

低电阻率 SiC 纤维先驱体聚碳硅烷的制备与表征*

王娟 宋永才

(国防科学技术大学航天与材料工程学院,长沙 410073)

文 摘 由聚二甲基硅烷(PDMS)与 3%~7%(质量分数)聚氯乙烯(PVC)共热解反应生成的聚碳硅烷(PC-P),是制备力学性能优良的低电阻率 SiC 纤维的先驱体。研究了 PC-P 先驱体的合成条件,利用 GPC、IR、XPS、元素分析等手段对 PC-P 的组成与结构进行了分析。结果表明,PC-P 先驱体的最佳合成条件为 450℃保温 6 h~8 h,熔点为 180℃~230℃,数均分子量为 1 350~1 800,分子量分散系数为 2.0 左右;PC-P 含有 Si、C、H、O 元素,其 C 含量高于由 PDMS 制备的先驱体 PCS,而 Si 含量低于 PCS;结构与 PCS 相似,但 Si-H 键含量低于 PCS 中 Si-H 键含量。

关键词 SiC 纤维,聚碳硅烷,聚氯乙烯,低电阻率

Preparation and Characterization of Polycarbosilane Precursor for SiC Fiber with Low Specific Resistance

Wang Juan Song Yongcai

(College of Aerospace and Material Engineering, National University of Defence Technology, Changsha 410073)

Abstract Polycarbosilane(PC-P), a useful precursor for silicon carbide fiber with high mechanical properties and low specific resistance, has been synthesized using polydimethylsilane(PDMS) and 3%~7% polyvinylchloride(PVC). The synthesizing condition, composition, structure and property of PC-P are studied by element analysis, IR, XPS and GPC. The optimum condition for synthesizing PC-P is under 450℃ for 6~8 hours. The melting points of suitable PC-P precursors for preparing SiC fibers is found to be 180℃ to 230℃, the number average molecular weight is from 1 350 to 1 800 and the distribution coefficient of molecular weight is about 2.0. PC-P precursors are composed of C, Si, O, H, etc. Carbon content of PC-P precursor is higher than that of PCS synthesized from PDMS, while silicon content of PC-P is lower than that of PCS. PC-P, similar to PCS, contains saturated C-H, Si-H, Si-CH₂-Si, Si-CH₃, but the content of Si-H bond in PC-P precursors is lower than that in PCS.

Key words SiC fiber, Polycarbosilane, Polyvinylchloride, Low specific resistance

1 前言

SiC 纤维不但在力学性能、抗蠕变性、抗氧化性、耐高温性以及陶瓷基体的相容性等方面表现出一系列优异的性能,而且具有电阻率可调的特性。通常, 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,但可以通过原料掺杂法或改变工艺条件调节其电阻率^[1-10]。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^[1,3](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^[2,8])。由聚二甲基硅烷(PDMS)热解重排

收稿日期:2001-10-15;修回日期:2001-12-23

* 863 新材料领域资助项目:715-011-016

王娟,1976 年出生,博士研究生,主要从事陶瓷纤维及其复合材料的研究工作

合成的聚碳硅烷(PCS)的 C、Si 摩尔比高达 1.8 以上,因此以适当方式在 PCS 中引入少量 C,就可大大降低 SiC 纤维的电阻率。采用 PDMS 与 3%~7% (质量分数,下同)聚氯乙烯(PVC)共裂解聚合反应制备出聚碳硅烷(PC-P)先驱体,经熔融纺丝、空气不熔化处理 and 高温烧成等工艺制得了拉伸强度为 1.5 GPa~2.6 GPa,直径 10 μm ~14 μm 、电阻率在 $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ ~ $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间的 SiC 纤维。本文研究了 PC-P 先驱体的合成条件,并利用多种分析手段对 PC-P 的组成与结构进行了表征。

2 实验与分析测试

2.1 PC-P 的合成

将 PDMS 与一定量的 PVC(质量分数表示)混合均匀后置于 PCS 合成系统中,在氮气保护下,以一定的升温制度加热发生共裂解聚合。最终反应温度为 450 $^{\circ}\text{C}$,保温 2 h~10 h。合成产物经二甲苯溶解、过滤后,减压蒸馏制得不同熔点与分子量的 PC-P 先驱体。

