

文章编号: 1004 - 0609(2004)05 - 0815 - 05

# 一种新的降低 SiC 纤维电阻率的方法<sup>①</sup>

刘 军<sup>1, 2</sup>, 熊 翔<sup>1</sup>, 张红波<sup>1</sup>, 黄伯云<sup>1</sup>

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 国防科技大学一院, 长沙 410073)

**摘 要:** 将聚二甲基硅烷(PDMS)与聚氯乙烯(PVC)共裂解合成碳化硅-碳纤维先驱体, 并经熔融纺丝及不熔化处理, 最后经过烧成制得 SiC-C 陶瓷纤维, 电阻率小于  $10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ , 而通过聚碳硅烷制得的 SiC 纤维的电阻率为  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。结果表明: 采用适当的工艺, 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并兼具良好力学性能的 SiC 纤维。

**关键词:** 碳化硅纤维; 聚碳硅烷; 电阻率

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

## New method to prepare SiC fiber with low resistivity

LIU Jun<sup>1, 2</sup>, XIONG Xiang<sup>1</sup>, ZHANG Hong-bo<sup>1</sup>, HUANG Baiyun<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South of University, Changsha 410083, China;

2. Key Lab of CFC, National University of Defence Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** The precursor polymer was prepared by means of thermal rearrangement reaction of polyvinylchloride and polydimethylsilane. Through melt spinning, infusibilization and heat treatment at high temperature, fiber with low resistivity was obtained; it shows lower resistivity than the SiC fiber derived from polycarbosilane. It is shown that fibers with low resistivity and mechanical properties could be obtained by polymer co-pyrolyzed.

**Key words:** SiC fiber; polycarbosilane; resistivity; preparation

聚碳硅烷先驱体转化法制得的碳化硅纤维电阻率约为  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。为了降低电阻率, 得到具有一定功能的结构材料, 材料工作者做了许多努力。其中在采用物理或化学掺杂引入某些导电相以降低纤维电阻率方面做了大量研究。日本宇部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, 电阻率为  $10^{-1} \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。在国内, 国防科技大学也进行了将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<sup>[1-3]</sup>。也有报道采用将硅聚合物与沥青共混或共裂解的方法得到电阻率可调的碳化硅-碳纤维<sup>[4]</sup>。但这些方法不同程度存在着工艺复杂和性能进一步提高等方面的问题。

本文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, 再经过熔融纺丝、不熔化处理及烧成等工序制得碳化硅-碳纤维。烧成纤维电阻率可降低到  $10^0 \Omega \cdot \text{cm}$  以下。控制适当的工艺可得到具有较好力学性能和电性能的陶瓷纤维。

## 1 实验

### 1.1 先驱体聚合物的合成

先驱体聚合物的合成见文献[5]。先驱体按反应中 PVC 投料比的数量分别称为 PC-P0(0% PVC), PC-P5(5% PVC), PC-P20(30% PVC), 依

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50302015)

收稿日期: 2003 - 07 - 30; 修订日期: 2003 - 12 - 12

作者简介: 刘 军(1968 -), 男, 博士后。

通讯作者: 刘 军, 博士; 电话: 13667341969; E-mail: Liujujuncs@263.net

此类推。

### 1.2 碳化硅纤维的制备

将纺丝原料经熔融纺丝制成纤维，纤维经空气不熔化处理后，再在惰性气体保护下高温烧成，得到低电阻率 SiC 纤维。

### 1.3 分析测试

采用日立 270-30 型红外分光光度计测试红外光谱，KBr 固体作压片。采用 FX-90Q 型核磁共振仪进行产物 <sup>1</sup>H-NMR 分析。采用 BRUKER-DMX300 型核磁共振仪测定产物的 <sup>13</sup>C、<sup>29</sup>Si，工作频率分别为 75、59.59 MHz，CDCl<sub>3</sub> 做溶剂，TMS 做参比物。碳元素分析采用 PE-2400 碳氢氮分析仪测定，氧元素测定采用 PC-436 氮氧分析仪，硅元素测定采用氢氟酸分解质量法。采用 MICROLAB MK-II 光电子能谱仪进行 XPS 分析，通过能 HV50 eV，通道管电压 2.5 kV，Mg 靶。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。纤维电阻率测试采用 HewlettPackard 4329A 高阻仪。纤维力学性能测试采用 YG-001 型单纤维电子强度仪。纤维直径用千分尺测量。

