

聚二甲基硅烷高压合成聚碳硅烷的组成、结构及性能表征

程祥珍 肖加余 谢征芳 宋永才

(国防科技大学航天与材料工程学院 CFC 室,长沙 410073)

文 摘 以聚二甲基硅烷(PDMS)为原料,在高压釜内反应制备了聚碳硅烷(PCS)先驱体,并以软化点、元素分析、IR、GPC、NMR、TG-DTG-DTA、XRD 等方法对其组成、结构及性能进行了表征,推测了 PCS 的大致结构模型。研究表明:PCS 数均分子量约 1590,实验式为 $\text{SiC}_{1.87}\text{H}_{7.13}\text{O}_{0.03}$,PCS 分子包含 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 、 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 组成的 SiC_4 、 SiC_3H 等结构单元,由 NMR 知其 $\text{C}-\text{H}/\text{Si}-\text{H}$ 值为 8.84, $\text{SiC}_3\text{H}/\text{SiC}_4$ 为 0.51。热分析表明,在 N_2 气氛中 1 200 裂解后,陶瓷收率为 78.9%。XRD 分析表明,在 N_2 中 1 250 裂解后转化为 β -SiC,晶粒尺寸约 3.75 nm。

关键词 聚二甲基硅烷,高压合成,聚碳硅烷,组成结构,性能

Composition, Structure and Property Characterization of PCS Synthesized From PDMS Under High Pressure

Cheng Xiangzhen Xiao Jiayu Xie Zhengfang Song Yongcai

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

Abstract The polycarbosilane (PCS), the precursor of SiC fibers, is synthesized in an autoclave by thermal decomposition of polydimethylsilane (PDMS). The composition, structure and properties of the PCS are characterized by softening point, element analysis, IR, molecular weight distribution, NMR, TG-DTG-DTA and XRD. Based on these analyses, the chemical structure model of PCS is proposed. Experiment results show that the number average molecular weight is 1 590. Elemental analysis give an empirical formula of $\text{SiC}_{1.87}\text{H}_{7.13}\text{O}_{0.03}$. The PCS shows the presence of SiC_4 and SiC_3H structure units containing $\text{Si}-\text{CH}_3$, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ and $\text{Si}-\text{H}$ groups. From the results of NMR analysis, the ratio of $\text{C}-\text{H}/\text{Si}-\text{H}$ is 8.84 and ratio of $\text{SiC}_3\text{H}/\text{SiC}_4$ is 0.51. The TG curve shows the ceramic yield of PCS pyrolyzed at 1 200 in a N_2 flow is 78.9%. β -SiC microcrystal with the crystal size about 3.75 nm could be obtained after PCS pyrolyzed at 1 250 in a N_2 flow.

Key words Polydimethylsilane, High pressure synthesis, Polycarbosilane, Composition and structure, Property

1 引言

碳化硅(SiC)纤维是一种高强度、高模量、耐高温抗氧化的陶瓷纤维,是先进轻质耐高温结构复合材料的高性能增强纤维之一,目前主要由有机先驱

体转化法制备,一般包括有机先驱体聚碳硅烷(PCS)的合成、熔融纺丝、PCS 纤维的不融化与高温烧成等工序^[1,2]。

PCS 先驱体是制备高性能 SiC 纤维的关键材

收稿日期:2003-11-19;修回日期:2004-03-10

程祥珍,1977 年出生,博士研究生,主要从事高性能 SiC 纤维的研究工作

宇航材料工艺 2004 年 第 5 期

— 39 —

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性的作用。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,还影响原丝的不溶化过程,从而最终影响烧成纤维的组成、结构、性能^[1~3]。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 的组成与结构在 SiC 纤维的制备研究中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,常采用常压高温裂解法合成 PCS 先驱体,本文采用高压法高温裂解 PDMS 合成 PCS,主要研究高压合成的 PCS 的组成、结构及性能。

2 实验

2.1 PCS 的合成与后处理

将一定量白色粉末状 PDMS(深圳固加化工新型材料有限公司生产)置于热压釜内,密封,抽取真空,并用高纯氮气置换釜内气体;然后按程序升温至 450,保温 6 h,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,得棕黄色树脂状 PCS。

2.2 PCS 的性能测试

(1) 软化点的测定:采用 HMK 熔点测试仪测定 PCS 的软化点。

(2) 元素分析:碳元素采用 CS-444 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-1 氧测定仪测定。

(3) 分子量及分子量分布测试: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 4 000 cm^{-1} ~ 400 cm^{-1} 。

