

液态聚碳硅烷制备含铝碳化硅陶瓷先驱体——聚铝碳硅烷

杨露姣, 杨景明, 余煜玺, 程 璇, 张 颖

(厦门大学材料学院材料科学与工程系, 特种先进材料福建省重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘 要: 通过液态聚碳硅烷与乙酰丙酮铝反应, 合成了一系列的聚铝碳硅烷, 考察了原料配比和反应温度的影响。结果显示: 改变合成温度或乙酰丙酮铝的加入量, 聚铝碳硅烷呈现从液态到固态的转变。增加乙酰丙酮铝的配比或提高合成温度, 可增加聚铝碳硅烷中铝的质量分数, 在 360 °C 合成的产物中铝的质量分数接近理论值; 增加铝的质量分数或提高合成温度, 可增大聚铝碳硅烷的分子量及其多分散系数。360 °C 以下聚铝碳硅烷的数均分子量随着铝的质量分数的增加呈线性增加。红外光谱及核磁共振分析结果均显示, 铝元素的引入伴随着 Si—H 键的消耗, 通过 AlO_x ($x=4, 5, 6$) 基团使液态聚碳硅烷分子部分交联长大, 高铝含量的样品具有较高的交联程度。

关键词: 聚铝碳硅烷; 液态聚碳硅烷; 陶瓷先驱体; 结构表征

中图分类号: TB303 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2009)12-1970-05

LIQUID POLYCARBOSILANE DERIVED Al-CONTAINING SiC CERAMIC PRECURSORS—POLYALUMINOCARBOSILANE

YANG Lujiao, YANG Jingming, YU Yuxi, CHENG Xuan, ZHANG Ying

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

Abstract: The Al-containing SiC ceramic precursors, polyaluminocarbosilane (PACS), were synthesized *via* the reactions of liquid polycarbosilane (L-PCS) and aluminum acetylacetonate ($\text{Al}(\text{AcAc})_3$) with different ratios at 300 °C and 360 °C respectively. The results reveal that the PACS phases vary from liquid to solid at various of reaction temperatures or the amounts of $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ input. The Al content introduced increases with the increases of reaction temperature and the amount of $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ input. The value of Al content was similar to the theoretical value calculated from the amounts and ratio of the reactants at 360 °C. The molecular mass and polydispersity indexes also increases with the increases of Al content in the PACS or the reaction temperatures. The values of number average mass of the PACS produced at 360 °C increased linearly with the increase of Al contents. The Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance (including ^1H , ^{29}Si and ^{27}Al NMR) results indicate that Al was introduced into the L-PCS by consuming Si—H bonds and forming AlO_x ($x=4, 5, 6$) groups, in which the L-PCS molecules cross-linked making the molecular mass increase. The degree of cross-linking in the PACS increased when the Al content increased.

Key words: polyaluminocarbosilane; ceramic precursor; liquid polycarbosilane; structural characterization

以 Si—C 为主链的有机聚合物聚碳硅烷 (polycarbosilane, PCS), 是制备 SiC 陶瓷及其纤维的良好先驱体。^[1-4] 通过掺杂 Al 元素制备聚铝碳硅烷 (polyaluminocarbosilane, PACS), Al 作为烧结助剂, 可以提高最终 SiC 陶瓷产品的致密化程度, 并改善其耐高温及耐碱性能。^[5-6] 目前, 制备固态 PACS 的方法有 4 种: (1) 固态 PCS (Si—C 为主链) 与仲丁

醇铝反应;^[7] (2) 固态 PCS (Si—C 为主链) 与乙酰丙酮铝 ($\text{Al}(\text{AcAc})_3$) 反应;^[6] (3) 固态聚硅烷 (Si—Si 为主链) 与乙酰丙酮铝反应;^[8] (4) 液态聚硅碳硅烷 (Si—Si, Si—C 同时存在) 与乙酰丙酮铝反应。^[9] 前 3 种方法由于涉及固态反应, 造成铝元素较难进入聚合物的分子结构中, 且原料易挥发损失, 虽可加入溶剂混合进行回流反应, 但是存在体系安全性低和溶

收稿日期: 2009-05-04。 修改稿收到日期: 2009-07-01。

基金项目: 特种先进材料福建省重点实验室项目(2006L2003); 国家自然科学基金重点项目(50532010)资助。

第一作者: 杨露姣(1986—), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 张 颖(1956—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2009-05-04. Approved date: 2009-07-01.

