

紫外光固化乙烯基硅氮烷-巯基共聚物热裂解产物的表征

陈立新* 王亚洲 宋家乐 张教强

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

摘要: 采用热失重与热分析联用(TGA-DTA)、X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、透射电镜(TEM)、能谱仪及排水法对紫外光固化乙烯基硅氮烷-巯基共聚体系裂解产物进行了分析和表征。结果表明:在 300~500 °C 的范围内出现了相吻合的质量损失速率峰和热量吸收峰;最终质量保持率约为 55wt%;体系表观密度出现先下降后上升的趋势,保温时间提高可使热解产物进一步密实化,密度最终达到 2.458 g·cm⁻³;在保温 2 h 的条件下,共聚系在 1 400 °C 下生成少量 Si₃N₄ 晶体,在 1 600 °C 下,热解物晶体组成为 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Si}_3\text{N}_4}:n_{\text{SiC}}=3:26:71$,结晶度达 91.25%;延长保温时间即可提高体系的结晶度,也可降低结晶温度。在 1 400 °C 保温 24 h,观察到热解物内生成大量不规则的晶须。

关键词: 乙烯基硅氮烷-巯基共聚体系;紫外光固化;热裂解

中图分类号: O613.7; O632.19; TQ034

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0037-05

Characterization of Pyrolysate for UV Curable Polysilazane-Vinyl-Thiol Copolymer

CHEN Li-Xin* WANG Ya-Zhou SONG Jia-Le Zhang Jiao-Qiang

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

Abstract: The pyrolysate of UV curable polysilazane-vinyl-thiol copolymer was analyzed and characterized by TGA-DTA, XRD, FE-SEM, Energy-dispersive X-ray spectroscopy and TEM. It is found that two distinct weight loss peaks at 358 °C and 450 °C in TGA curve are identical with two DTA endothermic peaks. The total weight loss is 45wt%. At the beginning the apparent density drops down, then enhances progressively, and finally gets to 2.458 g·cm⁻³. Si₃N₄ crystal can be formed at 1 400 °C for 2 h and the crystalline degree can reach 91.25% at 1 600 °C with the composition of $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Si}_3\text{N}_4}:n_{\text{SiC}}=3:26:71$. Extending the holding time not only does the crystalline degree increase, but also the crystalline temperature decreases. Irregular whisker of Si₃N₄ was observed by SEM after pyrolyzing at 1 400 °C for 24 h.

Key words: polysilazane-vinyl-thiol; UV-curing; pyrolysis

所谓先驱体转化陶瓷(Ceramic Products via Polymer Pyrolysis)是通过化学合成方法制得可经过热处理转化为陶瓷材料的聚合物,然后利用聚合物具有的良好流动性和加工性,对聚合物进行成型加工,进而热处理获得传统陶瓷工艺难以获得的先进陶瓷材料,该聚合物则为陶瓷先驱体(Preceramic Polymer)。

陶瓷先驱体的品种很多,可以是无机聚合物,亦可是有机聚合物;从形态上看,陶瓷先驱体可以是气

态、液态或固态;从适用的陶瓷工艺上看,陶瓷先驱体可用于化学气相沉积(CVD)或化学气相渗透(CVI)工艺、溶胶-凝胶技术和聚合物裂解转化法。其中聚合物裂解转化法采用的是液态或固态的有机聚合物,又称元素有机聚合物先驱体,该先驱体裂解最适合制备非氧化物陶瓷。在近 25 年来,已开发了多种有机聚合物,在陶瓷纤维、陶瓷基复合材料等制备中发挥了重要的作用,为陶瓷工艺开辟了一片崭新的天地^[1]。

收稿日期:2008-06-16。收修改稿日期:2008-09-19。

国家自然科学基金(No.20574056);装备预研基金(No.9140A12070106HK0338);西北工业大学博士论文创新基金(No.CX200614)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:lixin@nwpu.edu.cn

