

聚碳硅烷纤维化学气相交联研究*

毛仙鹤, 宋永才, 李 伟

(国防科技大学 航天与材料工程学院 湖南 长沙 410073)

摘要:以环己烯作为反应气氛,对聚碳硅烷(PCS)纤维进行了化学气相交联不熔化处理。与空气不熔化处理进行对比,研究了不熔化过程中 PCS 纤维的反应程度及凝胶含量的变化,并进行了元素分析和热重差热分析,初步探讨了 PCS 纤维环己烯化学气相交联反应的机理。结果表明,在环己烯气氛中,PCS 分子结构中 Si-H 键的反应程度随不熔化温度的提高逐渐增加,相应地,PCS 纤维的凝胶含量迅速提高直至不熔。环己烯受热后产生自由基,引发 PCS 分子中的 Si-H 和 Si-CH₃ 键断裂形成自由基,促进 PCS 分子间形成 Si-CH₂-Si 结构而实现交联。

关键词:聚碳硅烷;环己烯;化学气相交联;碳化硅纤维

中图分类号:TQ343 文献标识码:A

Study on Chemical Vapor Curing Method for Polycarbosilane Fiber

MAO Xian-he, SONG Yong-cai, LI Wei

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract Chemical vapor curing (CVC) method for polycarbosilane (PCS) fiber with unsaturated hydrocarbon vapor, cyclohexene, was studied and compared with air oxidation curing method. The analysis of composition and thermogravimetry of PCS fiber in the process of CVC was also characterized and an elementary reaction mechanism was discussed. The results show that Si-H bond in the molecular structure of PCS reacted during the cyclohexene curing process and the reaction degree increased with the rise of the curing temperature. Simultaneously, gel content of PCS fiber rapidly increased till PCS fiber became infusible. Si-H bond and Si-CH₃ bond broke and formed free radicals through the agency of cyclohexene radical while being heated up, and then formed the structure of Si-CH₂-Si, resulting in cross-linking between PCS molecules.

Key words polycarbosilane; cyclohexene; chemical vapor curing; SiC fiber

不熔化处理是有机先驱体转化法制备 SiC 纤维的重要工序之一,它的作用是使聚碳硅烷(polycarbosilane, PCS)纤维中的分子发生缩聚交联反应,生成不溶不熔的三维网络结构,以在后续烧成中维持纤维形貌,获得性能优异的 SiC 纤维^[1-2]。目前国内主要采取空气不熔化方法,但该方法会在 SiC 纤维中引入 14%~16% 的氧,使纤维产生大量 SiC_xO_y 复合相,严重影响纤维的耐温性及抗氧化性^[3-5]。

因此,采用非氧气氛下的不熔化处理是解决问题的关键。日本碳公司、宇部兴产公司采用的惰性气氛下电子束辐照方法使 Hi-NicalonS 的氧含量降低到约 0.2wt%,纤维的纯度大大提高,表现出优异的力学性能与耐温性。但该方法设备昂贵,程序复杂,成本较高^[1]。化学气相反应法(Chemical Vapour Curing, CVC)是由日本特殊无机材料研究所的长谷川良雄(Yoshio Hasegawa)提出的,他采用含氯化物和不饱和碳氢化合物作为不熔化气氛,制得的 SiC 纤维的抗张强度达到 2.5GPa 以上,在 1400℃ 的高温下纤维强度也无明显损失,在非氧气氛中 1500℃ 加热 8h,强度保留率还达到 50%。而且该法处理成本较低,容易实现工业化批量处理^[6-7]。

本文以 PCS 纤维为原料,以环己烯作为主要活性气氛进行不熔化处理的研究,对不熔化处理的方

* 收稿日期:2005-10-08

基金项目:国家部委资助项目,国防科技重点实验室基金资助项目

作者简介:毛仙鹤(1978-),女,博士生。

法与条件进行了探索,并利用 IR、TG 等分析手段对不融化处理过程及不融化 PCS 纤维的组成与结构进行了分析研究。

1 实验

1.1 PCS 纤维的 CVC 处理及凝胶含量测定

将 PCS 纤维置于自制加热装置中,抽真空后通入 N_2 保护,升温至 $130^\circ C$ 左右通入不饱和烃,继续升温至 $400^\circ C$ 。在不同反应温度段取样,进行红外分析及凝胶含量测定。

