

[研究快报]

多元 α -巯基丙酸酯/乙烯基硅氮烷 紫外光固化与热解特性

宋家乐, 陈立新, 王亚洲, 王汝敏

(西北工业大学理学院, 空间物理与化学教育部重点实验室, 西安 710072)

关键词 聚合物陶瓷先驱体; 巯基-乙烯基; 硅氮烷; 紫外光固化; 热分解

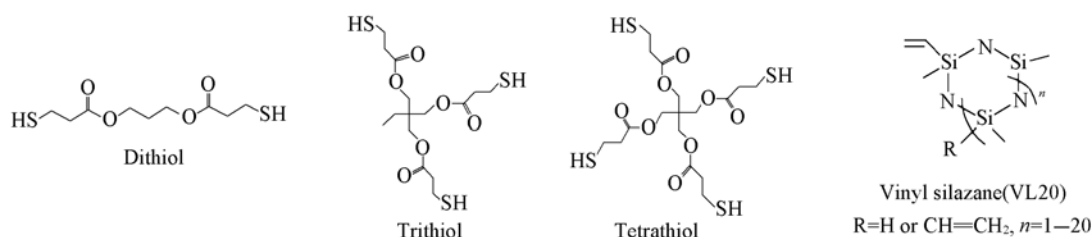
中图分类号 O631 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2007)09-1801-03

采用聚合物陶瓷先驱体热解转化法制备氮化硅陶瓷材料较直接合成法和化学气相沉积法具有诸多优点. 在有机硅陶瓷先驱体分子中引入活性官能团(如乙烯基等)后, 在一定条件(如 UV)下可发生交联反应而使材料成型. 鉴于乙烯基光交联是自由基链式自聚反应, 因而聚合速率低, 官能团转化率不高, 遇氧阻聚, 光引发剂用量较大, 一次成型厚度低. 向体系中加入巯基化合物, 可以从本质上改变聚合机理, 转变为自由基逐步共聚. 与自聚反应相比, 该体系具有聚合速率快, 官能团转化率高, 光引发剂用量少, 不受氧的阻聚等特点^[1,2].

本文采用三种多官能巯基丙酸酯与含有乙烯基的硅氮烷预聚物组成光固化体系, 对其 UV 光固化特性和固化物热解行为进行了研究, 并制备出近似 Si_3N_4 化学组成的 Si-N 陶瓷材料, 为制备微型陶瓷结构件和陶瓷涂层提供了一条途径.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 1,3-丙二醇、1,1,1-三羟甲基丙烷、季戊四醇和 3-巯基丙酸均为分析纯, Aldrich 公司产品; 光引发剂安息香二甲醚(DMPA), 分析纯, Acros Organics 公司产品; 乙烯基硅氮烷预聚物(VL20), KiON 公司产品, 平均官能度 1.7; 其它试剂均为国产分析纯. 合成的多官能巯基化合物及乙烯基硅氮烷的分子结构见 Scheme 1.



Scheme 1 Chemical structures of multi-thiols and vinyl silazane

原位红外光谱仪由 Nicolet 750 型红外光谱仪和 Qseries PCA 斑点固化仪(主峰 365 nm)组成, 将光固化树脂涂于 KBr 晶体表面, 进行常态测试; 动态力学谱由 TA 公司 2980 热机械分析仪测试, 测试前淬冷至 $-80\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 2 min 后以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 共振频率 1 Hz; 热失重由 TA 公司 Q50 型 TGA 分析仪测试, 升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 气流量 $40\text{ mL}/\text{min}$, 在高温炉内烧结, 在 N_2 气保护下, 以 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度由室温升至 $1400\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 15 h, 以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度降至室温; 用 Siemens D-500 型全自动 X 射线衍射仪测定热解后样品的 X 射线衍射谱图($\text{Cu K}\alpha$, $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$, $\lambda = 0.154\text{ nm}$).

收稿日期: 2007-04-25.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20574056)、装备预研基金(批准号: 9140A12070106HK0338)和西北工业大学博士论文创新基金(批准号: CX200614)资助.

联系人简介: 陈立新, 女, 教授, 主要从事高分子合成及光固化研究. E-mail: lixin@nwpu.edu.cn

1.2 实验过程 多元巯基丙酸酯由多元醇与3-巯基丙酸酯化反应制得,以四元巯基丙酸酯的合成为例.将13.6 g季戊四醇、0.8 g浓硫酸及80 mL甲苯置于250 mL三口瓶中,装上搅拌器、油水分离器、冷凝器及滴液漏斗,在油浴加热(130 ℃)下,缓慢滴加3-巯基丙酸36.64 g.待油水分离器中生成的水不再增多时停止反应.用水洗反应液至中性,脱除甲苯,得浅黄色透明液体.

