

聚二甲基硅烷分温度段热裂解产物结构表征

杨景明, 余煜玺, 程璇, 张颖, 郭亚涤

(厦门大学材料学院材料科学与工程系, 厦门大学特种先进材料实验室, 福建 厦门 361005)

摘要:将一定量的聚二甲基硅烷置于烧瓶中进行热裂解,从室温升温至 420 °C,采用自制馏分收集装置分别收集 320 ~ 330 °C, 330 ~ 360 °C, 360 ~ 390 °C, 390 ~ 420 °C, 420 ~ 450 °C 五个温度段的液态馏分,同时收集裂解烧瓶中的熔融部分。采用傅立叶变换红外光谱(FT-IR)和核磁共振波谱(NMR)技术对上述五种馏分和熔融样品分别进行了结构分析与比较,通过液态凝胶色谱(GPC)测量了各馏分的相对分子量及其多分散系数,发现聚二甲基硅烷在 320 °C 左右开始大量裂解重排,不同温度段馏分的结构和分子量存在着差异。

关键词:聚二甲基硅烷;热裂解;红外光谱;核磁共振波谱

中图分类号: O631.3⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2009)05-0107-04

聚二甲基硅烷(PDMS)是二甲基二氯硅烷与金属钠在二甲苯中发生 Wurtz 反应,脱氯缩合而成的以 Si-Si 键为主链的聚合物^[1],主要用作制备 SiC 精细陶瓷和 SiC 陶瓷纤维的前躯体^[2]。PDMS 在惰性气氛中经热解重排转换为以 Si-C 键为骨架的聚碳硅烷(PCS),而 PCS 是制备 SiC 陶瓷纤维的重要前躯体。目前的常压法合成 PCS 是 PDMS 先低温裂解成液态混合物——聚硅碳硅烷(PSCS),后经长时间高温回流重排制备 PCS^[3]。而 PSCS 的组成和结构直接决定了 PCS 乃至 SiC 纤维的质量。目前有关 PSCS 的结构和组成的研究甚少,国内国防科技大学^[4]把 PSCS 混合物作为一个整体进行了结构研究,但并未探讨不同温度下裂解产物的结构。本文着重根据 PDMS 的热分析结果,确定产物收集的温度范围,并利用自制的馏分收集装置对不同温度段的裂解产物进行系统的结构和组分表征,分析比较其差异,为研究 PDMS 的裂解重排机理和优化 PCS 合成工艺提供实验依据。

1 实验部分

1.1 原料

PDMS:江西星火化工厂,白色粉末,元素分析结果,其含碳 46.7%,氢 10.0%,氧 1.2%,并通过差量法得其硅含量为 42.1%,所以,该 PDMS 的经验分子式为 $\text{SiC}_{2.17}\text{H}_{6.22}\text{O}_{0.05}$ 。

1.2 PDMS 热裂解产物的收集

将 PDMS 160 g 置于一装有液态馏分收集装置的 1000 mL 烧瓶中,用高纯氮气置换空气后,控制温度,使其从室温缓慢升温进行热裂解,同时在 320 ~ 330 °C, 330 ~ 360 °C, 360 ~ 390 °C, 390 ~ 420 °C, 420 ~ 450 °C 五个温度段收集裂解产生的液态产物,即不同温度段的 PSCS。并收集裂解烧瓶中粘稠态残余物作为一个单独的馏分产物。

1.3 PDMS 热裂解产物的表征

红外光谱测试采用 Nicolet Avatar360 傅立叶变换红光谱仪,PDMS 粉末样品采用溴化钾压片方法,液体样品采用溴化钾片涂抹的方法。记录的波数范围为 $400\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

采用 Bruker AV300 核磁共振波谱仪对各温度段裂解产物进行核磁波谱表征。采用 5 mm 探头, CDCl_3 为溶剂,以 TMS 的化学位移为 0 定标标准。

采用 Agilent 1100LC 液相凝胶渗透色谱仪(GPC)测定不同温度段裂解产物的数均分子量及其分布。以 THF 为流动相,流动速度为 0.8 mL/min,并用聚苯乙烯定标校正。

