

УДК: 546.287

Исследование процессов сшивки композиций на основе поликарбосилана
методом термического анализа

Хасков Максим Александрович (Khaskov Maxim Alexandrovich)

khaskovma@viam.ru, к.х.н.

ФГУП ВИАМ, Российская Федерация, Москва, ул. Радио, д.17

Швец Наталья Ивановна (Shvets Natalya Ivanovna)

shvecni@viam.ru, к.т.н.

ФГУП ВИАМ, Российская Федерация, Москва, ул. Радио, д.17

Шестаков Алексей Михайлович (Shestakov Alexey Mikhaylovich)

alexej-85@mail.ru, к.х.н.

ФГУП ВИАМ, Российская Федерация, Москва, ул. Радио, д.17

Аннотация:

Методом синхронного термического анализа изучена возможность увеличения межмолекулярной сшивки поликарбосилана (ПКС) посредством реакции с диаллилбисфенолом А (ДБА). Предположено, что добавка ДБА к ПКС позволит увеличить выход керамики при изготовлении композиционных материалов.

Annotation:

The possibility of the cross-linking increase of the polycarbosilane (PCS) by means of the reaction with diallylbisphenol A (DBA) was studied by simultaneous thermal analysis. It was proposed that addition of DBA to PCS allows increasing the ceramic yield during manufacturing of the composites materials.

Реферат:

Возможность увеличения межмолекулярной сшивки поликарбосилана (ПКС) посредством реакции с диаллилбисфенолом А (ДБА) изучена методом синхронного термического анализа. Показано, что добавка ДБА к ПКС в несколько раз повышает тепловой эффект химических реакций, протекающих в интервале температур от 275 до 400°C, приводит к симбатному уменьшению Si-H и C=C связей, что как было предположено, связано с реакцией гидросилилирования по двойной связи. Предположено, что добавка ДБА к ПКС позволит увеличить выход керамики при изготовлении высокотемпературных керамических композиционных материалов.

Введение

Поликарбосиланы (ПКС) привлекают на протяжении последних 40 лет повышенный интерес как прекурсоры для высокотемпературной керамики [1], обладающей уникальной комбинацией физико-химических свойств и позволяющие существенно улучшить эксплуатационные характеристики конечных изделий [2]. В процессе получения керамики из высокомолекулярных кремнийорганических прекурсоров, после придания изделию конечной формы и сшивки полимера, проводят его пиролиз при температурах выше 800°C, при этом межмолекулярная сшивка молекул поликарбосилана перед конечной высокотемпературной обработкой является необходимым условием для увеличения выхода керамики [3].

Для увеличения выхода керамики и увеличения сшивки на начальном этапе может быть использовано несколько способов:

- 1) Сшивка при термоокислительной обработке в атмосфере воздуха, что создаёт дополнительные Si-O-Si связи между цепями поликарбосилана. Несмотря на широкое использование данного подхода при производстве волокон на основе SiC, в волокне

остаётся до 16 масс. % кислорода [4], что уменьшает температуру эксплуатации конечного материала до 1150°C [5].

- 2) Сшивка в инертной атмосфере с использованием различных подходов, таких как облучение потоком электронов или гамма-излучением [1,5], использованием промоутеров сшивки чистого поликарбосилана, например, полиборазина [6], использованием различных добавок, содержащих функциональные группы, способные вступать в реакцию с группой Si-H в поликарбосилане, например, галогенсодержащих и непредельных углеводородов [7, 8] и др.

Многие подходы для дополнительной сшивки ПКС в инертной атмосфере требуют достаточно сложного экспериментального оборудования или дорогостоящих катализаторов. В этой связи, поиск новых реагентов для увеличения сшивки поликарбосилана в инертной атмосфере является важной и актуальной задачей.

