

## 聚碳硅烷的高温高压合成与减压蒸馏\*

谢征芳 程祥珍 宋永才 肖加余

(国防科技大学 航天与材料工程学院,湖南 长沙 410073)

**摘要** 采用高温高压法合成了聚碳硅烷(PCS),通过改变合成条件与减压蒸馏温度的方法对 PCS 分子量及其分布进行调控。研究表明,改变 PCS 的反应温度、反应时间,可以基本控制 PCS 的分子量及其分布范围。随着反应温度的提高,反应时间的延长,PCS 的分子量逐渐增大,分子量分布变宽。当合成温度高于 450℃,反应时间大于 6h 时,或温度高于 460℃,反应时间大于 4h 时,PCS 中出现高分子量部分。随着反应条件的强化,高分子量部分逐渐增加,甚至出现超高分子量部分。提高减压蒸馏温度,可以有效降低 PCS 的低分子量含量,提高分子量,降低分散系数。减压蒸馏温度每提高 50℃,PCS 的低分子量含量约降低 8%,重均分子量约提高 1000,分散系数平均降低约 0.3。

**关键词** 聚碳硅烷;合成;减压蒸馏;分子量及其分布

中图分类号:TQ343 文献标识码:A

## Research on Synthesis of Polycarbosilane at High Temperature under High Pressure and Vacuum Distillation

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

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

**Abstract** Polycarbosilanes (PCSs) are synthesized at high temperature under high pressure. Synthesis processing and vacuum distillation of PCS are investigated. The results show that the molecular weight and distribution of PCS can be roughly controlled by synthesis conditions. With the increase of the reaction temperature and time, the molecular weight grows with a broadened distribution. High molecular weight PCS appears when the reaction temperature is higher than 450℃ with reaction time over 6h, or 460℃ with 4h, respectively. Super-high molecular weight PCS can be obtained if the reaction temperature and time still keep on increasing. The low molecular weight PCS content decreases while the vacuum distillation temperature increases. The molecular weight of PCS, therefore, increases with a narrow distribution. When the vacuum distillation temperature increases 50℃ from 250℃, the low molecular weight content in PCS decreases about 8% with a drop of polydispersity index about 0.3 and a grow of average molecular weight of high molecular weight about 1000.

**Key words** polycarbosilane; synthesis; vacuum distillation; molecular weight and distribution

先驱体聚碳硅烷(polycarbosilane, PCS)作为先驱体转化法制备碳化硅(SiC)纤维的关键原材料,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 首先要求具有较高的软化点及好的可纺性以满足后续工艺的要求<sup>[1-4]</sup>,即 PCS 要有适当的分子量及其分布。

在 PCS 的分子量分布图上,以  $\log M_w = 3.0$  (相当于  $M = 1000$ )、 $4.0$  (相当于  $M = 10000$ ) 为界线将 PCS 分为三部分<sup>[4-7]</sup>,认为其中  $\log M_w < 3.0$  为低分子量部分( $W_L$ );  $3.0 < \log M_w < 4.0$  为中分子量部分( $W_M$ );  $\log M_w > 4.0$  为高分子量部分( $W_H$ ),其中  $\log M_w > 4.5$  的可视为超高分子量部分。研究表明<sup>[7-10]</sup> 分子量高的 PCS 烧成过程中陶瓷收率高,挥发份少,从而形成的缺陷少,因此 PCS 的高分子量部分对纤维强度有利,但含量过高会降低 PCS 的熔融可纺性。低分子量部分在纺丝过程中起到增塑剂的作用,对提高可纺性有利,但含量过高时,导致 PCS 纤维在后续不熔化处理中为达到适宜的交联程度

