

## 超高分子量聚碳硅烷的合成及其表征\*

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:**采用正交设计的方法从常压合成得到的中低分子量 PCS 出发进行热压合成制备超高分子量 PCS,并运用红外、GPC、核磁共振等分析测试手段对其结构和性能进行了表征。研究表明:控制热压反应温度在 460~470℃、预加压力 1~2MPa,反应 6h 时得到超高分子量 PCS 的重均分子量在 6400~8500,通过控制热压反应时间可以较好的调控超高分子 PCS 的分子量大小,热压合成后制得的超高分子量 PCS 的支化度和 Si-H 键含量有所降低。

**关键词:**聚碳硅烷;分子量;合成;表征

中图分类号:TQ343 文献标识码:A

## Synthesis of Polycarbosilane with a Super High Molecule Weight and Its Characterization

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:** By orthogonal design strategy, PCS with a super high molecule weight was synthesized under high pressure from the PCS with a low/middle molecule weight synthesized under normal pressure. Its structure and performance were characterized by FTIR, GPC and NMR. It was found that suitable reaction condition should be 6 hours at 460℃ to 470℃ and under 1MPa to 2MPa beforehand. Average molecule weight of the synthesized PCS was 6400 to 8500. Both its degree of branching and its content of Si-H bond decreased slightly compared with the material PCS. The average molecule weight of PCS with a super high molecule weight could be adjusted preferably by means of controlling reaction time.

**Key words:** polycarbosilane; molecule weight; synthesis; characterization

连续碳化硅纤维以其具有高强度、高模量、耐高温、抗腐蚀、抗氧化和低密度等优异的特性在航空、航天等高新技术领域具有广泛的应用前景<sup>[1-2]</sup>。近年来西方国家(尤其是日本、美国)竞相对低氧含量 SiC 纤维的制备展开了研究<sup>[3-4]</sup>。William Toreki 等<sup>[5]</sup>采用干法纺丝、高温烧成的工艺直接制得低氧含量(2.0%)的 SiC 纤维(商品名为 UF-80),其抗拉强度为 2.8~3.0GPa,模量为 270GPa,耐温性能提高到 1700℃。干法纺丝制备 SiC 陶瓷纤维与熔纺制备 SiC 纤维相比,特点主要在于可以不经不融化阶段直接进行高温烧成,降低了大量氧引入的机会,简化了生产工艺。但是,这对其先驱体聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)提出了更高的要求:要求 PCS 不但在常用溶剂(如甲苯、二甲苯、氯仿等)中要具有较好的溶解度,而且要求其分子量足够高以使其在进行后续的陶瓷化高温处理时能够不发生熔融并丝。这就需要合成新的超高分子量的先驱体 PCS,要求其重均分子量( $M_w$ )在 6000~13 000。

但是,从固态或液态小分子聚硅烷(Polysilane, PS)出发,不论是采用高压合成还是常压合成的方法合成 PCS,其重均分子量一般来说在 1500~2600,高分子量 PCS 的重均分子量一般不会超过 4500<sup>[1,6-7]</sup>,很难合成出超高分子量(>6000)的先驱体聚碳硅烷。William Toreki 等人采用沉淀分级的物理方法制备得到了超高分子量的 PCS,但该方法存在产量小、工艺过程复杂的问题。本文从常压合成的中低分子量 PCS 出发,经热压合成得到了超高分子量的先驱体 PCS。

\* 收稿日期:2006-03-21

基金项目:国家 863 计划资助项目(2002AA305101);国家自然科学基金资助项目(50403010)

作者简介:薛金根(1970-),男,助理研究员,硕士。

## 1 实验与分析

### 1.1 主要原料

实验原料为聚碳硅烷(PCS-0)软化点在 166~180℃、 $M_w$  在 2000 左右 采用常压合成的方法自制<sup>[6]</sup>。

### 1.2 PCS 的热压合成

#### 1.2.1 PCS 的热压合成

将 PCS 原料取 300g 放入 11 高压釜中 置换  $N_2$  五次。按照预定升温程序反应 反应结束后冷却至室温 用二甲苯溶解、过滤 经减压蒸馏处理得到精制的 PCS。

#### 1.2.2 正交设计方案

为了系统、高效地研究合成工艺条件对合成超高分子量 PCS 的影响 以确定最佳工艺条件 采用正交设计方法确定实验方案。做三因素三水平正交设计实验 三因素为反应温度、反应时间、初始压力 各因素的取值如表 1 所示。

