

高分子量聚碳硅烷合成研究*

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 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聚碳硅烷(PCS)出发,进行热压合成制备高分子量的 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,采用从常压合成得到的中低分子量 PCS 出发进行热压合成的化学方法,可以制备得到高分子量的 PCS.控制热压反应温度在 460 ~ 470℃、预加压力 1 ~ 2 MPa、反应 6 h 得到先驱体 PCS 的 M_w 在 6400 ~ 8500 之间.热压合成后制得的高分子量 PCS 的支化度有所降低.通过控制热压反应时间可以较好的调控高分子量 PCS 重均分子量的大小.

关键词 先驱体,聚碳硅烷,分子量,合成

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^[1,2].近年来西方各国(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^[3-5].美国科学家 Toreki 等^[6]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 ~ 3.0 GPa,模量为 270 GPa,耐温性能提高到 1700℃.干法纺丝法聚碳硅烷制备 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熔化阶段直接进行高温烧成,降低了大量氧引入的机会,简化了生产工序.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,而且要求其分子量要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.这就需要合成新的高分子量先驱体 PCS,要求其重均分子量(M_w)在 6000 ~ 13000 之间^[6].

高分子量聚碳硅烷是干法纺丝法制备低氧含量 SiC 纤维的重要先驱体.多年的先驱体 PCS 合成的实践表明,无论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 之间,分子量稍高一点的 PCS 的

重均分子量一般不会超过 4500^[1,7,8],很难合成出高分子量($M_w > 6000$)的先驱体聚碳硅烷. Toreki 等^[6]采用沉淀分级的物理方法制备得到了高分子量的 PCS,但该方法存在产量小、工艺过程复杂的问题.本文采用化学合成的方法、从常压合成的中低分子量 PCS 出发,经热压合成制备得到了高分子量的先驱体 PCS.

1 实验部分

1.1 主要原料

实验原料用聚碳硅烷(PCS-0),软化点为 166 ~ 180℃、 M_w 在 2000 左右,采用常压合成的方法自制^[7].

1.2 PCS 的热压合成

将 PCS 原料取 300 g,放入 1 L 高压釜中,置换 N_2 5 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.

1.3 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 1.0 mL/min,以聚苯乙烯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.

* 2006-01-16 收稿,2006-02-23 修稿. 国家 863 计划(项目号 2002AA305101)和国家自然科学基金(基金号 50403010)资助项目;

**通讯联系人, E-mail: xjg502@163.com

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 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$.

1.6 核磁共振分析

液态²⁹Si-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 正交设计方案

为了系统、高效地研究合成工艺条件对合成高分子量 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 正交实验表所示.

Table 1 L9(3⁴) orthogonal design strategy

No	Reaction temperature(°C)	Beginning pressure (MPa)	Reaction time (h)
1	450	1.0	2
2	450	2.0	4
3	450	3.0	6
4	460	1.0	4
5	460	2.0	6
6	460	3.0	2
7	470	1.0	6
8	470	2.0	2
9	470	3.0	4

2.2 M_w 值正交分析

较高的重均分子量对 PCS 能够发生自身热交联来说是首要条件. 因此, 采用重均分子量作为评价指标来探讨合成高分子量 PCS 优选的反应条件. 表 2 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 2 中可以看出, 原料 PCS 的 M_w 为 2200, 经过热压合成后产物 PCS 的 M_w 分布在 $3000 \sim 9000$ 之间, 均有不同程度的提高. 其中, 在所合成得到的样品中 PCS-7 的 M_w 最高, 达到 8400. 图 1 反映了原料 PCS-0 与经热压合成后得到的高分子量 PCS-7 的分子量分布的显著变化情况. 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, 而且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 1×10^4 为宜.

Table 2 Orthogonal analysis via M_w

No	Synthesis condition			M_w
	Reaction temperature (°C)	Beginning pressure (MPa)	Reaction time (h)	
PCS-1	450	1.0	2	3300
PCS-2	450	2.0	4	3600
PCS-3	450	3.0	6	4100
PCS-4	460	1.0	4	4200
PCS-5	460	2.0	6	6500
PCS-6	460	3.0	2	3900
PCS-7	470	1.0	6	8400
PCS-8	470	2.0	2	4200
PCS-9	470	3.0	4	5300
K_1^*	1.1×10^4	1.59×10^4	1.14×10^4	
K_2	1.46×10^4	1.43×10^4	1.31×10^4	
K_3	1.79×10^4	1.33×10^4	1.90×10^4	
$K_1/3$	3667	5300	3800	
$K_2/3$	4867	4767	4367	
$K_3/3$	5967	4433	6333	
RD	2300	867	2533	

* K_i represents the sum of M_w corresponded to number i level of various factors ($i = 1, 2$ or 3); RD is the difference between the maximum and the minimum average M_w corresponded to various levels of each factor.

