

## 磁性碳化硅陶瓷先驱体聚铁碳硅烷的研究\*

陈志彦 李效东\*\* 王军 王戈

(国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室 长沙 410073)

**摘 要** 通过低分子量的聚硅烷与二茂铁反应合成了聚铁碳硅烷(PFCS).探索了反应温度、裂解温度、二茂铁含量等因素对合成 PFCS 的影响.元素分析、红外光谱、氢谱分析表明,铁被引入到 PFCS 中,PFCS 与聚碳硅烷的结构相似.高温裂解聚铁碳硅烷所得碳化硅陶瓷具有一定的磁性.

**关键词** 聚铁碳硅烷,裂解温度,二茂铁,碳化硅,磁性

先驱体法制备的碳化硅(SiC)是一类具有广泛用途的高性能陶瓷材料,通过此技术可以制备 SiC 陶瓷纤维、陶瓷基复合材料、陶瓷涂层、陶瓷薄膜、泡沫陶瓷、陶瓷微粉等.其中 SiC 纤维具有高强高模、耐高温氧化等优异性能,在高性能复合材料中具有非常重要的应用价值<sup>[1]</sup>.目前,以先驱体高分子的电磁改性来制备 SiC 功能材料是国内外研究的热点.比如通用型 SiC 纤维的电阻率为  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  左右,无磁性,是一种典型的微波透射材料.但通过化学掺杂、物理掺杂、高温处理、表面改性等方法可以有效地降低其电阻率,大幅度地改善其电磁性能,使其在较宽的微波频率下具有很好的吸波性,是一种很有前途的结构吸波材料.

聚碳硅烷(PCS)一般采用聚二甲基硅烷(PDMS)通过 Kumada 裂解重排反应获得.为了改变最终 SiC 陶瓷的耐高温性、电磁性能、抗氧化性等性能,可利用 PCS 的反应活性,裂解重排时在 PCS 主链上引入金属络合物,最后获得的 SiC 陶瓷中含有少量以原子级分散的金属元素,使陶瓷材料的耐高温性、电磁性能、抗氧化性等性能发生很大的变化.如 Yamamura 等<sup>[2]</sup>采用 PDMS 和钛酸丁酯制得聚钛碳硅烷,后者经熔融纺丝和连续热处理制备了 Si—C—Ti—O 纤维,这种纤维的电阻率最低可降到  $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ .Ishikawa<sup>[3]</sup>采用 PCS 和乙酰丙酮锆制成聚锆碳硅烷,并制得 Si—C—Zr—O 纤维,锆能抑制  $\beta$ -SiC 的生长,因此 Si—C—Zr—O 纤维显示出较好的耐高温性.近年来,Ishikawa<sup>[4]</sup>采用 PCS 和乙酰丙酮铝、曹峰<sup>[5]</sup>采用 polysilacarbosilane(PSCS)和乙酰丙酮铝制成 Si—

C—Al—O 纤维,此纤维经高温烧结后得到 Si—C—Al 纤维显示出非常好的耐高温性.Yamamura<sup>[6]</sup>用电阻率在  $10^{-2} \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  的 SiC(含 Ti 或 Zr)纤维制备的复合材料对 8 ~ 12 GHz 的雷达波反射衰减达 15 dB 以上,最高可至 40 dB.Maclachlan<sup>[7]</sup>采用二甲基硅桥联<sup>[1]</sup>二茂铁加热开环聚合的聚合物,将聚合物在高温下(600 ~ 1000℃)裂解成碳化硅磁性陶瓷,其中铁以纳米级小颗粒形式存在,通过改变裂解温度和时间可以调节陶瓷的磁性.王军<sup>[8]</sup>等采用超声分散法将铁、钴、镍、钛等纳米金属均匀分散于 PCS 中,经熔融纺丝、预氧化、烧成制得吸波性较好得 SiC 纤维,随着纳米金属微粉用量的增加,吸波性能提高,但力学性能有下降的趋势.