PDMS 的热分析测试是在 N_2 流保护下, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温,测试范围从室温至 1400 °C。

2 结果与讨论

收稿日期: 2008-03-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50532010); 国家博士后科学基金资助项目(20060390704)

通讯联系人: 张颖,主要从事材料微结构与性能研究, E-mail: yzh@xmu.edu.cn

2.1 PDMS的热分析

Fig. 1 是 PDMS 的 DTA-TG 曲线,从图中可以看出,在 420 附近有强的吸热峰,并伴随有大量的失重现象,说明在该温度附近反应剧烈,PDMS 的热分解主要发生在 260 ~ 440 之间。在热裂解实验过程中,在 260 ~ 320 之间虽然产生分解,但均为气体分解物,无法冷凝为液态,可见在这个温度段产生的分解物为沸点低于冷凝温度的小分子。320 开始有液态冷凝物产生,开始收集。从 Fig. 1 可以看出,裂解温度高于 420 时,吸热效应减少,放热效应上升,开始出现缩合重排反应,且温度高于 450 时,开始增重,所以收集 PSCS 最有利的温度区间为 320 至 420

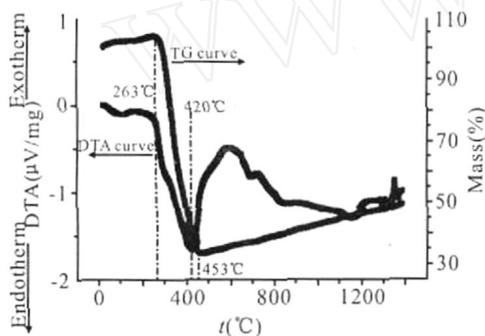


Fig. 1 DTA-TG curves of PDMS

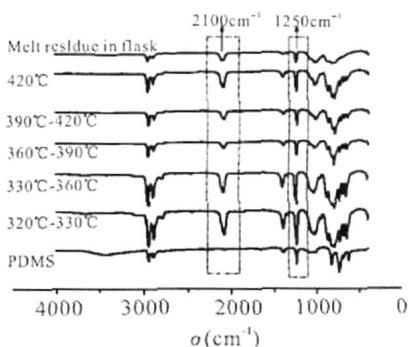


Fig. 2 FT-IR spectra of PDMS and it's pyrolyzed products at different temperatures

2.2 PDMS 不同温度段裂解产物的结构分析

2.2.1 傅立叶变换红外光谱表征: Fig. 2 比较了 PDMS 及其不同温度段裂解产物的红外光谱。PDMS 的红外光谱观察到的吸收峰有: 2950 cm^{-1} 、2900 cm^{-1} 和 1400 cm^{-1} (C - H), 1250 cm^{-1} 、600 cm^{-1} ~ 900 cm^{-1} (Si - CH₃)^[1], 1086 cm^{-1} (Si - O), 可见在 PDMS 中含有的少量氧以 Si - O 形式存在。Fig. 2 所示 PDMS 不同温度段裂解产物的红外光谱中可以观察到的吸收峰有: 2950 cm^{-1} 、2900 cm^{-1} 和 2790 cm^{-1} (C - H), 1400 cm^{-1} (Si - CH₃ 中的 C - H), 2100 cm^{-1} (Si - H), 1355 cm^{-1} (Si - CH₂ - Si 中的 C - H), 1250 cm^{-1}

(Si - CH₃), 1030 cm^{-1} (Si - CH₂ - Si) 和 600 cm^{-1} ~ 900 cm^{-1} (Si - CH₃)。可见 PDMS 在各温度段的裂解产物其主链包含有 Si - Si 和 Si - C - Si, 并且形成 Si - H 键。在裂解产物的红外光谱中并未出现 Si - O 吸收峰, 表明氧元素在 PDMS 裂解过程中并未参与裂解反应, PDMS 中的氧元素并未随着裂解过程转移到液态馏分中, 这对利用液态馏分合成低氧含量的 PCS 是有利的。

