

含钛聚碳硅烷的合成、表征及其形成机理研究*

何国梅^{1,2}, 陆雪川², 丁马太², 夏海平^{1,2}

(1. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学 材料学院, 特种先进材料实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 以合成聚碳硅烷的副产品——液态小分子聚碳硅烷(LPCS)和钛酸正丁酯为原料, 合成含钛聚碳硅烷, 并通过产物的凝胶液相色谱、核磁、红外等表征方法研究其反应机理。研究表明, 液态小分子聚碳硅烷的 Si—H 基团受热分解所形成的自由基, 部分相互偶联, 另一部分则与钛酸丁酯发生自由基取代反应, 从而形成含钛聚碳硅烷, 并因链的增长, 分子量相应增大, 最终形成主分子链由支化或交联度较高的链段所组成的含钛聚碳硅烷, 具有较高的陶瓷产率, 可以用作 SiC 陶瓷的先驱体。

关键词: 含钛聚碳硅烷; 碳化硅; 陶瓷; 先驱体

中图分类号: O63; TQ34

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2011)12-2265-04

1 引言

SiC 具有耐高温、抗氧化、耐腐蚀、低热膨胀系数和低密度等优异性能, 以其为基体的复合材料为耐高温结构力学器件材料的首选^[1]。关于 SiC 陶瓷材料的制备, 先驱体转化法由于具有良好的分子可设计性和工艺性, 较低的陶瓷化温度以及优良的可加工性能而成为研究热点^[2,3]。目前, 用作 SiC 陶瓷材料先驱体的高分子, 主要有固态的聚碳硅烷^[4,5]、液态的超支化聚碳硅烷^[6-9]以及含异质元素的聚碳硅烷^[10,11]。固态的聚碳硅烷主要由聚二甲基硅烷经高温裂解重排转化而得, 具有较良好的纺丝性能, 一般用作 SiC 陶瓷纤维的先驱体。液态的超支化聚碳硅烷主要由氯甲基类氯硅烷与金属镁经格式反应制得, 也是 SiC 陶瓷的重要先驱体; 与固态的聚碳硅烷相比, 其成本相对较高, 且工艺也较复杂。引入诸如 Ta、Hf、Nb、Ti、Mo、Cr、Zr 等异质元素, 对 SiC 陶瓷先驱体进行物理、化学改性, 是克服其裂解时普遍存在着气孔率高和收缩率大等弊病的有效办法, 利于 SiC 陶瓷综合性能的提高。因而, 含异质元素 SiC 陶瓷先驱体的合成, 有着关键性的意义。

厦门大学特种先进材料实验室在制备固态聚碳硅烷时, 产生了大量液态的小分子量聚碳硅烷副产品, 相关文献一般称之为“液态聚碳硅烷(liquid polycarbosilane, LPCS)”。这些副产品没有明确的用途, 造成资源的浪费和成本的增加, 对于环境也有潜在的威胁。

本文以这些 LPCS 副产品为原料, 令其与钛酸正丁酯反应, 合成了含钛的聚碳硅烷(polytitanocarbosilane, PTCS), 可作为 SiC 陶瓷材料先驱体使用, 变废为宝。本文主要通过分析和表征, 探讨其合成机理。

2 实验

2.1 试剂

二甲苯、钛酸正丁酯, 均为分析纯, 国药集团; 二甲苯, 使用前经钠-二苯甲酮除水蒸馏纯化; 钛酸正丁酯, 使用前经减压蒸馏纯化。四氢呋喃, HPLC 级, Acros。液态小分子量聚碳硅烷(LPCS), 实验室制备固态聚碳硅烷时之副产物。

2.2 测试仪器与表征方法

2.2.1 分子量及其分布测定

凝胶液相色谱仪, GPC, Agilent 1100 Series 型; 凝胶色谱柱, Waters Styragel HR3 及 HR1 型; 溶剂和流动相, 四氢呋喃, 流速为 0.8 mL/min; 标样, 单分散聚苯乙烯。结构分析: 核磁共振仪, NMR, 瑞士 Bruker Advance II-300 型; 溶剂, C₆D₆; 外标, Si(CH₃)₄; 测定 ¹H NMR, ¹³C{¹H} NMR 及反门控去偶 ²⁹Si NMR。