二(3-巯基丙酸)-1,3-丙二醇酯(Dithiol): $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz), δ : 1.65 (m, 2H, SH), 2.00 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.7 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 2.9 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{S}-$), 4.15 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$); IR (KBr), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 2969, 2570, 1761, 1156, 1054. 三(3-巯基丙酸)1,1,1-三羟甲基丙烷酯(Trithiol): $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz), δ : 0.9 (m, 3H, CH_3), 1.45 (m, 2H, CH_2), 1.65 (m, 3H, SH), 2.7 (s, 6H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 2.9 (s, 6H, $-\text{CH}_2-\text{S}-$), 4.15 (s, 6H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$); IR (KBr), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 2958, 2568, 1753, 1154, 1054. 四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯(Tetrathiol): $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz), δ : 1.65 (m, 4H, SH), 2.7 (s, 8H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 2.9 (s, 8H, $-\text{CH}_2-\text{S}-$), 4.15 (s, 8H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$); IR (KBr), ν/cm^{-1} : 2950, 2566, 1741, 1153, 1054.

在暗室内按巯基和乙烯基等摩尔比称取多元巯基化合物与VL20,加入光引发剂(质量分数为0.1%),振荡使其混合均匀.将混合好的树脂倒入喷有脱模剂的石英玻璃模具中,水平置于紫外灯下进行固化或取样进行原位傅里叶变换红外光谱分析.

2 结果与讨论

2.1 UV光固化动力学 通过检测乙烯基在IR谱图上 1593 cm^{-1} 处峰面积随光照时间的变化(以 SiCH_3 作内标),获得不同官能度巯基丙酸酯与乙烯基硅氮烷的聚合动力学曲线(见图1).由图1可以看出,这三个体系在UV辐照下均可以快速固化,且初始双键转化率随巯基官能度的增加而增加,最终双键转化率随巯基官能度的增加而降低.

Tetrathiol/VL20体系辐照20 s双键转化率达到66%,进一步辐照,双键转化率经历缓慢提高的过程,辐照60 s时,转化率可达到74%. Dithiol/VL20体系辐照70 s达到反应“平台”,双键转化率为81%,当辐照90 s时,转化率为86%. Trithiol/VL20体系的初始双键转化率和最终转化率居四元和二元体系之间.这是由于巯基官能度越高,其体系中局部巯基密度越高,因此其初始转化率较大;当反应进行到一定程度时,由于受到交联网络的限制,致使巯基官能度高的聚合体系的最终反应程度偏低^[3].

2.2 巯基官能度对体系动态力学性能的影响 图2为这三组体系光固化产物的动态力学曲线.由图2(A)可见,光固化产物的模量随温度升高而衰减, T_g 随巯基官能度的增大而提高. Dithiol/VL20体系在损耗正切曲线[图2(B)]上出现两个峰,这是由于乙烯基硅氮烷的碳碳双键平均官能度只有1.7,

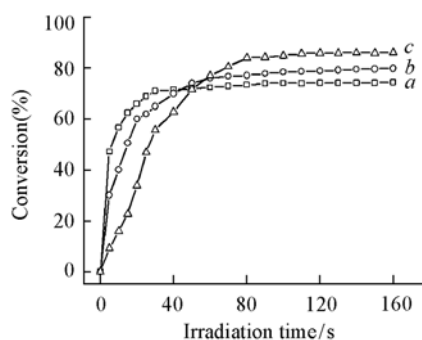


Fig. 1 Double bond conversion versus irradiation time for Thiol/VL20 ($2.77\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)
a. Tetrathiol/VL20; b. Trithiol/VL20; c. Dithiol/VL20.

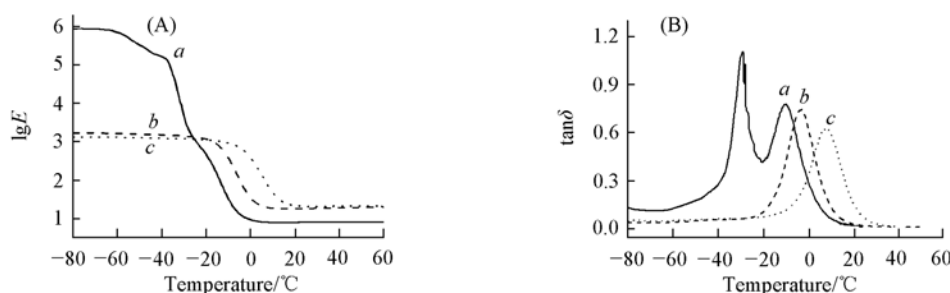


Fig. 2 DMA spectra (A) and curve $\tan \delta$ vs. temperature (B) of Thiol-ene copolymers
a. Dithiol/VL20; b. Trithiol/VL20; c. Tetrathiol/VL20.

