

聚碳硅烷纤维氧化交联机理的研究*

汤 明,丁马太,苏智明,兰 琳,陈立富

(厦门大学 材料学院特种先进材料实验室,高性能陶瓷纤维教育部重点实验室,福建 厦门 361005)

摘要: 对聚碳硅烷(PCS)原丝在不同氧化交联温度区间生成的逸出产物进行红外、核磁和 GC-MAS 分析,并结合交联丝的红外分析,推测氧化交联的机理。结果表明,PCS 的氧化交联主要是其 Si—H 氧化生成 Si—OH,后者进而彼此缩合生成 Si—O—Si 交联结构;氧化交联温度高于 150℃时,其部分 Si—CH₃ 也开始氧化生成 Si—OH 并进而交联;同时,在氧化交联过程还发生 PCS 侧链的热裂解,所形成小分子也通过 Si—OH 彼此结合,形成较大分子,且其分子量随交联温度的提高而提高。因此,要及时排除氧化交联过程废气,以免逸出产物黏附在纤维表面而导致粘结。

关键词: 聚碳硅烷;纤维;氧化交联

中图分类号: TB324

文献标识码:A

文章编号:1001-9731(2012)17-2332-06

1 引言

先驱体转化法制备的连续 SiC 纤维密度小,成本较低、易于编织成型,在抗拉强度、抗蠕变性、抗氧化性以及与陶瓷基体的相容性等方面表现出一系列优异性能,因此备受航空、航天、兵器、原子能等高新技术领域的关注^[1,2]。其制备主要包括聚碳硅烷(PCS)先驱体的合成、熔融纺丝、不熔化处理和高温烧成等工序^[3,4]。

不熔化处理是先驱体转化法的关键工艺之一。它是在一定条件下使 PCS 原丝发生分子交联,由热塑性转变为热固性,在高温处理时避免熔融并丝,保持纤维的形状,以最终获得具有优良力学性能的 SiC 陶瓷纤维^[5]。

氧化交联是一种重要的不熔化处理方法,由于设备简单、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^[4]。Yajima 等^[6-9]认为,PCS 纤维的氧化交联反应主要是 Si—H 键与 O₂ 反应,生成 Si—O—Si 键和 H₂O。但它们主要是依据交联丝表征的结果推断的,缺乏直接的实验证据。PCS 纤维氧化交联是一个增重、放热过程^[4,10],其中的化学变化极其复杂,研究难度大;但是,弄明白氧化交联机理,不但对于工艺控制非常重要,对于工艺创新也具有指导意义。本文通过 FT-IR、¹H NMR 以及 GC-MS 等表征手段,对氧化交联过程的逸出产物和交联丝进行分析研究,

并据此推断氧化交联机理,为优化氧化交联工艺提供理论依据。

2 实验

本文专门设计和加工的氧化交联产物收集装置,主要由加热炉、液氮冷阱两部分组成,如图 1 所示。原丝放入加热炉后,在流动空气的吹扫下,以 20℃/h 升温速度从室温加热到设定温度并保温 2h。通过液氮冷阱分别收集室温~150、150~180、180~200℃ 3 个温度区间的全部逸出产物。

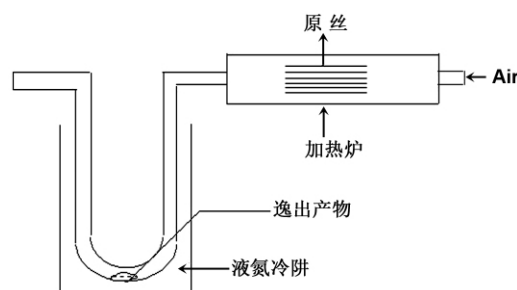


图 1 PCS 原丝氧化交联逸出产物收集装置示意图

Fig 1 Schematic of the apparatus for collecting the products during oxidation-curing of PCS green fibers

3 分析与表征

3.1 红外光谱分析

Nicolet Avatar 360-FT-IR 红外光谱仪,固体样品采用 KBr 压片制样法,液体样品采用 KBr 涂膜法。¹H NMR 分析:采用瑞士 Bruker Avance II-300 型核磁共振仪。