表 1  $M_w$  值正交分析  
Tab.1 Orthogonal analysis via  $M_w$

编号	反应温度/℃	预加压力/MPa	反应时间/h	指标值 $M_w$
PCS-1	450	1.0	2	3351
PCS-2	450	2.0	4	3571
PCS-3	450	3.0	6	4107
PCS-4	460	1.0	4	4192
PCS-5	460	2.0	6	6486
PCS-6	460	3.0	2	3893
PCS-7	470	1.0	6	8413
PCS-8	470	2.0	2	4185
PCS-9	470	3.0	4	5287
$K_1$	11 029	15 956	11 429	
$K_2$	14 571	14 242	13 050	
$K_3$	17 885	13 287	19 006	
$K_1/3$	3676.3	5318.7	3809.7	
$K_2/3$	4857.0	4747.3	4350.0	
$K_3/3$	5961.7	4429.0	6335.3	
RD	2285.3	889.7	2525.7	

#### 1.2.3 热压反应时间对 PCS 分子量的影响

在 460℃ 的热压反应温度和 2MPa 预加压力的条件下 改变热压反应时间 研究 PCS 分子量的变化情况。

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

### 1.4 PCS 软化点的测定

采用 HMK 熔点测试仪测定 PCS 的软化点。开始出现斑驳的亮点时对应的温度为初熔温度。

### 1.5 PCS 的红外表征

采用 Nexus670 傅立叶变换红外光谱仪 KBr 压片法 波谱范围为 400~4000 $cm^{-1}$ 。

### 1.6 核磁共振分析

液态<sup>29</sup>Si-NMR 核磁共振分析采用 Bruker DRX 500 型核磁共振仪 以  $CDCl_3$  为溶剂进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $M_w$ 值正交分析

采用重均分子量作为评价指标来探讨合成超高分子量优选的反应条件。表 1 是根据 GPC 测试分

析得到的各个热压合成 PCS 的  $M_w$  值及其正交分析表。

从表 1 中可以看出,经过热压合成后产物 PCS 的  $M_w$  分布在 3000~9000,与原料 PCS 的  $M_w$  相比较均有不同程度的提高。其中,在所合成得到的样品中 PCS-7 的最高,达到 8413。对样品 PCS-7 用二甲苯进行溶解后处理时,发现该样品中有部分不溶物的存在。这说明该样品中已有部分 PCS 发生交联形成了不溶不熔的凝胶,这些凝胶由于无法溶解,因而在进行过滤后处理时会堵塞滤材,这对制备干法纺丝用先驱体溶液来说是非常不利的。因此,对于干法纺丝用的先驱体聚碳硅烷来说,其重均分子量以不超过 10 000 为宜。对表 1 中各因素、水平进行极差分析可以发现:反应温度对应的  $M_w$  极差值为 2285.3,保温时间对应的  $M_w$  极差值为 2525.7,反应压力对应的  $M_w$  极差值相对来说要小得多,仅为 889.7。图 1 反映了各因素水平对所合成 PCS 的重均分子量影响程度的大小。由图 1 和表 1 可以看出,保温时间、反应温度对所合成 PCS 的重均分子量的影响要远大于反应预加压力的影响。这是因为热压反应过程是中低分子量 PCS 之间发生裂解重排、脱出氢气和甲烷等小分子气体的反应,分子量的增长速度与反应速度常数和自由基浓度有关<sup>[7]</sup>。由于原料 PCS 在经过常压合成后活性大为降低,因此在正交实验中所改变的温度区间对分子量增长的影响相对平稳。而与常压反应的敞开体系不同的是,在热压反应的密闭体系中,随着反应时间的延长,自由基浓度相对增长较快。因此,通过调控热压反应时间可以较好地控制产物 PCS 的重均分子量大小。

综上所述,控制热压反应温度在 460~470℃、预加压力 1~2MPa、反应 6h 时得到超高分子量 PCS 的  $M_w$  在 6400~8500。通过调控热压反应时间可以较好地控制产物 PCS 的重均分子量大小。

### 2.2 热压反应时间对 PCS 分子量及其分布的影响

图 2 反映了热压反应时间与 PCS 的重均分子量及其分布的关系。从图 2 可以看出,随着热压反应时间的延长,PCS 的低分子量部分 ( $M_w < 1000$ ) 逐渐减少、中高分子量部分 ( $M_w > 1000$ ) 逐渐增加;当反应时间进行到一定程度时,PCS 的 GPC 谱图中开始出现一个超高分子量峰,PCS 的高分子量部分快速增加、相应的低分子量部分在 PCS 中所占比例大为降低。

