

聚碳硅烷的高温高压生成机理研究*

程祥珍 谢征芳** 宋永才 肖加余

(国防科技大学航天与材料工程学院 新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室 长沙 410073)

摘 要 分别以聚二甲基硅烷(PDMS)、液态聚硅烷(LPS)及 PDMS 裂解剩余物(LPCS)为原料,在不同的温度下高压合成聚碳硅烷(PCS),采用红外、紫外、核磁共振、分子量及其分布等分析 PCS 的组成、结构随温度的变化。同时,采用改变减压蒸馏温度的办法,对 PCS 进行分级,收集在不同蒸馏温度下的馏分,通过对一系列馏分进行了 IR 分析,以此推测 PCS 的转化过程。研究表明,PCS 的生成过程是随着温度的升高,PDMS、LPS 中键能较低的 Si—Si 键断裂,逐渐转变成成为键能较高的 Si—C 键,转化为低分子的碳硅烷。随着温度的升高,碳硅烷分子间发生脱氢、脱甲烷缩合反应使产物的分子量逐渐长大,生成 PCS。

关键词 聚碳硅烷, 高压, 生成机理

聚碳硅烷(PCS)先驱体是有机先驱体转化法制备 SiC 纤维的关键原料,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。因此,PCS 先驱体的合成是全部研究工作的基础,在 SiC 纤维的制备中具有举足轻重的作用。为了得到高质量的 PCS 先驱体,研究不同起始原料向 PCS 的转化机理,具有十分重要的意义^[1~3]。

研究表明^[1,4],在高温高压合成 PCS 的过程中,影响 PCS 的组成、结构、性能的因素主要有,起始原料、反应温度、反应时间、反应压力等。国内外仅 Yajima 在理论上对聚二甲基硅烷合成 PCS 的反应机理作了初步研究^[2]。本文分别以聚二甲基硅烷(PDMS)、液态聚硅烷(LPS)及 PDMS 低温裂解剩余物(LPCS)为起始原料,预加 0.5 MPa 的 N₂,在不同的温度下高温高压合成 PCS,对 PCS 进行 IR、UV、GPC、NMR、软化点和元素分析等测试,根据所得产物的特性推测 PCS 的生成机理。同时,由于高分子量的 PCS 难于气化,采用改变减压蒸馏温度的办法,对 PCS 进行分级,收集不同蒸馏温度下的馏分,通过对一系列馏分进行了 IR 分析,以此推测 PCS 的转化过程。

1 实验部分

1.1 先驱体的合成

将一定量 PDMS 置于三口烧瓶中,在 N₂ 气氛中,以一定的升温速度升温至 420℃,PDMS 即裂

解成为无色透明的液态聚硅烷 LPS。

PDMS 裂解为 LPS 后的裂解固体剩余物可分为可溶物和不溶物,其中可溶物由固体剩余物溶解、过滤,滤液在 200℃蒸馏得到,记为 LPCS。

将一定量 PDMS 或 LPS 或 LPCS 置于热压釜内,抽取真空或多次用高纯 N₂ 置换釜内气体,预加一定量的 N₂,密封。然后程序升温至一定温度,反应一定时间,冷却后即得 PCS 粗产品。PCS 粗产品经二甲苯溶解、过滤,将滤液在 N₂ 气氛下加热至一定温度,保温一定时间,在真空下进行减压蒸馏,得 PCS。

以 LPS 在 450℃高压反应得到的 PCS 粗产品为原料,溶解、过滤,将滤液在 N₂ 气氛下加热至一定温度(150、175、200、225、250、275、300、325、350℃),保温一定时间,在真空下进行减压蒸馏,收集不同蒸馏温度下的 PCS 馏分。

1.2 分析表征

1.2.1 傅立叶变换红外光谱分析 采用美国 Nicolet 公司生产的 Nexus670 傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片法制样,扫描波数范围 4000 ~ 400 cm⁻¹。在本文中,应用波数在 2100 cm⁻¹ 的 Si—H 吸收峰与 1250 cm⁻¹ 的 Si—CH₃ 吸收峰的吸光度比值($A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3}$)来表征 PCS 的 Si—H 键含量。 $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3}$ 值越大,表明 PCS 的 Si—H 键含量越高,PCS 的反应活性越高^[1~3]。以 1360 cm⁻¹ 处

