

Catalyseurs pour la transformation de polydiméthylsilanes en polycarbosilanes *

Françoise Duboudin, Marc Birot, Odile Babot, Jacques Dunoguès et Raymond Calas

Laboratoire de Chimie organique et organométallique (U.A. 35, CNRS), Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cédex (France)

(Reçu le 15 juillet 1987)

Abstract

The conversion of polydimethylsilanes into the corresponding polycarbosilanes has been studied using liquid monomeric catalysts such as $B(OR)_3$ ($R = Me, Pr, SiMe_3$) or the B–N bonded compounds: $Me_2BN(SiMe_3)_2$ and $B(NEt_2)_3$. Using this route it is possible to obtain polycarbosilanes which are more stable than the “Mark III” synthesized by the Yajima route and have a smaller polydispersity. These precursors obtained at 380–400 °C do not require the use of an autoclave.

Résumé

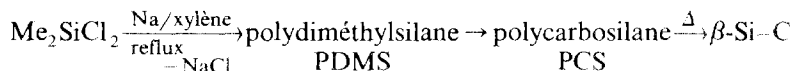
La transformation de polydiméthylsilanes en polycarbosilanes correspondants a été étudiée en utilisant des catalyseurs monomères tels que $B(OR)_3$ ($R = Me, Pr, SiMe_3$), ou des composés à liaisons B–N, $Me_2BN(SiMe_3)_2$ et $B(NEt_2)_3$. De cette manière, on peut obtenir des polycarbosilanes plus stables que les “Mark III” synthétisés par la voie Yajima et de plus faible indice de polydispersité. Ces précurseurs, tout-à-fait comparables au polycarbosilane commercial, sont toutefois d'un accès beaucoup plus aisé puisqu'obtenus à 380–400 °C, sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un autoclave.

1. Introduction

La préparation de matériaux SiC a, durant ces dix dernières années, constitué l'objet de très nombreux travaux. L'obtention de fibres utilisables dans des matériaux à hautes performances mécaniques et résistant à l'oxydation à température élevée, a

* Dedicated to Professor Colin Eaborn in recognition of his pioneering work and outstanding contribution to the progress of organosilicon chemistry, on the occasion of his 65th birthday, on March 15th, 1988.

particulièrement été étudiée. Toutefois, à l'heure actuelle, seule la fibre Nicalon préparée par la firme Nippon Carbon Company est industrielle. Elle est élaborée selon le procédé Yajima [2,3]. La fibre est obtenue par pyrolyse au-dessus de 1000 °C de polycarbosilanes préalablement filés. L'élaboration de ces précurseurs organosiliciés est réalisée à partir de polysilanes. Le schéma suivant résume le processus chimique:



Deux voies ont été proposées pour réaliser la transformation PDMS → PCS [2,3]:
 (a). Thermolyse à 400–500 °C à l'aide d'un autoclave, le précurseur organosilicié obtenu est appelé Mark I. L'utilisation d'un polysilane contenant, dans l'enchaînement $(\text{Me}_2\text{Si})_n$, des motifs SiPh_2 , conduit dans ces conditions à un polycarbosilane désigné sous le nom de Mark II.

(b). Thermolyse à pression atmosphérique en présence de catalyseurs, notamment de dérivés du bore. Les polycarbosilanes obtenus par cette voie, connus sous le nom de Mark III, s'avèrent différents des Mark I [2,3]. Ils évoluent lorsqu'ils sont abandonnés à l'air, à température ambiante. Ils ont une polydispersité beaucoup plus élevée et contiennent des impuretés introduites par le catalyseur [1*] utilisé pour la thermolyse.

L'objectif de ce travail a été d'élaborer des polycarbosilanes en opérant à pression atmosphérique et en utilisant des catalyseurs de structure définie, afin d'obtenir des précurseurs correspondant mieux aux définitions exigées.

2. Résultats

2.1. Choix et préparation des catalyseurs

2.1.1. *Choix du catalyseur.* Les catalyseurs utilisés par Yajima sont des polyborodiphénylsiloxanes, polymères solides.

