

液态聚硅烷高压合成聚碳硅烷先驱体的组成与结构表征

Composition and Structure Characterization of
Polycarbosilane Precursor Synthesized from
Liquid Polysilane Under High Pressure

程祥珍, 宋永才, 谢征芳, 肖加余, 王应德

(国防科技大学新型陶瓷纤维与复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073)

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

(State Key Lab of Novel Ceramic Fibers & Composites, National University of
Defense Technology, Changsha 410073, China)

摘要: 以液态聚硅烷(LPS)为原料,首次在高温高压条件下制备了聚碳硅烷(PCS)先驱体,对其组成及结构进行了表征。研究表明,LPS 高压合成的 PCS 是以 Si—C 为主链的聚合物。其重均分子量为 2861,分子量分布系数为 1.92,实验式为 $\text{SiC}_{1.89}\text{H}_{4.81}\text{O}_{0.05}$,主要含有由 Si—CH₃, Si—CH₂—Si, Si—H 组成的 SiC₄, SiC₃H 等结构单元,C—H/Si—H 值约为 9.83, SiC₃H/SiC₄ 值约为 0.48,是支化度较高的分子。高压合成的 PCS 比常压 PCS 有高的分子量及 Si—H 键含量,比常压合成体现出了 PCS 先驱体的优异性。

关键词: 液态聚硅烷;高压;聚碳硅烷;组成;结构

中图分类号: TQ343 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2005)01-0058-03

Abstract: The polycarbosilane (PCS) precursor for SiC fiber was synthesized in an autoclave with liquid polysilane (LPS), which was obtained by thermal decomposition of polydimethylsilane (PDMS). The composition and structure of the PCS were characterized. The results showed that the PCS was the general term for organosilicon polymers with a Si—C backbone. The weight average molecular weight (M_w) of PCS was about 2861, and the polydispersity index, M_w/M_n (weight average to number average molecular weight), was about 1.92. Elemental analysis gave an empirical formula of $\text{SiC}_{1.89}\text{H}_{4.81}\text{O}_{0.05}$. IR and NMR showed the presence of SiC₄ and SiC₃H structure units containing Si—CH₃, Si—CH₂—Si and Si—H groups. From the ratio of C—H and Si—H intensity areas in ¹H-NMR spectra, the value of C—H / Si—H was about 9.83. From ²⁹Si-NMR spectra, the ratio of SiC₃H to SiC₄ units was about 0.48. The PCS synthesized under high pressure was better for precursor for SiC fiber than that of synthesized under normal pressure, because the PCS synthesized under high pressure had higher molecular weight and Si—H bond content.

Key words: liquid polysilane; high pressure; polycarbosilane; composition; structure

碳化硅(SiC)纤维具有强度高、模量高、耐高温、抗氧化、可编织、电阻率可调,与树脂、金属、陶瓷相容性好等诸多优异特性,作为耐高温材料、先进复合材料增强纤维和高性能雷达吸波结构增强/吸波纤维,在航空、航天、武器装备以及民用耐高温部件等领域具有广阔的应用前景。

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的合成、熔融纺丝、原丝的不熔化与高温烧成等工序。聚碳硅烷(Polycarbosi-

lane, PCS)先驱体是制备高性能 SiC 纤维的关键材料。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,还影响原丝的不熔化过程,从而最终影响烧成纤维的组成、结构及性能^[1,2],因此,PCS 先驱体的合成在 SiC 纤维的制备中具有举足轻重的作用。

PCS 先驱体的合成方法有多种^[2-6]。日本以聚二甲基硅烷(PDMS)为原料,采用高温高压法合成 PCS 先驱体。国内自开展先驱体法制备 SiC 纤维以来,一直采用常压高温裂解法合成 PCS 先驱体。该法首先

将 PDMS 在 360℃ 以上裂解成为液态聚硅烷 (LPS)，再在常压下惰性气氛中 450~470℃ 反应 6~12h，合成 PCS 先驱体。目前没有发现国内外用 LPS 高温高压合成 PCS 的相关报导。本工作将 LPS 在高压釜内高温高压合成了 PCS，并分析了其组成与结构。

