

聚碳硅烷纤维的空气不熔化处理

王 军* 冯春祥 宋永才

(国防科学技术大学五系 长沙 410073)

摘要 用热重和红外光谱分析了聚碳硅烷纤维在空气中的不熔化处理过程,确定了不熔化处理的反应机理和反应条件.通过控制不熔化处理程度,有效地改善了碳化硅纤维的力学性能.

关键词 聚碳硅烷,不熔化处理,碳化硅纤维

先驱体转化法制备碳化硅(SiC)陶瓷纤维是矢岛圣使于1975年发明的^[1].SiC纤维的力学性能主要取决于它的化学组成和结构,而这又取决于先驱体聚碳硅烷(PCS)的结构组成和适宜的纤维制备工艺.其中,聚碳硅烷原纤维的不熔化处理是影响SiC纤维性能的一个关键工艺.目前,国外研究的不熔化处理有液相法、气氛法和高能射线照射法^[2~4].我们开展了连续SiC纤维的制备工艺及中试技术的研究.在不熔化处理过程中,采用了空气法.本文研究了空气法不熔化处理的反应机理、不熔化程度的表征及影响因素,通过控制不熔化处理过程中氧的引入量,有效地改善了SiC纤维的力学性能.

1 实验

1.1 聚碳硅烷的合成及纺丝

采用化工部星火化工厂生产的聚二甲基硅烷为原料,在高纯N₂保护下经常压高温裂解,制得黄棕色聚碳硅烷(PCS).根据裂解温度及恒温时间调节PCS的分子量及软化点.

采用熔融纺丝工艺,纺温为高于PCS软化点50~70℃,压力0.3MPa,牵伸速度400m·min⁻¹,喷丝孔直径0.25mm.纺出的纤维长度大于1000m,直径15~18μm.

1.2 聚碳硅烷纤维的不熔化处理

将PCS纤维置于空气中,以0.5℃·min⁻¹的升温速率加热至190~230℃,恒温一定时间.

1.3 热重分析

氧化气氛为空气,分别考察以升温速率为0.5℃·min⁻¹升温和在最高处理温度下恒温时PCS纤维重量随时间的变化.

1.4 烧结

将经不熔化处理的PCS纤维置于电加热炉内,在高纯N₂的保护下以1.5℃·min⁻¹的升温速率加热至1250℃,恒温60min.

1.5 红外分析和Si—H键反应程度的表征

* 男,27岁,博士研究生

收稿日期:1996-06-03,国家“八五”攻关和国家“863”高技术项目

日立 270-30 型红外分析仪. 采用 KBr 压片法, 波数 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$.
以红外谱图中 Si—CH₃ 键吸收峰(1260cm^{-1})为内标.

$$P_{\text{Si-H}}(\%) = \frac{(A_{2100}/A_{1260})_{\text{PCS原纤维}} - (A_{2100}/A_{1260})_{\text{不熔化纤维}}}{(A_{2100}/A_{1260})_{\text{PCS原纤维}}}$$

式中 A_{2100} 为 Si—H 键(2100cm^{-1})的吸光度; A_{1260} 为 Si—CH₃ 键(1260cm^{-1})的吸光度.

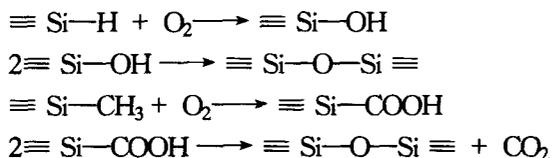
1.6 结构性能分析

在 YG001 型单丝强力仪上测试 SiC 纤维的抗拉强度.