Одним из подходов является использование непредельных углеводородов, которые вследствие реакции гидросилилирования группой Si-H, имеющейся в ПКС, дополнительно сшивают макромолекулы кремнийорганического полимера. Стоит отметить, что согласно [9] реакция гидросилилирования по двойной связи не протекает без участия катализаторов, например, соединений платины [8,10], однако можно предположить, что при нагревании ПКС, сшивке цепей поликарбосилана, которая сопровождается выделением молекул H₂ [11], предшествует гомолитический разрыв связи Si-H. Образующиеся радикалы, как можно предположить, могут вступать в реакцию с двойной связью непредельного углеводорода, образуя, таким образом, дополнительную сшивку. Этим явлением, например, возможно, можно объяснить дополнительную сшивку

ПКС при пропускании над ним при повышенных температурах непредельных углеводов [7].

Таким образом, целью настоящей работы является изучение методами термического анализа и ИК-спектроскопии возможности протекания дополнительной сшивки поликарбосилана с использованием диаллилбисфенола А (ДБА), содержащего две аллильные группы, без использования катализаторов и инициаторов.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали поликарбосилан ПКС-М производства ФГУП «ГНИИХТЭОС», содержащий 49.78 масс. % Si, 0.70 масс.% Si-H групп (увеличение массы ПКС-М при нагревании на воздухе до 200 °С составляло 14.56 %) и 2,2'-диаллилбисфенол-А (ДБА) (CAS No: 1745-89-7) «Comprimide® TM124» производства Evonik Industries AG (Германия) с содержанием $\text{CH}_2=\text{CH}$ - групп ~ 1.25 моль на 100 г вещества.

Были приготовлены композиции на основе ПКС-М и ДБА с массовым соотношением компонентов 4/1 (ПКСД-41), 3/1 (ПКСД-31) и 2/1 (ПКСД-21) соответственно.

Образцы керамообразующих композиций готовили путем растворения исходных компонентов в толуоле марки «ХЧ» при комнатной температуре с последующим удалением растворителя вакуумированием образцов до постоянной массы при остаточном давлении 1 мм рт.ст.

Исследование реакций проводили на приборе синхронного термического анализа СТА Netzsch 449 F3 Jupiter при скорости нагревания 10 К/мин в динамической атмосфере аргона (70 мл/мин).

ИК-спектроскопию образцов проводили на спектрометре Bruker Tensor 27. Для этого навеску анализируемого вещества (~1-2 мг) тщательно перемешивали с КВг (~200 мг) и прессовали в таблетки.

Обсуждения и результаты

Методы термического анализа достаточно часто используют при изучении твёрдофазных реакций, например реакций карбидообразования [12].

На рис.1 представлены кривые СТА исходных компонентов и полученных композиций.

