

聚碳硅烷纤维的空气不熔化反应动力学研究*

程祥珍, 谢征芳, 宋永才, 肖加余

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:以高压法聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)纤维的空气不熔化为例,采用多曲线积分法研究了 PCS 纤维空气不熔化反应动力学。结果表明,高压法 PCS 纤维的空气不熔化反应活化能约 60~70 kJ/mol。通过研究不同的机理函数的对数与温度倒数的关系,结果表明,PCS 纤维空气不熔化过程由随机成核和生长机理($n=3$)的表面反应控制。根据该反应机理,同样得到高压法 PCS 的空气不熔化反应活化能约 60~70 kJ/mol,指前因子 A 约为 77.64。

关键词:聚碳硅烷纤维;空气不熔化;热分析;动力学

中图分类号:TQ343 **文献标识码:**A

Research on the Air Curing Kinetics of Polycarbosilane Fiber

CHENG Xiang-zhen, XIE Zheng-fang, SONG Yong-cai, XIAO Jia-yu

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

Abstract:The air curing kinetics of PCS fiber was investigated by multi-curve integral method of thermogravimetric analysis. The PCS fiber was obtained by melt spinning of PCS which was synthesized at high temperature under high pressure. The results show that the apparent active energy of curing reaction of the PCS fiber is about 60~70 kJ/mol. The relationships between the mechanism functions and the curing temperature were studied. The results show that the air curing reaction of PCS fiber is controlled by the surface reaction of random nucleation and growth mechanism ($n=3$). According to the reaction mechanism, the apparent active energy of curing reaction of PCS fiber is also found to be about 60~70 kJ/mol. As a consequence, the exponential coefficient, A , is about 77.64.

Key words: polycarbosilane fiber; air curing; thermogravimetric analysis; kinetics

有机先驱体转化法制备 SiC 纤维主要包括聚碳硅烷(PCS)先驱体的合成、PCS 熔融纺丝、PCS 纤维的不熔化和 PCS 不熔化纤维的烧成等工序。其中,PCS 纤维的空气不熔化过程,对 SiC 纤维的组成、结构和性能具有重要影响^[1-4]。PCS 的空气不熔化,除了与反应温度、反应时间等因素有关外,不同的 PCS 表现出不同的不熔化反应活性。研究表明^[3-4],与常压 PCS 相比,高压法 PCS 具有高分子部分含量较高, Si-H 键含量高等优点,这就意味着高压法 PCS 具有更多的交联结构,引入更少的氧即可实现不熔化,即高压法 PCS 具有更高的不熔化反应活性。

PCS 纤维的空气不熔化动力学是确定不熔化工艺条件的理论基础,国内外在这方面的研究报道较少。Suwardie 等人研究了 PCS 先驱体的交联动力学^[5],王浩研究了常压法 PCS 纤维的交联动力学^[6],高压法 PCS 纤维的空气不熔化反应动力学尚未见报导。为此,本文在高压法 PCS 纤维的制备工艺基础上,利用热分析反应动力学法^[4-8]研究了其空气不熔化反应动力学。

1 实验部分

1.1 高压法 PCS 纤维的制备

以聚二甲基硅烷(PDMS)为原料在高压釜内 450℃ 反应 3h,经处理,得到软化点为 238℃、重均分子量约 4230 的 PCS^[9-10]。该 PCS 经单孔熔融纺丝即得 PCS 纤维。

* 收稿日期:2006-05-09

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(03JJY3070);国防科技重点实验室基金资助项目

作者简介:程祥珍(1977-),女,博士。

1.2 热分析方法

采用 NETZSCH STA 449C 型热分析仪(Thermogravimetric Analyses), 气氛为空气, 流速为 30ml/min, 升温速率分别为 0.3、0.5 和 1K/min。

2 结果与讨论

热分析反应动力学的基本假定为: 某个反应温度区间内是等动力学的, 即反应机理函数与温度无关, 仅与反应物的量有关, 而且反应为简单反应, 化学反应速率与温度的关系满足 Arrhenius 方程。

