

·研究简报·

超支化聚碳硅氮烷的合成与表征*

张国彬 范晓东** 孔 杰 王生杰 刘郁杨 佘庆法

(西北工业大学理学院应用化学系 西安 710072)

关键词 超支化, 聚碳硅氮烷, 硅氢加成

聚碳硅氮烷是一种新型含硅有机金属聚合物,其主链由硅氮碳连接而成,侧链为有机基团;与其它含硅聚合物(聚硅氮烷、聚碳硅烷等)类似,聚碳硅氮烷适于用做力学性能极佳且耐高温氧化的氮化硅(Si_3N_4)和氮化硅/碳化硅($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$)复相陶瓷的前驱体。^[1]超支化聚合物具有溶解性好、粘度低、分子中含有大量功能性端基等特点。^[2]超支化的含硅聚合物能够将超支化聚合物的低粘度、高溶解性等优点和含硅聚合物优良耐热等性能结合起来,而且可以在聚合物中引入大量可光固化基团从而采用先进的紫外光固化技术进行成型,有望解决聚硅氮烷等陶瓷前驱体固化速率慢的问题。^[3,4]目前关于超支化含硅聚合物的研究主要集中于超支化聚硅氧烷、聚碳硅烷和聚硅烷的合成,除少量含 $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 单元树枝状聚碳硅氮烷的报道外,有关超支化聚碳硅氮烷的合成则鲜见报道。^[5,6]本文旨在合成出含有大量活性端基($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)的超支化聚碳硅氮烷,这种聚合物预期具有较高的反应活性和较小的粘度.用含氢氯硅烷胺解合成出 AB_4 型碳硅氮烷单体,在氯铂酸催化下使其发生硅氢加成反应聚合. FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{29}\text{Si-NMR}$ 测试结果表明,功能单体和聚合物结构与设计的一致,已成功合成出超支化聚碳硅氮烷.

1 原料与仪器

甲基氢二氯硅烷(MeHSiCl_2),工业品,浙江新安化工有限责任公司;二烯丙基胺,山东铭兴化工有限公司;三乙胺,AR,天津博迪化工有限公司;正己烷,AR,天津海精化工厂;上述原料均经过重蒸后使用.氯铂酸,AR,陕西开达化工有限公司,配成二乙烯基四甲基二硅氧烷溶液(2.3×10^{-2}

mol/L)使用;对苯醌,CR,上海远航化学试剂厂.

FT-IR 分析采用 KBr 压片和液体样品池法, WQF-310 型 FT-IR 光谱仪(北京第二光学仪器厂)测定; $^1\text{H-NMR}$ 测定采用 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标, INOVA-400 型核磁共振仪(Varian 公司)测定. $^{29}\text{Si-NMR}$ 测定采用丙酮为溶剂, Bruker-500MHz 核磁共振仪(Bruker 公司)测定. 聚合物 M_n 测定采用四氢呋喃(THF)为溶剂, Dawn EOS 型多角度动态激光散射仪(Wyatt 公司)测定, 聚合物溶液的 dn/dc 值通过 Optilab rEX 型示差折光仪(Wyatt 公司)测定.

2 单体的合成

向 500 mL 烧瓶中加入 150 mL 正己烷, 48.5 g (0.5 mol) 二烯丙基胺和 40.4 g (0.4 mol) 三乙胺, 在 N_2 保护、冰浴和强烈搅拌下滴加 23 g (0.2 mol) MeHSiCl_2 的正己烷溶液, 控制滴加速度使体系温度维持在 $(10 \pm 5)^\circ\text{C}$, 滴完后在室温下继续反应 2 h, 滤除沉淀, 蒸除过量反应物和溶剂, 得浅黄色透明液体 38.2 g, 为单体双(N, N -二烯丙基胺基)甲基硅烷, 产率 80.9%.