本文作者采用低分子量聚硅烷(LPS)与二茂铁反应合成聚铁碳硅烷(PFCS).将 PFCS 直接高温裂解制得磁性 SiC 吸波陶瓷.这种方法工艺较为简单,成本低廉.铁分布均匀,有利于多孔熔融纺丝,最终制得连续含铁 SiC 结构吸波纤维.在 PCS 中引入铁络合物制备含铁的 SiC 陶瓷目前尚鲜见报道.

### 1 实验部分

聚二甲基硅烷(PDMS)是通过二氯二甲基硅烷与金属钠在甲苯中缩合制得.PDMS 在 400 ~ 500℃惰性气体保护下裂解制得 LPS.LPS 与少量的二茂铁(加入量分别为 1%、2%、3%)的反应在装有高温裂解柱(400 ~ 550℃)裂解柱和反应容器中进行.整个反应过程需要用高纯氮气保护.反应

\* 2004-03-29 收稿,2004-05-13 修稿;\*\* 通讯联系人,E-mail:XDLW@public.cs.hn.cn

器温度逐渐升高,到指定温度后保温制得 PFCS 的粗料.粗料用二甲苯溶解,再过滤、减压蒸馏除去溶剂得到产品 PFCS.

分子量与分子量分布分析采用高效液相色谱 (Waters-1515) 进行.溶剂为 THF,以聚苯乙烯为标样,流速为 1 mL/min.元素分析:Si 的测量是通过灼烧、碱熔、酸脱水、重量法称量  $\text{SiO}_2$  计算得到;C 是采用红外碳硫分析仪测定;Fe 是通过化学法处理,然后采用 202 型原子吸收分光光度计测定;O 的含量测定是用 IRO-I 氧测定仪在高纯 Ar 保护下灼烧生成 CO,测 CO 的含量,然后经过计算得到.

PFCS 在高纯氮气保护下升温到 800 ~ 1400℃ 得磁性碳化硅陶瓷.将产物与石蜡按一定比例制样,然后用网络分析仪 (Agilent Network Analyzer-8720ET) 测定其电磁参数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对聚铁碳硅烷分子量的影响

从表 1 可以看出,PFCS 的分子量随反应温度的变化不太显著.软化点随着反应温度的上升而增大,但增大的幅度有所不同,反应温度为 380℃ 时,软化点有较大增加,而 390℃、400℃ 时的软化点与之相比增幅不显著,可能在 380℃ 时反应物的反应活性有较大增加.

Table 1 Effect of reaction temperature on the molecular weight of PFCS

| Reaction temperature(℃) | $\bar{M}_n$ | $\bar{M}_w$ | Soft point(℃) |
|-------------------------|-------------|-------------|---------------|
| 370                     | 496         | 6487        | 132           |
| 380                     | 559         | 10346       | 175           |
| 390                     | 538         | 8233        | 180           |
| 400                     | 567         | 9334        | 190           |

实验测得裂解温度为 450℃、470℃、490℃、510℃ 时 PFCS 的软化点分别是 92℃、120℃、192℃、208℃.由表 2 可以看出 PFCS 的重均分子量随着裂解温度的上升而快速提高;而数均分子量的变化不显著.其原因可能是二茂铁为多官能团化合物比较容易与 Si—H 发生交联反应,产生部分分子量很大的分子,这些分子对重均分子量的贡献远大于数均分子量.而裂解温度的上升促进了交联反应的发生,产生了更多的分子量很大的分子,因而使重均分子量快速增加、软化点升高.

聚碳硅烷的合成反应主要是 Si—Si 键在高温下裂解重排、缩聚生成 Si—C 键,导致 Si—CH<sub>2</sub>—

Si 键的增加,因此可用  $A_{\text{Si-CH}_2\text{-Si}}/A_{\text{Si-CH}_3}$  即  $A_{1360}/A_{1400}$  ( $A_{\text{Si-CH}_2\text{-Si}}$  为 Si—CH<sub>2</sub>—Si 中 C—H 的面外振动峰的吸光度; $A_{\text{Si-CH}_3}$  为 Si—CH<sub>3</sub> 中 C—H 的变形振动峰的吸光度)表征 Si—CH<sub>2</sub>—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,线性越好,越有利于纺丝.与聚碳硅烷的反应温度(450 ~ 480℃)、裂解温度(540 ~ 560℃)相比较,二茂铁的引入使反应温度、裂解温度有较大幅度的降低,这样既可以使聚铁碳硅烷获得适宜的软化点,又可使支化度较低 (PCS 的  $A_{1360}/A_{1400}$  值为 1.30 ~ 1.70, PFCS 的为 0.96 ~ 1.18),因而具有很好的可纺性.