* 2005-08-12 收稿,2005-11-18 修稿。湖南省自然科学基金(基金号 03JJY3070)、国防科技重点实验室基金(基金号 2004JS51488.0101.KG01.3)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xiezhengfang@163.com

Si—CH₂—Si 的 C—H 面外振动峰与 1400 cm⁻¹ 处 Si—CH₃ 的 C—H 变形振动峰吸光度之比($A_{\text{Si-CH}_2}/A_{\text{Si-CH}_3}$)来表征 PCS 的线性度, $A_{\text{Si-CH}_2}/A_{\text{Si-CH}_3}$ 值越大,表明 PCS 的线性度越低^[1-3].

1.2.2 紫外分析 采用 UV-1201 型紫外光谱仪,波长范围 190 ~ 400 nm,PCS 二甲苯溶液的浓度为 2 g/L.按照 Lambert-Beer 定律, λ_{max} 处的紫外吸光度 (ABS) 可以表征 Si—Si 键含量,ABS 值越大,说明测试键含量越高^[1].

1.2.3 核磁共振分析 液态¹H-NMR 及²⁹Si-NMR 核磁共振分析采用 Bruker DRX 500 型核磁共振仪,以 CDCl₃ 为溶剂.并根据¹H-NMR 谱图,比较 Si—H 和 C—H 的峰面积,表征 PCS 的 Si—H 键含量,Si—H/C—H 值越大,表明 PCS 的 Si—H 含量越高^[1-5].根据液态²⁹Si-NMR 谱图,比较 SiC₃H 和 SiC₄ 的峰面积,表征 PCS 的线性度,SiC₃H/SiC₄ 值越大,表明线性度越高^[1-5].

1.2.4 分子量及分子量分布 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 mL/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 不同原料在不同温度下反应产物分析

采用 UV、IR、NMR 对不同原料在不同温度下反应产物进行分析,推测反应产物的组成、结构随温度的变化规律.

2.1.1 紫外分析 在 Si—Si 键裂解生成 Si—C 键的过程中,在不同的温度下 Si—Si 键的转化率不同,即不同温度下反应生成的 PCS 其 Si—Si 键含量不同.不同原料在不同温度下反应所得产物在 290 nm 处的 ABS 值见表 1.

Table 1 UV absorbency (ABS) of PCSs synthesized at various temperatures from different materials

Materials	RT	420℃	440℃	450℃	470℃	490℃
PDMS	—	1.385	0.802	0.457	0.350	0.278
LPS	2.460	1.079	0.692	0.437	0.262	0.235
LPCS	0.214	0.178	—	0.174	—	0.174

由表 1 可以看出,在相同的反应温度下,以 PDMS 合成的 PCS 的 Si—Si 键含量最高,以 LPCS 合成的 PCS 的 Si—Si 键含量最低.研究表明^[1,6],LPCS 是在 PDMS 向 LPS 转化的过程中最先生成

的低分子碳硅烷,所以 Si—Si 键含量较低,随温度变化不明显.而 LPS 是含有 Si—C—Si 键的小分子硅碳硅烷,以 LPS 为原料合成 PCS 的 Si—Si 键含量介于二者之间.

由表 1 还可看出,随着反应温度的升高,吸光度降低,即 Si—Si 键含量降低.说明 PDMS 及 LPS 中的 Si—Si 键高温下逐渐断裂、重排转化为 Si—C 键,反应温度越高,Si—Si 键转化程度越高,ABS 值越低.所合成的 PCS 的 ABS 值均大于零,说明其中仍然含有一定的 Si—Si 键.

2.1.2 红外分析 不同的原料在不同温度下反应产物的 IR 谱图如图 1 所示.

由图 1(a) 可以看出,当反应温度超过 360℃ 时,产物的 IR 谱图与图 1(b)、1(c) 所示谱图相近,仅吸收峰强度有所变化.当反应温度高于 380℃ 后,产物的 IR 谱图在 2100 cm⁻¹ 处出现了 Si—H 伸缩振动峰,1360 cm⁻¹ 处逐渐出现了 Si—CH₂—Si 的 C—H 面外振动峰,1020 cm⁻¹ 处出现了 Si—CH₂—Si 的 Si—C—Si 伸缩振动峰,690 ~ 860 cm⁻¹ 处 Si—CH₃ 的摆动及 Si—C 伸缩振动峰逐渐变成一个宽峰.说明 PDMS 在高温高压下逐渐转变为含有 Si—CH₃、Si—CH₂—Si、Si—H 等结构单元的 PCS 分子.

