

聚碳硅烷的环保高效型工业合成方法研究

Study of Environmental and High Effective Synthetic Method of PCS Precursor for Industrial Production

高性能陶瓷纤维国家地方联合工程研究中心
苏州赛菲集团有限公司
江苏省高性能陶瓷先驱体及其复合材料工程中心

张卫中 杜亮 付大禹 杨凯 董小虎 蒋伟鸣

[摘要] 以未经水洗、干燥处理的聚二甲基硅烷粗产物为原料,常压裂解合成聚碳硅烷(PCS),通过 FT-IR、GPC 和 TGA 对 PCS 的结构和性能进行表征,测试结果表明与“Yajima 法”制备的聚碳硅烷“PC-470”相近。与“Yajima 法”相比较,PCS 合成工艺简单、合成周期短、生产成本低、环境污染少,适宜于产业化放大生产。

关键词: 聚碳硅烷 合成方法 工业生产

[ABSTRACT] Using polydimethylsilane untreated with water-washing and drying process as material, polycarbosilane precursor is synthesized by normal pressure pyrolysis. Its structure and property are characterized by FT-IR, GPC and TG, testing datas are very close to those of PC-470 prepared by Yajima method. Compared with Yajima method, the synthetic method has many advantages such as simple process, short production cycle, low cost and less contamination, and is suitable for industrial production.

Keywords: Polycarbosilane Synthetic method Industrial production

先驱体转化法是利用有机先驱体聚合物裂解制备陶瓷材料的新方法,与传统的陶瓷材料制备工艺而言,该法具有结构可调(分子可设计性)、良好的工艺性、可低温陶瓷化和可生成特殊形态结构陶瓷材料等优点,是制备陶瓷材料最有前途的方法之一。目前常见的陶瓷先驱体主要有聚碳硅烷(PCS)、聚硅氮烷、聚硅氧烷、聚硅烷等,聚碳硅烷作为制备耐高温、高性能碳化硅纤维的先驱体,是目前研究最活跃、应用最广泛的陶瓷先驱体之一。除应用于陶瓷纤维先驱体外,聚碳硅烷还可用在陶瓷基复合材料基体、耐高温部件的陶瓷涂层、纳米复相陶瓷等新材料领域中应用,所制的产品是航空、航天、核能等高新技术领域首选的新一代高温结构材料。鉴于聚碳硅烷作为新材料在日后国民经济发展、国家国防工业建设中将发挥重要作用,开发工艺简单、生产成本

低、且绿色环保的聚碳硅烷制备工艺是量产聚碳硅烷的首要任务。

目前只有日本实现了聚碳硅烷陶瓷先驱体的工业化生产,其商品名为“PC-470”,产量约为 4~5t/月,日本碳公司生产的“Nicalon”型碳化硅纤维系列产品均是以该产品为先驱体。“PC-470”的生产方法称为“矢岛(Yajima)法”^[1-2],由 Yajima 等人在 1975 年将二氯二甲基硅烷与金属钠缩合制得聚二甲基硅烷(PDMS),再进行热解重排制得。为防止在制备 PCS 中引入杂质 Na、NaCl 等,“矢岛(Yajima)法”在 PDMS 制备过程中,二氯二甲基硅烷与钠反应制得粗产物要经过一系列的后处理步骤来提纯:

- (1) 减压抽滤回收溶剂二甲苯;
- (2) 加入醇除去反应物中过量钠;
- (3) 多次水洗除去钠盐;
- (4) 自然干燥和真空烘干后得到成品 PDMS。

将该制备方法放大至工业生产后存在一些问题:

(1) PDMS 生产工艺后处理过程步骤多、耗时长,导致 PCS 生产周期长,生产效率低;

(2) 水洗产物中含碱类、醇类和烷基苯类物质,这些物质在国标 GB8978-1996《污水综合排放标准》中有排放量要求,为保证环保要进行废水处理。

本文直接采用未经多次水洗和干燥处理的 PDMS 为原料,通过常压高温裂解法^[3-4]合成了 PCS,其结构与性能与 Yajima 法合成的聚碳硅烷“PC-470”相近。与 Yajima 法相比较,本文介绍的 PCS 合成工艺简单、合成周期短、成本低、环境污染少,适宜于产业化放大生产。