3.2 GC-MAS 分析

Agilent GC6890-MSD-5975 气相色谱质谱联用仪(Agilent Technologies, USA)。将液氮冷阱收集到的产物溶解在四氢呋喃中,加入无水硫酸钠干燥后,抽取部分溶液至专用样品瓶中。色谱柱为 Agilent 19091S-433 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane,长度为 30.0m,直径为 250.00μm,膜厚为 0.25μm;溶剂延迟时间为 2.5min;以 He 为载气。质谱的接口端加热管温度为 250℃;EI 源温度为 230℃;四极杆温度为 150℃。

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(51072169)

收到初稿日期:2012-07-18

收到修改稿日期:2012-08-15

通讯作者:汤 明

作者简介:汤 明 (1980—),男,福建厦门人,工程师,博士,从事先驱体转化法碳化硅纤维的制备。

4 结果与讨论

图2是以氮气气流代替空气气流吹扫时,PCS原丝在室温~200℃区间收集到的产物和溶剂THF的GC谱图。可以看到,只有溶剂THF的色谱峰呈现。表明在氮气气氛下,PCS原丝在该温度区间并未发生明显的热分解,所以没有逸出产物。

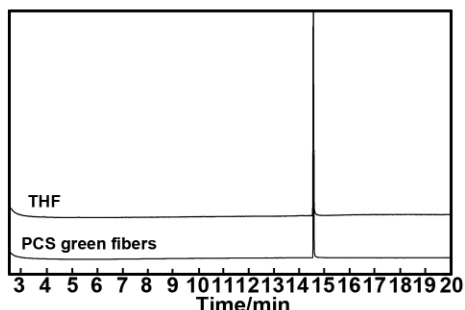


图2 氮气气氛下PCS在室温~200℃区间热交联的逸出产物和THF的GC谱图

Fig 2 GC spectra of the products collected from RT to 200℃ in N₂ and THF

4.1 室温~150℃区间逸出产物分析

图3(a)是室温~150℃区间逸出产物的色谱图。从图3可以看出,在热与氧的作用下,PCS分子在彼此氧化交联的过程中伴有热分解,故有产物逸出。

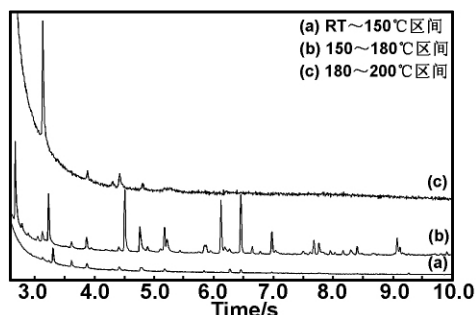


图3 不同温度区间逸出产物的GC谱图

Fig 3 GC spectra of products collected from different temperature

图4(b)和图5(b)分别是150℃氧化交联丝和室温~150℃区间逸出产物的红外谱图。基于已报道相关有机化合物和PCS的红外光谱数据^[7,11-14],可以归属所观察到的吸收峰:2950cm⁻¹(C—H伸缩振动),2100cm⁻¹(Si—H伸缩振动),1400cm⁻¹(Si—CH₃结构中C—H变形振动),1350cm⁻¹(Si—CH₂—Si结构中的C—H面外摇摆振动),1250cm⁻¹(Si—CH₃结构中CH₃变形振动),1020cm⁻¹(Si—CH₂—Si结构中Si—C—Si伸缩振动)和820cm⁻¹(Si—C伸缩振动)。与原丝相比,150℃氧化交联丝的Si—H吸收峰强度减弱,并且在3680和1720cm⁻¹新出现两个分别归属于Si—OH基团和C=O基团伸缩振动的吸收峰。而室温~150℃区间的逸出产物,也含有Si—H、Si—OH、C=O、Si—CH₃和Si—O—Si等,与交联丝所含的主要基团相近。

