

PDMS/PVC 制备低电阻率碳化硅纤维先驱体聚碳硅烷*

王娟 宋永才

(国防科技大学航天与材料工程学院 湖南长沙 410073)

摘要 :由聚二甲基硅烷(PDMS)与 3%~7%wt 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碳化硅纤维的先驱体。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 先驱体的组成与结构进行了分析,并初步探讨了 PDMS 与 PVC 反应机理。

关键词 :碳化硅纤维;聚碳硅烷;聚氯乙烯;低电阻率

中图分类号:TB332 文献标识码:A

Preparation of Polycarbosilane Precursor for SiC Fiber with Low Specific Resistance from PDMS/PVC

WANG Juan, SONG Yong-cai

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract : Polycarbosilane (PC-P), which is a useful precursor for Silicon Carbide fiber with high mechanical properties and low specific resistance, was synthesized using polydimethylsilane (PDMS) and 3%~7% wt polyvinylchloride (PVC). The synthesizing condition for PC-P was determined. The composition, structure and property of PC-P were studied by element analysis, IR, XPS and GPC. The reaction mechanism was preliminarily probed.

Key words : SiC fiber; polycarbosilane; polyvinylchloride; low specific resistance

碳化硅(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,先驱体转化法 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,要使 SiC 纤维具有良好的雷达波吸收性能,必须降低其电阻率,提高其介电损耗。已有研究表明, SiC 纤维的电阻率在 $10^0 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 时对 X-波段雷达波具有最佳吸收性能^[1~4]。目前调节 SiC 纤维电阻率的方法主要有高温处理法和掺杂异元素法。但这些方法往往在降低 SiC 纤维电阻率的同时,使其力学性能随之下降。由于制备 SiC 纤维的先驱体聚碳硅烷(PCS)的 C/S(at.) 高达 1.8 以上,因此若以适当方式在 PCS 中均匀地引入少量碳,就可大大降低碳化硅纤维的电阻率。我们采用少量聚氯乙烯(PVC)与聚二甲基硅烷(PDMS)共裂解聚合反应制备聚碳硅烷(PC-P)先驱体,经熔融纺丝、空气不融化处理和高温烧成等工艺制得了强度为 1.5~2.6GPa,直径 10~14 μm ,电阻率在 $10^{-1} \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间的碳化硅纤维。

1 实验与分析测试

1.1 聚碳硅烷 PC-P 的合成

将 PDMS 与一定量的 PVC 混合均匀后置于聚碳硅烷合成系统中,在氮气保护下,以一定的升温制度加热发生共裂解聚合。合成产物经二甲苯溶解、过滤后,减压蒸馏制得 PC-P 先驱体。

1.2 分析测试

熔点测定:德国 HMK 熔点测试仪;采用凝胶色谱法(GPC)测定聚碳硅烷数均分子量(\overline{M}_n)和分子

* 收稿日期:2002-07-10

基金项目:国家 863 新材料领域资助项目(715-011-016)

作者简介:王娟(1976—),女,博士生。

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,流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;红外光谱(IR)分析:PE System 2000 FTIR 型红外光谱仪,波数范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,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 是利用红外碳硫分析仪测定。X 射线光电子能谱(XPS)分析:分析模式:FRR,激发源: $\text{AlK}\alpha$ 。

2 结果与讨论

2.1 聚碳硅烷(PC-P)的制备与性质

实验中合成了不同 PVC 配比、不同保温时间的 PC-P 先驱体,均为棕褐色玻璃状脆性固体。合成条件与 PC-P 的熔点和数均分子量测定结果如表 1 所示。合成 PC-P 的反应产率相对较高,可达 65% 以上。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;不同 PVC 配比的 PC-P 先驱体,其数均分子量有随 PVC 配比增加而增大的趋势。这表明利用 PDMS 与少量 PVC 共热解聚合反应制备先驱体,反应条件易控制,合成时引入 PVC 不会对聚碳硅烷的合成反应造成不良影响。后续实验证明,适合熔融纺丝并易于后处理的先驱体熔点在 $180\sim 230^\circ\text{C}$ 之间,数均分子量为 $1350\sim 1800$ 。因此 PC-P 的最佳合成条件为 450°C 保温 $6\sim 8\text{ h}$ 。

