

[文章编号] 1004-0609(2001)03-0377-05

低电阻率 Si-C-O 纤维的制备^① ——先驱体聚合物的热裂解

刘 军, 冯春祥, 宋永才, 谢海涛

(国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料国家重点实验室, 长沙 410073)

[摘 要] 通过 IR, TG 及 XRD 等手段对聚二甲基硅烷(PDMS)与聚氯乙烯(PVC)共裂解合成制备的纤维先驱体(PC-P5, PC-P50)裂解进行了研究。结果表明, 在初始裂解阶段, 主要为小分子硅烷逸出, PC-P5 发生 Si-H 和 Si-CH_3 的脱甲烷、脱氢反应而导致交联程度的增加; 而在 PC-P50 中, 除了发生上述反应外, 还存在分子内和分子间稠环芳烃结构的脱氢缩聚。随裂解温度进一步的提高, PC-P5 表现为脱氢、脱甲烷的无机化过程, 裂解产物从有机物转变为存在部分微晶的无机结构, 裂解温度继续提高后, Si-C-O 玻璃相和富余碳反应使 SiC 晶粒尺寸增加, 并伴有 CO 气体的放出。

[关键词] 碳化硅纤维; 聚合物; 裂解; 电阻率

[中图分类号] TB 332

[文献标识码] A

SiC 和 Si_3N_4 因其高温抗氧化性而得到广泛的研究^[1~3], 而用聚碳硅烷先驱体转化法制得的碳化硅纤维是一种半导体材料, 电阻率约为 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。为降低电阻率, 材料工作者做了许多努力。Yamamura 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 $10^0 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ^[4]。国内有人采用有机硅聚合物与金属有机化合物反应或掺杂方法制得了含金属元素的碳化硅纤维^[5,6], 也有采用有机硅聚合物与沥青共混方法得到电阻率可调的碳化硅-碳纤维^[7,8]。但通过这些方法得到的先驱体聚合物存在工艺性差的缺点, 表现在纺丝困难, 并且原丝的直径较粗, 这样不利于纤维的不熔化处理, 致使纤维强度下降。我们通过 PDMS 与 PVC 共裂解的方法制得了具有良好纺丝性的先驱体聚合物, 经熔融纺丝、不熔化处理和高温烧成后得到了具有较低电阻率的 Si-C-O 纤维。PVC 的引入对先驱体聚合物的裂解过程及最终碳化硅纤维的性能有重要的影响。本文作者基于先前工作的基础^[9], 对合成的先驱体聚合物的裂解过程及产物结构进行了讨论。

1 实验方法

1.1 先驱体聚合物的合成

先驱体聚合物合成见文献[9]。先驱体聚合物按反应中 PVC 投料比的数量分别称为 PC-P0(0% PVC), PC-P5(5% PVC), PC-P50(50% PVC)。

1.2 先驱体聚合物裂解产物的表征

通过 TG, IR, XRD 等手段表征 PC-P 在氮气中的裂解产物。所用仪器有: 日立 270-30 型红外分光光度计, KBr 固体压片; Rigaku Thermoflex 热重差热仪, N_2 保护, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 德国 Siemens D-500 型 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 射线, 管电压 35 kV, 管电流 35 mA, $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ 。密度测试采用阿基米德排水法。纤维电阻率测试采用 Hewlett Packard 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。

2 结果与讨论

2.1 先驱体聚合物的热裂解

采用 PVC 和 PDMS 共裂解制备的聚合物结构见文献[9]。在低比例 PVC 下, PDMS 裂解产生的 Si-H 键与来自于 PVC 裂解产生的双键加成, 加成反应的结果导致 SiC_4 结构和 CH_2 含量增加, 产物是一种高度支化的聚碳硅烷结构的先驱体。在高比例 PVC 下, 表现为部分 Si-H 键与双键加成,

① [基金项目] 国家“八六三”计划资助项目(715-011-016)

[收稿日期] 2000-09-22; [修订日期] 2000-12-20

[作者简介] 刘 军(1968-), 男, 博士。

产物是具有碳硅烷和稠环结构特征的共聚物。反应体系中投料比的差异导致产物结构的不同,这也使得它们在裂解过程中存在一些差异和最终纤维结构、性能的不同。

先驱体聚合物在 N_2 中的 TG 曲线如图 1 所示。根据 TG 图将聚合物的裂解过程分为 4 个阶段,即:室温至 $550^\circ C$, $550^\circ C$ 至 $800^\circ C$, $800^\circ C$ 至 $1200^\circ C$, $1200^\circ C$ 以上。

