

聚二甲基硅烷高压合成聚碳硅烷的组成与结构分析*

程祥珍,肖加余,谢征芳,宋永才,王应德

(国防科技大学 航天与材料工程学院,湖南 长沙 410073)

摘要:以聚二甲基硅烷(PDMS)为原料,在高压釜内 450℃ 下反应 6h,制备了聚碳硅烷(PCS)先驱体。对其组成及结构进行了表征,推测了 PCS 的大致结构模型。研究表明,PCS 分子包含 Si-CH₃、Si-CH₂-Si、Si-H 组成的 SiC₄、SiC₃H 等结构单元,实验式为 SiC_{1.87}H_{7.13}O_{0.03}。与常压高温裂解制备的软化点相近的 PCS 相比,二者的元素组成基本一致,高压合成的 PCS 具有较高的分子量和硅氢含量,但支化度略高。

关键词:聚二甲基硅烷,高压,聚碳硅烷,组成,结构

中图分类号:TQ343 文献标识码:A

Composition and Structure Characterization of Polycarbosilane Synthesized from Polydimethylsilane under High Pressure

CHENG Xiang-zhen, XIAO Jia-yu, XIE Zheng-fang, SONG Yong-cai, WANG Ying-de

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

Abstract: The polycarbosilane (PCS), the precursor of SiC fiber, is synthesized at 450℃ for 6h in an autoclave by thermal decomposition of polydimethylsilane (PDMS). The composition and structure of the PCS are characterized by softening point, elemental analysis, IR, molecular weight distribution, and NMR. Structure model of PCS is therefore proposed. IR and NMR show the presence of SiC₄ and SiC₃H structure units containing Si-CH₃, Si-CH₂-Si, and Si-H groups. Elemental analysis provides an empirical formula of SiC_{1.87}H_{7.13}O_{0.03}. Compared with the PCS with close softening point synthesized at normal pressure, the PCS synthesized in the autoclave has a approximate elemental composition, higher Si-H bond content, higher molecular weight, but lower ratio of SiC₃H and SiC₄.

Key words: polydimethylsilane, high pressure, polycarbosilane, composition, structure

碳化硅(SiC)纤维具有强度高、模量高、耐高温、抗氧化、可编织、电阻率可调,与树脂、金属、陶瓷相容性好等诸多优异特性,在航空、航天、武器装备以及民用耐高温部件等领域具有广阔的应用前景^[1,2]。目前 SiC 纤维的制备方法主要是有机先驱体转化法。该法一般包括有机先驱体聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)的合成、熔融纺丝、不融化及高温烧成等工序。PCS 先驱体是制备高性能 SiC 纤维的关键材料,其组成、结构与关键的物理化学特性对于 SiC 纤维的性能具有十分重要的作用。PCS 的性能不仅直接影响熔融纺丝过程及原丝的质量,还影响原丝的不融化过程,最终影响烧成纤维的组成、结构、性能。

国内采用常压高温裂解法合成 PCS 先驱体,但所合成的 PCS 在组成与结构上存在不足之处,如分子量低、软化点低、Si-H 含量低等^[3,4]。为改善 PCS 分子的组成结构,本文将 PDMS 在高压釜内高温裂解合成了 PCS。

1 实验部分

1.1 PCS 的合成与后处理

将一定量白色粉末状 PDMS 置于热压釜内,密封,抽取真空,并用高纯氮气置换釜内气体。然后程

* 收稿日期 2004 - 10 - 31

基金项目 国家自然科学基金资助项目(50082007)

作者简介 程祥珍(1977—),女,博士。

序升温至 450℃,保温 6h,冷却后即得 PCS 粗产品。该粗产品经二甲苯溶解、过滤,加热至一定温度,保温一定时间进行减压蒸馏,得到棕黄色树脂状 PCS。

1.2 PCS 的性能测试

(1) 软化点的测定。采用 HMK 熔点测试仪测定 PCS 的软化点。

(2) 元素分析。碳元素采用 CS-444 碳硫分析仪红外吸收法测定,硅元素利用灼烧重量法测定,氧元素采用 IRO-I 氧测定仪测定。

(3) 分子量及分子量分布测试。采用 Waters-1515 型高效液相色谱仪凝胶渗透色谱(GPC)法测定 PCS 的分子量及其分布。流动相为四氢呋喃,流速为 1.0ml/min,以聚苯乙烯为标准工作曲线进行数据处理。