First author: YANG Lujiao (1986—), female, graduate student for master degree.

E-mail: ljyang@xmu.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Ying (1956—), male, Ph.D, professor.

E-mail: yzh@xmu.edu.cn

剂分离困难等问题。第 4 种方法虽然采用固液混合反应, 但需进行长时间的高温循环回流过程, 反应体系安全性低, 反应时间较长。基于固液反应优于固固反应的特点, 探讨了利用固态聚二甲硅烷(—PDMS)裂解制备固态 PCS 的小分子部分—液态聚碳硅烷(L-PCS)与乙酰丙酮铝反应制备聚铝碳硅烷的方法, 该方法具有制备过程中无需加入溶剂、无需循环回流过程、方法简单、安全性高、反应时间短以及成本低等优点。通过改变反应物的配比及合成温度, 得到了一系列 PACS 样品, 比较了 PACS 的实测铝的质量分数与理论铝的质量分数的关系, 并考察了铝的质量分数及合成温度对 PACS 相态、分子量及分子结构的影响。

1 实 验

1.1 样品制备

在 500 mL 三颈瓶中加入不同配比的乙酰丙酮铝(纯度为 99%, Alfa Aesar)与实验室自制的 L-PCS (数均分子量 $M_n = 460$, 多分散系数 $D = 1.07$), 充分搅拌后置于电热套中, 在 N_2 气氛(纯度 99.999%, 福州空气产品有限公司)保护下分别升温至 300 °C 和 360 °C, 保温一段时间后, 即可获得 PACS。

1.2 样品表征

采用 EDTA 络合硝酸铅返滴定法测定 PACS 中的铝的质量分数。采用上海精密科学仪器有限公司的 WRS-2A 型微机熔点仪测定软化点。采用 AGILENT 公司的 Agilent 1100 型凝胶渗透色谱仪测定各样品的分子量及其分布, 流动相为四氢呋喃(THF), 流速为 1 mL/min, 以聚苯乙烯(PS)为标准工作曲线进行数据处理。采用 NICOLET 仪器公司的 Nicolet Avator 360 型红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)进行 FTIR 分析, 固体样品采用 KBr 压片法, 液体样品采用 KBr 晶片液膜法, 扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} 。用 Bruker 公司的 Bruker AV 300 型超导核磁共振谱仪(nuclear magnetic resonance, NMR)测定液态 1H NMR, ^{29}Si NMR 和 ^{27}Al 魔角旋转(magic angle spinning, MAS) NMR, 1H 和 ^{29}Si NMR 以四甲基硅烷(TMS)为标准物, 氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂。 ^{27}Al MAS NMR 采用 $Al(NO_3)_3$ 为外标。所用药品均为市售商品分析纯。

1.3 理论铝的质量分数的计算

通过下式计算 PACS 的理论铝质量分数 $w(Al)_{th}$:

$$w(Al)_{th} = \frac{m_{Al(AcAc)_3}}{m_{Al(AcAc)_3} + m_{L-PCS}} \times \frac{M_{Al}}{M_{Al(AcAc)_3}} \times 100\% \quad (1)$$

其中: $m_{Al(AcAc)_3}$ 和 m_{L-PCS} 分别为原料中乙酰丙酮铝和 L-PCS 的质量, M_{Al} 和 $M_{Al(AcAc)_3}$ 分别为铝和乙酰丙酮铝的摩尔质量。

