

## 可紫外光固化的聚乙烯基硅氮烷合成与表征\*

李义和<sup>1\*\*</sup> 王浩<sup>1</sup> 李效东<sup>1</sup> 金东杓<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>国防科技大学 CFC 国防科技重点实验室 长沙 410073) (<sup>2</sup>国立忠南大学精细化工与化学系 韩国大田 305-764)

**摘 要** 采用带丙烯酸酯基团的烯丙基溴化合物(4-溴丁烯酸乙酯)和聚乙烯基硅氮烷发生取代反应,实现了丙烯酸酯基团在聚乙烯基硅氮烷主链上的链接.采用质子核磁共振谱(<sup>1</sup>H-NMR)和二维质子核磁共振谱(2D-<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-NMR)对分子结构进行了表征.采用光学差热分析仪(Photo-DSC)和傅立叶转换红外光谱仪(FT-IR)测试了改性高分子的光敏性能.用热重分析仪(TGA)分析了产物在高纯氮气氛围下的陶瓷收率.结果表明,通过分子改性,交联固化时间从改性前的20 min减少到1 min之内,功能化的聚乙烯基硅氮烷可以在光刻蚀工艺中作为负性光刻胶使用.

**关键词** 陶瓷先驱体,聚乙烯基硅氮烷,改性研究,紫外光固化

聚乙烯基硅氮烷(PVSZ)是一种性能优异的陶瓷先驱体,可用于制造在恶劣条件下工作的SiCN非氧化物微型陶瓷结构件,例如抗高温、耐腐蚀、耐磨损的微型陶瓷涡轮发动机、化学反应器、各种传感器等<sup>[1-5]</sup>.制造这类陶瓷器件要经过固化成型、脱模、高温烧成等工艺过程.其中,固化成型通常是在引发剂存在下,通过加热或光/电子辐射作用使液态的高分子先驱体发生交联固化转变成具有稳定形状和尺寸的固体状态.PVSZ分子链上有少量乙烯基侧基,可以采用热固化或者紫外光辐射固化等成型工艺,但热固化通常需要在100℃高温下经过1~2 h才能完全.长时间高温处理使PVSZ在聚二甲基硅烷(PDMS)模版的表面上容易发生物理吸附溶胀或者化学键合,最终造成固化后的构件难以精确脱模,尺寸精度受到影响<sup>[6,7]</sup>.也有采用紫外光辐射固化的报道,但因为在PVSZ分子链上乙烯基侧基的活性有限,固化速度较慢,通常需要20 min左右<sup>[1]</sup>.丙烯酸酯是目前应用最为广泛的一类可快速实现紫外辐射固化的树脂,因此将丙烯酸酯基团链接到PVSZ分子主链上去具有重要意义<sup>[8-11]</sup>.目前,对PVSZ的紫外光固化研究报道很少.本文利用4-溴丁烯酸乙酯中的烯丙基溴的反应活性将丙烯酸基团链接到聚乙烯基硅氮烷分子链上,改性后的聚乙烯基硅氮烷具有较强的紫外光固化性能,为光交联技术在聚乙烯基硅氮烷加工成型中的应用做了有益的

探索.

### 1 实验部分

#### 1.1 药品

4-溴丁烯-2-酸乙酯也称3-溴甲基丙烯酸乙酯(ethyl-4-bromocrotonate,简称EBC,95%,Aldrich),甲苯(99.8%,Aldrich),聚乙烯基硅氮烷(简称PVSZ,商品名Cerasel<sup>TM</sup>,Kion公司,美国),光引发剂IRGACURE369(气巴精细化学品有限公司,瑞士).

