

由 PDMS 与 PVC 共热解聚碳硅烷 制备 SiC-C 纤维*

宋永才 王娟 冯春祥

(国防科技大学)

摘 要 以聚二甲硅烷 (PDMS) 与聚氯乙烯 (PVC) 为原料, 经过共热解聚合反应合成了聚碳硅烷 (PCS-P), 并制备出 SiC-C 纤维. 利用 IR、XRD、XPS 等分析方法对先驱体 PCS-P 与 SiC-C 纤维的组成、结构与性能进行了研究. 结果表明, 在 PVC 的引入量适当的条件下, 通过共热聚将少量的短碳链引入到聚碳硅烷结构中, 使 SiC-C 纤维的电阻率显著降低到 $10^{-1} \sim 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$, 并保持了良好的结晶性和耐氧化性.

关键词 无机非金属材料, 碳化硅纤维, 共热解聚合, 聚碳硅烷, 聚氯乙烯

分类号 TB321

文章编号 1005-3093(2004)03-0295-06

Preparation of SiC-C fiber by polycarbosilane synthesized by co-pyrolysis of PDMS and PVC

SONG Yongcai** WANG Juan FENG Chunxiang

(Institute of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defence Technology, Changsha 410073)

* Supported by Foundation for University Key Teacher of the Ministry of Education.

Manuscript received October 28, 2003; in revised form December 2, 2003.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0731)4576442,

E-mail: songyongcai@yahoo.com.cn

ABSTRACT Polycarbosilane(PCS-P) was synthesized by co-pyrolysis and polymerization using polydimethylsilane (PDMS) and polyvinylchloride (PVC), and SiC-C fiber was obtained by melt-spinning, curing and heat treatment process. The composition, structure and properties of precursors PCS-P and SiC-C fibers were investigated. The results showed that a small number of short carbon chains were introduced into structure of polycarbosilane when mixed ratios of PVC were in the range of 3%~7% by the polymerization. The SiC-C fibers prepared by such PCS-P have good crystallization and oxygenation resistance, and their resistivity decreases remarkably to $10^{-1} \sim 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, silicon carbide fiber, co-pyrolysis and polymerization, polycarbosilane(PCS), polyvinylchloride(PVC)

通过改变先驱体聚碳硅烷 (PCS) 的组成与结构, 可以制得其电学特性可调节的碳化硅 (SiC) 纤维, 从而赋予其吸收雷达波的特性, 拓宽了应用领域^[1,2]. 但这往往对纤维的力学性能带来不

* 教育部高等学校骨干教师资助项目. 2003 年 10 月 28 日收到初稿; 2003 年 12 月 2 日收到修改稿.

本文联系人: 宋永才, 教授, 长沙市 410073, 国防科技大学航天与材料工程学院

利的影响。例如,由聚二甲基硅烷(PDMS)与富碳的化合物如沥青共热解得到的聚碳硅烷制得的SiC-C纤维,其电阻率可从 $10^5 \sim 10^6 \Omega \text{cm}$ 降至 $10^0 \sim 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 。但是,如果引入的碳含量过高,纤维的抗张强度显著降低,耐氧化性也迅速劣化^[2~4]。采用在聚碳硅烷中掺混纳米金属微粉的方法也能降低SiC纤维的电阻率,但同样引起SiC纤维的力学性能的劣化^[5,6]。事实上,由PCS为先驱体制得的SiC纤维中已经含有富余碳,因此并不需要过多的引入碳来调节纤维的电阻率。尤其是像沥青这样具有稠环芳烃结构的化合物,由于在结构上与PCS的差异,引入后导致先驱体聚合物的可纺性变差,从而影响纤维的制备和性能。因此引入少量的短碳链到PCS中是适宜的。本文利用聚氯乙烯(PVC)在热分解中易于分解成共轭多烯“碎片”的特点,通过PDMS与PVC的共热解将少量碳链碎片引入聚碳硅烷的硅碳骨架中,这样得到的产物记为PCS-P(后一个P代表PVC),本文将研究PCS-P的合成和特性以及SiC-C纤维的结构和特性。