1.2 分析与测试

(1) 红外分析。用 Nexus670 傅立叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)测定 PCS 纤维的 FTIR 谱,用 KBr 压片法,波谱范围为 $4000 \sim 400 cm^{-1}$ 。定量分析 Si-H 键反应程度,以 Si-CH₃ 的 CH₃ 变形振动峰($1250 cm^{-1}$)为内参比峰,衡量 Si-H 伸缩振动峰($2100 cm^{-1}$)的变化,并按下式计算反应程度:

$$P_{Si-H}(\%) = \frac{(A_{Si-H}/A_{Si-Me})_{original} - (A_{Si-H}/A_{Si-Me})_{cured}}{(A_{Si-H}/A_{Si-Me})_{original}} \times 100(\%) \quad (1)$$

(2) 凝胶含量。用索氏提取器,以二甲苯为提取剂提取 20 次,准确称量提取不融化前后纤维的质量,计算 PCS 纤维中的凝胶含量。

(3) 元素分析。用 CS-444 碳硫分析仪红外吸收法测定纤维中碳元素含量。用灼烧重量法测定硅元素含量。用 IRO-I 氧测定仪测定氧元素含量。

(4) 热重-差热分析。采用上海分析仪器厂的 WRT-1 型热分析仪对 PCS 纤维的 CVC 反应过程进行分析, N_2 保护 $\alpha-Al_2O_3$ 坩埚。

2 结果与讨论

2.1 PCS 纤维不融化前后的红外光谱分析

将 PCS 原纤维分别置于空气和环己烯气氛中 CVC 处理至 $250^\circ C$,处理前后 PCS 纤维的红外光谱示于图 1 中。

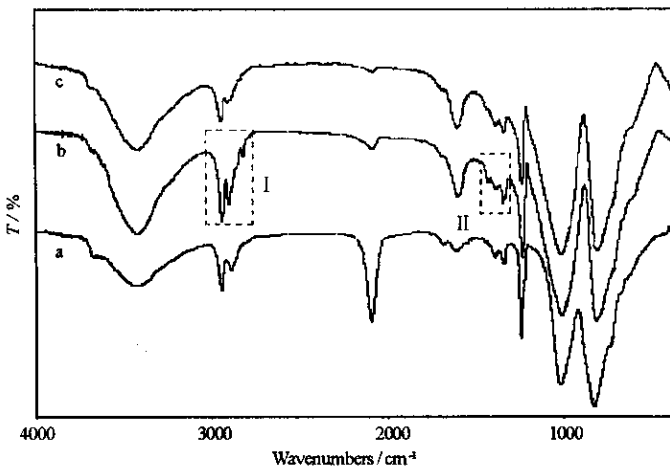


图 1 PCS 纤维的红外光谱图

(a. PCS 纤维 b. PCS 纤维 CVC 处理至 $250^\circ C$ c. PCS 纤维空气不融化至 $250^\circ C$)

Fig.1 Fourier transform infrared spectra of PCS fibers

从图 1 中可以看出:同原纤维 a 相比,CVC 处理后纤维 b 的 Si-H 伸缩振动峰($2100 cm^{-1}$)强度有明显的减弱。这说明,同空气中 PCS 纤维的氧化反应一样,环己稀与 PCS 纤维反应也主要是 Si-H 键的反应。

值得注意的是,环己烯 CVC 处理后的纤维 b 在 $2950, 2900\text{cm}^{-1}$ 的 C-H 伸缩振动峰右侧 I 区出现了位置为 2880 和 2838cm^{-1} 的微弱肩峰和伴峰,而在 II 区,除了 PCS 纤维固有的 Si-CH₃ 中 C-H 振动峰 (1400cm^{-1}) 和 Si-CH₂-Si 中 C-H 振动峰 (1360cm^{-1}) 外,在 $1376\text{cm}^{-1}, 1456\text{cm}^{-1}$ 处出现了两个弱峰。与典型的 PCS 纤维的红外光谱相比,可以看出这些吸收峰不属于 PCS 的吸收,反映了在 PCS 中新的结构的形成。

