

低电阻率 Si—C—O 纤维制备

刘 军 宋永才 冯春祥

(国防科技大学 长沙 410073)

文 摘 采用将聚二甲基硅烷与聚氯乙烯共裂解合成制备了 Si—C—O 纤维先驱体聚合物,并对其进行了表征。表明反应体系中聚氯乙烯含量较高时,生成的先驱体聚合物既有聚碳硅烷的结构特征,又具有—CH=CH—共轭结构特征的—(SiCH₃H—CH₂)_n—(CH=CH)_m—共聚物。先驱体聚合物经熔融纺丝及 NO₂ 不熔化处理,高温烧成制得低电阻率 Si—C—O 纤维(电阻率小于 10⁰ cm),而通过聚碳硅烷制得的 SiC 纤维电阻率为 10⁶ cm。结果表明能够从聚二甲基硅烷与聚氯乙烯共裂解出发制备低电阻率 Si—C—O 纤维。

关键词 碳化硅纤维,电阻率,制备

Preparation of Si-C-O Fiber With Low Resistivity

Liu Jun Song Yongcai Feng Chunxiang

(National University of Defense Technology Changsha 410073)

Abstract Precursor polymers to manufacture Si-C-O fibers are prepared by thermal rearrangement reaction of Polyvinylchloride (PVC) and Polydimethylsilane. The precursor polymers are characterized by element analysis and IR. Test results show that the copolymer —(SiCH₃H—CH₂)_n—(CH=CH)_m— is obtained when high PVC content is added to reactive system. The Si-C-O fibers with low resistivity of 10⁰ cm are obtained through melt spinning, infusibilization and heat treatment of the precursors at high temperature, while SiC fibers with high resistivity of 10⁶ cm may be obtained by polycarbosilanes.

Key words SiC fiber, Resistivity, Preparation

1 前言

先驱体转化法制成的碳化硅纤维是一种半导体材料,电阻率约为 10⁶ cm。为降低电阻率,作为结构功能材料来使用。材料工作者采用物理或化学掺杂引入某些导电相以降低纤维电阻率。日本宇部兴产公司采用聚碳硅烷与含钛、锆的化合物反应制得了含钛、锆的碳化硅纤维,电阻率在 10⁻¹ cm ~ 10⁸ cm。在国内有人采用硅聚合物与金属有机化合物反应或掺杂纳米金属粉的方法制得了含有过渡金属的碳化硅纤维^[1],而采用硅聚合物与沥青共混或

反应的方法得到改性碳化硅纤维也有报道^[2,3]。本文通过采用将聚二甲基硅烷与聚氯乙烯(PVC)共热解、重排的方法得到先驱体聚合物,并经过熔融纺丝、NO₂ 不熔化处理及烧成等工序制得了 Si—C—O 纤维,电阻率在 10⁰ cm 以下。利用元素分析、IR 等手段对先驱体进行了表征。结果表明采用本方法能够有效调节制成纤维的电阻率。

2 实验

2.1 先驱体聚合物的合成

将一定量的聚二甲基硅烷 —[Me₂Si]_n—

收稿日期:2000-04-27

刘军,1968 年出生,博士,主要从事陶瓷及陶瓷纤维研究工作

宇航材料工艺 2001 年 第 2 期

— 33 —

(PDMS)与 PVC 装入三口烧瓶内,在 N_2 保护下加热至 450 后,裂解产生的气态小分子经过裂解柱反应后,回流至三口烧瓶内继续反应,反应结束后,经溶解、过滤蒸馏得到先驱体聚合物。

2.2 纤维的制备

将先驱体聚合物经沉淀分级后,熔融纺丝制成纤维,纤维在 NO_2 气氛下,以一定的升温速度升至 100 ,恒温一定时间。再在高纯 N_2 保护下高温烧成,制成低电阻率的 $Si-C-O$ 纤维。

2.3 分析测试

德国 HMK 熔点测定仪测定聚合物软化点。日立 270—30 型红外分光光度计, KBr 固体压片。元素分析采用化学分析方法。碳氢采用 PE—2400 碳氢氮分析仪测定,氧的测定采用 PC—436 氮氧分析仪测定,硅的测定采用氢氟酸分解重量法。