1 试验部分

1.1 PDMS 的合成

在 1000mL 的三口烧瓶内加入 500mL 除水后的二甲苯和 80g 新切割的金属钠,用高纯氮气置换反应体系

空气后,在氮气保护下开始升温,开启高速搅拌后加热至回流,将 200mL 二氯二甲基硅烷通过恒压滴液漏斗缓慢加入烧瓶中,滴加完毕后再回流 10h 得到沉淀。待反应体系降温后过滤得到沉淀,沉淀用无水甲醇洗涤后过滤,得到紫色粉末状沉淀。

1.2 液态聚硅烷(LCPS)的合成

将紫色粉末加入到三口烧瓶中,抽真空后通高纯氮气,开始高速搅拌并加热,升温至不同温度段收集吸附在粉末中的甲醇和二甲苯。体系温度至 320℃后,烧瓶内出现大量白色蒸气,蒸气经冷凝管冷却后流入接收瓶中。体系温度到 420℃后,白色蒸气减少,无馏分后停止加热,在氮气保护下自然冷却,接收瓶内为无色透明的液态环状聚硅烷 LCPS,三口烧瓶内为蓬松灰白色固体残渣。

1.3 PCS 的合成

将 LCPS 加入三颈烧瓶中,在高纯氮气保护下开始搅拌、加热,裂解柱温度为 520℃,快速升温至 350℃后再缓慢程序升温至 450℃,保温 8h,冷却至室温得到淡黄色固态粗产物 PCS;粗产物经二甲苯溶解、过滤,冷却后经溶解、过滤和减压蒸馏得到一定分子量的 PCS。

1.4 分析与表征

1.4.1 PCS 软化点测定

采用 WRR 型熔点仪测试 PCS 的软化点,将样品研磨后填充毛细管,待毛细管中样品折光度开始发生变化时的温度为对应的软化点。

1.4.2 LCPS、PCS 分子量及其分布的测试

采用 Waters 高效凝胶渗透色谱(GPC),Waters 2414 检测器,以四氢呋喃(THF)为溶剂和流动相,流速为 1.0mL/min;以聚苯乙烯为标样作标准工作曲线进行数据处理。

1.4.3 LCPS、PCS 的红外光谱

采用 Nicolet IR200 型傅里叶变换红外光谱仪,KBr 粉末压片法,扫描范围 4000~400 cm^{-1} 。

1.4.4 PCS 的热失重分析

采用 TA Q600 型同步热分析仪,温度范围:室温~1000℃,升温速率:10℃/min,样品 5mg,气氛为高纯氮气,流速为 50mL/min。

2 结果与讨论

2.1 LCPS 和 PCS 的结构

图 1 是采用本方法制备的 LCPS 和经提纯后的 PDMS 制备的 LCPS(“矢岛(Yajima)法”)的红外光谱图,有图可知,两谱图中峰位及峰强度大小一致。2950 cm^{-1} 和 2900 cm^{-1} 处为 Si-CH₃ 中的 C-H 伸缩振动峰,2090 cm^{-1} 为 Si-H 伸缩振动峰,1400 cm^{-1} 为 Si-CH₃

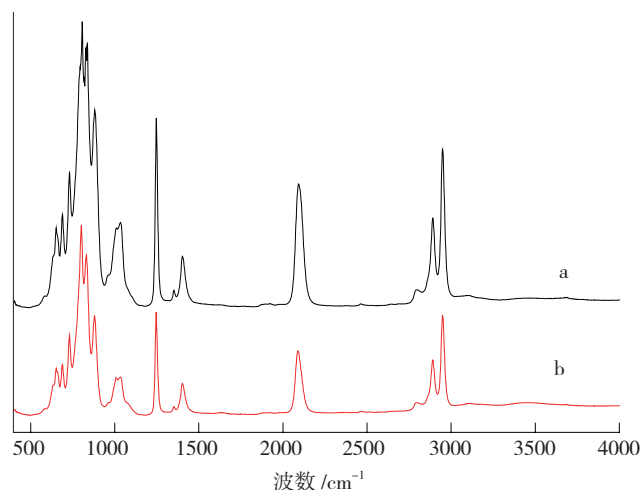


图1 本方法(a)和矢岛法(b)提纯后的PDMS制备的LCPS的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectra of LCPS from PDMS prepared by this method(a) and Yajima method(b)