2.1.1 室温至 $550^\circ C$

从室温至 $550^\circ C$ 这个温度范围内,聚合物的裂解过程主要为聚合物中小分子硅烷的逸出,先驱体聚合物的热失重较大。失重按照 PC-P5, PC-P0, PC-P50 的顺序增加,PC-P5 是支化度相对较高的聚碳硅烷结构,各个基团互相连接,裂解失重相对

较小;而在 PC-P50 中,由碳硅烷和稠环芳烃部分组成,同样存在小分子硅烷断链、逃逸。从裂解产物的 IR 图看(图 2),产物中仍存 C—H (2960 cm^{-1}), Si—H (2100 cm^{-1}), S—CH₃ (1250 cm^{-1}), Si—CH₂—Si (1020 m^{-1}) 等基团,产物仍为有机物^[10]。通过计算比较裂解产物 Si—H, Si—CH₃, Si—CH₂—Si 的吸收峰吸光度与 C—H 吸收峰相对比值的变化,可推断:与 C—H 相比,PC-P5 裂解产物中较多的 Si—H 键参与了反应,而在 PC-P50 裂解产物中的 Si—H 键则较少。对聚合物的裂解气体检测发现,在 PC-P5 中有相对较多的 CH₄ 放出,PC-P50 中则很少。产生上述现象的原因在于两者的不同裂解过程所致,除了在裂解过程中释放出小分子硅烷外,PC-P5 裂解过程中还存在饱和 C—H 键和 Si—H 键的脱甲烷化交联缩聚以及少量脱氢反应;而在 PC-P50 中,聚合物分子结构中含有稠环结构,在裂解时,不仅有硅烷断链释放出小分子的反应,还有分子间和分子内芳烃结构成环缩聚反应,类似于沥青的热裂解过程。

2.1.2 $550^\circ C$ 至 $800^\circ C$

从聚合物的 TG-DTA 曲线上看出,在此温度范围内,聚合物的失重速度加快,所有的聚合物在 $550^\circ C$ 以下时,最大失重不超过 20%。在 DTA 曲线上,PC-P5 存在一吸热峰,这与聚碳硅烷相同^[10],应为聚合物侧基断链所产生。而 PC-P50 没有吸热峰存在,这有待进一步的研究。 $550^\circ C$ 后失重加快,这表明聚合物热解过程中的失重主要发生在 $550^\circ C$ 至 $800^\circ C$ 。在这 3 种聚合物中,PC-P50 有最大的热失重。

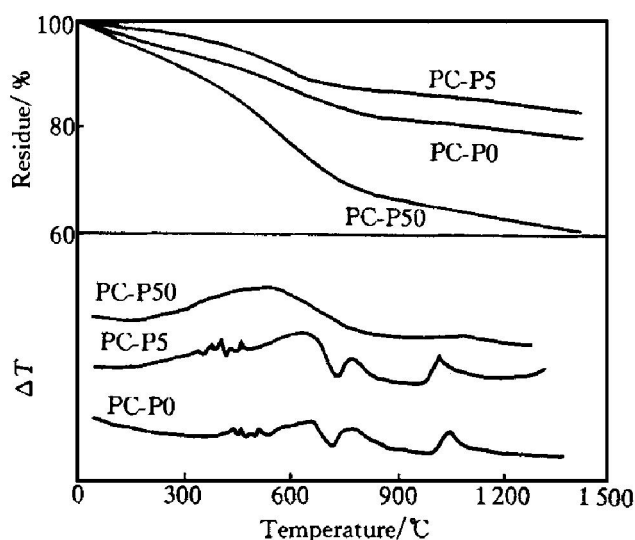


图 1 聚合物在 N_2 中的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of polymer in N_2