2.2.2 红外光谱分析(FT-IR)

红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司 Avatar 360 型; 固体样品用光谱纯 KBr 压片法制样; 液体样品用 KBr 样品台制样法; 扫描波数范围为 4000~400 cm⁻¹。

2.2.3 热失重分析

热分析仪, 德国 Netzsch STA 409EP; 保护气, 高纯 N₂; 升温速率为 10°C/min; 测定温度范围为 20~1000°C。

2.3 样品制备

对反应装置抽真空、充填高纯氮气, 如此反复操作 3 次。在高纯氮气保护下计量添加钛酸丁酯 Ti(OBu)₄ 和 LPCS。高纯氮气吹洗 30 min 并维持该气氛加热至反应温度, 恒温维持至所需反应时间。冷却至室温, 得到黑色产物。产物以适量二甲苯溶解, 滤去不溶物。滤液在 280°C、1.33 kPa 下真空蒸馏 20 min, 以去除溶剂及少量的小分子产物。冷却后即得目的产物黑色含钛聚碳硅烷先驱体, 标记为 PTCS。

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51072169); 福建省自然科学基金资助项目(2008J0165)

收到初稿日期: 2011-04-28

收到修改稿日期: 2011-08-05

通讯作者: 夏海平

作者简介: 何国梅 (1977-), 女, 福建霞浦人, 讲师, 在职博士, 师承夏海平教授, 主要从事有机硅高分子材料研究。

3 结果与讨论

3.1 热失重分析

PTCS在氮气气氛下的热失重 TG 曲线如图 1 所示。在 300℃ 以下,失重很小,说明其所含有的小分子量产物很少;314℃ 时,开始明显失重;大约 800℃ 失重结束,陶瓷化已经基本完成。1000℃ 时的陶瓷产率为 67.1%(质量分数),表明 PTCS 具较高的陶瓷产率,可以用作 SiC 陶瓷材料先驱体。

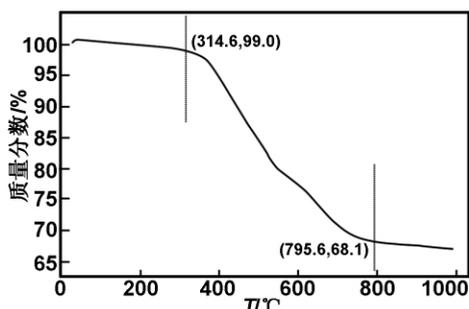


图 1 PTCS 在氮气气氛下的 TG 曲线

Fig 1 TG trace of PTCS in nitrogen

3.2 分子量分析

LPCS 的数均分子量 $M_n = 301$, 分散系数 $D = 1.22$ 。可见,其并不属于高分子,称之为“多聚物(oligomer)”更为确切。LPCS 与钛酸丁酯反应后,所得到的 PTCS 数均分子量 $M_n = 886$, 分散系数 $D = 2.88$ 。分子量有较大增长。图 2 是 LPCS 和 PTCS 的 GPC 淋洗曲线。从图 2 也可以直观地观察到这一点:PTCS 的保留时间比 LPCS 的短,正是其具有较高分子量的体现。

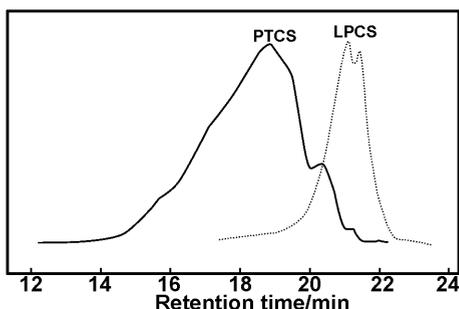


图 2 原料 LPCS 及 PTCS 的 GPC 淋洗曲线

Fig 2 GPC traces of LPCS and PTCS

3.3 LPCS 的分子结构

^1H NMR 谱图(图 3)显示,LPCS 主要存在两种 H 的信号: $(4.0 \sim 5.0) \times 10^{-6}$ 区间的共振峰归属于 Si—H 基团上的质子;而 $(-1.0 \sim 0.8) \times 10^{-6}$ 区间的共振峰则归属于 C—H 基团上的质子。两者的积比为 $1:7 \sim 1:8$, 表明其结构和典型的 PCS 结构 $[(\text{CH}_2)\text{HSi}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]$ 较为相似。

