

聚有机硅倍半氧烷热解研究进展

马 军, 冯庆阳, 张晓莉, 施良和, 徐 坚

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要:国防航空工业的发展需求高性能陶瓷, 尤其是纳米陶瓷。聚有机硅倍半氧烷可作为前驱体, 通过热解制备陶瓷。该方法操作简便, 易于控制。本文综述了国外有关聚有机硅倍半氧烷热解理论与应用研究近况, 并对这一领域的发展进行了展望。

关键词:聚有机硅倍半氧烷; 热解; 陶瓷

聚有机硅倍半氧烷是指具有结构式($\text{RSiO}_{3/2}$)_n 的有机硅聚合物, 此处的 R 可以是氢基、烷基、芳香基、烯烃基团及有机基团取代物。作为硅-碳-氧陶瓷的前驱体, 聚有机硅倍半氧烷的热解近年来已成为一个非常活跃的研究领域。在未发现这一前驱体之前, 聚硅烷、聚碳硅烷和聚硅氮烷常作为硅-碳陶瓷、硅-氮陶瓷、硅-氧-氮陶瓷、硅-氧-碳-氮陶瓷的前驱体^[1]。以聚有机硅倍半氧烷制造硅-氧-碳陶瓷前驱体简单易行。硅-碳-氧陶瓷是由硅元素、碳元素、氧元素组成的无定形网络的物质, 具有诸多的应用前景, 如用作基质、渗透膜、涂层、电极等等。

1 理论研究进展

1983 年, Chi^[2,3] 首次报道了聚有机硅倍半氧烷转化为硅-碳-氧陶瓷, 这种陶瓷通常称为黑色玻璃。实验方法是将聚有机硅倍半氧烷在接近中性的条件下加入大量的水进行水解, 为防止应力开裂将反应物缓慢地固化、交联、干燥, 最后在氩气中升温至 1200℃ 进行热解反应, 生成黑色无定形的玻璃状固体, 其密度为 1.6g/cm³, 组成式为 SiO_{1.5}C_{0.5}。

White^[4,5] 通过三种方法制备了聚甲基倍半硅氧烷、聚乙基倍半硅氧烷、聚丙基倍半硅氧烷、聚己基倍半硅氧烷、聚乙炔基倍半硅氧烷、聚烯丙基倍半硅氧烷及聚苯基倍半硅氧烷, 将产物置于氩气中升温至 1500℃ 进行热解反应, 凝胶中的氧气被还原为 CO。XRD 研究表明聚乙基倍半硅氧烷、聚烯丙基倍半硅氧烷及聚乙炔基倍半硅氧烷的热解物具有微小 β 碳化硅陶瓷结晶, 然而饱和的烷基倍半氧烷的热解物谱图显示不结晶的特征。TGA 研究表明热分解分两步进行, 一是碳氢元素的失去, 二是碳热还原反应失去 CO。

施良和等^[6] 采用热分析、热解气相色谱、气相色谱-质谱等手段研究了梯形聚苯基倍半硅氧烷(PPS)及相应的有机硅氧烷热分解机理及动力学。实验结果表明, 聚合物分子量及其分布对 PPS 的热稳定性影响甚微; 氯化大幅度降低了 PPS 的热稳定性; 梯形 PPS 的热稳定性优于单链的聚二苯基硅氧烷(PDPS); 505℃ 以上, PPS 的热分解是苯环脱除并发生碳化反应; PPS 热分解的表观活化能大约是 270kJ/mol, 远高于聚二甲基硅氧烷 PDMS; PPS 与 PDPS 的共聚物以及 PPS 与 PDMS 的共聚物具

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:20074039);中科院化学所高分子物理与化学国家重点实验室基金(00-13-01)

作者简介:马军(1972—), 男, 山西临猗人, 北京化工大学材料科学与工程学院硕士, 已发表论文 15 篇, 现在中科院化学所攻读博士, 研究方向为有机硅聚合物物理与化学;

* 通讯联系人。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

有中等程度的热稳定性。

热失重分析(TGA)是研究聚合物热解的重要手段。Hurwitz 等^[7,8]通过 TGA 研究了聚甲基倍半硅氧烷、聚苯聚倍半硅氧烷、苯基丙基共聚倍半硅氧烷及苯基乙烯基共聚倍半硅氧烷的热解。由于笼状倍半氧烷的失去及热固性物质的形成,初始热分解大约发生于 200℃,较大的热失重起始于 525℃。聚甲基倍半硅氧烷恒温条件下的热解可解释为非链断裂机理,这一机理包括引发、增长及终止^[9]。在引发阶段,形成活性的硅原子及甲基基团。增长反应起始于活性硅原子,活性硅原子与氧气反应生成 SiO₂,甲基基团发生氧化反应生成 CO₂ 及 H₂O。热解初始阶段的失重率与时间的关系支持了这一机理。

