

## 反应温度对聚二甲基硅烷高压合成聚碳硅烷性能的影响\*

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重点实验室 长沙 410073)

**摘要** 以聚二甲基硅烷(PDMS)为原料,在高压釜内高温高压合成了聚碳硅烷(PCS)先驱体.研究了反应温度对合成的PCS的Si-H键含量、支化度、Si-Si键含量、分子量及其分布、软化点及产率的影响.研究表明,随着反应温度的提高,分子量及软化点均明显增加,分子量分布变宽,支化度升高, Si-Si键含量明显降低.当反应温度低于460℃时, Si-H键含量及产率随反应温度的升高逐渐升高,当反应温度高于460℃时,由于分子间的缩合及热交联二者逐渐降低.在反应过程中PDMS首先转化为小分子量的PCS,然后是小分子PCS分子间发生脱氢及少量脱甲烷缩合使分子量长大.当反应温度高于450℃时,PCS分子量分布出现中分子量峰, Si-Si键含量较低,在室温空气中比较稳定.

**关键词** 反应温度, 聚二甲基硅烷, 高压合成, 聚碳硅烷, 性能

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纤维的不熔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纤维的性能具有十分重要的决定作用<sup>[1-3]</sup>.因此,先驱体的合成在SiC纤维的制备中具有举足轻重的作用,研究PCS的合成条件及其对PCS特性的影响,具有十分重要的意义.

国内自开展先驱体法制备SiC纤维研究以来,一直采用常压高温裂解法合成PCS先驱体,该法合成时间长,工艺参数多,产率低,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键含量低等<sup>[4,5]</sup>.国内鲜见用PDMS高温高压合成PCS的相关报道.

正交实验分析表明,在PDMS高温高压合成工艺中,反应温度、反应时间、预加压力对合成的PCS结构及性能都有影响,其中,反应温度的影响最为显著.反应温度较低时,PDMS裂解转化不完全,导致PCS组成结构中Si-Si键含量高.其中的Si-Si键在常温下即易被氧化水解,从而导致PCS的组成、结构及性能不稳定.为满足后续不熔化工艺的要求,通常要求所合成的PCS先驱体具有较高的Si-H键含量.在PCS的合成过程中,PCS分子量的增长是通过Si-H与Si-H、Si-

CH<sub>3</sub>及C-H间的缩合来完成的,因此,PCS分子量的增长导致Si-H键含量的降低,从而导致PCS的不熔化反应活性降低.当反应温度过高时, Si-H缩合加剧,PCS分子量过大,甚至发生交联,此时Si-H键含量低,不利于后续的熔融纺丝及不熔化处理.为此,本文系统研究了PDMS高压合成PCS的合成温度对其结构及性能等的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 PCS的合成与后处理

将一定量的PDMS置于热压釜内,抽真空及用高纯氮气多次置换釜内气体,最终预加0.5 MPa的N<sub>2</sub>,密封.然后程序升温至360~490℃,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,进行减压蒸馏,得浅棕黄色树脂状PCS.

### 1.2 PCS先驱体的表征

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4000~400 cm<sup>-1</sup>.紫外分析(UV),采用UV-1201紫外光谱仪,PCS的二甲苯溶液浓度为0.1g/50 mL.分子量及其分布,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.软化点,采用HMK熔点测试仪测定PCS的软化点.

\* 2004-12-25 收稿, 2004-05-06 修稿; 湖南省自然科学基金资助项目(基金号 03JJY3070); \*\* 通讯联系人, E-mail: jiaiyuxiao@tom.com

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外分析

PDMS 及 360、370、420、450℃ 合成的 PCS 的红外谱图如图 1 所示。

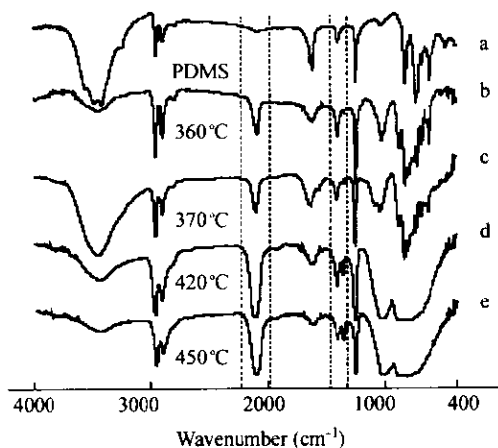


Fig. 1 Infrared spectra of PDMS (a) and PCS (b~e)

图 1 PDMS 的谱图中, 2950、2900  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{CH}_3$  的 C—H 伸缩振动峰, 1400  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{CH}_3$  的 C—H 变形振动峰, 1250  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{CH}_3$  变形峰, 1000 ~ 1100  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  及  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  的 Si—O 伸缩振动峰, 820、750、690  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{CH}_3$  的摆动及 Si—C 伸缩振动峰。