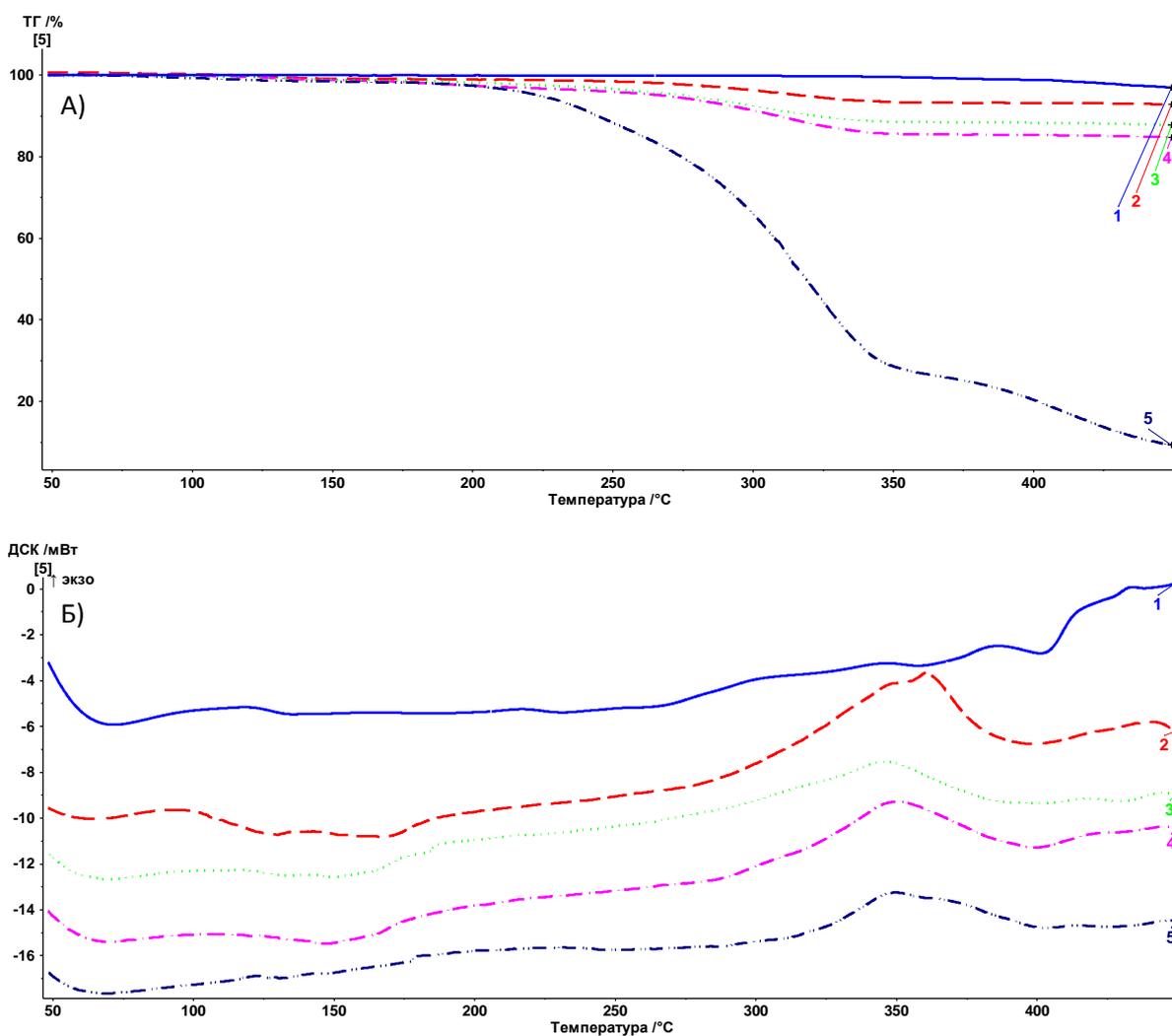


Рис.1 Кривые СТА (а-ТГ, б-ДСК) исходных компонентов и композиций: 1) ПКС, 2) ПКСД-41, 3) ПКСД-31, 4) ПКСД-41, 5) ДБА

Как видно из рис.1 в интервале температур от 100 до 200°C на кривых ДСК композиций наблюдается эндоэффекты, сопровождающиеся

незначительной потерей массы, что, вероятно, связано с суперпозицией эффектов испарения остаточного толуола, используемого при приготовлении композиций и размягчением ПКС [13]. В области температур от 275 до 400°C для ПКС и композиций наблюдаются экзоэффекты, которые сопровождаются значительными потерями массы. В случае чистого ДБА данный эффект, возможно, связан с процессами, сопровождающимися разложением данного соединения на легколетучие соединения, при этом энтальпия данного эффекта равна 104±5 Дж на грамм выделяющихся продуктов (таблица 1). В случае композиций величины экзотермических эффектов в данном температурном интервале в несколько раз превышают значения для чистого ДБА (таблица 1).

Стоит отметить, что согласно [13] экзотермический эффект при нагревании ПКС наблюдается вследствие его окисления кислородом, присутствующим в структуре, однако как видно из рис.1 (Б), нагревание чистого ПКС в среде аргона не приводит к появлению экзотермических эффектов, поэтому окисление ПКС с выделением существенного количества тепла при данных температурах является маловероятным.