(5) 核磁共振分析(NMR):用 varian inova-300 型核磁共振仪,分别以 C_6D_6 为溶剂进行 ^1H -NMR,以 CDCl_3 为溶剂进行 ^{29}Si -NMR 分析。

(6) 热分析(TG-DTG-DTA):采用 NETZSCH STA 449C 型热分析仪,气氛为高纯 N_2 ,气体流量为 10 mL/min,升温速度为 10 /min。

(7) XRD 分析:用 ADVANCED 型 X 射线衍射仪,CuK 射线, $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ 。

3 结果与讨论

3.1 PCS 的组成、结构

以 PDMS 在高压釜内 450 下反应 6 h 得到软化点为 220 ~ 230 的 PCS 精料为例,研究其组成、结构及性能,其元素分析结果见表 1。

表 1 PDMS 与 PCS 的元素分析结果¹⁾

Tab.1 Element analysis results of PDMS and PCS

材料	% (质量分数)				实验分子式
	Si	C	H	O	
PDMS	44.82	38.66	14.96	1.56	$\text{SiC}_{2.01}\text{H}_{9.34}\text{O}_{0.06}$
PCS	48.33	38.65	12.31	0.71	$\text{SiC}_{1.87}\text{H}_{7.13}\text{O}_{0.03}$

注:1) 氢含量为差减法得到。

由表 1 可见,与 PDMS 相比,PCS 的 H、O 含量降低。由于在反应机理上从以 Si—Si 为主链的 PDMS,发生裂解、重排、缩合反应,生成了以 Si—C 为主链的 PCS 和小分子碳氢化合物、 H_2 、环硅氧烷等,结构的改变导致了元素含量的变化。

PCS 的数均分子量约为 1 590,重均分子量约为 2 750,分散系数为 1.73,从图 1 可以看出,其分子量分布较窄,但高分子量部分偏少($\lg M_w > 4.0$)。研究发现,提高高分子部分含量对 SiC 纤维强度有利^[3,4],因此在保证可纺性的前提下,可进一步调整高压合成工艺,调整分子量分布,提高 PCS 的高分子含量。

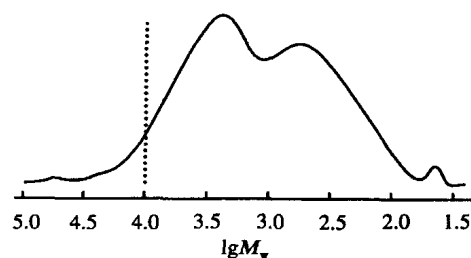


图 1 PCS 的分子量分布谱图

Fig.1 Molecular weight distribution pattern of PCS

PCS 的红外谱图见图 2。图 2 中,2 950 cm^{-1} 、2 900 cm^{-1} 处为 Si—CH₃ 的 C—H 伸缩振动峰,1 400 cm^{-1} 处为 Si—CH₃ 的 C—H 变形振动峰,1 250 cm^{-1} 处为 Si—CH₃ 变形峰,1 020 cm^{-1} 处为 Si—CH₂—Si 的 Si—C—Si 伸缩振动峰,820 cm^{-1} 处为 Si—CH₃ 的

摆动及 Si—C 伸缩振动峰。PCS 谱图中,除以上峰外,还存在 2100 cm^{-1} 处的 Si—H 伸缩振动峰, 1360 cm^{-1} 处的 Si—CH₂—Si 的 C—H 面外振动峰,即 PCS 分子中含有 Si—CH₃、Si—CH₂—Si、Si—H 等结构单元^[2,5]。说明 PDMS 在高压釜内经高温高压逐渐转化成为 PCS。PDMS 谱图中 3400 cm^{-1} 及 1600 cm^{-1} 处的吸收峰为 H₂O 峰,因为样品受潮或 KBr 未烘干。