2 结果与讨论

2.1 铝的质量分数及合成温度对 PACS 相态、分子量及其分布的影响

原料乙酰丙酮铝与 L-PCS 的配比及不同条件下制备的 PACS 的相态及分子量多分散系数列于表 1, 其中, L-PCS-300 与 L-PCS-360 分别表示 L-PCS 原料在 300 °C 和 360 °C 处理的样品。PACS-xA-300 及 PACS-xA-360($x = 1, 2, 3, 4$)分别为不同配比的原料在 300 °C 和 360 °C 反应合成的样品。从表 1 可以看出, 原料 L-PCS 为无色透明液体, 在 300 °C 或 360 °C 加热处理后仍为无色液体, 但是掺铝后的 PACS 呈现从浅黄色到橙红色(300 °C)或黄褐色(360 °C)的变化。获得的 PACS 主要为液态样品, 2 种反应温度下只有乙酰丙酮铝与 L-PCS 的配比达到或超过 3.12/20(质量比)后才能获得固态 PACS。经熔点仪测试, PACS-3A-360 及 PACS-4A-360 这 2 个固态样品的软化点分别为 88 °C 和 99 °C。纯 L-PCS 经过 300 °C 或 360 °C 处理后物态没有明显变化, 而引入铝后 PACS 产生了颜色及相态的变化, 可见, 这种变化与 Al 元素的引入有关。

表 1 反应物配比、合成温度、相态、样品颜色及分子量分散系数

Sample	$\theta/^\circ C$	$m(Al(AcAc)_3)/m(L-PCS)$	Phase*	Color**	D
L-PCS-300	300	0/20	L	C	1.08
L-PCS-360	300	0/20	L	C	1.08
PACS-1A-300	300	1.56/20	L	Y	1.17
PACS-2A-300	300	2.34/20	L	Y	1.32
PACS-3A-300	300	3.12/20	L	Y	1.27
PACS-4A-300	300	3.90/20	S	O	1.57
PACS-1A-360	360	1.56/20	L	Y	1.38
PACS-2A-360	360	2.34/20	L	Y	1.51
PACS-3A-360	360	3.12/20	S	Y	1.62
PACS-4A-360	360	3.90/20	S	B	1.68

* L—Liquid, S: Solid; ** C—Colorless transparent, Y—Yellow, O—Orange, B—Brown; D—polydispersity indexes; θ —Synthesis temperature.

图 1 为不同原料配比及合成温度下实测铝的质量分数 $w(\text{Al})_{\text{me}}$ 与式(1)中 $w(\text{Al})_{\text{th}}$ 的关系图。由图 1 可以看出, $w(\text{Al})_{\text{me}}$ 随着乙酰丙酮铝加入量的增加而增大, 而同一配比下得到的 PACS 样品, 其合成温度越高, 铝的质量分数越大。在 360 °C 合成的 PACS 中铝的质量分数的实测值非常接近其理论值, 而 300 °C 合成的 PACS 的铝的质量分数实测值均小于其理论值, 这表明 300 °C 时部分乙酰丙酮铝未能及时参与反应而挥发损失, 而 360 °C 时乙酰丙酮铝能够与 L-PCS 及时充分反应, 可见 360 °C 较 300 °C 更适合于合成具有理论铝的质量分数的 PACS。

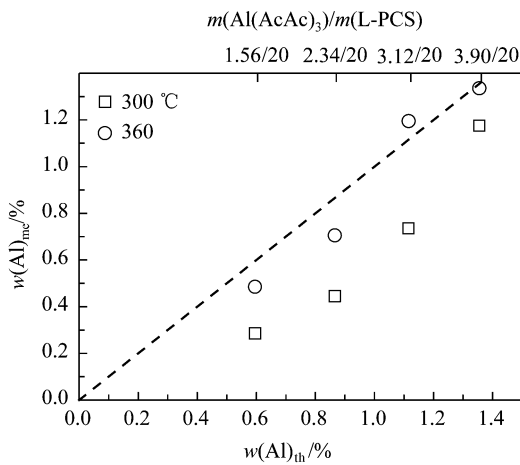


图 1 实测铝的质量分数 $w(\text{Al})_{\text{me}}$ 与理论铝的质量分数 $w(\text{Al})_{\text{th}}$ 关系图

Fig.1 Correlative curve of measured and theoretical aluminum mass fraction ($w(\text{Al})_{\text{me}}-w(\text{Al})_{\text{th}}$)

由凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)测定得到的 M_n 与 $w(\text{Al})_{\text{me}}$ 的关系见图 2。结果表明, L-PCS-300($M_n = 454$)及 L-PCS-360($M_n = 456$)与原料 L-PCS 的分子量($M_n = 460$)相近。通过

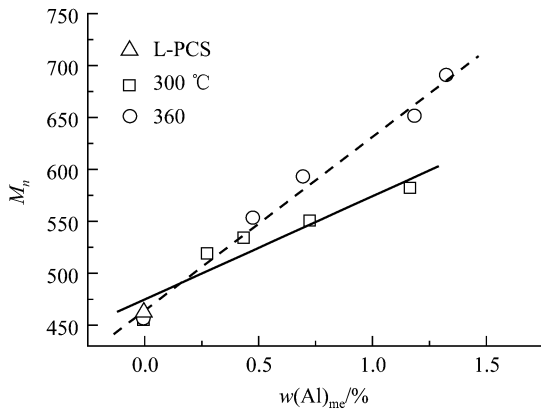


图 2 M_n 与 $w(\text{Al})_{\text{me}}$ 的关系图

Fig.2 Number average molecular mass M_n as a function of $w(\text{Al})_{\text{me}}$

线性拟合得到 2 种合成温度下 M_n 与 $w(\text{Al})_{\text{me}}$ 的关系式分别为:

$$M_n (300\text{ }^\circ\text{C}) = 475 + 99w(\text{Al})_{\text{me}} \quad (2)$$

$$M_n (360\text{ }^\circ\text{C}) = 464 + 167w(\text{Al})_{\text{me}} \quad (3)$$

其中: 式(2)和式(3)的线性相关系数分别为 0.94 和 0.99。式(2)和式(3)表明: 无论合成温度是 300 °C 还是 360 °C, PACS 的 M_n 均随着铝的质量分数的增大呈线性增加。

从式(2)及式(3)可以看出: 360 °C 合成的 PACS 的分子量与铝含量的变化斜率是 300 °C 时的 1.7 倍, 说明较高合成温度有助于聚合反应的进行, 分子量长大较快, 获得接近理论铝含量的样品。当 $w(\text{Al})_{\text{me}} = 0$ 时, 由式(3)得到 $M_n = 464$, 与原料 L-PCS 的 $M_n = 460$ 几乎相等, 可见, 在 360 °C 合成 PACS 时, 随着铝含量增加, PACS 的 M_n 按照式(3)呈现规律的线性增加的趋势。表 1 中 L-PCS-300, L-PCS-360 的分子量多分散系数都为 1.08, 与原料 L-PCS 的多分散系数 1.07 几乎没有差别, 说明原料本身的加热过程不会使 L-PCS 的分子量及其分布增大。而掺杂铝元素的 PACS 的分子量多分散系数则随铝含量的增加而增大, 在 1.17~1.68 范围内, 均大于 L-PCS 的分子量多分散系数, 可见 Al 的引入使得 L-PCS 分子发生交联, 导致分子量增大, 分子量分布变宽。

2.2 铝含量及合成温度对 PACS 分子结构的影响

红外分析结果显示, PACS 及 L-PCS 系列样品与典型的 PCS 红外谱峰相一致。^[10] 为此, 根据 Lambert-Beer 定律, 计算了 2100 cm^{-1} 处 Si-H 的吸光度 $A_{\text{Si-H}}$ 与 1250 cm^{-1} 处 Si-CH₃ 的吸光度 $A_{\text{Si-CH}_3}$ 的比值来表征 Si-H 的相对含量, 得到吸光度比值 ($A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3}$) 与实测铝含量的关系曲线如图 3 所示。

