

聚碳硅烷 PC—P 不熔化纤维的热解过程^{*}

王娟 宋永才

(国防科技大学航天与材料工程学院,长沙 410073)

摘 要 聚碳硅烷 PC—P 是制备力学性能优异的低电阻率碳化硅纤维的先驱体。利用 IR、TG、凝胶含量分析等手段研究了聚碳硅烷 PC—P 不熔化纤维的热解过程。研究表明,聚碳硅烷 PC—P 不熔化纤维高温热解过程与 PCS 不熔化纤维类似,但在 300 ℃ 左右存在明显的自交联现象,使 PC—P 不熔化纤维的凝胶含量迅速增加,这是 PC—P 纤维在不熔化程度较低情况下能够通过高温烧成的原因。

关键词 碳化硅纤维,聚碳硅烷,热解过程

Pyrolysis of Polycarbosilane (PC-P) Cured Fiber

Wang Juan Song Yongcai

(National University of Defence Technology, Changsha 410073)

Abstract Polycarbosilane (PC-P) is a precursor for silicon carbide (SiC) fiber with good mechanical properties and low specific resistance. The pyrolysis of PC-P cured fiber is studied by means of IR, TG and gel content analysis. It is found that the pyrolysis of PC-P cured fiber is similar to that of PCS cured fiber, and PC-P cured fibers can be intercrosslinked at 300 ℃, which leads to rapid increase of gel content.

Key words Silicon carbide fiber, Polycarbosilane, Pyrolysis

1 引言

通常由聚碳硅烷 (PCS) 制备的 SiC 纤维的电阻率在 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右,是电磁波的透过材料,而低电阻率 SiC 纤维可以用作结构吸波材料的增强剂和吸收剂^[1](电阻率在 $10^1 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 时对 X 波段雷达波具有最佳吸收性能)。为制备低电阻率 SiC 纤维,采用聚二甲基硅烷 (PDMS) 与 3% (质量分数) ~ 7% (质量分数) 聚氯乙烯 (PVC) 共热解聚合反应,制备出了聚碳硅烷 PC—P 先驱体,由于聚碳硅烷 PC—P 在组成与结构上与聚碳硅烷 PCS 存在差异^[2],探讨 PC—P 不熔化纤维的热解过程是必要的。本文利用 PC—P 纤维热解过程的 TG 曲线和不同温度热解产物 IR 谱图对 PC—P 纤维的热解过程进行了探讨。

2 实验与分析测试

2.1 聚碳硅烷 PC—P 不熔化纤维的高温处理

聚碳硅烷 PC—P 先驱体的制备见文献 [2], PC—P 经熔融纺丝、不熔化处理得到 PC—P 不熔化纤维。将 PC—P 不熔化纤维放入管式扩散炉中的石英管内,抽真空,通氮气,反复 3 次,在氮气保护下,按 100 ℃/h ~ 200 ℃/h 的升温速率升至 1250 ℃,保温 30 min,在氮气保护下冷却至室温,得到黑色有光泽的陶瓷纤维。

2.2 分析测试

IR 分析:仪器为美国 PE System 2000 FTIR 型分光光度计,波数范围 $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,KBr 压片法。以 IR 谱图中 Si—CH₃ 的吸光度为内标,按下式计算纤维 Si—H 键反应程度 $P_{\text{Si-H}}$:

收稿日期:2002-06-20;修回日期:2002-12-23

*863 新材料新领域资助项目:715-011-016

王娟,1976 年出生,博士研究生,主要从事陶瓷纤维及复合材料的研究工作
宇航材料工艺 2003 年 第 3 期

$$P_{\text{Si-H}} = \frac{(A_{2100}/A_{1260})_f - (A_{2100}/A_{1260})_{cf}}{(A_{2100}/A_{1260})_f} \times 100\%$$

