

液态聚碳硅烷的一步超声缩合制备及其表征

郭洪亮, 王小宙

(国防科技大学, 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

摘 要: 液态聚碳硅烷(LPCS)是先驱体浸渍-裂解法(PIP)制备 SiC 陶瓷基复合材料的理想先驱体。以甲基氢二氯硅烷、甲基乙烯基二氯硅烷、二溴甲烷、金属钠为原料, 经 Wurtz 缩合反应一步制备了含活性基团的 LPCS。在超声波和醚助剂条件下, 反应在 40 °C 保温 4 h 即可完成, 合成收率超过 90%。采用 Fourier 变换红外光谱、核磁共振、紫外-可见光光谱、热重分析等对 LPCS 进行表征。结果表明: LPCS 具有 Si—C 键的主链结构, 同时形成了部分 Si—Si 键。所合成的 LPCS 含有丰富的 Si—H、CH=CH₂ 等活性基团, 1 200 °C 以上热解后可转化为 SiC, 陶瓷产率最高为 48.8% (质量分数)。

关键词: 液态聚碳硅烷; Wurtz 反应; 超声波; 合成与表征

中图分类号: TQ174.4; TB324 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-2800-06

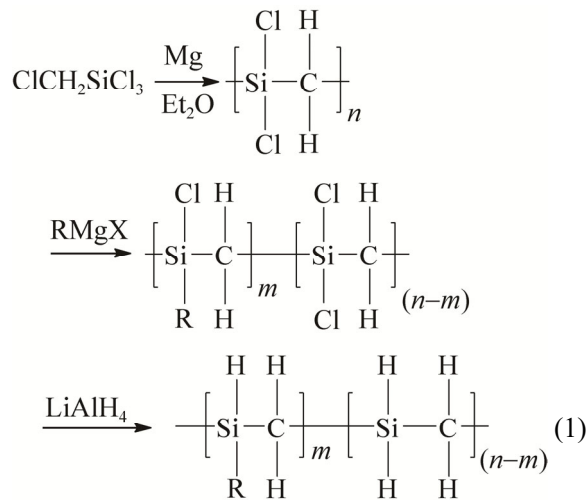
网络出版时间: 2024-09-02



SiC 陶瓷基复合材料凭借其优异的力学特性及耐高温性能, 在航空航天、核反应装置、汽车设备等极端环境领域得到了广泛应用^[1-4]。先驱体浸渍裂解工艺(PIP)是制备 SiC 陶瓷基复合材料最常见的方法之一, 该方法利用有机聚合物的良好流动性、结构可设计性及成型加工性等特点, 在适宜温度浸渍成型, 再经高温裂解转化为无机陶瓷^[5-6]。目前, SiC 陶瓷基复合材料普遍采用聚碳硅烷(PCS)作为先驱体, PCS 在室温时为固体, 浸渍时需要溶解在二甲苯等溶剂中, 因此浸渍效率低下, 易造成溶剂的浪费和环境污染。液态聚碳硅烷(LPCS)无需添加溶剂即可直接用于浸渍, 浸渍效率高, 并可通过引入活性基团获得自交联能力, 是 PIP 法制备 SiC 陶瓷基复合材料的理想先驱体^[7]。

LPCS 通常利用格式偶联反应合成, 反应过程如 (1) 式所示, 主要利用氯甲基三氯硅烷($\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$)及其类似物与格式试剂反应, 获得氯化聚碳硅烷中间体, 再经有机锂试剂还原制得^[8]。由于 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ 中可供反应官能团较多, 格式偶联法合成得到的聚合物往往具有高度支化结构^[9-10], 同

时可以通过与含乙烯基、乙炔基等不饱和基团的格式试剂反应, 从而获得含活性基团的 LPCS。美国星火公司^[11]、中科院化学所^[12-13]、厦门大学等^[14-16]均采用这种路线合成了 LPCS。该路线合成需经格式反应、锂化还原反应和后期纯化处理, 合成路线较长, 格式试剂和有机锂试剂原料成本高昂, 造成先驱体的制备成本较高。



金属钠中介的 Wurtz 缩聚反应利用二氯硅烷在

收稿日期: 2024-02-29。 修订日期: 2024-04-07。

基金项目: 国家自然科学基金(51872329)。

第一作者: 郭洪亮(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王小宙(1984—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2024-02-29. Revised date: 2024-04-07.

First author: GUO Hongliang (1998—), male, Master candidate.