其 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 和 DEPT135 谱图(图 4)中,除存在 $-\text{CH}_3$ ($(10 \sim -10) \times 10^{-6}$) 信号外,还有 $-\text{CH}_2-$ 信号,进一步证实 LPCS 结构中,同时存在着 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 基团。

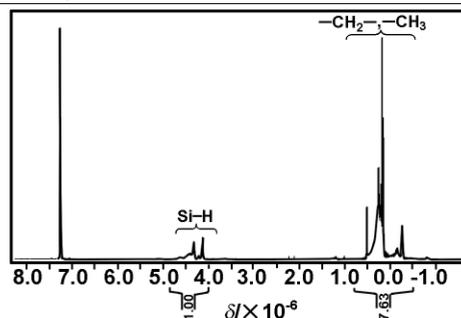


图 3 LPCS 的 ^1H NMR 谱图(C_6D_6 为溶剂)

Fig 3 ^1H NMR spectrum of LPCS in C_6D_6

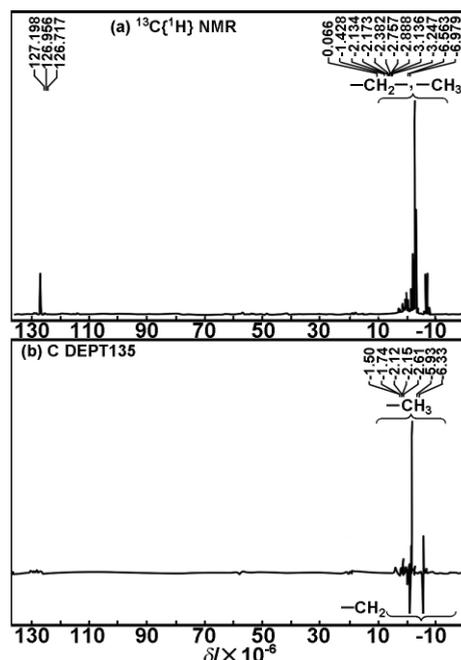


图 4 LPCS 的 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱图(C_6D_6 为溶剂)

Fig 4 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of LPCS in C_6D_6

LPCS 反门控去偶 ^{29}Si NMR 谱图如图 5 所示。其中,化学位移位于 $(-36 \sim -38) \times 10^{-6}$ 的共振峰,归属于 $-\text{SiH}_2$ 基团;位于 $(-14 \sim -18) \times 10^{-6}$ 的共振峰,归属于 HSiC_3 基团;而位于 $(0 \sim 2) \times 10^{-6}$ 的,则归属于 SiC_4 子结构。

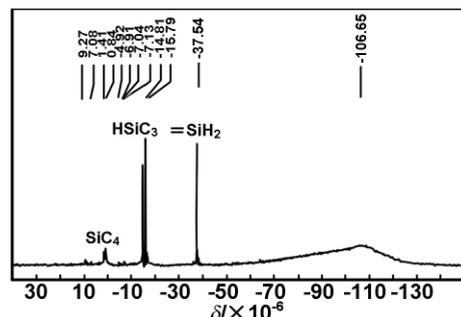


图 5 LPCS 的 ^{29}Si NMR 谱图(C_6D_6 为溶剂)