2.2 分析测试

熔点测定:西德 HMK 熔点测试仪;采用凝胶色谱法(GPC)测定 PC-P 数均分子量和分子量分布(d),仪器为美国 Waters-244 型高效液相色谱仪,流动相为四氢呋喃,流速 1 mL/min。IR 分析:PE System 2000 FTIR 型红外光谱仪,波数范围 4 000 cm^{-1} ~4 00 cm^{-1} ,KBr 压片。元素分析:Si 的测量是通过碱熔、酸脱水、重量法测量 SiO_2 计算得到。C 是利用碳硫分析仪测定。XPS 分析:分析模式为 FRR;激发源为 $\text{AlK}\alpha$ 。

3 结果与讨论

3.1 实验条件对 PC-P 性质的影响

实验中合成了不同 PVC 配比、不同保温时间的 PC-P 先驱体。PC-P 为棕褐色玻璃状脆性固体,其颜色随合成时保温时间的延长和 PVC 含量的增高而略变深。合成条件与 PC-P 熔点和数均分子量测定结果如表 1 所示。

表 1 PC-P 先驱体合成条件与熔点、数均分子量、分散系数及产率
Tab.1 Synthesis conditions, melting points, number average molecular weights, distribution breadths and yields for PC-P precursors

先驱体	对应图 1 中 曲线	PVC 含量/% (质量分数)	保温时间 /h	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	数均分子量	分散系数	产率 /%
PC-P5-2	①	5	2	134~143	1 201	2.03	64.8
PC-P5-4	②	5	4	155~165	1 271	1.98	66.8
PC-P5-6	③	5	6	180~184	1 370	1.76	65.4
PC-P5-7	④	5	7	190~195	1 575	1.89	65.7
PC-P5-8	⑤	5	8	205~215	1 711	2.07	66.1
PC-P5-10	-	5	10	>400	>5 000	-	-
PC-P3-6	⑥	3	6	180~185	1 385	2.13	68.2
PC-P7-6	⑦	7	6	185~195	1 671	2.06	60.1

从表 1 可以看出,合成 PC-P 的反应产率相对较高,基本可达 65% 以上,PC-P7-6 的产率稍低,可能是由于 PVC 引入量增加(7%),在反应后期,大分子间的缩合反应生成部分不溶于二甲苯的产物所致。对相同 PVC 配比的 PC-P 先驱体,熔点和数均分子量随保温时间的延长而升高;若保温时间过长(如 10 h),产物(如 PC-P5-10)发生交联反应,无法进行熔融纺丝。保温时间均为 6 h 时,引入 3% PVC 制备的 PC-P3-6 与引入 5% PVC 制得的 PC-P5-6 熔点与数均分子量非常接近;但当 PVC 引入

量增至 7% 时,先驱体 PC-P7-6 的熔点与数均分子量较 PC-P3-6 和 PC-P5-6 明显增高。实验证明,适合熔融纺丝并易于后处理的先驱体熔点在 180 $^{\circ}\text{C}$ ~230 $^{\circ}\text{C}$,数均分子量为 1 350~1 800。因此适宜制备低电阻率 SiC 纤维的 PC-P 的合成条件为 450 $^{\circ}\text{C}$ 、保温 6 h~8 h。

图 1 是 PC-P 的 GPC 曲线图,从图中看出,PC-P 分子量分布比较均匀,其分子量分散系数约为 2.0(表 1);这与 PCS 的分子量分散系数相当。说明 PC-P 先驱体是 PVC 与 PDMS 发生反应生成的

聚合物,而不是 PVC 降解产物与 PDMS 热解重排产物的简单混合。

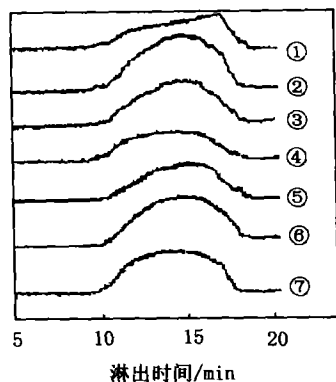


图1 先驱体 PC-P 的 GPC 曲线
Fig.1 GPC curves for PC-P precursor

3.2 PC-P 组成与结构分析

图2是 PC-P5-8 先驱体的 XPS 分析全扫描谱图。谱图上除了 Si_{2p} (101.2 eV)、 Si_{2s} (153 eV)、 O_{1s} (532.7 eV)、 C_{1s} (284.8 eV) 特征结合峰位及 C、O 的俄歇峰位外,不存在 Cl (199.0 eV) 结合峰。采用原子灵敏度因子 (ASF) 法对 PC-P5-8 的元素组成进行了定量分析,结果为 C 为 45.14%, O 为 3.44%, Si 为 51.42%, C/Si (原子分数比) 为 2.05。