Таблица 1

Данные СТА исследованных образцов

Образец	$-\Delta H^*$, Дж/г	Δm_{450}^{**} , %	$\Delta m_{450(\text{теор})}^{***}$, %
ДБА	104±5	88.1±0.3	88
ПКСД-41	1189±59	7.7±0.1	20
ПКСД-31	729±36	10.4±0.1	24
ПКСД-21	694±35	12.7±0.1	31
ПКС	-	3.0±0.1	3

* Изменение энтальпии реакции, приведённое на грамм выделяющихся продуктов

** Потеря массы в интервале температур от 200 до 450°C

*** Теоретическая потеря массы, рассчитанная на основании соотношений и потери массы до 450°C

исходных компонентов

Стоит отметить, что значения теоретической потери массы композиций при 450°C, рассчитанные на основании потери массы исходных компонентов и их соотношениях в композициях, больше на 230-260%, чем результаты термического анализа (таблица 1).

Можно предположить, что при нагревании смеси ДБА и ПКС помимо реакций, сопровождающихся деструкцией ДБА, в области температур от 250 до 450°C наблюдается реакция присоединения Si-H по двойной связи ДБА, как это наблюдается в случае взаимодействия ПКС и дивинилбензола в присутствии инициаторов радикальной полимеризации [11].

Данное предположение основано на преимущественно радикальном механизме реакций протекающих при температурах 300-800°C в кремнийорганических соединений [5], что может послужить протеканию реакции гидросилилирования двойной связи без катализаторов или инициаторов радикальной полимеризации. Более того, согласно [14] присоединение Si-H по двойной связи сопровождается существенным выделением тепла и в зависимости от заместителей в R_3Si-H и $R'CH=CH_2$ количество выделенной теплоты может варьироваться от 20 до 40 КДж/моль. Вследствие протекания реакции гидросилилирования, как можно предположить, также уменьшается доля летучих продуктов, выделяемых при разложении ДБА, что приводит к существенно меньшей потере массы в процессе реакции от 275 до 450°C.

Таким образом, можно предположить, что существенное увеличение экзотермического эффекта в случае композиций является косвенным доказательством взаимодействия групп Si-H в поликарбосилане с аллильными группами ДБА, что возможно сопровождается дополнительной сшивкой цепей ПКС и увеличению доли твёрдого остатка после пиролиза.

Процессы, происходящие при температурной обработке образцов ПКСД-21 также исследовались методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры исходной композиции ПКСД-21 и композиции ПКСД-21 после термической обработки при 350°C в атмосфере аргона представлены на рис.2.

