

耐腐蚀性过滤器用多孔陶瓷材料的制备

()多孔先驱体的合成及其陶瓷化

范小林¹ 刘 玮² 鲁秀国² 谢征芳³ 冯春祥³

(1 赣南师范学院现代分子科学与新材料技术研究所, 赣州 341000)

(2 河北大学化学系, 石家庄 071002)

(3 国防科学技术大学材料科学与工程系, 长沙 410073)

文 摘 对泡沫状多孔聚碳硅烷 (PCS) 的合成反应条件进行了较为详细的研究, 通过控制化学反应的温度、压力和反应时间制备出了熔点高达 380、相对分子质量 $M_n > 3\ 000$ 、陶瓷产率达 79% (质量分数), 密度 $< 0.6\ \text{g}/\text{cm}^3$ 的多孔聚合物。对不同反应条件下所制得的多孔 PCS 的性能进行了表征, 并利用 IR、TG 等手段对泡沫状多孔 PCS 的热解机理进行了初步探讨。

关键词 多孔聚碳硅烷, 制备, 热裂解机理

Preparation of Porous Ceramics for Corrosion Resistance Filters

() Synthesis of Porous Precursor and Its Inorganic Transformation

Fan Xiaolin¹ Liu Wei² Lu Xiuguo² Xie Zhengfang³ Feng Chunxiang³

(1 Institute of Modern Molecular Sciences and Advanced Materials, Gannan Normal College, Ganzhou 341000)

(2 Department of Chemistry, Hebei University, Shijiazhuang 071002)

(3 Department of Material Sciences and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract A porous polycarbosilane (PCS) is prepared. The molecular weight of the PCS can be controlled by reaction time, pressure and temperature. The melting-point of the PCS obtained in this method is more than 380, its molecular weight (M_n) reaches up to 3 000, and the ceramic yield is more than 79wt%, the density of this product is less than $0.6\ \text{g}/\text{cm}^3$. The properties of the PCS are examined, and the primary thermo-decomposition mechanism of these polycarbosilanes is explored by IR and TG.

Key words Porous polycarbosilane, Prepare, Thermo-Decomposition mechanism

1 前言

随着现代工业的发展,人们对过滤器材的要求不断提高。使用者对过滤器材的要求往往随着滤液及其工作环境的变化而变化^[1~2]。陶瓷材料因其优良的耐高温性能作为高温熔体的过滤器材尤受重视, SiC 陶瓷不但耐高温、耐腐蚀,而且耐核辐射,是作为腐蚀性高温熔体过滤器材的首选材料。先驱体

转化法是制备 SiC 陶瓷、陶瓷纤维的主要方法^[3~5],如采用先驱体转化法制备过滤器,先成型,后发泡,不但易于控制孔洞的均一性,而且可以做成结构复杂的制件和异型件。正是基于这一想法,本文对高温熔点多孔聚碳硅烷 (PCS) 的合成进行了探讨。

2 实验

2.1 仪器与试剂

收稿日期: 2004 - 05 - 14; 修回日期: 2005 - 04 - 01

作者简介: 范小林, 1970 年出生, 博士, 主要从事功能材料、新型药物等方面的研究工作

二甲苯 (R);聚硅烷 (江西星火化工厂产品);高压反应釜 (日本热压机株式会社,最高使用温度 500 ,压力为 10 MPa);熔点测定仪 (西德 HMK 熔点测定仪);红外光谱仪 (日本 Hitachi 270 - 30型红外光谱仪);热重分析仪 (日本岛津 TG - 51);凝胶色谱仪 (Hitachi HLC - 635A)。

2.2 实验方法

将原料聚二甲基硅烷 200.0 g 经二甲苯溶解、过滤除去杂质后,在常压高温合成装置中,氮气保护下加热,控制温度在 400 ~ 500 ,恒温 1 ~ 2 h,停止加热。冷却后,将反应产物溶解在二甲苯中,经过滤、蒸发溶剂即可得黄色透明状的 PCS (熔点: 175 ~ 185)。将该 PCS 置于热压反应釜中,控制温度在 400 ~ 500 ,压力 0.2 ~ 5.0 MPa,在 N₂ 保护下恒温 2 ~ 10 h,冷却后即可得一高熔点 PCS (熔点 > 380),该聚碳硅烷相对分子质量 $M_n = 3\ 000 \sim 5\ 000$,陶瓷产率 79% (质量分数,下同)。若将其直接放入高温石英炉中,在 1 000 以上进行高温裂解,则可制得耐高温的泡沫状多孔陶瓷材料。该陶瓷材料可耐强酸、强碱,可以作为腐蚀性液体如高温核废料、强酸碱性、强腐蚀性废旧液体的过滤材料。