\* 收稿日期 2005-09-06

基金项目 湖南省自然科学基金资助项目(03JJY3070),国防科技重点实验室基金资助项目

作者简介 谢征芳(1972—),男,副教授,博士。

必须引入更多的氧,而在高温烧成过程中,相当部分的氧以  $\text{SiO}$  气体或  $\text{CO}$  气体的形式逸出,导致烧成过程中热失重大,在纤维中产生更多的缺陷。可见,PCS 的各部分分子含量决定了 PCS 的可纺性和最终  $\text{SiC}$  纤维的性能。PCS 合成完成以后,含有大量的小分子 PCS,分子量分布较宽,PCS 中高、中、低分子量比例不合理,不能直接用于熔融纺丝。因此,PCS 的分子量及其分布必须加以控制<sup>[11-12]</sup>。

改变合成条件是调控 PCS 分子量分布的最基本的方法。但是由于刚合成的 PCS 含有大量低分子,单纯依靠改变合成条件无法得到满足先驱体要求的分子量分布,改变合成条件仅是对 PCS 分子量分布的粗调。因此,必须在此基础上采用改变减压蒸馏温度、沉淀分级或复配的方法,对 PCS 进行精细调节。

## 1 实验部分

### 1.1 PCS 的合成

将一定量的 PDMS 置于热压釜内,密封,用高纯氮气多次置换釜内气体。然后程序升温至  $450 \sim 470^\circ\text{C}$ ,保温  $2 \sim 8\text{h}$ ,冷却后即得 PCS 粗产品。

### 1.2 减压蒸馏

将 PCS 粗料在二甲苯中加热溶解,过滤,滤液加热至一定温度进行减压蒸馏,得浅黄色树脂状 PCS。

### 1.3 PCS 的软化点、分子量及分子量分布测试

(1) 软化点的测定。采用 HMK 型熔点测试仪测定 PCS 的软化点。

(2) 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  $1.0\text{mL}/\text{min}$ ,以聚苯乙烯为标准工作曲线进行数据处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PCS 高温高压合成工艺

改变合成条件是改善 PCS 分子量分布的最基本的手段。在 PDMS 高温高压合成 PCS 的过程中,改变合成条件(反应温度、反应时间、预加压力),PCS 的分子量及其分布特性会随之发生变化,按表 1 所示正交实验的方案进行实验,经过  $350^\circ\text{C}$  减压蒸馏处理后,所得 PCS 的特性见表 2。

表 1 正交实验方案表  
Tab.1 Experimental scheme

样 品	因 素		
	反应温度/ $^\circ\text{C}$	反应时间/h	预加压力/MPa
PCS-1	450	2	0
PCS-2	450	4	1
PCS-3	450	6	2
PCS-4	460	2	2
PCS-5	460	4	0
PCS-6	460	6	1
PCS-7	470	2	1
PCS-8	470	4	2
PCS-9	470	6	0

表 2 不同合成条件下 PCS 的特性

Tab.2 Characteristics of PCSs synthesized at different conditions

样品	$M_w$	$M_n$	$W_H/\%$	$W_M/\%$	$W_L/\%$	软化点/ $^{\circ}\text{C}$	PCS 产率/ $\%$
PCS-1	2965	1398	3	34	63	201	34.32
PCS-2	6611	1815	15	44	41	260	32.24
PCS-3	5291	1507	12	41	47	276	34.84
PCS-4	7003	1608	17	44	39	278	31.16
PCS-5	10958	2750	17	50	33	323	29.04
PCS-6	9637	2097	15	53	32	302	40.88
PCS-7	8452	1904	22	40	38	284	27.44
PCS-8	9774	2362	22	42	36	298	33.52
PCS-9	10692	2524	30	45	25	310	30.96