对于所研究的 PCS 纤维与空气的反应, 本文采用多曲线积分法^[4-8, 11-13]进行计算, 根据几个不同的升温速率获得的 TG-DTG 曲线, 可以不用假设 $f(\alpha)$ 即可求出动力学参数活化能 E 的值。为此, 分别以 $\beta = 0.3、0.5$ 和 $1\text{K}/\text{min}$ 进行热分析实验, 不同升温速率下的 TG 曲线如图 1 所示。

设 w_0 为纤维起始重量, w_t 纤维 $T(t)$ 时的重量, w_∞ 为纤维最大增重量, 则纤维的反应增重变化率 α 为:

$$\alpha = \frac{w_t - w_0}{w_\infty - w_0} \quad (1)$$

由于空气的浓度可视为不变, 因此, 反应速率方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

其中, α 为反应掉的反应物份数(又称反应度), k 为反应速率常数。

速率常数 k 随温度的变化规律可以用 Arrhenius 方程表示。

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

则

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

对于非等温热重实验, 反应是在程序控制升温速率下进行的, 有 $\frac{dT}{dt} = \beta$, β 为升温速率。则

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad (5)$$

将上式分离变量积分, 并令

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \quad (6)$$

根据指数积分计算,

$$\frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \approx \frac{AE}{\beta R} \cdot P(X) \quad (7)$$

其中, $X = -\frac{E}{RT}$, 所以近似认为:

$$F(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \cdot P(X) \quad (8)$$

即

$$\beta = \frac{AE}{RF(\alpha)} \cdot P(X) \quad (9)$$

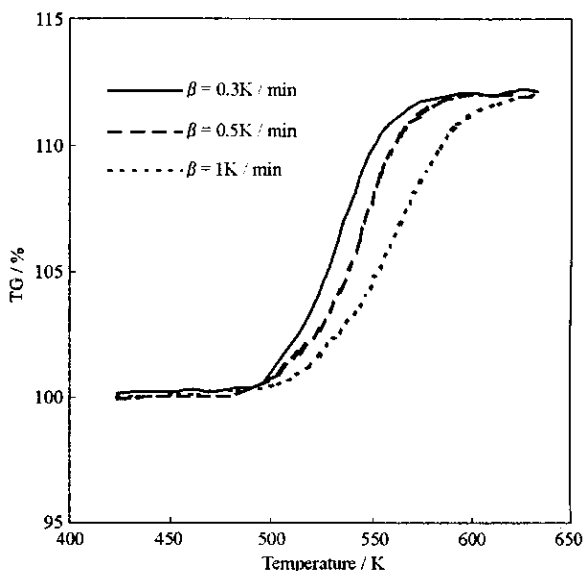


图 1 PCS 原纤维在空气中不同升温速率下的 TG 曲线
Fig. 1 TG curves of PCS green fibers in an air flow with various heating rates

根据 Doyle 提出的 $P(X)$ 函数的近似表达式

$$\ln P(X) = -2.315 + 0.4567X \quad (10)$$

所以,

$$\ln \beta = \ln \frac{AE}{RF(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (11)$$

式中 T 为升温速率为 β 时, 图 1 中 TG 曲线上转变分数 α 到达一恒定值时所对应的绝对温度。当 α 一定时, $F(\alpha)$ 为定值, $\ln(\beta)$ 与 $\frac{1}{T}$ 呈线性关系, 因此从直线的斜率便可求得活化能 E , 而与 $f(\alpha)$ 的形式无关。取不同的 α 值, 如 0.2、0.4、0.6 和 0.8

$\ln(\beta)$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系如图 2 所示。

根据图 2 趋势线的斜率及式 (11) 可以求出 PCS 空气不熔化反应的表观活化能 E , 结果见表 1。

表 1 不同 α 值时 PCS 空气不熔化反应的表观活化能 E
Tab. 1 Apparent active energy E of PCS curing process at various α values

α	0.2	0.4	0.6	0.8	Average
E (kJ·mol ⁻¹)	72	62	58	56	62

由表 1 数据知, 高压合成的 PCS 空气不熔化反应活化能约为 62 kJ/mol, 而常压合成的 PCS^[6] 活化能约为 79 kJ/mol, 这与具有相近软化点和分子量分布的高压 PCS 比常压 PCS 具有更高的 Si-H 含量^[4,9] 是一致的。这进一步表明了在不熔化过程中, 高压合成的 PCS 引入较少的氧即可实现 PCS 纤维的不熔化。