## 2 结果与讨论

在聚合产物的 IR 谱中(图 1)，可看到 2 950、2 900、1 400、1 355、1 260、1 020、800 cm<sup>-1</sup> 等吸收峰，这表明 PDMS 与 PVC 共裂解转变成为碳硅烷的骨架生成聚碳硅烷。

从产物的 <sup>29</sup>Si NMR 谱看(图 2)，在所有共聚产

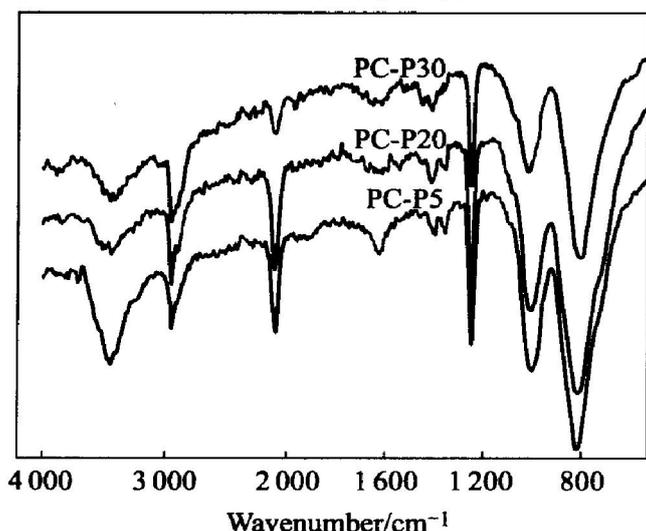


图 1 聚合物 IR 谱

Fig. 1 IR spectra of copolymers

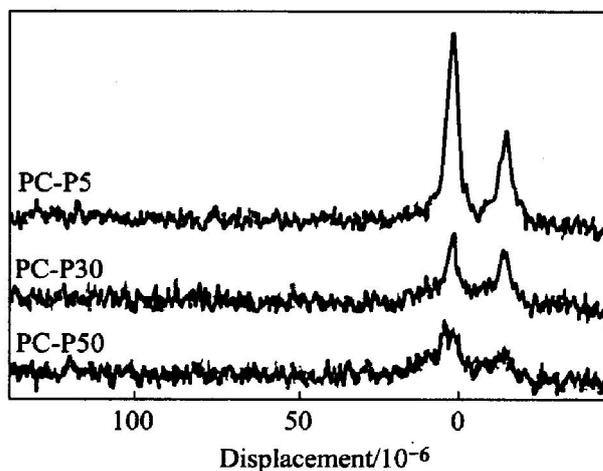


图 2 聚合物 <sup>29</sup>Si NMR 谱

Fig. 2 <sup>29</sup>Si NMR spectra of copolymers

物中 Si 只有两种形式： $0 \times 10^{-6}$  附近的  $-\text{SiC}_4$  结构和  $-17.5 \times 10^{-6}$  的  $-\text{SiC}_3\text{H}$  结构，而不存在  $-35.75 \times 10^{-6}$  的 Si-Si 吸收。这表明 PDMS 的裂解转移重排是相当完全的。产物彼此差别体现在随着 PVC 含量增加， $-\text{SiC}_4$  结构增加， $-\text{SiC}_3\text{H}$  减少。

在聚合物 <sup>1</sup>H NMR 谱上(图 3)，可以看到在低比例 PVC 条件下，反应产物中存在二种化学环境的氢， $0 \times 10^{-6}$  附近的饱和 C-H， $3 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$  附近的 Si-H。但当提高原料中 PVC 比例后，在  $6 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-6}$  附近出现不饱和 C-H，这说明产物中存在不饱和碳。不饱和碳的存在进一步在 <sup>13</sup>C-NMR 谱中得到证明。