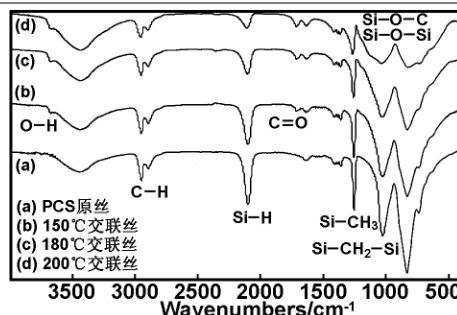


图4 红外吸收光谱图

Fig 4 FT-IR spectra

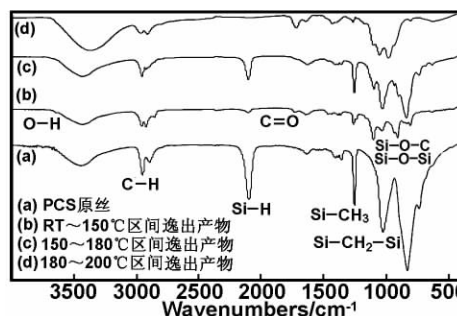


图5 红外吸收光谱图

Fig 5 FT-IR spectra

图6(a)是室温~150℃区间逸出产物的¹H NMR谱。不同化学位移所对应的质子及其出处列于表1中。

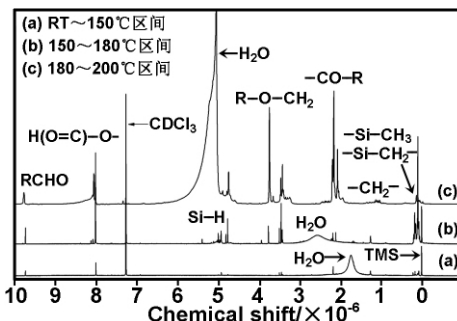


图6 不同温度区间逸出产物的¹H NMR谱图

Fig 6 ¹H NMR spectra of products collected from different temperature

表1 PCS核磁氢谱分析^[7,11-14]

Table 1 Chemical shift of ¹H NMR of PCS

化学位移(×10 ⁻⁶)	质子	出处
9.7	RCHO	产物
8	H(O=C)—O—	产物
7.26	CDCl ₃	溶剂
5	Si—H	产物
3.5	R—O—CH ₂ —	产物
2.2	—CO—R	产物
1.6	H ₂ O	产物
1.25	—CH ₂ —	产物
0	Si—CH ₃ 、—Si—CH ₂ —	产物
0	TMS	内标

由图6可见,逸出产物所含主要基团和交联丝相似,有—HC=O、—Si—CH₃、Si—CH₂—、Si—H、R—O—CH₂—以及H(O=C)—O—等,与红外谱图分析

结果相一致。从图 6(a)还可以看出,逸出产物有氧化交联过程生成的 H_2O 。先驱体转化法开拓者 Yajima [3,4,6-9] 提出的氧化交联主要包含下面几个过程:

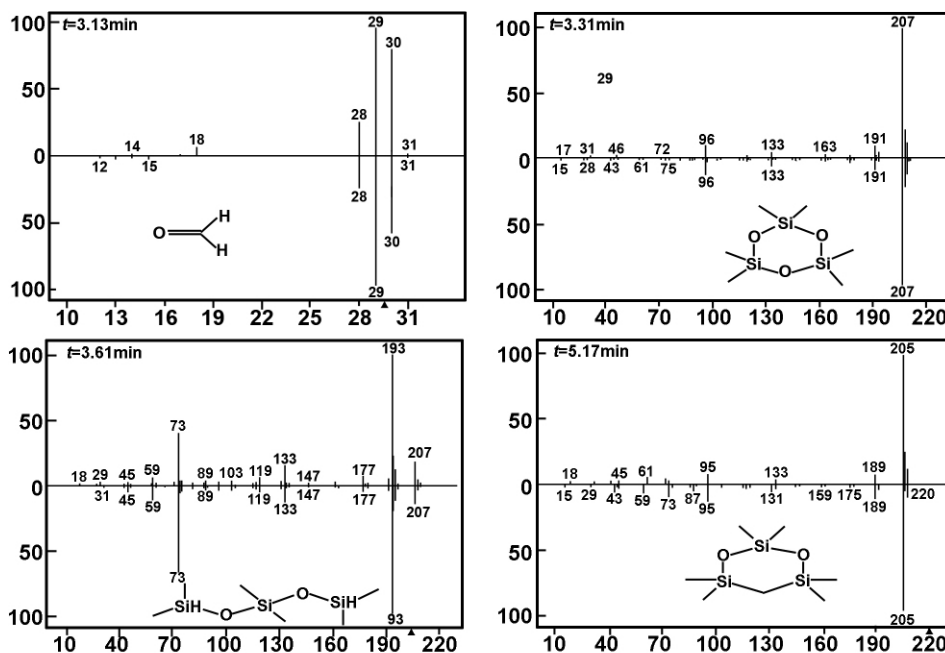
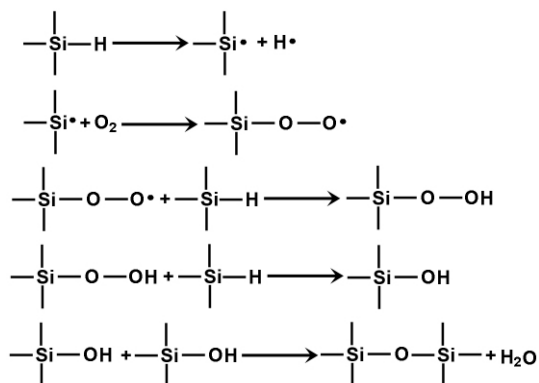
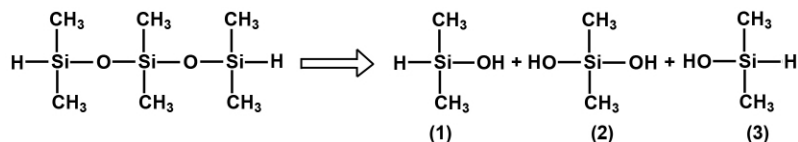


图 7 GC 谱图中不同保留时间下的产物及其在数据库中最为匹配的已知物的质谱图

Fig 7 Mass spectra of the products at the different retention time in GC spectra and the sample closed to the collected product in the database

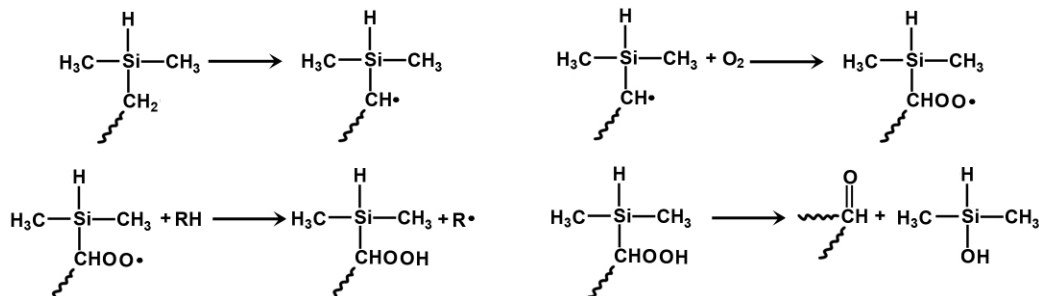
根据 Yajima 提出的 PCS 氧化交联机理, Si---O---Si 由 Si---OH 和 Si---OH 缩合而成; 如果沿其逆反应,



通过与 PCS 分子结构比对, 可以发现, 经上述还原得到的产物, 其结构与 PCS 分子的侧链相近(见图 8 圆圈部分)。因此, 可以推断, 当 PCS 分子中这样的侧

则可以将 $t=3.31\text{min}$ 析出产物进行还原:

链被氧化时, 便可能发生如下氧化反应, 生成上式中的还原产物(1)与(3):