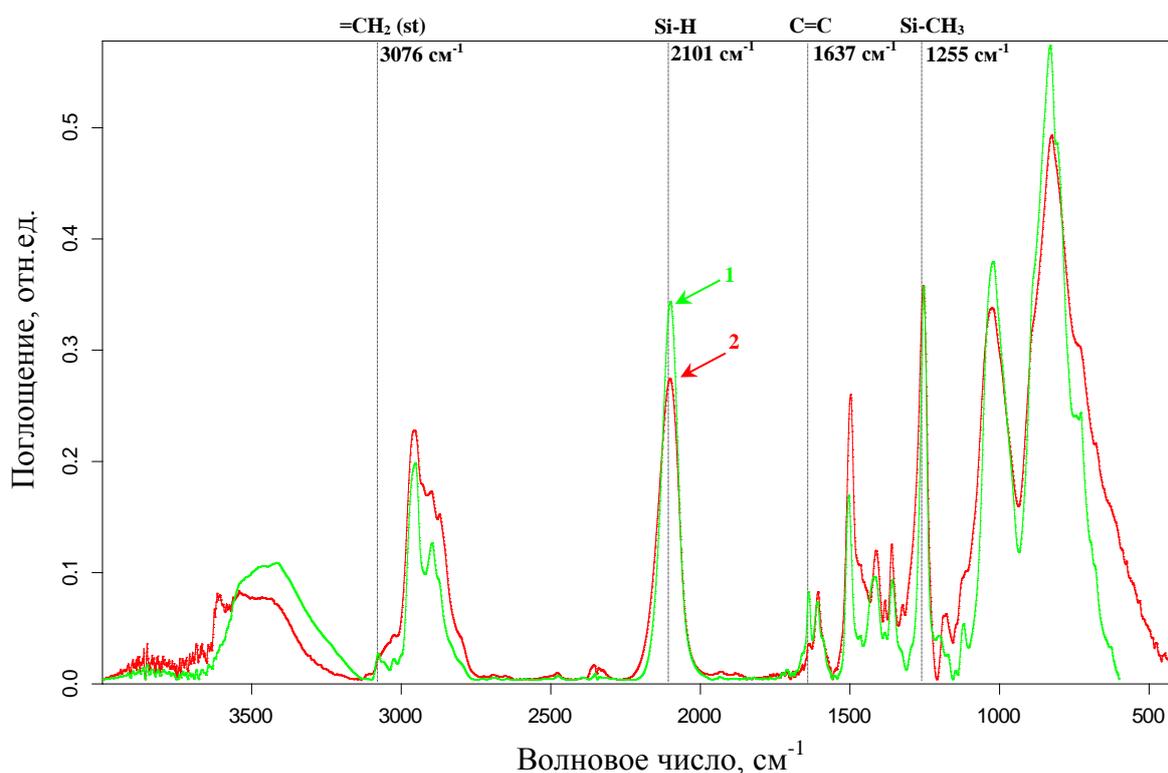


Рис.2 ИК-спектры исходного ПКСД-21 (1) и ПКСД-21, обработанного при 350°C в атмосфере аргона (2)

Как было предположено ранее в процессе реакций в интервале температур от 275 до 400°C композиций на основе ДБА и ПКС происходит присоединение группы Si-H поликарбосилана по двойной связи в диаллилбисфеноле А. В этой связи для мониторинга процессов взаимодействия были выбраны валентные колебания двойной углеродной связи, наблюдаемые при данных волновых числах наблюдаются на исходной композиции ПКСД-21. После обработки данной композиции при 350°C

интенсивность поглощения данных колебаний существенно понижается, из чего можно предположить об уменьшении количества двойных связей в композиции ПКСД, обработанной при 350°C, которые могут взаимодействовать с группой Si-H с образованием новых Si-C связей. При этом однако не стоит исключать возможности понижения интенсивности поглощения данных колебаний, вызванное термическим разложением диаллилбисфенола А с образованием продуктов, не содержащих кратную углерод-углеродную связь. Следует отметить, что согласно [16] в процессе пиролиза чистого поликарбосилана, как было показано с использованием спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C , происходит образование новых двойных углерод-углеродных связей, однако данное явление наблюдается при температурах выше 500°C, что лежит выше исследуемой области температур.

При исследовании процессов отверждения поликарбосиланов и мониторинге процесса сшивки данного кремнийорганического полимера иногда используют соотношения интенсивностей поглощения связей Si-H к Si-CH₃ [17], которые наблюдаются при $\sim 2101\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1255\text{ см}^{-1}$, соответственно. При этом, при уменьшении данного соотношения делается вывод о протекании реакции сшивки [17]. После обработки композиций ПКСД-21 при 350°C соотношение интенсивностей поглощения связей Si-H к Si-CH₃ уменьшается на 17%. Можно предположить, что уменьшение соотношения интенсивности поглощения Si-H связи к Si-CH₃ с симбатным уменьшением поглощения двойных связей связано с протеканием реакции присоединения группы Si-H по двойной связи диаллилбисфенола.

Таким образом, на основании данных СТА и ИК-спектроскопии можно предположить о протекании реакции ПКС и ДБА при температурах от 275 до 400°C без инициаторов радикальной полимеризации и катализаторов гидросилилирования, которая, возможно, сопровождается

дополнительной сшивкой цепей ПКС и увеличением доли твёрдого остатка после пиролиза.

Выводы:

В работе методом синхронного термического анализа и ИК-спектроскопии изучена возможность увеличения межмолекулярной сшивки ПКС посредством реакции с диаллилбисфенолом А без использования инициаторов радикальной полимеризации и катализаторов гидросилилирования. Показано, что добавка диаллилбисфенола А к ПКС в несколько раз повышает тепловой эффект химических реакций, протекающих в интервале температур от 275 до 400°C, что как было предположено связано с реакцией присоединения Si-H по двойной связи, которая сопровождается выделением большого количества тепла. На основании данных ИК-спектроскопии было предположено о симбатном уменьшении количества Si-H связей в ПКС и двойных связей в ДБА, что сопровождается протеканием реакции присоединения Si-H группы по двойной связи диаллилбисфенола А с образованием дополнительных межмолекулярных сшивок между цепями ПКС, что в конечном счёте приводит к увеличению доли твёрдого остатка после пиролиза.

