

聚碳硅烷制备 SiC 纤维的热化学交联研究

Preliminary Study on Thermochemical Curing of Polycarbosilane Fibers

吴义伯, 张国建, 罗学涛 (厦门大学 化学
化工学院材料科学工程系, 福建 厦门 361005)

WU Yi-bo, ZHANG Guo-jian,
LUO Xue-tao (Department of Materials
Science and Engineering, College of Chemistry and
Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

摘要: 以异丙醇锆 (ZIP) 为交联剂、聚碳硅烷 (PCS) 为先驱体, 在 Ar 气氛的保护下通过干法纺丝、热化学交联工艺使 PCS 从热塑性转变热固性结构。研究了该工艺对 PCS 纤维质量变化、Si - H 反应程度、溶解性及氧含量等性能的影响。实验结果表明: 在不熔化过程中, PCS 结构中的 Si - H 键与 ZIP 反应, 在 PCS 分子间形成 Si - O - Zr 交联结构, 随着交联温度和保温时间的升高, Si - H 反应程度和纤维失重率相应提高; 在测试范围内最大 Si - H 反应程度为 73.06%, 失重率 2.678%, 氧含量低于 2.0%。

关键词: 聚碳硅烷; 异丙醇锆; 热化学交联

中图分类号: TQ343 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2006) Suppl-0317-04

Abstract: Polycarbosilane from dry spinning to SiC fiber through thermochemical curing, which is catalysed by zirconium iso-propoxide (ZIP) under Ar gas stream, is transformed from thermoplastic to thermoset structure. The effects of curing temperature and holding time on cured PCS fibers are mainly studied in this paper. The experimental result shows that Si - H bonds in polycarbosilane are crosslinked by ZIP during the curing process which is made up of Si - O - Zr structure in PCS molecule. And the reaction degree of Si - H bonds and mass loss of fibers are increased accordingly with the temperature and holding time rising. The maximum reaction degree of Si - H bonds is 73.06%, mass loss 2.678%, and oxygen content no more than 2.0%, respectively.

Key words: polycarbosilane; zirconium iso-propoxide; thermochemical crosslinking

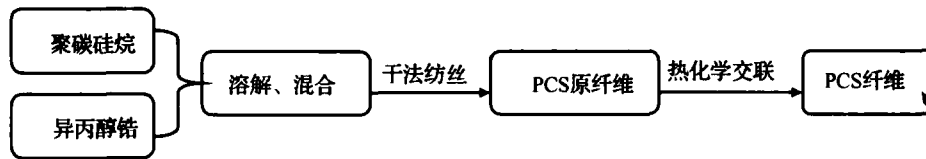
先驱体转化法^[1]制备 SiC 纤维的主要工艺路线有有机硅聚合物的合成、纺丝、交联、裂解, 最终使有机物转变为陶瓷纤维。由于先驱体聚碳硅烷 (PCS) 制备 SiC 陶瓷纤维时, PCS 原纤维是易脆的, 在很小的外力作用下就能使纤维断裂或破损, 为了使其能够承受强烈的热冲击作用, 不发生熔融并丝, 保持纤维形状并获得较高的陶瓷产率, 就必须采取交联处理使有机高分子纤维内部发生交联, 形成三维网络的大分子结构。

目前, 不熔化处理方式主要有空气氧化交联^[2]、热交联^[3]、化学气相交联^[4]和辐射交联^[5]等。其中, 空气氧化交联和热交联法制备的 SiC 纤维含氧量高, 高温力学性能差; 化学气相交联能够很好地使先驱体原纤维由线形结构转化为网络交联结构, 同时控制了氧的引入, 但它对气氛和交联剂的选择要求严格; 高能辐射

交联制备的 SiC 纤维含氧量低, 但其工艺复杂, 设备昂贵, 成本较高。由于不熔化处理过程中引入的氧是降低终烧 SiC 纤维高温力学性能的主要原因之一, 因此, 本着使 PCS 纤维达到一定交联程度的同时并尽可能降低氧含量的目的, 本实验综合使用了热交联和化学交联技术, 在无氧气氛下, 通过向 PCS 先驱体中掺杂金属有机物四异丙醇锆 ($Zr(POi)_4$), 以提高 PCS 中活性基团的交联程度; 利用红外分析、元素测定、失重分析等手段, 研究 PCS 交联反应的不熔化程度, 并探讨 PCS 在不同交联工艺条件下的反应规律, 为制备低氧含量 SiC 纤维提供工艺依据。

