

文章编号: 1001-2486 (2001) 05-0036-04

PDMS 直接裂解重排合成 PCS*

薛金根, 楚增勇, 冯春祥, 徐杰栋

(国防科技大学航天与材料工程学院 CFC 国防科技重点实验室, 湖南 长沙 410073)

摘要: 聚二甲基硅烷 (PDMS) 高温裂解制备的聚碳硅烷 (PCS) 是陶瓷材料的良好先驱体。本文在现有液态聚硅烷 (LPS) 间接合成 PCS 工艺的基础上, 直接由固态 PDMS 高温裂解重排制备 PCS, 利用正交设计的方法研究了不同合成条件对 PCS 结构、分子量及分子量分布的影响, 得出了最佳合成条件, 即反应温度 455℃, 裂解温度 540℃, 保温时间 6h。

关键词: 聚二甲基硅烷; 聚碳硅烷; 裂解; 直接合成

中图分类号: TR343 文献标识码: A

Direct Synthesis of PCS from PDMS

XUE Jin-gen, CHU Zeng-yong, FENG Chun-xiang, XU Jie-dong

(Key Lab. of New Ceramic Fibers & Composites, School of Aerospace and Materials Engineering, National Univ. of Defence Technology, Changsha, 410073, china)

Abstract: Polycarbonsilane (PCS) synthesized from polydimethylsilane (PDMS) is an excellent precursor to ceramic materials. On the base of an indirect way involving intercurrent liquid polysilane (LPS), this paper studied a direct way to synthesis PCS from solid PDMS. By the application of orthogonal design, influence of synthesis conditions on the structure and molecular weight of PCS were studied. And the optimized synthesis condition was obtained as reaction temperature, 455℃, pyrolysis temperature, 540℃ and retaining time, 6 hours.

Key words: Polydimethylsilane; Polycarbonsilane; Pyrolysis; Direct synthesis

聚硅烷以其电子的广泛离域特性而具有奇异的应用, 其中由聚二甲基硅烷 (PDMS) 高温裂解制备聚碳硅烷 (PCS) 是陶瓷材料的良好先驱体^[1,2]。国防科技大学由 PCS 经合成、纺丝、不熔化与烧成工艺成功开发出 KD-1 型连续 SiC 纤维。但是由于技术条件的限制, 上述生产线中的原料 PCS 采用的是先由 PDMS 低温热裂解制备液态聚硅烷 (LPS), 然后再合成 PCS 的两步工艺^[2,4], 制备路线长, 收率较低。

本文在在原有的 LPS 为原料合成 PCS 工艺的基础上, 直接由固体 PDMS 高温裂解重排制备 PCS, 利用正交设计的方法研究不同合成条件 (反应温度、裂解温度、保温时间) 对 PCS 结构、分子量及分子量分布等特性的影响, 以确定该合成方法的最佳工艺条件, 为直接合成 PCS 工艺进行探索。

1 实验原料

表1 所用试剂、原料

Tab.1 Raw materials and their qualities

名称	规格	生产厂家	用途
聚二甲基硅烷	工业纯	江西星火化工厂	原料
二甲苯	分析纯	衡阳市有机化学试剂厂	溶剂
氮气	99.999%	长沙京湘气体化工厂	保护性气氛

* 收稿日期: 2001-03-10

基金项目: 863 计划重点资助

作者简介: 薛金根 (1970-), 男, 硕士, 助理研究员。

2 实验过程

2.1 PCS 的合成

于 500 mL 三颈烧瓶中加入 200 g PDMS，在高纯 N_2 保护下按预定程序缓慢升温，PDMS 蒸汽进入裂解柱中进行气相裂解重排，循环反应逐步转化，至预定温度后保温若干小时，冷却后即得 PCS 粗产品。

PCS 粗产品加热溶于二甲苯中，过滤除去焦炭等杂质；常压蒸除二甲苯溶剂，并除去部分 PCS 小分子，改善其分子量分布。

2.2 PCS 的熔融纺丝

采用单孔纺丝机，将 PCS 加入到纺丝筒中，在高纯 N_2 气封保护下加热至纺丝温度，保温 0.5h (小时)，静置脱泡，用高纯 N_2 加压，进行可纺性实验。

3 测试分析

3.1 熔点的测定

仪器为西德产 HMK 熔点测试仪。视野中开始出现斑驳的亮点时对应的温度记作初熔温度，视野几乎全亮时对应的温度记作终熔温度。重复三次，取其平均值作为试样的熔点。

3.2 红外吸收光谱 (IR) 分析

仪器为 Nicolet Avatar360. E. S. P 傅利叶变换红外光谱仪，波谱范围为：4000~400 cm^{-1} ，采用 KBr 压片法测试试样。半定量分析根据 Lambert 定律，即 $A = \log(I_0/I)$ ，选取特征吸收峰，计算相对值。

$A_{Si-CH_2} / A_{Si-CH_3}$ 是指：1360 cm^{-1} 处 Si-CH₂-Si 键的吸收峰的吸光度 A_{Si-CH_2} 与 1250 cm^{-1} 处 Si-CH₃ 键的吸收峰的吸光度 A_{Si-CH_3} 之比。

