

紫外光固化巯基-乙烯基硅氮烷共聚物热解研究*

宋家乐 陈立新** 王亚洲 王汝敏

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

摘 要 采用 TGA-MS、FTIR 和 TGA-DTA 等分析手段,研究了多元巯基化合物-乙烯基硅氮烷预聚物组成的紫外光固化体系制备的聚合物陶瓷前驱体共聚物在氮气中的热解机理和动力学。结果表明,裂解主要发生在 280 ~ 430 °C, 430 ~ 560 °C 和 560 °C 以上 3 个阶段,明确了各阶段主要发生的化学反应,发现硫元素主要是以 H₂S 和 SO₂ 逸出。采用 Vachuska-Voboril 和 Friedman 法对不同巯基官能度和不同巯基化合物用量的共聚物热解动力学参数计算表明,增加巯基化合物官能度,第一阶段的热解反应活化能和反应级数相应增大;改变巯基化合物用量使得初始的热解活化能降低,并导致最终陶瓷收率降低。巯基与乙烯基摩尔比分别为 2:1 和 1:3 的共聚物的热解表现活化能(0.05 ≤ α ≤ 0.65 时)分别为 175 ~ 195 kJ/mol 和 95 ~ 118 kJ/mol。

关键词 巯基-乙烯基, 硅氮烷, 热解机理, 动力学

利用聚合物陶瓷前驱体热解转化法制备氮化硅或碳化硅陶瓷材料,在成型工艺等方面与直接合成和化学气相沉积等方法相比,具有突出的优点,因此近些年成为材料领域的一个研究热点^[1]。在有机硅氮烷陶瓷前驱体分子中引入一定量的活性官能团(如乙烯基、烯丙基等)后,可在紫外光辐照作用下进行交联,但是由于这类反应为自由基逐步自聚反应,因而聚合速率较低,官能团转化率不高,引发剂用量大,一次成型厚度低^[2,3]。向体系中引入含有巯基官能团的化合物,基于巯基-乙烯基逐步共聚机理进行聚合反应,可快速发生紫外光固化反应,方便地制备出聚合物陶瓷前驱体,这些陶瓷前驱体经热解后得到预期的陶瓷材料。虽然 Bowman 等^[4,5]对巯基-乙烯基硅氮烷的光固化反应进行了较为深入的研究,明确了这类反应的固化动力学及反应级数,并通过热解制备出了微型陶瓷制件,但对这类含硫的硅氮烷陶瓷前驱体的热解过程及机理并未涉及。一般而言,陶瓷材料的组成和微观结构与聚合物陶瓷前驱体的化学组成和热解过程控制息息相关,而热解过程控制又与热解中发生的反应密切相关。因此,热解动力学研究对理解热解行为及制定合理的热解工艺参数具有相当重要的意义。迄今,对聚合物陶瓷前驱体的热解研究主要集中在聚硅氮碳(硼、钛)烷等体系^[6-10],而对这类采用巯基-乙烯基硅氮烷紫外光

共聚的含有 C—S 键或巯基的聚硅氮烷的热解尚鲜见有人研究。本文采用热失重-气质联用(TGA-MS)及红外光谱(FTIR)对这类共聚物在氮气气氛中的热解过程进行研究,初步推测出热解历程。采用不同升温速率的热失重(TGA-DTA),并使用 Vachuska-Voboril 和 Friedman 分析方法,研究了巯基化合物官能度及用量对热解行为及动力学参数的影响关系。

1 实验部分

1.1 实验材料

二元(dithiol)、三元(trithiol)和四元(tetrathiol)巯基化合物的合成及表征见参考文献[11],乙烯基硅氮烷预聚物(VL20),美国 Kion 公司产品,平均乙烯基官能度 1.7,数均分子量 570。光引发剂安息香二甲醚(DMPA),美国 Acros Organics 试剂公司。其化学结构式见图 1。

共聚物的制备是在暗室内按照实验设计的要求准确称取巯基化合物克数与 VL20 克数,加入光引发剂(0.1 wt%),振荡混合、真空脱泡后倾入石英玻璃模具,水平放置在 1000 W 紫外灯下(灯距约为 40 cm,到达被固化物处的辐照强度约为 3 mW/cm²),辐照 10 min 后脱模得到无色透明的材料。