1 实验部分

1.1 工艺路线



1.2 样品的制备

取一定量的异丙醇锆 (ZIP) 放入双口烧瓶中,把瓶口塞紧,并通入惰性气流保护,因为 ZIP 对水具有极大的敏感性,在空气中极易水解生成 $Zr(OH)_4$ 而变质。用针筒注入约 20mL 蒸馏处理过的四氢呋喃,在磁力搅拌下使之充分溶解。再将一定配比的 PCS 加入混合溶液,待完全溶解后抽真空至可纺粘度,通过干法纺丝制备 PCS 原纤维。

1.3 表征与分析

利用 GPC 测试仪(德国 Agilent,型号:G1310A)测试 PCS 的分子量;利用显微熔点测定仪(瑞士 Mettler Toledo)测定 PCS 的软化点;利用氧氮联测仪(日本 Horiba, EMGA-620W)测量样品中的氧含量;利用傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet Avatar 360)分析交联前后分子结构变化。其波谱范围为 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$,扫描速率 $3\text{cm}^{-1}/\text{s}$,固体样品采用 KBr 压片法。以 PCS 的 2100cm^{-1} (Si - H 伸缩振动)及 1250cm^{-1} (Si - CH_3 变形)处的特征吸收峰吸光度之比 A_{2100}/A_{1250} 来表征 PCS 及 PCS 不熔化纤维的 Si - H 键含量。Si - H 反应程度可用公式(1)表示:

$$\text{Si - H \%} = \frac{(A_{2100}/A_{1250})_{\text{PCS}} - (A_{2100}/A_{1250})_{\text{cured PCS}}}{(A_{2100}/A_{1250})_{\text{PCS}}} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

研究表明^[6],PCS 的分子量高, Si - H 键含量比普通分子量的 PCS 要高,因此在不熔化处理中应尽可能选择分子量高的 PCS 为实验原料。GPC 测试结果表明,本实验所用 PCS 的数均分子量约为 3600。由显微熔点测定仪可测出该 PCS 的熔点分布范围为:275 ~ 285。根据相关文献[7],PCS 的交联温度一般在其熔点范围以下 40 ~ 60 左右。由此确定本试验 PCS 的交联温度为 180 ~ 260。

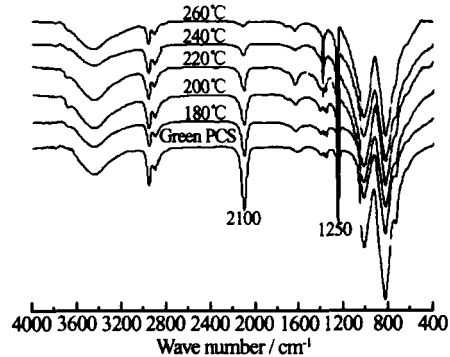
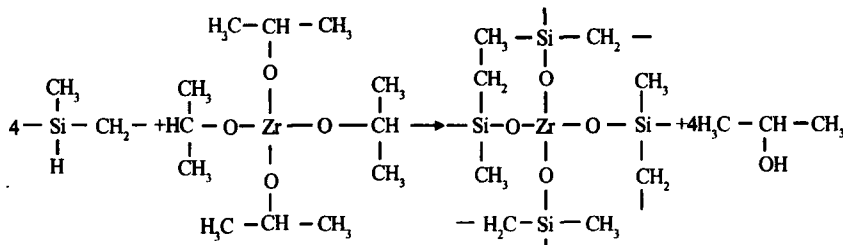


图 1 不同温度下热化学交联 PCS 纤维的红外图谱
Fig. 1 The IR spectra of PCS fiber from thermochemical curing under different temperature

2.1 PCS 纤维不熔化前后的红外光谱分析

将按一定比例掺杂 ZIP 的 PCS 先驱体,经干法纺丝制备了 PCS 原纤维,该纤维在 Ar 气氛保护下按一定升温制度经不熔化处理后,红外谱图上部分峰强度发生了相对的变化,以保温 16h 的 PCS 纤维为例,其不熔化处理前及分别经 180,200,220,240,260 处理后的红外光谱图如图 1 所示。