在 PCS 的谱图中, 除 2950、2900  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{CH}_3$  的 C—H 伸缩振动峰, 1400  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{CH}_3$  的 C—H 变形振动峰外, 在 2100  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 Si—H 伸缩振动峰, 随着反应温度的升高, 1360  $\text{cm}^{-1}$  处逐渐出现了  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$  的 C—H 面外振动峰, 1020  $\text{cm}^{-1}$  处出现了  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$  的  $\text{CH}_2$  变形振动峰, 650 ~ 900  $\text{cm}^{-1}$  处  $\text{Si}-\text{CH}_3$  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  $\text{Si}-\text{CH}_3$ 、 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{H}$  等结构单元的 PCS 分子。

图 1 中, 3400  $\text{cm}^{-1}$  及 1600  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $\text{H}_2\text{O}$  峰, 为样品受潮或 KBr 未烘干, 或因为氧化、水解产生的 —OH 吸收峰。可见, 当反应温度高于 370℃ 时, PDMS 在不同温度下合成的 PCS 的红外谱图基本一致, 仅吸收峰强度有所变化。

本文以 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  $A(\text{Si}-\text{H})/A(\text{Si}-\text{CH}_2)$  来表征 PCS 的 Si—H 含量, 以 1360  $\text{cm}^{-1}$  处  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$  的 C—H 面外振动峰与 1400  $\text{cm}^{-1}$  处

$\text{Si}-\text{CH}_3$  的 C—H 变形振动峰吸光度之比  $A(\text{Si}-\text{CH}_2)/A(\text{Si}-\text{CH}_3)$  来表征 PCS 的支化度<sup>[4-7]</sup>。图 2 为 PCS 的 Si—H 键含量、支化度与反应温度的关系。

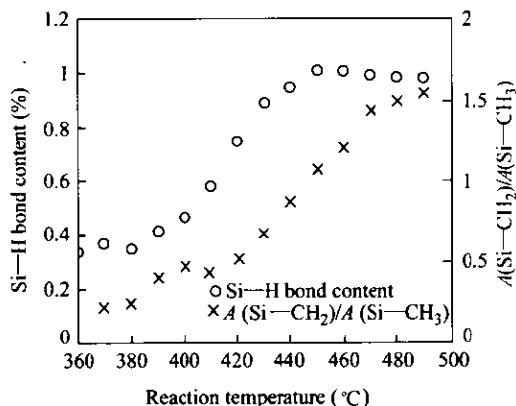
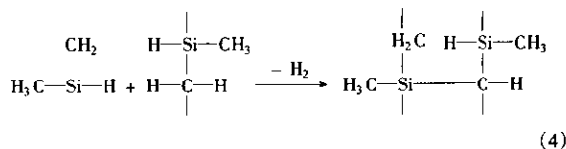
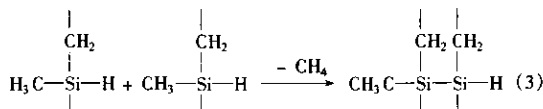
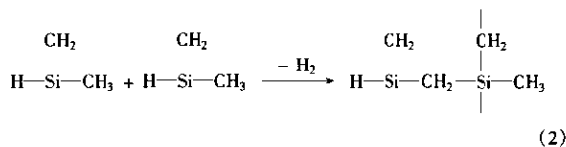
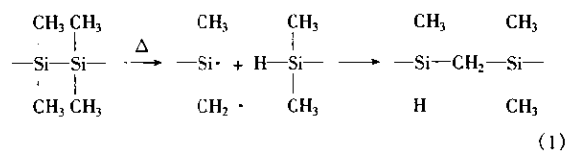


Fig. 2 Influence of reaction temperature on Si—H bond content and branched degree of PCS

由图 2 可以看出, 随着反应温度的提高, PCS 的 Si—H 键含量逐渐升高, 当反应温度超过 450℃ 时缓慢下降。支化度随着反应温度的提高逐渐增加。这是因为, 随着温度的升高, PDMS 中的 Si—Si 键断裂、重排逐渐生成 Si—H 键和小分子的硅碳烷, 反应如式(1)所示, 同时小分子的硅碳烷分子间主要发生了 Si—H 键及少量脱甲烷的缩合反应使分子量长大, 反应如式(2)、(3)、(4)所示<sup>[3,6-9]</sup>。



在反应过程中, Si—H 键的生成与消耗反应是同时进行的, 温度低于 460℃ 时, Si—Si 键断裂、重排反应占优势, Si—H 键的生成速率大于其消耗速率, 表现为 Si—H 键含量逐渐升高。460℃ 之

后,缩合反应速率随着温度的提高而增大,而 Si—H 键的生成逐步完成,因此图 2 中 Si—H 键含量先增大后逐渐降低.由于在 PCS 分子间发生了 Si—H 与 Si—H、Si—CH<sub>3</sub>、C—H 发生脱 H<sub>2</sub> 或 CH<sub>4</sub> 的缩合反应,反应温度越高,聚合程度越大,所以分子量逐渐长大,支化度逐渐增大.