3 结果与讨论

3.1 合成反应条件对 PCS 性能的影响

3.1.1 对 PCS M_n 的影响

如图 1 所示,为反应温度对 PCS M_n 的影响情况。由图 1 可知:随着反应温度的升高,PCS 的 M_n 逐渐增大。(1)当合成反应温度在 420 以下时,随着温度的升高,PCS 的 M_n 呈缓慢上升的趋势。这主要是由于:在该温度条件下,低 M_n 的 PCS 中处于活化状态的官能团较少,分子间发生的有效碰撞也少;随着温度的增加,处于活化状态的官能团也逐渐增多,分子间发生的有效碰撞也慢慢增多,PCS 的 M_n 也呈现逐渐增大的趋势。(2)当合成温度在 420 ~ 440 时,随着反应温度的提高, M_n 迅速增加。这主要是由于在该温度范围内,处于活化状态的官能团迅速增加,分子间的有效碰撞也大大增加。在宏观上则表现为:反应剧烈进行, M_n 迅速增加。(3)当反应温度在 440 以上时,随着温度的升高, M_n 缓慢增大并逐渐趋于平衡。这是因为在 PCS 的合成反应过程中,链的增长与裂解是一个竞争反应。反应温度越高,裂解反应越趋迅速,当裂解速度与成

键反应的速度趋于平衡时,在宏观上则表现为:PCS 的 M_n 增长缓慢并逐渐趋于定值。但当反应速度过高时,则裂解反应处于优势,不利于 M_n 的提高,故而,在实验中常将温度控制在 400 ~ 500 之间。

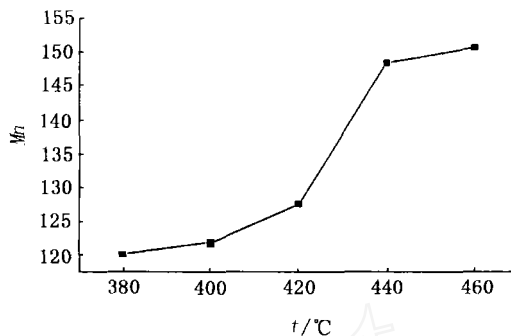


图 1 反应温度对 PCS M_n 的影响

Fig 1 Molecular weight curves for the temperature of reaction

图 2 中的曲线 ①、② 分别为在常压和加压情况下合成的高熔点 PCS 的 M_n 分布凝胶色谱图。常压合成的 PCS $M_n = 10^4$ 以下的约占总量的 70%, 明显高于加压合成的 (65%); 而 $M_n = 10^4 \sim 10^5$ 的则刚好相反,常压合成的 PCS 约占 29%, 而加压合成的则在 34% 以上。这主要是由于增大压力有利于化学反应向 M_n 增加的方向进行。

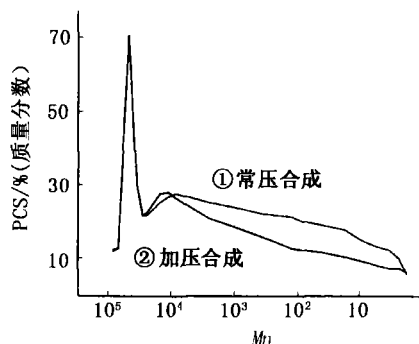


图 2 高熔点 PCS M_n 分布凝胶色谱图

Fig 2 Gel permeation chromatograph of high melting-point PCS

图 3 为压力对 PCS M_n 的影响。随着压力的增大,PCS 的 M_n 逐渐增大。在 PCS 的合成反应中,链的增长和断裂是一对竞争反应。链的增长反应是使反应体系体积减小的反应,而断裂反应则是使体积增加的反应。因此,在合成过程中,增大反应压力有