对表 2 中各因素、水平进行极差 RD 分析可以发现, 反应温度对应的 M_w 极差值为 2300, 保温时间对应的 M_w 极差值为 2533, 反应压力对应的 M_w 极差值相对来说要小的多, 仅仅为 867. 也就是说, 正交实验中的 3 个因素对所合成 PCS 的重均分子量的影响大小为保温时间 > 反应温度 > 反应预加压力. 而保温时间、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. 这是由于热压反应是中低分子量 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反应物浓度有关. 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, 反应物浓度相对增长较快. 因此, 通过调控热压反应时间可以较好的控制产物 PCS 的重均分子量的大小.

此外, 通过比较各因素、水平对应的 M_w 均值还可以看出, 对于反应温度和保温时间来说, 产物 PCS 的重均分子量随着反应温度的提高或反应时间的延长而增大. 对于反应预加压力来说, 随着反应预加压力的增大, 产物 PCS 的重均分子量呈现逐步降低的趋势.

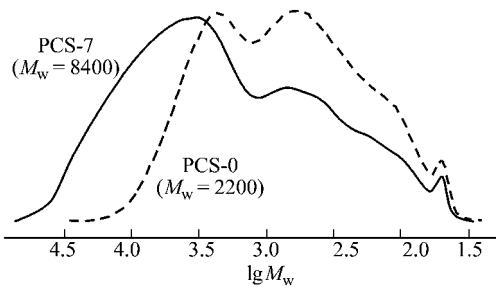


Fig. 1 Molecular weight distributions of PCS-0 and PCS-7

综上所述,采用从常压合成的中低分子量 PCS 出发进行热压合成的方法,可以制备得到高分子量的先驱体 PCS 控制热压反应温度在 460 ~ 470℃、预加压力 1 ~ 2 MPa、反应 6 h 时得到先驱体 PCS 的 M_w 在 6400 ~ 8500 之间.

2.3 高分子量 PCS 的性能与结构

图 2 是 M_w 为 8400 的 PCS-7 的红外谱图. 2100 cm^{-1} 的峰为 PCS 的 Si—H 伸缩振动峰、1250 cm^{-1} 为 PCS 的 Si—CH₃ 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 cm^{-1} (Si—CH₂—Si 的 C—H 面外振动)及 1250 cm^{-1} (Si—CH₃ 变形)处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.正交实验结果如表 3 所示.从表 3 中 GPC 的测试结果看,原料 PCS 的重均分子量为 2200,经过热压聚合后,产物重均分子量均有所提高;另一方面,从产物的软化点来看,经过热压聚合后,产物的软化点有了较大的提高,由原料的 166℃ 提高到 200℃ 以上.这说明从常压合成的中低分子量 PCS 出发,经热压合成后,其分子量得到了较大的提高,可以制备得到高分子量的先驱体 PCS.从表 3 的结果还可以看出,经过热压聚合后,产物 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 键参与反应而进行的,因此反应后产物 PCS

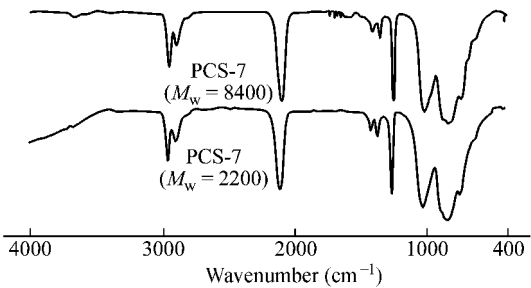


Fig. 2 IR spectra of PCS-0 and PCS-7

的 Si—H 含量有所降低;而由于支化度较高的产物的空间位阻较大,因此较高的体系压力的存在抑制了支化度较高的产物 PCS 的形成,促使 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,从而形成不可溶熔的凝胶和热固性树脂.由此可见,控制热压反应的剧烈程度是合成超高分子量 PCS 的关键.可以通过调控原料 PCS 的分子量大小、降低热压反应温度和延长反应时间、加大起始反应压力等方面来达到避免或尽可能减少制备超高分子量 PCS 时形成的凝胶.