2 结果与讨论

2.1 不熔化处理的机理分析

从图 1 中看出, 不熔化处理后 PCS 纤维内 Si—H 键的吸收峰(2100cm^{-1})明显减弱, Si—O—Si 键的吸收峰(1080cm^{-1})明显增强, 并出现了归属为 Si—OH 键(3680cm^{-1})的新的吸收峰. 这说明 PCS 纤维的不熔化处理过程主要是 Si—H 键被氧化的过程. 反应后期(PCS 纤维增重大于 14%)或处理温度高于 220°C 时, 还出现了 $\text{C}=\text{O}$ (1710cm^{-1})的吸收峰, 这表明不熔化处理后期或处理温度高于 220°C 时 Si—CH₃ 键也明显被氧化. 由此可以认为 PCS 纤维在不熔化处理过程中主要发生了下面的化学反应:



Si—OH 是一种不稳定的结构, 易于脱水而缩合成

Si—O—Si. 但 PCS 纤维的不熔化处理是一个气固相反应, PCS 分子链不容易移动, 只有邻近的 Si—OH 才有机会相互碰撞而缩合, 因而不熔化处理后 PCS 分子内残存有少量 Si—OH 键, 其红外谱图中出现了 3680cm^{-1} 新的吸收峰.

2.2 不熔化程度的表征

PCS 纤维不熔化程度不够或引入过多的氧都会严重影响 SiC 纤维的力学性能, 因此不熔化程度的控制非常重要. 在空气中 PCS 纤维的不熔化处理主要是纤维内 Si—H 键被氧化, Si—O—Si 键生成, 同时 PCS 熔点升高. 这些变化均可以作为不熔化程度的表征手段. 在实际操作中, 我们主要以不熔化处理过程中 PCS 纤维的增重($\Delta W \cdot W^{-1}\%$)和 Si—H 键吸光度的变化($P_{\text{Si-H}}\%$)来表征 PCS 纤维的不熔化程度(2.1 分析表明, PCS 纤维不熔化处理前期或温度低于 220°C 时纤维内 Si—CH₃ 很少与氧反应, 因此可以采用 Si—CH₃ 吸收峰做为表征 Si—H 键吸光度变化的内标. 但反应后期或温度高于 220°C 时 Si—CH₃ 开始参与氧化反应, 这一内标就只有象征性的意义了).

图 2 显示了不熔化处理温度为 200°C 时 PCS 纤维的增重与 Si—H 键吸光度的变化值之间的关系. 从中看出, 随着 PCS 纤维增重, Si—H 键吸光度的变化也增大. 图 2 还表明不熔化过程

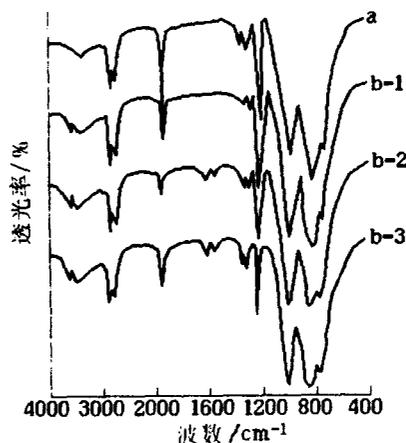


图 1 不熔化处理前后 PCS 纤维的红外谱图
a. PCS 纤维, b. 不熔化纤维(b-1:处理温度 200°C , 增重 10.5%; b-2:处理温度 200°C , 增重 14%; b-3:处理温度 220°C)

可以分为两个阶段:第一阶段 PCS 纤维的增重小于 14%, Si—H 键吸光度变化值小于 80%, 增重率与吸光度变化比值呈直线关系, 说明这一阶段 PCS 纤维的增重主要是由 Si—H 键的氧化所引起的. 但这条直线并不经过原点, 这是因为氧化反应初期 PCS 纤维表面吸附的一些水汽和集束剂受热挥发而抵消了一部分氧化引起的增重. 第二阶段 PCS 纤维的增重大于 14%, Si—H 键吸光度变化值大于 80%, 纤维增重随吸光度变化幅度相对要大一些, 这是因为在这一阶段 PCS 纤维内 Si—H 键含量减少, 部分 Si—CH₃ 键开始被氧化.