Table 2 Effect of pyrolysis temperature on the molecular weight of PFCS

| Pyrolysis temperature(℃) | $\bar{M}_n$ | $\bar{M}_w$ | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ |
|--------------------------|-------------|-------------|-----------------------|
| 450                      | 349         | 1375        | 3.94                  |
| 470                      | 516         | 6986        | 13.54                 |
| 490                      | 454         | 11945       | 26.31                 |
| 510                      | 451         | 27074       | 60.03                 |

### 2.2 二茂铁含量对合成聚铁碳硅烷的影响

随着二茂铁的引入及增加,聚合物的数均分子量由 320、480、560 增大到 620,增加的幅度不大;而重均分子量由 940、7240、10600 迅速增大到 46990.由图 1 的凝胶气相色谱 (GPC) 图可以看出这种变化趋势,随着铁含量的增加,GPC 曲线不断加宽,并在高分子量区出现小峰,表明铁含量增加,过高分子量增多.其原因这可能是由于二茂铁为多官能团化合物,这些基团与 Si—H 发生交联反应,使分子交联产生分子量很大的分子,二茂铁引入量的增加,产生了更多分子量很大的分子(但这部分分子在聚合物中含量较少),因而使重均分子量迅速增大,数均分子量变化不十分明显.由 IR 图计算  $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3}$  为 (即  $A_{2100}/A_{1260}$ ) 由 0.89、0.80、0.75 减少到 0.67 的原因是上述反应消耗了部分 Si—H,使 Si—H 含量不断减少.

### 2.3 聚铁碳硅烷的组成结构分析

从图 2 红外光谱图可以看出,当二茂铁的投料比为 2% 时所合成出的聚铁碳硅烷与聚碳硅烷的主要吸收峰相同,如 2950  $\text{cm}^{-1}$ 、2900  $\text{cm}^{-1}$  处为饱和 C—H 伸缩振动;2100  $\text{cm}^{-1}$  为 Si—H 伸缩振动;1400  $\text{cm}^{-1}$  为 Si—CH<sub>3</sub> 中 C—H 的变形振动;1360  $\text{cm}^{-1}$  为 Si—CH<sub>2</sub>—Si 中 C—H 的面外振动;1260  $\text{cm}^{-1}$  为 Si—CH<sub>3</sub> 中 CH<sub>3</sub> 的变形振动;

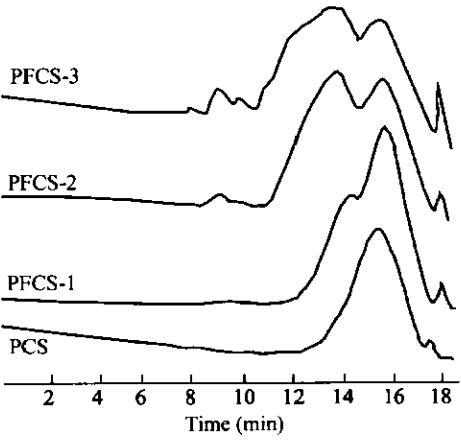


Fig. 1 GPC cures of PCS and PFCS

1020  $\text{cm}^{-1}$ 为  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$  中  $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$  的伸缩振动;830  $\text{cm}^{-1}$ 为  $\text{Si}-\text{C}$  伸缩振动<sup>[9]</sup>.表明聚碳硅烷与聚铁碳硅烷含有相同的  $\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{CH}_3$  等结构基团,具有相似的结构.但是,当二茂铁的用量为 10% 时,在 IR 图上 3088  $\text{cm}^{-1}$ 、1106  $\text{cm}^{-1}$  及 490  $\text{cm}^{-1}$  左右出现了  $\eta^5\text{-Cp}$  特征吸收峰<sup>[10]</sup>,说明二茂铁在合成过程中没有被破坏;也可以说明上述二茂铁用量增加,重均分子量迅速增大的原因可能是由于二茂铁与  $\text{Si}-\text{H}$  发生了交联反应.