同样,在图 1(b) PCS 的谱图中,与 LPS 的谱图相比,在 1360 cm⁻¹ 处存在明显的 Si—CH₂—Si 的 C—H 面外振动峰,说明 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.而在图 1(c) 中,由于 LPCS 本身已经是 PCS,因此从 IR 图中看不出明显的区别.当反应温度高于 420℃ 时,PDMS、LPS 及 LPCS 合成产物的 IR 谱图基本一致.

根据 IR 谱图上 2100 cm⁻¹ 及 1250 cm⁻¹ 处 PCS 的特征吸收峰吸光度之比 $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3}$ 计算 Si—H 键含量,不同原料合成的 PCS 的 Si—H 键含量与反应时间的关系如图 2 所示.

由图 2 可以看出,随着反应温度的升高,以 PDMS 及 LPS 生成的 PCS 的 Si—H 键含量逐渐升高,LPCS 合成的 PCS 的 Si—H 键含量变化不大.相同反应温度下,PDMS 及 LPS 生成的 PCS 的 Si—H 键含量相差不大,当反应温度超过 450℃ 时,二者的 Si—H 键含量都开始缓慢下降.这是因为,随着温度的升高,PDMS 及 LPS 中的 Si—Si 键断裂、重排逐渐生成 Si—H 键和小分子的碳硅烷,

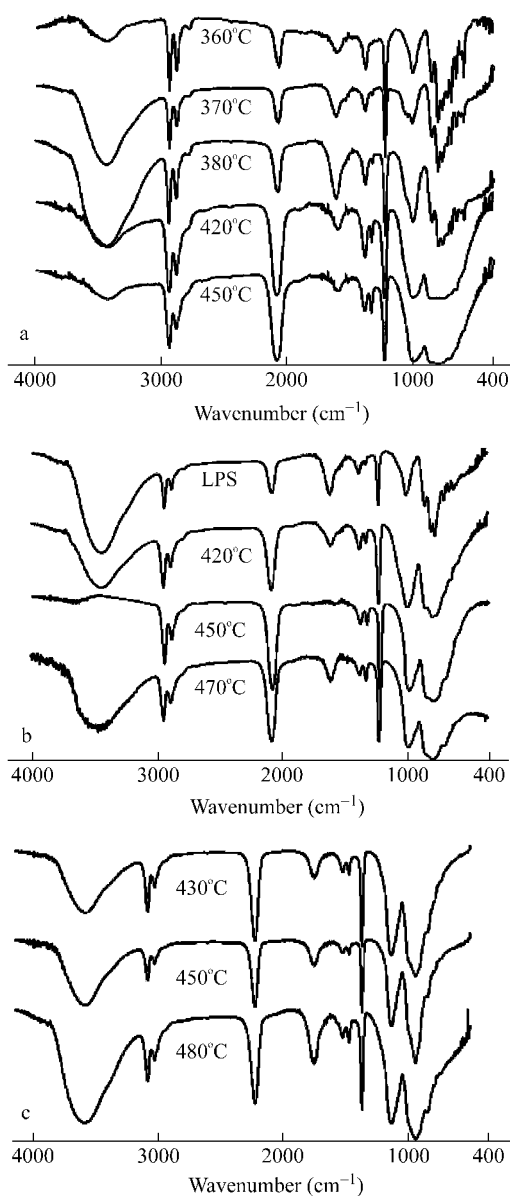


Fig. 1 IR spectra of PCSs synthesized at various temperatures from different raw materials
a) PDMS ; b) LPS ; c) LPCS

同时小分子的碳硅烷分子间主要发生了脱氢缩合反应使分子量长大^[1-3,6-9]。在反应过程中, Si—H 键的生成与消耗是同时进行的, 温度较低时, Si—Si 键断裂、重排生成 Si—H 键的速率大于 Si—H 键的消耗速率, 450℃ 之后, 缩合反应速率随着温度的提高而增大, 而 Si—H 键的生成逐渐完成, 因此 Si—H 键含量先提高后逐渐降低。