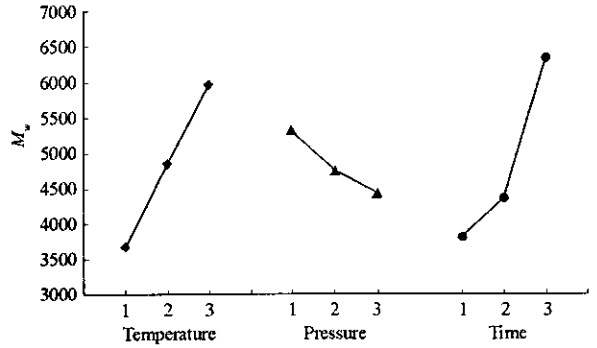


图 1 各影响因子水平与 PCS 重均分子量的关系  
Fig.1 Correlation of  $M_w$  of PCS and factor level

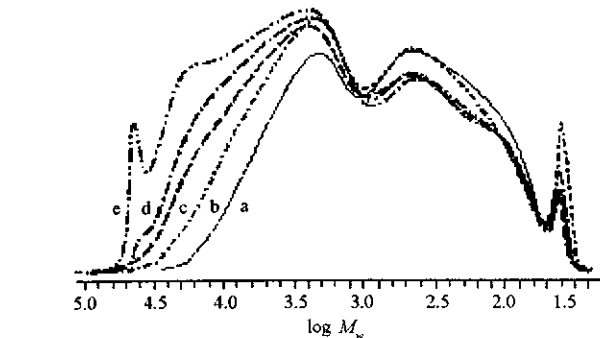


图 2 反应时间对 PCS 的分子量及其分布的影响  
g.2 Molecular weight distributions of PCSs reacted for different reaction times (a: 1h b: 2h c: 4h d: 6h e: 7h)

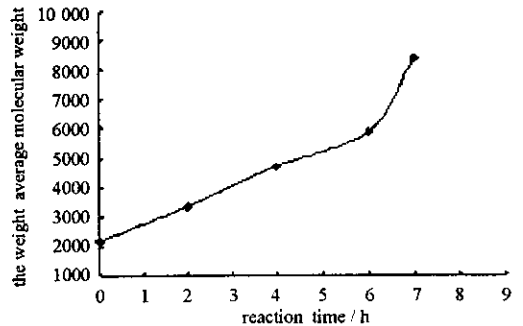


图 3 反应时间对 PCS 的重均分子量大小的影响  
Fig.3 Molecular weights of PCSs reacted for different reaction times

图 3 反映了热压反应时间对 PCS 的重均分子量大小的影响。由图 3 可以看出,随着热压反应时间的延长,PCS 的重均分子量逐渐增大;当反应到一定程度后,PCS 的重均分子量快速增大。这是由于热压反应过程是中低分子量 PCS 之间发生裂解重排、脱出氢气和甲烷等小分子气体的反应。随着热压反应时间的延长,PCS 发生裂解产生的活性自由基的反应物浓度逐渐增加,从而促进了 PCS 的重均分子

量的增大。

### 2.3 超高分子量 PCS 的性能与结构

图 4 是  $M_w$  为 8413 的 PCS-7 的红外谱图。2100 $\text{cm}^{-1}$  的峰为 PCS 的 Si-H 伸缩振动峰, 1250 $\text{cm}^{-1}$  为 PCS 的 Si-CH<sub>3</sub> 的 Si-C 键变形峰, 以这两处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; 以 PCS 的 1360 $\text{cm}^{-1}$  (Si-CH<sub>2</sub>-Si 的 C-H 面外振动峰) 及 1400 $\text{cm}^{-1}$  处 Si-CH<sub>3</sub> 的 C-H 变形振动峰的特征吸收峰吸光度之比  $A_{\text{Si-CH}_2\text{-Si}}/A_{\text{Si-CH}_3}$  来表征 PCS 的支化程度。