Table 3 The result of orthogonal design

No	M_w	T_m (°C)	$A_{\text{Si-H}}/$	$A_{\text{Si-CH}_2}/$
			$A_{\text{Si-CH}_3}$	$A_{\text{Si-CH}_3}$
PCS-0	2200	166.1	0.943	1.060
PCS-1	3300	209.4	0.909	0.947
PCS-2	3600	218.1	0.930	1.000
PCS-3	4100	241.7	0.887	0.952
PCS-4	4200	239.4	0.903	1.077
PCS-5	6500	> 360	0.897	1.121
PCS-6	3900	249.2	0.899	0.874
PCS-7	8400	> 360	0.894	1.041
PCS-8	4200	241.2	0.906	1.011
PCS-9	5300	289.2	0.901	1.015

热压合成后制得的高分子量 PCS 的支化度有所降低从其²⁹Si-NMR 谱图(图 3)中也得以体现.

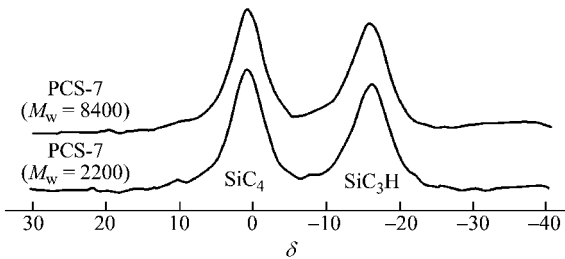


Fig. 3 ²⁹Si-NMR spectra of PCS-0 and PCS-7

在图 3 中, $\delta = 0.75$ 处为 SiC₄ 中 Si 的共振峰, $\delta = -17.5$ 处为 SiC₃H 中 Si 的共振峰.说明在 PCS 的 Si—C 结构单元中,同时含有 SiC₃H 及 SiC₄ 结构单元.原料 PCS 的 SiC₃H 和 SiC₄ 的峰面积之比为 0.91,而热压合成后 PCS 的 SiC₃H 和 SiC₄ 的峰面积之比为 0.94,再次说明热压合成后制得的高分子量 PCS-7 的支化度有所降低.因为 SiC₃H 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 SiC₄ 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, $\text{SiC}_3\text{H}/\text{SiC}_4$ 值越大表明 PCS 的线性度越高.

REFERENCES

1 Yajima S,Hasegawa Y,Hayashi J.J Mater Sci,1978,13 2569 ~ 2576
2 Laine R M,Babonneau F.Chem Mater,1993,5 260 ~ 279
3 Chu Z Y,Song Y C.J Mater Sci lett,1999,18 1793 ~ 1795
4 Shimoo T,Toyoda F,Okamura K.J Mater Sci,2000,35 (13) 3301 ~ 3306
5 Okamura K,Seguchi T.J Inorgan & Organometal Polym,1992,(2) 171 ~ 179
6 Toreki W,Batich C D,Sacks M D,Saleem M,Choi G J,Morrone A A.Compos Sci and Tech,1994,51 145 ~ 159
7 Xue Jingen(薛金根),Chu Zengyong(楚增勇),Feng Chunxiang(冯春祥). Journal of National University of Defense Technology(国防科技大学学报),2001,23(5) 36 ~ 39
8 Cheng Xiangzhen(程祥珍),Xie Zhengfang(谢征芳),Song Yongcai(宋永才),Xiao Jiuyu(肖加余). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(6) 851 ~ 855

SYNTHESIS OF HIGH MOLECULE WEIGHT POLYCARBOSILANE

XUE Jingen, WANG Yingde, Song Yongcai, Qin Molin

(College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defence Technology, Changsha 410073)

Abstract Polycarbosilane (PCS) of high molecule weight was a kind of important precursor for SiC fibers with low oxygen content. High molecule weight PCS was synthesized under high pressure by using PCS of low/middle molecule weight synthesized under normal pressure. The structure and performance of the products were characterized by means of FTIR, GPC and NMR measurements. PCS samples of weight overage molecular weight 6400 ~ 8500 and less degree of branching were obtained. The suitable conditions for preparation are as follows : reaction time 6 h, Temperature 460 ~ 470℃ and pressure 1 ~ 2 MPa.

Key words Precursor, Polycarbosilane, Molecule weight, Synthesis