

聚碳硅烷纤维的不熔化处理研究

(III)——不熔化机理的探讨

李晓霞

(电子工程学院研究所 合肥 230037)

冯春祥 宋永才

(国防科学技术大学 长沙 410073)

文 摘 对 PCS 纤维空气氧化反应过程中产生的尾气进行了色谱分析,并对氧化后的纤维进行了红外分析,在此基础上推测了不熔化机理;采用 XPS 分析技术考察了氧在 PCS 纤维中的分布。结果表明,PCS 纤维氧化反应过程中有少量氢气生成,出现局部过热时伴随有 CO_2 生成;氧在不熔化 PCS 纤维中由表及里呈梯度分布,低温、长时的不熔化处理条件有利于氧在纤维中的扩散和均匀分布。

关键词 SiC 纤维,聚碳硅烷纤维,不熔化,气相色谱分析,XPS

Study on Curing of Polycarbosilane Fibers

(III) —Air-Curing Mechanism

Li Xiaoxia

(Research Institute of College of Electrical Engineering Hefei 230037)

Feng Chunxiang Song Yongcai

(National University of Defence Technology Changsha 410073)

Abstract In order to investigate the air oxidation mechanism of PCS fibers, the tail gases during air oxidation of PCS fibers were analyzed by GC, and the oxidized PCS fibers were analyzed by IR. The distribution of oxygen in cured PCS fibers was studied by XPS method. It was showed that a small quantity of hydrogen was formed, and some carbon dioxide was produced in local over-temperature area during air curing process of PCS fibers. Oxygen content in cured PCS fibers was gradient from surface to interior. Low curing temperature and long curing time would result in full diffusing and well distribution of oxygen in cured PCS fibers.

Key words Silicon carbide fibers, Polycarbosilane fibers, Curing, Gas chromatography, XPS

1 前言

聚碳硅烷纤维的不熔化处理是先驱体转化法制备连续碳化硅纤维的关键工艺之一,空气不熔化处理因所需设备简单、费用低廉,易于实现工业化生产等优点而具有很高的应用价值。空气不熔化处理是在空气中将 PCS 纤维按一定的不熔化处理制度升

温,使 PCS 分子与空气中的氧发生交联、支化反应,由热塑性材料转变为热固性材料,避免高温烧成时熔融并丝,保持纤维的形状。PCS 纤维的空气氧化反应是增重、放热反应^[1,2], Hiroshi Ichikawa 等人认为,PCS 纤维的不熔化反应主要是 Si—H 键与 O_2 反应,生成 Si—O—Si 键和 H_2O ^[3]。

收稿日期:1999-06-28

李晓霞,1969 年出生,博士,主要从事复合材料方面的研究工作
宇航材料工艺 2000 年 第 2 期

— 33 —

另外,研究发现,随升温速率增大,反应放热现象加剧,甚至引起第二放热峰,在放大工艺条件下,丝束内部局部过热现象尤其严重,与炉内的温差可高达 500 左右^[4]。为进一步解释上述实验现象,探究空气不熔化反应的实质,本文利用 GC、IR、XPS 等分析手段,研究了 PCS 纤维空气不熔化处理微观作用机制,为进一步优化工艺提供理论依据。

2 实验部分

2.1 连续 PCS 纤维的制备及其不熔化处理

将 PCS 先驱体 ($T_m = 190 \sim 200$) 置于多孔熔融纺丝装置中,缓慢加热至纺丝温度,经脱泡处理后用高纯氮气加压使熔体从喷丝孔挤出成丝,经集束和牵引后制得连续 PCS 纤维。将少量该纤维置于不熔化炉中,按预定的升温制度进行热处理,分别得到不同处理条件下的不熔化纤维。

2.2 连续 PCS 纤维的氧化

250 mL 圆底烧瓶底部铺一层钢丝网,网边贴瓶壁,网面悬空,将一定量的 PCS 纤维置于网面上,按一定的流速通入空气(或氧气),缓慢升温,同时测量丝束内部的温度。观察实验现象,收集不同温度段的尾气待做色谱分析。

2.3 分析与测试

尾气分析采用 GC-103 型气相色谱仪,热导池检测器,3 m 不锈钢螺旋柱,TDX 固定相,载气为 N_2 或 H_2 。红外分析采用日立 270-30 型红外分光光度计(KBr 压片法)。XPS 分析采用英国 VG 公司 MICROLAB MK- 型电子能谱仪,测试条件:选用 Mg 靶,通过能 HV 为 50 eV,通道管电压为 2.8 eV。

3 结果与讨论

3.1 PCS 纤维氧化反应现象及尾气分析

升温速率、纤维处理量等因素对 PCS 纤维不熔化处理的影响已有相继报道^[2,4],从表 1 不同实验条件下 PCS 纤维的氧化反应结果,可进一步看到纤维处理量及不熔化气氛对 PCS 氧化反应的影响。