根据表 2 所示 PCS 的特性,分析合成条件对 PCS 特性的影响指数,结果见表 3。

表 3 正交实验结果分析

Tab.3 Analysis of the experimental results

评判指标	因素	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$R$
$M_w$	反应温度	14 867	27 598	28 918	14 051
	反应时间	18 420	27 343	25 620	8923
	预加压力	24 615	24 700	22 068	2632
	反应温度 > 反应时间 > 预加压力				
$M_n$	反应温度	4720	6455	6808	2088
	反应时间	4910	6927	6146	2017
	预加压力	6690	5816	5477	1213
	反应温度 > 反应时间 > 预加压力				
$W_H/\%$	反应温度	30	49	74	44
	反应时间	42	54	57	15
	预加压力	50	52	51	2
	反应温度 > 反应时间 > 预加压力				
$W_M/\%$	反应温度	119	147	127	28
	反应时间	118	136	139	21
	预加压力	129	137	127	8
	反应温度 > 反应时间 > 预加压力				
$W_L/\%$	反应温度	151	104	99	52
	反应时间	140	110	104	36
	预加压力	121	111	122	11
	反应温度 > 反应时间 > 预加压力				
软化点/ $^{\circ}\text{C}$	反应温度	737	903	892	166
	反应时间	763	881	888	125
	预加压力	834	846	852	18
	反应温度 > 反应时间 > 预加压力				

由表 3 可见,对于 PCS 的分子量、分子量分布及其软化点而言,反应温度为最敏感的条件,反应时间次之,预加压力的影响较小。因此,控制反应温度与反应时间,可以初步控制 PCS 的软化点、分子量及其分布。

在相同的反应时间下,随着反应温度的提高,PCS 的分子量逐渐长大,分子量分布逐渐变宽。以 450~470 $^{\circ}\text{C}$  的反应温度下保温 4h 合成的 PCS 为例,经过相同条件的减压蒸馏后处理后,其分子量分布如图 1 所示。

在相同的反应温度下,随着反应时间的延长,PCS 的分子量逐渐长大,分子量分布逐渐变宽。以 450 $^{\circ}\text{C}$  合成的 PCS 为例,经过相同条件的减压蒸馏处理后,其分子量分布如图 2 所示。

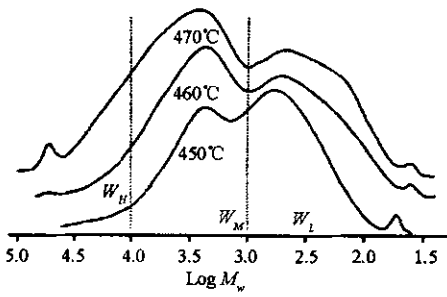


图1 不同反应温度合成的 PCS 的分子量分布曲线  
Fig.1 Molecular weight distributions of PCSs synthesized at different reaction temperatures

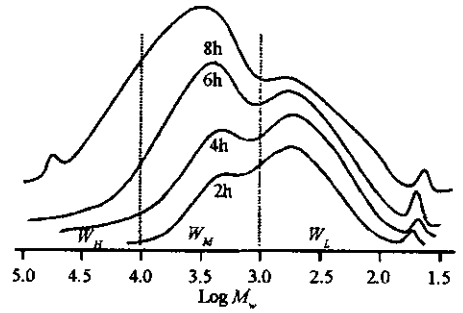


图2 不同反应时间合成的 PCS 的分子量分布曲线  
Fig.2 Molecular weight distributions of PCSs reacted for different reaction times

由图1、图2可以看出,增加反应温度可以缩短反应时间。当合成温度高于450℃,反应时间大于6h时,或温度高于460℃,反应时间大于4h时,PCS即出现高分子量部分。随着反应条件的强化,逐渐出现超高分子量部分。例如,当合成温度为470℃,反应时间为4h时;或合成温度为460℃,反应时间为6h时;或合成温度为450℃,反应时间为8h时,PCS即出现超高分子量部分。因此,改变反应温度和反应时间,可以初步确定PCS的分子量及其分布。改变合成条件是调节PCS分子量分布的最基本的方法。