E-mail: andrew_ghl@163.com

Correspondent author: WANG Xiaozhou (1984—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wangler2002@163.com

碱金属(钠, 钾, 钠钾合金等)的悬浮液中发生脱氯偶合反应制备液态聚硅烷, 该方法也可用于制备 LPCS。Habel 等^[17]以 PhSiCl_3 、 Ph_2SiCl_2 和 CH_2Br_2 为原料, 通过 Wurtz 反应制备出一系列支化聚苯基碳硅烷, 但其陶瓷产率最高仅有 30.9%(质量分数)。引入活性基团(乙烯基等)有利于提高 LPCS 的交联程度, 从而提高陶瓷产率。Wurtz 反应中金属钠与氯硅烷的有效接触是高效合成的关键^[18], 为提高金属钠与原料的接触面积, 反应温度往往设置在钠的熔点以上, 使得 Wurtz 反应较为剧烈, 氯硅烷挥发造成合成收率较低, 且难以直接合成含活性官能团的 LPCS。研究^[19-21]表明, 超声波的空化效应能够提高悬浮液中钠砂的分散性, 脱除钠砂表面生成的氯化钠从而不断产生新的表面, 提供更多的反应活性位点, 从而使氯硅烷的缩聚反应在较低温度下也能发生。冠醚、二乙二醇二甲醚、聚醚等醚类助剂对碱金属离子的络合作用能够提高活性反应基团的浓度、缩短反应引发期, 从而加快聚合反应速率, 提高产率。引入超声和醚助剂有望实现含活性基团 LPCS 的高效合成。

本工作以甲基氢二氯硅烷(Me_2SiCl_2)、甲基乙烯基二氯硅烷(ViMeSiCl_2)、二溴甲烷(CH_2Br_2)、金属钠为原料, 以四氢呋喃、二乙二醇二甲醚作为醚助剂, 并辅以超声条件, 采用 Wurtz 反应一步制备出含活性基团的液态聚碳硅烷。该方法简单高效, 合成产率高。

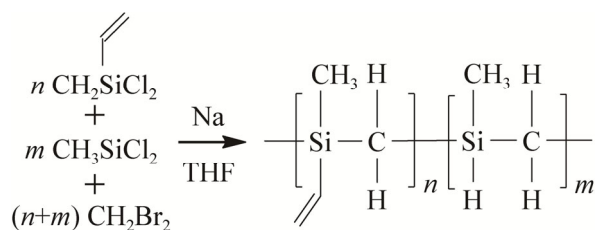
1 实验

1.1 样品制备

甲基氢二氯硅烷(MeHSiCl_2)、甲基乙烯基二氯硅烷(ViMeSiCl_2)、二溴甲烷(CH_2Br_2)、金属钠、二乙二醇二甲醚(DEGME)、二甲苯、超干四氢呋喃(THF)、三甲基氯硅烷(Me_3SiCl)均为分析纯, 二甲苯用前经 CaH_2 除水新蒸。

1.2 LPCS 的合成

聚合反应化学方程式可表达如下:



所有实验在氩气保护下进行。首先, 向装有机械搅拌装置、回流冷凝管的 1000 mL 三口圆底烧瓶

中加入 500 mL 二甲苯、一定质量的金属钠, 110 °C 后通过高速搅拌将金属钠打成钠砂; 向装有机械搅拌装置、回流冷凝管、恒压滴液漏斗、温度计的 500 mL 四口圆底烧瓶中加入溶剂和过量 5% 的钠砂, 将四口烧瓶置于超声发生装置中, 开启超声波和机械搅拌, 将一定比例的 MeHSiCl_2 、 ViMeSiCl_2 和 CH_2Br_2 缓慢滴加至四口烧瓶中; 滴加完毕, 继续反应一定时间, 加入相应比例的 Me_3SiCl 进行封端反应除掉多余的 Si-Cl , 得到紫黑色黏稠糊状浆液。将获得的浆液减压抽滤, 并用溶剂洗涤, 收集黄色滤液, 再经减压蒸馏获得 LPCS。

