

Preliminary communication

ETUDE DE LA TRANSFORMATION POLYDIMETHYLSILANE-POLYCARBOSILANE

I. ANALYSE DES GAZ DEGAGES

MARC BIROT, ERIC BACQUÉ, JEAN-PAUL PILLOT et JACQUES DUNOGUÈS

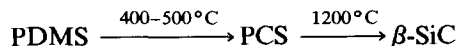
Laboratoire de Chimie organique et organométallique, UA 35, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

(Reçu le 26 juillet 1986)

Summary

Thermolysis of linear or cyclic polydimethylsilanes into polycarbosilanes by Yajima's method has been studied by analyzing the gases evolved by means of gas chromatography and mass spectroscopy. About 20% of silicon was eliminated as methylsilanes during the reaction. Furthermore these results suggest some differences in the mechanisms of reactions with and without catalyst, as in the structures of the polycarbosilanes obtained.

L'intérêt du carbure de silicium comme matériau structural résistant aux hautes températures a entraîné le développement de plusieurs précurseurs organosiliciés de β -SiC au cours de ces dernières années. Yajima et ses collaborateurs [1] ont plus particulièrement mis au point un procédé de conversion pyrolytique en deux étapes de certains polydiméthylsilanes (PDMS) en SiC, avec passage par un polycarbosilane (PCS) intermédiaire:

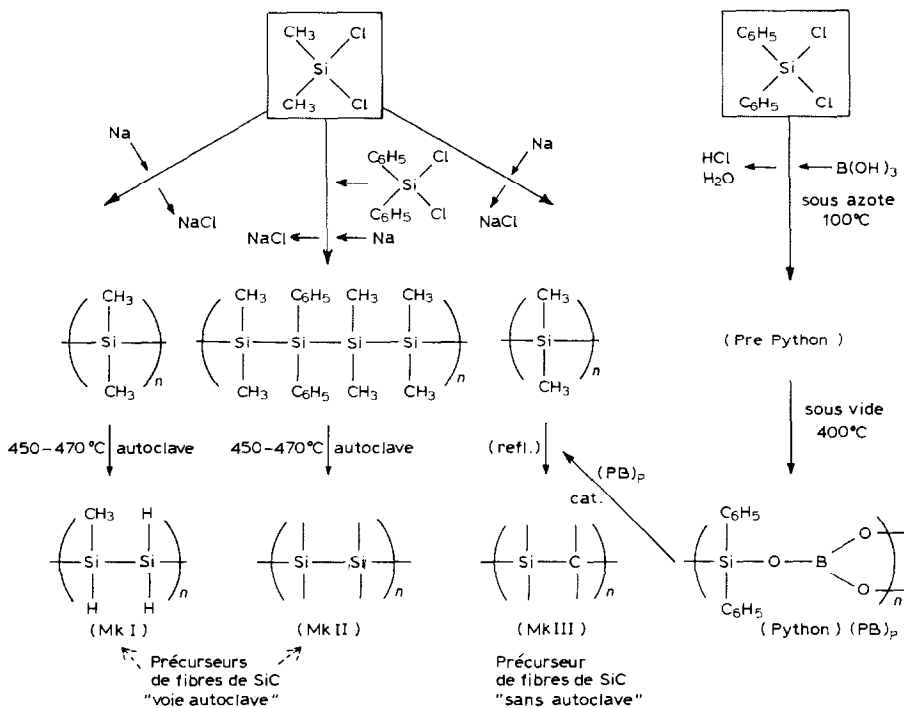


Cette réaction PDMS \rightarrow PCS peut se faire de différentes façons selon le Schema 1 [1], les polycarbosilanes obtenus étant appelés Mk I, Mk II ou Mk III.

L'étape clé de ce procédé est la transformation PDMS \rightarrow PCS, car les PCS obtenus peuvent être filés et conduisent, après pyrolyse, à des fibres continues de SiC, ce procédé étant actuellement commercial (fibres Nicalon[®] commercialisées par Nippon Carbon Company, Ltd).

L'obtention des PCS résulte de la transposition thermique C-Si-Si \rightarrow Si-C-Si [2]; des travaux concernant leur structure et leur transformation en SiC avaient été décrits [3–5], mais aucune étude approfondie sur la thermolyse du PDMS n'avait été publiée.

Nous avons donc réalisé la synthèse des différents polycarbosilanes Mk I [6], Mk II [1] et Mk III [7], ainsi que la transformation thermique du PDMS sous pression



SCHEMA 1. Précurseurs de fibres de carbure de silicium [1].

atmosphérique [8] et celle de $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ en autoclave [9] (cf. Tableau 1). Les gaz dégagés lors de ces réactions ont été recueillis sous une cuve à eau salée et identifiés par spectrométrie de masse et chromatographie en phase gazeuse, grâce à des échantillons de référence. Nous avons ainsi montré que le mélange gazeux était constitué essentiellement de H_2 , CH_4 , MeSiH_3 , Me_2SiH_2 et Me_3SiH .

Les échantillons de référence nous ont aussi permis de calculer les coefficients de réponse relatifs en chromatographie et de réaliser l'analyse quantitative des différents mélanges. Les résultats sont donnés dans le Tableau 2.