第一作者:陈立新,女,42 岁,博士,教授;研究方向:树脂基复合材料和光固化功能材料。

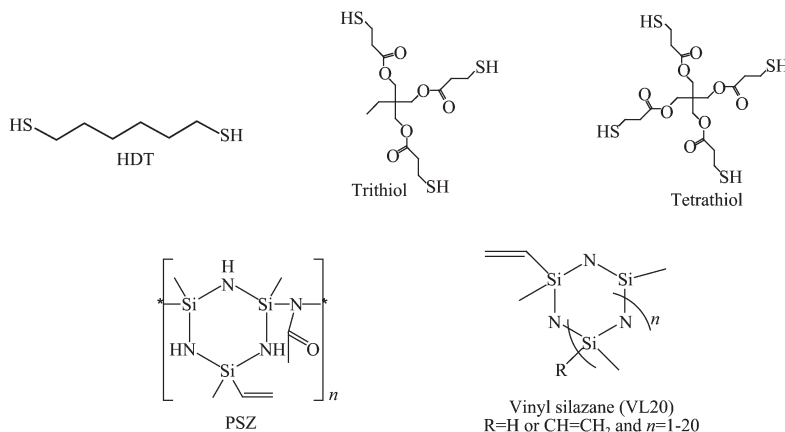
目前已有很多利用含硅树脂为先驱体裂解制备陶瓷材料的报道^[2-8],但所采用的体系多为含硅树脂均聚体系,热聚合。本课题组将巯基化合物作为共聚单体引入乙烯基硅氮烷中,实现了陶瓷先驱体的紫外光固化。乙烯基硅氮烷巯基共聚体系具有固化速率快,所需引发剂量小,遇氧不阻聚等诸多优点,其裂解产物陶瓷亦可获得优良的性能,进而在某些高新技术领域得到应用。国内外已有学者对此体系进行了相关的研究^[9-12]。本文的工作侧重于研究乙烯基硅氮烷-巯基共聚体系裂解产物的表征,通过 XRD、SEM/EDX、TEM、TG-DTA、排水法对热裂解产物进行分析,明确了热裂解物的化学组成和微观结构,为

裂解光固化乙烯基硅氮烷-巯基共聚体系在陶瓷领域的应用进行了探索。

1 实验部分

1.1 主要原材料

四-(3-巯基丙基)季戊四醇酯(Tetrathiol),三(α -巯基丙酸)三羟甲基丙烷酯(Trithiol),自制^[13];1,6-己二硫醇(HDT),化学纯;安息香二甲醚(DMPA)为引发剂,分析纯,由美国 Acros Organics 公司提供;乙烯基硅氮烷预聚物(PSZ),粘度 750 mPa·s,自制;乙烯基硅氮烷预聚物(VL20),数均分子量 560,平均官能度 1.7,由美国 KiON 公司提供。



1.2 样品制备

在暗室内将乙烯基硅氮烷分别与巯基化合物按比例称取,并加入一定量的 DMPA,搅拌使其混合均匀,真空脱泡后,倾入模具,水平放置在紫外灯下进行光固化(辐照强度为 $3.0\sim 3.4\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$),得到透明的聚合物陶瓷先驱体。然后在氮气的保护下,在管式炉中常压高温热裂解。以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 由室温升至不同温度并保温若干小时,再经随炉降至室温,得到热裂解样品。

1.3 热裂解产物的分析与表征

先驱体的热裂解特性用热失重(TGA) (Q50, TA instrument)测定,并将 TGA 与 DTA 联用(N_2 , 升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 室温 $\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$),分析裂解过程中的热效应;热裂解物的相组成及晶态结构采用 X-射线衍射(XRD) (PANalytical, XPert, Netherlands 40 kV, 35 mA 扫描范围 $15^{\circ}\sim 80^{\circ}$)分析并利用软件(Jade-5)计算结晶度和晶粒尺寸,通过对照标准数据库确定结晶物间比例;热裂解物的微观形貌及热裂解物中元素的组成采用场发射枪扫描电子显微镜 (SEM)(S-4700, 15.1 mm, 20 kV, SE2)和透射电镜(TEM)及能谱表征;利用排水