Fig 5 Inverse-gated ^{29}Si NMR spectrum of LPCS in C_6D_6

综合以上表征结果,推断用于本文的实验室副产物 LPCS 的分子结构,可能含有图 6 所示结构式中所含的几种子结构。

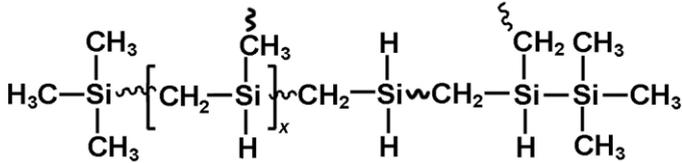


图6 用于本文的实验室副产物 LPCS 可能的分子结构

Fig 6 Proposed structure of LPCS

3.4 含钛聚碳硅烷 (PTCS) 的形成机理

3.4.1 核磁分析

在 LPCS 的 1H NMR 谱图(图 3)中, Si—H/C—H 峰面积积分比值为 1/7.6 左右。到了 PTCS(图 7), 却明显减少, 为 1/35.4 左右。说明 LPCS 经过与钛酸正丁酯反应, 其 Si—H 基团已相当多地被消耗。推测, 部分 Si—H 基团可能因为分子链自身的偶联, 转化为 Si—C; 部分 Si—H 基团则可能因钛酸正丁酯对于两个分子链的偶联, 转化为 Si—O。Ti(OBu)₄ 在这里起着连接两个小分子聚硅碳烷的作用应该会比较明显的。在没有 Ti(OBu)₄ 存在、其它条件全部相同的对照实验中, 虽然 LPCS 通过其 Si—H 基团实现分子链自身的偶联, 分子量也有所增长, 但 M_n 只有 581。Ti(OBu)₄ 存在下分子量有较大增长这一实验事实, 支持 Ti(OBu)₄ 所起偶联作用不可或缺的看法。

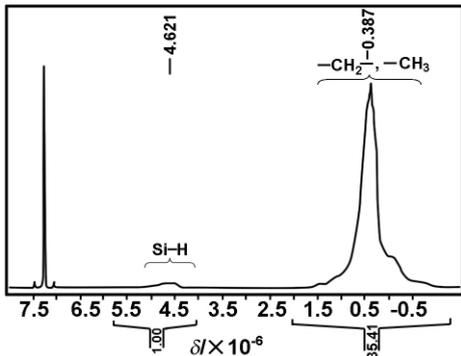


图7 PTCS 的 1H NMR 谱图(C_6D_6 为溶剂)

Fig 7 1H NMR spectrum of PTCS in C_6D_6

PTCS 的 $^{13}C\{^1H\}$ NMR 谱图(图 8)为一个宽的共振信号。一般而言, 这意味着有十分相似、却又有细微差别的碳原子的存在; 同时, 这也是无规高分子的一般特性。因此, 这样信号, 表明 PTCS 已是一较大分子量的化合物了。

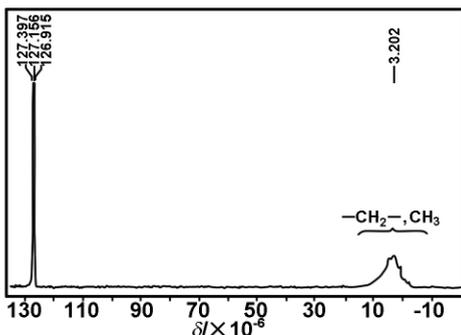


图8 PTCS 的 $^{13}C\{^1H\}$ NMR 谱图(C_6D_6 为溶剂)

Fig 8 $^{13}C\{^1H\}$ NMR spectrum of PTCS in C_6D_6

通过图 5 和 9 两张反门控去偶 ^{29}Si NMR 谱图对比可以发现, LPCS 转化为 PTCS 后, 其位于 -16×10^{-6} 左右的宽共振峰(HSiC₃ 子结构的化学位移)仍然存在; 但有以下一些变化: 位于 $(-36 \sim -38) \times 10^{-6}$ 的共振峰(=SiH₂ 基团)完全消失; 0 左右的宽共振峰(SiC₄ 子结构的化学位移)面积大为增加; 同时, 在 6×10^{-6} 左右出现了新的宽共振峰(C₃SiO 基团的化学位移); C₃SiO/SiC₄/HSiC₃ 基团的峰面积积分为 0.96/3.66/1。这些变化, 同样说明 LPCS 在与 Ti(OBu)₄ 反应之后, 其 Si—H 结构除有转化为 Si—C 结构的外, 还有转化为 Si—O 结构的。