Zhdanov^[10]描述了含金属的硅氧烷-倍半氧烷共聚物热解第一阶段即热缩合的反应机理。热解侧链含乙烯基及苯基,主链含 Fe 和 Co 元素的倍半硅氧烷。由于有机基团从 Si 原子脱除,碳氢化合物是热缩合的产物,部分有机基团以聚芳环碎片形式存在于热解产物中。热解产物也包括被还原的金属、SiC 及 SiO₂。作者提出了热解机理。

以²⁹Si MAS-NMR 研究聚甲基倍半硅氧烷热解最初为 Corriu^[11]报道,发现 1000℃以下甲基倍半硅氧烷凝胶热解失去甲烷及氢气,1000℃以上发生 Si—C 及 Si—O 的固态重排反应。苯基倍半硅氧烷与甲基倍半硅氧烷及带有乙烯基二甲基硅氧烷封端的共聚物在 1200℃以下发生相似的热解反应^[12]。

当聚有机硅倍半氧烷在 1000℃以上热解时,除生成无定形的 Si—C—O 陶瓷之外,有相当数量的碳产生,通过 MAS-NMR 及元素分析可确定碳的含量^[13]。碳的含量直接影响烧结产物的结晶程度、模量及其物性。热解过程中聚有机硅倍半氧烷产生的 Si—H 键大幅度降低了碳的含量,当共聚比为 2:1 的 HSiO_{3/2} 及 MeHSiO 聚有机硅倍半硅氧烷在氩气中热解至 1000℃时,碳含量降低为零^[14]。Zhang^[15]等研究了由聚甲基倍半硅氧烷制备 Si—C—O 陶瓷,发现嵌入的碳含量与烷基链长度无关。然而如果以聚苯基倍半硅氧烷为反应起始物,则有大量的碳嵌入 Si—C—O 陶瓷。

通过将不同比例苯基倍半硅氧烷单体与甲基倍半硅氧烷单体共水解缩合并陶瓷化, Hurwitz^[16]发现共聚物中苯基与甲基的比例控制着陶瓷的结构及碳的含量。最终产物性能如模量及热传导系数通过这一比例的调节可达到预期的效果。在惰性气氛中热解至 1000℃时,形成 Si—C—O 陶瓷及玻璃态的碳。当由 1200℃热解至 1400℃时, Si—C—O 陶瓷结构消失,产物主要由无定形的 SiO₂、无定形的 SiC、微小结晶的 SiC 及石墨态的碳组成。随初始共聚物中苯基含量的增加,热解产物中碳含量增加,焦油含量降低。碳的存在似乎阻止了 SiO₂ 的结晶。在 1500℃以上观察到强烈的碳热还原反应。热解产物氧化反应的研究表明存在至少两种形式的碳。

Si—C—O 陶瓷的各组成元素可通过官能化有机硅倍半氧烷计量控制。Gregg^[17]合成了一系列带有不同种类及不同含量端基的有机硅倍半氧烷,然后将其固化交联,在惰性气氛中热解至 1200℃。有机硅倍半氧烷的热重分析及逸出气体分析表明几乎所有高支化度硅氧烷聚合物的硅原子及氧原子都保留在 1200℃的热解产物中。基于以上研究,作者得出陶瓷中的碳含量与反应聚合物各有机组分摩尔含量之间的经验关系式。

有机硅倍半氧烷前驱体热解可用于制造耐氧化的陶瓷纤维增强的 Si—C—O 陶瓷复合材料。界面粘结是复合材料性能的首要影响因素^[18]。Chaudhry^[19]研究了陶瓷化的有机硅倍半氧烷涂层与碳纤维的粘结。经过高温热解,无定形的聚合物涂层转化为无定形的 Si—C—O 陶瓷。未热解前涂层的粘结差,可观察到界面的破坏。在 800℃或 800℃以上热解后,粘结虽有显著增强但界面的破

坏仍存在,涂层上可观察到圆周裂缝。这种纤维-涂层的破坏在 800~1000℃ 承受应力的热解产物中存在较多。在 600℃ 热解产物中也可观察到纤维-涂层裂缝及涂层-基体裂缝。未受应力的单束纤维涂层界面保持完好无损,然而当受到单向应力时界面被破坏。元素分析与谱图分析结果对应于所观察到的粘结破坏与界面破坏。