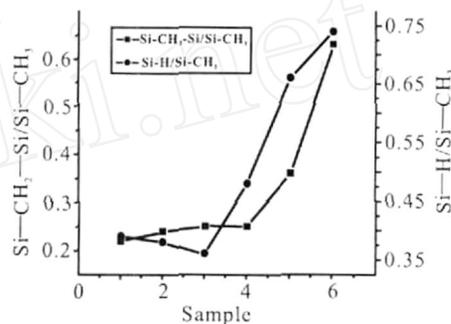


Fig. 3 Si - CH₂ - Si / Si - CH₃ and Si - H / Si - CH₃ curves calculated from FT-IR data

根据 Lambert-Beer 定律, 可用 2100 cm^{-1} 处 Si - H 键的吸收强度与 1250 cm^{-1} 处 Si - CH₃ 的吸收强度的比值 Si - H / Si - CH₃ 来衡量 Si - H 的相对含量^[6]。用 1355 cm^{-1} 处的吸收强度与 1400 cm^{-1} 的吸收强度的比值 Si - CH₂ - Si / Si - CH₃ 衡量不同温度段裂解产物中 Si - CH₂ - Si 的相对含量^[5]。Fig. 3 所示即为 PDMS 不同温度段裂解产物中 Si - H / Si - CH₃ 和 Si - CH₂ - Si / Si - CH₃ 的变化曲线, Sample 1 ~ 6 分别代表 320 ~ 330、330 ~ 360、360 ~ 390、390 ~ 420、420 的裂解产物及裂解烧瓶中的残余熔融组分(下同)。从中可以看出, 裂解产物中的 Si - H 含量在 390 之前变化很小, 高于 390 裂解的产物中, Si - H 含量随着裂解温度升高而增大, 特别是在裂解烧瓶中的熔融组分, 其 Si - H 含量远大于冷凝下来的裂解产物, 可见裂解温度越高, 裂解时间适当延长, Si - H 含量越高。而 Si - CH₂ - Si / Si - CH₃ 比值随着裂解温度的升高逐渐增大, 可见随着温度升高, Si - Si 键断裂重排形成 Si - C - Si 骨架的程度越高。

Si - Si, Si - H, Si - C 和 C - H 的键能分别为 222 kJ/mol、314 kJ/mol、318 kJ/mol 和 414 kJ/mol^[1], 根据 Yajima S 提出的裂解重排机理, Si - Si 键断裂, 形成硅自由基, 同时 Si - CH₃ 产生 H 自由基和 Si - CH₂ 自由基。PDMS 在 320 以上同时发生裂解和重排^[1], 而随着温度的升高, 重排反应加剧, Si - CH₂ - Si 键增多, 同时裂解产生的 Si 和 H 自由基增多, 使得 Si - H

键增多。

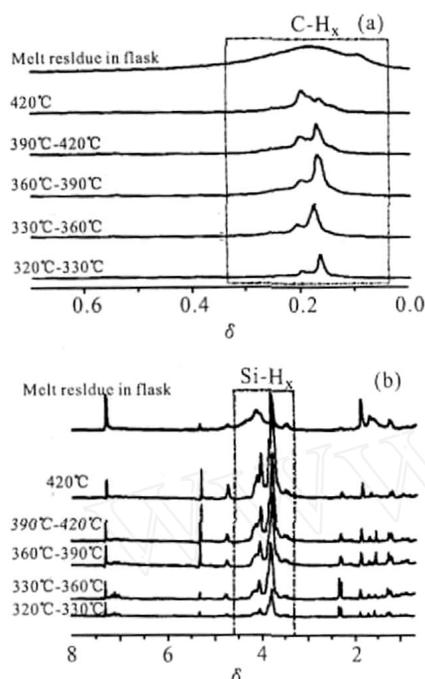


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectra of products pyrolyzed from PDMS at different temperatures