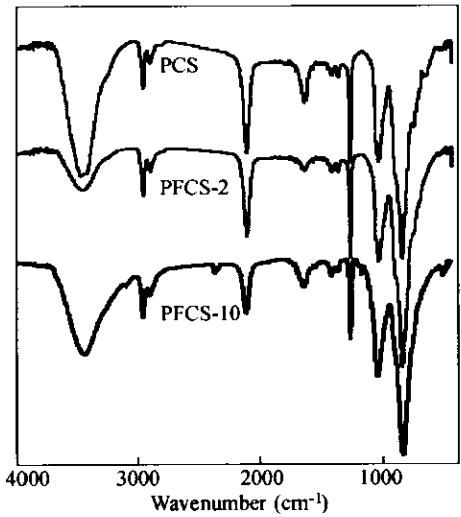


Fig. 2 IR spectra of PCS and PFCS

由图 3 PCS 和 PFCS 的氢谱图可见,在  $\delta$  4.1 处为  $\text{Si}-\text{H}$ ,0.17 为  $\text{Si}-\text{CH}_3$ , -0.1 是  $-\text{CH}_2-$ ,这

些都是典型的 PCS 吸收峰<sup>[9]</sup>. PFCS 的氢谱图中  $\delta$  4.1 处为  $\text{Si}-\text{H}$ ,0.17 处为  $\text{Si}-\text{CH}_3$ ,表明 PFCS 与 PCS 的氢谱图也类似.Hasegawa<sup>[11]</sup>用  $\text{Si}-\text{H}$  区域的面积比  $\text{C}-\text{H}$  区域的面积来表征  $\text{Si}-\text{H}$  的浓度,通过计算 PCS、PFCS-1、PFCS-2、PFCS-3 的  $\text{Si}-\text{H}$  与  $\text{C}-\text{H}$  的面积比分别为 0.11、0.09、0.09、0.08,说明  $\text{Si}-\text{H}$  的含量是依次减少的,其原因是交联反应消耗了部分  $\text{Si}-\text{H}$ ,这与通过 IR 计算所得的  $\text{Si}-\text{H}$  浓度的变化趋势是一致的.

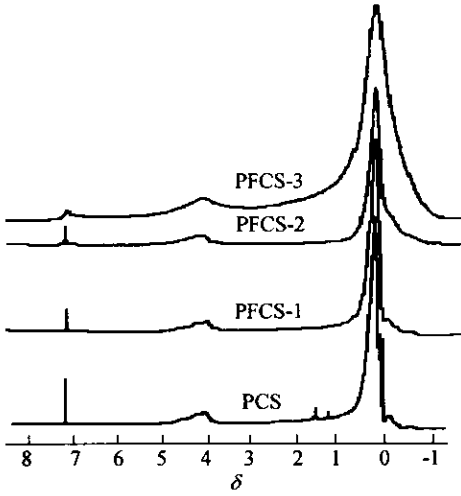


Fig. 3  $^1\text{H}$ -NMR spectra of PCS and PFCS

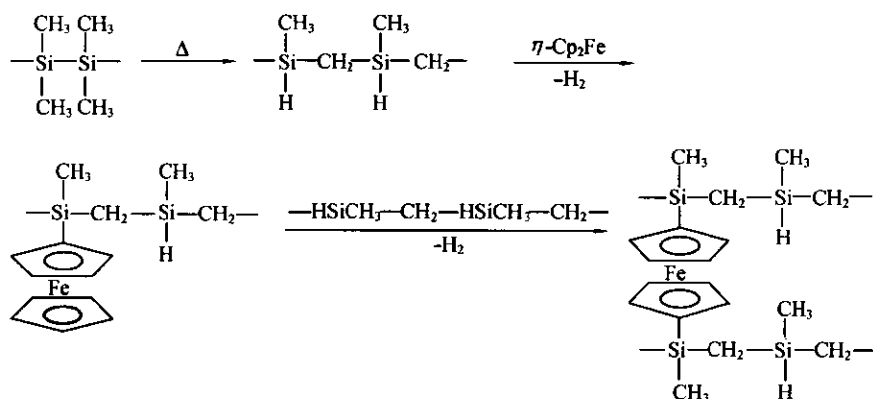
PFCS 的主要元素组成如表 3 所示,从表上可以看出随着二茂铁含量的增加,PFCS 中 Fe 和 C 元素的百分含量增大,Si 元素的百分含量随之降低; $\text{C}/\text{Si}$  的原子比增大.显然,富碳的原因是引入铁的同时大部分环戊二烯基被连接在分子链上.PFCS 中各元素的组成与根据投料比折合计算的百分含量比较接近,但实际产物中 Si 和 C 偏高,而 Fe 偏低.因为在裂解反应中有相当部分未完全反应的 LPS 馏分和逸出的小分子气体产物(占总重量约 60%)未计入 PFCS 产物.这说明在裂解反应中损耗部分的原子组成和产物组成总的来说相近,但二茂铁主要以升华的形式逸出,损耗率略高.