Nous avons, pour notre part, envisagé des catalyseurs:

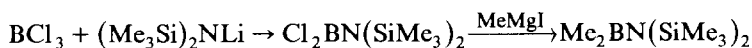
- (a) liquides à température ordinaire, afin de mieux assurer leur répartition initiale dans le PDMS, solide infusible;
- (b) de point d'ébullition relativement peu élevé afin de pouvoir être facilement éliminés;
- (c) monomères, afin de disposer de composés à structure parfaitement définie;
- (d) possédant un hétéroélément; nous avons ici choisi le bore, car il est connu pour jouer un rôle important dans l'amélioration de certaines propriétés des fibres céramiques, ce qui explique l'adjonction de dérivés du bore à des polycarbosilanes, avant leur transformation en SiC [3–7];
- (e) contenant la liaison B–O puisque cette liaison paraît être à la base du rôle catalytique du polyborodiphénylsiloxane [2,5], ou B–N puisque la présence d'azote dans le polycarbosilane peut conduire à la formation de carbonitrure de silicium susceptible de renforcer les propriétés mécaniques des matériaux SiC finaux.

2.1.2. *Origine et préparation des catalyseurs.* Le catalyseur de référence Python (PB)p a été synthétisé par action de l'acide borique sur le diphényldichlorosilane,

* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.

selon l'un des modes opératoires décrit par Yajima [8], qui conduisent à des catalyseurs similaires.

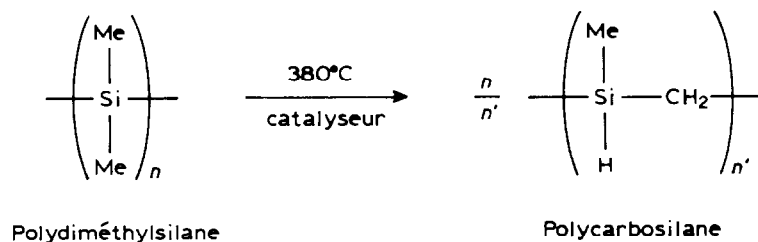
A l'exception du borate de méthyle, commercial, tous les autres dérivés du bore mis en jeu ont été préparés (cf. Partie expérimentale) ce qui a parfois posé des problèmes. En particulier, le borate de triméthylsilyle a été obtenu par action de l'acide borique sur l'hexaméthylidisilazane (avec dégagement d'ammoniac), puisque l'action de l'acide borique sur le triméthylchlorosilane [9] ou de l'anhydride borique sur l'éthoxytriméthylsilane [10] n'ont pas donné les rendements élevés espérés. Par ailleurs, le tris(diméthylamino)borane a été obtenu de façon classique à partir du trichlorure de bore et de la diméthylamine alors que $\text{Me}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$, produit original, a été préparé selon le mode opératoire précédemment proposé pour l'obtention de $\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ [11]:



Il faut souligner qu'après avoir communiqué nos résultats [12], nous avons vu paraître des brevets revendiquant l'action de borazines substituées pour élaborer des "fibres de carbure de silicium, contenant du bore et de l'azote" [13]. Les auteurs ont été conduits à utiliser ces borazines comme réactifs, en proportion élevée par rapport au polydiméthylsilane à transformer alors que, dans notre cas, les dérivés du bore mis en jeu ont été utilisés en faible proportion (généralement 3.33% en poids par rapport au polydiméthylsilane engagé). Les résultats obtenus par ces auteurs ne peuvent être comparés aux nôtres, d'autant moins que ni les masses moléculaires, ni les taux de résidu des PCS obtenus ne sont précisés.

2.2. Elaboration des polycarbosilanes

Les polycarbosilanes ont été obtenus par thermolyse catalysée de polydiméthylsilane préparé selon la voie Yajima [2,3], à 380 °C, l'évolution de la réaction est suivie par le dégagement gazeux (cf. Partie expérimentale). La transformation s'effectue selon le schéma suivant dans lequel les formules du polysilane et du polycarbosilane sont entre guillemets puisqu'il est établi que le polydiméthylsilane contient de l'oxygène et que sa transformation en polycarbosilane est beaucoup plus complexe qu'une simple transposition:



Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1, les rendements étant calculés après dévolatilisation pendant 1 h, sous pression réduite (2 mmHg), au sein d'un bain porté à 300 °C.