#### 1.2 实验过程

4 g PVSZ溶解在20 mL甲苯溶剂中,中速磁力搅拌15 min,使之混合均匀,然后慢慢滴加3 g EBC,滴加结束后缓慢升温,最后在90℃恒温反应72 h,反应过程中保持连续的中速磁力搅拌.反应结束后,经过离心分离和过滤处理,去除沉淀,得到浅黄色的低粘液体,再通过高真空泵去除产品中的甲苯溶剂以及残余的EBC.PVSZ对空气中的氧和水分非常敏感,接触之后,很容易发生分解反应,所以上述反应和分离操作均在高纯氮气保护下,采用标准Schlenk技术进行.

#### 1.3 测试与表征方法

采用<sup>1</sup>H-NMR,<sup>13</sup>C-NMR和2D-<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-NMR表征PVSZ反应前后的分子结构变化;用热重分析法(TGA)分析陶瓷产率;采用光致示差扫描量热法(DPC,differential photocalorimetry,美国TA仪器

\* 2007-07-16 收稿,2007-09-02 修稿,国防科技重点实验室基金(基金号 9140C8203050603)和韩国国家重点实验室(项目号 M10400000367-06J0000-36710)资助项目;\*\* 通信联系人,E-mail:yihenim@gmail.com

公司, 250 nm 激光)和傅立叶转换红外透射光谱(FT-IR)法测试产品的紫外固化性能.所有核磁共振实验均采用  $\text{CDCl}_3$  作溶剂.光固化测试样品的制备方法是,以占溶剂重量 60% 的比例将聚合物溶解在甲苯中,添加占聚合物重量 5% 的光引发剂 Irgacure369,充分震荡混合均匀后再放入真空干燥箱中快速去除溶剂.采用两支(BLB-4W, 352 nm)紫外灯(Sankyo Denki, Japan)作为紫外光源,光辐射强度为  $10 \text{ mW/cm}^2$ .

## 2 结果与讨论

聚乙烯基硅氮烷是以两种不同形式的硅氮结构为重复单元的聚合物(如图 1 所示),其中,一种重复单元的硅原子上链接了乙烯基和甲基,侧基上的乙烯基可以在引发剂作用下发生紫外交联固化,但是这种反应很弱;另一种重复单元的硅原子上则直接连接甲基和氢.同时,每个重复单元上都有一个带孤对电子的仲胺,易于和亲核试剂发生反应.对 EBC 而言,分子结构上带有紫外光敏的丙烯酸酯结构,同时还带有亲电的烯丙基溴,易于和聚乙烯基硅氮烷主链上的仲胺发生取代反应.因此,从分子结构上分析,EBC 和 PVSZ 的反应,从化学反应原理上分析应该是在主链上的仲胺原子上进行的.

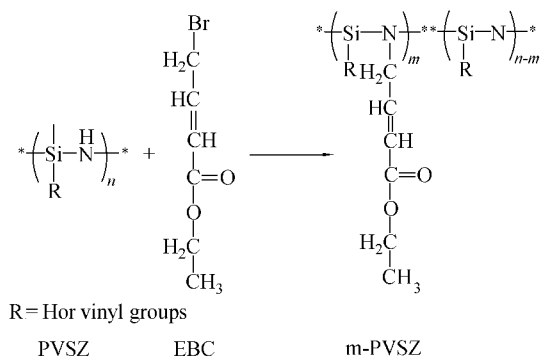


Fig. 1 Reaction route used to modify PVSZ

为验证图 1 所示的反应机理,对改性前后的 PVSZ 进行了  $^1\text{H-NMR}$  核磁分析,结果如图 2 所示.图 2 中,在 PVSZ 谱图上  $\delta = 0.65$  处的峰 a 归属于 PVSZ 主链重复单元中的仲胺氢原子,在 m-PVSZ 的谱图上该峰强度大大减弱,这说明经过化学改性反应之后,PVSZ 主链上的仲胺氢原子被消耗掉了;另一方面,在 m-PVSZ 谱线上  $\delta = 2.23$  处出现一个新峰 n,该峰归属于  $(-\text{CH}_2-\text{N})$  结构的质子峰.以上事实说明,通过化学改性反应,在 PVSZ

的主链仲胺原子上产生了新的化学键  $(\text{N}-\text{CH}_2)$ ,这正好验证了图 1 所示的化学反应过程.