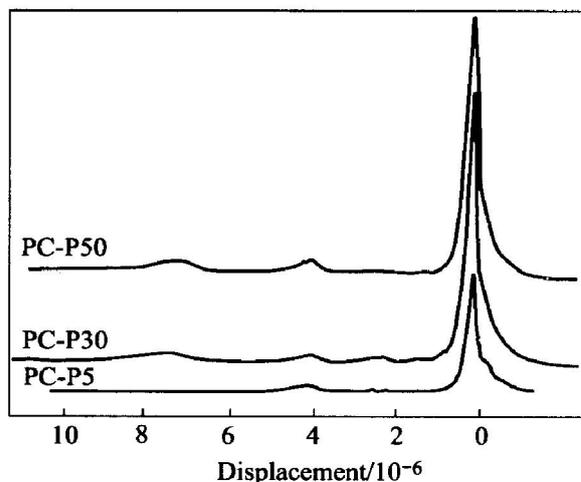


图 3 聚合物 <sup>1</sup>H NMR 谱

Fig. 3 <sup>1</sup>H NMR spectra of copolymers

在 <sup>13</sup>C-NMR 谱上可以看出(图 4)：在 PC-P5 中，只存在  $0 \times 10^{-6}$  附近的饱和碳，无不饱和碳存在；随着 PVC 含量增加，在 PC-P30 中，除了  $0 \times 10^{-6}$  附近的饱和碳，还可见到在  $1.25 \times 10^{-4}$  化学

位移处微弱的不饱和碳核磁振动吸收峰, 这种不饱和碳核磁振动吸收峰随着 PVC 含量在 PC-P50 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱就更为显著, 可明显看到  $125 \times 10^{-4}$  处的不饱和碳的吸收峰。从  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱上看, 饱和碳的化学位移均在  $1.25 \times 10^{-5}$  以下, 根据产物元素含量, 结合 H-NMR 谱, 忽略叔、季碳, 可以得到 PC-P50 不饱和碳氢与不饱和碳的比例小于 0.45, 这说明不饱和碳主要以稠环形式存在。

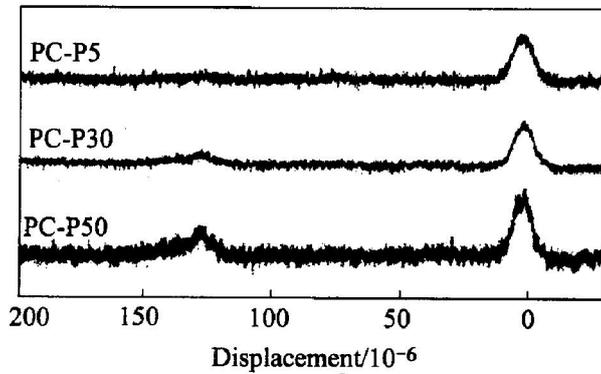


图 4 聚合物  $^{13}\text{C}$  NMR 谱  
Fig. 4  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of copolymers

根据上述结果, PVC 与 PDMS 可能反应过程是 PVC 裂解产生的共扼多烯与 Si-H 键发生加成反应, 在低比例 PVC 下, Si-H 键与双键加成, 由于  $-\text{C}=\text{C}-$  数量少及大量的 PDMS 存在, 使得加成反应充分完全。且由于加成反应的结果导致  $-\text{SiC}_4$  结构含量增加, 这时的产物是一种带短支链结构富碳的聚碳硅烷的聚合物; 而在高比例 PVC 下, 部分 Si-H 键与双键加成, 分子迅速长大, 由于分子位阻效应和扩散的困难, 使加成反应难以进行, 这时的产物是具有碳硅烷和稠环结构特征的共聚物。

## 2.2 聚合物原丝不熔化处理

熔融纺丝后的聚合物纤维须经不熔化处理生成不熔不融的交联结构, 以使其裂解成为无机陶瓷纤维。

在低投料比下, Si-H 键与双键完全加成, 并且由于加成反应的结果导致  $-\text{SiC}_4$  结构含量增加, 这时的产物是一种带短支链结构富碳聚碳硅烷; 在高投料比下, 部分 Si-H 键与双键加成, 分子迅速长大, 由于分子位阻效应和扩散困难, 使加成反应不能充分进行, 这时的产物是  $-(\text{SiCH}_3\text{H}-\text{CH}_2)_n-(\text{CH}=\text{CH})_m$  共聚物。含不饱和键的双键部分归属于类似沥青的稠环芳烃结构<sup>[6]</sup>。因此, 在不熔化的反应中, 聚合物原丝会因结构不同而表

现出不同的现象和规律。

不熔化前后聚合物原丝的 IR 谱如图 5 所示。由图 5 可以看出, 经不熔化处理后, 2 950、2 880、2 850(C-H)、2 100(Si-H)、1 400(CH<sub>3</sub>)、1 350(CH<sub>2</sub>)、1 250(Si-CH<sub>3</sub>)、1 020(Si-CH<sub>2</sub>-Si) 中 CH<sub>2</sub>、880(Si-H)、820 cm<sup>-1</sup>(Si-C 中 Si-CH<sub>3</sub>) 等特征峰强度均降低, 在另一方面, 出现了 3 650(O-H)、3 600~3 200(O-H)、1 720(C=O)、1 260、1 080 cm<sup>-1</sup>(Si-O) 等新峰, 在 1 000~1 100 cm<sup>-1</sup> 处 Si-O-Si、Si-O-C 键的伸展振动吸收峰变宽变强。纤维的不熔化可描述为  $-\text{Si}-\text{H}$  键的氧化和  $-\text{C}-\text{H}$  的氧化。