* 2008-10-10 收稿,2008-11-27 修稿;国家自然科学基金(基金号 20574056)、装备预研基金(基金号 9140A12070106HK0338)和西北工业大学博士论文创新基金(基金号 CX200614)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: jixin@nwpu.edu.cn

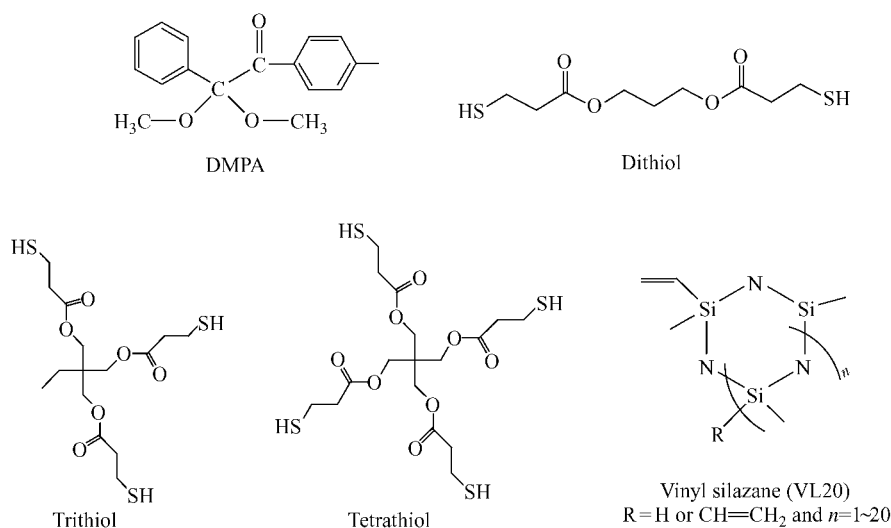


Fig. 1 Chemical structures of multi-thiols, vinyl silazane and photoinitiator used in paper

1.2 仪器设备

TGA-MS 分析在中科院上海硅酸盐研究所进行, 30 ~ 900 °C, 升温速率 10 K/min, 载气 He. 不同温度热解产物的 FTIR 分析是将光固化物置于管式炉烧结内, 在 N₂ 保护下裂解, 以 10 K/min 升温至设定温度点并恒温 30 min, 冷却取出后与 KBr 压片, 采用北京第二光学仪器 WQF-310 型 FTIR 仪进行测试. TGA-MS 和 FTIR 测试采用的是块体试样. TGA-DTA 分析是采用美国 TA 公司 Q50 型热重分析仪, 室温 ~ 800 °C, 升温速率分别取 10, 20, 40 K/min, 氮气流量 40 mL/min, 取样量约为 10 mg, 测试前将试样仔细研磨并过筛.

1.3 热解动力学

聚合物的热解可以表示为通式^[12], $A_{\text{solid}} \rightarrow B_{\text{solid}} + C_{\text{gas}}$, 其中 A 为起始物, B 为热解后的残留物, C 为释放的气体. 为了方便热解动力学研究, 可将热解转化率 α 用热解过程中样品的质量损失来表达, 即 $\alpha = \frac{m_0 - m_a}{m_0 - m_\infty}$, 其中 m_0 是样品的起始质量, m_a 是在转化率为 α 时的质量, m_∞ 是样品热解后的残留质量. 典型的反应速率方程可表示为 $\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$, 其中 $k(T)$ 是速率常数, 可

由 Arrhenius 方程给出, $k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$, 式中 T 为热解温度 (K), R 为理想气体常数 (8.314 J/(mol·K)), A 为指前因子 (s⁻¹), E 为反应活化能 (kJ/mol). 在聚合物的热解过程中, 通常假设转化率的变化速率与反应物的浓度成正比, 因此,

$f(\alpha)$ 可表示为 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, 其中 n 为表观反应级数. 因此速率方程可表示为 $\frac{d\alpha}{dt} = A(1 - \alpha)^n \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$. 如果样品是按照一定的升温速率进行热解, 那么升温速率 $\beta = \frac{dT}{dt}$, 这时速率方程可变形为 $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta}(1 - \alpha)^n \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$.