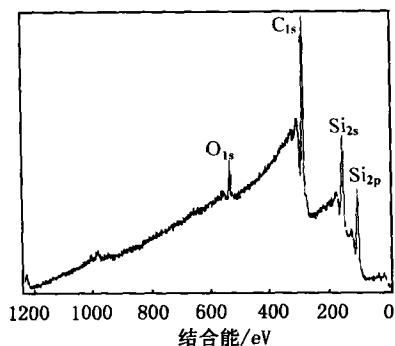


图2 PC-P5-8 先驱体的 XPS 全扫描谱图
Fig.2 XPS spectrum of PC-P5-8 precursor

PC-P 中 Si、C 元素的化学分析结果见表 2。PC-P 的 C 含量略高于 PCS, Si 含量则明显低于 PCS。PVC 引入量越高, PC-P 的 C 含量越高; Si 含量越低, C、Si 原子摩尔比越高。由化学法得到的 PC-P5-8 的 C、Si 质量分数低于 XPS 分析结果是因为 XPS 不能分析 H 元素, 而 PC-P 中存在一定量的 H; 但二者对 C、Si 摩尔比的分析结果一致。

为便于分析,对 PC-P 中的 C、Si 质量分数进行了理论计算,方法是计算 C、Si 元素占 PDMS 与 PVC 分别单独裂解生成产物的质量分数;其中 PDMS 裂解反应的产率按 60% 计算;假设 PVC 全部以结构单元 CH_2CHCl 构成,反应时只脱出 HCl 气体。理论计算 C、Si 含量略高于实测值,但 C、Si 原子摩尔比与实测值非常一致;说明 PVC 降解产物的碳已全部进入 PC-P 分子中。C/Si (原子摩尔比) 非常一致,说明 PVC 降解产物的碳已全部进入 PC-P 分子中。

PC-P 与 PCS 的 IR 谱图(图3)非常相似。各吸收峰的归属为: 2950 cm^{-1} 、 2900 cm^{-1} 处为饱和 C—H 伸缩振动; 2100 cm^{-1} 为 Si—H 伸缩振动; 1400 cm^{-1} 为 Si— CH_3 中 C—H 的变形振动; 1360 cm^{-1} 为 Si— CH_2 —Si 中 C—H 的面外振动; 1260 cm^{-1} 为 Si— CH_3 中 CH_3 的变形振动; 1020 cm^{-1} 为 Si— CH_2 —Si 中 Si—C—Si 的伸展振动; 830 cm^{-1} 为 Si—C 伸展振动以及 3400 cm^{-1} 、 1600 cm^{-1} 为 H_2O 吸收峰。表明 PC-P 中含有饱和 C—H、—Si—H、Si— CH_2 —Si、Si— CH_3 等结构,不存在含 Cl 基团,与 PCS 相同。但 PC-P 在 3100 cm^{-1} 处有一较弱的不饱和 C—H 伸缩振动吸收峰(图4),表明 PC-P 中存在极少量不饱和 C—H 键。

表2 PCS 和 PC-P 中 Si、C 元素含量的分析结果

Tab.2 Silicon and carbon contents of PCS and PC-P

先驱体	测试值			计算值		
	C/(质量分数)	Si/(质量分数)	C/Si(原子摩尔比)	C/(质量分数)	Si/(质量分数)	C/Si(原子摩尔比)
PCS	42.42	51.47	1.92	-	-	-
PC-P3-6	43.01	48.98	2.05	43.47	50.39	2.01
PC-P5-8	43.29	48.52	2.08	44.18	49.66	2.08
PC-P7-6	43.78	47.46	2.15	44.89	48.92	2.14

