

## 液态聚硅烷高温高压合成聚碳硅烷工艺研究\*

程祥珍, 宋永才, 谢征芳, 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** :以聚二甲基硅烷裂解制备的液态聚硅烷(LPS)为原料,在高压釜内高温高压反应制备了聚碳硅烷(PCS)先驱体,研究了合成条件对反应终压、Si-H 键含量、产物产率、软化点、分子量分布及可纺性的影响。研究表明,随着反应温度的提高、反应时间的延长,反应终压逐渐增大,产物的分子量与软化点增高,但同时分子量的分散性增大,使可纺性变差。当 LPS 在高压釜内 460℃ 下反应 3~4h,或 450℃ 下反应 6~7h 时,可以制得软化点约为 210~230℃ 的 PCS,其高分子部分含量约 5wt%~10wt%, Si-H 键含量大于 0.9,可纺性较好,适合于制备 SiC 纤维。

**关键词** :液态聚硅烷;聚碳硅烷;高压合成

中图分类号 :TQ343 文献标识码 :A

## Synthesis of Polycarbosilane from Liquid Polysilane at the High Temperature and under High Pressure

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

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

**Abstract** :The polycarbosilane (PCS), the precursor of SiC fiber, was synthesized at the high temperature and under high pressure by thermal decomposition of liquid polysilane (LPS) which was obtained by thermal decomposition of polydimethylsilane (PDMS). The influence of synthesis conditions on final pressure at the room temperature, Si-H bond content, PCS yield, softening point, the molecular weight and distributions, and spinnability were investigated. The results showed that the molecular weight and softening point of PCS increased while the reaction temperature increased. The spinnability of PCS, however, decreased gradually. Suitable reaction time for the synthesis of PCS from LPS in autoclave should be 3 to 4 hours at 460℃, or 6 to 7 hours at 450℃. The as-synthesized PCS, in which the high molecular weight content was about 5~10wt% with softening point about 210 to 230℃, Si-H bond content more than 0.9, and good spinnability, was the suitable precursor for the preparation of SiC fiber.

**Key words** :liquid polysilane; polycarbosilane; high pressure

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、PCS 纤维的不融化与高温烧成等工序。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 纤维的性能具有决定作用。PCS 先驱体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,从而最终影响烧成纤维的组成、结构、性能,因此,先驱体的合成在 SiC 纤维的制备中具有十分关键的作用,研究 PCS 的合成方法、合成工艺与 PCS 性能的关系,具有十分重要的意义<sup>[1~4]</sup>。目前尚未发现用液态聚硅烷(LPS)高温高压合成 PCS 的相关报导。

国内采用常压高温裂解法合成 PCS,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<sup>[5,6]</sup>。为改善 PCS 分子的组成结构,本文将 LPS 在高压釜内高温高压裂解重排合成了 PCS,研究了 LPS 高压合成 PCS 的合成条件及其对反应终压、产物产率、软化点、分子量分布及可纺性的影响。

\* 收稿日期 :2004-02-12  
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,博士生。

## 1 实验部分

### 1.1 LPS 的制备

将一定量的聚二甲基硅烷 (PDMS, 深圳固加化工新型材料有限公司生产) 置于三口烧瓶中, 在惰性气氛下, 程序升温至一定温度, PDMS 即裂解成为无色透明的液态聚硅烷 LPS。

### 1.2 PCS 的合成与后处理

将一定量的 LPS 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 ~ 470℃, 保温 2 ~ 8h, 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, 得浅黄色树脂状 PCS。

### 1.3 PCS 的性能测试

(1) 软化点的测定。采用 HMK 型熔点测试仪测定 PCS 的软化点。

(2) 分子量及其分布测试。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。

(3) 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<sup>-1</sup>。

(4) 可纺性测试。采用 PCS 的单孔熔融纺丝装置, 控制纺丝温度、压力及转速达到最佳条件后, 以丝条的平均无断头时间 ( $t$ , min) 作为可纺性的判据。设定  $t \geq 5$ min 时, 可纺性很好;  $1 \text{min} \leq t < 5$ min 时, 可纺性好;  $0 < t < 1$ min 时, 可纺性差。