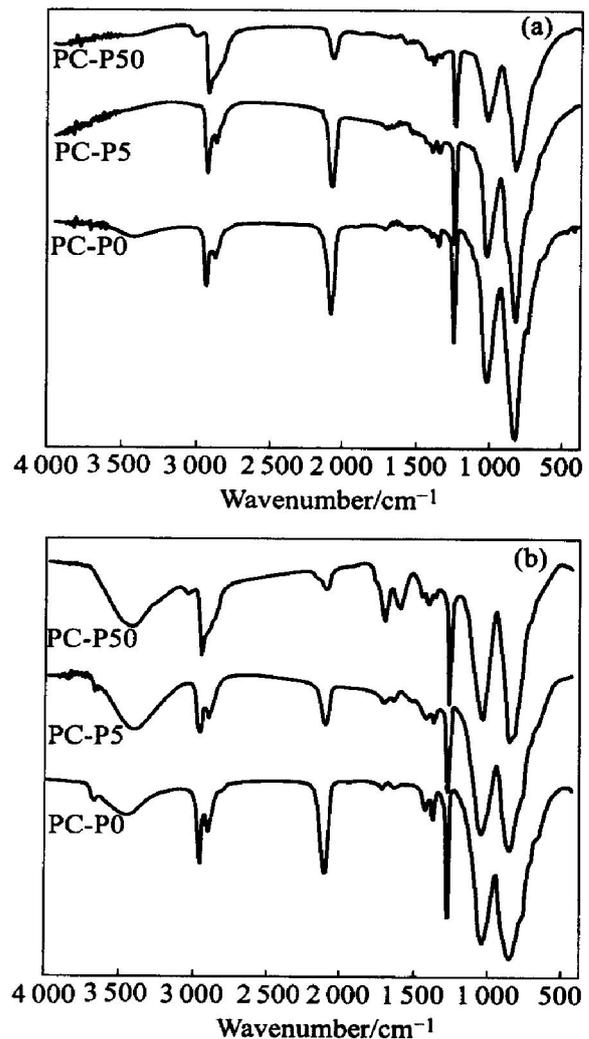


图 5 PC-P 纤维(a)不熔化前和(b)不熔化后的 IR 谱  
Fig. 5 IR spectra of PC-P before(a) and after oxidation(b)

PC-P0、PC-P5、PC-P50 在不熔化过程中除了上面的相同点以外, 还存在一些差异。主要表现在不熔化处理在 PC-P50 纤维中  $2 950 \text{ cm}^{-1}$  处的饱和 C-H 键减弱和  $1 700$ 、 $1 775 \text{ cm}^{-1}$  附近出现新的吸收峰。其中  $1 700$ 、 $1 775 \text{ cm}^{-1}$  附近出现的新的吸收

峰,应归属于醚和脂(Ar—O—CO—R)结构,这说明存在稠环芳烃上的C—H的氧化,有研究认为,在沥青分子中的甲基和孤立芳核C—H基团的存在可以促进沥青的不熔化反应。所以,结合不熔化反应温度、失重率及反应红外光谱等数据<sup>[6]</sup>,在PC-P5中不熔化过程来自于两方面的反应。一是Si—H与氧的反应,另一部分是C—H与氧的反应。纤维中C—H和Si—H键在不熔化作用中,由于PC-P5中C—H与Si—H的比例相对PC-P50较低,不熔化过程中,不熔化过程为Si—H键和一部分—C—H键被氧化形成Si—OH、Si—O—Si和C=O键, Si—H键对纤维的不熔化贡献是主要的。而在PC-P50中,C—H与Si—H的比例相对PC-P5更高,不熔化过程中,除Si—H键被氧化形成Si—OH、Si—O—Si键,还有相当数量的C—H也参与了纤维的不熔化反应,C—H与氧反应生成羟基、羧基、羰基等基团,并且随着氧化进行,聚合物分子间通过进一步脱水、脱二氧化碳而形成以酸酐为桥的网状结构,在温度进一步升高后,纤维中剩余C—H键进一步与氧发生反应,生成醚和脂(Ar—O—CO—R)结构。在PC-P50不熔化过程中,C—H对纤维的不熔化贡献是主要的。这一点可以从PC-P50具有比PC-P5更高的不熔化温度可以看出。这与C—H在200℃以上反应,而Si—H则在180℃反应的事实一致<sup>[6]</sup>。