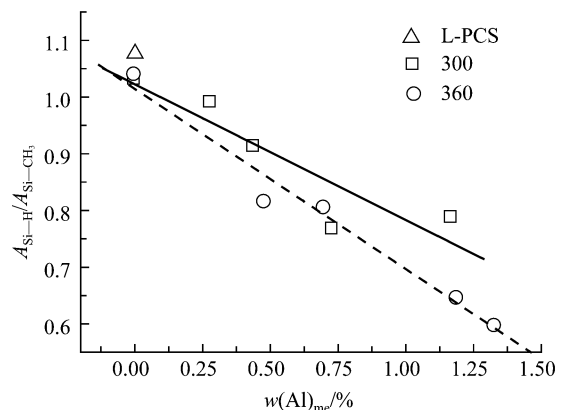


图 3 Si-H 与 Si-CH₃ 的红外吸光度比值与 $w(\text{Al})_{\text{me}}$ 的关系图

Fig.3 Fourier transform infrared (FTIR) absorbance ratio of Si-H and Si-CH₃ vs. $w(\text{Al})_{\text{me}}$

$A_{\text{Si-H}}$ — Absorbance of Si-H.

由图 3 可以看出, 无论是 300 °C 还是 360 °C, 随着铝含量的增加, Si—H 键均呈现递减的趋势, 而 L-PCS 原料经过 300 °C 或 360 °C 处理后 Si—H 键含量只有轻微减少, 这说明 Si—H 键的减少与铝元素的引入有关。通过线性拟合得到 2 种合成温度下 Si—H 与 Si—CH₃ 的吸光度比值与实测铝含量之间的关系式分别为:

$$A_{\text{Si-H}} / A_{\text{Si-CH}_3} (300\text{ °C}) = 1.02 - 0.24w(\text{Al})_{\text{me}} \quad (4)$$

$$A_{\text{Si-H}} / A_{\text{Si-CH}_3} (360\text{ °C}) = 1.01 - 0.32w(\text{Al})_{\text{me}} \quad (5)$$

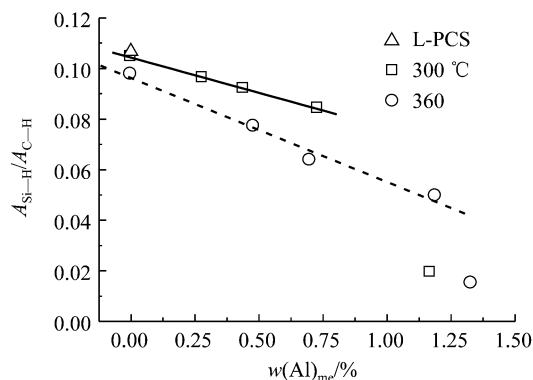
式(4)和式(5)的线性相关系数分别为 0.91 和 0.99。由式(4)和式(5)可知, 在 360 °C 合成的 PACS 的吸光度比值 $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3}$ 随铝含量线性变化的斜率是 300 °C 的 1.5 倍, 说明在 360 °C, Si—H 键减少的速度更快, 聚合反应更为剧烈。结合图 2 的 GPC 结果可以发现, Si—H 的线性减少同时伴随着 M_n 的线性增加, 说明铝的键入导致 Si—H 键断裂消耗, 使得 L-PCS 分子通过铝元素的引入聚合长大, 分子量增大。

各合成样品的 ¹H NMR 及 ²⁹Si NMR 谱也与典型的 PCS 的 ¹H NMR 谱峰及 ²⁹Si NMR 谱峰相一致。^[10] 图 4a 为 ¹H NMR 谱中, 化学位移 $\delta = (3 \sim 5) \times 10^{-6}$ 的 Si—H 质子吸收峰与 $\delta = 0$ 处与 Si 相连的 C 上的质子吸收峰的峰面积比值 $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{C-H}}$ 与实测铝的质量分数的关系图。铝的质量分数高时, Si—H 峰强度较低, 导致峰面积计算的误差较大, 因此, 将其它铝的质量分数的数据点进行线性拟合, 分别得到不同合成温度下 Si—H 的峰面积的值与实测铝的质量分数之间的关系式为:

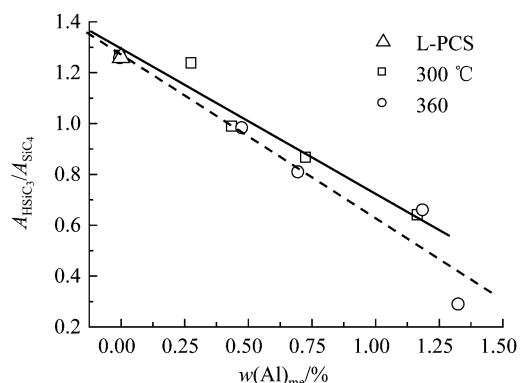
$$A_{\text{Si-H}}/A_{\text{C-H}}(300\text{ °C}) = 0.10 - 0.028w(\text{Al})_{\text{me}} \quad (6)$$

$$A_{\text{Si-H}}/A_{\text{C-H}}(360\text{ °C}) = 0.10 - 0.042w(\text{Al})_{\text{me}} \quad (7)$$

式(6)和式(7)的线性相关系数分别为 1.00 和 0.99。图 4b 为 ²⁹Si NMR 谱中化学位移 $\delta = -16 \times 10^{-6}$ 处的 HSiC₃ 与 $\delta = 0$ 处的 SiC₄ 的峰面积比值 $A_{\text{HSiC}_3}/A_{\text{SiC}_4}$ 与实测铝的质量分数的关系图, 可以看出 L-PCS-300 和 L-PCS-360 的峰面积比值 $A_{\text{HSiC}_3}/A_{\text{SiC}_4}$ 与原料 L-PCS 几乎相等, 而随着铝元素的加入及其的质量分数的增加, $A_{\text{HSiC}_3}/A_{\text{SiC}_4}$ 的比值迅速减少。通过线性拟合, 得到各合成温度下 HSiC₃ 与 SiC₄ 的峰面积比值与铝的质量分数之间的关系式分别为:



(a) Peak area ratio of Si—H and C—H calculated from ¹H NMR data vs. $w(\text{Al})_{\text{me}}$



(b) Peak area ratio of HSiC₃ and SiC₄ calculated from ²⁹Si NMR data vs. $w(\text{Al})_{\text{me}}$

图 4 根据 ¹H NMR 谱图计算的 Si—H 与 C—H 峰面积比值和根据 ²⁹Si NMR 数据计算的 HSiC₃ 与 SiC₄ 峰面积比值与 $w(\text{Al})_{\text{me}}$ 的关系图

Fig.4 Peak area ratio of Si—H and C—H calculated from ¹H NMR data and peak area ratio of HSiC₃ and SiC₄ calculated from ²⁹Si NMR data vs. $w(\text{Al})_{\text{me}}$

$$A_{\text{HSiC}_3}/A_{\text{SiC}_4}(300\text{ °C}) = 1.29 - 0.57w(\text{Al})_{\text{me}} \quad (8)$$

$$A_{\text{HSiC}_3}/A_{\text{SiC}_4}(360\text{ °C}) = 1.27 - 0.64w(\text{Al})_{\text{me}} \quad (9)$$

式(8)和式(9)的线性相关系数分别为 0.97 和 0.96。核磁分析与图 3 和 FTIR 分析得到的规律是一致的。

从以上的分析可知, Al 元素的引入使得原料中 Si—H 基团数量减少, 可见 L-PCS 中引入 Al 元素后, 最大的影响是使得其中的活性基团 Si—H 键被消耗, 从而为在分子结构中引入 Al 元素提供了可以键接的位置。图 5 所示是 PACS-4A-360 样品的 ²⁷Al MAS NMR 谱, 从图 5 中可以看出, PACS 中 Al 元素主要以 AlO_x ($x = 4, 5, 6$) 这 3 种形式存在,^[10-11] 这种存在形式可使 L-PCS 的部分分子通过 AlO_x 基团交联, 使得其分子量长大, 分布变宽, 较高 Al 含量的 PACS 样品具有较高的交联程度。