## 2.2 PCS的减压蒸馏

由于PCS粗料中含有大量的低分子量部分,无法满足先驱体PCS的要求,一般是在此基础上通过减压蒸馏的方法,对分子量分布进一步进行调节。

PCS先驱体是由多种分子量不同的PCS组成的混合物,可以认为,在一定的温度下,每一种PCS的蒸气压符合Antoine-type方程:

$$\lg P = A + B/T + C \lg T + DT + ET^2$$

其中 $P$ 为蒸气压,单位为mmHg; $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ 、 $E$ 为该PCS的特性相关系数; $T$ 为温度,单位为K。因为在一定的温度下,分子量小的PCS蒸气压低,首先气化被蒸馏脱除,随着温度的升高,蒸气压增大,越来越多的低分子PCS气化,因此改变减压蒸馏温度可以改变PCS的低分子含量,从而调节了PCS的分子量及其分布。以一定条件下合成的PCS为例,在不同温度下减压蒸馏所得PCS的分子量分布如图3所示。

由图3可以看出,随着减压蒸馏温度的提高,PCS的低分子量峰逐渐变小,并向左偏移,分子量分布变窄,即提高减压蒸馏温度可以明显降低PCS的低分子含量,改变了PCS的分子量分布。

在不同温度下减压蒸馏所得PCS的各部分分子含量及分子量分别如图4、图5所示。改变减压蒸馏温度后PCS的软化点及产率的变化情况如图6所示。

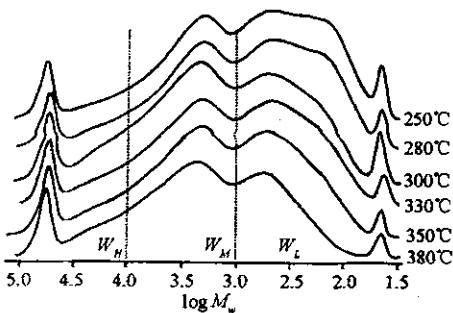


图3 不同温度下减压蒸馏所得 PCS 的分子量分布曲线  
Fig.3 Molecular weight distributions of PCSs obtained at different distillation temperatures

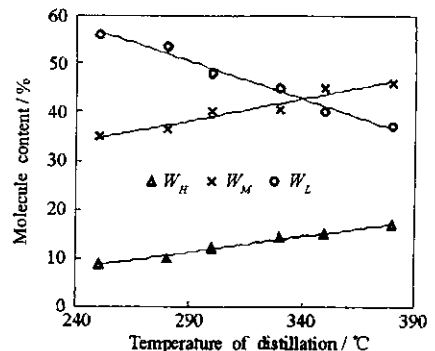


图4 不同温度下减压蒸馏所得 PCS 的各部分分子含量  
Fig.4 Molecule contents of PCSs obtained by vacuum distillation at different temperatures

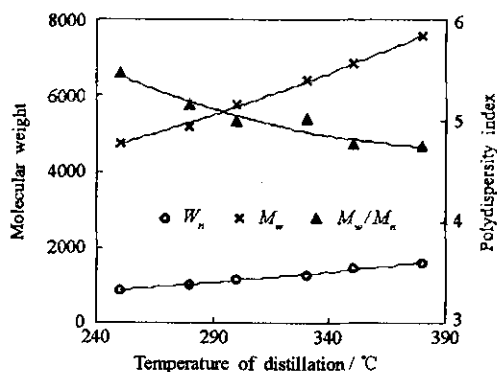


图5 不同温度下减压蒸馏所得 PCS 的分子量及分子量分散系数 ( $M_w/M_n$ )

Fig.5 Molecular weights and polydispersity indexes ( $M_w/M_n$ ) of PCSs obtained at different distillation temperatures

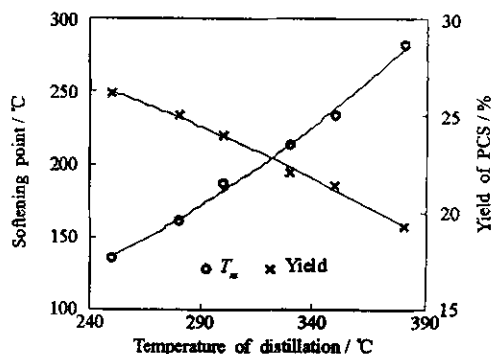


图6 不同温度下减压蒸馏所得 PCS 的软化点及产率

Fig.6 Softening points and yields of PCSs after vacuum distillation at different temperatures

