

偶氮二异丁腈引发液态聚碳硅烷的交联研究

余兆菊¹, 黄木河^{1,2}, 李 然^{1,2}, 詹俊英¹, 何国梅¹, 夏海平^{1,2}

(1. 厦门大学材料学院, 福建省特种先进材料重点实验室; 2. 厦门大学化学化工学院, 福建, 厦门 361005)

摘 要: 在偶氮二异丁腈(2, 2'-azobisisobutyronitrile, AIBN)引发下, 研究液态超支化聚碳硅烷(hyperbranched polycarbosilane, HBPCS)的无氧热交联, 考察交联温度、AIBN 用量以及时间对交联反应及陶瓷产率的影响。结果表明: 较高的温度可促进交联; AIBN 用量越多越有利于交联, 陶瓷产率先增加而后稳定, 其最佳用量为 1.0%~2.0%(质量分数, 下同); 随着交联时间延长, HBPCS 的交联程度和陶瓷产率先增加而后保持不变。对于 AIBN 用量 1.5%的体系, HBPCS 经 80 °C 交联 6 h 后, 其 1 000 °C 下的陶瓷产率高达 75%以上。此外, 对最终陶瓷相组成进行表征, 发现 AIBN 的引入能够有效抑制 β -SiC 的结晶。

关键词: 偶氮二异丁腈; 聚碳硅烷; 交联; 碳化硅

中图分类号: TQ174.4, TB324 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2009)08-1373-05

STUDIES ON CROSS-LINKING OF A LIQUID POLYCARBOSILANE INITIATED BY
2, 2'-AZOBISISOBUTYRONITRILEYU Zhaoju¹, HUANG Muhe^{1,2}, LI Ran^{1,2}, ZHAN Junying¹, HE Guomei¹, XIA Haiping^{1,2}

(1. Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, College of Materials, Xiamen University; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Cross-linking reaction of a hyperbranched liquid polycarbosilane (HBPCS) initiated by 2, 2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) was studied at an inert atmosphere. The influences of temperature, AIBN amount and time on the cross-linking reaction and ceramic yield of HBPCS were investigated. The cross-linking reaction can be improved at a higher temperature. The increase of the amount of AIBN added is beneficial to promote the cross-linking, while the ceramic yield increases first and then remains stable with the increase of AIBN addition. The optimal range of mass fractions (the same below) of AIBN added to HBPCS is 1.0%–2.0%. With the increase of cross-linking time, the degree of cross-linking and ceramic yield of HBPCS increases first and then remains constant. The ceramic yield of cross-linked HBPCS with 1.5% AIBN at 80 °C for 6 h reaches above 75% up to 1 000 °C. In addition, the phase composition of the HBPCS-derived ceramics was characterized. It was found that the introduction of AIBN significantly retards the crystallization of β -SiC.

Key words: 2, 2'-azobisisobutyronitrile; polycarbosilane; cross-linking; silicon carbide

聚碳硅烷(polycarbosilane, PCS)作为 SiC 陶瓷先驱体的研究已历经 30 年。其中, 液态超支化 PCS(hyperbranched PCS, HBPCS)因其良好的流动性、可自交联以及高陶瓷产率而倍受青睐, 用于先驱体转化法(precursor-infiltration-pyrolysis, PIP)制备 SiC 陶瓷基复合材料。^[1] 通过“一釜法”合成一种新型的 HBPCS, 带有丰富烯丙基和硅氢键, 可在惰性气氛下经 170 °C 加热 6 h 而交联固化, 最终陶瓷

产率约为 65%, 可望成为 PIP 法制备 SiC 陶瓷基复合材料的理想先驱体。^[2-4] 一般说, 提高先驱体陶瓷产率是 PIP 工艺研究的一个重要方面, 能够减少气孔生成、缩短浸渍裂解周期且减少热解中纤维的热损伤。^[5] 由于先驱体交联后裂解可显著提高陶瓷产率,^[5-6] 对 HBPCS 进行交联研究具有重要意义。HBPCS 无氧热交联的机理主要表现为双键与硅氢键之间的硅氢加成、硅氢键间的脱氢偶合以及双键