中的 C-H 变形振动峰,1250 cm^{-1} 为 Si-CH₃ 的变形振动峰,1030 cm^{-1} 为 Si-CH₂-Si 中的 Si-C-Si 伸缩振动峰,860~690 cm^{-1} 为 Si-CH₃ 的特征吸收峰。说明两种方法制备的液态聚硅烷结构一致,均是含有 Si-H、Si-CH₃ 和 Si-CH₂-Si (少量的小分子聚碳硅烷)等基团的混合物。

图 2 是采用本方法制备的 LCPS 和 PCS 的红外光谱图,从谱图可知,二者在 2950 cm^{-1} 、2900 cm^{-1} 、1400 cm^{-1} 、1250 cm^{-1} 、860~690 cm^{-1} 处都有 Si-CH₃ 的特征吸收峰,与 LCPS 谱图不同的是,PCS 的红外谱图中 900~600 cm^{-1} 处的 Si-CH₃ 摆动和 Si-C 的伸缩振动峰宽化,2100 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 处 Si-H 吸收峰和 Si-CH₂-Si 中 Si-C-Si 的吸收峰显著增强,说明 PCS 中 Si-CH₂-Si、Si-C、Si-CH₃、Si-H 结构增多,是高温下 LCPS 中 Si-Si 裂解重排的结果。

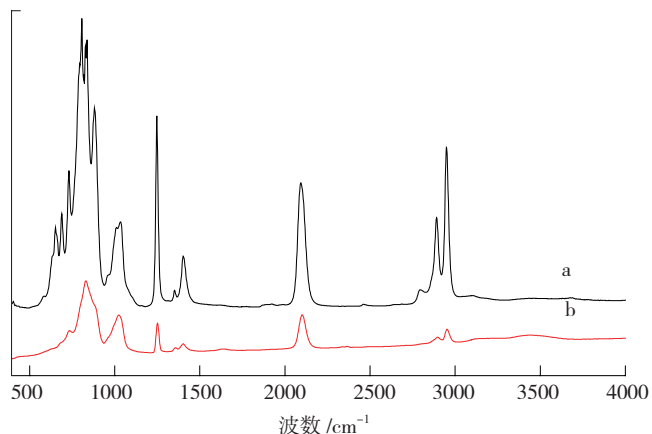


图2 LCPS(a)和PCS(b)的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectra of LCPS(a) and PCS(b)

2.2 PCS 的软化点和分子量分布

采用本方法制备的 PCS 的软化点为 225℃,其分

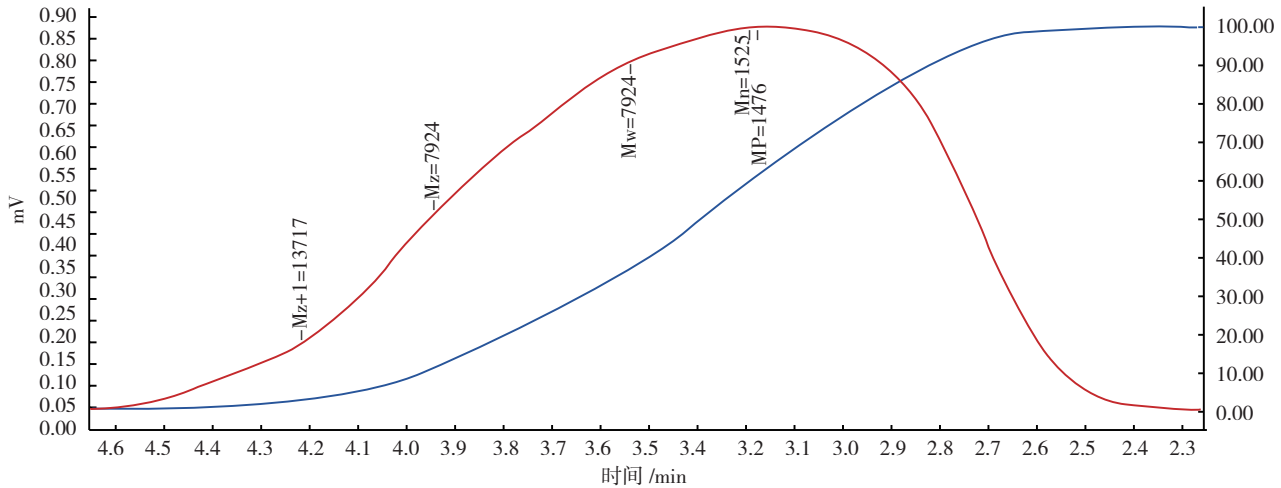
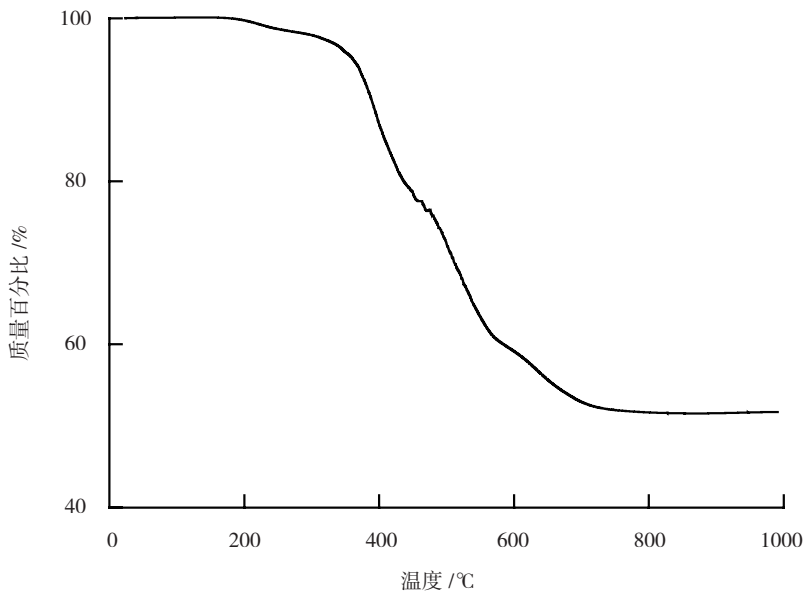