1 实验方法

由于在碳化硅纤维中引入过多的碳对纤维性能不利,为控制碳的引入量,在原料PDMS与PVC投料比低于10%(质量分数,下同)的条件下进行共热解反应。以工业品聚二甲基硅烷和聚氯乙烯为原料,将二者按一定比例加入三口烧瓶中并混合均匀,在高纯 N_2 保护下缓慢加热进行共热解反应。当反应物熔融分解成均匀的液态物后将其升温,在 $420 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温反应 $2 \sim 10 \text{ h}$,然后冷却至室温。将产物用甲苯溶解并过滤,经蒸馏除去溶剂后得到棕色的PCS-P固体。将PCS-P置于纺丝装置中,在 N_2 保护下熔融后进行高速纺丝,再将纺成的原丝置于不熔化炉中进行空气不熔化处理。将处理后的PCS-P纤维放入管式扩散炉中有氮气保护的石英管内,以 $100 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C/h}$ 的速率升温至 $1250 \text{ }^\circ\text{C}$,保温 30 min 后冷至室温,得到黑色有光泽的SiC-C纤维。

将SiC纤维和制得的SiC-C纤维置于管式扩散炉中,在空气中不同的温度下分别处理 1 h 后取出,用国产YG001型单纤维电子强力仪测定纤维的抗张强度,测试试样标距 25 mm ,拉伸速度 2 mm/min ,每组样本数为40,以测试样品的平均值作为该纤维强度值。

用PE System 2000 FTIR红外光谱仪测定产物的红外光谱,KBr压片,波数范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$;用日本114型气相渗透仪用蒸汽压渗透法(VPO)测PCS-P的数均分子量,溶剂为甲苯;用美国Waters-244型高效液相色谱仪,测定产物的凝胶渗透色谱(GPC),流动相四氢呋喃;用德国产HMK型熔点仪测定产物熔点。元素分析:用碱熔法测定Si含量,红外碳硫分析仪测定C含量。

2 结果与讨论

2.1 聚碳硅烷PCS-P的合成

从表1可以看出,在恒定反应温度的条件下,延长反应时间和提高反应原料中PVC的引入量,产物的分子量 M_n 与熔点 T_m 随之提高。但是,进一步提高PVC的引入量或延长反应时间都将导致产物的分子量过高以至不熔,可纺性变差。控制反应原料比例在 $3\% \sim 7\%$ 以及适宜的反应条件,产物PCS-P具有良好的可纺性和反应收率。

图1表明,随着PVC的引入比例提高,产物中高分子量的部分增加,但基本保持了较为均匀分布,并没有出现孤立的低分子部分,这与其良好的可纺性一致。这与由PDMS与沥青共热解制得的聚碳硅烷不同,后者的GPC曲线为双峰形,存在明显的归属于沥青稠环芳烃结构的部分分子^[3]。

表 1 PCS-P 的合成条件与特性

Table 1 Synthesis condition and properties of PCS-P

PCS-P	PVC/PDMS /%	Reaction time/h	Temperature /°C	\overline{M}_n	$\overline{M}_n/\overline{M}_w$	Yield /%	Spinnability
PCS-P5-2	5	2	134~143	1201	2.03	64.8	poor
PCS-P5-4	5	4	155~165	1271	1.98	66.8	Good
PCS-P5-6	5	6	180~184	1370	1.76	65.4	Good
PCS-P5-7	5	7	190~195	1575	1.89	65.7	Good
PCS-P5-8	5	8	205~215	1711	2.07	66.1	Good
PCS-P5-10	5	10	>370	>5000	/	/	Unspinnable
PCS-P3-6	3	6	180~185	1385	2.13	68.2	Good
PCS-P7-6	7	6	185~195	1671	2.06	60.1	Poor

* Reaction temperature: 450 °C

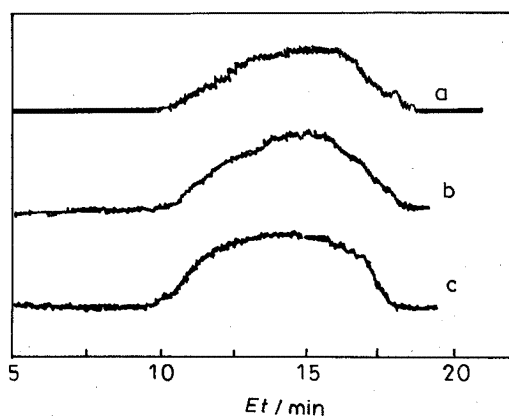


图 1 由不同 PVC/PDMS 投料比制得的 PCS-P 的 GPC 曲线

Fig.1 GPC curves of PCS-P prepared from different mass ratio of PVC/PDMS (a. 3%, b. 5%, c. 7%)

