

新型硅氮烷先驱体的合成和表征*

胡海峰 陈朝辉 冯春祥 张长瑞 宋永才 范真祥

(国防科技大学材料科学与应用化学系 长沙 410073)

摘要 采用 MeSiHCl_2 和 $\text{Me}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2$ 共氨解制备出流动性好的含 Si-H 和 Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$ 的低分子硅氮烷, 结果表明 H_2PtCl_6 (脱水) 和 DCP 是合适的硅氢化交联的催化剂和双键交联的引发剂。交联产物在程序控温的管式炉中裂解, 得到高的陶瓷产率 (>74% wt)。

关键词 硅氮烷, 活性基团, 交联, 裂解

分类号 O63

Synthesis and Characterization of Novel Polysilazane as Precursor

Hu Haifeng Chen Zhaohui Feng Chunxiang Zhang Changrui

Song Yongcai Fan Zhenxiang

(Department of Material Engineering and Applied Chemistry,

NUDT, Changsha, 410073)

Abstract A silazane oligomer with low viscosity and latent active groups (Si-H and Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$) was prepared by coammonolysis of MeSiHCl_2 and $\text{Me}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2$. H_2PtCl_6 (dehydrated) and dicumyl peroxide (DCP) were found to be effective to catalyse or initialise crosslinking of the silazane oligomer respectively. The crosslinked polymer was pyrolysed in a tube furnace to obtain high yield (over 74% wt) ceramic at 1273K.

Key words silazane, active group, crosslinking, pyrolysis

先驱体法制备陶瓷(包括纳米陶瓷微粉, 陶瓷纤维和陶瓷基复合材料)是当今20年来研究极为活跃的领域^[1~3]。要获得高陶瓷产率、良好工艺性能的先驱体, 其分子结构应该为环状或者支联化的低聚物, 并含有潜在的活性基团, 便于进一步的不融化处理。这就要

* 1997年4月12日收稿

求对分子结构进行设计和筛选。本文报道了含有活性基团 Si-H 和 Si-Vi(Vi: -CH=CH₂, 下同)硅氮烷的合成和表征。

1 实验部分

1.1 合成

在装有恒压滴液漏斗、搅拌器和导气管的 500mL 三口烧瓶中,加入 250mL 新蒸馏的甲苯。通入干燥的氮气置换容器内的空气后,用注射器将 26.5mL MeViSiCl₂ 和 20.0mL MeHSiCl₂(摩尔比 1:1)转移到三口烧瓶中。用冰水浴冷却烧瓶,氮气保护下边搅拌边鼓泡通入高纯氨气(99.99%),氨解反应立即开始,约 4h 反应结束。用注射器通过橡皮塞将新蒸馏的乙二胺注入到滴液漏斗中,开启活塞,边搅拌边滴加乙二胺至溶液变得透明,原来的白色絮状物聚和成团。过滤除去固体物,收集的滤液在 10mmHg/333K 减压蒸馏除去甲苯和乙二胺,得到 24.7g 淡黄色流动性很好的油状物,产率 83.5%。

1.2 交联和裂解

除特殊注明外,交联均在 393K,0.1MPa N₂,6h 的条件下在热压釜中进行。裂解在程序控温的管式炉中进行,并在最高温度下恒温 30min。

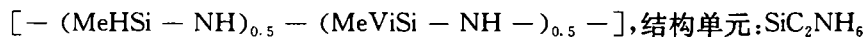
1.3 测试和分析

采用红外光谱(日立 270-30 型红外分光光度计),¹HNMR(瑞士 AC-80Brucker 核磁共振仪),GC-MS(KYKY-QP1000A 联用仪)和 TG-DTA(日本 Rigaku Thermoflex 分析仪)进行测试和分析。

2 结果与讨论

2.1 氨解产物的结构

从反应物摩尔比,若反应按常规进行,所得产物的结构式可表示为:



从产物的红外光谱(图 1)可以看出,2100cm⁻¹处强峰属于 Si-H 伸缩振动,1410,1600cm⁻¹为 Vi-Si 伸缩及弯曲振动,1260cm⁻¹为 Si-CH₃ 振动,1180cm⁻¹为 N-H 伸缩振动,940cm⁻¹(宽峰)属于 Si-N-Si 伸缩振动。根据 Lambert 定律,得到 Si-H, Si-Me, Si-Vi 基团吸收系数之比 $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-Me}}=0.441$, $A_{\text{Si-Vi}}/A_{\text{Si-Me}}=0.562$,说明合成产物链段结构与推断的结构单元 SiC₂NH₆ 有一定偏差。图 2 ¹HNMR 谱各化学位移对应如下:δ=0ppm(SiMe, SiMe₄), δ=0.8ppm(N-H), δ=4.7ppm(Si-H), δ=6.0ppm(Si-Vi)。根据积分面积比,得到 $S_{\text{Si-H}}/S_{\text{Si-Vi}}=0.280(16/57.1)$,对应的结构式为 $[(\text{SiHMeNH})_{0.457}(\text{SiMeViNH})_{0.543}]$,和红外分析结果一致,所得经验式为 SiC_{2.086}NH_{6.086}接近理论分析结果。