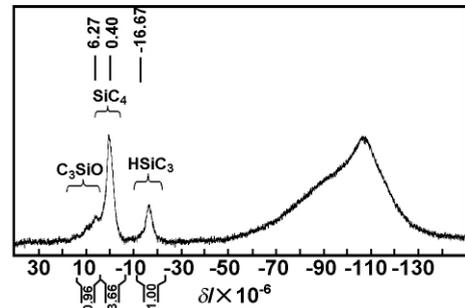


图9 PTCS 的反门控去偶 ^{29}Si NMR 谱图(C_6D_6 为溶剂)

Fig 9 Inverse-gated ^{29}Si NMR spectrum of PTCS in C_6D_6

3.4.2 红外分析

图 10 LPCS 的 FT-IR 谱图显示, 其含有 Si—H ($2107cm^{-1}$)、Si—C ($1384, 1034, 833cm^{-1}$)、C—H ($2955, 2901, 1384, 1253cm^{-1}$) 等子结构。与同在图 10 的 PTCS 的 FT-IR 谱图对比, 主要出峰位置, 并无明显差别, 表明他们同样都含有 HSiC₃ ($2101cm^{-1}$) 和 SiC₄ ($829cm^{-1}$) 等子结构; 但是, 在 $500 \sim 1100cm^{-1}$ 范围, 出峰的情况就有较为明显的差别, 表明由于 Ti 的参与反应, 导致 LPCS 分子结构发生变化。据文献 [12] 报道, Si—O 伸缩振动峰位于 $1100cm^{-1}$, Ti—O—R 伸缩振动峰位于 $400 \sim 950cm^{-1}$, 而 Ti(OBu)₄ 特征峰位于 $1466cm^{-1}$ 。

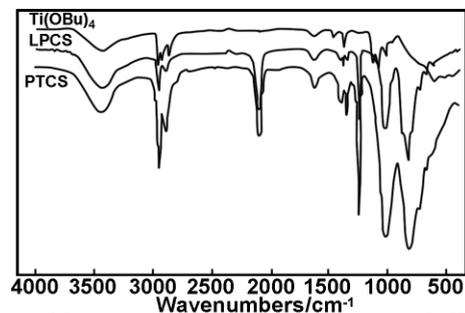


图10 原料 Ti(OBu)₄、LPCS 及 PTCS 产物的红外谱图

从谱图的对比可以看到, PTCS 在 $500 \sim 1100cm^{-1}$ 范围有明显的重叠信号, 既有 Si—O 伸缩振动峰, 也有 Ti—O—R 伸缩振动峰的信号; 而 Ti

(OBU)₄ 特征峰则完全消失。说明 Ti(OBU)₄ 确已参与了反应,通过 Ti—O—R 的形成起着偶联作用。

综合以上表征结果,推断 PTCS 可能的分子结构如图 11 所示。

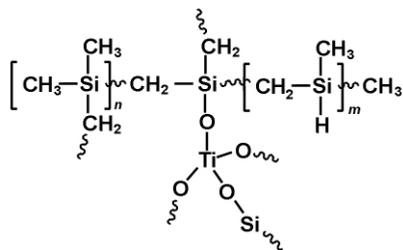


图 11 PTCS 可能的分子结构

Fig 11 Proposed structure of PTCS

3.4.3 PTCS 的形成机理

从 LPCS 在与 Ti(OBU)₄ 反应之后,其大量的 Si—H 基团消耗,而又有较多 Si—O 键生成这一实验事实推断,PTCS 生成的可能机理如图 12 所示。