纤维电阻率的测试采用日本工业标准 JIS 中 R7601—1680 碳纤维体积电阻率的测定方法。试样长度为 20 mm,两端用导电胶固定,测定电阻值。纤维直径用螺旋测微器测量。根据下式计算电阻率:

$$S_f = \frac{d^2 R_f}{4L}$$

式中: S_f 为体积电阻率; R_f 为试样电阻; L 为试样长度; d 为试样直径。

3 结果与讨论

3.1 先驱体聚合物的表征

原料和产物的红外谱图见图 1 所示。从图中可看出 PDMS 中的 1250 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 处的 $Si-CH_3$ 减小,出现了 1355 cm^{-1} 、 1020 cm^{-1} 归属于 $Si-CH_2-Si$ 和 2100 cm^{-1} 处的 $Si-H$ 吸收峰,这表明发生 PDMS 中 $Si-CH_3$ 向 $Si-CH_2-Si$ 的热解重排反应。PVC 中 $C-Cl$ 键的吸收峰在产物中已消失,在 1600 cm^{-1} 产生了可能为不饱和碳的骨架振动吸收峰。 3020 cm^{-1} 附近有微弱的不饱和碳氢的伸缩振动吸收峰,表明产物中有不饱和碳存在,在 $^{13}C-NMR$ 表现更加明显,以上说明共聚物中存在来自于 PVC 裂解后产生的双键。 1450 cm^{-1} 处吸收峰通过与 PVC 裂解产物红外谱图对照,此峰可能归属于不饱和碳氢的弯曲振动吸收峰,但 $Si-CH_3$ 的吸收峰也在这个范围,所以该处的吸收峰可能为两者的叠加。反应产物中 Si 只可能以三种形式存在,即 SiC_4 、 SiC_3H 和 SiC_xSi_{4-x} 。对产物²⁹Si-NMR 谱研究

表明,产物中 Si 只有两种形式,为 0 附近的 SiC_4 结构和为 -17.5 的 SiC_3H 结构,PDMS 中 $Si-Si$ 结构已不存在,这表明反应中 PDMS 的裂解的转移重排是完全的。

PVC 裂解产生的共轭双键与 PDMS 裂解产生的自由基发生加成反应,但在产物中包含有 $Si-H$ 和 $C=C$ 键,这说明加成是不彻底的。通过 IR 和 NMR 分析初步推断反应产物为 $-(SiCH_2H-CH_2)_n$ 和 $-(CH=CH)_m$ -链段的聚合物。

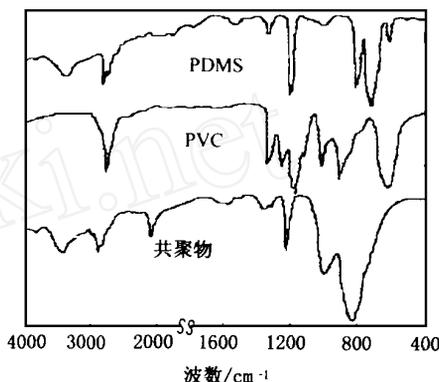
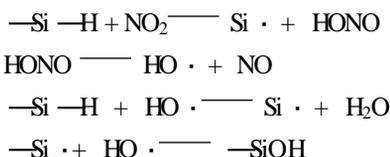


图 1 PDMS、PVC 及共聚物的 IR 图

Fig. 1 IR spectra of PDMS, PVC and their copolymer

3.2 先驱体聚合物纤维的不熔化处理

经聚合物熔融纺丝得到的是一种脆性纤维,强度很低。为了保持纤维形状和最终得到具有一定强度的纤维,需使其交联以转化成不融的网状结构。聚碳硅烷表现为 $Si-H$ 和空气中氧通过桥接形成网状结构。实验中发现:先驱体聚合物纤维采用空气不熔化处理时 $Si-H$ 键并没有因不熔化处理时间的增加而减少,即不熔化效果较差。故采用 NO_2 不熔化处理,在较低的温度下(60)就可以实现不熔化。经 NO_2 不熔化处理前后的纤维的 IR 谱见图 2。可以看出随着预氧化的进行 2100 cm^{-1} 处的 $Si-H$ 键峰减小,并且出现 1285 cm^{-1} 、和 1380 cm^{-1} 新峰,结合 1600 cm^{-1} 处的吸收峰,判断 1285 cm^{-1} 峰应归属于 $Si-ONO$ 结构; 1380 cm^{-1} 应归属于 $Si-NO$ 结构,可能发生如下反应:



宇航材料工艺 2001 年 第 2 期

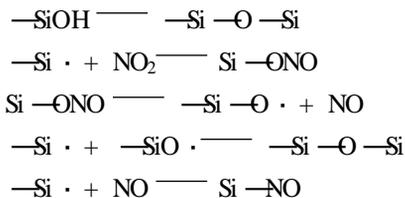


图2的IR谱图中,2900 cm⁻¹附近的—C—H峰明显减弱,推测可能有—CH或—CH₂与氧反应。1600 cm⁻¹附近可能为C=C的吸收峰。3000 cm⁻¹以上有归属于—OH的吸收峰,可能来自于—Si—OH或H₂O。