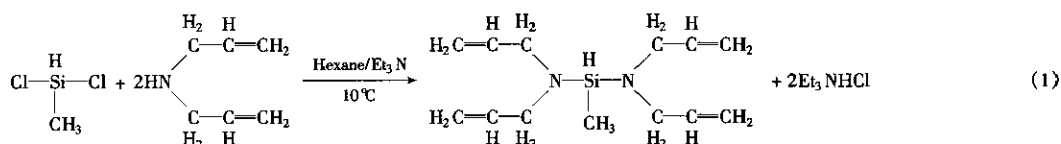
3 聚合物的合成

向 150 mL 三口烧瓶中加入 11.8 g (0.05 mol) 单体、2.5 mL 氯铂酸溶液和 0.12 g 对苯醌, 在 N_2 保护、磁力搅拌、冷凝管冷凝和 $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$ 条件下反应. 约 36 h 反应结束, 得黄褐色粘稠液体, 反复用乙醚溶解、乙腈沉淀 3 次, 分液, 收集下层液体, 蒸除溶剂, 得到褐色较大粘度的目标产物.

4 AB_4 型碳硅氮烷单体的合成与结构表征

MeHSiCl_2 与二烯丙基胺能够发生剧烈胺解反应生成单体双(N, N -二烯丙基胺基)甲基硅烷, 化学反应式如式 1 所示.

* 2005-05-30 收稿, 2005-08-01 修稿; 西北工业大学科技创新基金项目(基金号 M450211)和西北工业大学研究生创业种子基金项目(基金号 Z200580); ** 通讯联系人, E-mail: xfand@126.com



由红外光谱分析反应单体的 IR 谱图中未出现 Si—Cl、Si—OH 或 Si—O—Si 的吸收峰,说明氨解时两个 Si—Cl 键全部发生了反应。

图 1 为单体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱。图中 $\delta 4.42 \sim 4.6$ (Si—H, 1H); $\delta 0.05 \sim 0.26$ (Si—CH₃, 3H); $\delta 5.63 \sim 6$ (—CH=CH₂, 4H); $\delta 5.01 \sim 5.21$ (—CH=CH₂, 8H); $\delta 3.25 \sim 3.4$ (N—CH₂—, 8H)。各组峰面积比值为 1:3.28:3.85:7.98:7.76, 与理论比值符合得较好。单体的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱仅在 -11.52 处有一单峰, 与文献值也较为相符。^[6,7] 表明所合成的化合物为双(*N,N*-二烯丙基胺基)甲基硅烷, 与设计的一致。该单体属于 AB₂ 型超支化聚合物单体。

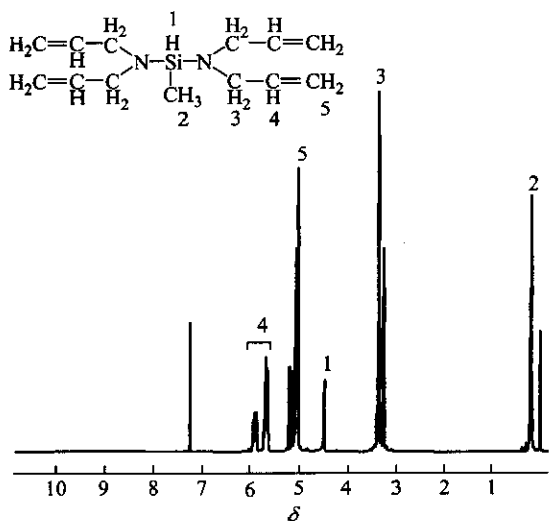


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the monomer

5 超支化聚碳硅氮烷的合成与表征

本文采用硅氢加成反应来制备超支化聚碳硅氮烷。^[8~10] 为了提高反应速度同时尽量避免双键之间发生聚合, 根据试验确定适宜的反应温度为 $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$, 并加入少量的对苯醌。聚合过程平稳进行未出现凝胶现象, 证明对苯醌可以有效阻止双键之间自由基聚合而不影响硅氢加成反应的进行。^[11]

通过探测 Si—H 键红外吸收强度的变化来监测反应程度。随着反应的进行, Si—H 键的吸收强度逐渐减小, 但其特征吸收峰 (2166 cm^{-1}) 一直未完全消失, 这与文献报道的稍有出入^[8,9]。若以不同时刻 Si—H 特征峰面积与 Si—CH₃ 特征峰

(1260 cm^{-1}) 面积的比值 R_t 作为 Si—H 吸收强度的量化指标, 那么以时间为横坐标, 以比值 $(R_t/R_0) \times 100\%$ (R_0 为单体中 Si—H 特征峰面积与 Si—CH₃ 特征峰面积之比) 为纵坐标作图, 得到 Si—H 吸收强度随时间的变化曲线, 见图 2。