La répartition des masses moléculaires des polycarbosilanes élaborés est donnée, respectivement dans le Tableau 2. Les observations suivantes doivent être considérées. Après 3 à 6 mois de vieillissement à l'air, à température ambiante, les échantillons élaborés à partir de $\text{B}(\text{NEt}_2)_3$ n'évoluent pas. Ceux élaborés à partir de

Tableau 1

Polycarbosilanes à partir de polydiméthylsilane et de catalyseur à base de bore

No. d'essai	Catalyseur ^a	Température du bain (°C)	Durée de la réaction (h, min)	Volume de gaz dégagé (l)	Polycarbosilane obtenu, rdt.(%)	Point de fusion (°C)	Taux de résidu à 900 °C (%)
1	B(OMe) ₃	380	9 h 45	2.44	44	230	
2	B(OMe) ₃	380	13 h 30	2.47	53	170	
3	B(OMe) ₃	380	14 h 15	2.79	54	> 260	80
4	B(OMe) ₃	380	15 h 30	2.50	50	230	71
5	B(OMe) ₃	380	21 h	2.01 ^b	54.5	170	73
6	B(OPr) ₃	380	6 h 30	3.30	35		
7	B(OPr) ₃	380	6 h 30	2.40	48	180	
8	B(OSiMe ₃) ₃	380	6 h 30	2.90	47	243	80
9	B(NEt ₂) ₃	400	25 h 30	3.30	63	130	63
10	B(NEt ₂) ₃	400	12 h 30	2.47	53	80	
11	(Me ₃ Si) ₂ BNMe ₂	380	6 h	1.74 ^b	49	90	
12	(Me ₃ Si) ₂ BNMe ₂	380	6 h	2.30	40	150	

^a Tous les essais, à l'exception du second avec B(OPr)₃ (essai 7) ont été effectués avec 1 g de catalyseur pour 30 g de polydiméthylsilane; le second essai avec B(OPr)₃ a été réalisé avec 0.5 g de catalyseur pour 30 g de produit ce qui s'est avéré suffisant pour obtenir le dégagement gazeux attendu dans un délai de temps raisonnable. ^b Le dégagement gazeux est moins important dans ce cas à cause d'une immersion moins importante dans le bain chauffant.

B(OMe)₃ évoluent très peu à l'exception du second qui a évolué plus sensiblement. Par contre ceux élaborés à partir de (Me₃Si)₂BNMe₂ évoluent très sensiblement. Les autres n'ont pas été examinés.

L'ensemble de ces résultats doit être commenté au regard des produits de type Mark III, élaborés par la voie Yajima (catalyseur: polyborodiphénylsiloxane "Python (PB)p") dont nous avons préparé plusieurs échantillons, en respectant les modes

Tableau 2

Masses moléculaires ^a des polycarbosilanes élaborés en présence de catalyseurs à base de bore

No. d'essai	Catalyseur	Polycarbosilane		
		\overline{Mn}	\overline{Mp}	$D = \overline{Mp} / \overline{Mn}$
1	B(OMe) ₃	4155	327948	78.9
2	B(OMe) ₃	2267	29079	12.8
3	B(OMe) ₃	5379	93577	17.4
4	B(OMe) ₃	3344	27628	8.3
5	B(OMe) ₃	3005	17508	5.82
6	B(OPr) ₃ (3.33%)	—	—	—
7	B(OPr) ₃ (1.66%)	3642	36690	10.0
8	B(OSiMe ₃) ₃	4422	33877	7.7
9	B(NEt ₂) ₃	2006	11726	5.8
10	B(NEt ₂) ₃	1821	7159	3.9
11	(Me ₃ Si) ₂ BNMe ₂	4533	433880	95.7
12	(Me ₃ Si) ₂ BNMe ₂	2208	47759	21.6

^a Les masses moléculaires ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans des conditions indiquées dans la partie expérimentale.