(a): $\delta = 0 \sim 0.8$; (b): $\delta = 0.8 \sim 8$

2.2.2 核磁共振波谱表征: Fig. 4 所示为 PDMS 不同温度段裂解产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。Fig. 4(a)中,化学位移 $\delta = 0.17$ 为 Si-CH_3 中 H 的化学位移, $\delta = 0.20$ 为 $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ 中 $-\text{CH}_2-$ 上 H 的化学位移。随着裂解温度的升高, $\delta = 0.20$ 与 $\delta = 0.17$ 的相对峰强在 390 之前变化不大,当温度高于 390 时, $\delta = 0.20$ 与 $\delta = 0.17$ 的相对强度明显上升,即 $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ 相对含量明显增大,当温度达到 420 时, $\delta = 0.20$ 甚至超过 $\delta = 0.17$ 的峰强。而裂解烧瓶中的熔融残余物在 $\delta = 0.20$ 附近出现一个宽峰,几乎覆盖了 Si-CH_3 的峰位,可见此时在主链中 $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ 已占主导地位,并且具有一定的聚合度。Fig. 4(b)中,化学位移 $\delta = 3.3 \sim 4.6$ 为 Si-H 的核磁共振峰^[6]。同时积分 $\delta = 0$ 附近的 C-H 区域和 $\delta = 4.0$ 附近的 Si-H 区域,并求其比值 C-H/Si-H 得 Sample 1~6 分别为 63.71、56.55、70.01、60.56、26.11 和 17.14,作为判断其中 Si-H 含量多少的依据^[5]。可见在 360~390 范围时 Si-H 含量最少,且 390 之前总体变化不大,这与红外谱图的计算结果一致。390 之后, Si-H 含量不断增多。结合红外谱图的表征结果可见, Si-H 键主要在 390 之后大量产生。

2.2.3 分子量及其分布表征: Fig. 5 是 PDMS 不同温度段裂解产物的 GPC 曲线。由 Fig. 5 可以看出,从

320~420 各温度段的产物在 370 g/mol 附近有峰值,且在 430 g/mol 附近有一随着温度升高不断明显的小峰,可见分子量分布随着裂解温度升高向高分子量部分移动。Tab. 1 为从 GPC 曲线得到的各产物的数均分子量及其分子量分布值,从表中可以看出,随着裂解温度升高,数均分子量逐渐升高,到 420 时,其数均分子量又下降,其数均分子量及多分散系数与最初的裂解产物相等,由于 320 是裂解与重排同时发生的过程,420 时裂解反应最为剧烈,重排程度也最高,但裂解反应仍然在此时占据主导,相对于其他温度段裂解反应也最为剧烈,而最初裂解时几乎不发生重排,所以导致 320 与 420 时具有相同的数均分子量和多分散系数。在 390~420 温度段的产物在各液态产物中具有最高的数均分子量和最宽的分布,而裂解瓶中的熔融残余物数均分子量为 820,多分散系数为 1.70,这与普通聚碳硅烷相当^[7]。

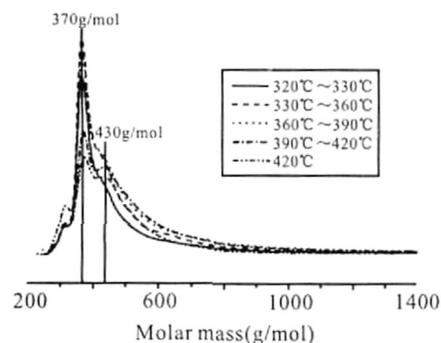


Fig. 5 GPC curves of products pyrolyzed from PDMS at different temperatures

Tab. 1 \bar{M}_n and polydispersity coefficients (D) of products pyrolyzed from PDMS at different temperatures

Fractions	\bar{M}_n	D
320 ~ 330	400	1.05
330 ~ 360	410	1.05
360 ~ 390	430	1.08
390 ~ 420	440	1.08
420	400	1.05
Melt residue in flask	820	1.70