表 1 不同实验条件下 PCS 纤维氧化反应的实验现象

实验	纤维用量 /mg	气氛	温度段/	升温速率* / min^{-1}	结果
A	500	O_2	120 ~ 126	4.0	爆炸
B	150	O_2	25 ~ 130	0.9	正常
C	150	空气	25 ~ 190	1.0	正常
			190 ~ 197	7.0	并丝
			200 ~ 220	0.8	正常

*程序设定升温速率为 0.8 /min ~ 1 /min。

在 0.8 /min ~ 1 /min 程序升温速率下,500 mg PCS 纤维在纯氧中升温至 125 时,即发生 4 /min 的快速升温,随即出现爆炸、并丝现象。当纤维用量减少后,在同样气氛和程序升温速率下,未出现爆炸和并丝现象。减少纤维用量并采用空气作不熔化处理气氛后,从室温升至 190,反应正常,未出现突然升温、并丝现象。但当从 190 继续升温时,体系又会以 7 /min 的速率急剧升温,引起并丝,再继续升温至 200 时反应均正常。显然,反应条件不同引起的实验结果有很大的差别。

为进一步详细探讨反应过程,收集实验 C 各温度段的尾气进行色谱分析,分析结果见图 1。

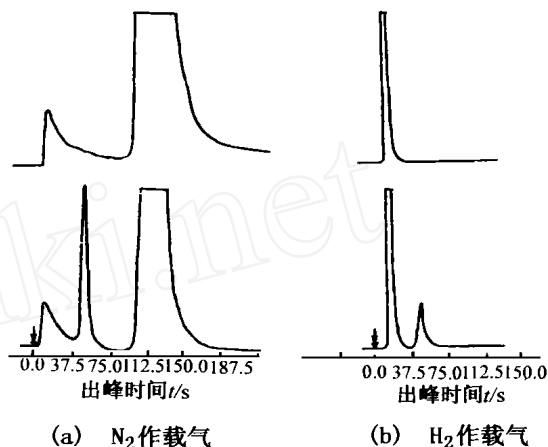


图 1 PCS 空气不熔化反应尾气的气相色谱分析结果

Fig. 1 The GC results of tail gases during air oxidation of PCS fibers

其中图 1(a)为 N_2 作载气时的尾气色谱图,图 1(b)为 H_2 作载气时的尾气色谱图。可以看到,在 H_2 作载气的色谱条件下,PCS 空气氧化反应在 190 以前及 200 ~ 210 之间进行时,产生的尾气中只有峰位在 11.25 s 处的单一空气峰,而在体系急剧放热、温度快速上升的 190 ~ 197 温度段,尾气中除了单一空气峰外,又多了一个峰位在 45.75 s 处的小色谱峰,经标准物质对照,确定该峰是 CO_2 峰。可见在不熔化处理出现急剧放热时,体系中有生成 CO_2 的反应发生。

在 N_2 作载气的色谱条件下,PCS 纤维空气氧化反应在 190 以前及 200 ~ 210 之间进行时,产生的尾气,在峰位 112.70 s 处出现空气峰,在体系急剧放热、温度快速上升的 190 ~ 197 温度段,除了空气峰外,又多了一个峰位在 46.87 s 处的小色谱

峰,参考前面分析结果,经标准物质对照,确定该峰是 CO₂。同时我们发现,除了上述色谱峰外,图 1(a) 上还分别出现了一个峰位均为 11.25 s 的小色谱峰,与空气及 CO₂ 峰相比,该色谱峰的强度极小。考虑到不同载气条件下出现的这种结果差别可能与色谱载气的遮掩效应有关,采用标准物质对照,证明该色谱峰是 H₂ 产生的峰,可见在 PCS 纤维氧化反应过程中有少量 H₂ 生成。表 1 所示的实验 A 中,体系发生爆炸的原因可能是由于反应中间过程中放出 H₂,然后与氧形成了爆炸性混合物^[5]。

3.2 氧化反应后纤维结构的变化

为了考察上述反应现象出现时 PCS 纤维结构的变化,对氧化反应后的 PCS 纤维进行红外分析,结果如图 2 所示。

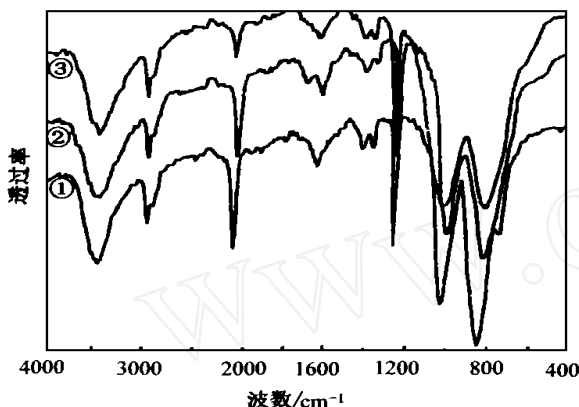


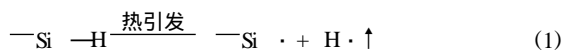
图 2 空气氧化反应过程中 PCS 纤维的红外吸收光谱图

Fig. 2 Different stage IR results during air oxidation process
PCS 原纤维; 190 ~ 197 室温 ~ 190 , 200 ~ 220 。