收稿日期: 2009-01-06。 修改稿收到日期: 2009-03-24。

基金项目: 国家自然科学基金(50802079, 50532010); 航空科学基金(2008ZH68005); 福建省自然科学基金(2008J0165)资助项目。

第一作者: 余兆菊(1976—), 女, 博士, 副教授。

通讯作者: 夏海平(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2009-01-06. Approved date: 2009-03-24.

First author: YU Zhaoju (1976—), female, Ph.D., associate professor.

E-mail: zhaojuyu@xmu.edu.cn

Correspondent author: XIA Haiping (1964—), male, Ph.D., professor.

E-mail: hpxia@xmu.edu.cn

的自聚合。^[3-4] 硅氢加成一般在 150 °C 以上容易发生,^[7] 脱氢偶合则在 300 °C 以上才能较快进行,^[8] 只有双键的自聚合可在较低温度下、外加引发剂实现。利用双键的聚合,选择合适引发剂是实现 HBPCS 低温交联的关键。偶氮二异丁腈(2,2'-azobisisobutyronitrile, AIBN)作为常用的自由基引发剂具有引发效率高等诸多优点,在 45~80 °C 下以适宜的速度分解生成稳定的丁腈自由基引发双键的聚合。^[9] 实验尝试以 AIBN 引发 HBPCS 的低温(60~80 °C)交联,从而减少先驱体中低聚物在交联温度下的挥发,并且有效提高陶瓷产率。主要研究交联温度、时间以及引发剂用量对 HBPCS 交联和陶瓷产率的影响,还考察了引发剂的加入对最终 SiC 陶瓷相组成的影响。

1 实 验

1.2 原 料

实验室合成的 HBPCS 的平均结构式为 $[\text{SiH}_{1.26}(\text{CH}_3)_{0.60}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_{0.14}\text{CH}_2]_n$,数均分子量为 850,分子量分布为 4.11。AIBN,用前经重结晶纯化。四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF),用前经钠除水新蒸。

1.2 AIBN 引发 HBPCS 的交联

将一定量 AIBN 溶解于干燥的 THF 中待用。按不同比例往装有 HBPCS 的 Schlenk 瓶中加入 AIBN 的 THF 溶液,在氮气保护下经磁力搅拌 1 h 后,减压蒸馏除去 THF,然后继续在氮气保护、于设定的温度下反应一段时间。

1.3 交联后 HBPCS 的高温裂解

将 HBPCS 的交联样品置于高温管式炉中,抽换气 3 次,在氩气保护下,以 5 °C/min 的升温速率升到 1300 °C 后保温 1 h,然后随炉冷却,制得 SiC 陶瓷。

1.4 分析测试

采用美国 Nicolet 公司产 Avatar360 型 Fourier 变换红外光谱(Fourier transform infrared, FTIR)仪进行红外分析。由德国 Netzsch 公司产 STA 409EP 型热分析仪测定交联样品热重(thermogravimetry, TG)曲线及陶瓷产率。用 PANalytical 公司产 X'Pert PRO 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析陶瓷相组成,并利用 Scherrer 公式计算晶粒尺寸。通过 LEO1530 型场发射扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)观察陶瓷的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 AIBN 引发 HBPCS 的交联