在图 1 中,2950,2900 cm^{-1} 处吸收峰为 Si - CH_3 的 C - H 伸缩振动,2100 cm^{-1} 处为 Si - H 的伸缩振动,1400 cm^{-1} 为 Si - CH_3 的 C - H 变形振动,1360 cm^{-1} 为 Si - CH_2 - Si 的 C - H 面外振动,1250 cm^{-1} 为 Si - CH_3 变形振动,1080 cm^{-1} 为 Si - O 的伸缩振动,1020 cm^{-1} 为 Si - CH_2 - Si 的 Si - C - Si 伸缩振动,820 cm^{-1} 为 Si - CH_3 的摆动及 Si - C 伸缩振动。由图中可以看出,随着不熔化处理温度的提高,不熔化纤维的 2100 cm^{-1} 处 Si - H 键的吸收峰明显减弱,这表明在 PCS 纤维的不熔化过程中,主要是活性基团 Si - H 键与交联剂 ZIP 发生交联反应,随着不熔化处理温度提高,纤维的不熔化程度逐渐增大。PCS 纤维中 Si - H 键与交联剂 ZIP 发生的交联反应可以表示如下式:



2.2 热化学交联工艺的研究

PCS 结构中含有活泼的 Si - H 键,在不熔化处理过程中, Si - H 键与 ZIP 中 - Zr - O - 键发生化学反应,从而在 PCS 分子之间形成桥键 Si - O - Zr 的体型网络分子交联结构,见式 2。因此改变不熔化温度和时间,PCS 纤维的质量、Si - H 反应程度以及氧含量都会发生相应变化,本研究试验温度范围为 180 ~ 260 ,保温时间为 6 ~ 20h 之间探讨纤维交联过程中的性能变化。

2.2.1 热交联温度对交联纤维性能的影响

图 2 和图 3 分别为硅氢键反应程度、纤维失重和交联温度之间的关系曲线。

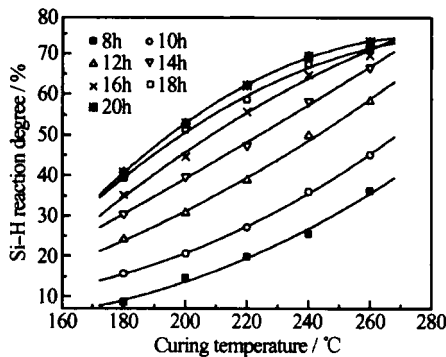


图 2 硅氢键反应程度与交联温度的关系曲线
Fig. 2 The relation of Si - H bonds reaction degree and curing temperature

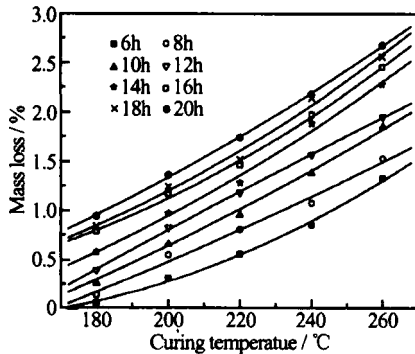


图 3 纤维失重与交联温度的关系曲线
Fig. 3 The relation of mass loss and curing temperature

从图 2 可知,在相同的保温时间下,随着交联温度的升高,PCS 不熔化纤维的硅氢键反应程度增加,当温度为 260 的 Si - H 反应程度为 73.06 %。反应温度在低于 220 左右时,交联反应的斜率很大,而高于此温度后反应开始趋于缓和,这是因为随着温度的升高, Si - H 键的消耗,交联反应开始变弱。同时,从图中可以看出,在保温时间分别为 18h 和 20h 时,随着交联温度的增加,两者的硅氢键反应程度逐渐趋向一致,说明交联温度在 240 时硅氢键反应程度即可接近最

佳。图 3 可看出,从 180 ~ 260 范围内,在相同的保温时间,随着交联温度的升高,PCS 纤维的失重率呈线性比例增加。在保温 20h 时失重百分比最大,在 260 时的值为 2.678 % (质量分数,下同)。