PC-P 的 GPC 曲线图(图 1)表明,PC-P 先驱体分子量分布比较均匀,分子量分散系数约为 2.0;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。

表 1 PC-P 先驱体合成条件与熔点、数均分子量及产率

Tab.1 Synthesis conditions, melting points, number average molecular weights, distribution breadths and yields for PC-P precursors

先驱体	PVC 含量/wt%	保温时间/h	熔点/ $^\circ\text{C}$	数均分子量	分散系数	产率/%
PC-P5-2	5	2	134~143	1201	2.03	64.8
PC-P5-4	5	4	155~165	1271	1.98	66.8
PC-P5-6	5	6	180~184	1370	1.76	65.4
PC-P5-7	5	7	190~195	1575	1.89	65.7
PC-P5-8	5	8	205~215	1711	2.07	66.1
PC-P5-10	5	10	>400	>5000	/	/
PC-P3-6	3	6	180~185	1385	2.13	68.2
PC-P7-6	7	6	185~195	1671	2.06	60.1

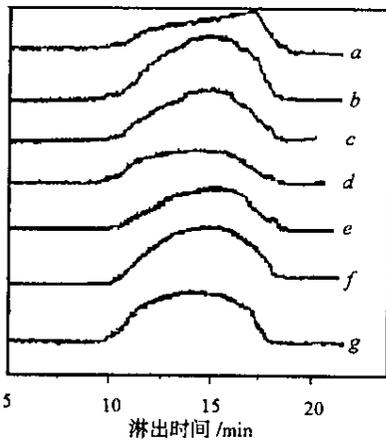


图 1 先驱体 PC-P 的 GPC 曲线

Fig.1 GPC curves for a: PC-P5-2; b: PC-P5-4; c: PC-P5-6; d: PC-P5-8; e: PC-P3-6; f: PC-P5-7; g: PC-P7-6

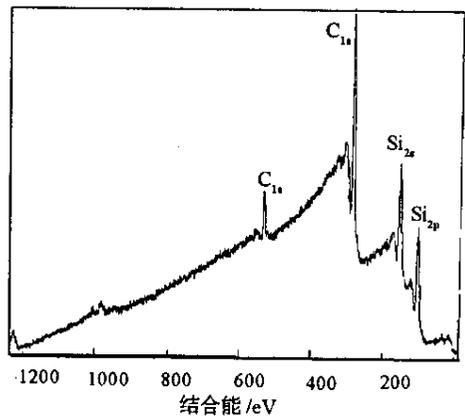


图 2 PC-P5-8 先驱体的 XPS 全扫描谱图

Fig.2 XPS spectrum of PC-P5-8

2.2 聚碳硅烷 (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} (101.2eV) Si_{2s} (153eV) O_{1s} (532.7eV) C_{1s} (284.8eV) 特征结合峰位及 C、O 的俄歇峰位外,不存在 Cl (199.0eV) 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 45.14% wt ;O 3.44% wt ;Si : 51.42% wt ;C/Si (at.) 2.05。

化学法对 PC-P 中 Si、C 元素百分含量分析结果见表 2。PC-P 的 C 含量略高于 PCS, Si 含量则明显低于 PCS 的 Si 含量。PVC 引入量越高,PC-P 的含碳量越高, Si 含量越低,但不是线性关系。由于 XPS 对 PC-P5-8 元素定量分析不考虑 H 元素, C、Si 元素分析结果略高于化学分析数据,但二者对 C/Si (at.) 的分析结果是一致的。理论预测的 C、Si 元素含量略高于实测值,但 C/Si (at.) 值与实测 C/Si (at.) 非常一致,说明 PVC 降解产物的碳已全部进入 PC-P 分子中。