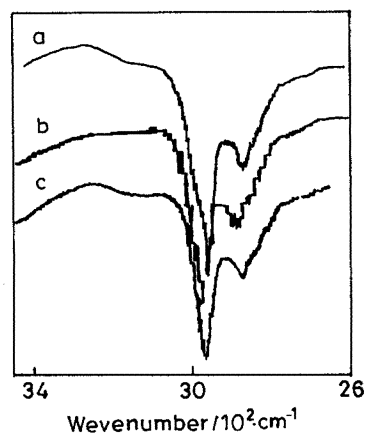


图 2 PC-P 的红外光谱

Fig.2 IR spectra of PC-P (a.PC-P3-6, b.PC-P5-6, c.PC-P7-6)

2.2 PCS-P 的组成与结构

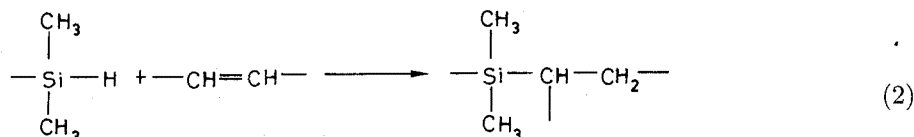
PCS-P 的组成分析表明 (表 2), 其中含有 Si、C、H, 但没有 Cl. 随着 PVC 的引入比例提高, 产物中碳的含量略有增加, C/Si 比也随之相应增加, 这与依据 PDMS 与 PVC 分解理论所计算的预测值相吻合. 可见, 共热解后 PVC 已完全分解进入了产物的分子结构中. 产物 PCS-P 的红外光谱图与直接由 PDMS 合成的 PCS 十分相似. 不同之处在于, 在高波数区域 3100 cm^{-1} 处可以看出归属于不饱和 C-H 伸展振动弱吸收峰 (图 2). 在红外光谱的其他区域没有发现归属于芳环的特征吸收峰, 说明在产物结构中含有含双键的碎片 $-\text{CH}=\text{CH}-$. 并且, 以红外光谱上 $\text{Si}-\text{CH}_3$ (1400 及 1260 cm^{-1}) 吸收峰的吸光度为参照, 测定的 Si-H 键 (2100 cm^{-1}) 和 $\text{Si}-\text{CH}_2-$

表 2 PCS 和 PCS-P 的组成
Table 2 Composition in PCS and PCS-P

Sample	PVC/PDMS	C/%	Si/%	C/Si(atom)	A ₁₃₆₀ /A ₁₄₀₀	A ₂₁₀₀ /A ₁₂₆₀
PCS	0	42.42	51.47	1.92	1.305	0.930
PC-P3-6	3	43.01	48.98	2.05	1.106	0.824
PC-P5-6	5	43.29	48.52	2.08	1.360	0.812
PC-P7-6	7	43.78	47.46	2.15	1.531	0.777

键 (1360 cm⁻¹) 的相对吸光度 (见表 2) 表明, PVC 引入比例的增大导致 Si-H 键的消耗和 Si-CH₂- 结构的增加。

由于 PVC 受热时易分解形成共轭多烯, 在进一步的热分解中则形成由稠环芳烃组成的沥青^[7], 而 PDMS 的热分解则首先形成含大量活性 Si-H 键的硅烷低聚体^[8], 再转化为聚碳硅烷。因此, 在两者共混热分解的初期必然发生活性 Si-H 与双键的硅氢加成反应:



硅氢加成反应导致分子间形成 -Si-C-C- 结构, 使分子量增大, 也阻止了稠环芳烃结构的形成。在红外光谱上未观察到芳环吸收以及在产物的 GPC 图上没有沥青分子峰均说明了这一点。这样, 由 PVC 热解产生的碳的“碎片”便进入了聚碳硅烷的分子骨架中, 少量的未反应的双键也残留下来。事实上, 以聚二甲基硅烷为原料合成的 PCS, 由于分子结构中大量 CH₃-Si-CH₃ 单元的存在, 其 C/Si 达到 1.8^[4]。因此, 再将过多的碳引入分子结构中是不适宜的, 尤其是引入稠环芳烃结构如沥青。用少量 PVC 与 PDMS 共热解, 将分解产生的碳“碎片”引入聚碳硅烷的分子骨架中对于保持聚碳硅烷的结构与特性是有利的。

2.3 SiC-C 纤维的性能

通过控制 PVC 引入量与合成条件制得了数均分子量为 1350~1800、熔点为 180~210 ℃、具有良好可纺性的 PC-P, 以之为先驱体经熔融纺丝制备出了直径为 12~15 μm 的 PC-P 纤维, 在空气中进行不熔化处理, 再在氮气保护下于 1250 ℃ 高温处理制得了 SiC-C 纤维。纤维的力学性能与电学性能见表 3。