(4) 红外分析(IR)。采用 Nexus670 傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片法,波谱范围为 4000~400cm⁻¹。以 PCS 的 2100cm⁻¹(Si-H 伸缩振动)及 1250cm⁻¹(Si-CH₃ 变形)处的特征吸收峰吸光度之比 $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3}$ 来表征 PCS 的 Si-H 含量。

(5) 核磁共振分析(NMR)。用 Varian Inova-300 型核磁共振仪,分别以 C₆D₆ 为溶剂进行 ¹H-NMR,以 CDCl₃ 为溶剂进行 ²⁹Si-NMR 分析。

2 结果与讨论

以高压合成的软化点为 220℃的 PCS-HP 为例,研究其组成与结构,并与常压高温裂解制备的软化点为 215℃的 PCS-NP^[3]在元素组成、分子量、Si-H 含量、支化度等方面进行了比较。

2.1 元素组成

PCS-HP 与 PCS-NP 的元素分析结果见表 1。

表 1 PDMS 与 PCS 的元素分析结果

Tab.1 The chemical analysis results of PDMS and PCS

Sample	Si/wt%	C/wt%	H/wt%*	O/wt%	Experimental formula
PDMS	44.82	38.66	14.96	1.56	SiC _{2.01} H _{9.34} O _{0.06}
PCS-HP	48.33	38.65	12.31	0.71	SiC _{1.87} H _{7.13} O _{0.03}
PCS-NP	48.22	38.14	13.11	0.53	SiC _{1.85} H _{7.61} O _{0.02}

* 氢含量为差减法得到

由表 1 可以看出,高温高压合成的 PCS-HP 与常压高温裂解的 PCS-NP 相比,两者的 Si、C、H、O 元素含量基本相当,实验式基本一致。与 PDMS 相比,两者的 C、H、O 含量降低。这是因为,两者在反应机理上都是从以 Si-Si 为主链的 PDMS,发生裂解、重排、缩合反应,生成以 Si-C 为主链的 PCS 和小分子碳氢化合物、H₂、环硅氧烷等。因此,高压并不会对所合成的 PCS 的元素组成产生较大的影响。

2.2 分子量及其分布

高温高压合成的 PCS-HP 和常压高温裂解的 PCS-NP 经溶解、过滤和减压蒸馏后,两种 PCS 的分子量分布如图 1 所示。

PCS-HP 的数均分子量为 1587,重均分子量为 2752,分散系数为 1.73,PCS-NP 的数均分子量为 1578,重均分子量为 2642,分散系数为 1.67。与 PCS-NP 相比,PCS-HP 的分子量略有提高。由图 1 也可看出,PCS-HP 的高分子量部分(LogM_w > 4.0)含量较 PCS-NP 高,分子量分布稍宽。与常压合成相比,部分在常压反应中逸出体系且具有活性的小分子 PCS,在高压体系中不会逸出,而是在压力作用下参与缩聚反应,使分子量增大,因此 PCS-HP 的分子量较高,同时分子量分布不可避免地也会变宽。但整体而言,二者的分子量分布都比较窄,高分子量部分偏少。因此,在保证可纺性的前提下,可进一步调整高压合成工艺,调整分子量分布,提高 PCS 的高分子量部分含量。