随着微电子工业的发展,对介电薄膜提出了更高的耐温要求,通过硅氧烷热解制备陶瓷薄膜是重要的发展方向。Hedrick^[20]将支化的、多官能度的有机硅倍半氧烷作为模板通过倍半氧烷的玻璃化制备具有纳米孔洞的介电薄膜。该薄膜具有闭孔结构及小于 2.2 的介电常数。

聚有机硅倍半氧烷热解逸出气体产生孔洞的数量尺寸直接影响产物的介电常数及接触角。Kohl^[21]通过将含三乙氧基氢基硅烷的降冰片烯取代的聚合物(简称为 NB)加入聚甲基倍半硅氧烷(简称为 PMSQ)制得低介电常数多孔的 SiO₂。前驱体在 400℃ 以上固化交联,并伴随着 NB 的分解。热解使得前驱体产生 70nm 的封闭孔洞,介电常数由 2.7 降至 2.3。PMSQ 中的 NB 含量仅影响孔的数量,而孔洞尺寸大小不受影响。通过 PMSQ 的 spin-on-glass 也可制得多孔膜,孔洞化后使得介电常数由 3.1 降至 2.7。

近年来,具有极高耐热性及优异强度和韧性的纳米陶瓷成为研究热点之一^[22]。Youngdahl^[23]研究了聚甲基倍半硅氧烷及聚硅氮烷的嵌段或接枝共聚物转化为纳米陶瓷的可行性。共聚物的两相不相容,其中有一相可控制共聚或接枝的相畴尺寸。前期的工作是采用重量百分比为 0.1% 的 Cp₂TiMe₂ 催化剂对 [MeHSiO]_x 进行室温催化重排反应之后,在 N₂ 中加热至 900℃,作者研究了这一过程中的化学变化。尽管在少量的 [MeHSiO]_x 存在下, Cp₂TiMe₂ 无法进行催化重排,但 Cp₂TiMe₂ 是一个可以形成共聚物的活泼催化前驱体。作者分析了热解产物组成及谱图。

为了提高 SiO₂ 玻璃纤维的耐碱性,通过将 N₂ 或 NH₃ 通入熔融的 SiO₂ 玻璃, Youngdahl^[24]首次将氮元素引入 SiO₂ 网络,但该方法只能引入重量百分比小于 1.0% 的氮元素。以氮化物,如 Si₃N₄ 和 AlN,为起始反应物可引入大量的氮元素^[25~27]。Yoko^[28]以 CH₃Si(OC₂H₅)₃ 为原料进行氨解反应,通过溶液-凝胶过程及 1000℃ 的热解制得 Si—O—N 陶瓷,并研究了陶瓷氮元素的化学态、热解产物的结构及氮化反应的过程。认为有如下的机理: CH₃Si(OC₂H₅)₃ 的 Si—CH₃ 基团热解生成 Si—H 基团,在 900℃ 以下 Si—H 与 NH₃ 反应生成 Si—NH₃,其后发生的缩合反应将氮元素引入 SiO₂ 网络。SiO₂ 玻璃纤维的耐碱性因部分氧原子被氮原子所取代而得到大幅度提高。

近十年来,聚有机硅倍半氧烷热解的研究得到人们日益重视,科研工作者开展了广泛的研究。但是,仍有许多领域亟待深入研究。比如热解过程中的物理化学变化及热解机理还不清楚,有待于采用高科技仪器表征热解过程及热解产物。国内这一领域的研究近乎于空白。中科院化学所徐坚等采用 X 射线光电子能谱、He—I 光电子能谱、透射电镜、扫描电镜、红外光谱、拉曼光谱及元素分析等手段首次研究了聚甲基倍半硅氧烷在氮气中的热解^[19,30]。结果表明,X 射线光电子能谱是有效的热解研究手段;500℃ 以下的热解增加了聚合物的不规整度;陶瓷化始于 500℃,终于 900℃;观察到了热解过程中聚合物的熔融流动;最终产物含有大量的 SiO₂,少量的 Si—O—C 物质及微量的碳;基于以上结论,作者提出热解机理。

2 应用研究进展

耐热温度高于 1200℃ 的 Si—C—O 陶瓷应用广泛,如用作陶瓷复合材料的基体,耐高温材料的涂层材料及密封材料。含有氢基倍半硅氧烷及聚硅氮烷的涂料可用作基质材料,经高温处理将树