其中 A_{2100} 、 A_{1260} 分别为 2100 cm^{-1} 、 1260 cm^{-1} 处 Si—H 键和 Si—CH₃ 键的吸光度; $(A_{2100}/A_{1260})_f$ 和 $(A_{2100}/A_{1260})_{cf}$ 分别表示原纤维和不熔化纤维 2100 cm^{-1} 处 Si—H 键吸光度与 1260 cm^{-1} 处 Si—CH₃ 的吸光度的比。

凝胶含量 (gel content) 测试: 仪器为索氏提取器; 其测试方法是将大小适宜的滤纸置入以苯为萃取剂的索氏提取器中抽提 4 h, 取出, 烘干至恒重, 冷却至室温, 计量其质量, 记为 m_1 ; 取 0.1 g~0.2 g 待测样, 用抽提过的滤纸片包裹好, 称重, 记为 m_2 ; 将滤纸包置入索氏提取器中抽提 10 h, 取出, 烘干至恒重, 冷却至室温, 称重, 记为 m_3 , 则

$$\text{凝胶含量} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100\%$$

TG 分析: 仪器为 Regaku 型热重分析仪; 标样为高纯 - Al₂O₃; 坩埚为高纯 - Al₂O₃ 坩埚; 气氛、气体流量、升温速率及最高分析温度由实验目的决定。

3 结果与讨论

3.1 聚碳硅烷 PC—P 不熔化纤维的自交联过程

为研究 PC—P 纤维在不熔化程度远低于 PCS 纤维的情况下可以烧成的原因, 对不同温度段的 PC—P 纤维和 PCS 纤维分别取样, 进行 IR 分析与凝胶含量分析, 结果见图 1 与图 2, 图中三种纤维试样的先驱体合成条件与不熔化条件见表 1。

图 1 表明低于 600 时 PCS 与 PC—P 纤维中 Si—H 键反应程度继续增大, 即 Si—H 键因继续反应而减少; PCS 与 PC—P 纤维的 Si—H 键反应程度变化幅度相差不大; PCS 与 PC—P5—7 纤维在 600 的 Si—H 反应程度小于 550 时的 Si—H 反应程度, 是由 Si—H 反应程度的计算式中内标 Si—CH₃ 吸收峰在 600 减弱造成的。

从图 2 看出 PC—P3—6 与 PC—P5—7 不熔化纤维的凝胶含量在不熔化后至 300 间迅速增加, 即在这个阶段 PC—P 纤维继续交联, 分子量增大, 熔点升高, 从而在温度升高后不并丝, 本文称这种现象为自交联过程。引起这种自交联的原因有 PC—P 不熔化纤维中含有的 Si—OH 键, 随温度升高, 分子间缩合形成 Si—O—Si 结构; 这也是 PCS 不熔化纤维在高温处理时凝胶含量增大的原因。但主要是

PC—P 纤维中含有极少量的不饱和键, 在不熔化处理时, 这些不饱和基团没有参与反应而保留下来, 温度升高时, 与 PC—P 不熔化纤维中依然大量存在的 Si—H 键发生分子间反应, 或者 PC—P 纤维中的不饱和基团间发生反应, 均使分子量成倍增加。

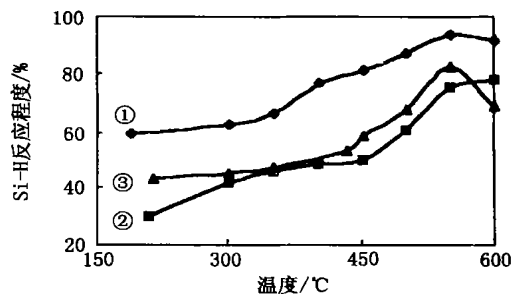


图 1 氮气中热处理纤维 Si—H 键反应程度与温度的关系

Fig. 1 Relation between reaction degree of Si—H bands and temperature in nitrogen heat treatment