### 2.3 碳化硅纤维的特性

通过共裂解方法制备的SiC纤维的性能及组成见表1。元素分析数据表明,共裂解制备的纤维比单纯聚碳硅烷制备的纤维碳含量高,正是这部分剩余的碳对降低纤维电阻率起着重要的作用,这表明:能够从PVC与PDMS共裂解出发制备出含碳量较PCS高的聚合物,并最终达到降低SiC纤维电阻率的目的。由表1的元素分析数据还可看到,纤维

中Si含量随纤维中C的引入而下降。但纤维中氧含量并没有随C的引入表现出明显的规律,这与氧主要来自原丝不熔化过程有关。

通过文献的方法计算SiC、SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>、游离C的比例,从表1中可以看出,在引入碳后,纤维中SiC含量相对下降,游离C增加,而游离C增加是实现纤维电阻率降低的重要因素,在Nicalon纤维中,碳以BSU(即包含有60~90个碳原子的碳簇,这些碳簇由含10个芳环碳原子2~3层的层状堆垛而成)形态存在于Si—O—C相中<sup>[5]</sup>,而对于本研究中的纤维,碳可能以连续的芳环层存在于SiC微晶之间,形成在纤维中的连续相,从而降低纤维电阻率<sup>[5]</sup>。SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>相由于不熔化过程中反应的复杂性而较难看出SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>相在引入碳后其含量的变化规律。

比较不同类型纤维电阻率可以看出:富碳SiC纤维比单纯聚碳硅烷得到的SiC纤维电阻率低几个数量级。纤维中碳含量越高,则纤维的电阻率越低。但纤维强度随先驱体中碳含量提高而下降,原因一方面可能是PVC含量提高后,造成后续先驱体在加工中工艺性变差而导致最终纤维强度下降;另一方面纤维中大量芳环碳(图6)的存在也可能导致纤维强度下降。

对Si—C—O和Si—C纤维的XRD研究分析表明<sup>[7]</sup>:在1000℃时产物为无定形态。而当温度升至1250℃时,可看到对应SiC的几个宽峰(图6)。在XRD谱上没有对应游离碳衍射峰,游离碳可能以非晶态形式存在,可以看到几个归属于β-SiC的衍射峰(111)、(220)、(300)。随着纤维中碳的增加,衍射峰变得宽坦。在同样的裂解条件下,β-SiC的晶粒尺寸与纤维的化学组成有关。在1250℃,由PC-P50制得的SiC晶粒尺寸小于1nm,相对而言,PC-P0得到的SiC纤维为1.5~2.5nm,可能由于纤维中游离碳抑制了β-SiC晶粒长大。

表1 Si—C—O纤维的性能及组成

Table 1 Properties and elemental compositions of Si—C—O fibers

Sample	PVC Commission/ %	w (Si) / %	w (C) / %	w (O) / %	x (SiC) / %	x (SiC <sub>x</sub> O <sub>y</sub> ) / %	x (C) / %	σ <sub>b</sub> / MPa	Chemical formula	ρ / (Ω·cm)
PC-P0	0	40.0	31.6	28.3	49	23	28	> 1 500	SiC <sub>1.94</sub> O <sub>1.24</sub>	> 10 <sup>6</sup>
PC-P5	5	46.2	40.8	12.9	34	32	34	1 710	SiC <sub>2.06</sub> O <sub>0.98</sub>	35.2
PC-P10	10	45.1	43.3	11.6	28	35	37	1 450	SiC <sub>2.24</sub> O <sub>0.91</sub>	31.8
PC-P30	30	42.9	42.1	11.8	34	24	42	870	SiC <sub>2.46</sub> O <sub>1.04</sub>	25.8
PC-P50	50	28.9	43.7	27.4	27	14	59	670	SiC <sub>3.53</sub> O <sub>1.66</sub>	0.22