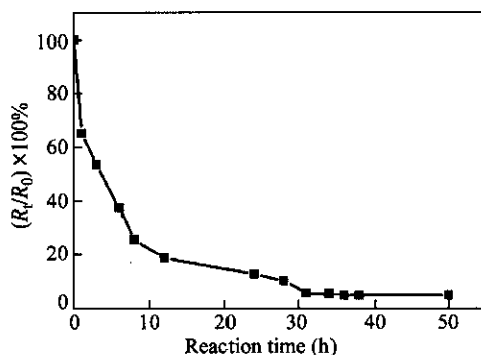


Fig. 2 Curve of IR absorption intensity of Si—H bonds versus reaction time

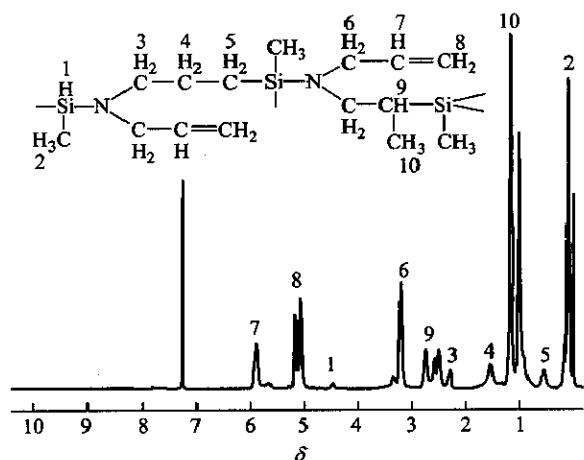
从图 2 可以看出, 前 8 h 反应进行得较快, 8 h 时 Si—H 吸收强度减少为初始时的 25.3%; 反应后期由于体系粘度增大, 单体浓度降低, Si—H 键空间屏蔽作用增大, 使反应变慢; 反应至 36 h 时吸收强度减少至原来的 4.6%, 但再继续反应至 50 h, 吸收强度几乎不再发生变化, 因此可以认为 36 h 时反应已进行完毕, 从而确定聚合条件为 $(80 \pm 5)^\circ\text{C}/36\text{ h}$ 。

从 IR 图也可看出, 反应中 $\text{Si}-\text{N} \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ 的 IR 特

征峰(强宽双头峰)逐渐变宽, 是由于分子链的增长或支链增加所致, 这也证明了聚合反应的发生。

图 3 为聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 图中各化学位移归属为 $\delta 4.4 \sim 4.6$ (Si—H); $\delta 0.05 \sim 0.26$ (Si—CH₃); $\delta 2.2 \sim 2.38$ (N—CH₂—CH₂—CH₂—Si); $\delta 1.54 \sim 1.6$ (N—CH₂—CH₂—CH₂—Si); $\delta 0.4 \sim 0.62$ (N—CH₂—CH₂—CH₂—Si); $\delta 3.22 \sim 3.374$ (N—CH₂—CH=CH₂); $\delta 5.86 \sim 6.1$ (N—CH₂—CH=CH₂); $\delta 5.06 \sim 5.19$ (N—CH₂—CH=CH₂); $\delta 2.49 \sim 2.63$ (Si—CH—CH₃); $\delta 0.83 \sim 1.22$ (Si—CH—CH₃)。

从图 3 可以看出, Si—H 键基本消失, 说明硅

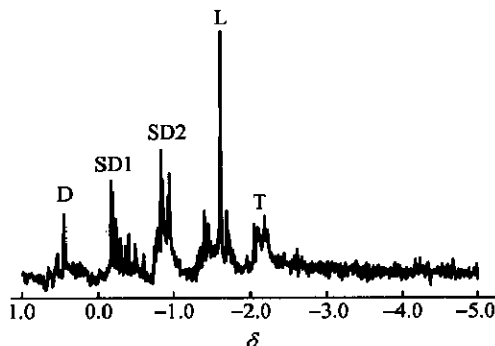
Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of the polymer

