

文章编号: 1001- 2486(2006) 02- 0035- 04

从 LPS 馏分出发合成先驱体聚碳硅烷*

薛金根, 王应德, 宋永才, 秦墨林

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:采用将液态聚硅烷(LPS)蒸馏分级的方法,从各个馏分出发合成制备了先驱体聚碳硅烷(PCS)。运用GPC等分析测试手段考察比较了各个馏分的差异对在相同条件下所合成聚碳硅烷的分子量及其分子量分布特性的影响。研究表明:在同等条件下,采用以LPS蒸馏分级的方法再从各个馏分出发合成制备先驱体聚碳硅烷的总平均收率比未从经分级处理的LPS出发合成先驱体PCS的收率高35%左右;从200℃以下馏分出发可以合成制备超高分子量的先驱体PCS。

关键词:先驱体;聚碳硅烷;级分;合成

中图分类号:TQ343 文献标识码:A

Synthesis of Polycarbosilane from the Distilled Fractions of LPS

XUE Jin-gen, WANG Ying-de, SONG Yong-cai, QIN Mo-lin

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

Abstract: Polycarbosilane (PCS) was synthesized from the distilled fractions of liquid polysilane (LPS). By adopting the GPC technique, the influence of different distilled fractions of LPS on the molecular weight and their distribution of PCS was discussed in detail. It was found that the total average yield of PCS synthesized from the distilled fractions of LPS is about 35wt% higher than that of PCS synthesized from the untreated LPS under the same condition. In addition, PCS with a super high molecule weight can be synthesized from the distilled fractions of LPS treated below 200°C.

Key words: precursor; polycarbosilane; distillation; synthesis

聚二甲基硅烷 (polydimethylsilane, PDMS) 是常压高温裂解法制备先驱体聚碳硅烷 (polycarbosilane, PCS) 的主要原料。由于固态 PDMS 具有不溶不熔的特性^[1], 因此在制备先驱体聚碳硅烷的过程中, 一般先把 PDMS 高温分解为低分子量的液态聚硅烷 (liquid polysilane, LPS), 然后再从 LPS 出发制备 PCS。但是, 此法制得的 PCS 收率较低, 分子量分布也较宽^[2-5]。

本文采用将 LPS 蒸馏分级的方法, 从各个级分出发合成制备了先驱体聚碳硅烷, 进而考察比较由各个级分出发所合成的 PCS 的收率、分子量及分子量分布情况的差异。

1 实验与分析测试

1.1 LPS 蒸馏分级

将 LPS 置于三口烧瓶中, 在高纯 N₂ 保护下加热升温。分别截取 200℃ 以下和 200~250℃ 的馏分, 反应瓶内剩下的即为 250℃ 以上的馏分。

1.2 LPS 馏分合成 PCS

将 LPS 的馏分各取 200g, 放入 1L 高压釜中, 置换 N₂ 五次。按照同样的反应条件 (反应温度为 470℃、预加压力为 1MPa、保温时间为 2h), 反应结束后冷却至室温。将产物取出, 用二甲苯溶解, 过滤, 减压蒸馏, 将最后得到的 PCS 称重, 计算收率。

1.3 PCS 和 LPS 馏分的分子量及其分布的测定

采用 Waters-1515 型高效液相色谱仪凝胶渗透色谱 (GPC) 法测定 LPS 和 PCS 的分子量及其分布。

* 收稿日期: 2005-07-11

基金项目: 国家 863 计划资助项目 (2002AA305101); 湖南省自然科学基金资助项目 (02JJY2083)

作者简介: 薛金根 (1970-), 男, 助理研究员, 硕士。

流动相为四氢呋喃, 流速为 1.0 mL/min, 以聚苯乙烯(polystyrene, PS)为标准工作曲线进行数据处理。

2 结果与讨论

2.1 LPS 的馏分分析

200℃以下、200~250℃、250℃以上三个 LPS 馏分在 LPS 中所占比例情况以及各自的分子量及其分子量分布状况如表 1 所示。

由表 1 可知, 200~250℃的馏分在整个 LPS 中所占的比例最高, 达到 51.5wt%; 其余两个馏分在整个 LPS 中所占的比例相当, 各占 24wt% 左右。在 LPS 的三个馏分中, 随着馏分温度的升高, 馏分的密度和分子量随之增加; 除了 250℃以上的馏分的密度和分子量比未经蒸馏分级处理的 LPS 的密度和平均分子量高以外, 其余的两个馏分的密度和分子量都比它低。