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-Ps

先驱体	C/wt%	Si/wt%	C/Si /at.	计算 C	计算 Si	计算 C/Si
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

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-CH₃ 中 C-H 的变形振动 ;1360 cm^{-1} 为 Si-CH₂-Si 中 C-H 的面外振动 ;1260 cm^{-1} 为 Si-CH₃ 中 CH₃ 的变形振动 ;1020 cm^{-1} 为 Si-CH₂-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 H₂O 吸收峰。表明 PC-P 中含有饱和 C-H、Si-H、Si-CH₂-Si、Si-CH₃ 等结构,不存在含 Cl 基团,这与 PCS 相同。但 PC-P 在 3100 cm^{-1} 处有一较弱的饱和 C-H 伸缩振动吸收峰 (图 4) 表明 PC-P 中存在极少量饱和 C-H 键。

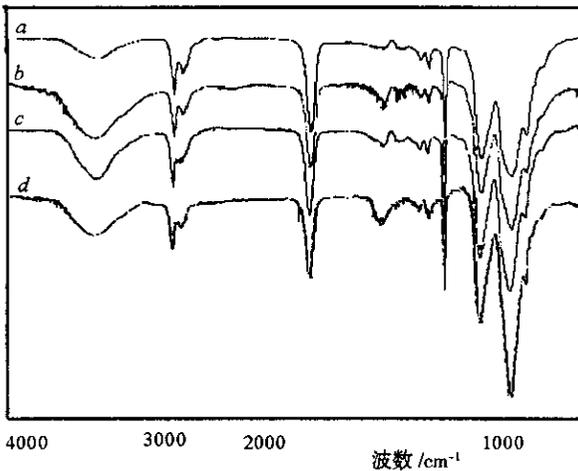


图 3 先驱体的红外光谱图

Fig.3 IR spectra of

a :PCS ; b :PC-P3-6 ; c :PC-P5-7 ; d :PC-P7-6

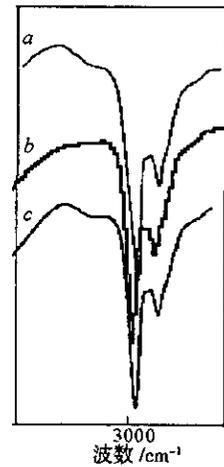


图 4 PC-P 在 3000 cm^{-1} 附近 IR 谱图

Fig.4 IR spectra about 3000 cm^{-1} of

a :PC-P3-6 ; b :PC-P5-7 ; c :PC-P7-6

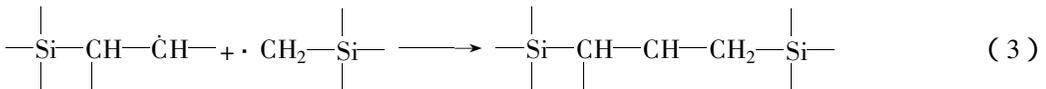
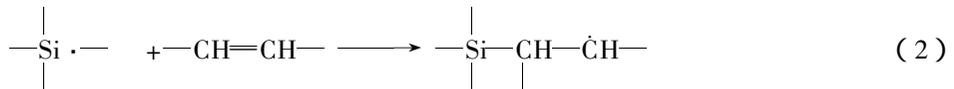
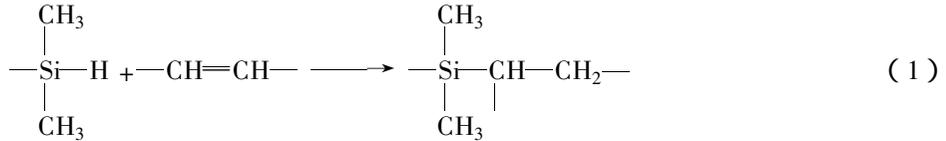
常用 2100 cm^{-1} 处 Si-H 吸光度与 1260 cm^{-1} 处 Si-CH₃ 吸光度的比值 A_{2100}/A_{1260} 以及 1360 cm^{-1} Si-CH₂-Si 中 C-H 的面外振动与 1400 cm^{-1} Si-CH₃ 中 C-H 的变形振动吸光度的比值 A_{1360}/A_{1400} 研究聚碳硅烷的结构。PDMS 转变为 PCS 的反应主要是 Si-Si 键在高温下裂解重排、缩聚生成 Si-C 键,最终导致 Si-CH₂-Si 键的增加^[5],因此可用 $A_{\text{Si-CH}_2\text{-Si}}/A_{\text{Si-CH}_3}$ 即 A_{1360}/A_{1400} 表征 Si-CH₂-Si 的含量,也可用其表征聚碳硅烷的支化度。 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,表示越有利于不熔化处理 (Si-H 键为分子交联的活性官能团)。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。PC-P中 A_{1360}/A_{1400} 随PVC引入量的增加而增大,延长反应时间也使 A_{1360}/A_{1400} 增大。