2.1.1 交联温度的影响 首先,考察了交联温度

对 HBPCS 交联反应的影响。当 AIBN 占 HBPCS 的质量分数(下同)为 1.5%时,HBPCS 及其分别在 60 °C, 70 °C 以及 80 °C 交联 24 h 后产物的 FTIR 谱如图 1 所示。图 1 中曲线 1 为原料 HBPCS 的 FTIR 吸收谱,其中 2956 cm^{-1} 和 2920 cm^{-1} 分别为 Si—CH₃ 和 Si—CH₂—Si 的 C—H 伸缩振动峰;2132 cm^{-1} 为 Si—H 伸缩振动峰;1356 cm^{-1} 和 1046 cm^{-1} 分别为 Si—CH₂—Si 的 C—H 面外振动峰及 Si—C—Si 伸缩振动峰;1410, 1253 cm^{-1} 处为 Si—CH₃ 的变形峰;1000~800 cm^{-1} 为 Si—CH₃ 的摆动及 Si—C 伸缩振动峰。^[10] 此外,3076 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 分别为双键的 C—H 非对称伸缩振动峰和 C=C 伸缩振动峰。^[3-4]

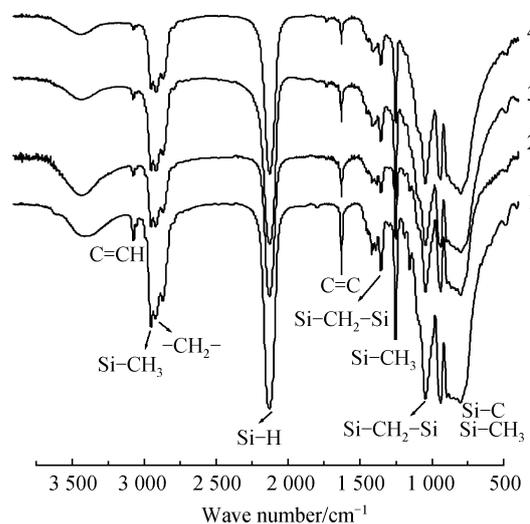
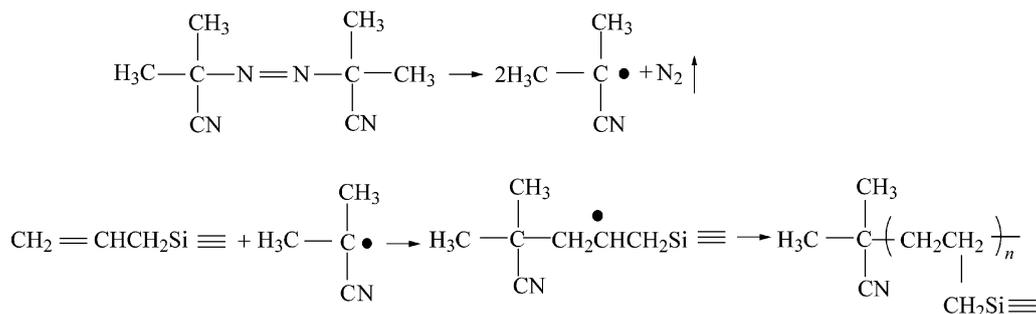


图 1 不同温度处理后 HBPCS 的 FTIR 谱
Fig.1 Fourier transform infrared (FTIR) spectra of HBPCS treated at different temperatures
1—Hyperbranched polycarbosilane (HBPCS); 2—HBPCS cross-linked at 60 °C; 3—HBPCS cross-linked at 70 °C; 4—HBPCS cross-linked at 80 °C.

随着反应温度提高,交联后 HBPCS 中的双键吸收峰明显变弱,而 2132 cm^{-1} 处硅氢键特征峰无明显变化,说明在 60~80 °C 温度范围内,HBPCS 主要通过如下双键自聚合实现交联:AIBN 首先加热分解产生丁腈自由基,其次丁腈自由基与双键作用并打开双键形成新的大分子自由基,^[9] 随后与 HBPCS 中的双键进行下一步的增长反应,实现 HBPCS 分子链内与分子链间的交联。有关变化如下:



由于 $1\,253\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的特征吸收峰强度不变, 以此峰的吸光度作为参照标准, [11] 以 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,253\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰吸光度之比 $[A(\text{C}=\text{C})/A(\text{Si}-\text{CH}_3)]$ 表征双键的含量。图 2 给出不同温度下交联后 HBPCS 中的双键含量变化, 随着温度升高, 双键含量明显下降, 表明参与交联的双键增多, 即交联程度提高。因此, 随后的交联实验均在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行。

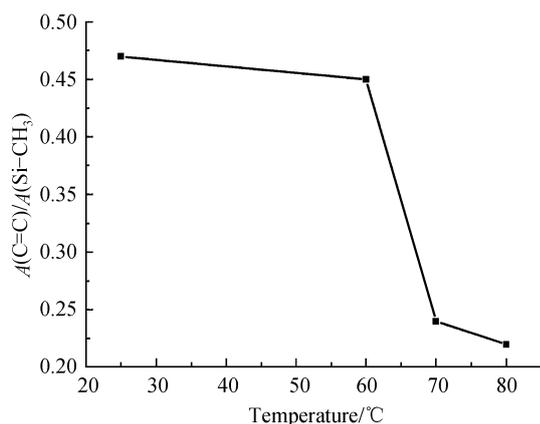


图 2 反应温度对含 1.5% (质量分数, 下同) AIBN 的 HBPCS 交联 24 h 后样品中 $\text{C}=\text{C}$ 键含量的影响

Fig.2 Influence of reaction temperature on $\text{C}=\text{C}$ bond contents of cross-linked HBPCS with 1.5% (in mass, the same below) 2, 2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) for 24 h $A(\text{C}=\text{C})/A(\text{Si}-\text{CH}_3)$ represents the $\text{C}=\text{C}$ relative content that is the ratio of the peaks at $1\,630$ and $1\,253\text{ cm}^{-1}$.

2.1.2 引发剂用量的影响 不同引发剂用量对 HBPCS $80\text{ }^\circ\text{C}$ 交联 24 h 后样品中双键含量的影响如图 3 所示。随着 AIBN 用量增加, $A(\text{C}=\text{C})/A(\text{Si}-\text{CH}_3)$ 比值明显下降, 表明参与交联的双键增多。在考察的 $0\sim 2.5\%$ 范围内, 引发剂用量越多促进了交联反应。

AIBN 引发交联后 HBPCS 的 TG 分析结果见图 4。由图 4 可见: $300\text{ }^\circ\text{C}$ 前的质量损失可归因为未完全交联低聚物的挥发。[3-4] $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 由于脱氢偶合以及脱甲烷反应加剧, $300\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的质量损

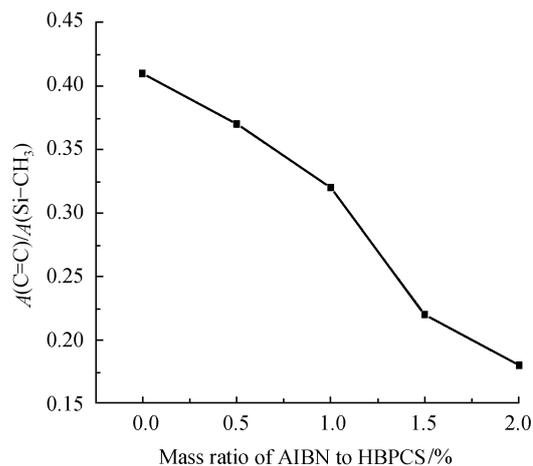


图 3 AIBN 用量对 HBPCS $80\text{ }^\circ\text{C}$ 交联 24 h 后样品中 $\text{C}=\text{C}$ 键含量的影响

Fig.3 Influence of AIBN amount on the $\text{C}=\text{C}$ bond contents of cross-linked HBPCS at $80\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h