法测定裂解过程中试样表观密度的变化。

2 结果与讨论

2.1 TGA-DTA 对裂解过程的分析

采用(热失重分析及热分析联用)TGA-DTA 分析了紫外光固化 Trithiol-PSZ 共聚体系的热裂解特性,见图 1 和图 2。从图 1 中可以看出,质量损失达 5wt%时,对应的温度为 $332.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,TGA 图上 2 个明显的失重速率最快的峰顶温度分别对应 $358.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和

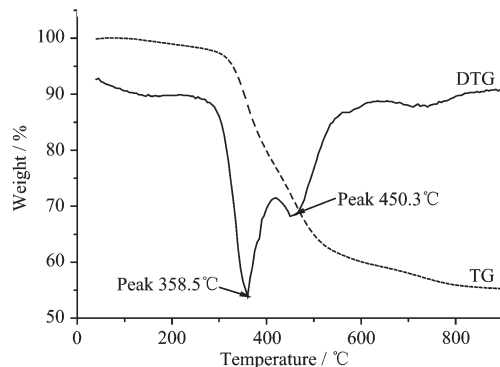


图 1 紫外光固化乙烯基硅氮烷-巯基共聚体系 TG 图

Fig.1 TG-DTG curves of UV curable PSZ-trithiol

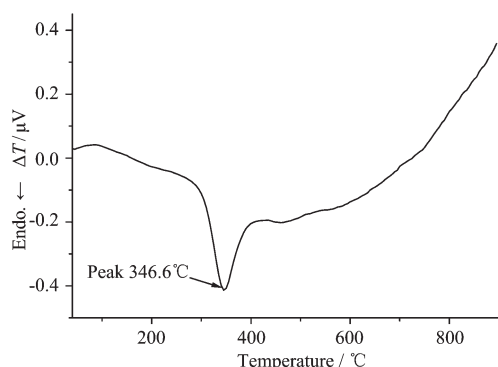


图 2 紫外光固化乙烯基硅氮烷-巯基共聚体系 DTA 图

Fig.2 DTA curve of UV curable PSZ-trithiol

450.3 °C,这是因为体系中不同化学键的热稳定性不同,因此裂解过程中出现了不同的裂解峰,也就会逸出多种结构的小分子气体。从 DTA 的图上可知,试样裂解的吸热峰为 346.6 °C,此温度与第一个失重峰的峰顶温度相近,这是由于聚合物试样达到了其裂解温度而发生的快速裂解造成的。但是在第二失重峰的位置并没有出现非常明显吸热峰,这可能是由于这一阶段损失重量较小且失重速率较低(第一个失重峰总失重达到 23wt%,而第二个失重峰总失重为 15wt%),因而在 DTA 图上产生的是 1 个较宽的吸热平台而不是以峰的形式存在。试样的最终质量保持率为 55wt%。由室温至 800 °C,共聚体系已基本完成无机化转变过程。

2.2 裂解过程中产物的密度变化

先驱体裂解过程是一个从低密度聚合物(一般在 $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 左右)到高密度陶瓷(SiCN 约为 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Si_3N_4 为 $2.5 \sim 2.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, SiC 约为 $3.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)转化的过程,特别是由于共聚体系中,巯基单体的加入使得体系在裂解过程中密度的变化情况与众不同,因此利用排水法检测了 HDT 与 PSZ 组成的共聚体系裂解过程中产物的密度变化情况(图 3)。从图中可以看出当温度高于 300 °C 时,产物的密度突然下降,

之后又缓慢上升。其原因可能是由于在 300 °C 左右先驱体开始裂解,而裂解过程势必使得先驱体内部出现大量裂纹、气孔等缺陷,因而使得裂解产物的密度下降。随着温度的升高,热解物逐步密实化,使得自身体积减小,密度增大。由于热解物内部的缺陷在常压烧结的条件下无法完全闭合,在保温 2 h 的条件下,热解物在 1400 °C 下的最终密度达到 $2.086 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。进一步延长保温时间至 7 h,热解物的密度达到 $2.201 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;保温 12 h 后,密度达到 $2.458 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,这已基本接近了 Si_3N_4 的理论密度值。