## 2.2 紫外分析

PDMS 在不同温度下反应所得 PCS 的紫外光谱图如图 3 所示.

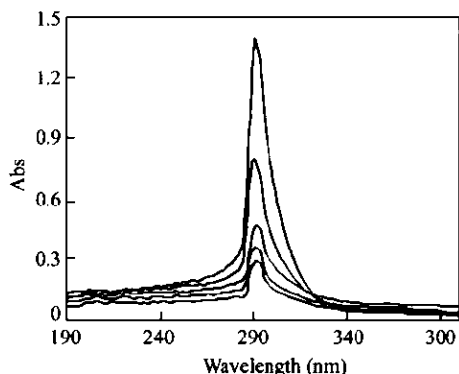


Fig. 3 UV spectra of PCS synthesized at different temperature

Curves from top to bottom corresponding to the reaction temperature 420, 440, 450, 470, 490°C, respectively

由图 3 可以看出,PCS 在 290 nm 处存在吸收峰,说明 PDMS 反应生成的 PCS 仍然含有 Si—Si 键<sup>[3]</sup>.随着反应温度的升高,吸收峰降低,即 Si—Si 键含量降低.研究表明,PDMS 在 360°C 以上发生 Si—Si 键的断裂重排转化为 Si—C 键,因此,在高的反应温度下, Si—Si 键转化程度较高,吸收峰强度降低.当温度高于 450°C 时,吸收峰强度显著降低,PCS 中的 Si—Si 键含量较低.由于 PCS 中的 Si—Si 键在常温空气中即易于被氧化及水解,导致 PCS 组成、结构及性能不稳定,对 SiC 纤维的制备不利,因此在 PCS 先驱体的合成过程中,反应温度应不低于 450°C.

## 2.3 分子量及其分布

PCS 的重均分子量及软化点与反应温度的关系如图 4 所示.

不同反应温度下合成的 PCS 的分子量分布如图 5 所示.

由图 4 和图 5 可以看出,随着反应温度的提高,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,软化点逐渐升高,说明低分子的 PCS 通过缩合反应逐渐转化为

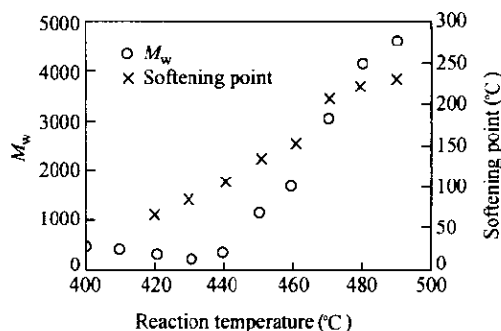


Fig. 4 Influence of reaction temperature on  $M_w$  and softening point of PCS

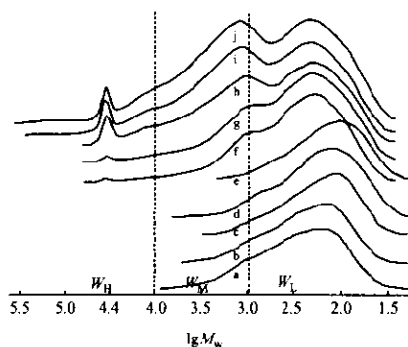


Fig. 5 The molecular weight distributions of PCS

Curve a, b, c, d, e, f, g, h, i, j corresponding to the reaction temperature 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490°C, respectively

高分子的 PCS.反应温度高于 460°C 以后,分子量、软化点增长迅速,说明缩聚反应速率增加.在图 5 中,以  $\lg M_w = 3.0$  (相当于  $M_w = 1000$ )、 $4.0$  (相当于  $M_w = 10000$ ) 为界线相应将分子量分为三部分<sup>[3,6,7]</sup>,认为其中  $\lg M_w < 3.0$  为低分子量部分 ( $W_L$ );  $\lg M_w > 4.0$  为高分子量部分 ( $W_H$ );  $3.0 < \lg M_w < 4.0$  为中分子量部分 ( $W_M$ ).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,并开始出现高分子量部分,与 Si—H 键含量变化趋势一致,进一步说明了分子量长大主要是因为分子间的 Si—H 键缩合.反应温度低于 450°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,相当于在 PCS 中引入了氧,导致分子量偏大.反应温度越低,PCS 分子中的 Si—Si 键含量越高,分子量偏离得越大,这与紫外分析的结果是一致的.因此,为提高 PCS 的稳定性,其合成温度应不低于 450°C.