3 结论

最有利的收集 PDMS 不同温度段裂解液态产物的温度区间为 320~420,且不同温度段裂解产物在结构和数均分子量上存在明显的差异。

(1) 裂解产物中的 Si-H 在 390 之后大量产生。裂解产物中 $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ 结构在 420 之前均增加不多,只在 420 时大量产生。

(2) 裂解温度低于 420 时,随着裂解温度升高,

裂解产物的数均分子量逐渐增高,但在 420 ℃ 时数均分子量又下降至最初裂解产物的水平。

参考文献:

- [1] YAJIMA S, HASEGAWA Y, HA YASHI J, *et al.* Synthesis of continuous silicon carbide fibre with high tensile strength and high Young's modulus: part 1 synthesis of polycarbosilane as precursor [J]. *J. Mater. Sci.*, 1978, 13: 2569.
- [2] AGARWAL R, TANDON P, GUPTA V D. Phonon dispersion in poly(dimethylsilane) [J]. *J. Organometallic Chem.*, 2006, 691: 2902.
- [3] YU Y X, LI X D, CAO F, *et al.* Preparation and properties of continuous Al-containing silicon carbide fibers [J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2005, 15(3): 510.
- [4] 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, (6): 753.
SONG Y C, SHANG Y, FENG C X, *et al.* A study on the pyrolysis of polydimethylsilane [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 1995, (6): 753.
- [5] HASEGAWA Y, OKAMURA K. Synthesis of continuous silicon carbide fibre: part 3 pyrolysis process of polycarbosilane and structure of the products [J]. *J. Mater. Sci.*, 1983, 18: 3633.
- [6] HASEGAWA Y, IIMURA M, YAJIMA S. Synthesis of continuous silicon carbide fibre: part 2 conversion of polycarbosilane fibre into silicon carbide fibres [J]. *J. Mater. Sci.*, 1980, 15: 720.
- [7] YU Y X, ZHANG Y, YANG J M, *et al.* Synthesis and characterization of ceramic precursor aluminum containing polycarbosilane and its pyrolysis [J]. *J. Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2007, 17(3): 569.

Structure Characterizations of Pyrolyzed Products from Polydimethylsilane at Different Temperatures

YANG Jing-ming, YU Yu-xi, CHENG Xuan, ZHANG Ying, GUO Ya-di

(*Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Advanced Materials Laboratory, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

ABSTRACT: In order to study the structure of pyrolyzed products from polydimethylsilane (PDMS), 160g PDMS was heated in a flask from room temperature to 420 ℃, the liquid fractions were collected using home-made apparatus during the pyrolysis at five selected temperature regions: 320 ~ 330 ℃, 330 ~ 360 ℃, 360 ~ 390 ℃, 390 ~ 420 ℃, and 420 ℃. The melted residues in the flask were also collected. FT-IR and NMR techniques were used to characterize the structures of the fractions and melts; GPC was used to obtain their molecular weights and polydispersity coefficients. It was found that PDMS started decomposing and rearrangement largely at 320 ℃. The structures and molecular weights of the fractions pyrolyzed at different temperature regions varied considerably. These results can be used to direct the synthesis of polycarbosilane.

Key words: polydimethylsilane; pyrolysis; FT-IR; NMR

高分子专利

专利名称: 具有优异吸湿性能的聚对苯二甲酸丙二醇树脂及生产方法
 专利申请号: CN200610039880.9
 公开号: CN101058634
 申请日: 2006.04.22 公开日: 2007.10.24
 申请人: 东丽纤维研究所(中国)有限公司;

本发明公开了一种具有优异吸湿性能的聚对苯二甲酸丙二醇树脂及生产方法,在聚对苯二甲酸丙二醇树脂中含有聚对苯二甲酸丙二醇树脂合成过程中加入的纳米吸湿功能粉体 5~15wt%。生产方法包括对苯二甲酸与丙二醇进行酯化、缩聚反应,在反应体系中加入纳米吸湿功能粉体的丙二醇分散液。本发明制备方法简单,所得聚酯材料力学性能优异,具有良好的吸湿效果。