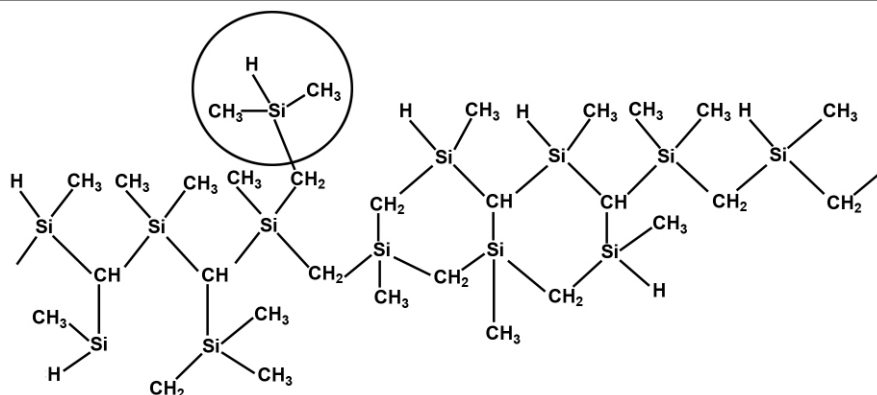
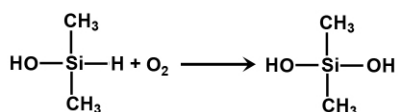


图 8 PCS 分子结构^[3]

Fig 8 Molecular structure of PCS^[3]

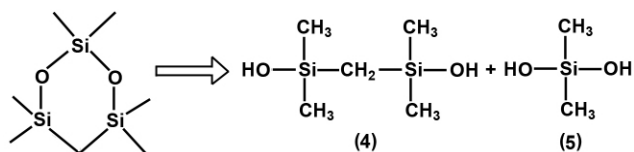
如果产物(1)与(3)中的 Si—H 键如下式所示继续被氧化:



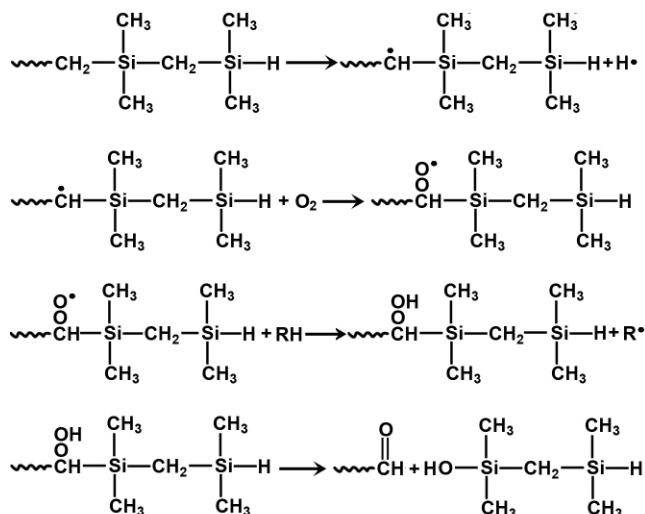
则生成还原产物(2)。

3 个还原产物(3)缩合,便可生成 $t = 3.61\text{min}$ 的产物。

同样, $t = 5.17\text{min}$ 的产物,也可进行如下式的缩合还原:



还原产物(5)与还原产物(3)相同;还原产物(4)则与 PCS 分子中的未成环的侧链相似。后者经历如下反应,便成了前者:



通过以上分析,可以发现,在氧化交联过程中,由于热和氧的共同作用,PCS 分子因侧链上—CH₂—的断裂,生成了一些小分子碎片;后者又通过 Si—OH 彼此缩合,生成了分子量在 190~281 左右的较大分子。

氧化交联过程还有一些其它逸出产物,与已知产物物质谱图的匹配度较差,尚不能判定其化学结构。但从 FT-IR 和 ¹H NMR 可知,其含有 C=O 和 OH 等基团,可能是 $t = 3.31, 3.61$ 和 5.17min 析出产物中 Si—CH₃ 或/与 Si—CH₂—Si 的继续氧化产物。

4.2 150~180℃ 区间逸出产物分析

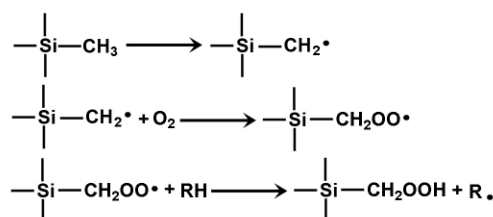
图 3(b)是 150~180℃ 区间逸出产物的 GC 谱图。可以看出,温度提高,逸出产物的量明显增多。