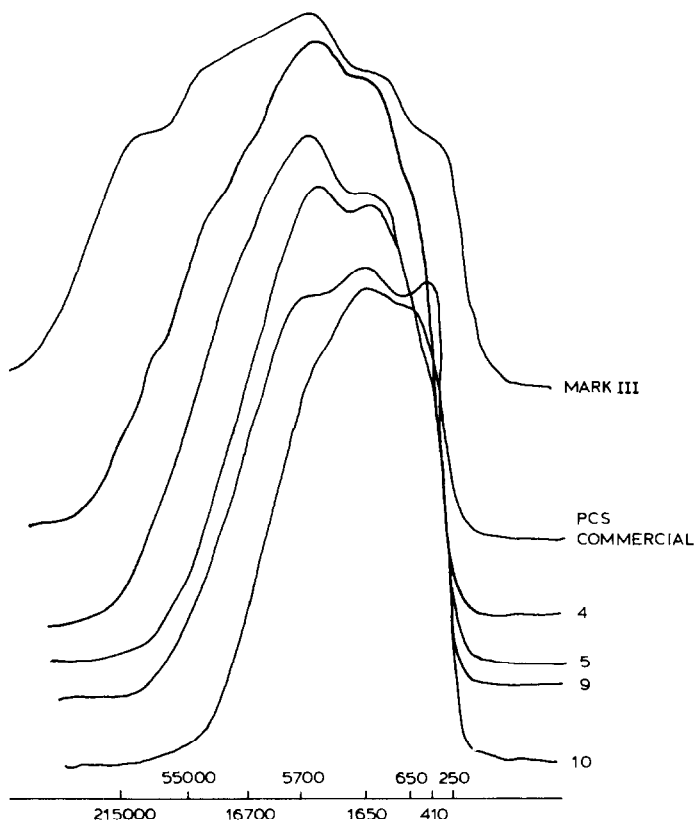


Fig. 1. Comparaison des courbes GPC des essais 4, 5, 9 et 10 à celles du PCS commercial et d'un Mark III.

opératoires décrits par les auteurs (deux modes de préparation du "Python (PB)p" ont été indiqués [5]; ils conduisent à des Mark III de caractéristiques très voisines). Dans nos conditions opératoires, chauffage 6–12 h à 350–380 °C, le "Python (PB)p" conduit à des polycarbosilanes avec des rendements très légèrement supérieurs aux nôtres après dévolatilisation, mais donne des taux de résidus moins élevés par pyrolyse à 900 °C (~ 50%) [2,3,5] et, surtout, ils évoluent rapidement lorsqu'ils sont abandonnés à l'air, à température ambiante.

Même conservés au congélateur (–18 °C), ils évoluent plus rapidement que nos meilleurs échantillons qui restent totalement solubles (2% dans le benzène) après plusieurs mois.

Toutefois, les Mark III de Yajima ne correspondant pas au polycarbosilane commercialisé par la Société Nippon Carbon Co.Ltd., il paraissait plus intéressant de comparer nos échantillons au polycarbosilane commercial, précurseur des fibres Nicalon. La Fig. 1 situe nos quatre meilleurs échantillons (essais 4, 5, 9, 10) et la Fig. 2 compare les spectres IR de ces échantillons.

Il ressort de cette comparaison les points essentiels suivants: (a) la comparaison des spectres IR de la Fig. 2 permet sans ambiguïté de rattacher nos échantillons à la famille des Mark III, même si leur stabilité et leur courbe GPC sont plus proches de

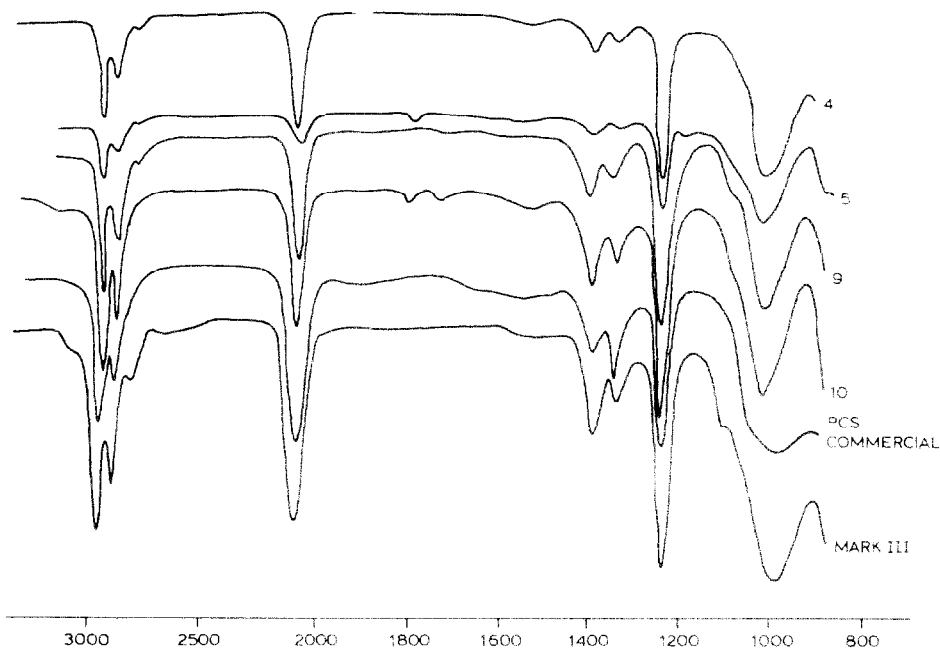


Fig. 2. Spectres IR des échantillons 4, 5, 9 et 10, du polycarbosilane commercial et d'un Mark III.

celles du polycarbosilane commercial. En effet par rapport au polycarbosilane commercial et comme pour les Mark III, on observe une diminution des intensités respectives des raies à 2100 et 1360 cm^{-1} .