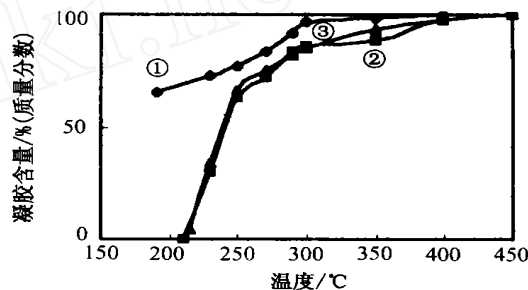


图 2 惰性气氛下热处理纤维凝胶含量与温度的关系

Fig. 2 Relation between gel contents and temperature in nitrogen heat treatment

表 1 纤维试样的先驱体合成条件与不熔化条件

Tab. 1 Synthesizing and curing conditions of fiber precursors

试样	对应图 1 图 2 中曲线	PVC 含量/ % (质量分数)	保温时间 / h	不熔化条件
PCS		0	6	190 保温 4 h
PC—P3—6		3	6	210 未保温
PC—P5—7		5	7	215 保温 2 h

3.2 聚碳硅烷 PC—P 不熔化纤维的热解过程

聚碳硅烷 PCS 不熔化纤维的高温烧成过程, 实质是有机物向无机物的转变过程, 对 PCS 不熔化纤维的热解过程已有较多研究^[3~5], 通常是利用纤维的 TG 曲线和 IR 谱图分 550 以下、550~800、800~1250、1250 以上等温度段讨论。本文以 PCS 不熔化纤维为参照物, 利用 PC—P 纤维的 TG

曲线和 IR 谱图研究 PC—P 不熔化纤维的热解过程。

从图 3 不熔化纤维在高纯 Ar 气氛中的 TG 曲线看出,热解过程中 PC—P 不熔化纤维的热失重趋势和失重发生的温度区间与 PCS 不熔化纤维相同。但热解残重率即纤维的陶瓷产率 PCS 不熔化纤维 > PC—P3—6 不熔化纤维 > PC—P5—7 不熔化纤维 > PC—P7—6 不熔化纤维,这是因为 PC—P 先驱体支化度较低、PC—P 纤维不熔化程度低,分子中网络结构不致密,在升温速度较快时容易产生较多低分子聚合物,使 PC—P 不熔化纤维陶瓷产率低于 PCS 不熔化纤维。

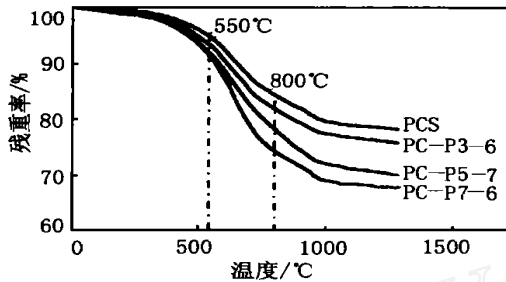


图 3 不熔化纤维在高纯 Ar 保护下的热重曲线

Fig. 3 TG curve of cured fiber in high purity Ar

图 4 是 PC—P5—7 不熔化纤维在氮气中不同温度热解产物的 IR 谱图,与 PCS 不熔化纤维热解产物的 IR 谱图相似^[5]。

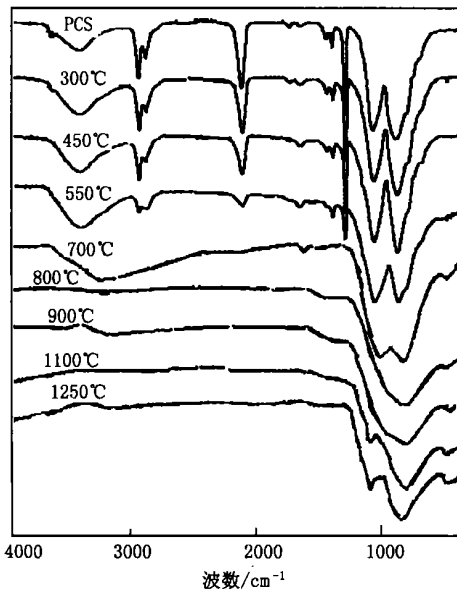


图 4 PC—P5—7 不熔化纤维不同温度热解产物 IR 谱图

Fig. 4 IR spectra of the cured PC-P5-7 fiber and the fibers heat-treated continuously at various temperatures