氢加成反应进行得比较完全. 与单体相比, 聚合物的 ^1H -NMR 谱中多出了 $\delta 2.49 \sim 2.63$, $\delta 2.2 \sim 2.38$, $\delta 1.54 \sim 1.6$, $\delta 0.83 \sim 1.22$, $\delta 0.4 \sim 0.62$ 五组峰, 这五组峰与 α 位和 β 位两种硅氢加成方式所产生的五种新氢的化学位移正好一一对应(见上述化学位移归属分析)^[8,12], 这说明聚合过程中同时发生了两种方式的硅氢加成反应. $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$ 的共振峰面积分别为 0.70, 0.72, 0.67, 大致符合 1:1:1 的比例; $\text{Si}-\text{CH}-\text{CH}_3$, $\text{Si}-\text{CH}-\text{CH}_3$ 的共振峰面积分别为 2.82, 8.7, 也大致符合 1:3 的比例. 而由 α 硅氢加成产生的侧 $-\text{CH}_3$ 的共振峰很强, 而 β 硅氢加成产生的主链 $-\text{CH}_2-$ 的共振峰则很弱, 二者面积比约为 13:1(两种基团摩尔比约为 8.7:1), 说明硅氢加成反应主要以 α 加成为主.

聚合物中 $\text{Si}-\text{H}$ 键未完全消失的原因应该是单体为 AB_4 型, 达到一定聚合度的超支化分子中 $\text{Si}-\text{H}$ 键被大量非活性基团所包围, 空间位阻大,

与双键碰撞的机会降低, 相当于被“保护”起来, 所以能一直存在.

图 4 是聚合物的 ^{29}Si -NMR 谱. 图中 $\delta 0.6 \sim 0.1$, $\delta -0.1 \sim -0.7$, $\delta -0.7 \sim -1.1$, $\delta -1.3 \sim -1.8$, $\delta -2.0 \sim -2.3$ 五组峰对应聚合物中 5 种不同支化形式结构单元中硅的化学位移, 分别记为 D(树枝状单元), SD1(三个方向支化的单元), SD2(两个方向支化的单元), L(线性单元), T(端基).^[6,13] 各种结构单元的存在证实了聚合时发生了不彻底的硅氢加成反应.

Fig. 4 ^{29}Si -NMR spectrum of the polymer

对聚合物的 IR 谱、 ^1H -NMR 谱和 ^{29}Si -NMR 谱分析可知, 该聚合物是主要由 α 硅氢加成形成的超支化聚合物, 即超支化聚碳硅氮烷. 其分子结构参见图 5.

从聚合物的 IR 图和图 3 还可看出, 聚合物中双键的 IR 吸收峰和 ^1H -NMR 共振吸收峰都较强, 这说明超支化聚合物中含有大量的双键, 与单体相比, 超支化聚合物中双键的 ^1H -NMR 化学位移发生了一些变化, 这可能是聚合物中双键密度增大而相互影响所致. 大量双键分布于超支化分子的表面, 形成大量的活性中心, 预计这种结构能够

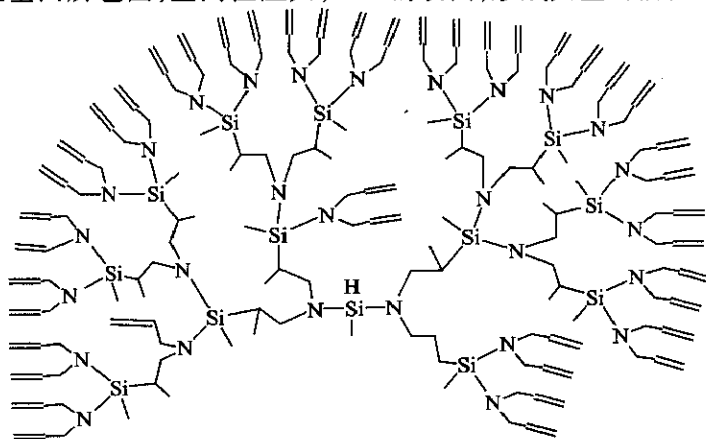


Fig. 5 Molecular structure of hyperbranched polycarbosilazane

赋予超支化聚碳硅氮烷较高的反应活性,这些双键可以作为固化或者改性的活性中心。

通过超支化聚碳硅氮烷的 ^{29}Si -NMR 谱还可以计算其支化度。以 D 、 $SD1$ 、 $SD2$ 、 L 分别代表其 ^{29}Si -NMR谱中相应结构单元的峰面积,以式(2)为计算公式^[14],可得其支化度为 0.56。