根据式 (8), 两边取对数得

$$\ln F(\alpha) = \ln \frac{AE}{\beta R} + \ln P(X) \quad (12)$$

即

$$\ln F(\alpha) = \ln \frac{AE}{R\beta} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (13)$$

那么, 在一定的升温速率下, 对于正确的机理函数, 以 $\ln F(\alpha) \sim 1/T$ 作图, 则必然是一直线。常用的反应机理函数及对应的速率控制步骤如表 2 所示。

表 2 动力学函数和相应的反应机理^[13]
Tab. 2 Kinetic functions and related reaction mechanisms

编号	名称	机理	符号	积分形式动力学函数 $F(\alpha)$
1	抛物线法则	一维扩散, 1D	D_1	α^2
2	Valensi 方程	二维扩散, 2D	D_2	$\alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)$
3	Jander 方程	三维扩散 球形对称, 3D	D_3	$[1 - (1-\alpha)^{3/2}]^2$
4	Ginstling-Brounshtein 方程	三维扩散 球形对称, 3D	D_4	$(1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^{3/2}$
5	Avrami-Erofeev 方程	成核和生长, $n=1$	A_1	$-\ln(1-\alpha)$
6	Avrami-Erofeev 方程	成核和生长, $n=1.5$	$A_{1.5}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{3/2}$
7	Avrami-Erofeev 方程	成核和生长, $n=2$	A_2	$[-\ln(1-\alpha)]^{4/2}$
8	Avrami-Erofeev 方程	成核和生长, $n=3$	A_3	$[-\ln(1-\alpha)]^{5/3}$
9		相界面反应 (圆柱形对称)	R_2	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$
10		相界面反应 (球形对称)	R_3	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$

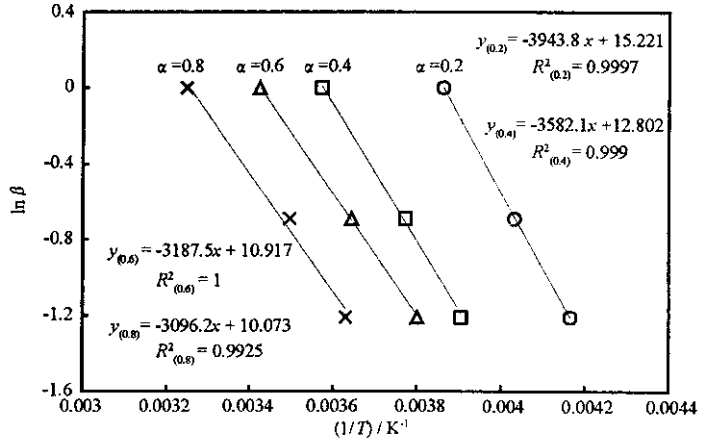


图 2 不同的 α 值对应的 $\ln \beta$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系图

Fig. 2 Relationship between $\ln \beta$ and $\frac{1}{T}$ with various α

以升温速率 β 为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 为例, 将表 2 所示机理函数代入式(13), 以 $\ln F(\alpha) \sim 1/T$ 作图, 如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 其中线性度最好的为 A_3 , 即可以认为 PCS 纤维空气不熔化过程由随机成核和生长机理 ($n=3$) 的表面反应控制, 即其反应动力学符合 Avrami-Erofeev 方程:

$$F(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3} \quad (14)$$

根据图 3 中 A_3 的趋势线 $y = -3897.6x + 6.8264$ 的斜率及式(13)求得 PCS 空气不熔化反应的活化能 E 约为 $70\text{kJ}/\text{mol}$, 与多 TG 曲线法求得的活化能相近, 说明该法判断机理函数比较可信, 即高压法 PCS 纤维的空气不熔化反应活化能约 $60\sim 70\text{kJ}/\text{mol}$ 。