1.3 样品表征

采用美国 Nicolet-360 型 Fourier 变换红外光谱分析产物结构, 其中, 液体样品采用 KBr 压片表面涂覆法, 固体样品采用 KBr 压片法。采用德国 Bruker 400 MHz-核磁共振仪(NMR)表征产物结构, 以四甲基硅烷(TMS)为内标物, 氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂。用安捷伦 Cary 7000 型紫外-可见光光谱(UV-VIS)验证 Si-Si 键的存在。用日本 Pyris 1 型 TGA 热重分析仪(TG)测试样品的陶瓷产率, 其中, 保护气为氩气, 升温区间为室温至 900 °C, 升温速率为 10 °C/min, 900 °C 时的样品质量保留率为该样品的陶瓷产率。用 Bruker D8 ADVANCE DaVinci 型 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)分析热解产物的结构, 以 $\text{CuK}\alpha$ 为光源进行测试, 扫描角度 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。

2 结果与讨论

表 1 为不同实验条件下的合成条件及产率, 按照实验编号各产物分别记为样品 LPCS-1、样品 LPCS-2、样品 LPCS-3、样品 LPCS-4、样品 LPCS-5、样品 LPCS-6、样品 LPCS-7, 其中, 反应温度均设置在 40 °C, 溶剂为二甲苯, 当使用 THF 作为醚助剂时, 以 THF 为溶剂。

由表 1 可以看出, 如不引入超声(实验 1 和 2), 不论是否加入醚助剂, 反应都无法进行, 可观察到大量钠砂残留, 未能分离得到产物。引入超声波后(实验 3), 不使用醚助剂时, 40 °C 反应可发生, 并能获得液态产物, 产率为 43.7%, 产率较低。在体系中加入 DEGME 或 THF 后(实验 4~实验 7), 合成产率提高至 79%~93%。相比于 DEGME, THF 具有更低的沸点, 更易于除去, 后续使用 THF 作为助剂。

图 1 为合成原料及产物 LPCS 的红外光谱。由图 1 可见, 3055 cm^{-1} 处出现 CH_2 伸缩振动吸收峰, 2955 、 2899 cm^{-1} 为 Si-CH_3 和 $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ 的 C-H

伸缩振动峰; 2870 cm^{-1} 附近为 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 对称伸缩振动峰, 2109 cm^{-1} 附近是 $\text{Si}-\text{H}$ 的伸缩振动峰, 1597 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰, 1456 cm^{-1} 处为 CH_2 的面内反对称变形振动峰, 1404 cm^{-1} 、 1252 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 振动峰, 1355 cm^{-1} 为 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 变形振动峰, 1080 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$ 的骨架振动峰, 1044 cm^{-1}

处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动峰; 800 、 841 、 884 cm^{-1} 及附近的吸收峰归属于 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的摆动及 $\text{Si}-\text{C}$ 伸缩振动峰。各产物结构基本一致, 均含有 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 、 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 等结构单元, 与原料的红外光谱对比, 证明 $\text{Si}-\text{H}$ 和乙烯基团成功引入产物中, 并且形成了 $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$ 主链, 证明产物为液态聚碳硅烷。

表 1 LPCS 的合成条件及其产率

Table 1 Synthesis conditions and yield of LPCS conditions

Experiment No.	Ultrasonic time/h	Auxiliary	$n(\text{CH}_2\text{Br}_2):n(\text{MeHSiCl}_2):n(\text{ViMeSiCl}_2)$	Yield(Mass fraction)/%
1	0		2:1:1	
2	0	DEGME	2:1:1	
3	4		2:1:1	43.7
4	4	DEGME	2:1:1	79.0
5	4	THF	2:1:1	81.7
6	4	THF	3:1:1	92.9
7	4	THF	4:1:1	93.0

n is mole.

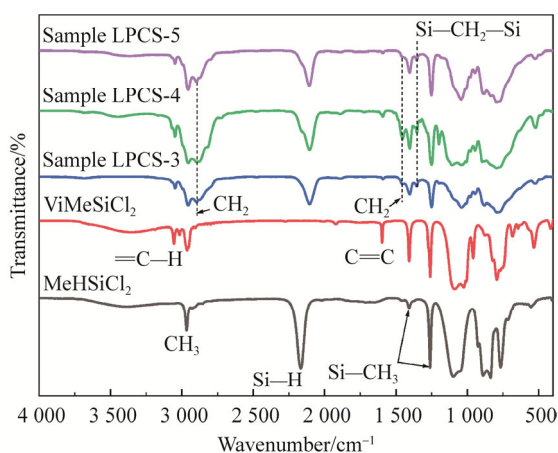


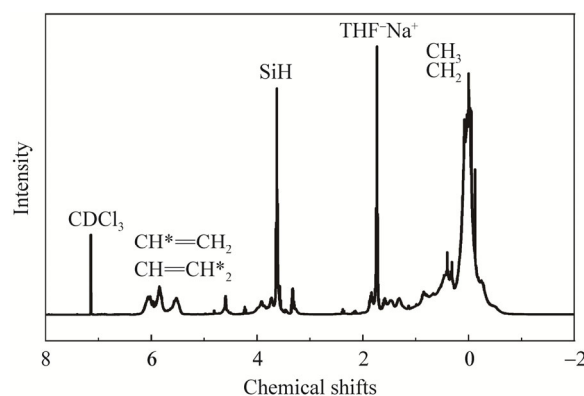
图 1 合成原料及产物 LPCS 的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of the raw materials and LPCS