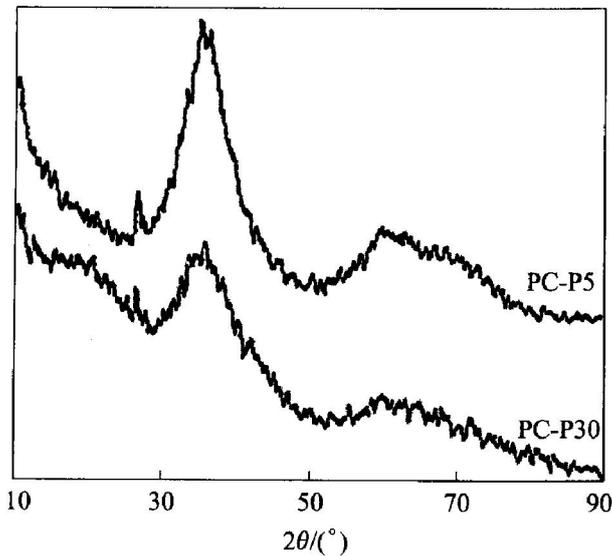


图 6 1 250 °C 烧成纤维的 XRD 谱

Fig. 6 XRD spectra of curing fiber heated treated at 1 250 °C

### 3 结论

1) 能够从 PVC 与 PDMS 共裂解制备具有富碳的聚合物, 并经进一步加工而获得力学和电学性能较好的 Si—C—O 纤维。

2) 纤维不熔化与原丝的结构组成有关, 在低 PVC 下得到的聚合物原丝的不熔化为 Si—H 键的氧化和部分 C—H 键, 纤维的不熔化主要来自 Si—H 键的氧化。而在高低 PVC 下得到的聚合物原丝的不熔化仍为 Si—H、C—H 键氧化, 但纤维的不熔化主要来自 C—H 键的氧化。

3) 氧化烧成纤维的电阻率随着纤维中 C/Si 比增加而大幅度下降, 烧成纤维的结构与先驱体组成有关, 随着先驱体碳含量增加, 陶瓷纤维中游离碳含量也增加, 纤维电阻率降低但强度下降, 控制适当的工艺可得到具有较好力学和电性能的陶瓷纤维。

### REFERENCES

[1] 王 军, 宋永才, 冯春祥. 具有微波吸收功能的掺混型碳化硅纤维的研制[J]. 功能材料, 1997, 28(6):

619 - 622.

WANG Jun, SONG Yong-cai, FENG Chur-xiang. Preparation of mixed silicon carbide with function of absorbing microwave[J]. Journal of Functional Materials, 1997, 28(6): 619 - 622.

[2] 王亦菲, 宋永才, 冯春祥. 低电阻率 Si-Ti-C-O 纤维先驱体的合成[J]. 材料研究学报, 1999, 13(4): 376 - 380.

WANG Yifei, SONG Yong-cai, FENG Chur-xiang. Syntheses of precursors of Si-Ti-C-O fibers with low specific resistance[J]. Chinese Journal of Materials Research, 1999, 13(4): 376 - 380.

[3] 欧阳国恩, 刘兴慰, 岳曼君. SiC-C 纤维先驱体的流变性与纺丝研究[J]. 复合材料学报, 1995, 12(3): 46 - 52.

OUYANG Guo-en, LIU Xir-wei, YUE Man-jun. Study on rheological behavior and spinability of organic precursors for SiC-C fiber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1995, 12(3): 46 - 52.

[4] 欧阳国恩. 一种新的 SiC-C 功能纤维[J]. 功能材料, 1994, 25(4): 300 - 305.

OUYANG Guo-en. A new kind of functional silicon carbide carbon fibers[J]. Journal of Functional Materials, 1994, 25(4): 300 - 305.

[5] 刘 军, 宋永才, 冯春祥. 低电阻率 SiC 纤维先驱体的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(3): 34 - 37.

LIU Jun, SONG Yong-cai, FENG Chur-xiang. Syntheses and characterization of SiC fiber precursors with low resistivity[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2001, 17(3): 34 - 37.

[6] 刘 军. 先驱体转化法制备低电阻率 SiC 纤维[D]. 长沙: 国防科技大学, 2000.

LIU Jun. Preparation of SiC-O fibers with low resistivity by polymer pyrolyzed[D]. Changsha: National University of Defence Technology, 2000.

[7] 刘 军, 宋永才, 冯春祥. 低电阻率 SiC 纤维组成与性能[J]. 高技术通讯, 2001(7): 91 - 93.

LIU Jun, SONG Yong-cai, FENG Chur-xiang. Properties and compositions of SiC-O fiber with low resistivity [J]. High Technology Letters, 2001(7): 91 - 93.

(编辑 彭超群)