$$DB = \frac{4(3D + 2SD1 + SD2)}{3(4D + 3SD1 + 2SD2 + L)} \quad (2)$$

利用示差折光仪测定聚合物 THF 溶液的 dn/dc 值为 0.0774 mL/g,利用多角度动态激光散射仪测得超支化聚碳硅氮烷的重均分子量 M_w 为

13580 g/mol。

综上所述,通过含氢氯硅烷的胺解,成功合成了新型 AB_4 型碳硅氮烷单体。通过氯铂酸催化硅氢加成反应制备出超支化聚碳硅氮烷,聚合过程中发生了两种方式的硅氢加成反应,但以 α 位硅氢加成为主。所合成的超支化聚合物分子表面含有大量的活性双键端基,这些端基预计可以作为固化反应或者改性的活性中心。有关该聚合物的热性能、固化性质及其功能性改性工作正在进行之中。

REFERENCES

- 1 Riedel R, Dressler W. *Ceramics International*, 1996, 22: 233 ~ 239
- 2 Wei Huanyu (魏焕郁), Shi Wenfang (施文芳). *Chemical Journal of Chinese University* (高等学校化学学报), 2002, (2): 338 ~ 344
- 3 Xu Caihong (徐彩虹). *Polym Bull* (高分子通报), 2000, (3): 26 ~ 33
- 4 Peter G. *Advanced Engineering Materials*, 2002, 6: 339 ~ 346
- 5 Jin H, Son D Y. *Macromolecules*, 1998, 31: 8644 ~ 8646
- 6 Michael V, Ralf E, Ralph P K. *Organometallics*, 1999, 18: 656 ~ 661
- 7 Duguet E, Schappacher M, Soum A. *J Organometallic Chemistry*, 1993, 458: 9 ~ 12
- 8 Miravet J F, Fréchet J M J. *Macromolecules*, 1998, 31: 3461 ~ 3468
- 9 Xiao Y, Son D Y. *J Polym Sci Pt A: Polym Chem*, 2001, 39: 3383 ~ 3391
- 10 Zhu Wenxi (朱文喜), Liu Xiuying (刘秀英). *J Wuhan Univ (Nat Sci Ed)* (武汉大学学报(理学版)), 2003, 12: 190 ~ 192
- 11 Yao J, Son D Y. *J Polym Sci Pt A: Polym Chem*, 1999, 37: 3778 ~ 3784
- 12 Edwin K, Ya L L, Christoph K, Emmanuel L, Ralf R. *Materials Science and Engineering*, 2000, 6: 97 ~ 199
- 13 Christian L, Holger F. *Macromolecules*, 1998, 31: 2381 ~ 2383
- 14 Hölter D, Burgath A, Frey H. *Acta polymer*, 1997, 48: 30 ~ 35

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYPERBRANCHED POLYCARBOSILAZANE

ZHANG Guobin, FAN Xiaodong, KONG Jie, WANG Shengjie, LIU Yuyang, SI Qingfa

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract In order to enhance the reactivity of the silyl-containing ceramic precursor, a hyperbranched silyl-containing polymer with low viscosity and plenty of terminal vinyl-groups was prepared. A novel AB_4 type monomer, bis(N,N -diallylamino)methylsilane, was synthesized first by aminolysis of MeHSiCl_2 and then was polymerized *via* hydrosilylation reaction using H_2PtCl_6 as the catalyst. The polymerization process was monitored by FT-IR spectroscopy. The polymer product was purified *via* precipitation using ethyl ether and acetonitrile and was analysed by using ^1H -NMR, ^{29}Si -NMR and FT-IR spectroscopy. The results indicated that the polymer was hyperbranched polycarbosilazane, and α -hydrosilylation was the main reaction. The degree of branching (DB) of the hyperbranched polymer was 0.56 calculated from the ^{29}Si -NMR spectrum, and the average molecular weight (M_w) was 13 580 g/mol determined by light scattering method. It was found that there still existed a lot of functional vinyl end groups, which can be used as promising reaction centers for curing or modification of the polycarbosilazane.

Key words Hyperbranched polycarbosilazane, Hydrosilylation reaction