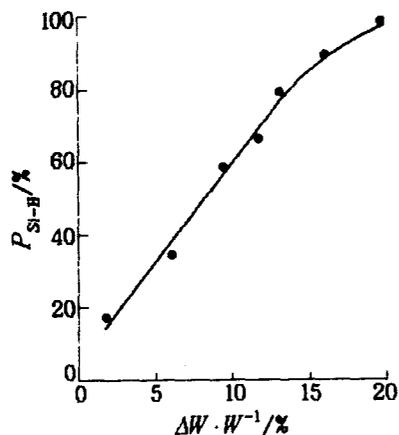


图2 PCS 纤维的增重与 Si—H 键吸光度变化的关系

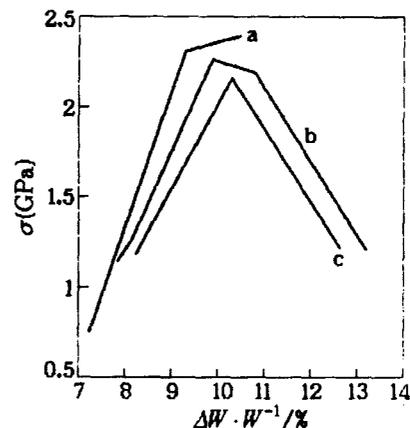


图3 PCS 纤维的增重对 SiC 纤维抗拉强度的影响
不熔化处理温度: a. 190°C, b. 200°C, c. 220°C

2.3 不熔化处理条件对纤维力学性能的影响

从图 3 中看出, 在不同处理温度下, PCS 纤维的增重在 9~11% 的范围内所制得的 SiC 纤维具有最高的抗拉强度, 同时较低的不熔化处理温度有利于提高 SiC 纤维的抗拉强度, 这说明 PCS 纤维中引入 9~11% 的氧就可实现完全不熔化, 同时较低的不熔化处理温度更有利于制备高强度的 SiC 纤维. 表 1 的分析表明采用空气法进行不熔化处理时, 氧化反应发生于约 160°C, 这说明只有 PCS 的软化点高于 160°C 时所纺出的纤维才能实施空气不熔化处理. 表 1 还表明反应温度高于 190°C 时 PCS 纤维才易于实现完全不熔化. 上述分析表明, 适当的不熔化处理温度应为 190~200°C, 当处理温度为 190°C 时恒温时间为 20~24 小时可使 PCS 纤维的增重达到 9% 以上, 当处理温度为 200°C 时仅需 6~8 小时. PCS 纤维增重为 9~11% 时 Si—H 键吸光度的变化比值为 70% 左右.

表 1 不同处理温度下 PCS 纤维的增重

处理温度(°C)	150	160	170	180	190	200	210	220	230
增重($\Delta W \cdot W^{-1} / \%$)	-0.54	1.27	3.76	6.97	10.7	13.5	16.1	18.7	19.5

在每一处理温度下均恒温 36h.

3 结论

1. PCS 纤维在空气中的不熔化处理过程是一个氧化过程, 主要是聚碳硅烷分子内的 Si—H 键与氧的反应, 同时一部分 Si—CH₃ 键也参与了反应.

2. PCS 纤维的增重为 9~11% 时不熔化完全, 烧成的 SiC 纤维具有最高的抗拉强度.

References

- 1 S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, *Chem. Lett.*, **1975**, 931.
- 2 J. Lipowitz, D. Jonathan, *US 4 743 662*, **1988** [*Chem. Abstr.*, **1988**, 109, 42570k].
- 3 D. Seyferth, G. H. Wiseman, C. A. Poutasse, A. Hendry, *Polym. Prepr.*, **1987**, 28(1), 389.
- 4 T. Iskikawa, S. Yajima, T. Yamamura, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **1992**, 2(1), 171.

The Oxidative Stabilization of Polycarbosilane Fibers in Air

WANG Jun* FENG Chun - Xiang SONG Yong - Cai

(*The Fifth Department, National University of Defense Technology, Changsha, 410073*)

Abstract The oxidative stabilization process of polycarbosilane fibers was monitored by TGA and IR spectra. The reaction mechanism and processing conditions were discussed. By controlling the stabilization extent, the mechanical properties of silicon carbide fibers were improved.

Keywords polycarbosilane, curing treatment, silicon carbide fibers