图 2 为 LPCS-5 的 ^1H -NMR 谱。由图 2 可见, 除化学位移在 7.26 处为溶剂 CDCl_3 的质子振动峰以外, 0 附近的组峰为与 Si 相连的 $-\text{CH}_2-$ 或者 $-\text{CH}_3$ 上的质子吸收信号; 在 $5.5\sim 6.5$ 之间的多重峰, 为 $\text{CH}^*=\text{CH}_2$ 与 $\text{CH}=\text{CH}_2^*$ 的质子振动峰, 表明先驱体中确实含有双键基团; 1.85 处与 THF 的振动峰位置一致, 这可能是保留在产物中的部分 THF 与过量钠离子的络合物; 3.6 附近的峰对应为 $\text{Si}-\text{H}$ 的质子吸收峰^[22]。此外, 化学位移在 $1\sim 1.8$ 内还可以观测到少量杂峰, 这是由于 THF 的作用, 氯硅烷单体易与 Et_2O 、THF 等发生副反应, 导致醚中的烷烃链键接到 PCS 侧链上, 因此 PCS 分子结构复杂。

实验 5~实验 7 探究了提高 CH_2Br_2 比例对产物的影响, 根据表 1, 提高 CH_2Br_2 比例, 产物的产

率略有提升。通过 FT-IR 分析合成原料及各产物的结构, 红外光谱如图 3 所示。由图 3 可见, 特征峰位置与前述产物基本相同, 以图 3 中 1355 cm^{-1} 处 $\text{Si}-\text{H}$ 的透过率积分面积 $A_1(\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si})$ 与 1252 cm^{-1} 处 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的透过率积分面积 $A_2(\text{Si}-\text{CH}_3)$ 的比值来表征 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 的相对含量^[23]。样品 LPCS-5、样品 LPCS-6、样品 LPCS-7 相应计算结果依次分别为 0.062 、 0.102 、 0.058 , 可知当投料比为 $3:1:1$ 时, 产物中形成的 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 最多。推测适当提高 CH_2Br_2 的含量能促进聚合反应进行, 氯硅烷产生的活性反应自由基有更大概率与 CH_2Br_2 发生共聚。但当 CH_2Br_2 浓度过高时, 形成的 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 结构反而减少, 这是由于过多的 CH_2Br_2 占据了钠的表面, 影响了硅烷自由基的形成速率, 导致反应整体的速率降低。