从表 3 可以看出, 以 PC-P 为先驱体, 制得的 SiC-C 纤维的电阻率均在 10⁻¹~10¹ Ωcm 之间, 与通常碳化硅纤维 10⁵~10⁶ Ωcm 的电阻率相比已显著降低。而 SiC-C 纤维的抗张强度与模量与其制备条件如纺丝条件与不熔化处理条件有关, 通过控制适宜的制备条件可以获得具有良好力学性能的 SiC-C 纤维。

SiC-C 纤维的元素组成如表 4 所示。随着先驱体 PC-P 中碳含量的增加, SiC-C 纤维中碳含量也明显增加, 纤维的 C/Si 值也明显增大。表明通过 PDMS 与 PVC 的共热解引入到聚碳硅烷 PC-P 的分子骨架中的碳在高温烧成后已经保留到 SiC-C 纤维中。对 SiC-C 纤维的 XPS

表 3 SiC-C 纤维的制备条件与性能

Table 3 Preparation condition and properties of SiC-C

Sample	Precursor	Non-fused condition	Diameter / μm	Strength /GPa	Modulus /GPa	Resistivity / $\Omega\cdot\text{cm}$
SiC-C3-1	PC-P3-6	210 $^{\circ}\text{C}$ -2h	11.5	1.6	143	4.5
SiC-C3-2	PC-P3-6	210 $^{\circ}\text{C}$ -5h	11.6	2.2	164	8.3
SiC-C3-3	PC-P3-6	210 $^{\circ}\text{C}$ -8h	11.5	1.7	156	13.4
SiC-C5-1	PC-P5-6	200 $^{\circ}\text{C}$ -8h	10.3	1.4	121	5.9
SiC-C5-2	PC-P5-7	215 $^{\circ}\text{C}$ -2h	8.0	2.6	216	/
SiC-C5-3	PC-P5-8	225 $^{\circ}\text{C}$ -8h	10.0	1.7	159	36.7
SiC-C7-1	PC-P7-6	210 $^{\circ}\text{C}$ -5h	13.8	1.6	134	0.7

表 4 SiC 纤维与 SiC-C 纤维的元素组成

Table 4 Elementary composition of SiC and SiC-C fibers

Sample	Precursor	Si/%	C/%	O*/%	Empirical formula
SiC	PCS	56.23	28.20	15.57	$\text{SiC}_{1.17}\text{O}_{0.48}$
SiC-C3-1	PC-P3-6	55.10	34.07	10.83	$\text{SiC}_{1.44}\text{O}_{0.34}$
SiC-C5-2	PC-P5-7	53.20	34.52	12.28	$\text{SiC}_{1.51}\text{O}_{0.40}$
SiC-C7-2	PC-P7-6	49.84	39.60	10.56	$\text{SiC}_{1.85}\text{O}_{0.37}$

*: Oxygen content derived by minus method

分析结果表明, 在 SiC-C 纤维的表面, 存在着 SiC、 SiC_xO_y 与自由碳三种结构, 其含量分别为 20.1%、29.4% 和 50.5%, 这表明其表面存在大量的游离碳. 已有的研究表明, SiC 纤维表面存在 SiO_2 薄层. 显然, SiC-C 纤维的表面相结构与组成与 SiC 纤维有着显著的差别. 因此, 在 SiC-C 纤维中碳含量的增加尤其是其表面大量自由碳的存在是导致其低电阻率的主要原因.

从图 3 可以看出, 在 $2\theta=35.68^{\circ}$ 、 60.14° 、 71.90° 处出现归属于 β -SiC 的 (111)、(220)、(311)