为了判定这些新峰的归属,将最可能的有关物质环己烯和环己烷的红外谱图与之进行比较,可以发现,在 PCS 纤维出现的新峰中既有接近于环己烯(如 $2858\text{cm}^{-1}, 2837\text{cm}^{-1}$ 吸收峰)的 C-H 吸收峰,也有接近于环己烷(如 $2850\text{cm}^{-1}, 1450\text{cm}^{-1}$ 吸收峰)的 C-H 吸收峰。说明 PCS 纤维在 CVC 处理后可能将环己烯或环己烷作为侧基引入了结构中(在图 1 中未观察到 3020cm^{-1} 处的双键 C-H 伸缩振动峰,可能是由于引入量相对较低而被饱和 C-H 吸收峰所掩盖)。实验中发现, $250 \sim 300^\circ\text{C}$ 处理后的样品中可以发现这些新峰,而在较低温度或更高温度处理后的纤维中,不能观察到。这表明通常条件下这些引入含碳侧基的反应发生的程度是较低的。

2.2 PCS 纤维不熔化前后的反应程度及凝胶含量分析

为了研究 PCS 纤维 CVC 反应机理,本文以环己烯和空气作为反应气氛,测定了 PCS 纤维的反应程度及凝胶含量随温度的变化,结果示于图 2 和图 3 中。

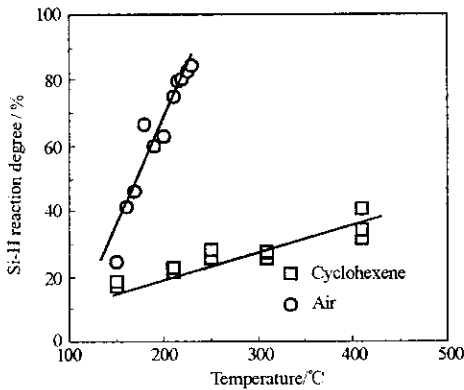


图 2 不熔化温度对 PCS 纤维 Si-H 反应程度的影响
Fig.2 Effect of curing temperature on Si-H reaction degree

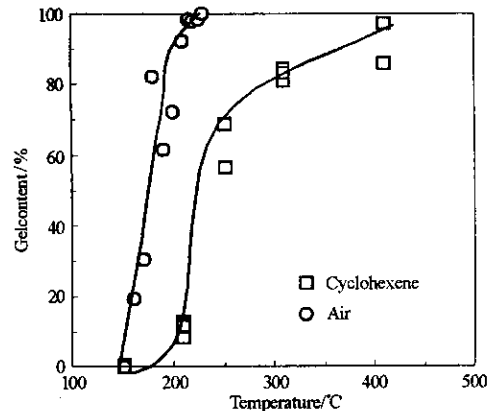


图 3 不熔化温度对 PCS 纤维凝胶含量的影响
Fig.3 Effect of curing temperature on Gel weight content in PCS fiber

从图 2 中可以看出:在 2 种不熔化气氛下,PCS 纤维的反应程度 $P_{\text{Si-H}}$ (%) 都是随温度的升高而均匀提高的,但是空气中 PCS 纤维的 Si-H 键反应速率明显高于其在环己烯气氛中的反应速率。在图 3 中,PCS 纤维在 2 种条件下的凝胶质量百分数均随温度的升高而逐渐增加,最后都达到了 100%,即实现了不熔化。但是凝胶含量发生剧增的温区有所不同。空气不熔化 PCS 纤维的凝胶含量剧增发生在 150°C 到 200°C ,纤维的凝胶含量就超过了 80%。而环己烯 CVC 处理的纤维的凝胶含量剧增温区出现在 $220^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$,这与图 2 所示的 2 种条件下 Si-H 反应速度大小的结论是一致的。

PCS 纤维在经空气不熔化处理后,凝胶含量达到 80% ~ 100% 时,在高温烧成后维持纤维状态并具有良好的抗张强度。因此一般认为凝胶含量大于 80% 的 PCS 纤维已经实现了不熔化^[1-2]。将 PCS 纤维在 2 种条件下不熔化处理过程中的凝胶含量与 $P_{\text{Si-H}}$ 的关系示于图 4,把 PCS 纤维出现凝胶点时 Si-H 键反应程度记为 $(P_{\text{Si-H}})_{\text{gel}}$,凝胶含量达到 80% 以上所需反应程度记为 $(P_{\text{Si-H}})_{\text{gel} > 80\%}$,可得到如表 1 所示的几组数据。结果表明,环己烯 CVC 法与空气不熔化相比,PCS 纤维实现不熔化所需 Si-H 键反应程度较低,即 PCS 分子交联反应效率较高。

