Okamura K, Hayashi J. Chem Lett, 1975, 12: 1209 ~ 1212
- 3 Le P, Monthieux M, Oberlin A. J Eur Ceram Soc, 1993, 11(2): 95 ~ 103
- 4 Laffon C, Flank M, Lagarde P. J Mater Sci, 1989, 24: 1503 ~ 1512
- 5 Bibbo S, Benson M, Pantano G. J Mater Sci, 1991, (26): 5075 ~ 5082
- 6 Rachman C, Heuer H. J Am Ceram Soc, 1988, 71(3): 132 ~ 135
- 7 Bouillon E, Mocaer D, Villeneuve F. J Mater Sci, 1991, (26): 1517 ~ 1523
- 8 Sacks D. Ceram Eng Sci Proc, 1995, 16(40): 25 ~ 35
- 9 Wang Yingde(王应德), Feng Chunxiang(冯春祥), Song Yongcai(宋永才). Aerospace Mater & Technol(宇航材料工艺), 1997(2): 21 ~ 25
- 10 Hasegawa Y, Iimura M, Yajima S. J Mater Sci, 1980, (15): 720 ~ 728
- 11 Wang Hao(王浩), Li Xiaodong(李效东), Peng Ping(彭平). J Chin Ceram Soc(硅酸盐学报), 2002, 30(2): 244 ~ 246
- 12 Shimoo T, Sugimoto M, Okamura K. J Ceramic Soc Jpn. 1991, 99: 514 ~ 517
- 13 John A. Lange's Handbook of Chemistry. 15th Edition. Beijing: McGraw-Hill, Inc. 1999. 4. 50
- 14 Hasegawa Y. J Mater Sci, 1989, 24: 1177 ~ 1190
- 15 Dong S, Chollon G, Lahaye M. J Mater Sci, 2001, (36): 2371 ~ 2381

STUDY ON THERMAL-CURING OF POLYCARBOSILANE FIBERS

ZHENG Chunman, ZHU Bing, LI Xiaodong, WANG Yifei

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

Abstract Polycarbosilane (PCS) is the precursor of SiC ceramic fibers, and oxidation-curing process of PCS fibers is an essential step of making Nicalon style SiC fibers. The oxygen introduced into PCS fibers seriously affects the mechanical properties of SiC fibers at high temperature. In this paper, the probability whether PCS fibers can be thermal-cured without oxygen was investigated. It was found that a minimal degree of oxidation-curing of PCS fibers was necessary for their further thermal curing. Under these conditions the oxygen content of fibers decreases, and their properties can be improved. The mechanism of thermal-curing of low degree oxidation-curing PCS fibers and the function of oxygen were investigated. Results showed that the minimal degree of oxidation-curing was corresponding to a 9% weight gain of PCS fibers. During the thermal-curing process, the Si—H of bonds PCS were mostly consumed and Si—CH₂—Si structure was formed; Si—OH was formed when a little oxygen was introduced into PCS fibers in the oxidation-curing process and may form Si—O—Si structure during further thermal-curing, making a protective layer on the surface of PCS fibers.

Key words Polycarbosilane, Oxidation-curing, Thermal-curing, SiC fibers, Weight gain, Gel content