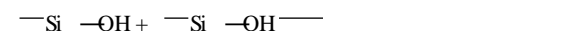
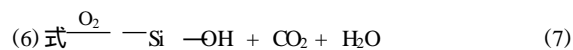
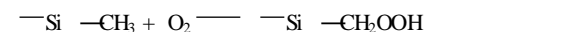
与原纤维相比,氧化后的 PCS 纤维在 2 100 cm⁻¹ (Si—H) 处吸收峰明显减弱;温度平稳上升时,纤维在波数为 1 700 cm⁻¹ (C=O) 处未出现红外吸收峰,在 190 ~ 197 温度快速上升时,PCS 纤维在 1 700 cm⁻¹ 处出现 C=O 吸收峰。这与该反应条件下的尾气中存在 CO₂ 的色谱分析结果是一致的。而且我们在多次的不熔化处理实验中发现,与原纤维相比,在充分干燥,去掉 KBr 吸附水分的干扰后,经氧化的 PCS 纤维在 3 600 cm⁻¹ 处(归属于—OH)的吸收峰强度增大,这可能与反应过程中有 Si—OH 生成有关。

3.3 PCS 氧化反应机理的推测

根据前面的实验现象以及色谱和红外分析的结果与讨论,我们初步认为 PCS 氧化反应机理如下:



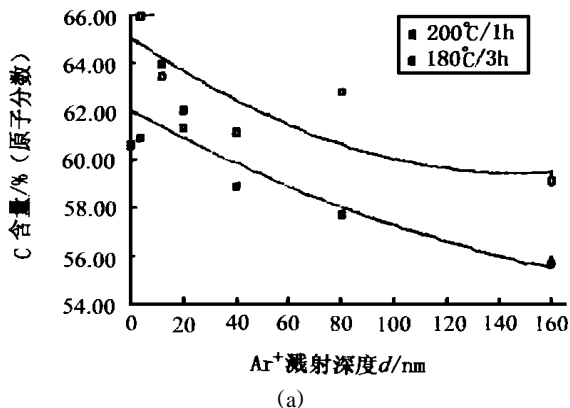
宇航材料工艺 2000 年 第 2 期



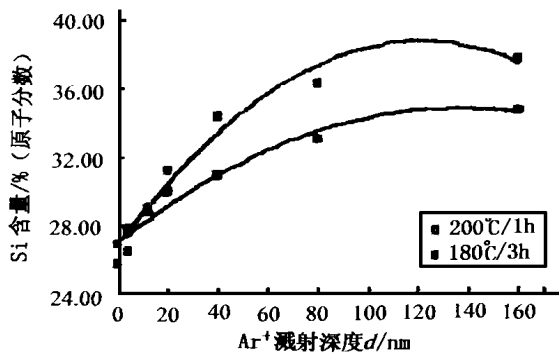
我们推测了 PCS 氧化反应初期主要是键能较低的 Si—H 键由热引发产生 Si· 和 H· 自由基,部分 H 在自由碰撞中再结合生成少量 H₂,H₂ 与 O₂ 混合物在爆炸安全范围内生成 H₂O,或是在爆炸极限范围内发生爆炸反应。Si· 与氧原子结合生成 Si—O—Si 结构。如果反应过程放出大量的热,则在局部高温下,—Si—CH₃ 键会参与氧化反应,其中的 C—H 被氧化为 C=O,直至进一步生成 CO₂。Si—H 键在无催化剂存在时不发生水解反应^[5],所以 —Si—H 与 H₂O 反应生成 Si—OH 的可能性较小,但在反应式(6)、式(7)发生时,随着 CO₂ 的生成,—Si· 和 ·OH 自由基结合生成 —Si—OH,在 3.2 中所述的 PCS 纤维经过氧化反应后在波数为 3 600 cm⁻¹ 处的红外吸收峰增强的现象可能与此有关。