(b) bien qu'aucune tentative de filage n'ait été effectuée sur ces produits, on est en droit de penser que le profil de leurs courbes de GPC, aussi resserrées que celles du polycarbosilane commercial, la valeur de leur point de ramollissement et leur taux de résidu élevé (il est d'environ 60% pour le polycarbosilane commercial [2,3]) en font des précurseurs prometteurs de fibres de SiC. Il faut souligner, si l'on compare encore nos échantillons au polycarbosilane commercial habituellement apparenté à un Mark I de Yajima [2,3], que ces échantillons ont été élaborés à $380\text{--}400^\circ\text{C}$ sous pression atmosphérique et non à $450\text{--}470^\circ\text{C}$ en autoclave.

(c) contrairement au polycarbosilane commercial élaboré sans bore, cet élément reste présent dans nos échantillons, même après une dévolatilisation prolongée. Le taux le plus faible parmi les produits examinés est de 150 ppm (essai 8) et le plus élevé, de 1300 ppm (essai 10). Comme nous l'avons déjà précisé, la présence du bore peut apporter certains avantages.

Il faut enfin souligner la qualité de $\text{B}(\text{NEt}_2)_3$ comme catalyseur. En plus des excellents résultats observées, il pourrait être mis en oeuvre dans la perspective d'une élaboration de fibres SiC exemptes d'oxygène, dans lesquelles l'impureté apportée serait alors l'azote. On peut toutefois remarquer que, dans cette perspective, le durcissement de la fibre de polycarbosilane précurseur devrait être réalisée autrement que par l'oxygène.

Bien que des études de mécanismes soient en cours dans notre Laboratoire, nous ne commenterons pas l'interprétation de Yajima et al. [5] concernant l'activité du

“Python (PB)p” fondée sur la scission homolytique de la liaison B–O; nous pensons, à la lumière de nos résultats, que la voie catalytique offre des possibilités nouvelles pour l’amélioration des fibres de SiC déjà existantes.

3. Partie expérimentale

L’appareillage est constitué d’un ballon de pyrex de 250 ml, équipé d’une entrée avec une colonne de séchage pour circulation d’argon et surmonté d’un réfrigérant ascendant, également en pyrex relié à une colonne à CaCl₂. Cette dernière est suivie d’un volumètre, permettant de mesurer la quantité de gaz dégagés. Le chauffage est assuré par un bain de sable à lit fluidifié, dans lequel est immergé le ballon.

Les spectres IR ont été réalisés sur un appareil Perkin–Elmer 1420 entre deux plaques de NaCl.

L’étude GPC a été effectuée sur un appareil Waters colonne μ -styragel 100-500-10³-10⁴-10⁵, éluant THF 1 ml/min, étalon polycarbosilane commercial fractionné dont les masses ont été déterminées par diffusion de la lumière.

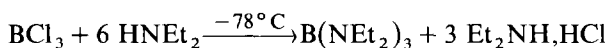
Le polydiméthylsilane a été préparé selon la voie Yajima [2,3], par l’IRCHA Centre de Recherches, 91710 Vert-le-Petit, que nous remercions.

Alors que le “Python (PB)p” a été préparé comme indiqué dans la partie Résultats et Discussion [5], le borate de méthyle, commercial, a simplement été distillé avant usage (Eb 68°C/760 mmHg).

Le borate de propyle a été préparé par action d’un excès de propanol sur de l’acide borique au reflux d’un solvant (cyclohexane, benzène ou toluène), qui permet une élimination de l’eau par distillation azéotropique au moyen d’un appareil de Dean et Starck. Il est ensuite séparé par distillation (Eb 180°C/760 mmHg).

Le borate de triméthylsilyle a été obtenu par addition d’acide borique avec agitation sur un excès d’hexaméthylidisilazane et chauffage au reflux jusqu’à ce que tout dégagement d’ammoniac ait complètement cessé. B(OSiMe₃)₃ est ensuite isolé par distillation (Eb 160°C/766 mmHg; rdt. en opérant sur 0.25 mole de B(OH)₃ 60%).