表 1 LPS 各馏分的性能

Tab. 1 Performance of LPS and its distilled fractions

馏分	LPS	200℃以下馏分	200~250℃馏分	250℃以上馏分
体积分数(%)	100	25.0	52.3	22.7
质量分数(%)	100	24.1	51.5	24.4
密度(g/ml)	0.88	0.86	0.88	0.96
\overline{M}_n	91	55	73	169
\overline{M}_w	127	70	84	320
分散系数	1.4	1.3	1.1	1.9

图 1 是 LPS 和各馏分的 GPC 图。从图 1 可以看出, 200℃以下馏分的曲线的低分子量峰(右侧第一个峰)要比其它三条曲线的相应峰的高度相对要高出很多, 说明 200℃以下馏分集中了更多的低分子部分; 由于 200℃以下馏分和 200~250℃馏分中没有高分子部分, 它们的分散系数比没经蒸馏分级处理的 LPS 都有一定程度的减小, 尤其是 200~250℃馏分的分子量分布比没经蒸馏分级处理的 LPS 的分布窄了很多; 250℃以上馏分中所含有的低分子量部分极少, 整体分子量比原始 LPS 的高得多。

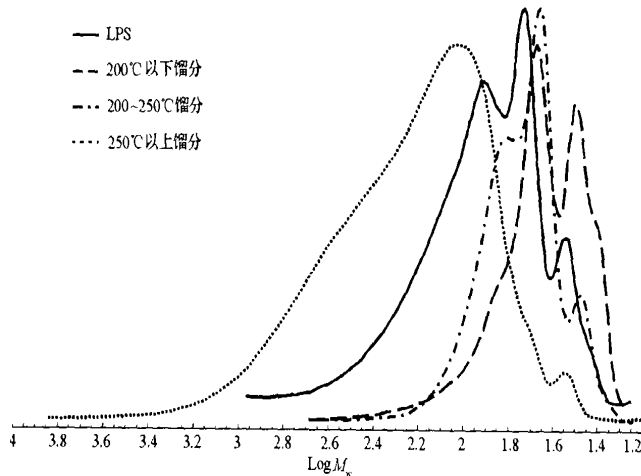


图 1 LPS 和各馏分 GPC 谱图

Fig. 1 GPC spectrogram of the LPS and its distilled fractions

2.2 从LPS各馏分出发合成PCS

从LPS各馏分出发合成PCS的反应过程中,由于LPS及其馏分通过Si-Si键的裂解重排转化和分子间的缩合,反应会放出小分子气体,在转化成聚碳硅烷的同时,使反应体系的压力增大。因此,由反应体系的压力变化情况可以直观地反映体系内合成反应进行的剧烈程度,从而反映出LPS各馏分的反应活性大小。LPS各馏分合成PCS过程中的压力与时间的关系如图2所示。

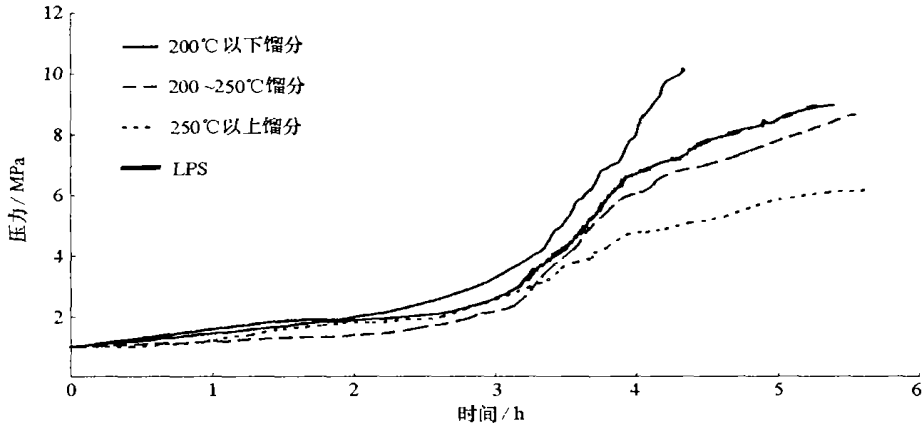


图2 LPS各馏分合成PCS的时间-压力曲线

Fig. 2 The time-pressure curves during the synthesis of the distilled fractions of LPS

由图2可知,在LPS的三个馏分中,200°C以下馏分反应活性最高,反应也比用未经蒸馏分级处理的LPS合成先驱体PCS时的剧烈;另一方面,200~250°C的馏分和250°C以上的馏分的活性较低,反应进行时的剧烈程度也比未经蒸馏处理的LPS平缓。这主要是因为LPS中含有不同分子量的小分子聚硅烷,它们的活性各不相同。由于富含Si-H键分子的分子量较小,主要集中在200°C以下的馏分中^[6],因此其反应活性高,反应剧烈,所合成得到的PCS的分子量高。这一点在LPS各馏分所合成得到的先驱体PCS的GPC图中(图3)得到了体现。