图 2 样品 LPCS-5 的 ^1H -NMR 谱Fig. 2 ^1H -NMR spectra of sample LPCS-5

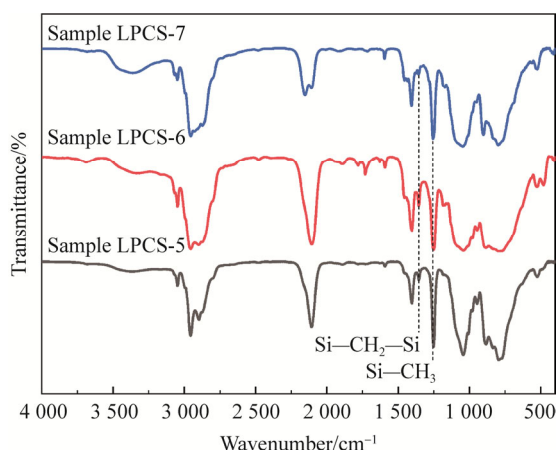


图 3 不同原料比例所合成产物的红外光谱

Fig. 3 IR spectra of the LPCS synthesized with different raw materials ratio

Wurtz 反应不易控制, 难以保证所有氯硅烷均缩合形成 Si—C 链, 产物中可能存在一定的 Si—Si 结构, 采用紫外-可见光光谱(UV-VIS)表征不同投料比下产物中 Si—Si 键的存在, 结果如图 4 所示。由图 4 可见, 各产物的最大吸收波长(λ_m)均出现在 287 nm 附近, 说明不同的 CH_2Br_2 比例下产物中均会形成 Si—Si 键, 各产物中均同时具有 Si—C—Si 和 Si—Si 2 种主链结构。其中 Si—Si 键的形成主要来自氯硅烷间自缩聚(形成 $[\text{MeSiH}]_n$ 和 $[\text{MeSiVi}]_n$)或共聚(形成 $[\text{MeSiH—MeSiVi}]_n$), 考虑氯硅烷的竞聚率较大, 应更倾向于发生共聚, 即 Si—Si 键主要以 $[\text{MeSiH—MeSiVi}]_n$ 结构形式存在。

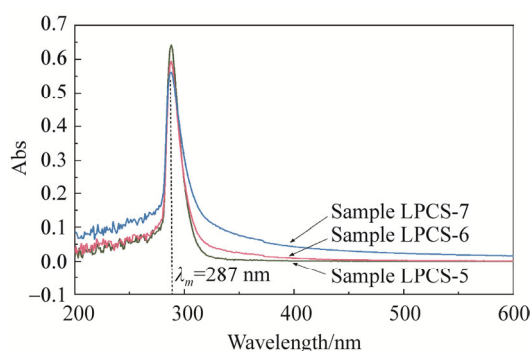


图 4 不同原料比例所合成产物的紫外-可见光光谱

Fig. 4 UV-VIS spectra of LPCS synthesized with different raw materials ratio

根据以上分析, 聚合产物中的主要成分为聚碳硅烷, 推测其结构式可表达如下:

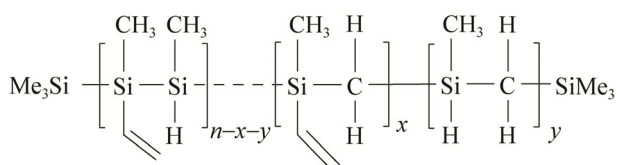


图 5 为不同原料比例所合成产物的质量变化曲线。由图 5 可见, 在 900 °C, 样品 LPCS-5、样品 LPCS-6、样品 LPCS-7 的陶瓷产率分别为 45.4%、48.8%、37.0%。研究^[24]表明, 在裂解前经适当的温度热处理, 可以提高 PCS 的陶瓷产率。根据曲线变化情况, 各先驱体的质量损失均发生在室温 ~ 250 °C 及 500 ~ 600 °C 2 个温度段: 第 1 个质量损失段各产物质量损失有所差别, 主要是由于先驱体中的小分子低聚物、残留的溶剂挥发, 同时先驱体中含有部分 Si—Si 结构, 加热时还未发生交联即分解、挥发逸出; 第 2 个质量损失段, 不同产物质量损失差距不大, 均接近 30%, 且质量损失速率较快, 这一阶段主要发生热交联过程, 大量活性基团发生反应产生小分子逸出^[25]。LPCS-6 在第 1 段质量损失最小, 陶瓷产率也最高。想要提高 LPCS 的陶瓷产率, 应尽量减少第 1 段的质量损失, 提高聚合程度, 减少小分子低聚物的产生, 以及 Si—Si 键的形成。

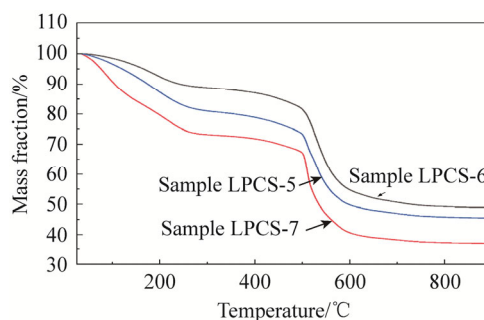


图 5 不同原料比例所合成产物的质量变化曲线

Fig. 5 Thermogravimetric change curve of LPCS synthesized with different raw materials ratio

为进一步研究 LPCS 的性能, 将样品 LPCS-5 分别热至 1 000、1 200、1 400 °C 热解, 升温速率均为 10 °C/min, 热解产物进行 XRD 分析, 结果如图 6 所示。由图 6 可见, 在 1 000 °C 时曲线无