失主要由于裂解产物中氢气和甲烷气体的挥发。 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的质量损失则由于甲基等侧基分解。高于 $800\text{ }^\circ\text{C}$, PCS 的有机-无机转变基本完成, 观察不到明显的质量损失。加 AIBN 体系(见图 4 曲线 2~曲线 5)的质量损失相对于未加 AIBN 体系(见图 4 曲线 1)而言, 区别主要在于减缓 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以前的质量损失, 进一步表明 AIBN 促进 HBPCS 低温交联, 降低未充分交联低聚物在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以前的挥发。随着 AIBN 用量增加, $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 时的陶瓷产率先增加而后基本不变。AIBN 的最佳用量为 $1.0\%\sim 2.0\%$, $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 的陶瓷产率约为 75% , 比未加 AIBN 体系的陶瓷产率提高 30% 。

2.1.3 交联时间的影响 交联时间对反应以及最终陶瓷产率的影响如图 5 所示。由图 5 可见: 当 AIBN 用量为 1.5% , 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 交联时, $A(\text{C}=\text{C})/A(\text{Si}-\text{CH}_3)$ 随着反应时间的延长先明显下降, 6 h 后基本不变, 表明交联程度随时间延长而逐步提高并趋于平衡。同时, 陶瓷产率先显著提高, 在 6 h 后基本稳定在 75% 左右。

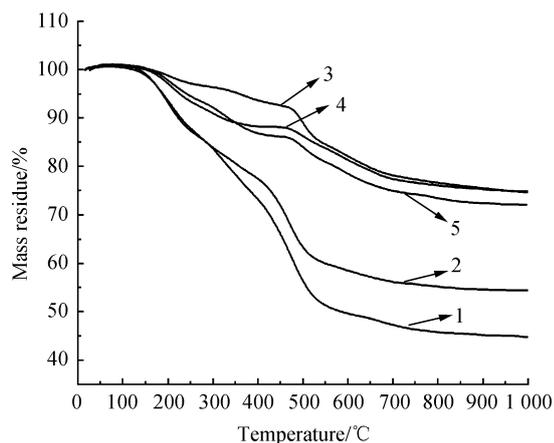


图4 不同 AIBN 用量引发 HBPCS 交联后样品的 TG 曲线
Fig.4 Thermogravimetry (TG) curves of cross-linked HBPCS with different AIBN contents and treated at 80 °C for 24 h
1—Without AIBN; 2—0.5%; 3—1.0%; 4—1.5%; 5—2.0%

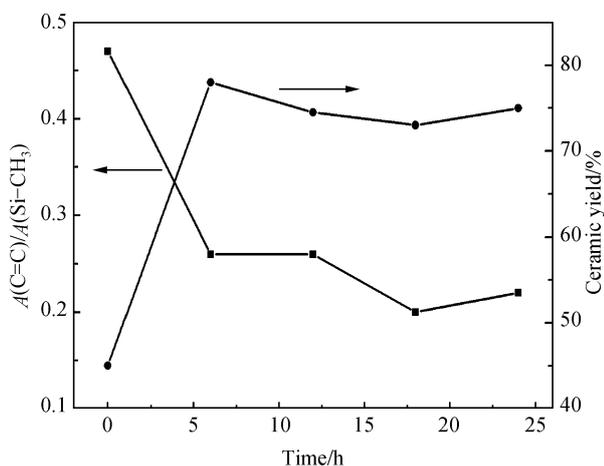


图5 反应时间对含 1.5% AIBN 的 HBPCS 在 80 °C 交联后样品的 C=C 键含量及 1300 °C 处理 1 h 陶瓷产率的影响
Fig.5 Influence of reaction time on C=C bond contents of cross-linked HBPCS with 1.5% AIBN at 80 °C and its ceramic yields treated at 1300 °C for 1 h