1 实验部分

1.1 LPS 的裂解

将一定量的 PDMS (深圳固加化工新型材料有限公司生产) 置于三口烧瓶中，在惰性气氛中，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，用高纯氮气反复置换釜内气体，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。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：采用 HMK 型熔点测试仪测定 PCS 的软化点。

(2) 元素分析：碳元素采用 CS-444 型碳硫分析仪红外吸收法测定；硅元素利用灼烧重量法测定；氧元素采用 IRO-I 型氧测定仪测定；氢元素由差减法得到。

(3) 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。

(4) 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⁻¹。

(5) 核磁共振 (NMR)：用 varian inova-300 型核磁共振仪，分别以 C₆D₆ 为溶剂进行 ¹H-NMR，以 CDCl₃ 为溶剂进行 ²⁹Si-NMR 分析。

2 结果与讨论

2.1 元素组成

以高温高压合成的软化点为 209~219℃ 的 PCS 为例，分析其组成与结构。PDMS 及 PCS 的元素分析结果见表 1。

由表 1 可以看出，与 PDMS 相比，PCS 的 C、H、O 含量降低。这是因为，在反应机理上从以 Si—Si 为主链的 PDMS，发生裂解、重排、缩合反应，生成以 Si—C 为主链的 PCS 和小分子碳氢化合物、H₂、环硅氧烷等，结构的改变导致了元素含量的变化。

表 1 PDMS 及 PCS 的元素分析结果

Table 1 The chemical analysis results of PDMS and PCS

Sample	Mass fraction / %				Empirical formula
	Si	C	H	O	
PDMS	44.82	38.66	14.96	1.56	SiC _{2.01} H _{9.34} O _{0.06}
PCS	49.76	40.34	8.54	1.36	SiC _{1.89} H _{4.81} O _{0.05}

2.2 分子量及其分布

研究表明^[4]，LPS 向 PCS 的转化过程为 LPS 首先转化为小分子的硅碳烷，然后小分子的硅碳烷发生脱氢缩合生成 PCS，因此不同条件下合成的 PCS 的分子量分布有差异。本工作采用的软化点为 209~219℃ 的 PCS 的分子量分布如图 1 所示。

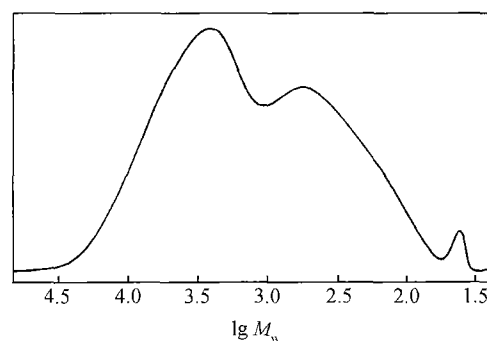


图 1 PCS 的分子量分布曲线

Fig. 1 The molecular weight distribution of PCS

该 PCS 的重均分子量为 2861，分散系数为 1.92，相对于常压相同反应温度及反应时间下合成的 PCS^[5,6] ($M_w=2452$) 来说分子量较高。因为与常压合成相比，部分在常压反应中溢出体系的具有活性的小分子 PCS，在高压体系中不会溢出，而是在压力作用下参与缩聚反应，使分子量长大。