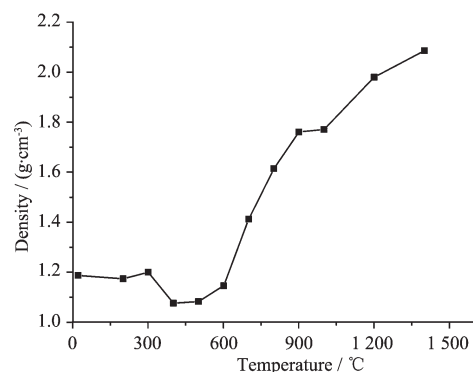
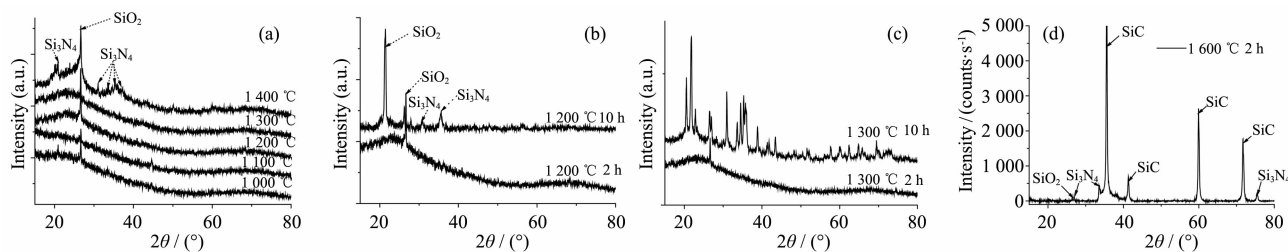


图 3 裂解产物密度曲线

Fig.3 Density curve of the pyrolyzates

2.3 XRD 对结构表征

与纯硅氮烷相比,光固化共聚体系的 C 元素含量高,这对产物的形态和结构都有很大的影响,因此将 Trithiol 与 PSZ 组成的共聚体系不同温度裂解后的材料采用 X-射线衍射进行分析(见图 4,a),其保温时间为 2 h。从图中可以看出,从 1000 °C 开始裂解产物中,绝大多数组分以无定形形态存在;随着温度的升高,出现少量 SiO_2 晶体,但裂解产物主要仍是非晶结构。当温度升高到 1400 °C 时,产物中开始出现了 Si_3N_4 晶体。比较在 1200 °C 下保温 10 h 和 2 h 的 XRD 图(图 4b)可以看出随着保温时间的延长, Si_3N_4 晶体也可在较低的温度出现。如图 4c 中所示,



(a) at different temperatures; (b) at 1200 °C; (c) at 1300 °C; (d) at 1600 °C

图 4 特定温度下裂解产物的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of pyrolyzates at specified temperature

在 1 300 °C 下热解物中 Si_3N_4 晶体的结晶度已经达到 41.19%。当温度升高到 1 600 °C 时,热解物的结晶度可达 91.25%,其中除了上述的 2 种晶体外,还出现了大量的 $\beta\text{-SiC}$ 晶体(如图 4.d),这 3 种晶体在热解物中所占的比例为 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Si}_3\text{N}_4}:n_{\text{SiC}}=3:26:71$ 。这与 1 400 °C 下以 Si_3N_4 晶体为主的结构大不相同,其原因可能是在 1 600 °C 的高温下 Si_3N_4 晶体会与体系中的游离碳反应生成 SiC ,见反应式(1),并在此温度下结晶,因此 Si_3N_4 晶体比例下降^[4]。