2.2 SiC 陶瓷的相组成

交联后 HBPCS 在 1300 °C 裂解产物的相组成如图 6 所示。由图 6 可见：未加 AIBN 的 HBPCS 样品，其 XRD 谱已经出现明显的 β -SiC 特征峰，与文献报道一致。^[12] 同时，还出现了微弱的 α -SiC 特征峰，表明在 1300 °C 时已经开始发生 β -SiC 向 α -SiC 的晶型转变。而对于加 1.5%AIBN 的 HBPCS 交联样品的裂解产物 β -SiC 特征峰强度较小，经 Scherrer 公式计算，其表观晶粒大小为 7.9 nm，明显低于未加 AIBN 样品的 23.0 nm。比较两者的微观形貌(图 7)，也发现加 1.5%AIBN 体系的晶粒大小明显低于

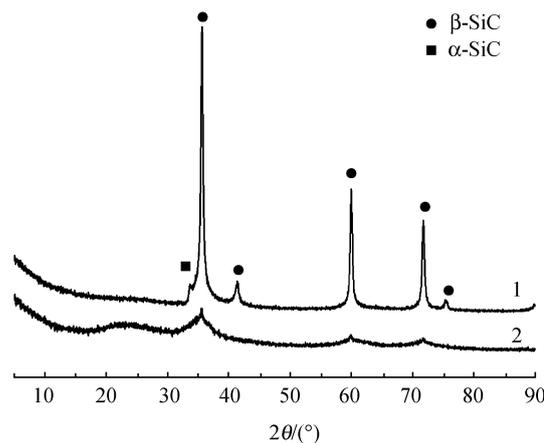


图6 HBPCS 和含 AIBN 的 HBPCS 交联样品经 1300 °C 热解 1 h 后产物的 XRD 谱
Fig.6 X-ray diffraction (XRD) patterns of the pyrolyzed products at 1300 °C for 1 h of cross-linked HBPCS with and without AIBN
1—Without AIBN cross-linked at 80 °C for 24 h; 2—With 1.5% AIBN cross-linked at 80 °C for 24 h.

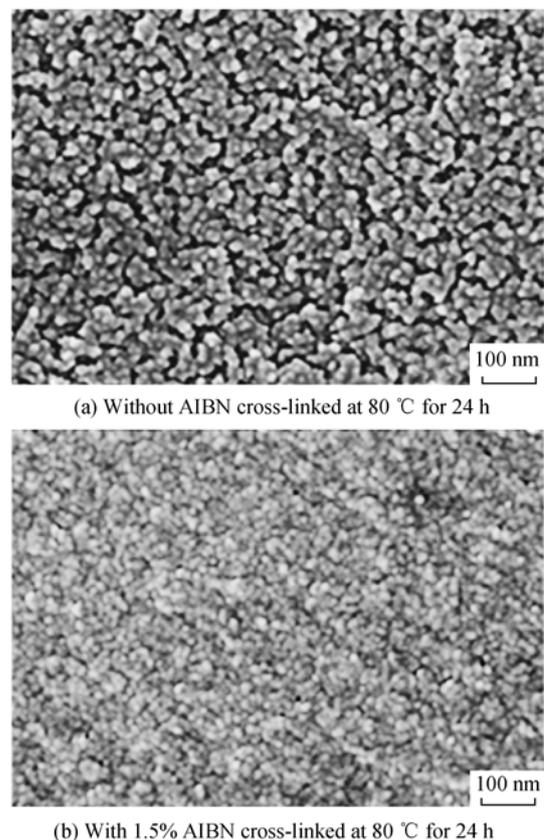


图7 HBPCS 和含 AIBN 的 HBPCS 交联样品经 1300 °C 热解 1 h 后产物的 SEM 照片
Fig.7 Scanning electron microscope (SEM) photographs of the pyrolyzed products (1300 °C, 1 h) of cross-linked HBPCS with and without AIBN

未加 AIBN 的体系, 与 XRD 的结果一致。在热交联过程中, AIBN 分解产生的丁腈自由基进入 HBPCS 分子链, 理论上可提高最终陶瓷的碳含量。元素分析表明, 加 AIBN 体系陶瓷的氮元素含量为零, 因此推测游离碳的存在可能阻止了 β -SiC 的结晶。^[13]