根据实测的铁的含量按二茂铁分子式转换成碳的量,然后再计算 PFCS 中  $\text{C}/\text{Si}$  的原子比,与实验值比较接近.结合上述结构分析,PFCS 的合

Table 3 Elements composition of PFCS

| No.    | $\text{Cp}_2\text{Fe}$ (wt %) | Fe (wt %) | Si (wt %)    | C (wt %)     | O (wt %) | $\text{C}/\text{Si}$ (at) |
|--------|-------------------------------|-----------|--------------|--------------|----------|---------------------------|
| PFCS-1 | 1.00                          | 0.25      | 48.66(47.29) | 42.27(41.06) | 1.25     | 2.03(2.03)                |
| PFCS-2 | 2.00                          | 0.57      | 48.15(46.38) | 42.32(40.97) | 2.07     | 2.05(2.06)                |
| PFCS-3 | 3.00                          | 0.82      | 47.95(45.80) | 42.25(41.01) | 2.46     | 2.06(2.09)                |

成过程中可能发生如下反应:



另外,通过改变二茂铁的用量可以控制 PFCS 中铁元素的含量,最终可以来调节碳化硅纤维、碳化硅陶瓷及其复合材料等的电磁性能。

#### 2.4 含铁碳化硅陶瓷的电磁特性

图 4 为烧结的含铁碳化硅陶瓷在 2 ~ 18 GHz 范围内复介电常数、复磁导率随频率变化曲线图,介电常数实部( $\epsilon'$ )38.23 ~ 55.24 之间先降低然后再上升,介电常数虚部( $\epsilon''$ )在 66.64 ~ 32.21 范

围下降;磁导率实部( $\mu'$ )的变化较复杂,先缓慢上升然后在慢慢下降,磁导率虚部( $\mu''$ )由 0.04 逐渐上升到 0.50。由含铁碳化硅陶瓷的磁滞回线(图 5)可知其饱和磁化强度为  $1.928 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ,矫顽力为  $8.52 \times 10^3 \text{ A/m}$ 。上述结果表明含铁碳化硅陶瓷具有一定的介电性和磁性。

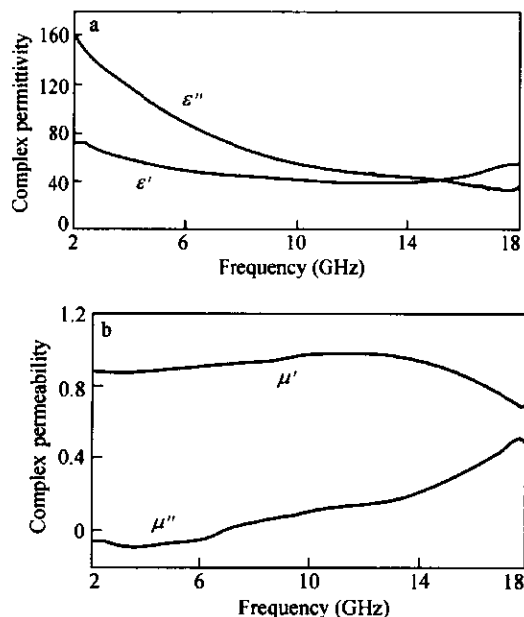


Fig. 4 The complex permittivity (a) and complex permeability (b) of iron containing SiC ceramic