根据随机成核和生长 ($n=3$) 的机理, 将 $\alpha=0.6$ 代入 Avrami-Erofeev 方程, 求得 $F(\alpha)$ 为 0.97 根据图 2 中 $\alpha=0.6$ 时的趋势线的斜率及式(11), 得 PCS 空气不熔化反应的指前因子 A 约为 77.64 。

3 结论

本文采用多曲线积分法研究了高压法 PCS 纤维的空气不熔化反应动力学, 结果表明, 高压法 PCS 纤维的空气不熔化反应活化能约 $60\sim 70\text{kJ}/\text{mol}$ 。

通过研究不同的机理函数的对数 $\ln F(\alpha)$ 与 $1/T$ 的关系, 结果表明, PCS 纤维空气不熔化过程由随机成核和生长机理 ($n=3$) 的表面反应控制。根据该反应机理得到 PCS-HP 的空气不熔化反应活化能约 $60\sim 70\text{kJ}/\text{mol}$, 指前因子 A 约为 77.64 。

参考文献:

- [1] Yajima S, Hasegawa Y, Hayashi J. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber with High Tensile Strength and High Young's Modulus. Part I. Synthesis of Polycarbosilane as Precursor [J]. J. Mater. Sci., 1978, 13: 2569-2576.
- [2] Hasegawa Y, Iimura M, Yajima S. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber. Part II. Conversion of Polycarbosilane Fiber into Silicon Carbide Fibers [J]. J. Mater. Sci., 1980, 15: 720-728.
- [3] 程祥珍, 宋永才, 谢征芳, 等. 聚碳硅烷纤维的不熔化工艺研究 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(11): 1352-1355.
- [4] 程祥珍. 聚碳硅烷的高温高压合成与碳化硅纤维制备研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2004.
- [5] Suwardie H, Kalyon D M, Kovenklioglu S. Thermal Behavior and Curing Kinetics of Polycarbosilane [J]. J. Appl. Polym. Sci., 1991, 42: 1087-1095.
- [6] 王浩. 聚碳硅烷纤维的预氧化及无机化 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2000.
- [7] 沈兴. 差热-热重分析与非等温固相反应动力学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
- [8] 于伯龄, 姜胶东. 实用热分析 [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1990.
- [9] 谢征芳, 程祥珍, 宋永才, 等. 聚碳硅烷的高温高压合成与减压蒸馏研究 [J]. 国防科技大学学报, 2006, 28(2): 39-43.
- [10] 谢征芳, 程祥珍, 宋永才, 等. 高压合成聚碳硅烷的沉淀与复配研究 [J]. 国防科技大学学报, 2006, 28(4):
- [11] 胡慧萍, 陈德本, 钟家永. 聚硅烷的热分解动力学研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1994, 3: 82-86.
- [12] Shimoo T, Toyoda F, Okamira K. Oxidation Kinetics of Low-oxygen Silicon Carbide Fiber [J]. J. Mater. Sci., 2000, 35: 3301-3306.
- [13] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1985.

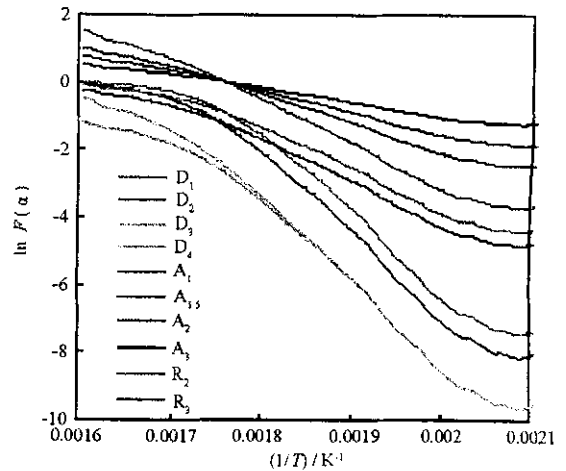


图 3 PCS 纤维空气不熔化过程 $\ln F(\alpha)$ 与 $1/T$ 的关系
Fig. 3 Relationship between $\ln F(\alpha)$ and $1/T$ during the curing process of PCS fiber