利于化学反应平衡向链的增长反应方向移动。当其他条件不变时,则表现为:随着反应压力的增大,PCS的 M_n 逐渐增加。

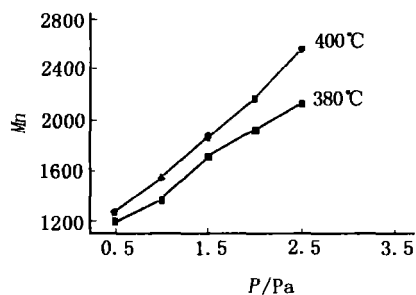


图 3 压力对 PCS M_n 的影响

Fig 3 Molecular weight of PCS for different pressure

3.1.2 对陶瓷产率的影响

图 4 为反应时间对 M_n 的影响。由图可知,随着反应时间的延长,PCS的 M_n 逐渐增大。反应开始时,反应产物的 M_n 随反应时间的增加而增长的

幅度不大。当反应进行到 30 min 后,产物的 M_n 随反应时间的延长而迅速增加。这是由于 PCS 的合成反应是一个缩聚反应,在聚合反应初期,反应物的 M_n 比较小,聚合程度比较低,所得的聚合物 M_n 也小。随着反应的进行,聚合程度逐渐提高,所得的聚合产物的 M_n 也迅速增加。

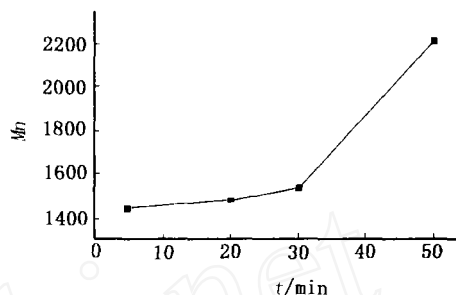


图 4 聚合反应时间对 PCS M_n 的影响

Fig 4 Molecular weight curves for the time of reaction

如表 1 所示,随着温度的升高、压力的增大、反应时间的延长,产物的陶瓷产率呈逐渐增加的趋势。但在不同的反应条件下所得产物的陶瓷产率递增的幅度并不一致,即不同的温度、压力和恒温时间对陶瓷产率的影响效果不同。

表 1 不同反应条件下产物的性能

Tab 1 Properties of different polycarbosilanes

编号	合成条件			M_n	熔点 /	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	陶瓷产率 / %	溶解性 ¹⁾
	恒温时间 / min	反应压力 / MPa	反应温度 /					
T-1	5	1	460	1 447.1	220 ~ 230	2.2	67.1	185
T-2	20	1	460	1 483.5	223 ~ 233	2.2	68.8	181
T-3	30	1	460	1 537.0	252 ~ 260	2.1	72.7	174
T-4	50	1	460	2 207.0	328 ~ 336	1.9	75.5	140
P-1	40	0.5	460	1 379.3	250 ~ 260	2.2	73.1	194
P-2	40	1.0	460	1 717.6	255 ~ 263	1.9	73.9	161
P-3	40	2.0	460	1 778.3	254 ~ 265	1.6	74.2	159
P-4	40	2.5	460	2 142.2	260 ~ 270	1.1	74.5	148
P-5	40	5.0	460	3 650.0	>380	0.6	79.1	82
W-1	40	3	380	1 220.0	198 ~ 208	2.3	65.4	210
W-2	40	3	400	1 483.5	215 ~ 225	2.1	71.2	179
W-3	40	3	420	1 506.1	221 ~ 230	2.0	72.7	170
W-4	40	3	460	2 799.0	370 ~ 380	1.0	78.9	125

注: 1) 溶解性是以 80 时, 在 100 mL 二甲苯中, 4 h 内能完全溶解的 PCS 的量来做相对比较。

由表 1 可知: 当温度和反应压力不变时, 改变恒温时间, 产物 T-1、T-2、T-3、T-4 的陶瓷产率由 67.1% 递增到 75.5%, M_n 由 1 447.1 递增到 2 207.0。当恒温时