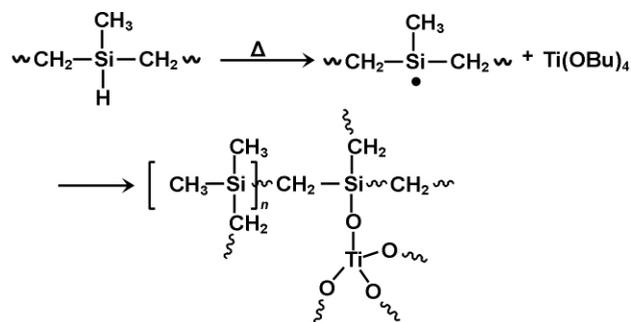


图 12 LPCS 与钛酸正丁酯反应的可能形成机理

Fig 12 Proposed mechanism of PTCS from LPCS and Ti(OBU)₄

首先是 LPCS 内的 Si—H 基团受热分解形成自由基;其次,这些自由基一部分热重排转化为 Si—C 基团,一部分与钛酸丁酯发生自由基取代反应,从而最终实现含钛聚碳硅烷(PTCS)分子链的增长及分子量的增大。这样的含钛聚碳硅烷 PTCS 生成机理,决定了所形成的高分子具有较高的支化度或交联度,易于热交联,有较高的陶瓷产率。这与热分析的结果一致。表明该含钛 PCS 先驱体可以作为陶瓷先驱体使用。

Synthesis and mechanism of polytitanocarbosilane from LPCS and Ti(OBU)₄

HE Guo-mei^{1,2}, LU Xue-chuan², DING Ma-tai², XIA Hai-ping^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Advanced Materials Laboratory, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Polytitanocarbosilane was synthesized from liquid polycarbosilane (LPCS) and tetrabutyl titanate (Ti(OBU)₄). They were characterized by gel permeation chromatography (GPC), nuclear magnetic resonance (NMR) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Based on these characterizations, the reaction mechanism was proposed as follows: the silicon free radicals were generated from Si—H group and then attacked the tetrabutyl titanate to form a branched or cross-linked network of silicon-containing fragment linked by Si—O—Ti group. The ceramic yield of the PTCS prepared in this way is very good. It can be used as the precursor for SiC ceramic composite matrix.

Key words: polytitanocarbosilane; SiC; ceramic; precursor

4 结 论

含钛聚碳硅烷(PTCS)分子链的形成主要依靠小分子聚碳硅烷(LPCS)通过其 Si—H 和钛酸丁酯发生交联作用;这也是导致其分子链增长、分子量增大的主要因素。同时,小分子聚碳硅烷通过其 Si—H 转化为 Si—C 而实现彼此偶联,也是导致其分子链增长、分子量增大的因素。因此,可以预见 PTCS 的主分子链由支化或交联度较高的链段所组成。这样的化学结构有利于进一步交联转变为体型结构高分子,从而在后续的裂解、烧结过程中具有较高的陶瓷产率。因此,PTCS 可以作为 SiC 复合材料基体、活性陶瓷粉末等的先驱体使用。相关的使用研究正在进行之中。这对于制备固态聚碳硅烷时之副产物 LPCS 的变废为宝、充分利用具有实际意义。

参考文献:

- [1] 张立同. 纤维增韧碳化硅陶瓷复合材料——模拟、表征与设计[M]. 北京:化学工业出版社, 2009. 32-45.
- [2] Naslain R. [J]. Int J Appl Ceram Technol, 2005, 2(2): 75-84.
- [3] Christin F. [J]. Adv Eng Mater, 2002, 4(12): 903-912.
- [4] Laine R M. [J]. Chem Mater, 1993, 5: 260-279.
- [5] Birot M, Pillot J P, Dunogues J. [J]. Chem Rev, 1995, 95: 1443-1477.
- [6] Interrante L, Shen Q. Hyperbranched Polycarbosilanes via Nucleophilic Substitution Reactions [M]. Springer: Advances in Silicon Science 2, 2009. 315-343.
- [7] Huang T H, Yu Z J, He X M, et al. [J]. Chin Chem Lett, 2007, 18(6): 754-757.
- [8] Fang Y H, Huang M H, Yu Z J, et al. [J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(10): 3298-3302.
- [9] Yu Z J, Zhan J Y, Huang M H, et al. [J]. J Mater Sci, 2010, 45(22): 6151-6158.
- [10] Ichikawa H, Ishikawa T. Silicon Carbide Fibers (Organometallic Pyrolysis)[M]. Amsterdam: Elsevier, 2000. 107-145.
- [11] 曹淑伟, 谢征芳, 王 军, 等. [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23 (3): 1-5.
- [12] Dean J A. 兰氏化学手册(中文第 13 版)[M]. 北京:科学出版社, 1991.