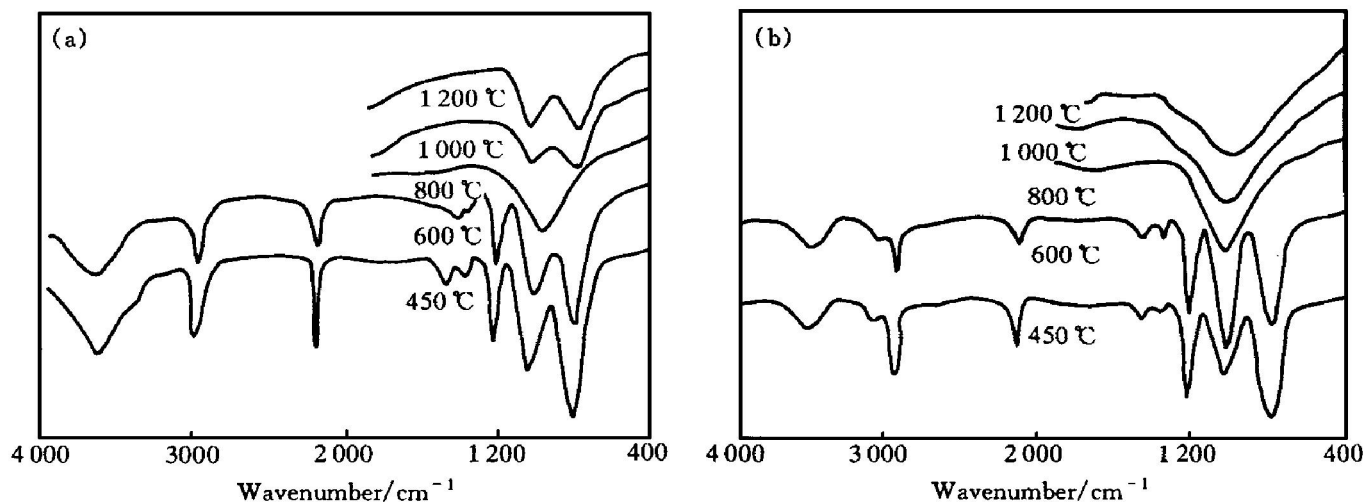


图 2 聚合物在 N_2 中热处理后的 IR 谱图

Fig. 2 IR spectra of polymers heat treated in N_2

(a) —PC-P5; (b) —PC-P50

在聚合物裂解产物红外谱图中, 600 °C 裂解温度下 PC-P50 的 1000 cm^{-1} 附近归属于 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 吸收峰增大, 这是由于 $-\text{Si}-\text{H}$ 和 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 发生缩合所致, 而在 PC-P5 中不明显; 还可看到在 600 °C 裂解时, PC-P50 中 3000 cm^{-1} 存在归属于稠环不饱和 $-\text{C}-\text{H}$, 在裂解温度提高到 800 °C 时, 不饱和 $-\text{C}-\text{H}$ 吸收峰消失, 说明在 PC-P50 中发生了稠环结构的脱氢反应; 谱图中的 $\text{Si}-\text{H}$, $\text{Si}-\text{CH}_3$, $\text{C}-\text{H}$ 等有机基团吸收峰则消失, 只能看到 1000 cm^{-1} 附近归属于 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键 (来自于 PDMS 中氧杂质) 的叠加吸收峰, 表明聚合物开始无机化。产物密度提高, 但与 1200 °C 裂解产物密度相比低得多, 此时产物可能为介于有机和无机之间的中间过渡态产物。

2.1.3 800 °C 至 1200 °C

在 IR 谱图中, 两种组成的聚合物在 820, 1020, 460, 1020 cm^{-1} 处的有机基团吸收峰随裂解温度提高到 800 °C 均消失, 仅有 1080 cm^{-1} 处的吸收峰存在, 且纤维密度随温度增加而提高, 如图 3(a) 所示。这些结果表明有机纤维随着裂解温度提高可完全转化为无机纤维。但随温度继续提高, 存在一些不同。PC-P5 随裂解温度继续提高, 1080 cm^{-1} 处的峰分裂为两个峰, 即 800 cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{C}$ 键和 1080 cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{O}$ 键; 而在 PC-P50 中仅有一个以 1000 cm^{-1} 为中心宽大的峰, 这可能是由于产物中存在较多无定形态的 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}$ 结构。