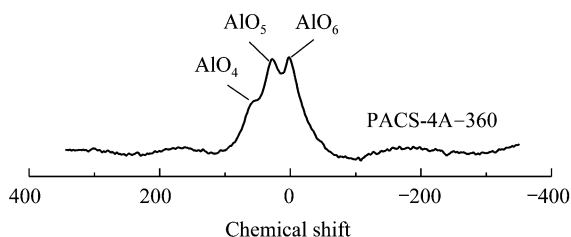


图5 PACS-4A-360 的 ^{27}Al MAS NMR 谱
Fig.5 ^{27}Al MAS NMR spectrum of PACS-4A-360

3 结 论

(1) 采用 L-PCS 与乙酰丙酮铝反应, 通过改变原料配比及合成温度, 可以制得从液态到固态的一系列 PACS, 其中铝含量较高的 PACS 呈现固态, 分子量较大。

(2) PACS 的铝含量及分子量随着乙酰丙酮铝投入量的增加而增大, 在 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 合成的 PACS 的实测铝含量接近理论铝含量, 各样品的分子量随 Al 含量的增加线性增加, 且增加速度较 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下合成时快, 反应较 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 充分。

(3) 乙酰丙酮铝与 L-PCS 的反应主要通过消耗 Si—H 键的方式进行, 同时引入的 Al 元素以 AlO_x ($x = 4, 5, 6$) 形式存在, 并通过该基团使 L-PCS 的部分分子产生交联, 分子量部分长大, 分子量分布变宽。

参考文献:

- [1] YAJIMA S, OKAMURA K, HAYASHI J. Structural analysis in continuous silicon carbide fiber of high tensile strength [J]. Chem Lett, 1975, 4(12): 1209–1212.
- [2] YAJIMA S, HAYASHI J, OMORI M, et al. Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength [J]. Nature, 1976, 261: 683–685.
- [3] BUNSELL A R, PIANT A. A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres [J]. J Mater Sci, 2006, 41: 823–839.
- [4] HASEGAWA Y, OKAMURAK. Synthesis of continuous silicon carbide fibre—Part 3 Pyrolysis process of polycarbosilane and structure of the products [J]. J Mater Sci, 1983, 18: 3633–3648.
- [5] ISHIKAWA T. Advances in inorganic fibers [J]. Adv Polym Sci, 2005, 178: 109–144.
- [6] ISHIKAWA T, KOHTOKU Y, KUMAGAWA K, et al. High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [J]. Nature, 1998, 39(1): 773–775.
- [7] BABONNEAU F, SORARU G D, THORNE K J, et al. Chemical characterization of Si—Al—C—O precursor and its pyrolysis [J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(7): 1725–1728.
- [8] LI X D, EDIRISINGHE M J. Structural investigation of Si—Al—C—O precursors and their pyrolysis products in nitrogen [J]. Proc R Soc Lond A, 2003, 459: 2731–2747.
- [9] 余煜玺, 李效东, 曹峰, 等. SiC 陶瓷先驱体聚铝碳硅烷的合成及其陶瓷化[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(4): 494–497.
YU Yuxi, LI Xiaodong, CAO Feng, et al. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2004, 32(4): 494–497.
- [10] YU Y X, ZHANG Y, YANG J M, et al. Synthesis and characterization of ceramic precursor aluminum-containing polycarbosilane and its pyrolysis [J]. J Inorg Organomet Polym Mater, 2007, 17(3): 569–575.
- [11] LI Xudong, EDIRISINGHE M J. Evolution of the ceramic structure during thermal degradation of a Si—Al—C—O precursor [J]. Chem Mater, 2004, 16: 1111–1119.