GC-MS 中对应于主要流出峰,检测出 m/e=229,255,262,284,314 的分子离峰,分别对应于如下的环状结构

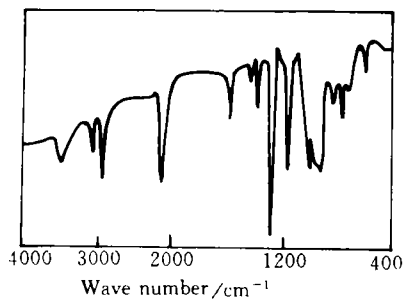


图1 合成产物的 IR 谱图

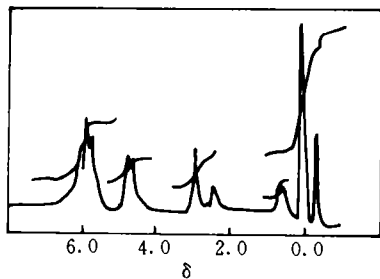
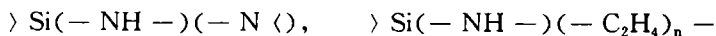


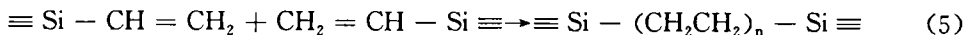
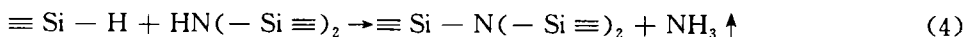
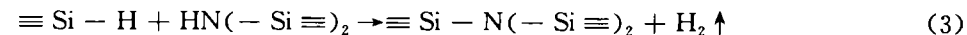
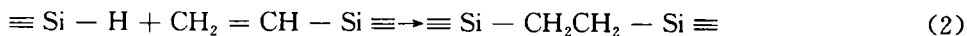
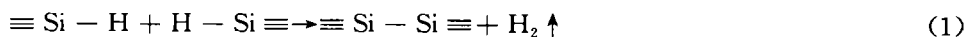
图2 合成产物的¹H NMR 谱图

未发现 $[\text{SiMeHNH}]_3$, $[\text{SiMeHNH}]_4$ 及 $[\text{SiMeViNH}]_4$ 的环状结构, 合成产物中以杂合方式成环的比例最大, 说明所得的产物为混合物, 其组成接近于理论推断的结构单元。同时, 在产物中也检测出 $m/e > 350$ 的质谱峰, 推测可能是由于产物支联化而形成了如下所示的结构^[4]



2.2 交联

要获得较高的陶瓷产率, 对先驱体进行不熔化处理是必须的。同时, 不熔化处理也可以防止高温裂解时软化变形, 是陶瓷纤维和陶瓷基复合材料制备中必不可少的一步。因此, 合成产物中同时含有 Si-H 和 Si-Vi 基团, 分子间或者分子内可能发生如下反应:



理论上上述任一反应都将导致交联。采用不同催化剂(引发剂), 得到结果如表 1 所示。从表中可以看到, DCP 能有效地引发齐聚物交联, 但即使在远远超过分子断键生成自由基的温度下, 同样是自由基引发剂的 AIBN, BPO, LO 则不能, 这与文献[5]是一致的。据推测, 可能是 DCP 中异常活泼的甲基自由基引发了与硅原子相连的不活泼乙烯基的聚合反应。

氯铂酸与异丙醇, 或邻苯二甲酸二丁酯的络合物已被广泛应用于催化硅氧烷的低温硅氢化反应。然而针对硅氮烷体系, 即使在 393K 下 12h 也不能催化交联反应。将氯铂酸

脱水后直接加入硅氮烷中,却得到交联程度好的固体。考虑到氯铂酸催化硅氢化反应是通过与双键的配位络合,在硅氮烷体系中,铂可能与氮原子优先配位,导致催化活性中心的减少,因而不能有效的引发反应。

表 1 不同条件下的交联结果

catalyst (initiator) (% wt)	temperature (K)	crosslinked (?) / appearance
AIBN (1.5)	393	no/liquid
BPO (1.5)	393	no/liquid
LP (1.5)	393	no/liquid
DCP (0.2)	393	yes/transparent, brittle solid
DCP (0.5)	373	yes/transparent, brittle solid
H ₂ PtCl ₆ (dehydrated, 0.1)	393	yes/transparent, brittle solid
H ₂ PtCl ₆ - Ethanol (0.1)	393	no/liquid
H ₂ PtCl ₆ - isopropanol (0.1)	393	no/liquid
H ₂ PtCl ₆ - DBP (0.1)	393	no/liquid
none	393	no/liquid
none	453	yes/foamed solid