2.2.2 保温时间对交联纤维性能的影响

图 4 和 5 分别为硅氢键反应程度、纤维失重和交联保温时间之间的关系曲线。

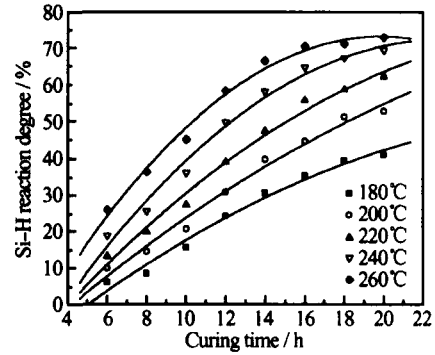


图 4 硅氢键反应程度与保温时间的关系曲线
Fig. 4 The relation of Si - H bonds reaction degree and holding time

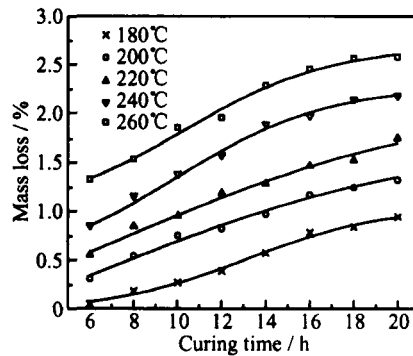


图 5 纤维失重与保温时间的关系曲线
Fig. 5 The relation of mass loss and holding time

由图 4 可看出,在同一温度下,PCS 纤维的硅氢键反应程度随着交联反应保温时间而增大。保温时间短时交联反应程度增幅较大;保温时间长时如在高于 14h 后,增速缓慢;在 260 时,当保温时间大于 16h 时,反应程度基本保持不变。说明保温时间约为 15h 时硅氢键反应程度达到最大,此应为最佳保温时间。

由图 5 可看出,在同一温度下,PCS 纤维的失重率随着交联保温时间增加而增加。在低于 14h 左右时,失重率增加幅度较大;在高于 14h 后,反应迅速趋于平缓。例如当保温时间为 16 ~ 20h、温度为 260 时失重最严重,但失重率的变化最小。该失重率曲线与图 4 中硅氢键反应程度曲线保持较好的一致,更进一步说明保温时间约为 14 ~ 16h 时为最佳保温时间,通常取 15h。

2.2.3 交联纤维的溶解性分析

表 1 为不同交联样品在四氢呋喃溶剂中的溶解性情况说明。交联处理的结果是使纤维不溶不熔,因此可用交联前后纤维在四氢呋喃中的溶解性来表征不溶化程度。从表 1 中可以看出,随着交联温度的升高和交联时间的延长,PCS 纤维在交联后的溶解性从溶胀

逐渐过渡到完全不溶,即在 180 °C,8h 时出现溶胀状态,而在 240 °C,16h 时开始完全不溶,此时的硅氢键反应程度为 67.48%,说明这时交联反应程度接近饱和,PCS 纤维内部分子链已经发生结构转变,即由热塑性转变为热固性结构,形成了一定的交联网络结构。

表 1 交联样品在四氢呋喃(THF)中的溶解性

Table 1 The solvation of cured samples in THF

Sample	Curing temperature/°C	Holding time/h	Solvation	Notes
S180-08	180	8	Swelling	Slightly feculency
S180-10	180	10	Slightly soluble	Feculency
S200-12	200	10	Insolubizing	Feculency
S200-14	200	12	Insolubizing	Deposition
S220-14	220	14	Insolubizing	Deposition
S220-16	220	16	Insolubizing	Deposition
S240-16	240	16	Absolutely insolubizing	Deposition
S260-18	260	18	Absolutely insolubizing	Deposition
S260-20	260	20	Absolutely insolubizing	Deposition

2.3 交联纤维的氧含量分析及其与传统工艺的比较

图 6 为 PCS 中硅氢键反应程度对纤维含氧量的影响关系。在整个反应过程中,随着 PCS 中硅氢键反应程度的增加,纤维中氧含量基本保持在 0.8%~2%

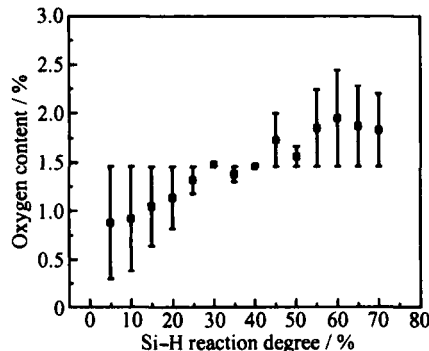


图 6 硅氢键反应程度与纤维含氧量的关系

Fig. 6 The relation of Si - H bonds reaction degree and oxygen content in PCS fibers