脂转化为陶瓷层^[31]。Hanneman^[32]将数均分子量为 2884, 分子量分布为 1.41 的氢基倍半氧烷溶于溶剂, 形成厚度约 2293nm 的涂层, 经过 1h400℃ 处理涂层厚度减小了 17.1%。

涂覆于微电子器件表面数十微米的无针孔涂层, 可使器件隔绝辐射、光照、摩擦、酸与碱的腐蚀。Camilletti^[33]制备了含 P_2O_5 的有机硅复合物, 包括聚氢基倍半硅氧烷、通式为 $R_nSi(OR)_{4-n}$ (R 可以是脂肪族, 脂环族, 芳环族及 C1—20 的聚代物; $n=3$) 的部分水解物、氢化聚硅氮烷、二甲基聚硅氮烷、硼改性的羟基取代聚硅氮烷。通过等离子增强化学蒸气喷镀的方法得到 18.7 μm 厚的无针孔涂层。

在不低于 375℃, 氧气含量小于 100ppm 的惰性气氛中热解聚氢基倍半硅氧烷制得低介电常数的陶瓷薄膜^[34]。这种薄膜可涂覆于含一种或多种 SiO_2 、 Si 、 C 、 $Si-O-N$ 及 $Si-C-N$ 的陶瓷材料。

溶液-凝胶法常用于制备有机硅化合物, 其缺陷在于固化过程中逸出小分子, 产生体积收缩, 因此产物易变形及产生裂纹。Takamura, N^[35]克服了这一缺陷, 将聚甲基倍半硅氧烷与聚乙烷基倍半硅氧烷前驱体置于 N_2 中 1400℃ 热解, 可得到产率高达 90%, 含碳量分别达到 58% 及 90% 的 $Si-C-O$ 陶瓷。发现聚乙烷基倍半硅氧烷的热解产生的 $Si-C-O$ 陶瓷薄膜无任何变形及裂纹。

聚有机硅倍半氧烷可用作陶瓷复合材料的接头, 这种接头与基体材料粘接良好。为减小热解过程中产生的体积收缩, 将活性或惰性的填料加入陶瓷前驱体中。使用 $Al-Si$ 粉填料的倍半氧烷树脂制作的接头其剪切强度可高达 31.6MPa^[36]。尽管强度仍不能令人完全满意, 但该方法在核聚变反应器外壳结构方面具有光明的应用前景。

Pernisz^[37]探讨了制备荧光材料的方法。方法一是将粉末状的聚氢基倍半硅氧烷置于坩埚中, 氧气氛中, 高于 350℃, 热处理时间不超过 180min。方法二是将由聚氢基倍半硅氧烷的溶液制备的凝胶置于坩埚中, 氧气氛中, 高于 350℃, 热处理时间不超过 180min。

Zank^[38]将 $Si-C-O$ 陶瓷用作二级锂离子电池的电极材料, 该陶瓷含 Sn 、 Si 、 O 及 C 等元素, 其中 Sn 占 1% 的重量, 在聚有机硅倍半氧烷前驱体高温热解为陶瓷的同时 Sn 离子被还原为 Sn 原子。可通过两种方法制造电极, 一是将陶瓷前驱体于 500~1400℃ 热解形成含 Sn 的 $Si-C-O$ 陶瓷; 二是将 Li 插层到陶瓷中。

3 展望

综上所述, 聚有机硅倍半氧烷的热解从诞生发展到今天, 得到人们日益增加的关注。它的研究涉及合成、成型加工及高温热解等三个方面, 热解产物具有介电常数低、耐热温度高、易于加工的特点。在某些领域, 它已开始取代传统的陶瓷。但是, 这个领域面临的课题还相当多, 例如, 人们还未完全搞清楚这一热解过程。另外, 尽管试图将热解产物广泛应用于各个领域, 但能否达到实用阶段, 则要经过物性值与经济性的平衡来决定, 因此这一领域还有待于全面大量的研究工作。国内有关的研究工作尚处于开拓阶段, 这些研究无论在理论上还是应用上都具有重要意义。

参考文献:

- [1] Baney R H, Chandra G. in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd, John Wiley & Sons; New York, 1988, Vol. 3 pp 312.
- [2] Chi F K. Ceram Eng Sci Proc, 1983, 4: 704.
- [3] Baney R H, Chi G K. EP, 107943, 1984.
- [4] White D A, Oleff S M. Adv Ceram Mater, 1987, 2: 45.
- [5] White D A, Oleff S M. Adv Ceram Mater, 1987, 2: 53.