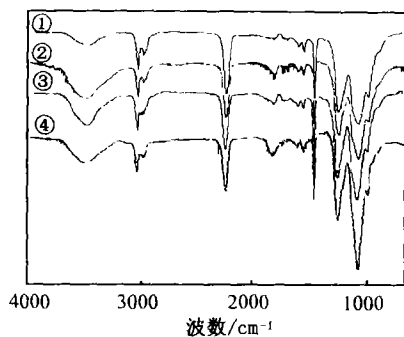


图3 先驱体的 IR 谱图

Fig.3 IR spectra of some precursors

①PCS; ②PC-P3-6; ③PC-P5-7; ④PC-P7-6。

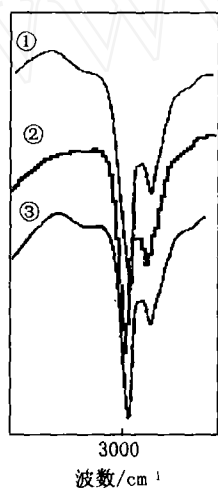


图4 PC-P在 3 000 cm⁻¹附近 IR 谱图

Fig.4 IR spectra about 3 000 cm⁻¹ of polycarbosilanes

①PC-P3-6; ②PC-P5-7; ③PC-P7-6。

常用 2 100 cm⁻¹处 Si—H 吸光度与 1 260 cm⁻¹处 Si—CH₃ 吸光度的比值 A_{2100}/A_{1260} 以及 1 360 cm⁻¹Si—CH₂—Si 中 C—H 的面外振动与 1 400 cm⁻¹ Si—CH₃ 中 C—H 的变形振动吸光度的比值 A_{1360}/A_{1400} 研究 PC—P 的结构。PDMS 转变为 PCS 的反应主要是 Si—Si 键在高温下裂解重排、缩聚生成 Si—C 键,最终导致 Si—CH₂—Si 键的增加^[11],因此可用 $A_{\text{Si-CH}_2\text{-Si}}/A_{\text{Si-CH}_3}$ 即 A_{1360}/A_{1400} 表征 Si—CH₂—Si 的含量,也可用其表征 PC—P 的支化度。 A_{1360}/A_{1400} 越低,表示先驱体的支化度越低,纺丝性越好。而 A_{2100}/A_{1260} 越高,表示越有利于不溶化处理(Si—H 键为分子交联的活性官能团)。

宇航材料工艺 2003 年 第 2 期

PC—P 先驱体的 A_{2100}/A_{1260} 与 A_{1360}/A_{1400} 见表 3。从表 3 看出,PC—P 中 A_{2100}/A_{1260} 降低至 0.80 左右,且随合成时 PVC 引入量增加,PC—P 的 A_{2100}/A_{1260} 减少;说明 PC—P 中 Si—H 键比 PCS 中少;引入的 PVC 越多, Si—H 键越少。反应时间对 A_{2100}/A_{1260} 影响不显著;原因是 PCS 的合成是 Si—Si 键热解重排后发生缩合的结果,而 PC—P 是 PVC 降解产物与 PDMS 热解重排产生的 Si—H 键发生反应形成的,因此将消耗一部分 Si—H 键。但这一反应在 450℃ 之前进行,所以延长保温时间对 Si—H 键含量影响不大。引入 3% 与 5% PVC 制备的 PC—P 先驱体的 A_{1360}/A_{1400} 均低于 PCS,说明 PC—P3 与 PC—P5 的支化度低于 PCS,这有利于 PC—P 先驱体的熔融纺丝;随 PVC 引入量增加,PC—P 中 A_{1360}/A_{1400} 增大,PC—P7—6 的 A_{1360}/A_{1400} 与 PCS 的 A_{1360}/A_{1400} 相当。反应保温时间延长,PC—P 中 A_{1360}/A_{1400} 增大。

表 3 PC—P 中 A_{1360}/A_{1400} 、 A_{2100}/A_{1260} 结果
Tab.3 Ratios of A_{1360} to A_{1400} and A_{2100} to A_{1260} for PCS and PC-P

先驱体	A_{1360}/A_{1400}	A_{2100}/A_{1260}
PCS	1.30 ~ 1.70	0.90 ~ 0.96
PC—P5—2	1.243	0.821
PC—P5—4	1.347	0.789
PC—P5—6	1.360	0.812
PC—P5—7	1.381	0.803
PC—P5—8	1.462	0.817
PC—P3—6	1.106	0.824
PC—P7—6	1.531	0.777

4 结论

(1)由 PDMS 与 3% ~ 7% PVC 共热解聚合反应制备的 PC—P 先驱体是具有一定分子量分布的聚合物,其分子量分散系数为 2.0 左右。适宜制备力学性能优良的低电阻率 SiC 纤维的 PC—P 先驱体的熔点为 180℃ ~ 230℃,数均分子量为 1 350 ~ 1 800,相应合成条件为:450℃、保温 6 h ~ 8 h。