之间,并当硅氢键反应在 60%时氧含量达到 1.9%,随着反应程度继续升高,氧含量趋近平衡。原 PCS 氧含量约为 0.4%,加入 ZIP 中氧含量约为 2.0%,可以看出,随着交联反应的进行,由于 PCS 与 ZIP 反应生成了 Si - O - Zr 桥键,从而在 PCS 分子结构中引入了氧。表 2 为热化学交联法与传统交联工艺所制备产物中氧含量的比较。与传统工艺相比,热化学交联法制备出的不溶化纤维氧含量低于 2%,其氧含量接近于 CVC 法,但该方法具有设备简单、操作方便、交联程度

易控制等优点。

表 2 热化学交联法与传统工艺的比较

Table 2 The comparison of thermochemical curing method and traditional process

Curing process	Curing method	Oxygen content/ %	Product component	Typical brand
Air curing	Oxygen	13.7	Si - C - O	Nicalon
Thermal curing	LOTG	11.4	Si - C - O	-
CVC	Hydrocarbon	< 2.0	Si - C - B - O	Sylramic
Radiation curing	Electron beam	0.2	Si - C	Hi-Nicalon S
Thermochemical curing	ZIP	< 2.0	Si - C - Zr - O	-

3 结论

(1) 通过向 PCS 先驱体中掺杂金属有机物四异丙醇锆($Zr(POi)_4$),采用热化学交联方法,在惰性气氛 Ar 保护下,能使 PCS 中的 Si - H 键与 ZIP 中的活性基团发生交联反应生成 Si - O - Zr 桥键,使 PCS 从热塑性结构转变成热固性网络交联结构。

(2) 在交联温度 180~260 °C 范围内,随着温度的

(下转第 325 页)

3 结论

(1) 在 78~260 时,石蜡和少部分聚乙二醇蒸发分解。在 260~376 时,粘结剂中低分子量组元如聚乙二醇和聚丙烯热解。在 376~600 时,低密度聚乙烯和聚丙烯分解挥发。

(2) 在热脱脂速率为 2.0 /min、最高脱脂温度 600、保温时间为 1h 和真空脱脂气氛条件下,所获得残余碳氧含量分别为 0.092% 和 0.28%,低于国外报道的 PIM 钛合金脱脂坯中残余碳氧含量。XRD 分析结果表明,脱脂坯中只存在 α 相,没有 TiC, Ti₃Al, TiO 和 TiN 等杂质相存在。

(3) 在 N₂ 气氛下脱脂,脱脂坯中碳含量较低,但氧含量较高。XRD 分析结果表明脱脂坯中只存在 α 相,没有 β 相, TiC, Ti₃Al, TiO, TiN 等杂质相存在,且各个衍射峰所处的衍射角与真空脱脂坯基本相同。