宇航材料工艺 2003 年 第 3 期

从纤维 TG 曲线所示的热失重趋势和失重发生的温度区间及 IR 谱图中基团吸收峰的变化,将 PC—P 纤维的热解过程也分为 550 以下、550 ~ 800、800 ~ 1 250 三个温度段讨论。

(1) 550 以下的热解阶段

TG 曲线表明四种不熔化纤维均在 350 时开始失重,且随热处理温度的升高,纤维失重速率加快,到 550 纤维失重率达 6% 左右(图 3)。从图 4 看出 PC—P 不熔化纤维中存在的各吸收峰在 550 以前依然存在,说明该温度下纤维依然保留了有机硅聚合物的特征;但 550 时 PC—P 不熔化纤维的 Si—H ($2\ 100\text{ cm}^{-1}$)、Si—CH₃ ($1\ 260\text{ cm}^{-1}$)、C—H ($2\ 950\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 880\text{ cm}^{-1}$)、Si—CH₂—Si ($1\ 360\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 020\text{ cm}^{-1}$) 等吸收峰明显减弱;说明 PC—P 不熔化纤维的热解反应在 550 以前就开始了。PC—P 不熔化纤维在 450 时 Si—OH 结构已消失,这是 Si—OH 之间发生缩合分子进一步交联的结果。以上表明,PC—P 不熔化纤维在 550 以前的热解行为与 PCS 不熔化纤维相似^[3,4],即有机结构变化不明显,主要是强度减弱,侧基断裂不明显。

(2) 550 ~ 800 之间的热裂解阶段

TG 曲线表明纤维在 550 ~ 800 之间迅速失重,PCS 不熔化纤维的失重率达 17%,PC—P7—6 不熔化纤维的失重率近 26%,800 后纤维失重变缓,表明 PCS 与 PC—P 纤维热解过程中失重主要发生于 550 ~ 800 之间(图 3);此阶段 PC—P 纤维的 IR 谱图表明,随温度提高, Si—CH₃、Si—H、C—H、Si—CH₂—Si 等基团的吸收峰迅速减弱并消失,表明纤维在此阶段热分解迅速。800 时 IR 谱图中 Si—CH₂—Si 吸收峰完全消失,仅存在 830 cm^{-1} 处的吸收峰,表明 PC—P 纤维的热解产物此时已是无机物。但还没有出现 $1\ 080\text{ cm}^{-1}$ 处 Si—O—Si 的吸收峰。伴随纤维 Si—H、Si—CH₃ 侧基的分解,纤维体积急剧收缩,密度增加,PC—P 及 PCS 纤维转化为三维网络无机结构。由于 PC—P 及 PCS 不熔化纤维通过固相反应转变为无机态,产物周围富集大量氧,此时纤维裂解产物结构仍为无序状态, - SiC 的生长受到抑制^[5]。

(3) 800 ~ 1 250 之间的热裂解阶段

TG 分析表明,800 ~ 1 250 之间纤维只有少量失重。此阶段 PC—P 纤维热解产物 IR 谱图中仅

有 830 cm^{-1} Si—C 键、 $1\ 080\text{ cm}^{-1}$ Si—O—Si 结构、 460 cm^{-1} Si—O—Si 变形振动吸收峰存在,其中 830 cm^{-1} Si—C 键吸收峰随温度的升高逐渐增强,这是由于纤维内 SiC 逐渐从无定形态向 β -SiC 微晶态转化所致,说明 $1\ 250^\circ\text{C}$ 烧成产物已无机化完全。但 $1\ 080\text{ cm}^{-1}$ Si—O—Si 结构的吸收峰一直很弱,这是因为 PC—P 纤维不熔化程度低,引入的氧少。