所以在 Dithiol/VL20 体系中有部分未交联的线型低聚物,其玻璃化转变温度(T_g)出现在较低温度,而较高温度的转变峰为该体系交联网络的 T_g .

2.3 巯基官能度对体系热解行为的影响 三组光固化产物的 TGA 曲线见图 3. 三组固化物在 300 °C 以前失重均较小,分别为 2.3%, 4.3% 和 2.4%, 这主要是由于固化物中残留的脱模剂、光敏剂和未固化的小分子等逸出所致. 在 300 ~ 430 °C 和 430 ~ 560 °C 温度区间分别出现了两个明显的失重峰. 第一失重阶段三组固化物失重分别为 21.0%, 18.7% 和 17.4%, 且最大失重速率随巯基官能度的增大而减小; 第二阶段三组固化物失重分别为 7.4%, 9.7% 和 8.9%, 最终陶瓷产率分别为 63.4%, 62.2% 和 65.0%. 由于这三种多元巯基化合物的热解成分不同, 导致所得陶瓷产率存在差别, Dithiol, Trithiol 和 Tetrathiol 的巯基当量分别为 126, 133 和 122 g/mol, 故陶瓷产率表现为 Tetrathiol/VL20 最高, Trithiol/VL20 最低, 即陶瓷产率与巯基官能度无关, 而与固化物的元素组成有关. 经烧结后材料的 X 射线衍射(图 4)分析结果表明, 各峰与 α - Si_3N_4 的特征谱峰一一对应, 说明生成了 Si-N 陶瓷, 但还存在一定的非晶结构.

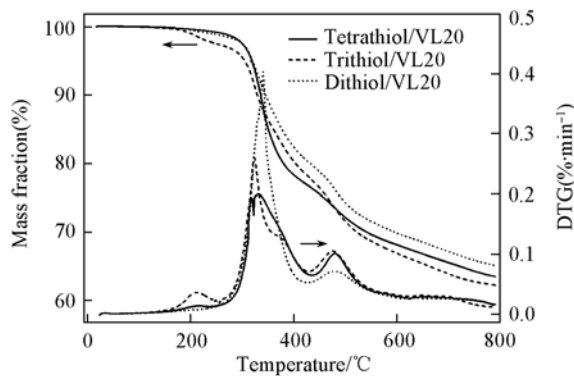


Fig. 3 TGA curves of UV-cured Thiol-ene films

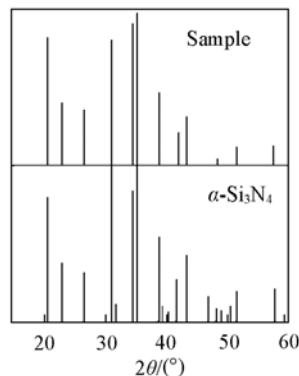


Fig. 4 XRD spectra of pyrolyzate

参 考 文 献

- [1] Cramer N. B., Reddy S. K., O'Brien A. K., *et al.*. *Macromolecules*[J], 2003, **36**: 7964—7969
- [2] Holy C. E., Lee T. Y., Roper T. J. *Polym. Sci. Part A: Poly. Chem.* [J], 2004, **42**: 5301—5338
- [3] WEI Huan-Yu(魏焕郁), SHI Wen-Fang(施文芳), NIE Kang-Ming(聂康明), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 2001, **22**(9): 1605—1609

UV Cure for Multi Thiol-Vinyl Silizane and Pyrolysis

SONG Jia-Le, CHEN Li-Xin*, WANG Ya-Zhou, WANG Ru-Min

(Key Laboratory of Applied Physics and Chemistry in Space of Ministry of Education,
School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract Si_3N_4 ceramic was prepared with pyrolyzing ceramic precursor of UV cured multi thiol-vinyl silizane. The results of *in-suit* FTIR show that thiol-vinyl silizane curing system was polymerized rapidly with a little photoinitiator. The photopolymerization rate was promoted, but the final vinyl bond conversion was depressed with enhancing the functionality of thiol group. The results of DMA and TGA show that T_g of the copolymer films of thiol-vinyl silizane cured by UV was elevated, however, the maximum rate of mass loss was decreased with increasing the functionality of thiol group. The ceramic yield was determined by the composition of copolymer and was independent of the thiol functionality. A majority of Si_3N_4 microcrystalline was obtained after pyrolyzing at 1400 °C for 15 h in N_2 atmosphere.

Keywords Polymer ceramic precursor; Thiol-vinyl; Silizane; UV curing; Pyrolysis (Ed.: W, Z)