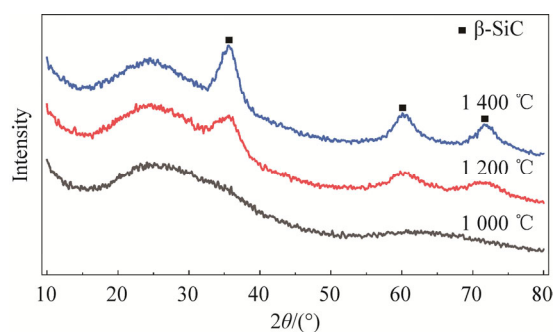


图 6 样品 LPCS-5 在不同温度下热解产物 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of sample LPCS-5 after pyrolysis at different temperature

明显衍射峰, 呈现明显非晶特征,; 热解温度提升至 1 200 °C, 热解产物在 35.7°、59.9°、71.7°开始出现衍射峰, 对应 β -SiC 的(111)、(220)、(311)晶面^[26], 但仍存在无定形结构, 说明在 1 200 °C 热解, 产物可以部分转化为 SiC。热解温度在 1 400 °C 时, β -SiC 衍射特征峰强度增大, 证实产物为 SiC。

3 结论

以 Me_2SiCl_2 、 ViMeSiCl_2 、 CH_2Br_2 、Na 为原料, 在超声条件和醚助剂的作用下, 在 40 °C 即发生 Wurtz 钠缩合反应, 一步制备了含活性基团的 LPCS, 合成产率超过 90%。该方法路线简单高效, 在较低温度即可进行, 可以用于直接合成含活性反应官能团的 LPCS。

LPCS 先驱体以 Si—C 和 Si—Si 键为主链结构, 并含较多 Si—H、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 活性基团, 在 1 200 °C 以上热解后可部分转化为 SiC, 先驱体陶瓷产率最高为 48.8%。

参考文献:

- [1] NASLAIN R. DESIGN. Preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview[J]. Compos Sci Technol, 2004, 64(2): 155–170.
- [2] KRENKEL W, HEIDENREICH B, RENZ R. C/C-SiC Composites for advanced friction systems[J]. Adv Eng Mater, 2002, 4(7): 427–436.
- [3] INTERRANTE L V, WHITMARSH C W, SHERWOOD W. Fabrication of sic matrix composites by liquid phase infiltration with a polymeric precursor[J]. MRS Proceedings, 1994, 365: 139.
- [4] ICHIKAWA H. Polymer-derived ceramic fibers[J]. Ann Rev Mater Res, 2016, 46(1): 335–356.
- [5] WANG M, YANG L, YU C, et al. Liquid poly(silylacetylene) siloxane resin as a novel precursor of silicon carbide and silicon oxycarbide ceramics[J]. Ceram Inter, 2012, 38(3): 2449–2454.
- [6] WANG M, WEI L, ZHAO T. A novel condensation-addition-type phenolic resin (MPN): Synthesis, characterization and evaluation as matrix of composites[J]. Polymer, 2005, 46(21): 9202–9210.
- [7] LI H, ZHANG L, CHENG L, et al. Effect of curing and pyrolysis processing on the ceramic yield of a highly branched polycarbosilane[J]. J Mater Sci, 2009, 44(3): 721–725.
- [8] 邵长伟, 王小宙, 王兵, 等. 陶瓷先驱体聚合物——聚碳硅烷[M]. 北京: 科学出版社, 2020.
- [9] WHITMARSH C K, INTERRANTE L V. Synthesis and structure of a highly branched polycarbosilane derived from (chloromethyl) trichlorosilane[J]. Organometallics, 1991, 10(5): 1336–1344.
- [10] SREEJA R, SWAMINATHAN B, PAINULY A, et al. Allylhydrido polycarbosilane(AHPCS) as matrix resin for C/SiC ceramic matrix composites[J]. Mater Sci Eng: B, 2010, 168(1-3): 204–207.
- [11] INTERRANTE L V, JACOBS J M, SHERWOOD W, et al. Fabrication and properties of fiber- and particulate-reinforced sic matrix composites obtained with (A)HPCS as the matrix source[J]. Key Eng Mater, 1997, 127-131: 271–278.
- [12] HE L, ZHANG Z, YANG X, et al. Liquid polycarbosilanes: Synthesis and evaluation as precursors for SiC ceramic[J]. Polym Inter, 2015, 64(8): 979–985.
- [13] WANG X, CHEN Y, LI Y, et al. Evaluation of poly (methylsilane-carbosilane) synthesized from methyl-dichlorosilane and chloromethyldichloromethylsilane as a precursor for SiC[J]. J Appl Polym Sci, 2018, 135(34): 46610.
- [14] 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 Letters, 2007, 18(6): 754–757.
- [15] 余兆菊, 黄阔华, 黄木河, 等. 液态聚碳硅烷的“一釜法”合成与表征[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2008, 47(5): 692–695.
- [16] YU Zhaoju, HUANG Tianhua, HUANG Muhe, et al. J Xiamen Univ:Nat Sci Ed, 2008, 47(5): 692–695.
- [17] HUANG M, FANG Y, LI R, et al. Synthesis and properties of liquid polycarbosilanes with hyperbranched structures[J]. J Appl Polym Sci, 2009, 113(3): 1611–1618.
- [18] HABEL W, HARNACK B, Nover C, et al. Synthese, charakterisierung und folgereaktionen von verzweigten poly (phenylcarbosi-lanen)[J]. J Org Chem, 1994, 467(1): 13–19.
- [19] MORTON A A, DAVIDSON J B, NEWAY H A. Condensations by Sodium. XXII. The General Theory of the Wurtz Reaction. The Initial Step[J]. J Am Chem Soc, 1942, 64(10): 2240–2242.
- [20] 李金辉, 陈来, 潘健峰, 等. 助剂对二甲基二氯硅烷Wurtz聚合反应的影响[J]. 有机硅材料, 2005, 19(2): 5–8.
- [21] LI Jinhui, CHEN Lai, PAN Jianfeng, et al. Silicone Mater, 2005, 19(2): 5–8.
- [22] 崔迅. 聚硅烷的合成及与碳纳米管的复合[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2012.
- [23] CUI Xun. Synthesis of polysilane and its composite with carbon nanotubes[D]. Harbin: Harbin University of Technology, 2012.
- [24] 彭志坚, 司文捷, 傅鹤鉴, 等. 高分子量的枝状聚硅烷的合成与表征[J]. 高分子学报, 2002(3): 301–308.
- [25] PENG Zhijian, SI Wenjie, FU Hejian, et al. Synthesis and characterization of high molecular weight dendrite polysilane [J]. J High Polym, 2002(3): 301–308.
- [26] FROEHLING P E. Synthesis and properties of a new, branched polyhydridocarbosi-lane as a precursor for silicon carbide[J]. J Inorg Org Polym, 1993, 3(3): 251–258.
- [27] 杨露姣, 杨景明, 余煜玺, 等. 液态聚碳硅烷制备含铝碳化硅陶瓷先驱体——聚铝碳硅烷[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(12): 1970–1974.
- [28] YANG Lujiao, YANG Jingming, YU Yuxi, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(12): 1970–1974.
- [29] 陈曼华, 陈朝辉. 聚碳硅烷先驱体交联后热处理对陶瓷转化的影响[J]. 国防科技大学学报, 2003, 25(2): 38–40.
- [30] CHEN Manhua, CHEN Zhaohui. J Nat Univ Def Technol, 2003, 25(2): 38–40.
- [31] 陈文怡, 丁治珣. 聚碳硅烷的热裂解动力学行为研究[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(9): 1278–1283.
- [32] CHEN Wenyi, DING Zhixun. Acta Silica Sin, 2012, 40(9): 1278–1283.
- [33] 邢欣, 李效东, 郭爱青, 等. 聚甲基硅烷稳定性的研究[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(4): 402–406.
- [34] XING Xin, LI Xiaodong, GUO Aiqing, et al. J Chin Ceram Soc, 2004, 32(4): 402–406.

One-Step Ultrasonic Condensation Preparation and Characterization of Liquid Polycarbosilane

GUO Hongliang, WANG Xiaozhou

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Extended Abstract

Introduction SiC ceramic matrix composites have excellent mechanical properties and high-temperature resistance, and hence attracts increasing research attentions in aerospace and other fields. Precursor infiltration and pyrolysis (PIP) is one of the most common methods for the preparation of SiC ceramic matrix composites. The synthesis of organic precursors is the basis of the PIP process. Liquid polycarbosilane (LPCS) is an ideal precursor for the preparation of SiC ceramic matrix composites by PIP process. LPCS can be prepared using the Grignard coupling reaction, while this method suffers from the problem of long synthesis route and high cost. The Wurtz reaction, as another method for synthesizing LPCS, has a shorter route and less cost. However, it is difficult to directly synthesize LPCS containing active groups because of the severe reaction conditions. Ultrasound can significantly promote the effective contact between sodium and chlorosilanes and reduce the reaction conditions in the Wurtz reaction, and some ether additives can improve the activity of the reaction groups. Therefore, the introduction of ultrasound and ether additives is expected to realize the efficient synthesis of LPCS containing active groups. In this work, an active LPCS was prepared directly from chlorosilane monomer containing active groups by using ultrasonic and ether additives in Wurtz reaction. The basic structure of the product, ceramic yield and pyrolytic properties of the transformed ceramics were characterized.