延长保温时间可使热解产物中 Si_3N_4 晶体有更多的时间生长,因而结晶度提高。图 5 是 Tetrathiol-

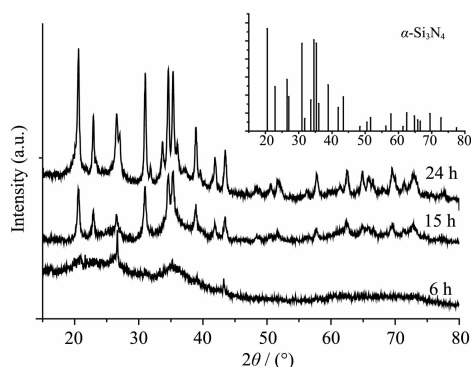
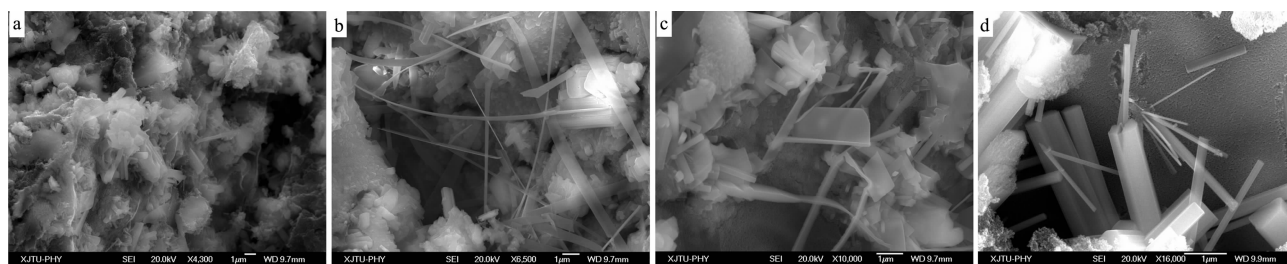


图 5 1 400 °C 不同保温时间下裂解产物的 XRD 图
Fig.5 XRD patterns of pyrolyzates with different holding time at 1 400 °C



Magnification: a. 4 300; b. 6 500; c. 10 000; d. 16 000

图 6 巯基-VL20 体系在 1 400 °C 下裂解,保温 24 h 后扫描电镜照片
Fig.6 SEM images of pyrolyzates for Thiol-VL20 at 1 400 °C for 24 h

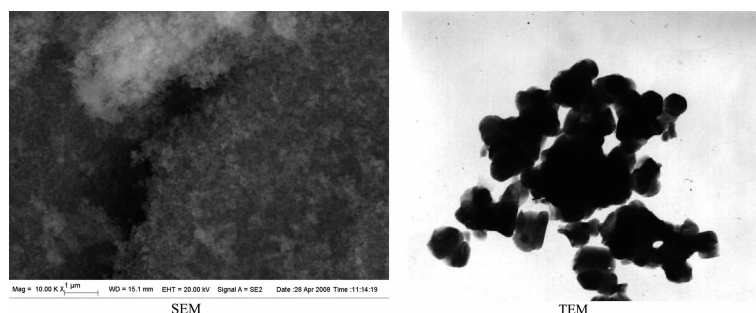


图 7 巯基/VL20 体系在 1 600 °C 下裂解,保温 2 h 后扫描电镜(10000 倍)和透射电镜(30000 倍)照片
Fig.7 SEM(10000 times)& TEM(30000 times)photos of pyrolyzate for Thiol/VL20 at 1 600 °C for 2 h

VL20 体系在 1 400 °C 下分别保温 6、15、24 h 的 XRD 衍射图。从图中可见保温 6 h 后,热解产物主要为非晶结构,结晶度仅为 7.34%;随着保温时间的延长,体系的结晶度明显提高,其结晶度最高达到 73.93%,平均晶粒尺寸为 10.8 nm。

2.4 SEM 和 TEM 对结构的表征

图 6 为 1 400 °C 下保温 24 h 后热解产物的扫描电镜照片,从照片 a 中可以清晰看到氮化硅晶体的生长情况,其中包含了 Si_3N_4 的柱状六方晶体的横断面结构。其形成机理可能是在高温下,由裂解产生的硅氮化合物碎片逐渐生长而成。从照片 b、c、d 中可以看到多种形态的 Si_3N_4 的晶须结构,其中片状和带状的形态较为常见,这些晶须多半是在产物内部的裂纹和间隙中发现的。这些晶体与常规的氮化硅晶体并不相同,其形成机理还有待进一步研究。

图 7 为 1 600 °C 下保温 2 h 后热解产物的扫描电镜和透射电镜照片。从图 7 中可以看出虽然 1 600 °C 下处理的样品结晶度很高,所产生的 SiC 晶体密集的生长在一起,但是由于保温时间较短,因此产生的晶体的晶粒尺寸非常小,且观察不到如图 6 中的晶须结构。