2.3 红外分析

PCS 的红外谱图如图 2 所示，同时列出了 LPS 的红外谱图作为对比。

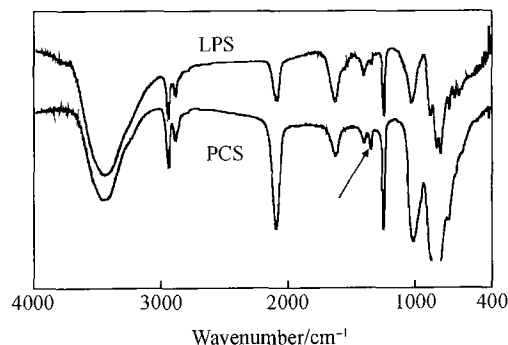


图 2 LPS 及 PCS 的红外谱图

Fig. 2 Infrared spectra of PCS and LPS

图 2 中, 2950cm^{-1} 和 2900cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰, 2100cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{H}$ 伸缩振动峰, 1400cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 变形振动峰, 1250cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 变形峰, 1020cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 的 $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$ 伸缩振动峰, 820cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的摆动及 $\text{Si}-\text{C}$ 伸缩振动峰。因此, LPS 是含有 $\text{Si}-\text{H}$, $\text{Si}-\text{CH}_3$ 和少量 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ (小分子硅碳烷) 官能团的混合物^[7,8]。PCS 谱图中, 除以上峰外, 在 1360cm^{-1} 处存在 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 面外振动峰, 即 PCS 分子中含有 $\text{Si}-\text{CH}_3$, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{H}$ 等结构单元。说明成分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 PCS。 3400cm^{-1} 及 1600cm^{-1} 处的吸收峰为 H_2O 峰, 由于样品受潮或 KBr 未烘干。

比较 2100cm^{-1} 及 1250cm^{-1} 处的特征吸收峰吸光度, 得该 PCS 的 $\text{Si}-\text{H}$ 含量为 1.27。比相同条件下常压合成的 PCS^[5,6] ($A_{\text{Si}-\text{H}}/A_{\text{Si}-\text{CH}_3} = 0.89$) $\text{Si}-\text{H}$ 含量高, 即高压合成的 PCS 的反应活性较高。

2.4 核磁共振分析

PCS 的 ^1H -NMR 和 ^{29}Si -NMR 核磁共振谱图分别如图 3, 4 所示。

在图 3 中, $\text{C}-\text{H}$ 键中的氢所产生的峰在 δ 为 0×10^{-6} 附近。并认为其中 δ 为 0.4×10^{-6} 附近是 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 单元产生的氢峰, δ 为 -0.1×10^{-6} 附近为 $\text{Si}-$

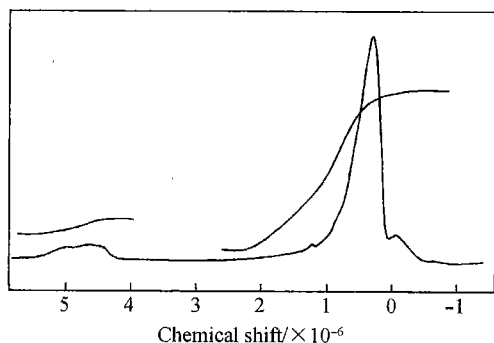


图 3 PCS 的 ^1H -NMR 谱图

Fig. 3 ^1H -NMR spectra of PCS

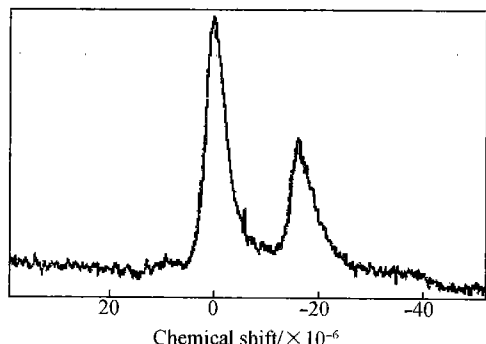


图 4 PCS 的 ^{29}Si -NMR 谱图

Fig. 4 ^{29}Si -NMR spectra of PCS

CH_2 产生的氢峰, δ 为 -0.6×10^{-6} 附近为 $\text{Si}-\text{CH}$ 单元产生的氢峰。 $\text{Si}-\text{H}$ 键中的氢所产生的峰在 δ 为 $(4 \sim 5) \times 10^{-6}$ 附近。比较 $\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{Si}-\text{H}$ 的峰面积得 $\text{C}-\text{H}$ 与 $\text{Si}-\text{H}$ 比值为 9.83, 说明 PCS 的 $\text{Si}-\text{H}$ 含量高, 同红外分析结果一致, 在后续不熔化处理中引进少量的氧即可实现不熔化^[9-11]。