比较 IR 谱图上 1360 cm⁻¹ 及 1400 cm⁻¹ 处 PCS 的吸收峰吸光度 $A_{\text{Si-CH}_2}/A_{\text{Si-CH}_3}$, 不同原料合成的 PCS 的支化度与反应时间的关系如图 3 所示。

由图 3 可见, 随着反应温度的升高, 各种原料

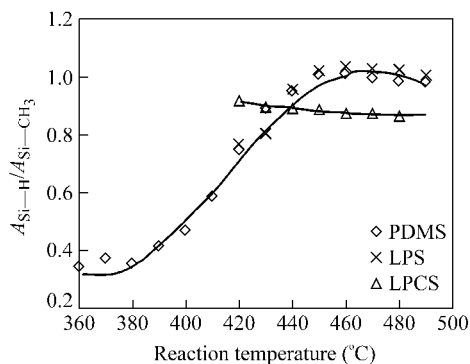


Fig. 2 Influence of reaction temperature on Si—H bond contents of PCSs from different raw materials

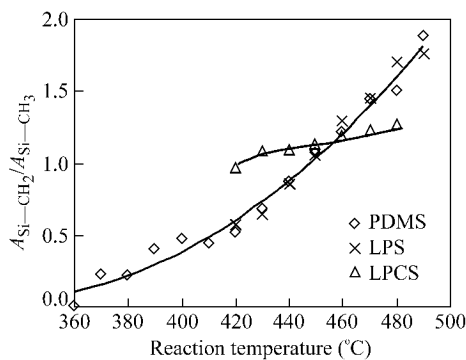


Fig. 3 Influence of reaction temperature on the linearity degree of PCSs from different raw materials

生成的 PCS 的支化度均增加, 相同反应温度下, 以 PDMS 及 LPS 生成的 PCS 的支化度相差不大。原因是, 在 PCS 分子间发生缩合反应过程中, 随着缩合程度的增加, PCS 分子逐渐产生支化, 缩合程度越大, PCS 的支化程度越高。

由于 LPCS 已经是低分子量的 PCS, 含有一定的量 Si—H 键, 所以随着反应温度的升高, 分子间发生缩合, Si—H 键含量逐渐降低, 线性度逐渐降低, 但变化都不大, 因此对 PDMS 生成 PCS 的结构无明显影响。

2.1.3 核磁共振分析 由 IR 分析结果知, 不同温度下生成的 PCS 的 Si—H 键含量及支化度有差异, 为了定量研究 PCS 的 Si—H 键含量及支化度情况, 对 LPS 在 420℃、450℃、490℃ 下合成的 PCS 进行 ¹H-NMR 和 ²⁹Si-NMR 核磁共振分析, 结果如图 4 所示。

在图 4(a) 中, δ 在 4~5 处对应的为 Si—H 键中氢的共振峰, δ 在 0 附近为 C—H 键中氢的共振峰, 并认为其中 δ 为 0.4、-0.1、-0.6 附近分

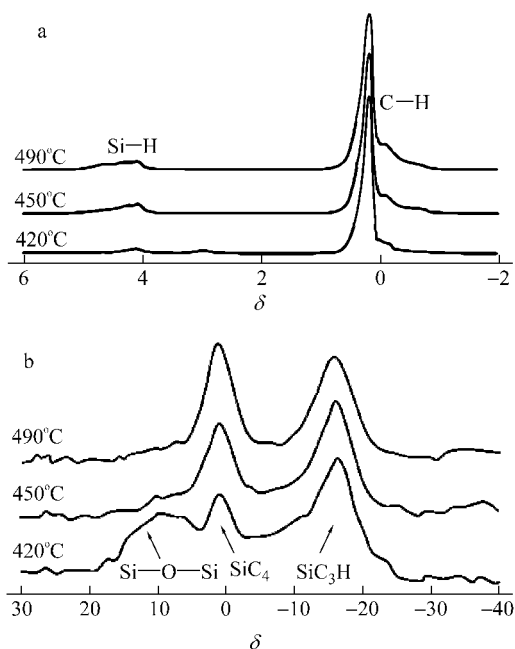


Fig. 4 NMR spectra of PCSs synthesized from LPS at 420°C, 450°C and 490°C, respectively