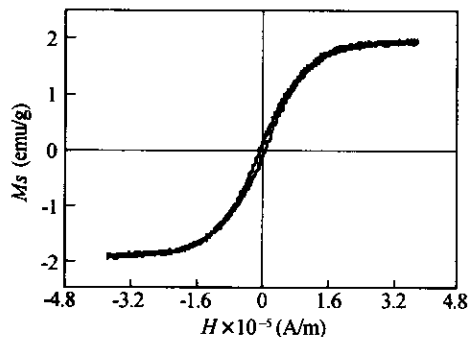


Fig. 5 The magnetic hysteresis loop of iron containing SiC ceramic

综上所述,采用二茂铁与 LPS 合成 PFCS,可以非常有效地降低反应温度、裂解温度,所得的 PFCS 软化点适宜、支化度低、具有可纺性;在引入铁的同时还引入富余的碳,这样经熔融纺丝、预氧化、烧成所得的含铁 SiC 纤维具有较低的电阻率、适宜的电磁性能;也可以直接高温烧成得到磁性碳化硅陶瓷。

## REFERENCES

- 1 Yamaoka H, Ishikawa T, Kuagawa K. *J Mater Sci*, 1999, 34: 1333 ~ 1342
- 2 Yamamura T, Ishikawa T, Shibuya M, Hisayuki T. *J Mater Sci*, 1988, 23: 2589 ~ 2594
- 3 Ishikawa T, Kohtoku Y, Kuagawa K. *J Mater Sci*, 1998, 33: 161 ~ 166
- 4 Ishikawa T, Kohtoku Y, Kumagawa K, Yamamura T, Nagasawa T. *Nature*, 1998, 391: 773 ~ 775
- 5 Cao F, Li X D, Peng P, Feng C X, Wang J, Kim D P. *J Mater Chem*, 2002, 12: 606 ~ 610
- 6 Yamamura T, Ishikawa T, Shibuya M. US patent, 5,094,907. 1992-03-10
- 7 Mark J M, Madlen G, Neil C, Thomas W C. *Science*, 2000, 287: 1460 ~ 1463
- 8 Wang Jun(王军), Song Yongcai(宋永才), Feng Chunxiang(冯春祥). *Funct Mater(功能材料)*, 1997, 28(6): 619 ~ 621
- 9 Yajima S, Hasegawa Y, Hayashi J, Iimura M. *J Mater Sci*, 1978, 13: 2569 ~ 2576
- 10 Yu Zhi(余智), Zhou Xigeng(周锡庚), Bai Zhiping(白志平), Zhou Yuan(周元), Liu Rongchuan(刘荣川). *J Inorg Chem(无机化学学报)*, 1997, 13(1): 38 ~ 42
- 11 Hasegawa Y, Iimura M, Yajima S. *J Mater Sci*, 1980, 15: 720 ~ 728

## STUDY ON POLYFERROCARBOSILANE AS PRECURSOR OF MAGNETIC SILICON CARBIDE CERAMIC

CHEN Zhiyan, LI Xiaodong, WANG Jun, WANG Ge

(Key Lab of New Ceramic Fibers and Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

**Abstract** A polyferrocarnosilane(PFCS) was synthesized from low molecular weight polysilane and ferrocene. The synthesis techniques including reaction temperature, pyrolysis temperature and ferrocene content were investigated. The molecular weight and soft point of PFCS increase with raising reaction temperature, pyrolysis temperature, and adding more ferrocene. The most suitable synthesis conditions for PFCS are as follows, reaction temperature 350 ~ 420 °C, pyrolysis temperature 450 ~ 510 °C. The reaction temperature and pyrolysis temperature decrease greatly because of adding ferrocene. PFCS was characterized by element analysis, FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR. As a result, element iron was inducted to the polymer, and it seemed that the structure of PFCS is similar to that of polycarbosilane (PCS). The silicon carbide ceramic obtained from PFCS shows some magnetic properties.

**Key words** Polyferrocarnosilane, Pyrolysis temperature, Ferrocene, Silicon carbide, Magnetic properties