在空气中不熔化处理时,PCS 分子中的 Si-H 键在 O₂ 作用下发生断键,生成硅过氧化自由基并转变为硅自由基,硅自由基继续氧化生成 -Si-OH,然后脱水缩合,最终在 PCS 分子间形成 Si-O-Si 键桥结

构^[2]。其中有相当一部分 Si-OH 残留在分子结构当中,对分子间交联没有起到作用,因此造成实现不熔
化需要较高的 Si-H 键反应程度。

表 1 PCS 纤维的凝胶化条件

Tab.1 Gelation condition of PCS fiber

Curing	(P _{Si-H}) _{gel} /%	(P _{Si-H}) _{gel > 80%} /%
Air	40	65
Cyclohexene	22 ~ 26	28 ~ 32

*(P_{Si-H})_{gel}: P_{Si-H} when gel weight content begins to increase rapidly;

(P_{Si-H})_{gel > 80%}: P_{Si-H} when gel weight content begin to go beyond 80%.

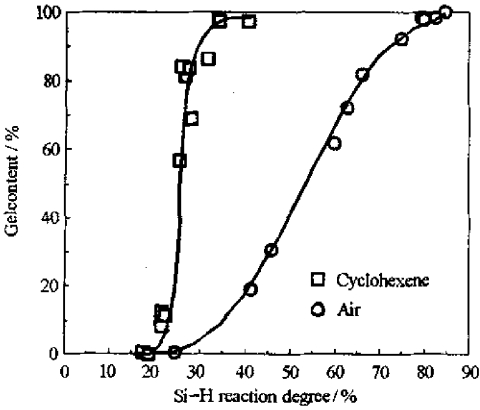


图 4 PCS 纤维的反应程度与凝胶含量关系

Fig.4 Effect of Si-H reaction degree on Gel content in PCS fiber

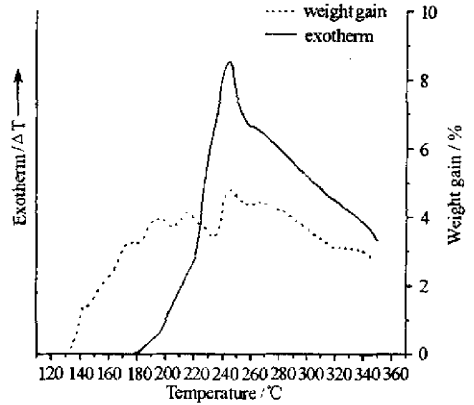


图 5 环己烯气氛中 PCS 纤维的 TG - DTA 曲线

Fig.5 TG-DTA curve of PCS fiber in a cyclohexene flow

在环己烯气氛中,PCS 纤维在 30%左右的反应程度就实现了不熔化,与空气不熔化相比,PCS 分子
交联反应效率较高。这是由于环己烯 CVC 处理的反应机理不同于空气不熔化机理,造成了表 1 所示的
PCS 纤维凝胶化条件的差异。

2.3 PCS 纤维环己烯 CVC 处理过程中的热量、质量变化

将 PCS 纤维置于 WRT-1 型热分析仪中,在高纯 N₂ 气氛下(N₂ 流量为 40mL/min)以 1°C/min 的速度
从 130°C 加热至 350°C,其中在 130°C ~ 250°C 通入环己烯。所得 TG-DTA 曲线如图 5。

从图 5 中可以看到:PCS 纤维在环己烯气氛中的反应是一个放热反应并伴随着增重。反应在 180°C
开始放热,在 240 ~ 250°C 放热达到高峰,随后停止通入环己烯,放热减弱。这一结果表明,在 CVC 过程
中,纤维中活泼的 Si-H 基团在环己烯作用下断开,经过反应重新结合成更稳定结构,由此导致反应热放
出。