a) ^1H -NMR spectra ; b) ^{29}Si -NMR spectra

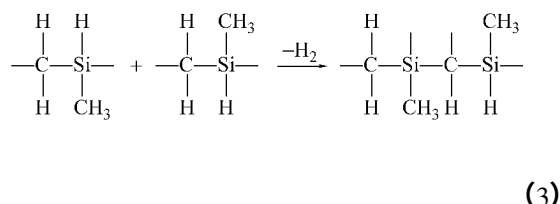
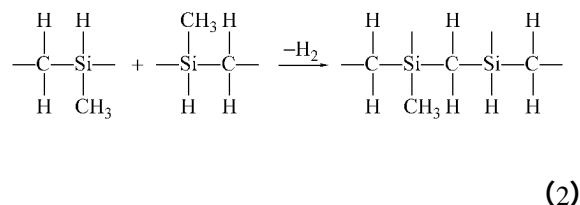
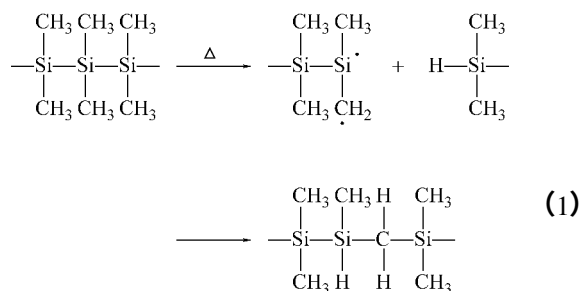
别为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 、 $\text{Si}-\text{CH}_2$ 及 $\text{Si}-\text{CH}$ 单元中氢的共振峰。420°C 合成的 PCS 在 $\delta = 3$ 处的峰为 $\text{Si}-\text{OH}$ 中氢的共振峰。比较 $\text{Si}-\text{H}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 的共振峰面积得 420、450、490°C 下合成的 PCS 的 $\text{Si}-\text{H}$ 与 $\text{C}-\text{H}$ 含量比值分别为 0.052、0.111、0.105。

在图 4(b) 中, δ 在 0.75 处为 SiC_4 中 Si 的共振峰, δ 在 -17.5 处为 SiC_3H 中 Si 的共振峰, 420°C 合成的 PCS 在约 $\delta = 10$ 处的峰为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 中 Si 的共振峰。由图 4(b) 还可看出, 450°C 及 490°C 合成的 PCS 的 $\text{Si}-\text{Si}$ 键含量很低, ^{29}Si 谱图上共振峰在基线误差范围内。420°C 合成的 PCS 中 $\text{Si}-\text{Si}$ 键已被氧化为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 结构, 与紫外分析推测结果一致。据此, 可以推出 420°C 合成的 PCS 中含有 SiC_3H 、 SiC_4 及 $\text{SiC}_x\text{Si}_{(4-x)}$ ($x = 2$ 或 3) 结构单元, 450°C 及 490°C 合成的 PCS 中可以忽略 $\text{SiC}_x\text{Si}_{(4-x)}$ ($x = 2$ 或 3) 结构单元的存在。

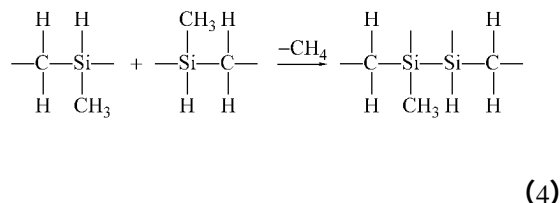
比较 SiC_3H 和 SiC_4 的峰面积, 420°C、450°C 及 490°C 合成的 PCS 的 SiC_3H 与 SiC_4 的比值分别为 4.07、1.42、1.23, 以此可以推测 420°C 合成的 PCS 中, SiC_3H 、 SiC_4 及 $\text{SiC}_x\text{Si}_{(4-x)}$ ($x = 2$ 或 3) 结构单元分别占 52.6%、12.9%、34.5% ; 450°C 合成的 PCS 中, SiC_3H 及 SiC_4 分别占 58.7%、41.3% ; 490°C 合成的 PCS 中, SiC_3H 及 SiC_4 分别占 55.2%、