图3 PCS的分子量分布曲线

Fig.3 The molecular weight distributions of PCS

图4 PCS在N₂中从室温升到1000℃时的热失重曲线Fig.4 TG curve of PCS in N₂ flow from room temperature to 1000℃

子量分布曲线见图3。聚碳硅烷的分子量分布为单峰,由GPC曲线计算得到PCS的数均分子量为1525。与“Yajima法”制备的PC-470相比,本文采用常压高温裂解法合成的PCS分子量低,由于PC-470是在高压体系中合成,小分子的PCS不会逸出而是继续参与缩聚反应,因此分子量较高。

2.3 PCS的热失重分析

本文合成的PCS在N₂中的热失重过程如图4。在升温的第一阶段(从室温升温至550℃)主要为易挥发小分子的脱除,随温度逐渐升高PCS重量减少,至550℃重量损失约为32.1%;在升温的第二阶段(从550℃升温至850℃)主要为PCS支链的热分解,随温度的逐渐升高PCS重量损失约为8.3%;升温至850℃以

上PCS开始向无定形SiC转化,基本无质量损失,1000℃以上无定形SiC会继续转化为晶态SiC。以上PCS的热分解过程与“Yajima法”制备PC-470的热分解过程^[2]一致。

3 结论

(1) 简化“矢岛(Yajima)法”制备PDMS时的后处理工艺,同样可以制得性能良好(数均分子量1500左右、陶瓷收率59%)的聚碳硅烷;

(2) 采用低压高温裂解法制备聚碳硅烷,降低了对生产设备的要求,提高了操作安全性,降低聚碳硅烷中引入杂质的可能;

(3) 本制备方法极大地缩短PCS的生产周期,降低了生产成本;主要是可消除PCS工业生产过程对环境污染的隐患,适合于放大化工业生产。

参考文献

- [1] Yajima S, Hasegawa Y, Iimura M. Synthesis of continuous silicon carbide fiber with high tensile strength and high Young's modulus. part 1 synthesis of polycarbosilane as precursor. *J Mater Sci*, 1978, 13:2569-2576.
- [2] Yajima S, Hasegawa Y, Iimura M. Synthesis of continuous silicon carbide fiber. Part 2 Conversion of Polycarbosilane Fiber into silicon carbide fibers. *J Mater Sci*, 1980, 15:720-728.
- [3] 薛金根, 王应得, 宋永才, 等. 从LPS馏分出发合成先驱体聚碳硅烷. *国防科技大学学报*, 2006, 28(2): 35-38
- [4] Ube Industries, Ltd. Method of preparing polycarbosilanes: 美国, US 4.377.677.1983-3-22.

(责编 亿霖)