TABLEAU 1
SYNTHÈSE DES PCS

Essai	Polysilane, conditions expérimentales, température (°C) durée (h)	Poids engagé (g)	Pression finale (bar)	PCS (type)
1	$(\text{Me}_2\text{Si})_6$, autoclave (150 ml), 450/50	10	12	—
2	PDMS, autoclave (150 ml), 470/14	37.5	34	Mk I
3	$(\text{Me}_2\text{Si})_{0.95} (\text{Ph}_2\text{Si})_{0.05}$ autoclave (250 ml), 470/3	62.5	80	Mk II
4	PDMS, pression atmosphériques, 550/10	12.25	—	—
5	PDMS + 3% $(\text{PB})_p^a$, pression atmosphérique, 380/10	12.5	—	Mk III

^a $(\text{PB})_p$: polyborodiphénylsiloxane préparé selon la réf. no. 7.

TABLEAU 2

ANALYSE CPV (% molaire) DES GAZ ISSUS DE LA RÉACTION PS → PCS (colonne Porapak QS)

No. d'essai	Gaz				
	H ₂	CH ₄	MeSiH ₃	Me ₂ SiH ₂	Me ₃ SiH
1	14.4	9.0	0.8	72.7	3.0
2	41.6	19.8	1.8	35.0	1.7
3	40.6	14.4	2.5	38.4	4.1
4	32.6	10.3	2.8	49.2	5.05
5	25.9	8.75	0.2	21.05	44.1

Ces résultats montrent en premier lieu qu'une quantité importante du silicium initialement présent (environ 20%) est éliminée au cours de la thermolyse, sous forme de gaz. Dans un contexte industriel de fabrication de matériau SiC utilisant cette voie, il serait souhaitable de diminuer cette perte en silicium en modifiant soit le procédé, soit la nature du précurseur de départ. Des essais effectués au laboratoire sur des polysilanes modifiés ont déjà donné des résultats prometteurs.

De plus, on peut constater que la composition de la phase gazeuse varie suivant le mode de synthèse du PCS, ce qui entraîne parallèlement des différences dans la structure des polycarbosilanes et donc vraisemblablement dans les mécanismes réactionnels.

En particulier, pour la synthèse du Mk III (essai no. 5), le gaz prépondérant est Me₃SiH, ce qui semble infirmer les hypothèses de Yajima sur le rôle du polyborodiphénylsiloxane (PB)_p dans cette réaction [7]: d'après cet auteur, le (PB)_p servirait à piéger les oligomères légers sous forme de diphénylsiloxanes lourds, ce qui permet d'élever la température du reflux et de poursuivre la réaction. Or la réaction en présence de (PB)_p s'effectue à plus basse température qu'en l'absence de catalyseur (cf. essai 4 et 5) comme l'avait déjà noté Yajima. De plus, d'autres travaux [10,11] montrent que des produits tels que B(OR)₃ (avec R = Me, i-Pr etc.) sont actifs bien qu'il soit peu vraisemblable d'invoquer la formation de siloxanes lourds dans ces cas là.

Il paraît plus logique de s'orienter vers un processus de complexation des borates sur le silicium avec assistance de la coupure de la liaison Si-C. Cette étude est actuellement en cours au laboratoire afin d'éclaircir ces différents points, avec notamment une étude dynamique des gaz dégagés lors de la transformation PDMS → PCS, sur les polysilanes déjà étudiés ainsi que sur des polycarbosilanes modèles. Des premiers essais ont permis d'identifier des traces de SiH₄, C₂H₆ et C₃H₈ à côté d'oligomères entraînés.

Nous espérons ainsi progresser dans la connaissance des mécanismes de ces différentes thermolyses afin de déterminer les structures des PCS résultants et corréler alors la structure du précurseur à son aptitude donner de haut taux de conversion en SiC.

Bibliographie

- 1 S. Yajima, J. Ahmad et B.R. Noton (Eds.), dans *Advanced Fibers and Composites for Elevated Temperatures*, 108th AIME Annual Meeting New-Orleans Louisiana, 1979, p. 29.
- 2 K. Shiina et M. Kumada, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 139.

- 3 J.J. Poupeau, D. Abbe et J. Jauret, *Mater. Sci. Res.*, 17 (1984) 287.
- 4 Y. Hasegawa et K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, 18 (1983) 3633.
- 5 Y. Hasegawa et K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 321.
- 6 S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi et M. Iimura, *J. Mater. Sci.*, 13 (1978) 2569.
- 7 S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura et T. Matsuzawa, *Nature*, 273 (1978) 525.
- 8 S. Yajima, M. Omori, J. Hayashi, K. Okamura, T. Matsuzawa et C. Liaw, *Chem. Lett.*, (1976) 551.
- 9 S. Yajima, J. Hayashi et M. Omori, *Chem. Lett.*, (1975) 931.
- 10 K. Nakamura et S. Sekine: Brevet japonais 79 84.000 (1979), (Appl. 1977).
- 11 J. Dunoguès, M. Birot, F. Duboudin et O. Babet: dans A.R. Bunsel, P. Lamicq et A. Massiah (Eds.), *ECCM1 Bordeaux*, 1985.