为进一步验证图 2 中出现的新峰 n,对 m-PVSZ 进行了  $2\text{D-}^1\text{H-}^1\text{H-NMR}$  核磁共振分析,结果如图 3 所示.从图 3 可以看出,在  $\delta = 2.23$  处归属于  $(-\text{CH}_2-\text{N})$  的峰 n 和  $\delta = 7.01$  处归属于  $(-\text{CH}=\text{CH}-)$  的峰 g 是相关联的,这证明了  $(\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-)$  基团的存在,进一步证明了图 1 中新的化学键  $(\text{N}-\text{CH}_2)$  的存在.

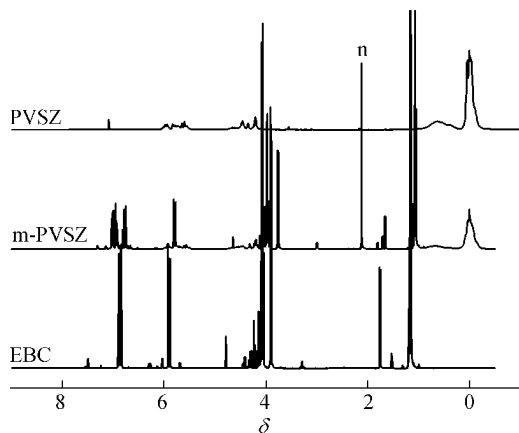


Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PVSZ, EBC and m-PVSZ

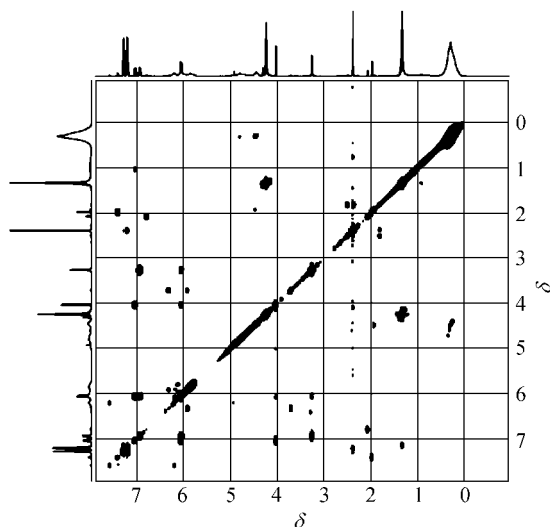


Fig. 3  $2\text{D-}^1\text{H-}^1\text{H-NMR}$  (COSY) spectrum of m-PVSZ

本研究中的光学差热分析,是以波长为 250 nm 的激光辐射含引发剂的陶瓷先驱体样品,在激光和引发剂的共同作用下,m-PVSZ 发生了交联聚合放热反应.通过跟踪放热反应过程来研究交联聚合反应的进展程度,实验结果如图 4 所示.从图中看出,没有经过改性的 PVSZ 放热现象十分微弱,这是因为 PVSZ 分子主链硅原子上有部分乙

烯基侧基, 乙烯基侧基发生了微弱的交联固化反应. 而 m-PVSZ 的放热现象很明显, 放热过程在 60 s 内完成了 90% 以上, 放热峰值出现在 21 s 时间位置上, 峰值为 1.18 W/g, 这表明 m-PVSZ 具有很强的光固化性能.