(2)PC—P 先驱体含有 Si、C、H、O 元素,不存在 Cl 元素。PC—P 的 C 含量高于 PCS,而 Si 含量低于 PCS;其结构与 PCS 相似,但 Si—H 键含量低于 PCS

中 Si—H 键含量;当 PVC 引入量达 7% 时,PC—P 中含有极少量不饱和键。

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.长沙:国防科技大学毕业论文,1997
- 2 刘心慰,欧阳国恩,刘洪滨等.结构吸波材料 SiC—C 纤维的研究.宇航材料工艺,1992;22(1):9~12
- 3 冯春祥,谭自烈.碳化硅纤维研究近况和发展动向.新型碳材料,1991;6(3/4):78
- 4 Yamamura T, Ishikawa T, Skibuya M et al. Development of a new continuous Si-Ti-C-O fiber using an organometallic polymer precursor. J. Mater. Sci., 1988;23:2 589
- 5 Lu S, Rand B, Bartle K D. Thermal stability and oxidation

- resistance of novel carbon-silicon alloy fibers. J. Mater. Sci., 1999; 34:571
- 6 欧阳国恩.碳化硅—碳功能纤维.功能材料,1994;25(4):300
 - 7 US Patent 5 094 907, 1992
 - 8 王亦菲,冯春祥,宋永才.电阻率可调的 Si—Ti—C—O 纤维的研制.高技术通讯,1999;9(5):45~48
 - 9 Lu S, Rand B, Bartle K D et al. Novel oxidation resistant carbon-silicon alloy fibers. Carbon, 1997;35:1 485
 - 10 公开特许公报(A),昭 63—315612
 - 11 宋永才,商瑶,冯春祥等.聚二甲基硅烷的热分解研究.高分子学报,1995;(6):753~757

(编辑 任涛)

永久性防腐软涂层

本成果研制的羊毛脂防腐涂料是由羊毛脂衍生物、石油烃和防锈颜料等组成。

舰船海水压载舱、隔层、双层底舱等舱室腐蚀非常严重,甚至腐蚀穿孔,影响舰船使用寿命。由于这些部位除锈和涂装不便,涂装质量不能保证以及防腐涂料性能不满足使用要求。一些涂料还含有挥发性毒素,有损人体健康。

本成果羊毛脂防腐涂料具有独特的特性。它长效无毒,有良好的水密性、气密性、使腐蚀介质不易透过涂层渗入钢板表面,从而防止了海水、海洋大气和工业大气对钢板的腐蚀;涂料对铁锈有较强的渗透性,能使氧化膜层溶解于漆膜之中,使带锈的钢表面重新露出金属光泽,达到长期保护效果。涂料涂覆方便,可采用喷涂、刷涂、滚涂,涂装后即可使用。同时对钢材表面预处理要求低,不必喷砂或喷丸除锈,一般只要除去浮锈和大于 25 mm 的锈泡,用布沾煤油除去所有污物、积水和水珠即可涂装。大大减少劳动强度,节省资金,缩短生产周期。该涂料的主要物理性能指标已达到国外同类产品的先进水平。使用羊毛脂涂料,可促进羊毛脂资源开发,减少环境污染,经济效益与社会效益显著。

(船舶工业七院)

氟化物电子气体

氟化物电子气体是电子信息材料领域特种电子气体的组成部分,它包括掺杂剂、蚀刻剂和成膜材料,品种多,批量小,技术含量高。生产工艺通常包括粗品制备和深度纯化。

本成果研制的系列产品的生产工艺技术和分析技术有:电解制氟,碳型材料、氧化物或金属粉末直接氟化,氟氯碳催化技术,低温蒸馏和精馏;低温吸附分离,真空技术,配气技术,气相色谱分析,离子色谱和化学分析。

本成果研制的蚀刻气和高熔点金属氟化物(CF₄、CHF₃、C₂F₆、C₃F₈、NF₃、WF₆、MOF₆、TaF₅、TiF₄)的质量稳定,原料易得。生产工艺先进、合理,资料齐全、数据可靠。生产设施配套,安全可靠,可稳定供气。社会效益、经济效益明显。

产品质量和技术指标达到国外同类产品水平。本成果曾多次获奖。

(核工业理化工程研究院,022—490605—3668)

· 李连清 ·