3.3 PCS 分子量及分子量分布测试

采用凝胶渗透色谱 (GPC) 法测定 PCS 分子量及分子量分布，仪器为美国 Waters-244 型高效液相色谱仪。测试条件：四氢呋喃为流动相；流速 1mL/min；走纸速度：10mm/min。

3.4 纺丝性能测试与表征

在一定压力下，采用连续无断头时间 t (min) 作为评价标准： $t \geq 5$ 很好 $1 < t < 5$ 好 $0 < t \leq 1$ 成丝 $t = 0$ 不成丝。

4 实验结果与讨论

4.1 正交设计方案

为了系统、高效地研究合成工艺条件对 PCS 结构的影响，以确定最佳工艺条件，采用正交设计方法确定试验方案。根据间接合成的研究^[3-4]，温度和时间是两个最重要的影响因子，并且要获得较高的分子量，反应温度在 440℃ 以上，反应时间不得低于 6h。故选择反应温度 (T_R)、裂解温度 (T_P)、保温时间 (t) 三个因素，每个因素考虑三个水平 (见表 2)，构造成三因素三水平正交实验表 ($L_9(3^3)$) 表，见表 3，表中“1”“2”“3”分别代表各因素的不同水平。

表 2 正交设计因素水平表

Tab.2 Factor levels for orthogonal design

因素	A	B	C
	反应温度 (°C)	裂解温度 (°C)	保温时间 (h)
水平 1	445	480	6
水平 2	455	510	8
水平 3	465	540	10

表3 正交实验方案表 L9 (3⁴)

Tab.3 L9 (3⁴) orthogonal design strategy

样品号	因素		
	A	B	C
PCS-1	1	1	1
PCS-2	1	2	2
PCS-3	1	3	3
PCS-4	2	1	3
PCS-5	2	2	1
PCS-6	2	3	2
PCS-7	3	1	2
PCS-8	3	2	3
PCS-9	3	3	1

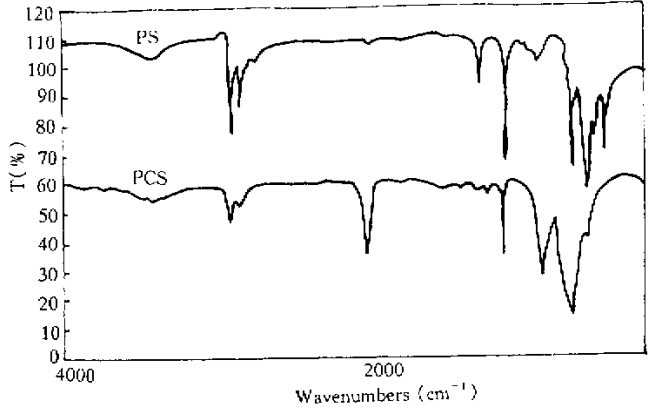


图1 PS与PCS的典型红外光谱图

Fig.1 IR spectra of PS and PCS

4.2 A_{Si-CH2}/A_{Si-CH3} 值分析

由图1的IR谱图可以发现,PCS在2100 cm⁻¹出现了一个极大的Si-H键特征吸收峰,在1020和1360 cm⁻¹处出现了两个Si-CH₂-Si键吸收峰,而在聚硅烷(PS)谱图中这些峰是不存在的。由此可以证明:PS转变成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-H和Si-CH₂-Si键的增加,因此用A_{Si-CH2}/A_{Si-CH3}可以表征反应进行的程度;此外A_{Si-CH2}/A_{Si-CH3}亦可以表征PCS的支化程度。A_{Si-CH2}/A_{Si-CH3}的实验结果见表4,相应的图谱见图2。

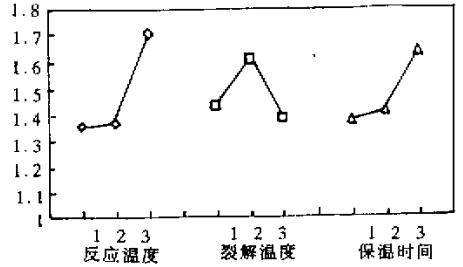


图2 各影响因子水平与A_{Si-CH2}/A_{Si-CH3}的关系

Fig.2 Correlation of A_{Si-CH2}/A_{Si-CH3} and factor level

由表4的极差RD大小可知,在上述三个影响因子中,A(反应温度)>C(保温时间)>B(裂解温度);这也可以从图2中折线的升降幅度中观察得到。总体过程对反应温度的敏感程度高于对裂解温度的敏感程度。由此可以推测:在所选取的区间内,重排反应的活化能要高于裂解反应的活化能。反应温度稍高,A_{Si-CH2}/A_{Si-CH3}值就会大大增加,也就是说,支化度就会大大增加。而支化度增加对可纺性的改善是大为不利的。