Methods CH_2Br_2 , MeHSiCl_2 and ViMeSiCl_2 were used as raw materials, and mixed with the molar ratio of 2:1:1. Under the conditions of no ultrasonic or ether auxiliary agent, ether auxiliary agent only and ultrasonic together with ether auxiliary agent, the reaction was carried out at 40 °C for 4 h, and the excess Si—Cl was reacted by Me_3SiCl . The corresponding products were obtained by filtration and distillation. Diethylene glycol dimethyl ether (DGDME) or tetrahydrofuran (THF) was selected as ether auxiliary agent, and THF is easier to remove due to its lower boiling point, thus providing an advantage. On this basis, the molar ratio was adjusted to 3:1:1 and 4:1:1 to synthesize the products.

According to the ratio of actual yield to theoretical yield, the yield of each product was calculated. The basic structures and functional groups of the synthesized products under different conditions of ultrasonic and ether were characterized by Fourier transfer infrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$). For the synthesized products with THF as ether auxiliary agent and the molar ratios of raw materials as 2:1:1, 3:1:1 and 4:1:1, the functional groups and structures were characterized and compared with FT-IR, and the existence of Si—Si bonds was determined and compared with UV-Vis spectroscopy. The mass change curves of the pyrolysis products at 900 °C were analyzed by thermogravimetric analyzer (TG). The crystal structures of the pyrolysis products prepared at 1 000, 1 200 °C and 1 400 °C were analyzed by X-ray diffractometer (XRD).

Results and discussion For the precursors synthesized under different conditions of ultrasonic and ether, it was found that liquid products could not be obtained by Wurtz reaction at 40 °C without ultrasonic and ether. On the contrary, when ultrasonic is introduced, the reaction can take place to obtain the product, and when ultrasound and ether auxiliary agent are used simultaneously, the yield can be further improved. FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ spectra show that Si—H, $\text{CH}=\text{CH}_2$ exist in all products, and Si—C—Si chain is formed, which proves that LPCS containing active groups can be successfully synthesized by this method. According to IR spectra, Si— CH_2 —Si in the product is the most when the molar ratio of raw materials is 3:1:1, which indicates that proper increase of CH_2Br_2 content may promote polymerization, which may be due to CH_2Br_2 affecting the concentration of reactive free radicals in the reaction. The TG curves show that the mass loss of each precursor occurs at room temperature to 250 °C and 500–600 °C, respectively, due to the volatilization of small molecular oligomers and the thermal crosslinking process dominated by active groups. When the molar ratio of raw materials is 3:1:1, the highest ceramic yield is obtained up to 48.8%. UV-Vis analysis shows that Si-Si bond exists in LPCS. XRD results shows that there is no obvious diffraction peak in the pyrolysis product curve at 1 000 °C. With the temperature increasing to 1 200 °C, diffraction peaks of the pyrolysis products appeared at 35.7°, 59.9° and 71.7°, corresponding to the crystal structure of β -SiC. Further, at 1 400 °C, the characteristic diffraction peaks of β -SiC were enhanced. All above indicate that LPCS can be partially transformed into β -SiC crystal after 1 200 °C.

Conclusions Through the introduction of ultrasonic and ether auxiliary agent, LPCS containing reactive groups can be rapidly synthesized using the Wurtz reaction at a temperature of 40 °C with a yield of more than 90%. The synthesized LPCS takes Si—C and Si—Si bonds as the main chain structure, and is rich in Si—H, $\text{CH}=\text{CH}_2$ active groups. When the molar ratio of CH_2Br_2 , MeHSiCl_2 , ViMeSiCl_2 is 3:1:1, the ceramic yield of the product reaches the highest value up to 48.8%. This study demonstrates that Wurtz reaction assisted by ultrasonic and ether auxiliary agent is simple in process, high efficient and low cost. It is an effective method to prepare liquid SiC ceramic precursors containing active groups.

Keywords liquid polycarbosilane; Wurtz reaction; ultrasonic; synthesis and characterization