聚合物在 900 °C 及以上温度裂解产物的粉末 XRD 谱图见图 4。对于每一种聚合物, 裂解温度在 1100 °C 以下时, $\beta\text{-SiC}$ 的 (220) 和 (311) 的衍射峰是很难区分的。因此, 在这一阶段, 裂解产物部分存在微晶结构。利用 Scherrer 公式根据 $\beta\text{-SiC}$ (111) 衍射峰的半峰宽 β 计算了 SiC 晶粒尺寸 L_{111} , 先驱体

聚合物的 L_{111} 和热处理温度关系见图 3(b)。在 1000 °C 下 PC-P 裂解产物的 XRD 行为是相同的。然而, 在提高热处理温度后, 裂解产物 $\beta\text{-SiC}$ 晶粒开始长大, 晶粒尺寸按照 PC-P50, PC-P5, PC-P0 的顺序增加。PC-P50 裂解产物的晶粒尺寸随温度增加小于 PC-P5 和 PC-P0, 原因是碳的引入抑制了 $\beta\text{-SiC}$ 的结晶化行为^[11]。

在此裂解阶段, 气体挥发量很小, 并且裂解产物的密度提高, 纤维中存在部分微晶结构, PC-P 裂解 $\beta\text{-SiC}$ 的晶粒尺寸在 1.1~2.5 nm 之间, 碳的引入抑制了 $\beta\text{-SiC}$ 的结晶化。

2.1.4 1200 °C 以上

随裂解温度的继续升高, $\beta\text{-SiC}$ 晶粒急剧长大, 晶粒尺寸增加, 到 1600 °C 时, PC-P0, PC-P5, PC-P50 裂解产物的 $\beta\text{-SiC}$ 晶粒尺寸分别为 9.2, 7.3, 5.1 nm。在图 4 上可看到明显归属于 $\beta\text{-SiC}$ 晶粒的衍射峰, 在 PC-P50 于 1600 °C 裂解产物的 XRD 图上, 有一些无定形态物质存在, 可能为游离碳。在 1600 °C 时, 在裂解气体中可检测到 CO, 此时裂解产物中的 SiC_xO_y 相已不存在, 游离碳则大量剩余。由于裂解产物中大量剩余碳, 使得 PC-P50 裂解产物的密度低于 PC-P5 和 PC-P0。

在此裂解阶段, $\text{Si}-\text{O}$ 键和富余碳反应导致 $\beta\text{-SiC}$ 晶粒尺寸快速长大, 晶粒尺寸增长程度和通过 PVC 引入的碳含量有密切关系, 部分碳由于高温反应生成 CO 而导致碳受损失。

2.2 纤维性能

在引入 PVC 后, 烧成纤维的拉伸强度与纤维中的 C/Si 比关系如图 5 所示。在引入碳量较少时, 同 SiC 纤维相比强度没有明显下降, 但引入碳较多后, 纤维强度下降。通过控制碳的引入量, 纤维电

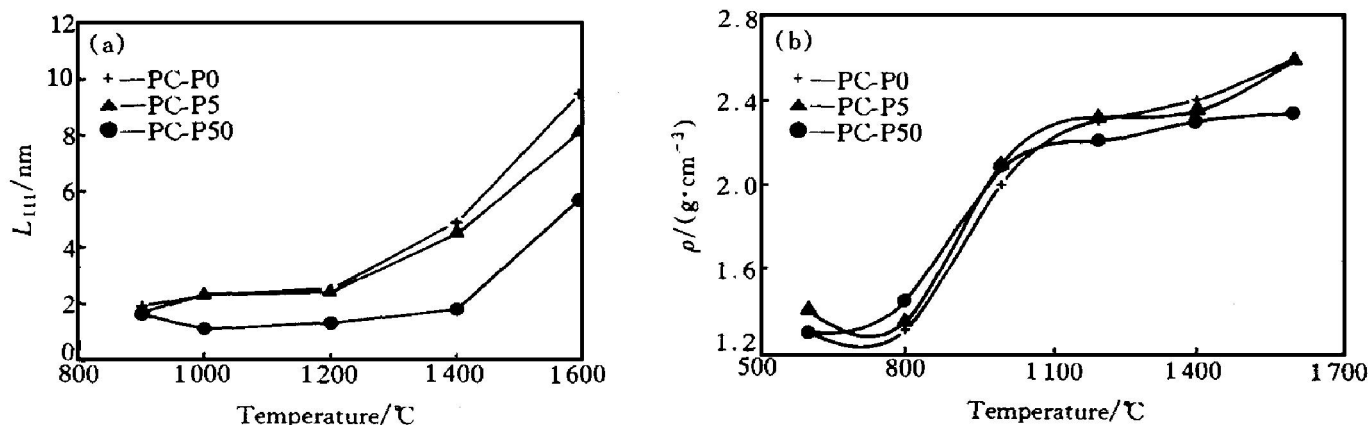


图 3 不同裂解温度下裂解产物的晶粒尺寸和密度

Fig. 3 Pyrolysis temperature vs density of pyrolysis products (a) and crystal size L_{111} (b)