- [6] Zhang X S, Shi L H. Polym Degra Stab, 1988, 20, 157.
- [7] Hurwitz F I, Hyatt L, Gorecki J, et al. Ceram Eng Sci Proc, 1987, 8, 732.
- [8] Hurwitz F I, Hyatt L, Gorecki J, et al. Ceram Eng Sci Proc, 1987, 10, 750.
- [9] Li D, Hwang S T. J Appl Polym Sci, 1992, 44, 1979.
- [10] Zhdanov A A, Buchachenko A L, Shchegolikhina O I, et al. Nauk SSSR, Ser Khim, 1991, 3, 600.
- [11] Belot V, Corriu R. J Polym Sci Letter, 1990, 9, 1052.
- [12] Burns G T, Taylor R B. Chem Mater, 1992, 4, 208.
- [13] Babonneau F, Soraru G D. Mater Res Soc Sump Proc, 1992, 271, 789.
- [14] Soraru G D. J Sol-Gel Sci Tech, 1994, 2, 843.
- [15] Zhang H, Pantano C G. J Am Ceram Soc, 1990, 73, 958.
- [16] Hurwitz F I, Heimann P, Farmer S C. J Mater Sci, 1993, 28, 6622.
- [17] Duane R, Bujalski S G. J Mater Chem, 1998, 8(6), 1427.
- [18] Leung R Y, Glazier M. Ceram Eng Soc Proc, 1995, 16, 209.
- [19] Chaudhry T M, Drzal L T, Ho H, et al. Proc Annu Meet Adhes Soc, 1996, 19, 126.
- [20] Hedrick J L, Miller R D, Hawker C J, Carter, et al. Adv Mater, 1998, 10(13), 1049.
- [21] Kohl A T, Mimna R, Shick, R, et al. Electrochemical Solid State Lett, 1999, 2(2), 77.
- [22] Markworth A J, Ramesh K S, Parks W P. J Mater Sci, 1995, 30(9), 2183.
- [23] Youngdahl K A, Hoppe M L, Laine R M, et al. Appl Organomet Chemical, 1993, 7(8), 647.
- [24] Mulfinger H O. J Am Ceram Soc, 1966, 49, 462.
- [25] Jack K H. J Mat Sci, 1976, 11, 1135.
- [26] Loehman R E, J Non-Cryst Solids, 1983, 56, 123.
- [27] Sakka S, Kamiya K, Yoko T. J Non-Cryst Solids, 1983, 56, 147.
- [28] Kamiya K, Ohya M, Yoko T. J Non-Cryst Solids 1986, 83, 223.
- [29] Ma J, Xu J. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Annual Report 2000, 92.
- [30] 马军, 施良和, 徐坚. 2000 全国第三届高聚物分子表征学术讨论会预印集. 南京: 南京大学出版社, 2000, 100.
- [31] Haluska L A, Michael K W. EP, 750337 A2, 1996.
- [32] Hanneman L F, Gentle T E, Sharp K G. US, 5063267 A5, 1991.
- [33] Camilletti R C, Haluska L A, Michael K W. EP, 834489 A1, 1998.
- [34] Bremmer J N, Liu Y. EP, 849240 A1, 1998.
- [35] Takamura N, Taguchi K, Gunji T, et al. J Sol-Gel Technol, 1999, 16(3), 227.
- [36] Colombo P, Riccardi B, Donato A, et al. J Nucl Mater, 2000, 278(2, 3), 127.
- [37] Pernisz U C. EP, 934993 A1, 1999.
- [38] Zank, G A. JP, 11130539 A2, 1999.

Advancement in the Study on Pyrolysis of Polysilsesquioxane

MA Jun, FENG Qing-yong, ZHANG Xiao-li, SHI Liang-he, XU Jian

(State Key Laboratory of Polymer Physics & Chemistry, The Center for Molecular Science,
Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The major aspects of the theoretical study on use of polysilsesquioxanes as precursors to silicon oxy carbide ceramics through pyrolysis at elevated temperatures in inert atmospheres and a variety of applications, including matrices, infiltrates and coatings in ceramic matrix composites, were reviewed in this paper. Several methods of pyrolysis have been mentioned. The conversion of silsesquioxanes to silicon oxy carbide ceramics, the pyrolysis mechanism and the final products were discussed. Its coming developments are given.

Key words: Polysilsesquioxane; Pyrolysis; Ceramics