2.5 能谱仪对裂解产物所含元素的分析

聚合物的裂解是一种极为复杂的化学变化,与其他纯硅氮烷体系相比,乙烯基硅氮烷巯基共聚体

系由于 S 元素的引入,使得裂解过程更加复杂。为了了解这一过程,利用能谱仪分析了 Trithiol-PSZ 组成的共聚体系在不同温度下裂解产物中各主要元素的比例,如表 1 所示。从表中可见共聚体系在 1 000 ℃以上完成无机化转变后,体系元素组成变化很大,其中 C 的比例明显减小,而 Si 的比例明显增加;N 的比例基本不变可能是因为绝大多数 N 是以 Si-N 键的形式在体系中稳定存在的;O 元素含量略微升高

可能是因为裂解设备中残留的氧气对产物的氧化作用造成的;S 元素所占比例大幅度减小,当裂解温度高于 1 400 ℃时,体系中 S 元素已基本检测不到。体系元素的比例在 1 400~1 600 ℃之间也有很大的变化,这是因为体系内发生了由 Si_3N_4 晶体向 SiC 晶体的转变,因而体系元素比例中,N、O 的含量大幅下降,而 Si、C 比例大幅提高。

表 1 不同温度下体系中主要元素所含比例表

Table 1 Composition of PSZ-Trithiol system at different temperatures

Annealing Temperature / ℃	Composition / wt%				
	C	N	O	Si	S
Room temperature	41.05	8.80	23.03	20.16	6.95
1 000	19.66	8.21	29.33	41.29	0.43
1 400	20.75	10.84	20.38	52.87	0
1 600	32.72	0.16	0.79	66.31	0

3 结 论

利用多种测试手段,综合表征了乙烯基硅氮烷-巯基共聚体系的裂解产物。结果表明:裂解主要发生在 300~500 ℃的温度范围内,至 800 ℃,共聚体系已基本完成无机化转变过程,其最终质量保持率为 55wt%。裂解产物的密度在整个裂解过程中出现先减小后增大的趋势,在 1 400 ℃下延长保温时间可使最终产物密度接近 Si_3N_4 的理论密度。由 1 000~1 600 ℃为结晶化转变阶段,在此阶段中,体系逐步由非晶态向晶态转变,最终其结晶度可高达 91.25%,晶体组成为 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Si}_3\text{N}_4}:n_{\text{SiC}}=3:26:71$,延长保温时间可降低对应结晶的结晶温度,也可提高产物的结晶度。

参考文献:

- [1] CHEN Zhao-Hui (陈朝辉). *Structural Ceramics from Precursor Polymers* (先驱体结构陶瓷). Changsha: National Defense Science and Technology University Press, **2003**:1~8
- [2] Wynne K J, Rice R W. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1984**,**14**:

- 297~334
- [3] Maik T, Olivier B, Simon K, et al. *Compos. Sci. Technol.*, **2007**,**67**:2377~2383
- [4] Cheng Q M, Leonard V I, Michael L, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2005**,**25**:233~241
- [5] Ohshita J, Taketsugu R, Hino K, et al. *J. Organomet.Chem.*, **2006**,**691**:3065~3070
- [6] Masachika S, Tatsuhiro T, Kiyohito K. *Compos. Sci. Technol.*, **2007**,**67**:119~124
- [7] Nangrejo M R, Bao X, Edirisinghe M J. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2001**,**3**:37~45
- [8] Liew L A, Liu Y, Cross T, et al. *Sens. Actuators A*, **2002**,**95**:120~134
- [9] Scott J P, Bowman C N. *Macromolecules*, **2002**,**35**:5361~5365
- [10] Cramer N B, Reddy S K, OBrien A K, et al. *Macromolecules*, **2003**,**36**:7964~7969
- [11] Cramer N B, Davies T, OBrien A K, et al. *Macromolecules*, **2003**,**36**:4631~4636
- [12] Cramer N B, Bowman C N. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2001**,**39**:3311~3319
- [13] SONG Jia-Le (宋家乐), CHEN Li-Xin (陈立新), WANG Ya-Zhou (王亚洲), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**,**28**(9):1801~1803