纤维在 130°C 通入环己烯后就开始增重。当在 250°C 停止通入环己烯以后,纤维略有失重。增重说
明有某种基团引入到 PCS 的分子结构中,结合前面的红外分析结果认为,可能有含碳侧基引入到 PCS
纤维中。而失重是因为停止通入环己烯以后继续加热,PCS 纤维产生热交联。从图 5 中可看出反应后
纤维的增重率为 3%,要比空气不熔化条件下的增重率低很多。这同时也说明 CVC 过程中只有少量含
碳侧基被引入,这与前面红外光谱分析的结果一致。

2.4 PCS 纤维不熔化前后的元素分析

为了进一步探明 PCS 纤维在环己烯 CVC 处理中的变化,对不同条件下的 PCS 纤维进行元素分析,
结果如表 2 所示。

表 2 PCS 纤维的元素组成

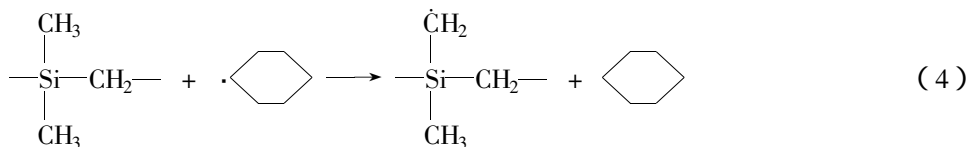
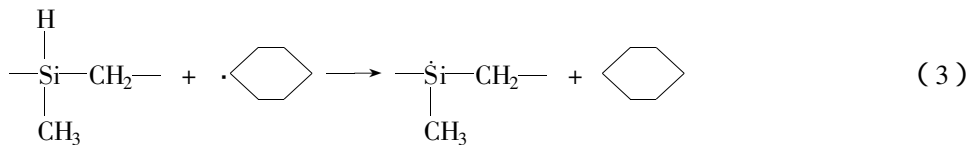
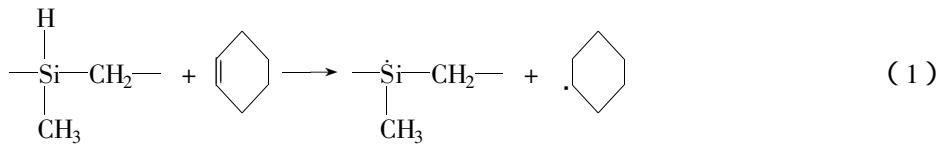
Tab.2 Element composition of PCS fibers

Sample	Conditions	Composition (wt%)			C/Si (at.)	O/Si (at.)
		Si	C	O		
A	Original	49.4	40.2	1.6	1.90	0.06
B	CVC to 250°C	45.9	41.4	5.1	2.10	0.19
C	Annealed to 350°C	43.5	40.9	4.1	2.20	0.17
D	Air oxidized	42.7	30.2	15.2	1.65	0.62
E	Thermal curing	47.2	35.4	11.5	1.75	0.43

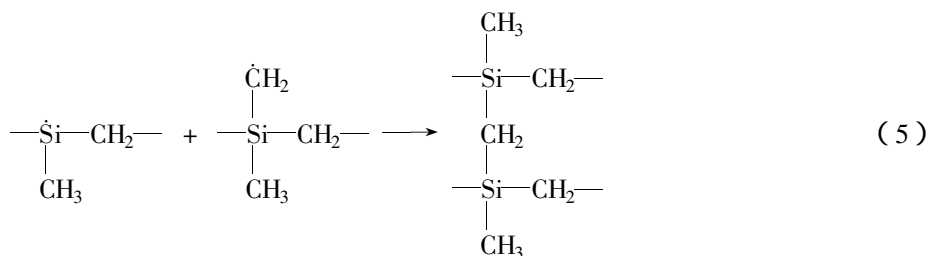
从表 2 中数据可知:相比空气不熔化以及热交联处理所引入的高达 11 wt% ~ 15 wt% 的氧含量,通过 CVC 处理后纤维的氧含量降低到 5wt% 左右,而退火处理可使氧含量进一步降低,反映出可能存在脱氧反应。另一个现象是环己烯 CVC 处理后,纤维的硅含量降低而碳含量有少许增加,虽然硅元素和氧元素含量降低后必然使体系的碳含量相应地增加,但 C/Si 比值的增加表明 CVC 反应的确在 PCS 分子中引入了少量含碳基团。