2.3 红外分析

PCS-HP 的红外谱图如图 2 所示,作为对比,同时列出了 PDMS 和 PCS-NP 的 IR 谱图。

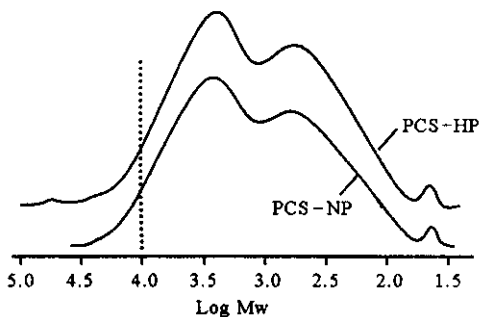


图1 PCS的分子量分布谱图

Fig.1 The molecular weight distributions of PCS

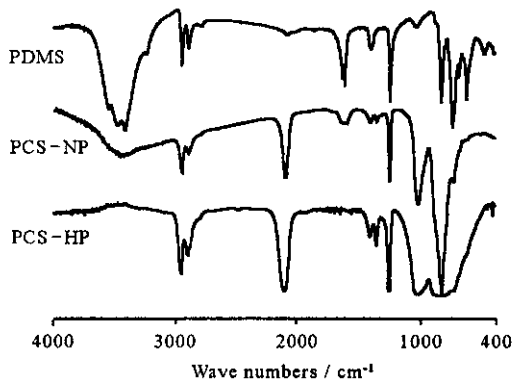


图2 PDMS及PCS的红外谱图

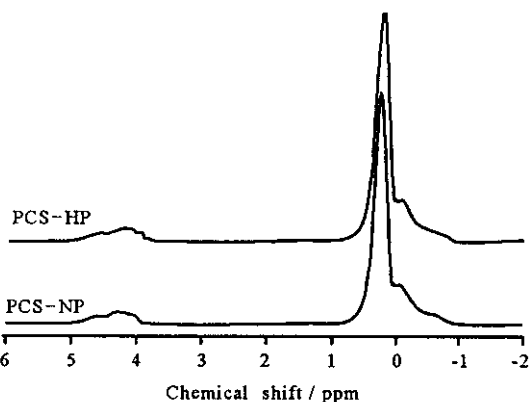
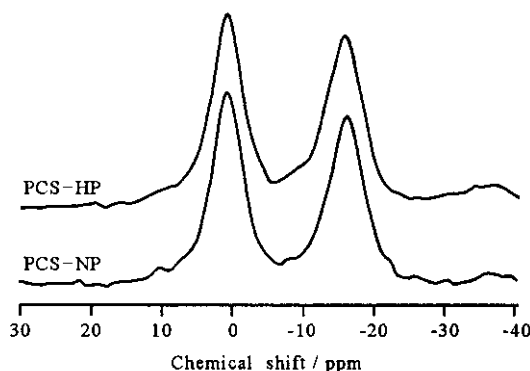
Fig.2 Infrared spectra of PDMS and PCS

图2中 2950cm^{-1} 、 2900cm^{-1} 处为 Si-CH_3 的C-H伸缩振动峰, 1400cm^{-1} 处为 Si-CH_3 的C-H变形振动峰, 1250cm^{-1} 处为 Si-CH_3 变形峰, 1020cm^{-1} 处为 $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ 的Si-C-Si伸缩振动峰, 820cm^{-1} 处为 Si-CH_3 的摆动及Si-C伸缩振动峰。PCS-HP谱图中,除以上峰外,还存在 2100cm^{-1} 处的Si-H伸缩振动峰, 1360cm^{-1} 处的 $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ 的C-H面外振动峰,即PCS分子中含有 Si-CH_3 、 $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ 、Si-H等结构单元。这说明PDMS在高压釜内经高温高压逐渐转化成为PCS。PDMS及PCS-NP的谱图中 3400cm^{-1} 及 1600cm^{-1} 处的吸收峰为 H_2O 峰,可能是因为样品受潮或KBr未烘干。

比较 2100cm^{-1} 及 1250cm^{-1} 处的特征吸收峰吸光度,得到PCS-HP的Si-H含量为0.99。与PCS-NP相比($A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3} = 0.87$)高压合成PCS的Si-H含量较高,即其反应活性较高,在后续的不熔化过程中引进较少的氧即可实现不熔化。

2.4 核磁共振分析

两种PCS的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{29}\text{Si-NMR}$ 核磁共振谱图分别如图3及图4所示。

图3 PCS-HP及PCS-NP的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图Fig.3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PCS-NP and PCS-HP图4 PCS-HP及PCS-NP的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱图Fig.4 $^{29}\text{Si-NMR}$ spectra of PCS-NP and PCS-HP

在图3中 $\delta = 0\text{ppm}$ 附近为C-H键产生的氢的吸收峰,并认为其中 $\delta = 0.17\text{ppm}$ 附近为 Si-CH_3 单元中氢的吸收峰, $\delta = -0.1\text{ppm}$ 附近为 Si-CH_2 单元中氢的吸收峰, $\delta = -0.6\text{ppm}$ 附近为 Si-CH 单元中氢的吸收峰。在 $\delta = 4 \sim 5\text{ppm}$ 处对应Si-H键中的氢的吸收峰。比较C-H和Si-H的吸收峰面积得到C-H与Si-H的比值约为8.84,而PCS-NP的C-H/Si-H值约为9.12,可见PCS-HP的Si-H含量较高,与分析红外谱图所得结果是一致的。

图4为以TMS为内标,以 CDCl_3 为溶剂,用质子去偶的方法得到的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱图,其中, $\delta = -0.75\text{ppm}$ 处为 SiC_4 中Si的吸收峰, $\delta = -17.5\text{ppm}$ 处为 SiC_3H 中Si的吸收峰。 SiC_3H 和 SiC_4 的峰面积