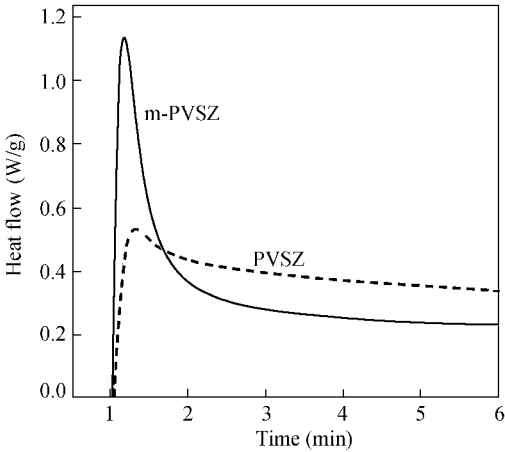


Fig. 4 Differential photocalorimetry (DPC) spectra of PVSZ and m-PVSZ

此外, 本文还采用跟踪丙烯酸酯基团红外发射光谱强度变化的方法来测试 m-PVSZ 的光固化性能, 结果如图 5 所示.  $1404\text{ cm}^{-1}$  发射峰归属于丙烯酸酯基团碳碳双键上氢原子的面外弯曲震动. 跟踪该峰强度的变化, 可以分析丙烯酸酯基团浓度的变化<sup>[8,9]</sup>. 图中 (a), (b), (c) 3 条谱线分别对应于 m-PVSZ 试样在波长为 352 nm、强度为  $10\text{ mW/cm}^2$  激光在不同的辐射时间下的 FT-IR 发射光谱图. 由谱线 (b) 看出, 经过 60 s 的辐射, 丙烯酸酯的特征峰衰减掉 90% 以上; 经过 120 s 的辐射后丙烯酸酯的特征峰几乎完全消失. 这说明 m-PVSZ 的交联固化速度大大提高, 在 60 s 以内可以实现完全固化. 红外分析的样品采用了 352 nm 紫外光作辐射光源; 光学差热分析实验中采用的是 250 nm 紫外光源, 虽然二者光源的波长不同, 但由于光引发剂 Irgacure369 在 250 nm 和 352 nm 处的吸收率非常相似, 均在 0.3 左右<sup>[12]</sup>, 同时紫外光辐射强度也相同, 均为  $10\text{ mW/cm}^2$ , 因此红外分析和光学差热分析的实验结果表现出了较好的一致性, 即在 60 s 以内可以完成 90% 的交联固化. 据 Liew 等研究结果<sup>[11]</sup>, 没有经过改性处理的聚乙烯基硅氮烷 PVSZ 在同样条件下的完全固化时间需要 20 min. 这表明本实验的化学改性工作对于提高 PVSZ 的光固化性能是有效的, m-PVSZ 完全可以当作一种高性能的负型陶瓷先驱体光刻

胶来使用.

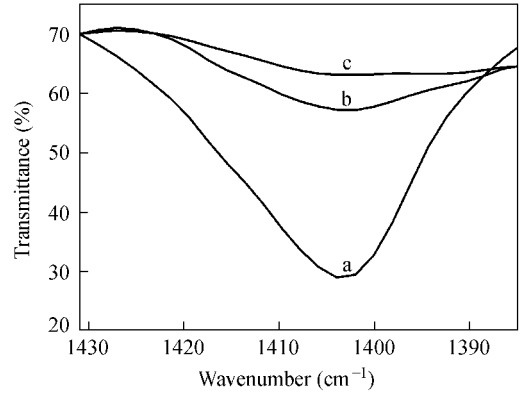


Fig. 5 The variation of  $1404\text{ cm}^{-1}$  peak in FT-IR of m-PVSZ for different UV irradiation time  
a) 0 s; b) 60 s; c) 120 s