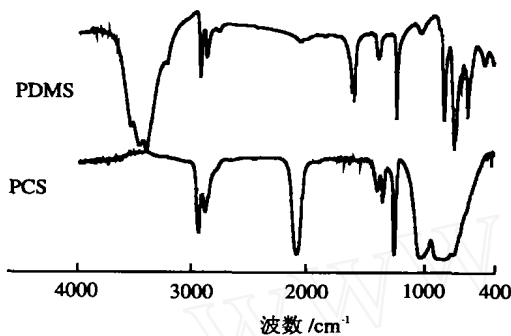


图 2 PDMS 和 PCS 的红外谱图

Fig. 2 Infrared spectrum of PDMS and PCS

PCS 的 ¹H - NMR、¹³C - NMR 和 ²⁹Si - NMR 核磁共振谱图如图 3 ~ 图 5 所示。

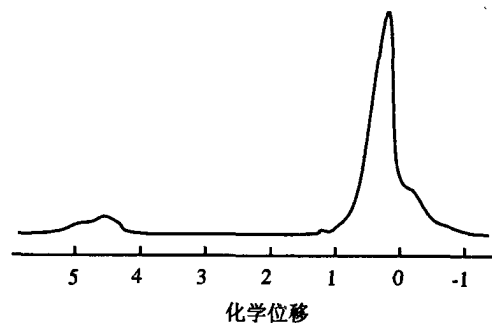


图 3 PCS 的 ¹H - NMR 谱图

Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of PCS

在图 3 中, $\delta = 0$ 附近为 C—H 键产生的氢的吸收峰,并认为其中 $\delta = 0.2$ 附近为 Si—CH₃ 单元中氢的吸收峰, $\delta = -0.1$ 附近为 Si—CH₂ 单元中氢的吸收峰, $\delta = -0.6$ 附近为 Si—CH 单元中氢的吸收峰。在 $\delta = 4 \sim 5$ 对应 Si—H 键中的氢的吸收峰,比较 C—H 和 Si—H 的吸收峰面积得 C—H 与 Si—H 比值为 8.84^[5,6]。可见 PCS 的 Si—H 含量高,即反应活性高,在后续不融化处理过程中引入较少的氧即可实

宇航材料工艺 2004 年 第 5 期

现不融化。

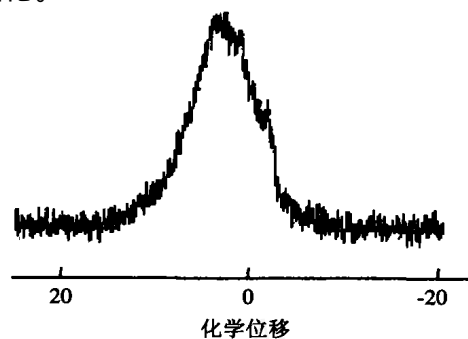


图 4 PCS 的 ¹³C - NMR 谱图

Fig. 4 ¹³C-NMR spectrum of PCS

在图 4 中, $\delta = 4$ 附近为 Si—C 键产生的碳峰,由于 C 原子在 —CH₃、—CH₂ 和 —CH 中所处的化学环境差别不大,因此 —CH₃、—CH₂ 和 —CH 基团的化学位移差别不大,吸收峰大部分重叠。

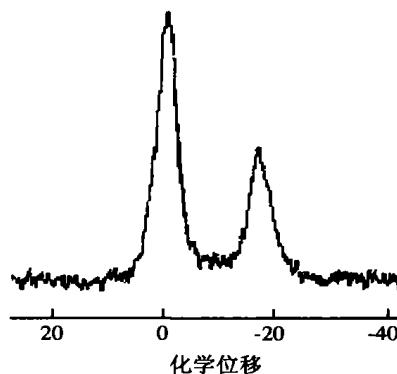


图 5 PCS 的 ²⁹Si - NMR 谱图

Fig. 5 ²⁹Si-NMR spectrum of PCS

图 5 为以 TMS 为内标,以 CDCl₃ 为溶剂,用质子去偶的方法得到的 ²⁹Si - NMR 谱图,其中 $\delta = -0.75$ 处为 SiC₄ 中 Si 的吸收峰, $\delta = -17.5$ 处为 SiC₃H 中 Si 的吸收峰,比较 SiC₃H 和 SiC₄ 的峰面积,比值为 0.51^[5,6]。说明在 PCS 的 Si—C 结构单元中, SiC₃H 约占 34%, SiC₄ 约占 66%,表明 PCS 的支化度高。

根据 IR、NMR 结果可知,PCS 是以 Si—C 键为主链的聚合物,主要由 Si—CH₃、Si—CH₂—Si、Si—H 等组成 SiC₄、SiC₃H 两种结构单元构成,由 NMR 结果可推测平均每个 PCS 含有一个 Si—H 键时,约含有 9 个 C—H 键,每含有 1 个 SiC₃H 结构单元,约含有 2 个 SiC₄ 结构单元。据此,假设其模型如图 6 所示。