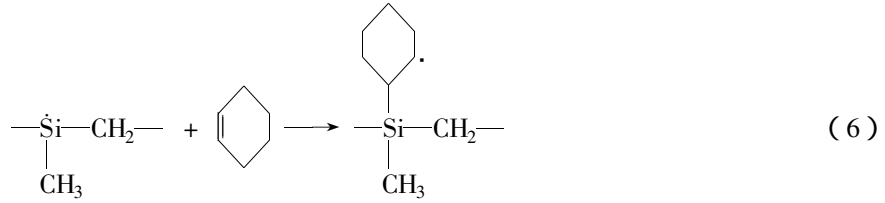
2.5 PCS 纤维环己烯 CVC 反应机理的初步分析

对 PCS 纤维 CVC 反应产生的气体进行气质联用分析,发现气体样品中存在环己烷和小分子硅烷,再根据前述实验现象,结合 CVC 过程中自由基变化的测试分析,本文认为,PCS 纤维 CVC 反应是类似于电子束辐照的自由基反应。环己烯受热后形成自由基,引发 PCS 分子中的 Si-H 和 Si-CH₃ 键断裂,生成 Si 自由基和 Si-CH₂ 自由基,促进 PCS 分子的进一步交联,最终形成 Si-CH₂-Si 结构。其反应过程可能如下:



随着温度的升高,在环己烯的作用下,不断有自由基形成,自由基彼此间的再结合、转位,形成交联,反应产生的 Si 自由基和 Si-CH₂ 自由基结合形成 Si-CH₂-Si 结构,从而使 PCS 分子实现不熔化:





一部分硅烷自由基在反应中亦可夺取其它分子上的 H,生成硅烷小分子逸出,这在 CVC 反应气体产物的色质联用分析中得到证实。硅烷小分子的逸出,同时带走了部分硅和碳,而最终元素分析结果却显示了碳含量的少许增加,这表明的确有少量含碳侧基引入到 PCS 分子中。

3 结论

(1)以环己烯作为 CVC 反应气氛,反应温度达到 300℃左右,就可以实现 PCS 纤维的不熔化。

(2)与空气不熔化相比,环己烯 CVC 法能使 PCS 纤维在较低的反应程度下(30%左右)实现不熔化,提高了 PCS 分子的交联反应效率。而且 CVC 处理后纤维的氧含量降低到 5wt%左右,远低于空气不熔化引入的氧含量。

(3)PCS 纤维在环己烯中的交联反应,主要是环己烯引发的 Si-H 键和 Si-CH₃ 键的自由基反应,反应形成 Si-CH₂-Si 结构,有少量含碳侧基引入 PCS 分子结构中。

参考文献:

- [1] 楚增勇,宋永才,冯春祥. 先驱体转化法连续 SiC 纤维国内外研究与开发现状[J]. 无机材料学报,2002,17(2):193-201.
- [2] 程祥珍,肖加余,谢征芳,等. 聚碳硅烷纤维的不熔化与 SiC 纤维制备研究[J]. 材料工程,2004,(1):29-32.
- [3] Shimoo T, Okamura K, Morisada Y. Active-to-Passive Oxidation Transition for Polycarbosilane-Derived Silicon Carbide Fibers Heated in Ar-O₂ Gas Mixtures[J]. J. Mater. Sci.,2002,37:1793-1800.
- [4] Takeda M, Urano A, Sakamoto J, et al. Microstructure and Oxidation Behavior of SiC Fibers Derived From Polycarbosilane[J]. J. Am. Ceram. Soc.,2000,83(5):1171-1176.
- [5] Mah T, Hecht N L, Cullum D E Mc, et al. Thermal Stability of SiC Fibers(Nicalon)[J]. J. Mater. Sci.,1984,19(4):1191-1201.
- [6] Hasegawa Y. SiC Fiber Prepared from Polycarbosilane Cured Without Oxygen[J]. J. Inorg. Organomet. Polym. 1992,(1):161-169.
- [7] Hasegawa Y. New Curing Method for Polycarbosilane with Unsaturated Hydrocarbons and Application to Thermally Stable SiC Fiber[J]. Compos. Sci. Technol.,1994,51:161-166.