图 4 为以 TMS 为内标, 以 CDCl_3 为溶剂, 用质子去偶的方法得到的 ^{29}Si -NMR 谱图, 其中 $\delta = -0.75 \times 10^{-6}$ 为 SiC_4 产生的 Si 峰, $\delta = -17.5 \times 10^{-6}$ 处为 SiC_3H 产生的 Si 峰, 比较 SiC_3H 和 SiC_4 的峰面积, 比值为 0.48。说明 PCS 含有 SiC_4 及 SiC_3H 两种结构单元, 基本没有 $\text{Si}-\text{Si}$ 键, 而且在 PCS 的 $\text{Si}-\text{C}$ 结构单元中, SiC_3H 约占 32.4%, SiC_4 约占 67.6%, 分子支化度高^[9-11]。

根据上述分析可知, PCS 是以 $\text{Si}-\text{C}$ 键为主链的聚合物, 主要由 $\text{Si}-\text{CH}_3$, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{H}$ 等组成的 SiC_4 , SiC_3H 两种结构单元构成, 由 NMR 结果可推测, 平均每个 PCS 含有一个 $\text{Si}-\text{H}$ 键时, 约含有 10 个 $\text{C}-\text{H}$ 键, 每含有 1 个 SiC_3H 结构单元, 约含有 2 个 SiC_4 结构单元。

研究表明^[4,12], 作为先驱体的 PCS 应该含有尽可能多的 $\text{Si}-\text{H}$ 键及高的分子量。高压合成的 PCS 在此明显比常压合成的 PCS 体现出了优异性。提高 PCS 的分子量有利于提高 SiC 纤维的性能, 但随着分子量的提高, PCS 的支化度逐渐增加, 熔融可纺性会降低。因此高压合成 PCS 下一步的研究重点是如何在提高 PCS 分子量的同时, 降低支化度。

3 结论

根据以上分析可知, LPS 在高温高压下反应生成了以 $\text{Si}-\text{C}$ 为主链的聚合物 PCS。本工作合成 PCS 的重均分子量为 2861, 分子量分布系数为 1.92, 实验式为 $\text{SiC}_{1.89}\text{H}_{4.81}\text{O}_{0.05}$, 主要含有由 $\text{Si}-\text{CH}_3$, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{H}$ 组成的 SiC_4 , SiC_3H 等结构单元, $\text{C}-\text{H}/\text{Si}-\text{H}$ 值约为 9.83, $\text{SiC}_3\text{H}/\text{SiC}_4$ 值约为 0.48, 是支化度较高的分子。高压合成的 PCS 比常压 PCS 有高的分子量及 $\text{Si}-\text{H}$ 键含量, 因此, 对于先驱体法制备 SiC 纤维而言, 高压合成 PCS 比常压合成体现出了优异性。

参考文献

- [1] HASEGAWA Y, OKAMURA K. Synthesis of continuous silicon carbide fiber, part III: pyrolysis process of polycarbosilane and structure of the products [J]. J Mater Sci, 1983, 18: 3633-3648.

(下转第 64 页)