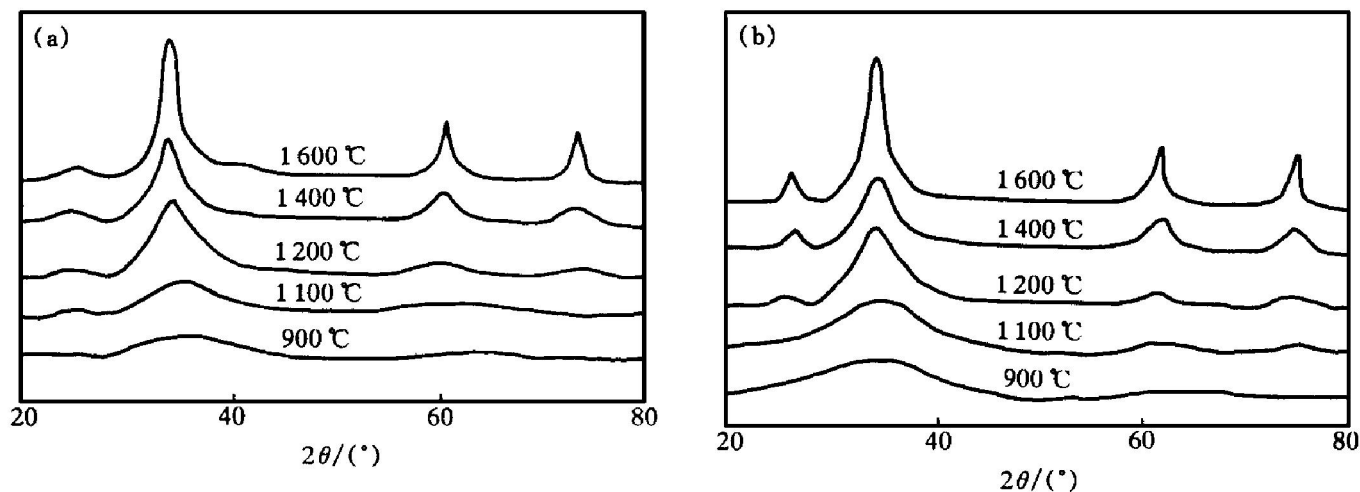
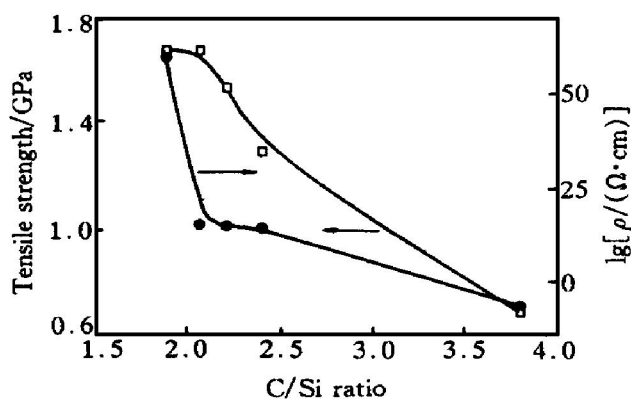
图4 聚合物在 N_2 中热处理后产物的 XRD 谱图Fig. 4 XRD patterns of PC-P50 (a) and PC-P5 (b) heat-treated in N_2 

图5 纤维强度和电阻率与 C/Si 比关系曲线

Fig. 5 Tensile strength and resistivity as a function of C/Si ratio

阻率和强度之间能够得到较好兼顾。

如同预期的那样,纤维的电阻率随纤维中引入碳的增加而大幅度下降,其原因在于纤维中的游离碳的存在。如前所述,随纤维中碳含量的增加,游离碳可能逐渐从被 SiC_xO_y 和 SiC 分割包围的碳簇形式(如同 SiC 纤维)过渡到以游离碳为主体的连续相,这为电子的流动提供了通道,从而使电阻率降低。有关纤维的 TEM 研究工作仍在进行中。