44.8%。以上结果表明 PCS 的线性度随反应温度的升高而降低, 与 IR 分析结果一致。

根据 PDMS、LPS 在不同温度下产物的 UV、IR 及 NMR 结果可知, 随着反应温度的升高, 产物的 $\text{Si}-\text{Si}$ 键含量逐渐降低, $\text{Si}-\text{H}$ 键含量逐渐降低, 线性度逐渐降低。可以推测, 在高温下, 硅烷与硅碳硅烷中的 $\text{Si}-\text{Si}$ 键继续断裂(式 1), 转化为 $\text{Si}-\text{C}$ 键, 生成低分子的碳硅烷; 随着温度的升高, 碳硅烷分子间发生如式(2)、(3)所示的脱氢缩合反应使分子量长大, 生成 PCS。



研究表明^[1,4,6~8], PCS 合成反应尾气中含有一部分 CH_4 气体, 因此可以推测, 反应过程中, PCS 分子间不仅发生了脱氢缩合, 也存在少量脱甲基缩合, 反应如式(4)所示。



式(2)~(4)所示碳硅烷分子间的缩合反应必然导致 PCS 分子量的增长, 不同原料合成的 PCS 的重均分子量与反应温度的关系图及分子量分布图分别如图 5、图 6 所示。

由图 5 和图 6 可以看出, 随着反应温度的提

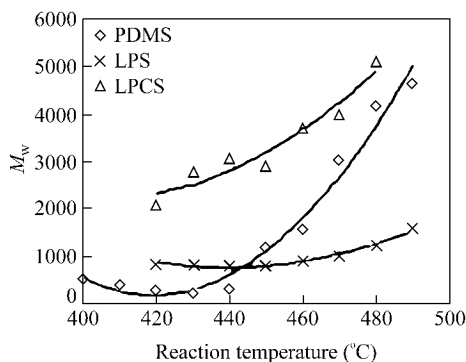


Fig. 5 Influence of reaction temperature on the weight average molecular weight of PCS

高, PCS 的分子量分布向高分子量方向移动, 分子量逐渐增加, 分子量分布逐渐变宽, 说明低分子量的 PCS 通过缩合反应逐渐转化为高分子量的 PCS. 在相同的反应温度下, 从 LPCS 为原料合成的 PCS 的分子量最高, 反应温度高于 450°C 时, 由 LPS 为原料合成的 PCS 分子量最低, 反应温度低于 450°C 时 PDMS 为原料合成的 PCS 分子量最低, 原因为 LPCS 本身就是 PCS, 在高温下可以继续缩合反应使分子量长大, 同样 PDMS 为原料合成 PCS 时, 体系中含有相应于 LPCS 的部分, 所以在 450°C 以下反应时, 该法所得 PCS 的分子量较高. 但如前所述, 随着反应条件的强化, PDMS 反应体系中残渣会降低反应活性, 导致分子量增长速度变慢, 逐渐低于相同温度下 LPS 合成反应体系.

从图 6(a) 和 (b) 可以看出, 从 450°C 开始, PCS 分子量分布图上出现明显的中分子量峰, 分子量明显长大. 此时 Si—H 键含量开始缓慢降低, 说明 PCS 分子间通过脱氢缩合使分子量长大. 反应温度低于 440°C 时, PCS 分子内含有大量 Si—Si 键, 常温空气中易于被氧化或水解, 导致分子量偏大. 反应温度越低, 分子量增长越明显, 分子量分布向高分子方向移动, 说明分子 Si—Si 键含量越高, 与紫外分析结果一致.

2.2 不同温度下蒸馏产物的红外分析

采用改变蒸馏温度, 对 PCS 进行分级. 不同温度下蒸馏产物的 IR 谱图如图 7 所示.