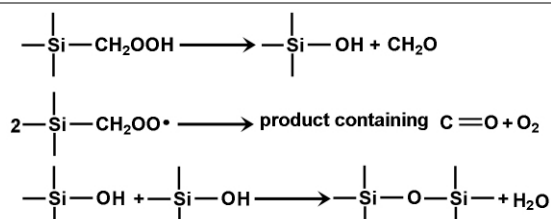
图 4(c)和图 5(c)分别是 180℃ 氧化交联丝和 150~180℃ 区间逸出产物的红外谱图。可以看出,氧化交联温度提高,交联丝 Si—H 键的吸收峰强度明显减弱,而 Si—O—Si 和 Si—O—C 以及 C=O 基团的吸收峰增强。在该温度下,主要还是发生 Si—H 的氧化和交联反应;逸出产物与交联丝基本相似,都具有 Si—O—Si 和 Si—O—C 结构单元以及 Si—H、Si—OH 和 C=O 等基团。

图 6(b)是 150~180℃ 区间逸出产物的 ¹H NMR 谱图。该谱图中峰的化学位移与室温~150℃ 区间逸出产物的化学位移相近,只是质子吸收峰的数量有所增多。表明该温度区间逸出产物的数量有所增加,这与色谱分析相一致。产物含有基团基本上与红外分析相一致。 $\delta = 2.5 \times 10^{-6}$ 的宽峰是水的吸收峰,由于水含量多难以锁场,化学位移发生了偏移,产物中 H₂O 仍旧是主产物。

从质谱分析中发现,这一温度区间逸出产物的分子量有所增加,大部分都在 200~300 之间,最大达到 355。与已知物的质谱图比对,发现在 $t = 3.13\text{min}$ 处的产物就是甲醛,其匹配度达到 98% (见图 7)。

Yajima^[9]认为,在更高温度下, Si—CH₃ 键甚至 C—H 键也会被氧化,其反应机理如下:





这些推测的依据也是交联丝的红外谱图。本文在逸出产物中发现确实有 CH_2O 的生成,同样,为其合理性提供了有力的实验事实支持。

在其它逸出产物进行分析比对时,发现匹配度较高的逸出产物中主要含有 Si—O—Si 、 Si—H 、 Si—CH_3 和 $\text{Si—CH}_2\text{—Si}$ 等基团,与红外和核磁分析相一致;并且逸出产物的形式与室温 $\sim 150^\circ\text{C}$ 区间逸出产物相似,表明在较高温度下虽然发生了更为剧烈的反应,但本质上还是 PCS 的侧链被氧化分解逸出,只不过逸出侧链的数量更多,这些侧链通过碰撞缩合,形成了分子量更大的不同产物,但基本结构单元和所含基团没有本质变化。其它匹配度较低的逸出产物,通过红外和核磁分析可知其含有 C=O 和 O=C—O— 等基团,可能是以上产物中 Si—CH_3 或者 $\text{Si—CH}_2\text{—Si}$ 被继续氧化的结果。

4.3 180~200 $^\circ\text{C}$ 区间逸出产物分析

在收集 180~200 $^\circ\text{C}$ 区间逸出产物过程中,发现 U 形收集管管壁有一些白色产物,不溶于 THF,可能是一些分子量较大且具有一定交联结构的产物。

图 4(d)和图 5(d)分别是 200 $^\circ\text{C}$ 氧化交联丝和 180~200 $^\circ\text{C}$ 区间逸出产物的红外谱图。200 $^\circ\text{C}$ 氧化交联丝的 Si—H 键强度急剧减弱, C=O 伸缩振动峰强度增强, Si—O—Si 和 Si—O—C 伸缩振动峰宽化。该温度区间逸出产物的结构单元和所含基团基本与交联丝相同,只是 Si—H 键基本已经消失,而且 Si—O—C 和 Si—O—Si 的吸收峰明显宽化,表明其具有较大的分子量。