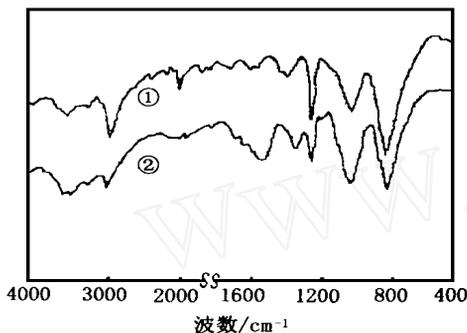


图2 原丝氧化前后的IR图
原丝氧化前; 原丝氧化后。

Fig. 2 IR spectra of green fiber before and after oxidation

3.3 预氧丝的烧成及性能

预氧丝需在高温下烧成以完成无机化,制得Si—C—O纤维。从共聚物裂解的红外光谱图3看,在600℃处理的条件下(30 min)仍然是有机物结构,2900 cm⁻¹的饱和—C—H吸收峰有所减弱,2100 cm⁻¹处—Si—H峰消失,可能有—C—H与—Si—H相互脱氢而生成Si—C结构的反应,而1020 cm⁻¹处的—Si—CH₂—Si吸收峰,原因可能在于共聚物分子间的—Si—CH₃通过脱去CH₄而形成Si—CH₂—Si的网络结构。当温度到达800℃时,在IR图上已看不到有机基团的存在,表明无机化已基本完成。800 cm⁻¹处Si—C键峰的减弱,而1000 cm⁻¹峰向远红外方向的宽化,这时产物可能是一种Si—C—O中间产物,这仍需要进一步的研究。当温度继续升高后,1000 cm⁻¹峰继续向远红外方向的展宽,可能有Si—C—O结构生成。

表1为纤维的组成及特性。从表1中分析结果可看出:通过共聚物制成的无机纤维Si—C—O电阻率低于由聚碳硅烷制备的纤维SiC电阻率,原因在宇航材料工艺 2001年 第2期

于纤维中碳含量,采用共聚物制成的纤维中,以游离碳形式存在的碳含量大大高于来自聚碳硅烷的纤维中碳含量,纤维的组成为游离碳、SiC_xO_y和少量的SiC。

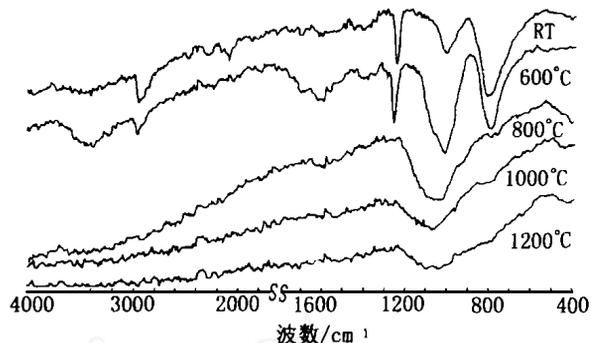


图3 不熔化纤维在N₂下热处理的IR图

Fig. 3 IR spectrum of the cured fiber heat-treated in N₂

表1 纤维的组成及特性

Tab. 1 Compositions and resistivity of fibers

样品	组成/ % (质量分数)				H/C	化学式	电阻率 / cm
	Si	C	O	H			
共聚物	31.38	56.38	4.44	7.8	1.66	SiC _{4.2} H _{6.96}	-
Si—C—O	35.21	57.24	7.55			SiC _{3.8} O _{0.4}	<10 ⁹
聚碳硅烷	39.53	40.71	11.71	8.05	2.38	SiC _{2.4} H _{5.7}	-
SiC ^[4]	40.10	31.62	28.28			SiC _{1.94} O _{1.24}	>10 ⁶

4 结论

能够从PVC和PDMS共裂解得到富碳的聚碳硅烷,并经进一步的加工获得低电阻率的Si—C—O纤维。富碳聚碳硅烷中含有不饱和双键结构,在NO₂不熔化过程中,聚合物原丝形成含有Si—O—Si键的网状结构,经过高温裂解,得到具有较高游离碳含量的Si—C—O纤维,与通过聚碳硅烷制备的SiC纤维相比,其电阻率大幅度降低。

参考文献

- 王军. 含过渡金属碳化硅纤维的制备与电磁性能. 博士学位论文,长沙:国防科技大学材料工程与应用化学系,1997
- 欧阳国恩. SiC—C纤维的研制. 功能材料,1994;25(4):300
- Lu S, Rand B, Bartle K D et al. Novel oxidation resistant carbon silicon alloy fibers. Carbon, 1997;35(10~11):1493
- 冯春祥,杨一明,陆逸,宋永才. 碳化硅纤维的制备. 国防科技大学学报,1993;(1):66