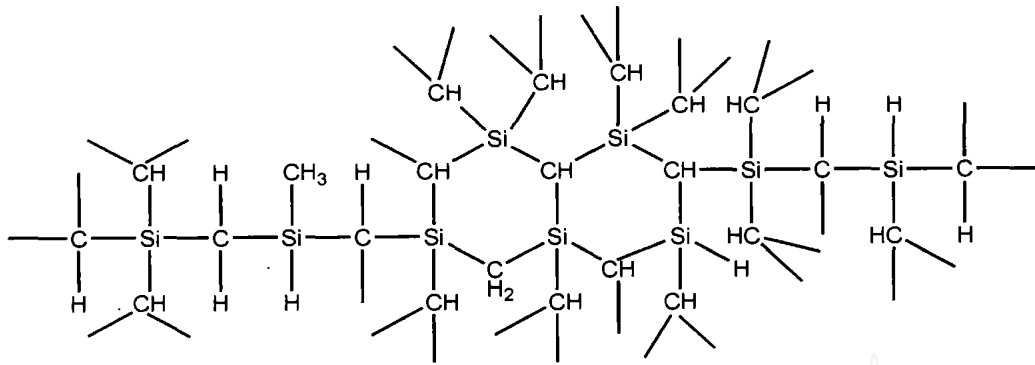


图 6 PCS 的结构模型

Fig. 6 Structure model of PCS

从 PCS 的结构模型可以看到,PCS 是一种体型结构的高分子,线性度偏低,对熔融纺丝不利,因此有必要对高压合成工艺进行进一步优化。

3.2 PCS 的特性

PCS 在 N_2 环境下的热重-差热 (TG-DTG-DTA) 曲线如图 7 所示。

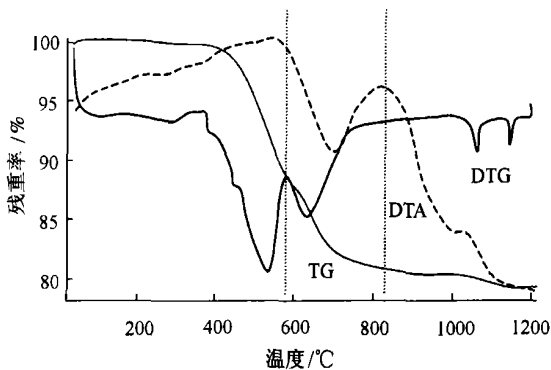


图 7 PCS 在 N_2 气氛下的 TG-DTG-DTA 曲线

Fig. 7 TG-DTG-DTA curve of PCS in a N_2 flow

由图 7 可见,根据 DTA、DTG 曲线,PCS 的热分解过程大致可分为三个阶段,分界点约为 585、820^[7,8]。第一阶段(< 585),TG 失重大,主要为 PCS 分子间的缩聚交联释放出 CH_4 、 H_2 等小分子,形成三维网络结构及低分子 PCS 的挥发逸出,DTA 为多个吸放热峰的组合,总体上为放热;第二阶段(585 ~ 820),TG 失重较小,主要为 PCS 侧链的热解,主链基本上不再断裂,DTA 表现出强的吸热峰;第三阶段(> 820):TG 失重小,1034 时 DTA 放热,说明该阶段 PCS 基本上完成了有机向无机的

转变,主要为 SiC 的结晶化过程,伴随有少量残余 C、H 的脱除,PCS 三维网络结构进一步完善。在 1200 时 PCS 的陶瓷收率为 78.9%。

PCS 在 N_2 气氛中不经不熔化直接在 1250 裂解后的 XRD 图如图 8 所示。

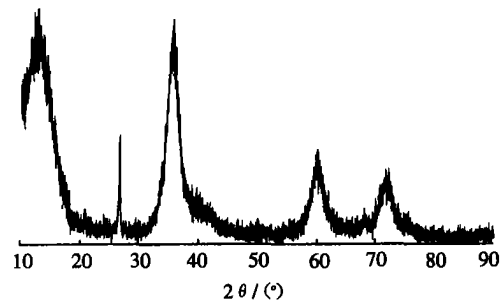


图 8 PCS 直接在 N_2 中 1250 裂解产物的 XRD 图

Fig. 8 XRD pattern of PCS ceramic obtained directly by pyrolysis at 1250

由图 8 可知,PCS 不经过不熔化处理直接在 1250 高温裂解后,产物为 β -SiC 微晶。其中,2 θ 为 36°、60°、72°左右的峰分别为 SiC 晶粒 (111)、(220)、(311)晶面的衍射峰。12.5 处的峰为小角度衍射峰,可以不考虑。2 θ 为 26.5 处的尖峰为二氧化硅峰,说明 PCS 氧含量高。由 (111)面的半高宽及峰位置,根据晶粒尺寸 $D = 0.89 / (\cos \theta)$, $\theta = 0.15406 \text{ nm}$,计算出晶粒尺寸大小约为 3.75 nm。

4 结论

(1) PDMS 在 450 下反应 6 h 高压合成的 PCS 数均分子量约 1590,实验式为 $SiC_{1.87}H_{7.13}O_{0.03}$,根据元素组成、红外及核磁结果分析,PCS 主要含有由