图 6(c)是该逸出产物经过滤所得滤液的 ^1H NMR 谱图。由于产物浓度较大,因此内标 CDCl_3 和 TMS 被产物的质子峰所掩盖。该 ^1H NMR 谱图出峰位置与前两温度区间逸出产物相似,只是吸收峰明显宽化,表明是一类分子量较大的物质。 $\delta=(5\sim 6)\times 10^{-6}$ 出现一个强的吸收峰,为水的吸收峰。由于水的含量较多,难以锁场,因此化学位移发生偏移。大量水的生成,表明该温度区间发生了剧烈的交联反应。

图 3(c)是 180~200 $^\circ\text{C}$ 区间逸出产物的 GC 谱图。可以看出,逸出产物明显减少,与红外和核磁分析结果似乎正好相反。这是因为必须在 200 $^\circ\text{C}$ 下能够气化的物质才能进入 GC 色谱柱。前面核磁和红外测定结果已经表明,该温度区间逸出产物的分子量有所增大并形成一定交联结构,所以能够气化的也就不多,但并不代表逸出产物不多。

质谱分析表明,这一区间逸出产物的分子量比前

两个区间的小,只有 100 左右,含量又都较小,并且结构复杂,与已知物的质谱图相差较多,可能是 PCS 的一些侧链基团被氧化得到的产物。但是,主要的产物是 $t=3.31\text{min}$ 的甲醛 CH_2O ,表明在这一温度区间,PCS 分子中的 Si—CH_3 发生较为剧烈的氧化反应;也再次为 Yajima 提出的高温氧化交联机理的合理性提供了有力的实验事实支持。

综合以上分析可知,在高于 180 $^\circ\text{C}$ 下的氧化交联,PCS 分子除彼此剧烈交联外,侧链也发生大量断裂,断裂后的分子又相互反应,生成分子量较大且具有一定交联结构的产物。同时,还有 CH_2O 生成,说明 PCS 分子中的 Si—CH_3 也大量被氧化。

5 结 论

(1) PCS 原丝的氧化交联,主要是分子中的 Si—H 被氧化成 Si—OH ,后者又通过彼此缩合使得 PCS 分子之间形成交联结构。

(2) 当氧化交联温度超过 150 $^\circ\text{C}$ 时,PCS 分子除加速完成上述交联外,其部分 Si—CH_3 基团开始被氧化为甲醛逸出。

(3) PCS 原丝氧化交联过程还伴随着其分子侧链的热裂解,所生成的小分子又通过 Si—OH 彼此缩合,形成较大的分子逸出,其分子量随交联温度的提高而增大。 Si—OH 彼此缩合为放热反应,对于 PCS 侧链的热裂解有促进作用。

(4) 由于逸出产物有一定的活性,因此在 PCS 原丝氧化交联的生产过程中,必须加大废气的排放力度,避免其附着在纤维表面,导致纤维间发生粘结。

参考文献:

- [1] Cooke T F. Inorganic fibers—a literature review [J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(12): 2959-2978.
- [2] 冯春祥, 范小林, 宋永才. 21 世纪高性能纤维的发展应用前景及其挑战(I)硅化物陶瓷纤维[J]. 高科技纤维与应用, 1999, 24(4): 1-8.
- [3] Yajima S, Hasegawa Y, Hayashi J, et al. Synthesis of continuous silicon carbide fiber with high tensile strength and high Young's modulus, part 1 synthesis of polycarbosilane as precursor [J]. J Mater Sci, 1978, 13: 2569-2576.
- [4] Hasegawa Y, Iimura M, Yajima S. Synthesis of continuous silicon carbide fiber, part 2 conversion of polycarbosilane fiber into silicon carbide fibers [J]. J Mater Sci, 1980, 15: 720-728.
- [5] 汪萍, 王军. 聚碳硅烷纤维不熔反应程度的表征 [J]. 光谱实验室, 2004, 21(6): 1403-1405.
- [6] Hasegawa Y. Synthesis of continuous silicon carbide fiber, part 3 pyrolysis process of polycarbosilane and structure of the products [J]. J Mater Sci, 1983, 18: 3633-3648.
- [7] Hasegawa Y. Synthesis of continuous silicon carbide fi-