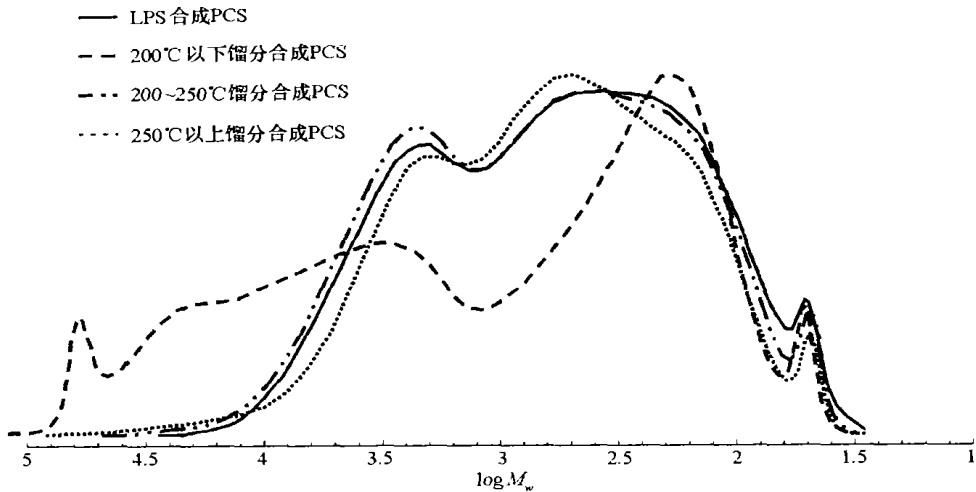


图3 LPS和各馏分合成PCS的GPC图

Fig. 3 GPC spectrogram of PCS synthesised from the LPS and its distilled fractions

由图3可以看出,虽然200~250°C馏分和250°C以上馏分原料本身具有较高的分子量,但由于活性部分含量已很少,反应不及低馏分剧烈,它们的分子量及其分布与用未经蒸馏分级处理的LPS直接热压合成产物没有多大的差距,三者的GPC谱图基本上一致。

从LPS和各馏分出发合成PCS的性能差别如表2所示。

表2 从LPS和各馏分出发合成PCS的性能差别

Tab. 2 Difference performance of PCS synthesized from LPS and its distilled fractions

合成原料	LPS	200℃以下LPS馏分	200~250℃LPS馏分	250℃以上LPS馏分
PCS的 \overline{M}_n	316	363	328	337
PCS的 \overline{M}_w	1547	7078	1658	1630
分散系数	4.9	19.5	5.0	4.8
产率/%	36.3	22.7	51.9	68.8
			平均49.0	

由表2可以看出,在同等反应条件下,采用将LPS蒸馏分级的方法,从各个馏分出发合成制备先驱体聚碳硅烷的总平均收率比从未经分级处理的LPS出发合成先驱体PCS的收率高得多;收率提高了近35%,总平均收率达到49%。

根据表2和图3可以看出,从200℃以下馏分出发制备的先驱体PCS重均分子量比从其余两个馏分或LPS出发合成的PCS要高许多。无论从聚二甲基硅烷还是从LPS出发合成PCS,其重均分子量一般来说在1500~2600,高的不会超过3500^[2,7]。由此可以看出,从200℃以下馏分出发合成PCS是合成制备超高分子量的先驱体PCS的一条良好途径。

3 结论

(1) 在同等条件下,采用将LPS蒸馏分级的方法再从各个馏分出发合成制备先驱体聚碳硅烷的总平均收率比从未经分级处理的LPS出发合成先驱体PCS的收率高,收率提高了近35%;

(2) 从200℃以下馏分出发可以合成制备超高分子量的先驱体PCS。

参考文献:

- [1] 薛金根,王应德,李效东,等.分子设计在聚硅烷合成中的应用[J].有机硅材料,2005,19(3):13.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Hasegawa Y, Okamura K. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre[J]. J. Mater Sci., 1983, 18: 363.
- [5] Idhikawa H, Okamura K, Hasegawa Y. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber[J]. J. Mater Sci., 1986, 21: 4352.
- [6] 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,1995,12(6):753.
- [7] 程祥珍,宋永才,谢征芳,等.聚二甲基硅烷高温高压合成聚碳硅烷工艺研究[J].材料工程,2004,8:39.