## 2 结果与讨论

反应温度、反应时间对 LPS 向 PCS 的转化有很大的影响, 主要表现在反应终压、PCS 的产率、软化点、分子量及其分布等方面。

### 2.1 反应终压

在一定的温度下, LPS 发生裂解、重排、缩聚等反应。由于反应是在密闭的高压釜内进行的, 反应产生的 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等低分子碳氢化合物和小分子硅碳烷气化, 随着反应条件的改变, 釜内压力会产生相应的变化<sup>[7,8]</sup>。因此, 反应最终压力在一定程度上反映了反应进行的程度。为扣除温度的影响, 本文以反应后冷却至室温下的压力作为最终压力, 其与反应时间的关系如图 1 所示。

由图 1 可见, 在相同的反应温度下, 随着反应时间的延长, 反应最终压力逐渐增大。同一反应时间下, 最终压力随反应温度的提高也逐渐提高。反应温度的提高, 使 PCS 的聚合反应速率变大, 随着反应时间的延长, PCS 分子间的缩聚反应程度逐渐提高, 产生的 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等低分子碳氢化合物气体逐渐增多, 因此压力逐渐增大。

研究表明, LPS 在高压釜内加热至 420℃ 以上时, 逐渐转化为以 Si-C 键为主链的 PCS<sup>[7,8]</sup>。这由反应前后 LPS 及 PCS 的红外谱图可以得到证明。图 2 为 LPS 及在 450℃ 反应 4h 所得 PCS 的 IR 谱图。

图中, 3400cm<sup>-1</sup> 及 1600cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为 H<sub>2</sub>O 峰 (可能为样品受潮或 KBr 未烘干), 2950cm<sup>-1</sup>、2900cm<sup>-1</sup> 处为 Si-CH<sub>3</sub> 的 C-H 伸缩振动峰, 2100cm<sup>-1</sup> 处为 Si-H 伸缩振动峰, 1400cm<sup>-1</sup> 处为 Si-CH<sub>3</sub> 的 C-H 变形振动峰, 1250cm<sup>-1</sup> 处为 Si-CH<sub>3</sub> 变形峰, 1000 ~ 1100cm<sup>-1</sup> 处为 Si-O 伸缩振动峰, 1020cm<sup>-1</sup> 处为 Si-CH<sub>2</sub>-Si 的 Si-C-Si 伸缩振动峰, 820cm<sup>-1</sup> 处为 Si-CH<sub>3</sub> 的摆动及 Si-C 伸缩振动峰。因此, LPS 是含有 Si-H、Si-O、Si-CH<sub>3</sub> 和少量 Si-CH<sub>2</sub>-Si (小分子硅碳烷) 官能团的混合物<sup>[7,8]</sup>。而在 PCS 谱图中, 除以上峰外, 在

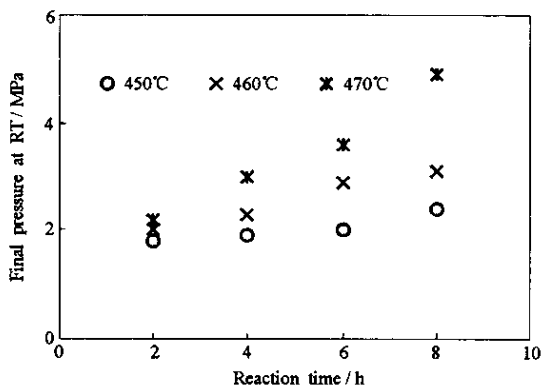


图 1 不同反应温度下反应时间与反应终压的关系

Fig.1 Relationship between final pressure at room temperature and reaction time and temperature

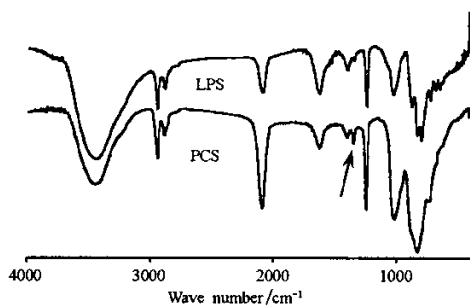


图2 LPS和PCS(450℃-4h)的红外谱图

Fig.2 Infrared spectra of LPS and PCS

1360 $\text{cm}^{-1}$ 处存在明显的 Si-CH<sub>2</sub>-Si 的 C-H 面外振动峰,即 PCS 分子中含有 Si-CH<sub>3</sub>、Si-CH<sub>2</sub>-Si、Si-H、Si-O 等结构单元。说明成份为少量小分子硅碳烷和大量小分子硅烷的 LPS 在高压釜内经高温高压逐渐转化成为以 Si-C 键为主链的 PCS。

以 IR 谱图上 2100 $\text{cm}^{-1}$ 及 1250 $\text{cm}^{-1}$ 处 PCS 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<sup>[9,10]</sup>。图 3 为 PCS 的 Si-H 键含量与反应时间的关系。