- ber, part 4 the structure of polycarbosilane as the precursor [J]. *J Mater Sci*, 1986, 21: 321-328.
- [8] Ichikawa H, Machibo F, Mitsuno S, et al. Synthesis of continuous silicon carbide fiber, part 5 factors affecting stability of polycarbosilane to oxidation [J]. *J Mater Sci*, 1986, 21: 4352-4358.
- [9] Hasegawa Y. Synthesis of continuous silicon carbide fiber, part 6 pyrolysis process of cured polycarbosilane fiber and structure of SiC fiber [J]. *J Mater Sci*, 1989, 24: 1177-1190.
- [10] 李晓霞, 冯春祥, 宋永才. 聚碳硅烷纤维不熔化处理研究 (I) 反应过程的增重及动力学研究 [J]. *宇航材料工艺*, 1998, (3): 44-48.
- [11] Suwardie H, Kalyon D M, Kovenklioglu S. Thermal behavior and curing kinetics of poly(carbosilane) [J]. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42: 1087-1095.
- [12] Narisawa M, Shimoda M, Okamura K, et al. Reaction mechanism of the pyrolysis of polycarbosilane and polycarbosilazane as ceramic precursors [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1995, 68: 1098-1104.
- [13] Silverstein R M, Bassler G C, Morrill T C. Spectrometric identification of organic compounds [M]. New York: Wiley, 1991.
- [14] Ly H Q, Taylor R, Day R J, et al. Conversion of polycarbosilane (PCS) to SiC-based ceramic part 1 characterisation of PCS and curing products [J]. *J Mater Sci*, 2001, 36: 4037-4043.
- [15] 卞慕唐. 质谱法概要 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1981.

Study on the oxidation-curing mechanism of polycarbosilane fibers

TANG Ming, DING Ma-tai, SU Zhi-ming, LAN Lin, CHEN Li-fu

(Advanced Materials Laboratory, College of Materials, Key Laboratory of High Performance Ceramic Fibers, Ministry of Education, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In order to investigate the oxidation-curing mechanism of polycarbosilane (PCS) green fibers, the products during oxidation-curing of PCS green fibers in different temperature zone were analyzed by IR, ^1H NMR and GC-MAS, and the oxidation-cured PCS fibers were analyzed by IR. It was found that the major reactions occurred during oxidation-curing were the oxidation of Si—H bonds and the formation of Si—OH groups. And the condensation reactions were took place between the Si—OH groups to produce Si—O—Si linkages, which were responsible for curing. When the curing temperature was over 150°C , the Si—CH₃ groups were also oxidized into Si—OH, further promoting the curing process. At the same time, the side chains of PCS molecule were decomposed to small molecule during oxidation-curing, forming big molecule by condensation of the Si—OH groups. The higher the oxidation-curing temperature, the higher the molecular mass of the products. It was essential to discharge the gas during the oxidation-curing, and the decomposed products can be avoided to be adhesion on the surface of the fibers and make the fibers sticking.

Key words: polycarbosilanes; fibers; oxidation-curing

(上接第 2331 页)

Experimental study on smelting reduction of MgO from dolomite under vacuum

GAO Jia-cheng, TANG Qi-feng, CHEN Xiao-hua

(National Engineering Center for Magnesium Alloy, College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: Calcined dolomite with appropriate Al_2O_3 and SiO_2 as slag agents can form completely-melted slag at 1500 to 1600°C . The smelting reduction was carried out where MgO in the slag was reduced by ferrosilicon under vacuum. The influence of slag agent on reduction extent of MgO was studied, and the results show that reduction extent of MgO was improved by increasing the ratio of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. The ideal composition of slag was 32.0% CaO-23.0% MgO-35.0% Al_2O_3 -10% SiO_2 . By carrying out and analyzing orthogonal experiment of smelting reduction, the impact factors order of reduction extent of MgO was reaction temperature, ferrosilicon addition, reduction time, CaF_2 addition. Under such optional condition of reaction temperature of 1600°C , $n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ ratio of 1.2, reduction time of 2h and adding CaF_2 of 3%, reduction extent of MgO was achieved up to 97.3%.

Key words: calcined dolomite; smelting reduction; orthogonal test; silicothermic reduction