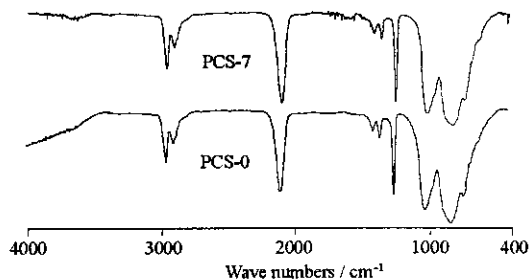


图 4 超高分子量 PCS 的红外谱图

Fig. 4 IR spectra of PCS with a super high molecule weight

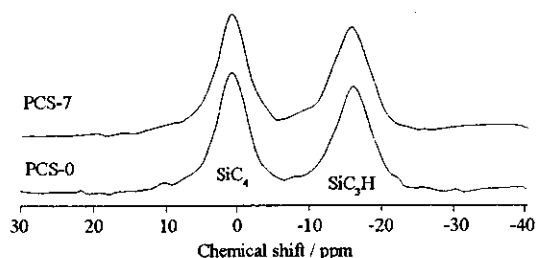


图 5 超高分子量 PCS 的<sup>29</sup>Si-NMR 谱图

Fig. 5 <sup>29</sup>Si-NMR spectra of PCS with a super high molecule weight

由图 4 可以得到超高分子量 PCS 的 Si-H 含量为 0.894, 而原料 PCS-0 的 Si-H 含量为 0.943; 超高分子量 PCS 的支化度为 1.041, 而原料 PCS-0 的支化度为 1.060。由此可以看出, 超高分子量 PCS 的 Si-H 含量和支化程度均有所降低。这是因为 PCS 分子量的提高主要是通过活性 Si-H 键参与了缩聚反应, 因此其 Si-H 含量有所降低; 而由于较高的热压反应体系压力的存在抑制了支化度较高 PCS 的形成, 因此促使产物 PCS 的支化度有所降低。但是, 当体系反应剧烈时, 由于 PCS 的快速交联, 产物 PCS 的支化度会快速增大, 从而会形成不可溶熔的热固性树脂或凝胶。

热压合成后制得的超高分子量 PCS 的支化度有所降低从其<sup>29</sup>Si-NMR 谱图(图 5)中也得以体现。在图 5 中,  $\delta = 0.75$  ppm 处为 SiC<sub>4</sub> 中 Si 的共振峰,  $\delta = -17.5$  ppm 处为 SiC<sub>3</sub>H 中 Si 的共振峰。说明在 PCS 的 Si-C 结构单元中, 同时含有 SiC<sub>3</sub>H 及 SiC<sub>4</sub> 结构单元。原料 PCS 的 SiC<sub>3</sub>H 和 SiC<sub>4</sub> 的峰面积之比为 0.91, 而热压合成后 PCS 的 SiC<sub>3</sub>H 和 SiC<sub>4</sub> 的峰面积之比为 0.94, 再次说明热压合成后制得的超高分子量 PCS 的支化度有所降低。因为 SiC<sub>3</sub>H 结构中已经固定有一个 H 原子, 因此保持线性结构的概率要大, 而 SiC<sub>4</sub> 结构含量越高则意味着分子支化的概率较大。因此, 从统计学上讲, SiC<sub>3</sub>H/SiC<sub>4</sub> 值越大, 表明 PCS 的线性度越高。

## 3 结论

控制热压反应温度在 460~470 $^{\circ}\text{C}$ 、预加压力 1~2MPa、反应 6h 时得到超高分子量 PCS 的  $M_w$  在 6400~8500。通过控制热压反应时间可以较好地调控超高分子量 PCS 的重均分子量的大小, 热压合成后制得的超高分子量 PCS 的支化度和 Si-H 含量有所降低。

## 参考文献:

- [1] Yajima S, Hasegawa Y, Hayashi J. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber with High Tensile Strength and High Young's Modulus [J]. J. Mater. Sci., 1978, 13: 2569-2576.
- [2] Baldus P, Jansen M, Sporn D. Ceramic Fibers for Matrix Composites in High-temperature Engine Applications [J]. Science, 1999, 285: 699-703.
- [3] Ly H Q, Taylor R, Day R J. Conversion of Polycarbosilane to SiC-based Ceramic [J]. J. Mater. Sci., 2001, 36: 4037-4043.
- [4] Laine R M, Babonneau F. Preceramic Polymer Routes to Silicon Carbide [J]. Chem. Mater., 1993, 5: 260-279.
- [5] William Toreki. Polymer-derived Silicon Carbide Fibers with Low Oxygen Content and Improved Thermomechanical Stability [J]. Compos. SiC and Tech., 1994, 51: 145-159.
- [6] 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(5): 36-39.
- [7] 程祥珍, 宋永才, 谢征芳, 等. 液态聚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(4): 62-67.