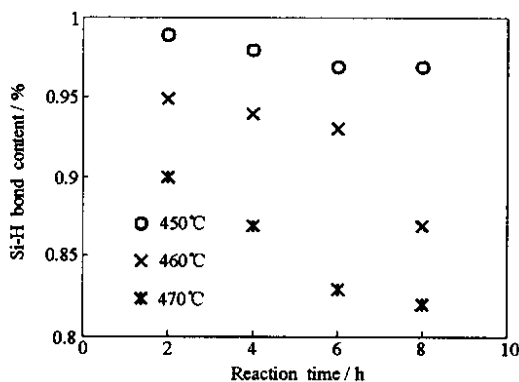


图3 PCS的Si-H键含量与反应时间的关系

Fig.3 Influence of reaction time on Si-H bond content of PCS

由图 3 可以看出,随着反应温度的升高和反应时间的延长,PCS 的 Si-H 键含量逐渐降低,下降的趋势与 PCS 分子量长大的趋势一致,进一步说明 PCS 分子间主要发生了 Si-H 缩合反应,使分子量长大<sup>[9,10]</sup>。

在 450℃ 反应 6h 高压合成的 PCS,其 Si-H 含量为 0.97,而在相应条件下常压合成的 PCS,其 Si-H 含量小于 0.9<sup>[5,6]</sup>,说明高压合成的 PCS 在结构上具有较高的反应活性,容易在后续不融化工艺中实现不融化。

## 2.2 产率

反应后的粗产物经溶解、过滤和减压蒸馏后,得到 PCS 精料。在不同反应温度下 PCS 精料的产率与反应时间的关系如图 4 所示。

由图 4 可见,PCS 的产率随合成条件的变化而改变。在一定温度(如 450℃、460℃)下,随着反应时间的延长,产率逐渐增加。但是当合成温度为 470℃ 时,产率随着反应时间的延长先提高后降低。这是因为,随着反应温度的提高、反应时间的延长,越来越多的 LPS 转化为 PCS,通过分子间的缩聚,PCS 的分子量逐渐长大,因此 PCS 的产率会提高。但超过一定时间后,由于分子间缩聚交联程度过大,致使 PCS 分子量过大而不能被溶解,使 PCS 最终产率降低。

因此,在合成过程中,反应温度与反应时间是相互影响的因素,高温有利于键的断裂、重排及 PCS

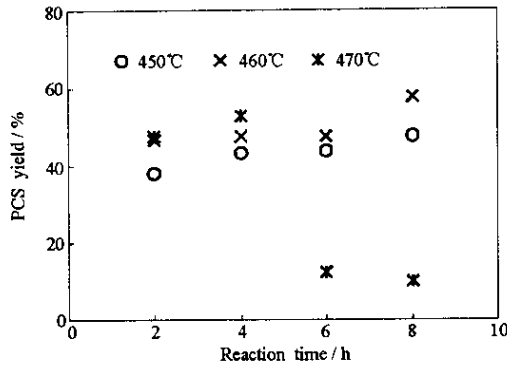


图4 不同反应温度下反应时间与 PCS 产率的关系

Fig.4 Influence of reaction time on PCS yield at different reaction temperature

分子量增长。在一定反应时间下,产率随反应温度的提高而提高,而反应时间较长时,产率则随着反应时间的延长先提高后降低。

### 2.3 软化点

反应后的粗产物经溶解、过滤和减压蒸馏后,得到 PCS 精料。不同温度下合成的 PCS 的精料软化点与反应时间的关系如图 5 所示。

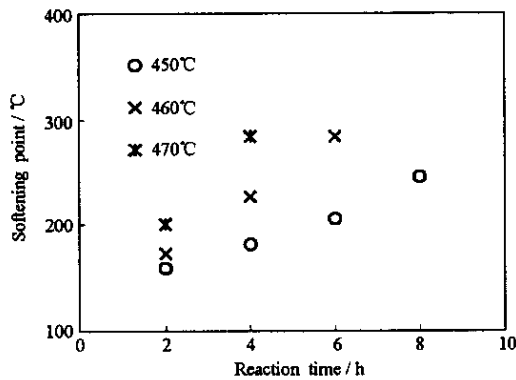


图5 不同温度下合成的 PCS 的精料软化点与反应时间的关系

Fig.5 Relationship between softening point and reaction time and temperature

注:图中 460°C 反应 8h、470°C 反应 6h、8h 时软化点已高出仪器测量范围 330°C

由图 5 可见,在相同的反应温度下,随着保温时间的延长,PCS 软化点逐渐升高。在同一个保温时间下,软化点则随反应温度的提高而提高,保温时间越长,影响越明显。原因如上所述,随着反应温度的提高及反应时间的延长,PCS 通过分子间的缩聚而使分子量变大,软化点升高。