Si—CH₃、Si—CH₂—Si、Si—H 组成的 SiC₄、SiC₃H 等结构单元,为支化度较高的体型结构。

(2)由 NMR 知其 C—H/Si—H 值为 8.84, SiC₃H/SiC₄ 值为 0.51。热分析表明,在 N₂ 气氛中 1 200 裂解后,陶瓷收率为 78.9%。XRD 表明,在 N₂ 中 1 250 裂解后转化为 β -SiC,晶粒尺寸约 3.75 nm。即该 PCS 硅氢含量高,陶瓷收率高,但支化度偏高。为改善 PCS 的组成结构、提高其性能,还需要进行工艺的进一步优化。

参考文献

- 1 Birot M, Pillot J P, Dunogues J. Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes, and Polycarbosilazanes as Precursors of Ceramics. Chem. Rev. 1995;95:1 443 ~ 1 477
- 2 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.

Mater. Sci., 1978;13:2 569 ~ 2 576

- 3 宋永才,王岭,冯春祥.聚碳硅烷的合成与特性研究.高分子材料科学与工程,1997;13(4):30~33

- 4 宋永才,王岭,冯春祥.聚碳硅烷的分子量分布与可纺性研究.高技术通讯,1996;1:6~8

- 5 Hasegawa Y, Okamura K. Synthesis of continuous silicon carbide fiber. Part IV. The structure of polycarbosilane as precursor. J. Mater. Sci., 1986;21:321~328

- 6 陆逸,李效东.聚碳硅烷的结构鉴定.宇航材料工艺,1989;19(6):55~59

- 7 Hasegawa Y, Imura M, Yajima S. Synthesis of continuous silicon carbide fiber. Part II. Conversion of polycarbosilane fiber into silicon carbide fibers. J. Mater. Sci., 1980;15:720~728

- 8 Hasegawa Y, Okamura K. Synthesis of continuous silicon carbide fiber. Part III. Pyrolysis process of polycarbosilane and structure of the products. J. Mater. Sci., 1983;18:3 633 ~ 3 648

(编辑 吴坚)

(上接第 30 页)

纠正后的模拟结果与实验结果能很好地吻合,这就说明只要在模拟时多考虑实际工艺中的影响因素,尽可能准确地设置工艺参数值,完全可以使模拟结果与实验结果取得相同的效果,从而用来指导实际工艺。

5 结论

(1)通过已开发的模拟分析软件分析了带工字型孔的二维平板构件充模过程,改变工字型孔的尺寸或位置,实验验证了软件模拟的准确性和可靠性;

(2)实验和模拟结果表明:多考虑实际工艺中的影响因素,尽可能合理地设置工艺参数输入值,使其与实际成型时的情况接近,模拟软件就可以较准确的反映树脂充模状态和充模时间;

(3)在注射口和溢料口位置固定时,带工字型孔的平板中工字横梁对充模时间影响很大,当工字横梁过长时,出现充模时间大大增长且缺陷较多等负面影响,随着横梁变短平板缺陷减少。

这些模拟得到的规律可以在减少实验量,降低 LCM 工艺成本和缩短开发周期的基础上实现对整个工艺过程的优化。

参考文献

宇航材料工艺 2004 年 第 5 期

- 1 梁志勇,段跃新,尹明仁等.复合材料 RTM 制造工艺计算机模拟分析研究.航空学报,2000;21(4):65~71

- 2 Gökce Ali, Hsiao K T, Advani S G. Branch and bound search to optimize injection gate locations in liquid composite molding process. Composites, Part A, 2002;33:1 263 ~ 1 272

- 3 Shojaei A, Ghaffarian S R, Karimian S M H. Numerical simulation of three-dimensional mold filling processing in resin transfer molding using quasi-steady state and partial saturation formulation. Composites Science and Technology, 2002;62: 861 ~ 879

- 4 Bickerton S, Stadfeld H C, Steiner K V, Advani S G. Design and application of actively controlled injection schemes for resin-transfer molding. Composites Science and Technology, 2001; 61:1 625 ~ 1 637

- 5 Lin M Y, Murphy M J, Hahn H T. Resin transfer molding processing optimization. Composites, Part A, 2000;31:361~371

- 6 Bickerton S, Sozer E M, Graham P J, Advani S G. Fabric structure and mold curvature effects on permeability and mold filling in the LCM Process. Composites, Part A, 2000;31:423 ~ 438

- 7 Gauvin R et al., Permeability measurement and flow simulation through fiber reinforcement. Polymer Composites, 1996; 17(1):149~158

(编辑 吴坚)