参考文献

- [1] EYLON D, NEWMAN J R, THONE J K. Titanium and titanium alloy casting[A]. ASM Handbook, Formerly Tenth Edition[C]. ASM International, 1992. 634 - 646.
- [2] KANEKO Y. Injection molding of Ti powder[J]. J Jap Soc Powder and Powder Met, 1988, 35(7) : 74 - 78.
- [3] 罗国珍, 周廉, 邓炬. 钛在中国的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 1997, 26(5) : 1 - 6.
- [4] WELSCH G, BUNK W. Deformation modes of the β -phase of Ti-6Al-4V as a function of oxygen concentration and aging temperature[J]. Metallurgical Transactions A, 1982, 13A : 889 - 899.
- [5] GRAY G T, LUETJERING G, WILLIAMS J C. The Influence of oxygen on the structure, fracture, and fatigue crack propagation behavior of Ti-8.6 Pct Al[J]. Metallurgical Transactions A, 1990, 21A : 95 - 105.
- [6] WAGONER JOHNSON A J, BULL C. W et al. The Influence of microstructure and strain rate on the compressive deformation behavior of Ti-6Al-4V[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34A : 295 - 306.
- [7] LEE Dong-geon, KIM Sangho et al. Effects of microstructural morphology on quasi-static and dynamic deformation behavior of Ti-6Al-4V alloy[J]. Metallurgical Transactions A, 2001, 32A : 315 - 324.
- [8] GUO Shi-bo, QU Xuan-hui, HE Xin-bo et al. Microstructure and properties of Ti6Al4V alloy by metal injection molding[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14 (6) : 1055 - 1061.
- [9] MIURA Hideshi, MASUDA Takanori. High performance injection molded Ti compacts[J]. J Jap Soc Powder and Powder Met, 2002, 49(9) : 825 - 828.
- [10] KIM Yongchan, KIM Nack J. Densification behavior of PIMed TiAl parts[J]. J Jap Soc Powder and Powder Met, 1999, 46(8) : 882 - 886.
- [11] TAKERAWA Junjiro, SAKURALI Noriaki. Effect of the pro-

cessing conditions on density, strength and microstructure of Ti-12Mo alloy fabricated by PIM process[J]. J Jap Soc Powder and Powder Met, 1999, 46(8) : 877 - 881.

- [12] XU Yuan-bin, NOMURA Hiroyuki. Characteristics of metal injection processed Ti5Al2.5Fe alloy for implant materials[J]. J Jap Soc Powder and Powder Met, 2001, 48(4) : 316 - 321.
- [13] MAEKAWA Keiichi, TAKITA Mituharu, NOMURA Hiroyuki. Effect of MIM process conditions on microstructures and mechanical properties of Ti6Al4V compacts[J]. J Jap Soc Powder and Powder Met, 1999, 46(10) : 1053 - 1057.

基金项目:国家 973 计划(TG2000067203)

作者简介:郭世柏(1974-),男,博士,讲师,主要从事钛合金粉末注射成形技术的研究,联系地址:江西科技师范学院材料表面工程研究所 224# (330013)。

(上接第 320 页)

升高,PCS 不熔化纤维的 Si-H 键反应程度和纤维失重率增加;随着保温时间的增加,Si-H 键反应程度和纤维失重率均有所增加,但在 240,15h 时它们趋近于饱和;在测量范围内最大硅氢键反应程度为 73.06%,失重率 2.678%,平均氧含量为 1.45%。

参考文献

- [1] YAJIMA S, OKAMURA K, HAYASHI J. Structure analysis in silicon carbide fiber of high tensile strength [J]. Chem Lett, 1975, (4) : 1209 - 1212.
- [2] YAJIMA S, HAYASHI J, OMORI M, et al. Development of SiC fiber with high tensile strength [J]. Nature, 1976, 261 : 683 - 685.
- [3] CHOONG N, KWET Y. Silicon Carbonitride from Polymeric Precursors: Thermal Cross-Linking and Pyrolysis of Oligosilazane Model Compounds [J]. Chem Mater 1992, (4) : 141 - 146.
- [4] HASEGAWA Y. New curing method for polycarbosilane with unsaturated hydrocarbons and application to thermally stable SiC fiber [J]. Compos Sci and Tech, 1994, 51 : 161 - 166.
- [5] OKAMURA K, SATO M. High-temperature strength improvement of Si-C-O fiber by the reduction of oxygen content [A]. In: Proceedings of the 1st Japanese international SAMPE symposium[C]. Tokyo: SAMPE, 1989. 929 - 934.
- [6] 程祥珍, 肖加余, 谢征芳, 等. 聚碳硅烷纤维的不熔与 SiC 纤维制备研究 [J]. 材料工程, 2004, (1) : 29 - 32.
- [7] TAKEDA M, IMAI Y, ISHIKAWA T, et al. Properties of the low oxygen content SiC fiber on high temperature heat treatment [J]. Ceram Eng Sci Pro, 1991, 12(7-8) : 1007 - 1018.

基金项目:总装备部预研基金资助(51412020404QT870)

作者简介:吴义伯(1979-),男,硕士生,主要从事高性能碳化硅纤维的合成与制备研究,联系地址:厦门大学材料系 2003 级硕(361005)。