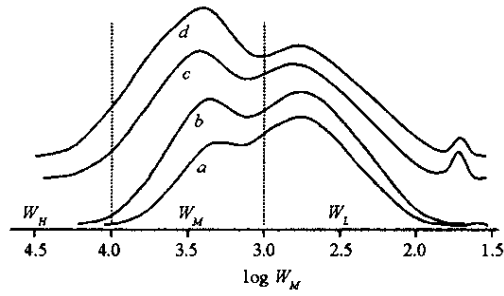
因此,通过控制一定的反应条件,采用高压法可以合成软化点高于 330°C 的 PCS,该 PCS 可能适合进行干法纺丝制备 SiC 纤维<sup>[1]</sup>。

### 2.4 分子量及其分布

以 450°C 合成的 PCS 为例,在不同反应时间下,PCS 的分子量分布曲线如图 6 所示。

由图 6 可见,随着保温时间的延长,PCS 的分子量分布向高分子量方向移动,分子量逐渐增大。在图 6 中,以  $\log M_w = 3.0$  (相当于  $M = 1000$ )、 $4.0$  (相当于  $M = 10000$ ) 为界线分为三部分<sup>[5,6]</sup>,认为其中  $\log M_w < 3.0$  为低分子量部分 ( $W_L$ );  $\log M_w > 4.0$  为高分子量部分 ( $W_H$ );  $3.0 < \log M_w < 4.0$  为中分子量部分 ( $W_M$ )。不同反应温度下 PCS 高分子部分含量与反应时间的关系如图 7 所示。

由图 7 可以看到,在不同的反应温度下,随着反应时间的延长,PCS 的高分子部分含量逐渐增加,总体而言,PCS 的分子量逐渐增大,这与软化点逐渐增加是一致的。



Reaction time : a : 2h ; b : 4h ; c : 6h ; d : 8h.

图6 在450°C下不同反应时间合成的PCS的分子量分布曲线

Fig.6 The molecular weight distributions of PCS synthesized at 450°C with different reaction time

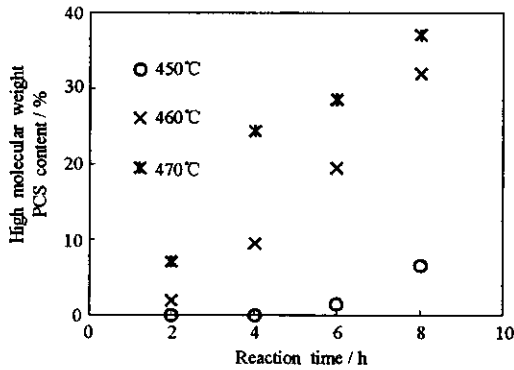


图7 不同反应温度下PCS高分子部分含量与反应时间的关系

Fig.7 Influence of reaction time on the content of PCS with high molecular weight at different reaction temperature

相应可看出,在温度较低、反应时间较短时,PCS的分子量随反应时间的增加而增长的幅度不大。当温度较高,反应进行一定时间后,产物的分子量随反应时间的延长而迅速增加。因为反应在较低温度进行较短时间时,PCS的分子量比较小,聚合程度比较低,所得的聚合产物分子量也小。随着反应的进行,聚合程度逐渐提高,所得聚合产物的分子量也迅速增加,表现为高分子部分含量迅速增加。但反应温度较高时,PCS的裂解与聚合同时进行,而且交联支化程度较高的PCS由于空间位阻效应,处于活化状态的分子官能团有效碰撞减少,不易于发生缩聚,从而导致高分子部分含量增加速率降低。

以450°C反应6h常压裂解合成的PCS为例<sup>[5,6]</sup>,其产率约为35%,软化点约为195°C,没有高分子量部分,均比相同条件下高压裂解制备的PCS低。这是因为与常压高温处理相比,高压高温处理时不像常压高温处理那样具有蒸馏效果,小分子不能逸出体系,虽然目前尚不清楚反应速率与压力的关系,但高压一方面增加了具有较高反应活性的小分子反应物的浓度,参与脱氢缩合反应;另一方面小分子的存在使体系压力增大,促进了其它PCS分子间的反应,使分子量长大,因此导致产率增加、软化点升高。