由图 7 可见, 350°C 以下蒸馏所得的馏分的 IR 谱图差别不大, 仅吸收峰有所变化. 根据 IR 谱图上 2100 cm^{-1} 及 1250 cm^{-1} 处 PCS 的特征吸收峰吸光度之比 $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3}$ 计算 Si—H 键含量, 不同蒸馏温度所提 PCS 的 Si—H 键含量与蒸馏温度的关

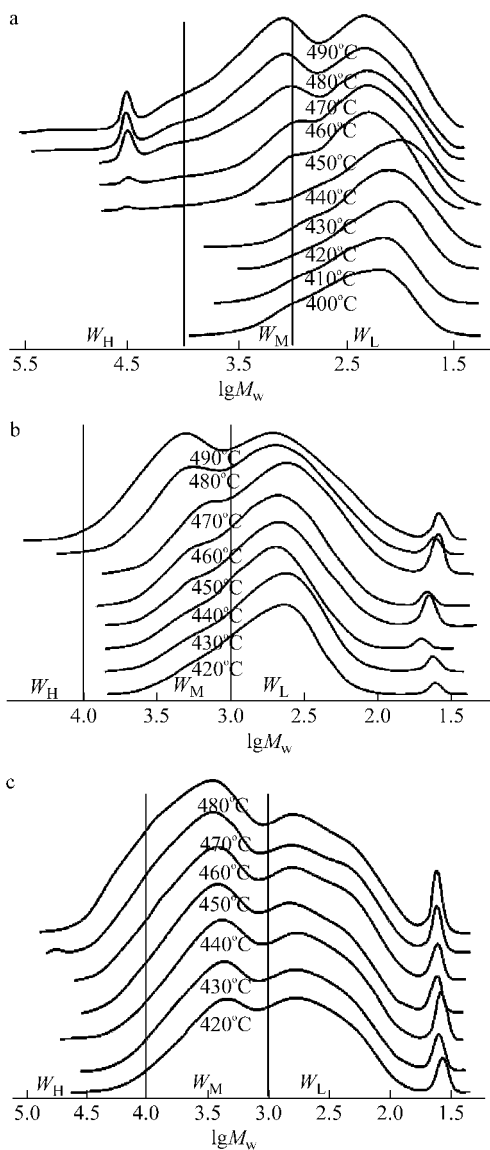


Fig. 6 Molecular weight distributions of PCSs
a) PDMS ; b) LPS ; c) LPCS

系如图 8 所示.

随着蒸馏温度的升高, 蒸馏所得的 PCS 的分子量逐渐增大. 由图 8 可以看出, PCS 的 Si—H 键含量随蒸馏温度的升高先升高后降低, 即 PCS 的 Si—H 键含量随分子量的增大先升高后降低. 当 LPS 中 Si—Si 键受热断裂重排开始生成碳硅烷及 Si—H 键时, 碳硅烷分子量较低, 随着断裂重排反应的进行, 碳硅烷分子量增加, Si—H 键含量逐渐增加. 当反应进行到一定程度时, Si—Si 键含量进一步降低, 断裂重排过程基本结束, 即不再生成 Si—H 键, 同时, 脱 H_2 、 CH_4 的缩合反应使 PCS 分子中 Si—H 键逐渐减少, 表现为产物的分子量增大而 Si—H 键含量降低.