由图4可见,随着减压蒸馏温度的提高,PCS的低分子含量逐渐降低,高、中分子含量相对提高,促使PCS的分子量提高,与图5中所示的分子量随减压蒸馏温度的提高而提高相一致。这是因为,随着减压蒸馏温度的提高,更多分子量更大的小分子发生气化而被脱除,分子量分布变窄,这由图5中PCS的分散系数逐渐降低,及图6中PCS的产率逐渐降低可以明显看出。因此,减压蒸馏温度提高时,PCS的高、中分子含量相对提高,表现为分子量提高,分散系数降低。由于软化点是分子量的宏观体现,所以图6所示PCS的软化点随减压蒸馏温度的提高也逐渐提高。

由图5、图6可以看到,在该批PCS的后处理过程中,减压蒸馏温度每提高50°C,PCS的低分子含量约降低8%,相应高、中分子含量约提高3%、5%,由此表现为,PCS的产率约降低2%,软化点约提高50°C,重均分子量约提高1000,数均分子量提高250左右,分散系数平均降低约0.3。因此,改变减压蒸馏温度是通过改变低分子量部分,进而调控PCS分子量分布的有效的方法。

### 3 结论

(1)对分子量、软化点的影响因素中,反应温度的影响最大,反应时间次之,预加压力的影响较小。随着反应温度的提高,反应时间的延长,PCS的软化点提高,分子量增大,高分子部分含量逐渐提高。增加反应温度可以缩短反应时间。当合成温度高于450°C,反应时间大于6h时,或温度高于460°C,反应时间大于4h时,PCS即出现高分子量部分。

(2)随着减压蒸馏温度的提高,PCS的低分子含量明显降低,高、中分子含量相对逐渐提高,导致分子量、软化点逐渐提高。减压蒸馏温度每提高50°C,PCS的低分子含量约降低8%,相应高、中分子含量约提高3%、5%,重均分子量约提高1000,数均分子量约提高250,分散系数平均降低约0.3。

### 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. Rev., 1995, 95: 1443-1477.
- [2] Laine R M, Babonneau F. Pre-ceramic Polymer Routes to Silicon Carbide [J]. Chem. Mater., 1993, 5: 260-279.
- [3] Schilling C L, Wesson J P, Williams T C. Polycarbosilane Precursors for Silicon Carbide [J]. Am. Ceram. Bull., 1983, 62(8): 912-915.
- [4] 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.
- [5] Hasegawa Y, Okamura K. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber. Part IV. The Structure of Polycarbosilane as Precursor [J]. J. Mater. Sci., 1986, 21: 321-328.
- [6] Ly H Q, Taylor R, Day R J. Conversion of Polycarbosilane (PCS) to SiC-based Ceramic. Part I. Characterisation of PCS and Curing Products [J]. J. Mater. Sci., 2001, 36: 4037-4043.
- [7] Hasegawa Y, Okamura K. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber. Part III. Pyrolysis Process of Polycarbosilane and Structure of the Products [J]. J. Mater. Sci., 1983, 18: 3633-3648.
- [8] Cheng X Z, Xie Z F, Xiao J Y, et al. Influence of Temperature on the Properties of Polycarbosilane [J]. J. Inorgan. & Organometal. Polym., 2005, 15(2): 253-259.
- [9] 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.
- [10] 程祥珍,宋永才,谢征芳,等.液态聚碳硅烷高温高压合成聚碳硅烷工艺研究[J].国防科技大学学报,2004,26(4):62-67.
- [11] 程祥珍.聚碳硅烷的高温高压合成与碳化硅纤维制备研究[D].长沙:国防科技大学,2004:40-88.
- [12] 程祥珍,谢征芳,宋永才,等.高压合成聚碳硅烷的分子量分布与可纺性研究[J].高分子材料科学与工程,2005,21(4):142-145.