3 结论

在初始裂解阶段,表现为小分子硅烷的逸出。随裂解温度的提高,在 PC-P5 中发生了一 $Si-H$ 和一 $Si-CH_3$ 的脱甲烷、脱氢反应而导致交联程度的增加;而在 PC-P50 中,除了发生上述反应外,还存在分子内和分子间稠环芳烃结构的脱氢缩聚反应。随温度的进一步提高,PC-P5 发生脱氢、脱甲烷的无机化过程,裂解产物从有机物转变为存在部分微晶的无机结构,产物密度逐渐增加。 $\beta-SiC$ 晶粒尺

寸对应于初始聚合物中引入的碳含量,碳抑制了 $\beta-SiC$ 结晶化。裂解温度继续提高, $Si-C-O$ 玻璃相和富余碳的反应使 SiC 晶粒尺寸增加并伴有 CO 气体的放出。

[REFERENCES]

- [1] HE Xir-bo, ZHANG Xir-ming, ZHANG Chang-rui, et al. Carbon fiber reinforced silicon carbide composites prepared by precursor pyrolysis-hot pressing [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(4): 778.
- [2] WANG Si-qing, YAN Yu-hua. Resistance of Si_2N_2O ceramics to oxidation and erosion of molten silica [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(3): 418.
- [3] Goujard S, Vandembulcke L, Tawil H. The oxidation behavior of two and three dimensional C/SiC thermosstructural materials protected by CVD polylayers coatings [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(25): 6212.
- [4] Yamamura T, Toshikawa T, Shibuya M. Electromagnetic Wave Absorbing Materials [P]. USP5094907. 1992.
- [5] WANG Jun(王 军). 含过渡金属碳化硅纤维的制备与电磁性能[D]. Changsha: National University of Defence Technology, 1997.
- [6] SONG Yong-cai, FENG Chun-xiang. Structure and properties of polytitanocarbosilane as precursor of $SiC-TiC$ fibre [J]. Journal of Materials Science Letters, 1991, 26: 3658- 3664.
- [7] Hasegawa Y, Okamura K. Synthesis of precursors of $SiC-C$ fibers by copolysis of polysilane and pitch [J]. Journal of Ceramic Society of Japan (Inter Ed), 1987, 95: 92- 96.
- [8] OUYANG Guo-en(欧阳国恩). $SiC-C$ 纤维的研制[J].

- Journal of Functional Materials(功能材料), 1994, 25 (4): 300- 304.
- [9] LIU Jun(刘 军), SONG Yong-cai(宋永才), FENG Chun-xiang(冯春祥). 低电阻率 SiC 先驱体的制备与表征[J]. Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), (to be accepted).
- [10] Hasegawa Y, Okamura K. Synthesis of continuous SiC fibre, part 3: pyrolysis process of polysilane and structure of products [J]. Journal of Materials Science, 1983, 18(24): 3633.
- [11] Monithieux M, Delverdir O. Thermal behavior of polymer-derived ceramics, V: main facts and trends [J]. J Europ Ceram Soc, 1996, 16: 721.

Preparation of SiC-O fiber with low resistivity

—Pyrolysis of polymer precursors

LIU Jun, FENG Chun-xiang, SONG Yong-cai, XIE Hai-tao

(CFC, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China)

[Abstract] The precursor polymer was prepared by means of thermal rearrangement reaction of polyvinylchloride (PVC) and polydimethylsilane (PDMS). The pyrolysis process of the precursor polymer was studied by IR, TG and XRD. The results show that the process is dehydrogenation and dehydrocarbonation condensation with the evaporation of low molecular mass for the first stage in PC-P5; besides those, the dehydrogenation of the aromatic structure occurs in PC-P50. PC-P5 is converted into the inorganic structure by decomposition of the side chains of polymer with the increasing temperature. When the temperature is further increased, the crystal size of SiC grows by the reaction between excess carbon and Si—O band.

[Key words] SiC fiber; polymer; pyrolysis; resistivity

(编辑 袁赛前)