3 结 论

(1) AIBN 的用量为 1.0%~2.0% 时, 在较低温度 (80 °C) 下能够有效促进液态 HBPCS 的无氧热交联, 1 000 °C 处理后的陶瓷产率提高了 30%。对于 AIBN 用量为 1.5% 的 HBPCS 样品, 经 80 °C 交联 6 h, 其 1 000 °C 处理后的陶瓷产率高达 75% 以上。

(2) 交联温度较高可促进交联; AIBN 用量增加促进交联。热处理后陶瓷产率先增加而后保持稳定。随着交联反应时间延长, HBPCS 的交联程度和热处理后陶瓷产率先提高而后基本保持不变。

参考文献:

- [1] INTERRANTE L V, MORAES K, LIU Q, et al. Silicon-based ceramics from polymer precursors [J]. *Pure Appl Chem*, 2002, 74(11): 2111–2117.
- [2] HUANG T H, YU Z J, HE X M, et al. One-pot synthesis and characterization of a new, branched polycarbosilane bearing allyl groups [J]. *Chin Chem Lett*, 2007, 18(6): 754–757.
- [3] LI H B, ZHANG L T, CHENG L F, et al. Effect of the polycarbosilane structure on its final ceramic yield [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28: 887–891.
- [4] LI H B, ZHANG L T, CHENG L F, et al. Polymer-ceramic conversion of a highly branched liquid polycarbosilane for SiC-based ceramics [J]. *J Mater Sci*, 2008, 43: 2806–2811.
- [5] 李厚补, 张立同, 成来飞, 等. 先驱体转化法制备碳化硅陶瓷产率研究评述[J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(4): 20–23.
LI Houbu, ZHANG Litong, CHENG Laifei, et al. *Polym Mater Sci Eng (in Chinese)*, 2007, 23(4): 20–23.
- [6] FROEHLING P E. Synthesis and properties of a new, branched polyhydridocarbosilane as a precursor for silicon carbide [J]. *J Inorg Organomet Polym*, 1993, 3(3): 251–258.
- [7] 陈曼华, 陈朝辉, 肖安, 等. 氯铂酸催化剂在聚碳硅烷与二乙烯基苯交联中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(6): 759–762.
CHEN Manhua, CHEN Chaohui, XIAO An, et al. *J Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2004, 32(6): 759–762.
- [8] LIU Q, WU H J, LEWIS R, et al. Investigation of the pyrolytic conversion of poly (silylenemethylene) to silicon carbide [J]. *Chem Mater*, 1999, 11(8): 2038–2048.
- [9] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 17–34.
PAN Zuren. *Polymer Chemistry (in Chinese)*. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 17–34.
- [10] BOUILLON E, LANGLAIS R, PAILLER R, et al. Conversion mechanisms of a polycarbosilane precursor into a SiC-based ceramic material [J]. *J Mater Sci*, 1991, 26(5): 1333–1345.
- [11] HASEGAWA Y, OKAMURA K. Synthesis of continuous silicon carbide fibre, part IV, the structure of polycarbosilane as precursor [J]. *J Mater Sci*, 1986, 21(1): 321–328.
- [12] MORAES K V, INTERRANTE L V. Processing, fracture toughness, and Vickers hardness of allylhydridopolycarbosilane-derived silicon carbide [J]. *J Am Ceram Soc*, 2003, 86(2): 342–346.
- [13] 苏波, 叶强, 刘军, 等. 聚碳硅烷/二乙烯基苯的高温裂解[J]. *高分子材料科学与工程*, 1994, 10(2): 65–69.
SU Bo, YE Qiang, LIU Jun, et al. *Polym Mater Sci Eng (in Chinese)*, 1994, 10(2): 65–69.