2.3 PDMS与PVC反应机理初探

PVC在100℃以上或受紫外线辐照,均会引起降解。PVC受热分解出HCl,形成具有共轭双键的多烯烃结构,并有断链与交链等反应发生^[6]。PDMS受热后首先分解为液态低分子聚碳硅烷(LPS),LPS是环状和线性有机硅烷的混合物。PDMS的分解为一复杂过程,不仅存在Si-Si键重排转化为Si-C键的反应,还存在复杂的环化、支化、缩合反应和高温下脱 CH_4 的反应^[5,7]。

据实验现象、PDMS与PVC单独的反应机理以及PC-P的组成与结构,初步推测PDMS与3%~7%wt PVC反应机理为:先是PVC裂解产生多烯烃片段或环状结构,随温度升高,PDMS发生裂解,产生自由基或Si-H键,并与PVC产生的多烯烃片段发生加成反应,未反应的Si-Si键进一步发生裂解、重排生成含有Si-H、Si- CH_2 -Si及极少量不饱和烯键的PC-P先驱体。



3 结论

(1)适宜制备力学性能优良的低电阻率SiC-C纤维的PC-P先驱体是由PDMS与3%~7%wt PVC共热解聚合反应制备的,其熔点为180~210℃,数均分子量为1350~1800,分子量分散系数为2.0左右,相应合成条件为450℃,6~8h。

(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。PC-P先驱体是具有一定分子量分布的聚合物,其结构与PCS相似,Si-H键含量低于PCS中Si-H键含量。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[D]. 国防科技大学学位论文,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[J]. 宇航材料工艺,1992,22(1):9~12.
- [3] Yamamura T, Ishikawa T, Skibuya M, et al. Development of a New Continuous Si-Ti-C-O Fiber Using an Organometallic Polymer Precursor[J]. J. Mater. Sci., 1988, 23:2589.
- [4] 欧阳国恩. 碳化硅-碳功能纤维[J]. 功能材料,1994,25(4):300.
- [5] 宋永才,商瑶,冯春祥等. 聚二甲基硅烷的热分解研究[J]. 高分子学报,1995(6):753~757.
- [6] 史悠章. 聚氯乙烯高分子化学的理论与实践[M]. 杭州:浙江科学技术出版社,1988:187~190.
- [7] 王娟. 低电阻率SiC-C纤维的制备与研究[D]. 国防科技大学学位论文,2001.

表3 聚碳硅烷中 A_{1360}/A_{1400} 、 A_{2100}/A_{1260}

Tab.3 A_{1360}/A_{1400} 、 A_{2100}/A_{1260} of PCS and PC-Ps

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