表4 A_{Si-CH2}/A_{Si-CH3} 值正交分析

Tab.4 Orthogonal analysis via A_{Si-CH2}/A_{Si-CH3}

样品号	合成条件			指标值
	A	B	C	
PCS-1	1	1	1	1.2849
PCS-2	1	2	2	1.3700
PCS-3	1	3	3	1.4074
PCS-4	2	1	3	1.4631
PCS-5	2	2	1	1.3545
PCS-6	2	3	2	1.2917
PCS-7	3	1	2	1.5558
PCS-8	3	2	3	2.0661
PCS-9	3	3	1	1.5095
K ₁	4.0623	4.3038	4.1489	
K ₂	4.1093	4.8280	4.2549	
K ₃	5.1314	4.1712	4.8992	
K ₁ /3	1.3541	1.4346	1.3830	
K ₂ /3	1.3698	1.6093	1.4183	
K ₃ /3	1.7105	1.3904	1.6331	
极差 RD	0.3564	0.2189	0.2501	

D₂代表样品A_{Si-CH2}/A_{Si-CH3}值

因此,以A_{Si-CH2}/A_{Si-CH3}值最小为标准,由表4可找出最佳合成条件为:反应温度455℃;裂解温度540℃;保温时间6h。与由LPS间接合成PCS相比,反应温度降低了,支化度也降低了^[2-3]。

4.3 PCS分子量分布与其可纺性

降低PCS中A_{Si-CH2}/A_{Si-CH3}值,支化度降低,有利于后续的纺丝工艺。同时,样品的可纺性不仅与其支化程度相关,还与其分子量分

布相关。PCS 样品的分子量分布与可纺性如表 5 所示。

由表 5 可以看出：在分散系数相差不大的情况下，如 PCS-1、PCS-2 和 PCS-3，随支化度的增加 (A_{S-CB}/A_{S-CH} 增加)，可纺性有下降的趋势；当 $A_{S-CB}/A_{S-CH} > 1.55$ 时，如 PCS-7 和 PCS-8，支化度过大，不能成丝，这是因为支化度增加，流变性能变差，可纺性必然降低。

但 A_{S-CB}/A_{S-CH} 只是一个平均值，在相近的支化程度下，可纺性受分散系数的影响也相当大。如表 5 中的 PCS-9 与 PCS-7 即是如此。当分散系数 $D > 1.7$ 时，如 PCS-7 和 PCS-8，可纺性变差以至不可纺；分散系数 $D < 1.7$ 时，可得到较好的可纺性。分散系数 D 增大，高中低分子分布宽化，尤其是高分子量部分与低分子量部分如果比重较大，虽然其 A_{S-CB}/A_{S-CH} 并不高，但这只是一个平均值，实际上其高分子量部分的并不少，如 $A_H/A_M (\%) = 21.7502$ (PCS-7) \wedge 23.0567 (PCS-8)，并且这些高分子量部分的支化度还相当高。这种情况下一是软化区间增加，二是高分子量部分的高度支化作用，共同降低了其流变性能，从而导致其可纺性也大大劣化。

表 5 PCS 样品的分子量分布与可纺性

Tab.5 Molecular weight dispersity and spinnability of PCS

样品号	熔点 T_m (°C)	D	A_H/A_M (%)	A_{S-CB}/A_{S-CH}	纺温 (°C)	可纺性
PCS-1	174~184	1.5621	10.1658	1.2849	250	很好
PCS-2	204~214	1.5699	12.7282	1.3700	285	很好
PCS-3	221~231	1.5690	13.4587	1.4074	310	好
PCS-4	220~230	1.7238	9.9874	1.4631	295	很好
PCS-5	193~203	1.7478	9.6680	1.3545	270	很好
PCS-6	208~218	1.7626	10.7655	1.2917	295	好
PCS-7	219~229	1.8578	21.7502	1.5558	310	不成丝
PCS-8	222~232	1.8423	23.0567	2.0661	304	成丝
PCS-9	213~223	1.6371	14.3020	1.5095	296	好

注： D 指的是由 GPC 得出的分子量分布系数； A_H/A_M 指的是 GPC 谱图中高分子量部分与中等分子量部分含量之比。

但从整体上来看，同样的分散系数下，直接法合成的 PCS 由于支化度较低，其可纺性要比同等分散系数下间接合成的 PCS 的可纺性要高^[4]。

5 结论

(1) 直接法合成先驱体 PCS 的最佳工艺条件为：反应温度 455°C；裂解温度 540°C；保温时间 6h；三个因素对 PCS 的显著性影响顺序为：反应温度 > 保温时间 > 裂解温度。

(2) 直接合成法与间接合成法相比，可以降低反应温度，PCS 的支化度也降低并且在同等分散系数的条件下，PCS 的可纺性提高。

参考文献：

- [1] 楚增勇. 聚硅烷的奇异特性及其应用 [J]. 有机硅材料, 2000, 14 (4): 25.
- [2] 王岭. 高熔点聚碳硅烷的合成 [D]. 长沙: 国防科技大学, 1994.
- [3] 宋永才, 王岭. PCS 的合成与性能研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13 (4): 30.
- [4] 宋永才, 王岭, 冯春祥. 聚碳硅烷的分子量、分子量分布与可纺性研究 [J]. 高技术通讯, 1996 (1): 241