## 2.4 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.不同反应温度下所得 PCS 产率如图 6 所示.

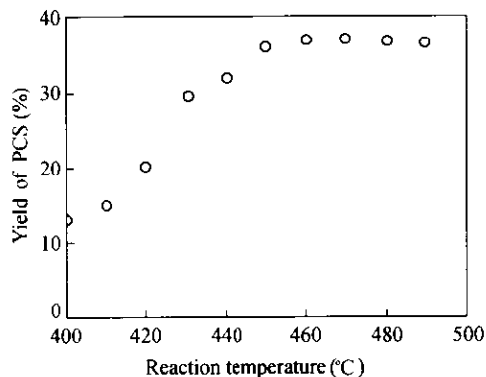


Fig. 6 Influence of reaction temperature on the yield of PCS

由图 6 可见,随着反应温度的提高,PCS 的产率逐渐升高,当反应温度高于 460°C 时,产率又缓慢下降.这是因为在减压蒸馏过程中,小分子的 PCS 被蒸掉,而随着反应温度的升高,PCS 的分子

量逐渐增大,小分子量部分逐渐减少,因此被减压蒸掉的部分逐渐减少,产率逐渐提高.当反应温度高于 460°C 时,由于缩合反应速率增加,生成了分子量太高而不能溶解的大分子,导致产率又缓慢降低,印证了 Si—H 键含量及分子量增长的变化趋势.

随着反应温度的提高,合成的 PCS 分子量及软化点均明显增加,分子量分布变宽,支化度升高.当反应温度高于 450°C 时,PCS 分子量分布出现中分子量峰,并开始出现高分子量部分.当反应温度低于 460°C 时, Si—H 键含量及产率随反应温度的升高而逐渐升高,当反应温度高于 460°C 时,由于分子间的缩合反应,二者逐渐降低.

PDMS 转化为 PCS 分子的过程可分为两步,先是 PDMS 转化为小分子 PCS,然后是分子间的脱氢及少量脱甲烷缩合使分子量长大.紫外分析表明,随着反应温度的提高,所合成 PCS 分子中的 Si—Si 键含量降低,因此,为提高 PCS 的稳定性,合成反应温度应不低于 450°C.

## REFERENCES

- 1 Jr C S, Wesson J P, Williams T C. *Ceramic bulletin*, 1983, 6(8): 912 ~ 915
- 2 Laine R M, Babonneau F. *Chem Mater*, 1993, 5: 260 ~ 279
- 3 Yajima S, Hasegawa Y, Hayashi J. *J Mater Sci*, 1978, 13: 2569 ~ 2576
- 4 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
- 5 Song Yongcai(宋永才), Wang Ling(王岭), Feng Chunxiang(冯春祥). *Polym Mater Sci Eng(高分子材料科学与工程)*, 1997, 13(4): 30 ~ 33
- 6 Ly H Q, Taylor R, Day R J. *J Mater Sci*, 2001, 36: 4037 ~ 4043
- 7 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
- 8 Hasegawa Y, Okamura K. *J Mater Sci*, 1986, 21: 321 ~ 328
- 9 Hemida A T, Birot M, Pillot J P. *J Mater Sci*, 1997, 32: 3475 ~ 3483

## INFLUENCE OF REACTION TEMPERATURE ON THE PROPERTIES OF POLYCARBOSILANE SYNTHESIZED FROM POLYDIMETHYLSILANE UNDER HIGH PRESSURE

CHENG Xiangzhen, XIE Zhengfang, SONG Yongcai, XIAO Jiayu

(*State Key Lab of Advanced Ceramic fibers & composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073*)

**Abstract** The polycarbosilane (PCS) precursor for SiC fibers was synthesized in an autoclave from polydimethylsilane (PDMS). The influence of reaction temperature on the Si—H bond content, degree of branching, Si—Si bond content, molecular weight and distribution, softening point and yield of the PCS was investigated. The results showed that, with raising the reaction temperature the weight average molecular weight, degree of branching and softening point increased, the molecular weight distribution broadened and the Si—Si bond content decreased. The Si—H bond content and PCS yield increased with temperature in the range below 460°C and decreased over 460°C. The conversion process included initially the formation of PCS by thermal decomposition of PDMS and then the increase in molecular weight by condensation among the PCS molecules. A medium molecular weight peak appeared while the reaction temperature was over 450°C, and the PCS was stable with low Si—Si bond contents in air at room temperature.

**Key words** Reaction temperature, Polydimethylsilane, Polycarbosilane, High pressure, Properties