3.4 不熔化处理后氧在 PCS 纤维中的分布

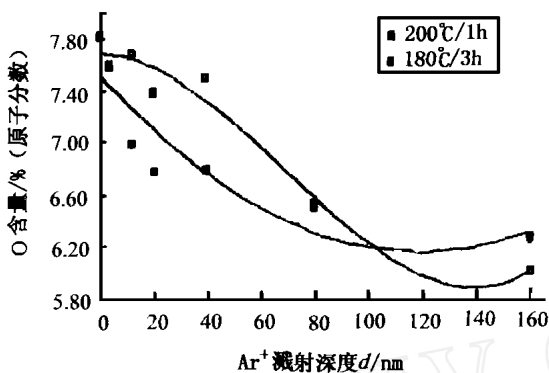
为了进一步考察不熔化 PCS 纤维中的 O 分布情况,对分别在 180 空气中处理 3 h 和 200 处理空气中处理 1 h 后所得两种 PCS 纤维进行 XPS 扫描分析,采用 Ar⁺ 离子溅射表面刻蚀法对 PCS 纤维进行由表及里的深度刻蚀分析,采用灵敏度因子法 (ASF) 法对 PCS 纤维的元素组成进行定量分析^[6]。图 3(a)、(b)、(c) 分别表示 PCS 纤维中 Si、C、O 原子分数随 Ar⁺ 离子溅射深度的变化情况。



(a)



(b)



(c)

图3 不熔化处理后 PCS 纤维中 Si、C、O 元素沿纤维径向的分布

Fig. 3 Distribution of Si, C, O along radial of PCS fiber after oxidation

由图中可以看到,纤维表层的 C、O 原子分数高于纤维内部, Si 原子分数则是由表及里逐渐增大。比较纤维表层各原子分数, C 原子含量明显高于 Si、O, 显然经不熔化处理后纤维表层富碳。观察图 3 (c) 中两条曲线, 可以看到, 两种处理条件下所得 PCS 纤维最表层的 O 原子分数基本接近, 随着 Ar⁺ 离子溅射深度的增加, O 原子分数均逐渐减小, 可见纤维中 O 含量由表及里呈梯度分布。

此外又发现, 在 PCS 纤维较浅的刻蚀深度层 (约小于 120 nm), 高温、短时条件下 (200 °C, 1 h) 处理的 PCS 纤维, 其 O 含量大于低温、长时条件下 (180 °C, 3 h) 处理的纤维。溅射深度约大于 120 nm

之后, 又出现相反的结果, 即前者的 O 含量反而较后者低。这个结果可以认为是由于 O 向反应位的扩散难易不同而产生的, 在较高温度下, 化学反应速率加快, 最容易与 O 接触的纤维表层被快速氧化, 表层较高的 O 浓度会对外界 O 进一步扩散进纤维产生抑制作用, 此时不熔化过程受扩散控制, 不熔化处理时间短, 不利于 O 充分向纤维中扩散; 而在低温时, 不熔化过程受化学反应控制, 纤维表层高氧浓度的抑制作用减小, O 分子的扩散速率加快, 不熔化处理时间延长, 更有利于 O 充分向反应位扩散及其在反应位上发生反应。上述实验结果和文献 [4] 中关于升温制度的讨论结果也是相一致的。

4 结论

(1) 对化学反应机理的初步研究表明, 在反应初期, Si—H 键热引发形成 Si· 和 H·, H· 不是全部与 O₂ 结合成水, 还有少量 H₂ 生成; 在局部高温下, —Si—CH₃ 键参与反应, 其中的 C—H 被氧化生成 C=O, 直至生成 CO₂, 同时伴随有 Si—OH 中间物生成。

(2) 在 PCS 不熔化过程中, 氧是由表及里逐渐进入 PCS 纤维中参加反应的, 氧在纤维中的原子分数呈梯度分布。低温、长时的不熔化处理条件有利于氧向纤维内部的扩散及均匀分布。

参考文献

- Hasegawa Y, Jimuro M, Yajima S. Synthesis of continuous silicon carbide fiber part 2, conversion of polycarbosilane fiber into silicon carbide fibers. *J. Mater. Sci.*, 1980; (15): 720 ~ 728
- 李晓霞, 宋永才, 冯春祥. 聚碳硅烷纤维不熔化处理研究 () 反应过程的增重及动力学研究. *宇航材料工艺*, 1998; (3): 44 ~ 48
- Ichikawa H, Teranishi H, Ishikawa T. Effects of curing condition on mechanical properties of SiC fiber (Nicalon). *J. Mater. Sci. Lett.*, 1987; (6): 420 ~ 422
- 李晓霞, 冯春祥, 宋永才. 聚碳硅烷纤维不熔化处理研究 () 放大工艺研究. *宇航材料工艺*, 1998; (5): 25 ~ 28
- 杜作栋, 陈剑华, 贝小来等著. *有机硅化学*. 北京: 高等教育出版社, 1990
- 刘世宏, 王当慙, 潘承璜. *X 射线光电子能谱分析*. 北京: 科学出版社, 1988