综上所述,PC—P 不熔化纤维的热裂解过程与 PCS 不熔化纤维类似。 550°C 以下主要是脱—H、脱—CH₃ 的缩合反应阶段,Si—H 键进一步反应,分子间继续发生交联,使分子的网络结构进一步发展和完善。 $550\sim 800^\circ\text{C}$,PC—P 分子中的侧基如 Si—H、Si—CH₃ 与 Si—CH₂—Si 中的 C—H 键急剧分解,伴随 H₂、CH₄ 的大量逸出和纤维的急剧收缩与失重,基本完成无机化。 $800\sim 1\ 250^\circ\text{C}$,热裂解产物无机化结构进一步完善,形成 β -SiC 微晶。

4 结论

(1) 聚碳硅烷 PC—P 不熔化纤维在 300°C 左右

存在明显的自交联现象,使 PC—P 不熔化纤维凝胶含量迅速增加,这是 PC—P 纤维在不熔化程度较低的情况下能够通过高温烧成的原因。

(2) PC—P 不熔化纤维的热解过程与 PCS 不熔化纤维类似。

参考文献

- 1 王军.含过渡金属的碳化硅纤维的制备及其电磁性能.博士学位论文,长沙:国防科技大学五系,1997
- 2 王娟,宋永才.低电阻率碳化硅纤维先驱体聚碳硅烷的制备与表征.宇航材料工艺,2003;33(2):34~38
- 3 Hasegawa Y,Okamura K. Synthesis of continuous silicon carbide fibre Part 3: pyrolysis process of polycarbosilane and structure of the products.J. Mater. Sci.,1983;(18):3 633~3 648
- 4 Hasegawa Y,Limura M, Yajima S. Synthesis of continuous silicon carbide fibre Part 2: conversion of polycarbosilane fibre into silicon fibres.J. Mater. Sci.,1980;(15):720~728
- 5 Hasegawa Y. Synthesis of continuous silicon carbide fibre Part 6: pyrolysis process of cured polycarbosilane fibre and structure of SiC fibre.J. Mater. Sci.,1989;(24):1 177~1 190

(编辑 任涛)

空气等离子切割机

空气等离子切割机是近年出现的高温热切割机,温度可达 $7\ 000\text{ K}$ 以上,它由切割炬和电源组成。该机产生的等离电弧是高能量密度的压缩电弧,导电截面收缩比较小,能量集中,有很高的导电和导热性能。具有较大的冲击力,各项参数调节范围广,是理想的切割设备。

本成果研制出系列等离子切割机,可用于不锈钢、铝、铜、钢、铸铁等金属材料的切割。适于薄板至 60 mm 厚板及管材切割,切口窄、不挂渣、不氧化、热影响区小,切口垂直度好,切口粗糙度为 $25\ \mu\text{m}$,切割速度为氧切的 $3\sim 5$ 倍,而成本为氧切的 40% ,能量转换高达 70% 。效率高,能耗低。

本成果研制成功的系列产品获得国家发明专利和多项成果奖。

切割机操作简便,所需操作人员少,切割速度高,切割质量好,为后续工序提供良好坯件,减少二次加工量,噪声低、烟气少、环境污染小。配用水压缩空气等离子切割技术,其运行速度、综合精度、基本功能等均达到国外同类产品水平。体现了机电一体化的设计思想,用计算机控制可以切割直线、圆、椭圆及二次曲线所组成的各种图形。

本技术可在国防、冶金、石油、化工、医药、纺织、食品以及机械制造业广泛应用。

(核工业第六研究所,0734-23681 转科研处)

·李连清·