

超高分子量聚碳硅烷的合成与表征

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: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质量的 PCS,并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 1~2 MPa、反应 6h 时得到先驱体 PCS 的 M_w 为 6 400~8 500;热压合成后制得的超高分子量 PCS 的 Si—H 含量和支化度有所降低;通过控制热压反应时间可以较好的调控超高分子量 PCS 的重均分子质量的大小。

关键词:先驱体;聚碳硅烷;分子量;合成

中图分类号:TQ163.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)06-0048-03

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 Materials Engineering, National University of Defence Technology, Changsha, 410073, China)

Abstract: By the 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. Through research by FT-IR, GPC and NMR, its' structure and performance were characterised. It was found that PCS with a super high molecule weight could be synthesized under high pressure from the PCS with a low/middle molecule weight synthesized under normal pressure. Suitable reaction time should be 6 hours at 460℃ to 470℃ and under 1 MPa to 2 MPa beforehand. Average molecule weight of the as-synthesized PCS was 6 400 to 8 500. Both its' degree of branching and the content of Si—H decreased. The average molecule weight of PCS with a super high molecule weight could be better adjusted by means of adjustment of reaction time.

Key words: precursor; polycarbosilane; molecule weight; synthesis

采用干法纺丝、直接高温烧成的工艺制得的低氧含量 SiC 纤维^[1](商品名为 UF-80),耐温性能提高到 1 700℃,并且降低了大量氧引入的机会,精简了生产工序,在航空航天等领域具有广泛前景^[2-3]。该法要求先驱体聚碳硅烷(polycarbosilane, PCS)的相对重均分子质量(M_w)在 6 000~13 000^[1],但是通常 PCS 的相对重均分子质量一般在 1 500~2 600,高分子质量 PCS 的 M_w 一般不会超过 4 500^[2,4-5],很难合成出超高分子量($M_w > 6 000$)的先驱体聚碳硅烷。William Toreki 等^[1]采用沉淀分级的物理方法制备得到了超高分子质量的 PCS,但该方法存在产量小、工艺过程复杂的问题。笔者从常压合成的中低分子量 PCS 出发,经热压合成制备得到了超高分子质量的先驱体 PCS。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料用聚碳硅烷(PCS-0),软化点为 166~

180℃、 $M_w \approx 2 000$,常压合成自制^[4]。

1.2 PCS 的热压合成

做 3 因素 3 水平正交设计实验,3 因素为反应温度、反应时间、初始压力。将 300 g 原料 PCS-0,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,再进行减压蒸馏处理。

1.3 热压反应时间对 PCS M_w 质量的影响

在 460℃和 2 MPa 预加压力的条件下,研究热压反应时间对 PCS 分子质量的影响。

2 结果与讨论

2.1 M_w 值正交分析

较高的重均分子质量对 PCS 能够发生自身热交联来说是首要条件。因此采用重均分子质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,原料 PCS-0 经过热压合成后产物 PCS 的 M_w 为 3 000 ~ 9 000,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 8 413。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。干法纺丝用的先驱体聚碳硅烷的相对重均分子质量不宜超过 10 000。

表1 M_w 值正交分析

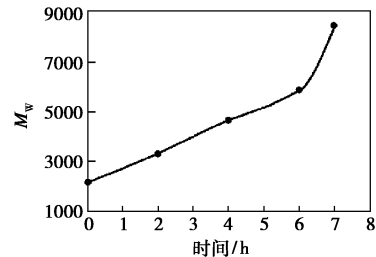
编号	反应温度/°C	预加压力/MPa	反应时间/h	指标值(M_w)
PCS-1	450	1.0	2	3351
PCS-2	450	2.0	4	3571
PCS-3	450	3.0	6	4107
PCS-4	460	1.0	4	4192
PCS-5	460	2.0	6	6486
PCS-6	460	3.0	2	3893
PCS-7	470	1.0	6	8413
PCS-8	470	2.0	2	4185
PCS-9	470	3.0	4	5287
K_1	11029	15956	11429	
K_2	14571	14242	13050	
K_3	17885	13287	19006	
$K_1/3$	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	

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 2 285.3,保温时间对应的 M_w 极差值为 2 525.7,反应压力对应的 M_w 极差值相对来说要小得多,仅仅为 889.7。保温时间、反应温度对所合成 PCS 的 M_w 的影响要远大于反应预加压力的影响,这主要是因为热压反应过程是中低分子质量 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,分子质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质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

好地控制产物 PCS 的重均分子质量的大小。

2.2 热压反应时间对 PCS M_w 及其分布的影响

图1反映了热压反应时间对 PCS 的 M_w 的影响,可看出随着热压反应时间的延长,PCS 的 M_w 逐渐增大;当反应到一定程度后,PCS 的 M_w 快速增大。这是由于热压反应过程是中低分子质量 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 M_w 增大。

图1 热压反应时间对 PCS 的 M_w 的影响

2.3 超高分子质量 PCS 的结构与性能

图2反映了超高分子质量 PCS 的 M_w 及其分布,可以看出,热压反应后超高分子质量 PCS 的低分子质量部分(M_w 小于 1 000)明显减少、高分子质量部分显著增加;而且在超高分子质量 PCS 的 GPC 谱图中开始出现一个超高分子质量峰(M_w 大于 10 000)。