宇航材料工艺 2005 年 第 6 期

间和反应温度不变时,改变反应压力,产物的陶瓷产率递增, M_n 增加。当维持反应时间和压力不变时,改变反应温度,产物的陶瓷产率和 M_n 同样呈增长趋势。此外,表中数据还可看出: M_n 与陶瓷产率间不成简单的正比关系。如 T-1的 $M_n=1\ 447.1$,陶瓷产率为67.1%,而 P-1的 $M_n=1\ 379.3$,陶瓷产率为71.3%。T-1的 M_n 比 P-1高,而陶瓷产率反而比 P-1低。T-2的 M_n 则与 W-2一致,陶瓷产率则:T-2为68.8%,W-2为71.2%。这可能是由于在合成的过程中,当反应的压力不同时,PCS分子中链的支化程度也不同,当反应压力增加时,产物的支化程度降低。T-1系在常压下合成出的产物,而 P-1则是在0.5 MPa下合成出的产物,W-2则是在1.5 MPa下合成出的产物。因此可以推测:W-2、P-1的支化程度比 T-1低。在陶瓷化的过程中,分子中的支链容易断裂,解离下来的支链可以形成小分子气体逸出;支化程度越高,逸出的小分子气体越多。因此,陶瓷产率也越低。

3.1.3 对 PCS密度的影响

如表1中数据所示,反应条件的不同,产物的密度也发生变化。随着反应温度的升高,反应时间的延长和反应压力的增大,PCS的密度也发生变化。由表中数据可以看出:反应的压力和时间对PCS的密度影响较大,而反应时间的延长则对PCS的密度影响相对较小。当反应压力为0.5 MPa时,产物的密度为2.2 g/cm³;当压力提高到5.0 MPa时,产物的密度为0.6 g/cm³,密度下降近73%。当反应温度为380℃时,产物密度为2.3 g/cm³;当温度升高到460℃时,相应的产物密度为1.0 g/cm³,密度下降近60%。当反应的温度和压力不变时,延长反应时间对产物的密度的影响不大,当恒温时间为5 min时,产物的密度为2.2 g/cm³;当恒温时间为50 min时,产物密度为1.9 g/cm³,只降低了13.5%。

3.1.4 对 PCS的熔点及溶解性的影响

如表1所示:PCS的熔点随着反应时间的延长、压力的增大、温度的升高而增加。当温度和压力不变时,随着反应时间的延长,产物的熔点逐渐提高,当恒温时间为5 min时,熔点为220~230℃,当恒温时间增加到50 min时,熔点则提高到328~336℃;如果保持反应时间和温度不变,改变压力,产物的熔点同样呈现上升的趋势;同样,当保持反应时间和压

力不变时,提高反应温度,产物的熔点也随着增高。这主要是由于:随着 M_n 的增大,分子间的作用力也加大,从而使得反应产物的熔点随 M_n 的增加呈逐渐上升的趋势。但 T-1的 $M_n=1\ 447.1$,熔点为220~230℃;而 P-1的 $M_n=1\ 379.3$,而熔点为250~260℃,反而高于 T-1。这可能跟这两种产物分子结构的支化程度有关,因为 T-1系在常压下合成出的产物,而 P-1则是在0.5 MPa下合成出来的,所以 P-1的支化程度比 T-1低,分子中支链越多,晶体中分子取向越不规则,分子间作用力越弱,因而熔点也随着降低。

3.2 裂解反应机理初步探讨

图5为熔点为380℃的PCS在N₂保护下的TG曲线,可大致分为四个阶段。第1阶段为250℃以下,试样没有明显增重和失重现象发生。从红外光谱图中(图6)也可以看出,与常温下的红外光谱图相比,没有新的吸收峰出现,各官能团的特征吸收峰的强度也没有明显的变化。第2阶段为250~520℃,试样在升温的过程中约增重0.8%。从R图中可以看出,与200℃时的特征吸收峰相比,在400℃时的R图上,虽然没有新的吸收峰出现,但Si—O吸收峰有变宽和向高波数方向移动的趋势。这就表明: TG曲线中的增重现象应该归结于N₂中的微量氧的存在,因为PCS分子中的Si—H易与O₂发生化学反应,生成Si—O—H或Si—O—Si结构,这种化学反应的发生,在宏观上则表现为试样的增重。第3阶段为520~900℃,在该温度区间内,试样失重近20%。这主要是由于高温下PCS容易发生裂解,放出大量的小分子气体,如:H₂、CH₄等。虽然在该温度下N₂中的微量O₂还会与Si—H发生反应,但当失重大于增重时,宏观上还是表现为失重。第4阶段为900℃以上,试样失重缓慢,并趋于恒定。参照图6可知:当加热到900℃以上,PCS中的Si—H全部消失,只剩下少量的Si—CH₃,随着温度的升高, Si—CH₃进一步解离而失重。