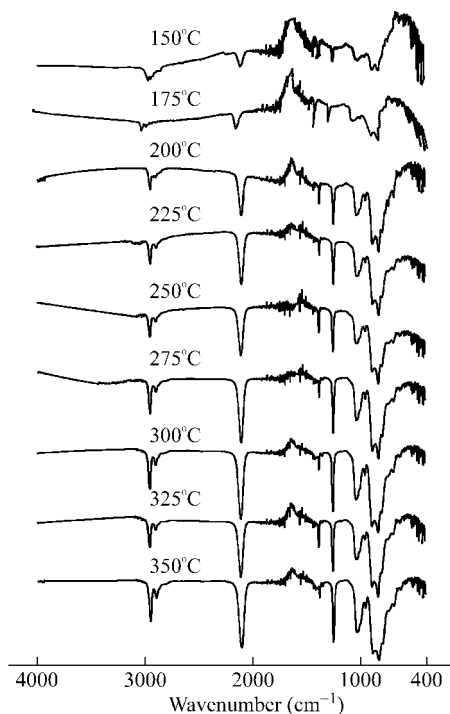


Fig. 7 IR spectra of PCSs distilled at various temperatures

综上所述,随着反应温度的提高,合成的 PCS 分子量明显增加,分子量分布变宽,Si—Si 键含量

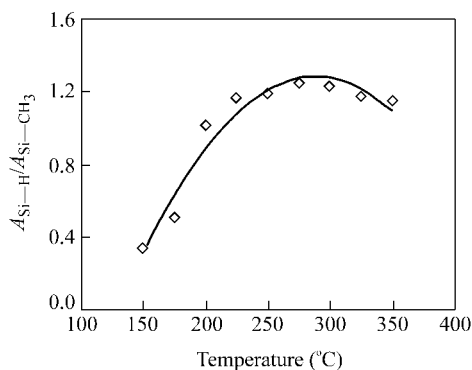


Fig. 8 Si—H bond contents of PCSs distilled at various temperatures

降低,线性度降低. PCS 的 Si—H 键含量随温度提高逐渐升高,当反应温度超过 450°C 时缓慢下降. 当反应温度高于 450°C 时,分子量分布出现中分子量峰,PCS 的 Si—Si 键含量较低,因此,为提高 PCS 的稳定性,合成反应温度应不低于 450°C. 对不同反应温度下合成产物的特性分析表明,PCS 的生成过程是首先发生 Si—Si 键的断键、重排,转化为 Si—C 键,生成低分子的碳硅烷. 随着温度的继续升高,碳硅烷分子间发生脱氢、脱甲烷缩合反应使分子量逐渐长大,生成 PCS.

REFERENCES

- 1 Cheng Xiangzhen(程祥珍). Synthesis of Polycarbosilane under High Pressure and at High Temperature and the derived Silicon Carbide Fibers(聚碳硅烷的高温高压合成与碳化硅纤维制备研究). Doctoral Thesis, National University of Defense Technology(国防科技大学博士学位论文), 2004
- 2 Yajima S, Hasegawa Y, Hayashi J. J Mater Sci, 1978, 13: 2569 ~ 2576
- 3 Ly H Q, Taylor R, Day R J. J Mater Sci, 2001, 36: 4037 ~ 4043
- 4 Cheng Xiangzhen(程祥珍), Song Yongcai(宋永才), Xie Zhengfang(谢征芳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (6): 851 ~ 855
- 5 Song Yongcai(宋永才), Shang Yao(商瑶), Feng Chunxiang(冯春祥). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1995, (6): 753 ~ 757
- 6 Cao Feng(曹峰). Study of Novel Precursors to Prepare Super-high Temperature Resistant SiC Fibers(耐超高温碳化硅纤维新型先驱体研究及纤维制备). Doctoral Thesis, National University of Defense Technology(国防科技大学博士学位论文), 2002
- 7 Ishikawa T, Shibuya M, Yamamura T. J Mater Sci, 1990, 25(6): 2809 ~ 2814
- 8 Drohmann C, Gorbatshevich O B, Muzafarov A M, Möller M. Polymer Preprints, 2000, 41(1): 959 ~ 960
- 9 Hasegawa Y, Okamura K. J Mater Sci, 1986, 21: 321 ~ 328

SYNTHESIS MECHANISM OF POLYCARBOSILANE AT HIGH TEMPERATURE UNDER HIGH PRESSURE

CHENG Xiangzhen, XIE Zhengfang, SONG Yongcai, XIAO Jiayu

(State Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers & Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract Polycarbosilanes (PCSs) were synthesized at high temperature under high pressure with polydimethylsilane (PDMS), liquid polysilane (LPS) and the soluble solid product from PDMS pyrolysis (LPCS), as raw materials, respectively. The PCSs synthesized at different temperatures from different raw materials were characterized by IR, UV, NMR, and GPC, respectively. The structure evolution from raw material to PCS was found. On the other hand, the crude PCS was synthesized at 450°C under high pressure with LPS. After dissolved and vacuum distilled at different temperature, fractions of PCSs with different molecular weights were obtained and characterized by IR. The synthesis mechanism of the PCS at high temperature under high pressure was proposed. The results showed that, during the synthesis process of PCS, Si—Si bonds were converted to Si—C bonds with the reaction temperature increasing, and the low molecular carbosilanes were therefore produced. The molecular weight of carbosilanes increased by dehydrogenation and dehydrocarbonation condensation between small carbosilane molecules, and then PCS was obtained.

Key words Polycarbosilane, Synthesis mechanism, High pressure