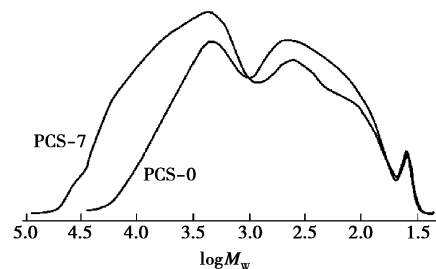


图2 超高分子质量 PCS 的 GPC 谱图

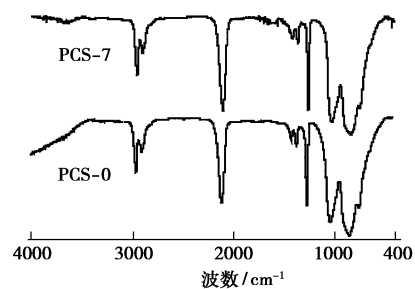


图3 超高分子质量 PCS 的红外谱图

图3是 M_w 为 8 413 的 PCS-7 的红外谱图。

$2\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 为 PCS 的 Si—H 伸缩振动峰、 $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$ 为 PCS 的 Si—CH₃ 变形峰,以这 2 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 $1\ 360\ \text{cm}^{-1}$ (Si—CH₂—Si 的 C—H 面外振动)及 $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$ (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。

由图 3 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。可以看出,经过热压聚合后,产物超高分子量 PCS 的 Si—H 含量和支化程度均有所降低。这是因为 PCS 分子质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 的 Si—H 含量有所降低;而由于在热压反应过程中,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。

热压合成后制得的超高分子量 PCS 的支化度有所降低从其 ²⁹Si—NMR 谱图(图 4)中也得以体现: $\delta = 0.75$ 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超高分子量 PCS 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, SiC₃H/SiC₄ 值越大表明 PCS 的线性度越高。

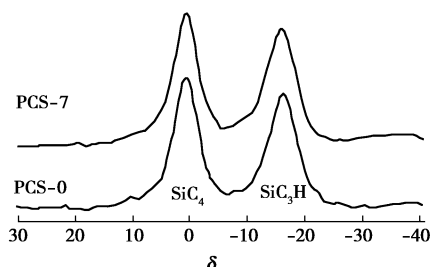


图 4 超高分子量 PCS 的 ²⁹Si—NMR 谱图

综上所述,控制热压反应温度在 460 ~ 470 °C、预加压力 1 ~ 2 MPa、反应 6 h 时得到超高分子量 PCS 的 M_w 为 6 400 ~ 8 500。通过控制热压反应时间可以较好地调控超高分子量 PCS 的 M_w 。热压合成后制得的超高分子量 PCS 的 Si—H 含量和支化度有所降低。

参考文献

- [1] Toreki W. Polymer-derived silicon carbide fibers with low oxygen content and improved thermomechanical stability [J]. Compos SiC And Tech, 1994, 51: 145 - 159.
- [2] 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.
- [3] Baldus P, Jansen M, Sporn D. Ceramic fibers for matrix composites in high-temperature engine applications [J]. Science, 1999, 285: 699 - 703.
- [4] 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.
- [5] 程祥珍, 谢征芳, 宋永才, 等. 反应温度对聚二甲硅烷高压合成聚碳硅烷性能的影响 [J]. 高分子学报, 2005(6): 851 - 855. ■

房屋建筑品牌 Eurodorthz 将参加 2006 年法兰西家居装饰艺术展

法国房屋建筑业的著名品牌 Eurodorthz 将参加于 2006 年 6 月 27 日至 7 月 1 日在上海举行的“艺术法国, 家中绽放”——2006 年法国家居装饰艺术展览, 在展览期间该公司将向中国观众介绍以下几种建筑用化工产品:

(1) 用于改性灰浆和混凝土的产品

Maxiniv 是由一种超级塑性剂和一种抗沉淀剂组成。Maxifuge 是用来制造涂在混凝土块上的薄层防水涂料的一种产品。

(2) 用于对地砖和涂层进行处理的产品

Lasursol 是一种表面涂层产品,用以对带有孔隙的地面进行保护和装饰性处理。EpoFix 是一种可以用来制造装饰性外表保护层(“石头上的地毯”、彩色石英、防滑地面等等)的化工产品。“上蜡混凝土和彩色灰浆”(Béons cirés et mortiers coloré)是对室内地面和涂层材料进行增值处理,维护和延长使用寿命的产品。Maxéanche 是一种粘

贴式的薄膜,柔软、密封性好、耐磨强度大,可以在室内使用(比如厨房、浴室、淋浴间等等),也可以在室外使用。Polyplast 用于修理和对表面进行处理用的腻子,有多种用途,可染色,可用于室内和室外装饰。

(3) 用于木材处理的化工产品

Xylovert 是用于对木材进行防虫蛀和防真菌处理的化工产品,百分之百天然,处理后能够保持木材的原始外观。“木材的防水处理”产品(Hydrofuge du bois)具有防水、密封的作用,产品为无色或者天然色。防水油剂(HydroLéfuge)可以对木材进行防水和防污渍保护处理,但同时不会改变木材的外观。木材浸渍保护剂(Imprebois)是采用“植物油”对木材进行防护处理,可以使经过处理后的某些木材具有“被水浸湿”了的外观。Dorthz lasure 是装饰用的木材成品,经过防真菌和防虫蛀处理。

(法国科技新闻处)