Литература

1. Colombow P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics // Journal of American Ceramic Society. 2010. V.93. №7. P.1805–1837.
2. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.Ст. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // Российский химический журнал. 2010. Т.LIV. №1. С. 20-24.

3. Yu Z., Zhan J., Huang M., Li R., Zhou C., He G., Xia H. Preparation of a hyperbranched polycarbosilane precursor to SiC ceramics following an efficient room-temperature cross-linking process // *Journal of Materials Science*. 2010. V.45. №22. P.6151-6158.
4. Li Y.-L., Fan H., Su D., Fasel C., Riedel R. // *Synthesis, Structures, and Properties of Bulk Si(O)C Ceramics from Polycarbosilane* // *Journal of American Ceramic Society*. 2009. V.92. №10. P.2175–2181
5. *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing and Properties*. Editor in Chief: Somiya S. Academic Press. 2003. 1320 p.
6. Cao F., Kim D.-p., Ryu J.-h., Li X.-d. Modification of polycarbosilane as a precursor with high ceramic yield for oxygen-free SiC fibers // *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2001. V.18. №5. P.761-764.
7. Hasegawa Y. Si-C fiber prepared from polycarbosilane cured without oxygen // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. 1992. V.2. №1. P.161-169.
8. Maddocks A.R., Hook J.M., Stender H., Harris A.T. Heterogeneously catalysed crosslinking of polycarbosilane with divinylbenzene // *Journal of Materials Science*. 2008. V.43. P.2666–2674.
9. Didier A. *Organometallic Chemistry and Catalysis*. Springer: Verlag-Berlin-Heidelberg. 2007. 608 p.
10. Lewis L.N., Stein J., Gao Y., Colborn R.E., Hutchins G. Platinum Catalysts Used in the Silicones Industry. Their synthesis and activity in hydrosilylation // *Platinum Metals Reviews*. 1997. V.41. №2. P.66-75.
11. Yu Z., Zhan J., Huang M., Li R., Zhou C., He G., Xia H. Preparation of a hyperbranched polycarbosilane precursor to SiC ceramics following an efficient room-temperature cross-linking process // *Journal of Materials Science*. 2010. V.45. №22. P.6151-6158.
12. Хасков М.А., Маклаков С.С., Филенко Д.Г., Ступникова Т.В., Авдеев В.В. Карбидообразование в интеркалированном соединении графита

- с литием состава LiC_{12} // Вестник Московского Университета. Серия 2: Химия. 2006. Т.47. №5. С.323-326.
- 13.Ly H.Q., Taylor R., Day R. J., Heatley F. Conversion of polycarbosilane (PCS) to SiC-based ceramic Part 1. Characterisation of PCS and curing products // Journal of Materials Science. 2001. V.36. №16. P.4037-4043.
- 14.Podol'skii A.V., Sukin A.V., T.G. Cherezova, Kachalkov V.P., Sinitsyn V.V. Heat effect of hydrosilylation of vinyl compounds // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. 1978. V.27. №8. P.1715-1717.
- 15.Преч Э., Бюльманн Ю., Аффольтер К.. Определение строения органических соединений. М.:Мир; Бином. Лаборатория знаний. 2006. 428 с.
- 16.Soraru G.D., Babonneau F., Mackenzie J.D. Structural evolutions from polycarbosilane to SiC ceramic // Journal of Materials Science. 1990. V.25. P.3886-3893.
- 17.Li H., Zhang L., Cheng L., Yu Z., Huang M., Tu H., Xia H. Effect of curing and pyrolysis processing on the ceramic yield of a highly branched polycarbosilane // Journal of Materials Science. 2009. V.44, №3, P.721-725.