图6为熔点为380℃的PCS在N₂保护下于不同温度下恒温处理后产物的红外光谱图。随着温度的升高,C—H、Si—H、Si—CH₃的特征吸收峰逐渐减弱并消失, Si—O、Si—C的吸收峰逐渐变宽,并且, Si—O吸收峰有向高波数方向移动的趋势。

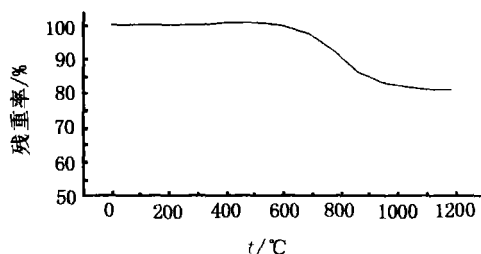


图 5 高熔点 PCS 的热重曲线
Fig 5 Thermogravimetric curves for high melting-point polycarbosilane

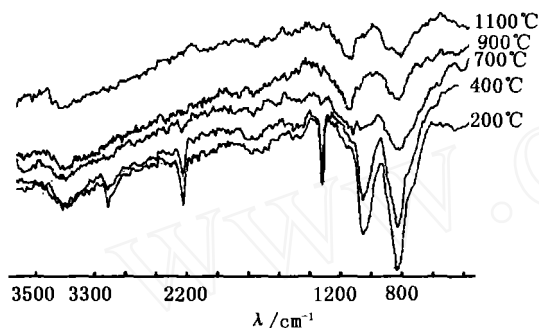


图 6 高熔点 PCS 在不同温度下的红外光谱图
Fig 6 Infrared spectrum of PCS at different temperature

根据对同类产物的烧尾气进行的气相色谱跟踪分析表明:反应过程中有大量的的小分子气体如 H_2 、 CH_4 产生。700 时,在 1080 cm^{-1} 处出现了 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 的特征吸收峰,并有逐渐加强的趋势。随着反应的进行和温度的升高,在 PCS 结构中逐渐形成网状和三维空间结构,同时在烧结的过程中,从室温 600 800 1250 的变化过程中,纤维的外观也经历着一个由白色 浅棕色 黑色的过程。这主要是因为 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ 等结构的形成。

4 结论

(1)在高熔点 PCS 的合成过程中,聚合与裂解是一对竞争反应。随着温度的升高,裂解反应逐渐

处于优势;因此温度的升高有利于提高反应速度。但当反应速度过快时,则裂解反应处于优势,不利于 M_n 的提高,故而在实验中常将温度控制在 400 ~ 500 之间。

(2)高熔点 PCS 的合成是一个缩聚反应,随着反应时间的延长, M_n 迅速增加。

(3)反应时间相同时,随着 PCS M_n 的增加,其溶解度逐渐降低,陶瓷产率逐渐增加,熔点也相应地提高。但当合成反应条件不同时,其溶解度熔点和陶瓷产率随之变化的情况也不一样。

(4)聚合反应的压力和时间对 PCS 密度的影响较大,压力的增大和时间的延长均有利于降低 PCS 的密度。

(5)高熔点 PCS 的裂解反应过程可分为四个阶段:第一阶段为 250 以下,试样没有明显的增重和失重过程;第二阶段为 250 ~ 520 ,试样增重 0.8%;第三阶段为 520 ~ 900 ,试样处于剧烈的失重状况;第四阶段为 900 ~ 1250 ,试样有少量的失重现象,陶瓷化过程逐步趋于完全。

参考文献

- 1 Mocaer D, Richard C. Si - C - N ceramics with high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilane precursors part : oxygen - free model monofilaments J. Mater Sci , 1993; 28: 2 615 ~ 2 631
- 2 Xinwen Zhu et al Synthesis & characterization of porous SiC based ceramics CICC - 1, 1998
- 3 Yajima S, Iwai T, Yamamura T et al Synthesis of a polytitanacarbosilane and its conversion into inorganic compounds J. Mater Sci , 1981; 16: 1 349 ~ 1 355
- 4 Song Y C, Hasegawa Y, Yang S J et al Ceramic fibers from polymer polycursor containing Si - O - Ti bonds; Part I. the formation mechanism and the pyrolysis of the polymer J. Mater Sci , 1991; 26: 3 658 ~ 3 664
- 5 Clegg W J, Birchall J D. EP 363 054

(编辑 任涛)