## 2.5 可纺性

不同的软化点、分子量及其分布的PCS对其熔融纺丝性有非常大的影响。高压合成的PCS中高分子部分含量与软化点的关系及其对熔融条件下的可纺性的影响如图8所示。

由图8可见,PCS软化点的提高与其高分子部分含量的增加基本呈线性关系,随着高分子部分含量的增加,PCS软化点提高,这主要归结于分子间的缩合,导致PCS分子量长大。由于PCS分子为扁球形状,分子间的缩合必然引起分子中支化与交联结构增多,导致其线性度继续降低,从而使可纺性变差<sup>[12]</sup>。根据图8,分析PCS可纺性与高分子部分含量的关系可以认为,当PCS高分子部分含量 $W_H < 5\text{wt}\%$ 时,对应的软化点约低于200°C,可纺性很好;当 $W_H$ 为5wt%~10wt%时,对应的软化点约200~220°C,可纺性好;当 $W_H$ 为10wt%~15wt%时,对应的软化点约低于220~260°C,可纺性变差;当 $W_H >$

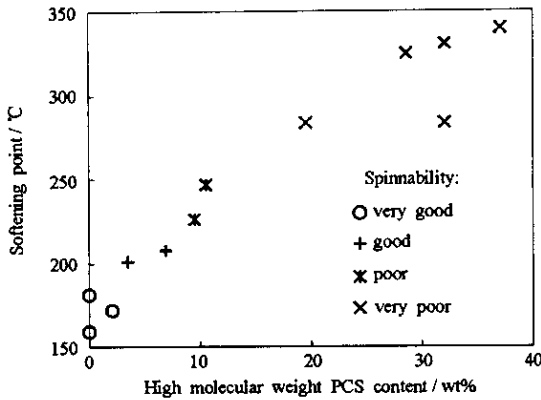


图8 高分子部分含量与软化点的关系及其对熔融条件下的可纺性的影响

Fig.8 Relationship among high molecular weight PCS content , softening point and spinnability

15wt%时,对应的软化点高于260℃,此时可纺性很差,甚至失去可纺性。

因此,LPS高压合成PCS先驱体的比较适宜的反应条件为460℃反应3~4h,或450℃反应6~7h,所得的PCS软化点高,约210~230℃,高分子部分含量约5wt%~10wt%,可纺性好,可作为SiC纤维的良好先驱体。

### 3 结论

(1)随着反应温度的提高、反应时间的延长,反应最终压力逐渐增大。同样地,所合成的PCS精料的软化点逐渐增加,分子量分布向高分子量方向移动,高分子部分含量增加,熔融条件下的可纺性逐渐变差。在一定温度(如450℃、460℃)下,随着反应时间的延长,产率逐渐增加。但是当合成温度为470℃时,产率随着反应时间的延长(>4h)先提高后降低。

(2)与常压高温裂解法制备的PCS相比,高压法PCS具有较高的高分子含量、Si-H键含量和产率。利用高压法,可以合成软化点较高、含有高分子量部分的PCS先驱体。

(3)LPS高温高压合成PCS先驱体的比较适宜的反应条件为460℃反应3~4h,或450℃反应6~7h,所得的PCS软化点约为210~230℃,高分子部分含量约为5wt%~10wt%,Si-H键含量大于0.9,熔融条件下的可纺性好。

### 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] Laine R M, Babonneau F. Pre-ceramic Polymer Routes to Silicon Carbide[J]. Chem. Mater., 1993, 5: 260-279.
- [3] Schilling C L, Jr, Wesson J P, Williams T C. Polycarbosilane Precursors for Silicon Carbide[J]. Ceramic Bulletin, 1983, 62(8): 912-915.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 曹峰. 耐超高温SiC纤维新型先驱体研究及纤维制备[D]. 长沙:国防科技大学, 2002: 39-55.
- [8] 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, 13(6): 753-757.
- [9] 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.
- [10] Ly H Q, Taylor R, Day R J. Conversion of Polycarbosilane to SiC-based Ceramic. Part I. Characterisation of PCS and Curing Products[J]. J. Mater. Sci., 2001, 36: 4037-4043.
- [11] 范小林. 含硼SiC纤维研究[D]. 长沙:国防科技大学, 1999: 50-60.
- [12] 宋永才,王岭,冯春祥. 聚碳硅烷的分子量分布与可纺性研究[J]. 高技术通讯, 1996(1): 6-8.