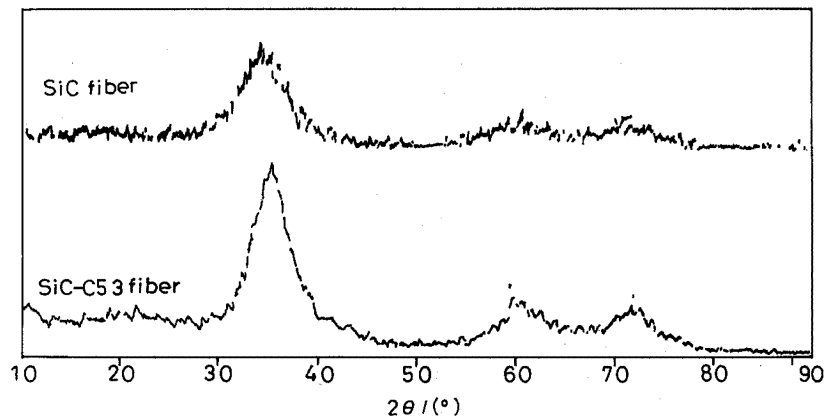


图 3 SiC-C 和 SiC 纤维的 X 射线衍射图

Fig.3 XRD pattern of SiC-C and SiC fibers

面的衍射峰, SiC-C 纤维的衍射峰强于 SiC 纤维, 这表明其具有更好的结晶性, 这可能与前者较低的氧含量有关. 同时, 在 SiC-C 纤维的 X 射线衍射图上 $2\theta=26^\circ$ 左右并没有出现碳的衍射峰, 这可能是在 SiC-C 纤维中主要结晶相仍是碳化硅, 游离碳的相对含量较低的缘故.

从图 4 可见, SiC-C 纤维与 SiC 纤维的耐氧化性相近. 这表明, 尽管 SiC-C 纤维中碳的含量有所提高, 但其耐氧化性并没有劣化. 这与引入沥青后 SiC-C 纤维耐氧化性的迅速降低明显不同, 后者在空气中 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 处理后纤维强度迅速降低, 600°C 后强度基本丧失 [2]. 这一结果显然与先驱体 PCS-P 的组成结构有关. 由于通过 PDMS 与 PVC 的共热解的方式将 C-C 短链引入 PCS 的硅碳骨架中, 引入量少且均匀, 没有破坏制得的 SiC-C 纤维中碳化硅的结晶结构. 少量活性双键的存在促进了原纤维的交联反应, 不熔化处理中引入的低氧含量维持了纤维良好的结晶性, 这些因素综合的作用使得 SiC-C 纤维得以保持良好的力学性能与耐氧化性能.

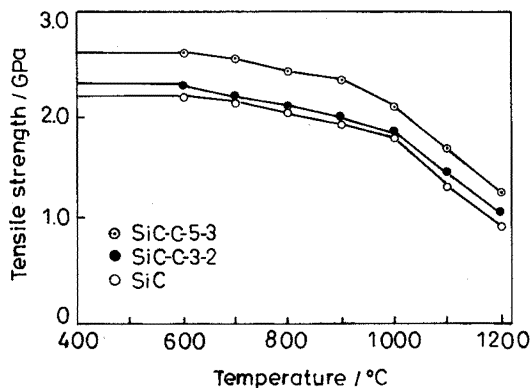


图 4 SiC-C 和 SiC 纤维在空气中处理 1 h 后的抗张强度

Fig.4 Tensile strength of SiC-C and SiC fiber after heat-treatment in air in 1 h

3 结 论

通过 PDMS 与 PVC 的共热解可以将少量短碳链引入到聚碳硅烷的分子骨架中, 使得以这种聚碳硅烷 (PCS-P) 为先驱体制得的 SiC-C 纤维兼具良好力学性能与低电阻率. 这种纤维中虽然碳含量有所增加, 但仍然保持了较好的 β -SiC 结晶和良好的耐氧化性.

参 考 文 献

- 1 N.Narisawa, Y.Itoi, K.Okamura, J. Mater. Sci., **30**, 3401(1995)
- 2 T.Yamamura, J.Kugimoto, I.Toshihiro, Polycarbosilane-mesophase Polycyclic Aromatic Compound Blends for Carbide Fiber Manufacture, PCT Int.Appl.Wo 9001523, (1988)
- 3 Y.Hasegara, K.okamura, J. Ceram. Soc. Jpn., **95**, 92(1987)
- 4 I.Toshiisa, T.Haruo, Y. Hiroshi, M.Toshiya, K.Shiro, Manufacture of Continuous Fibers Containing Silicon Carbide and Carbon, Jpn. Kokai Tokyo Koho 63315612, (1987)
- 5 WANG Jun, SONG Yongcai, FENG Chunxiang, Functional Materials, **28**, 619(1997)
(王 军, 宋永才, 冯春祥, 功能材料, **28**, 619(1997))
- 6 WANG Jun, FENG Chunxiang, SONG Yongcai, Materials Engineering, **5**, 41(1998)
(王 军, 冯春祥, 宋永才, 材料工程, **5**, 41(1998))
- 7 LIU Jun, SONG Yongcai, Polymer Materials Science and Engineering, **3**, 34 (2001)
(刘 军, 宋永才, 冯春祥, 高分子材料科学与工程, **3**, 34(2001))
- 8 Y.C.Song, C.X.Feng, Y.L.Liu, L.Lu, J. Mater. Sci. Lett., **11**, 899(1992)