聚合物先驱体陶瓷收率的高低是其能否广泛应用的重要一环, 为此, 本文对 PVSZ、EBC 和改性聚乙烯基硅氮烷 (m-PVSZ) 的热失重过程进行了研究, 结果如图 6 所示. 从图中可以看出, PVSZ 从  $22^\circ\text{C}$  升温到  $780^\circ\text{C}$  过程中, 失重过程连续发生, 当裂解温度超过  $780^\circ\text{C}$  以后, 试样重量基本维持稳定, 在  $1000^\circ\text{C}$  时的陶瓷产率为 63.13%. m-PVSZ 的热转变过程和 PVSZ 大致相同, 在  $1000^\circ\text{C}$  时的陶瓷产率为 55.34%. 改性后 m-PVSZ 陶瓷产率降低是因为丙烯酸酯基团的引入, 这部分引入的丙烯酸酯基团在高温裂解过程中主要以小分子形式放出, 从而造成了陶瓷收率下降. EBC 则在  $100^\circ\text{C}$  时已经完全失重. 在化学改性前, PVSZ 和 EBC 的投料比分别为 75 wt% 和 25 wt%, 热重分析显示 m-PVSZ 的陶瓷产率正好相当于纯 PVSZ 的 73.47%, 这也从另一个侧面说明丙烯酸酯基团的引入仅仅提高了 PVSZ 的光固化性能, 而对提高其陶瓷产率几乎没有贡献.

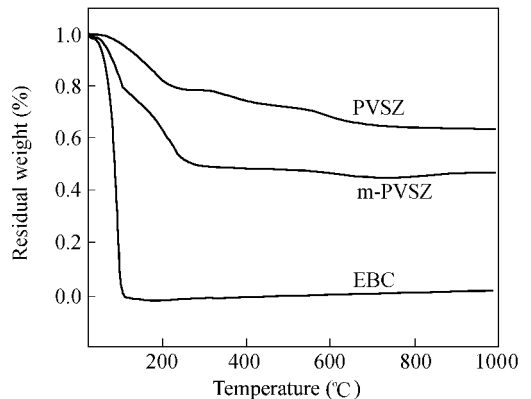


Fig. 6 TGA curves of EBC, PVSZ and m-PVSZ

综上所述,采用烯丙基溴和聚乙烯基硅氮烷反应,把可紫外光固化的丙烯酸酯基团链接到了聚乙烯基硅氮烷主链上,使其光固化性能有了很大提高,为利用光刻蚀法制造微纳米陶瓷器件提

供了新的先驱体材料.使用这种改性的聚乙烯基硅氮烷先驱体,通过紫外交联固化工艺来制备微纳米器件的工作正在进展之中.

## REFERENCES

- Liew L A, Liu Y, Luo R. *Sens Actuators A* 2002, 95: 120 ~ 134
- Dorey R A, Whatmore R W. *J Electroceram* 2004, 12: 19 ~ 32
- Zhang Guobin(张国彬), Fan Xiaodong(范晓东), Kong Jie(孔杰), Wang Shengjie(王生杰), Liu Yuyang(刘郁杨), Si Qingfa(鞠庆法). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 2006 (1): 173 ~ 176
- Liew L A, Zhang W, An L. *Am Ceram Soc Bull* 2001, 80: 25 ~ 30
- Xia Y N, Whitesides G M. *Annu Rev Mater Sci* 1998, 28: 153 ~ 184
- Mehnert R, Naumov S, Knolle W. *Macromol Chem Phys* 2000, 201: 2447 ~ 2454
- Mucalo M R, Milestone N B. *J Mater Sci* 1994, 29: 4487 ~ 4499
- Studer K, Decker C, Beckb E. *Prog Org Coat* 2003, 48: 92 ~ 100
- Decker C. *Polym Int* 1998, 45: 133 ~ 141
- Kang J, Fan X D, Xiao G B. *Polymer* 2006, 47: 1519 ~ 1525
- Pham T A, Kim D P, Lim T W. *Adv Funct Mater* 2006, 16: 1235 ~ 1241
- Ciba Specialty Chemicals. Photoinitiators for UV Curing. Switzerland, 2003. [http://www.cibasc.com/pl/docMDMS.asp?targetlibrary=CHBS\\_cc\\_MADS&docnumber=1803](http://www.cibasc.com/pl/docMDMS.asp?targetlibrary=CHBS_cc_MADS&docnumber=1803)