AIBN: 2, 2' Azobisisobutyronitrile; BPO: Benzoylperoxide; LO: Lauroylperoxide; DCP: Dicumylperoxide; DBP: Dibutylphthalate

硅氮烷在 453K 热处理也能产生交联,得到泡状固体,说明交联过程中有气体逸出,推测交联方式是基于反应式(1), (3), (4)进行的。

三种交联方式(H₂PtCl₆ 催化, DCP 引发交联以及热交联)所得交联产物结构不一样,从交联前后各基团的相对吸收系数变化可以清晰的看出来(表 2)。在 DCP 引发交联的情况下, Si-H 的吸收系数变化很小,而 Si-Vi 的吸收系数下降很多(0.25),表明 DCP 主要是引发双键的交联反应。H₂PtCl₆ 以催化硅氢化反应为主, Si-H 和 Si-Vi 的相对吸收系数分别下降了 0.106, 0.23, 同时也可能部分催化双键的自聚反应。在热交联情况下, Si-H 相对吸收系数下降 0.144, Si-Vi 下降了 0.140, 两者相近,但从交联产物严重发泡来看,交联并不是(或者主要不是)通过硅氢化反应(加聚反应不放出气体),而是通过脱氢脱氮进行的,如反应式(1), (3), (4)所示,同时也可能伴随有乙烯基的自聚,如反应式(5)所示。

表 2 不同交联条件下的基团相对吸收系数

catalyst (initiator)	A _{Si-H} / A _{Si-Me}	A _{Si-Vi} / A _{Si-Me}
as-synthesized	0.440	0.560
DCP (0.2)	0.401	0.317
H ₂ PtCl ₆ (0.1)	0.335	0.332
heattreatment (453K)	0.297	0.423

2.3 陶瓷产率

表 3 列出了不同升温速率和不同气氛下的陶瓷产率。可以看出,交联与否和升温速率

对陶瓷产率影响很大。未进行交联处理的情形,产率仅为 57.6%,交联处理之后能提高到 65%以上。同时升温速率从 10K/min 降低到 0.3K/min 时,陶瓷产率相应从 64.9%提高到 78.5%。

表 3 不同裂解条件下的陶瓷产率

treatment method	catalyst (initiator)	ramping rate(K/min)	ceramic yield(% wt)
TG	none	10	57.6
TG	DCP	10	64.9
TG	H ₂ PtCl ₆	10	70.0
TG	DCP	5	67.2
TG	H ₂ PtCl ₆	5	71.6
tube furnace	H ₂ PtCl ₆	1	74.0
tube furnace	H ₂ PtCl ₆	0.3	78.5

Note: The highest temperatures are 1223K and 1273K for TG and tube furnace, respectively.

采用 H₂PtCl₆ 催化交联,所得陶瓷产率比 DCP 交联稍高,这是由于 DCP 交联仅仅涉及到乙烯基的自聚, Si-H 基团不受影响,在裂解中容易脱氢脱氨,导致额外失重,而 H₂PtCl₆ (脱水)催化硅氢化反应, Si-H 基团和 Si-Vi 基团同时引入到主链交联网络中,减少了 Si-H 自身脱氢以及与 N-H 的协同脱氨,因而减少了失重,提高了陶瓷产率。这与交联前后基团的相对变化的分析是一致的。

关于裂解过程中基团和元素的变化,以及同温相转变的研究,将在后续的工作中作进一步的报道。

4 结论

采用 MeSiHCl₂ 和 MeViSiCl₂ 共氨解制备出流动性很好的低分子硅氮烷, H₂PtCl₆ (脱水)和 DCP 能催化或者引发硅氮烷交联,交联产物裂解之后能得到较高的陶瓷产率 (>74% wt)。

参 考 文 献

- 1 黄政仁,汪东亮. SiC 和 Si₃N₄ 纳米陶瓷粉体制备技术. 硅酸盐学报, 1996, 24(5): 570~577
- 2 Yajima S, Okamura K, Hayashi J et al. Synthesis of continuous SiC fibers with high tensile strength. Journal of the American ceramic society, 1975, 59(7-8): 324~327
- 3 Nakano K, Kamuya A, Nishino Y et al. Fabrication and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced silicon carbide and silicon nitride composites. Journal of the American ceramic society, 1995, 78(10): 2811~2814
- 4 Bahloul D, Pereira M, Goursat P et al. Preparation of silicon carbonitrides from an organosilicon polymer; I. Thermal decomposition of the crosslinked polysilazane. Journal of the American ceramic society, 1993, 76(5): 1156~1162
- 5 Toreki W, Batich C D, Sacks MD et al. Synthesis and applications of a vinylsilazane preceramic polymer. Ceramic engineering and science proceedings, 1990, 11: 1371~1386

(责任编辑 石少平)