比值为 0.51。由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 可知,PCS 的 Si-Si 结构单元(-38ppm 左右)很少,因此可以忽略 PCS 的 $\text{Si}_x\text{Si}_{4-x}$ 结构单元,由此可以推出 PCS-HP 中 SiC_3H 约占 34%, SiC_4 约占 66% (低于 PCS-NP ($\text{SiC}_3\text{H}:\text{SiC}_4 = 0.53$) 的结果),表明 PCS-HP 的支化度比 PCS-NP 略高,压力可以促进 PCS 分子间的无规重排和缩聚反应。

通过以上分析知,PCS 主要含有由 Si-CH₃、Si-CH₂-Si、Si-H 组成的 SiC_4 、 SiC_3H 等结构单元。据此根据元素组成、IR、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱图以及日本 PC-470 的分子结构^[6],可以推测出 PCS-HP 的分子结构。PCS-HP 的分子结构单元模型如图 5 所示。

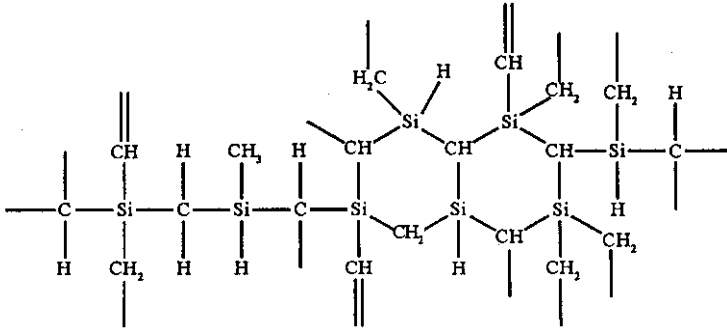


图 5 PCS-HP 结构单元模型

Fig.5 Structure model of PCS-HP

从 PCS-HP 的结构模型知,PCS 是一种复杂结构的高分子,线性度偏低,对熔融纺丝不利。因此,有必要对高压合成工艺进行进一步的优化。

3 结论

(1) 根据元素组成、红外及核磁结果分析,高压合成的 PCS 主要含有由 Si-CH₃、Si-CH₂-Si、Si-H 组成的 SiC_4 、 SiC_3H 等结构单元,实验式为 $\text{SiC}_{1.87}\text{H}_{7.13}\text{O}_{0.03}$ 。

(2) 与常压高温裂解制备的软化点相近的 PCS 相比,高压合成的 PCS 分子量较高、硅氢含量高、支化度偏高,二者的元素组成基本一致,高压合成的 PCS 已经初步表现出更适合作 SiC 纤维先驱体特点,但仍需要进行工艺的进一步优化。

参考文献:

- [1] Birot M, Pillot J P, Dunogues J. Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes, and Polycarbosilazanes as Precursors of Ceramics[J]. Chem. 1995 95:1443-1477.
- [2] 楚增勇,冯春祥,宋永才,等. 先驱体转化法连续 SiC 纤维国内外研究与开发现状[J]. 无机材料学报, 2002, 17(2):193-201.
- [3] 连续碳化硅纤维研究课题组. 聚碳硅烷的合成研究[R]. 连续碳化硅纤维研究技术报告, 国防科技大学, 2002.
- [4] 薛金根,楚增勇,冯春祥,等. PDMS 直接裂解重排合成 PCS[J]. 国防科技大学学报, 2001, 23(5):36-39.
- [5] 宋永才,王岭,冯春祥. 聚碳硅烷的合成与特性研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(4):30-33.
- [6] YAJIMA S, HASEGAWA Y, HAYASHI J. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber with High Tensile Strength and High Young's Modulus: Part I. Synthesis of Polycarbosilane as Precursor[J]. J. Mater. Sci., 1978, 13:2569-2576.
- [7] 陆逸,李效东. 聚碳硅烷的结构鉴定[J]. 宇航材料工艺, 1989(6):55-59.
- [8] HASEGAWA Y, OKAMURA K. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber: Part 4 the Structure of Polycarbosilane As Precursor[J]. J. Mater. Sci. 1986 21:321-328.
- [9] LY H Q, TAYLOR R, DAY R J. Conversion of Polycarbosilane (PCS) to SiC-based Ceramic Part I. Characterization of PCS and Curing Products [J]. J. Mater. Sci. 2001 36:4037-4043.