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF UV CURABLE POLYVINYL SILAZANE

LI Yihe<sup>1</sup>, WANG Hao<sup>1</sup>, LI Xiaodong<sup>1</sup>, KIM Dong-Pyo<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> CFC Key Lab of National University of Defense Technology, Changsha 410073)

(<sup>2</sup> Department of Fine Chemical Engineering and Chemistry of Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

**Abstract** Polyvinylsilazane (PVSZ) is a well known ceramic precursor for the fabrication of high performance ceramic structures which are involved in harsh environments. The shaping process for ceramic structures usually involves thermal or photo curing techniques with the aids of polydimethylsiloxane (PDMS) molds to transform liquid preceramic polymer into well-shaped solid structures. Thermal curing of PVSZ needs more than 60 ~ 120 min at about 100°C, and photo curing needs about 20 min at room temperature. Both these two curing methods are very hard to get fine microstructures because of the absorption or adhesion between the surface of preceramic polymer and PDMS molds. In order to develop a preceramic photoresist based on PVSZ for the fabrication of non-oxide SiCN ceramic microstructures by a mold-free fast photocuring shaping process, UV sensitive acrylate functional groups were successfully grafted onto the backbone of PVSZ by its reaction with ethyl-4-bromocrotonate (EBC) via a high efficiency allyl bromide electrophilic substitution process.

In a typical reaction, 3 g of EBC was added drop-wisely into 4 g of PVSZ dissolved 20 mL of toluene. The mixture was heated in an oil bath at 90°C for 72 h with continuously magnetic bar stirring. Finally, the white HBr precipitate was removed by high speed centrifugal treatment and a filtration process; the solvent and unreacted precursor was subsequently removed by vacuum pump. All of the processes were carried out in an inert gas atmosphere to avoid exposure to moisture, utilizing standard Schlenk techniques. The as-modified polymer was characterized by <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR) and 2D-<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-NMR (COSY) spectroscopy, and its UV sensitivity was investigated by differential photocalorimetry (DPC) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. The samples for photosensitive checking were prepared by an addition of 5 wt% of photoinitiator

IRGACURE369.

The results of  $^1\text{H-NMR}$  pointed out that the hydrogens on the NH groups of PVSZ at  $\delta = 0.65$  were obviously consumed after chemical modification, and there was a new peak at  $\delta = 2.23$  on the  $^1\text{H-NMR}$  spectra of m-PVSZ which was assigned to the hydrogen of  $(\text{CH}_2-\text{N})$ . The results of  $2\text{D-}^1\text{H-}^1\text{H-NMR}$  gave out further evidence of the newly appeared chemical bond  $(\text{CH}_2-\text{N})$ . The peak at  $\delta = 2.23$   $(\text{CH}_2-\text{N})$  was correlated to the peak at  $\delta = 7.01$   $(-\text{CH}=\text{CH}-)$ , which had confirmed that there was a group like  $(\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-)$  on m-PVSZ. The new chemical bond of  $(\text{CH}_2-\text{N})$  strongly supported the chemical modification of grafting UV sensitive acrylate functional groups onto the backbone of PVSZ. The results of DPC pointed out that 90% UV curing of m-PVSZ could be finished within 60 s with a peak heatflow of 1.18 w/g; however, it would take about 20 min for PVSZ for curing at the same conditions as m-PVSZ. The results of TGA pointed out that the chemical modification had some negative effects on its ceramic yield, the final ceramic yield of m-PVSZ at  $1000^\circ\text{C}$  was 55.34%, and that was 63.13% for PVSZ.

All the above results showed that m-PVSZ is a promising candidate of negative photoresist for the fabrication of micro ceramic structures by photolithography. The dramatically increased UV curing speed would be good for the fabrication of fine ceramic microstructures, which is still under progress in our group.

**Keywords** Preceramic polymer, Polyvinylsilazane, Modification, UV curing