Le tris(diéthylamino)borane a été préparé selon [13]:



Le trichlorure de bore est ajouté, goutte à goutte, sur la diéthylamine diluée dans du pentane et refroidie à –78°C. Le mélange est ensuite filtré sur un verre fritté dans lequel on a mis 2 cm de Célite. B(NEt₂)₃ est ensuite isolé par distillation sous vide de pompe à palettes (Eb 77°C/0.4 mmHg; rdt. 67%).

(Me₃Si)₂NBMe₂ a été préparé selon la méthode de Neilson et al. [11] à partir de 0.1 mole de BCl₃, 0.1 mole de (Me₃Si)₂NLi [14] et 0.22 mole de MeMgI. Le produit (Eb 83°C/25 mmHg) a été obtenu avec un rendement non optimisé de 40%.

Les polycarbosilanes ont été obtenus par thermolyse catalysée de 30 g de polydiméthylsilane, à 380°C, sous atmosphère d’argon sec. La quantité de catalyseur utilisée a été de 1 g sauf pour l’essai 7 (0.5 g). La montée en température est d’environ 1 h et le dégagement gazeux est mesuré dès le départ de la montée en température. Les premiers essais chronologiques ont duré 6 h 30 min, montée en température comprise, le milieu étant ensuite abandonné, toujours sous balayage lent d’argon sec, jusqu’à retour à température ambiante. Par la suite, en particulier

en fonction du dégagement gazeux, les temps de réaction ont été modifiés (cf. Tableau 1), le degré d'avancement de la réaction dépendant du catalyseur utilisé. Le milieu réactionnel refroidi est dissous dans 200 ml d'hexane, centrifugé pour éliminer les produits insolubles, puis le solvant est évaporé et le résidu dévolatilisé sous 2 mmHg, par immersion dans un bain à 300°C pendant 1 h: c'est ce résidu qui constitue le polycarbosilane étudié par IR et GPC.

Références et Notes

- 1 Conformément à la littérature, nous avons adopté le terme de catalyseur pour désigner des additifs utilisés en faible proportion pour faciliter la transformation du polydiméthylsilane en polycarbosilane, bien que ces additifs ne soient pas récupérés et soient, au moins partiellement, transformés en cours d'opération.
- 2 (a) S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi et M. Imura, *J. Mater. Sci.*, 13 (1978) 2569 et réf. citées; (b) Y. Hasegawa, M. Imura et S. Yajima, *J. Mater. Sci.*, 15 (1980) 720 et réf. citées.
- 3 S. Yajima, *Adv. Fiber Composites, Elevated Temp. Proc. Symp.* (I. Ahmad, B.R. Notan, Metal. Soc. AIME, Warrendale, Pa. USA Ed.), (1979) 39.
- 4 K. Nakamura et S. Sekine (Asahi Chem. Ind. Co. Ltd.), Brevet japonais (Japan Kokai Tokkyo Koho 79/84000 (Appl. 1977).
- 5 S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura et T. Matsuzawa, *Nature*, 273 (1978) 525.
- 6 T. Iwai, T. Kawahito et M. Tokuse (Ube Ind. Ltd.), Brevet européen 51 855 (Appl. 1980).
- 7 M. Tokushu et K. Zairyo (Ube Ind. Ltd.), Brevet japonais (Japan Kokai Tokkyo Koho) 81/110 733 (Appl. 1980). Ces derniers travaux font suite à des Brevets japonais précédents (78/127 376 (Appl. 1976) et 78/157 603 (Appl. 1976)) des mêmes auteurs où le rôle du bore a aussi été mis en exergue.
- 8 S. Yajima, J. Hayashi et K. Okamura, *Nature*, 266 (1977) 521.
- 9 H.C. Marsmann et H.G. Horn, *Z. Naturforsch.*, 27 (1972) 1448.
- 10 E.N. Abel et A. Singh, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 690.
- 11 B.L. Li, M.A. Goodman et R.H. Neilson, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1368.
- 12 J. Dunoguès, M. Birot, F. Duboudin et O. Babot, *Dept. Sc. and Technol. of Composite Mat.*, (EACM, A.R. Bunsell, P. Lamicq et A. Massiah (Eds.), 1985, p. 643.
- 13 K. Niedenzu et J.W. Dawson, *Boron Nitrogen Compounds*, Springer Verlag, Berlin, 1965, p. 73.
- 14 P. Geymayer, E.G. Rochow et U. Wannagat, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 633.