- composites [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1993.
- [2] 任德亮, 齐海波, 丁占来, 等. SiC_p/Al 复合材料搅拌铸造制备工艺的研究[J]. 铸造技术, 1999, (2): 41—43.
- [3] 崔岩. 碳化硅颗粒增强铝基复合材料的航空航天应用[J]. 材料工程, 2002, (6): 3—6.
- [4] 颜永年, 单忠德. 快速成形与铸造技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.
- [5] ANDERSON RHONDA L, LEMBO JOHN, RYNERSON MIKE. Rapid manufacturing of metal matrix composite materials using three-dimensional printing[A]. Proceedings of the TMS Fall Meeting[C]. Warrendale, PA: Minerals, Metals and Materials Society, 2002. 43—52.
- [6] VAIL N K, BARLOW J W, MARCUS H L. Silicon carbide performs for metal infiltration by selective laser sinteringTM of polymer encapsulated powders[A]. HARRIS L MARCUS, JOSEPH J BEAMAN, JOEL W BARLOW. Solid Freeform Fabrication Symposium[C]. Austin, Texas: The University of Texas at Austin, 1993. 204—214.
- [7] AMIT BANDYOPADHYAY, RAJ ATISIVAN, CABE KUHN, et al. Mechanical properties of interconnected phase Alumina-Al composites[A]. DAVID L BOURELL, JOSEPH J BEAMAN, RICHARD H CRAWFORD, et al. Solid Freeform Fabrication Symposium[C]. Austin, Texas: The University of Texas at Austin, 2000. 24—31.
- [8] WEIPING LIU, DUPONT J N. *In-situ* reactive processing of nickel aluminides by laser-engineered net shaping [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2003, 34A (11): 2633—2641.
- [9] 颜永年, 张人佶. 快速成形技术国内外发展趋势[J]. 电加工与模具, 2001, (1): 5—9.
- [10] 徐国贤. 直接金属沉积成形技术的软件及工艺研究[M]. 北京: 清华大学机械工程系, 2001.
- [11] 颜永年, 齐海波. 快速制造的内涵与应用[J]. 航空制造技术, 2004, (5): 26—29.
- [12] VAUCHER S, PARASCHIVESCU D, ANDRE C, et al. Selective laser sintering of aluminium-silicon carbide metal matrix composites[A]. Material Week 2002[C]. Munich: ICM, 2002. 1—8.
- [13] 程晶, 张永忠, 高士友, 等. Al/SiC 复合材料激光快速成形的研究[J]. 稀有金属, 2002, 26(3): 179—182.
- [14] 程晶, 张永忠, 章萍芝, 等. 激光快速成形技术制备 Al/SiC 复合材料工艺参数研究[J]. 金属热处理, 2002, 27(3): 32—35.
- [15] GINGU O, MANGRA M, ORBAN R L. *In-situ* production of Al/SiC_p composite by laser deposition technology [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1999, 89—90: 187—190.
- [16] MAZUMDER J, DUTTA D, KIKUCHI N. et al. Closed loop direct metal deposition: art to part[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2000, (34): 397—414.
- [17] 唐敦乙, 林书栓, 刘志敏. 强流荷电粒子束技术与应用[M]. 北京: 电子工业出版社, 1995.
- [18] CORMIER D, HARRYSSON O, WEST H. Characterization of H13 steel produced *via* electron beam melting [J]. Rapid Prototyping J, 2004, 10(1): 35—41.
- [19] JOHN EDWARD MATZ. Carbide formation in a nickel-based super alloy during electron beam solid freeform fabrication [D]. Massachusetts: MIT, 1999.

收稿日期: 2004-03-23; 修订日期: 2004-12-07

作者简介: 齐海波(1972—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为快速制造及金属基复合材料, 联系地址: 清华大学机械系激光快速成形中心(100084)。

(上接第 60 页)

- [2] 楚增勇, 宋永才, 冯春祥. 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.
- [3] JR C S, WESSON J P, WILLIAMS T C. Polycarbosilane precursors for silicon carbide[J]. Ceramic Bulletin, 1983, 6(8): 912—915.
- [4] YAJIMA S, HASEGAWA Y, HAYASHI J. Synthesis of continuous silicon carbide fiber with high tensile strength and high Young's modulus, part I: synthesis of polycarbosilane as precursor [J]. J Mater Sci, 1978, 13: 2569—2576.
- [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.
- [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, 12(6): 753—757.
- [9] 陆逸, 李效东. 聚碳硅烷的结构鉴定[J]. 宇航材料工艺, 1989, 6: 55—59.
- [10] 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.
- [11] LY H Q, TAYLOR R, DAY R J. Conversion of polycarbosilane (PCS) to SiC-based ceramic, part I: characterisation of PCS and curing products[J]. J Mater Sci, 2001, 36: 4037—4043.
- [12] HASEGAWA Y, IIMURA M, YAJIMA S. Synthesis of continuous silicon carbide fiber, part II: conversion of polycarbosilane fiber into silicon carbide fibers[J]. J Mater Sci, 1980, 15: 720—728.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50082007)

收稿日期: 2004-04-09; 修订日期: 2004-12-10

作者简介: 程祥珍(1977—), 女, 博士研究生, 主要从事 SiC 纤维的研究, 联系地址: 湖南长沙国防科技大学新型陶瓷纤维与复合材料国防科技重点实验室(410073)。