Vachuska-Voboril 方法^[13] 是一种利用二重微分求解动力学参数的一种方法, 这种方法只用一种升温速率的 TGA 数据便可计算出表观活化能和表观反应级数. 其数学表达式为 $\frac{d^2\alpha/dT^2}{d\alpha/dT} T^2 = \frac{E}{R} - \frac{n}{1 - \alpha} \frac{d\alpha}{dT} T^2$. 以 $\frac{d^2\alpha/dT^2}{d\alpha/dT} T^2$ 对 $\frac{d\alpha}{dT} T^2 \frac{1}{1 - \alpha}$ 作图, 得到直线, 其斜率为表观反应级数 n , 截距为 E/R .

Friedman 方法^[14] 是一种采用微分利用不同升温速率的 TGA 数据计算反应活化能的方法. 其数学表达式为 $\ln(d\alpha/dt) = \ln[Af(\alpha)] - E_a/RT$. 以 $\ln(d\alpha/dt)$ 对 $1/T$ 作图, 得到直线, 其斜率为 $\frac{E}{R}$.

2 结果与讨论

2.1 巯基-乙烯基硅氮烷共聚物的热解

在固相热解中存在两类动力学过程, 一类是实际的热解过程, 另一类是包括扩散作用的热解过程. 如果不加以区分, 由于扩散作用的影响将导致后续的有关热解动力学的计算结果出现较大偏差. 因此, 首先采用不同粒度的共聚物进行热失重实验, 明确扩散极限, 消除扩散作用的影响. 实验

中采用 4 种不同粒度的共聚物进行测试,分别为块体试样和粉碎过筛得到粉末(600, 180 和 100 μm), TGA 和 DTA 曲线见图 2 (升温速率 20 K/min). 从图 2 可以看出,块体试样和试样粒度为 600 μm 的 TGA 和 DTG 曲线与粒度为 180 μm 和 100 μm 试样的 TGA 和 DTG 曲线有明显差异,而粒度为 180 μm 和 100 μm 试样的 TGA 和 DTG 曲线基本重合,热解动力学稳定. 为消除扩散作用对热解动力学测试结果的影响,得到较为准确的热解动力学参数,在后续 TGA-DTA 测试中均将试样粉碎过 150 目筛网.

为了明确共聚物的热解机理,在进行不同热解温度产物的 FTIR 测试和 TGA-MS 测试时采用的是块体试样,FTIR 谱图和 TGA-MS 谱图分别见图 3 和图 4. 结合图 3 和图 4 可以看到,由室温升至 300 $^{\circ}\text{C}$, FTIR 谱中各吸收峰基本无变化. 由 300 $^{\circ}\text{C}$ 升温至 400 $^{\circ}\text{C}$, 3367 cm^{-1} (N—H) 振动峰基本消失, 2129 cm^{-1} (Si—H) 振动峰也显著减小, 1170 cm^{-1} (Si—NH—Si) 振动峰也明显减小, NH_3 和 H_2 在这一阶段出现峰值,这是由于 Si—H 和 N—H

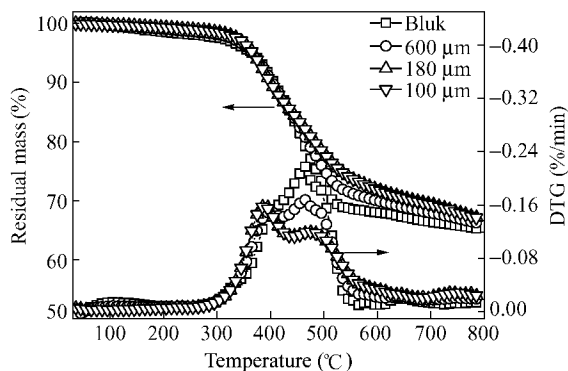
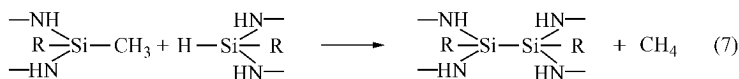
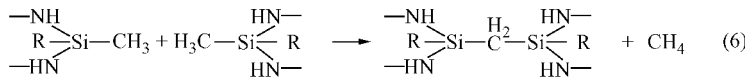
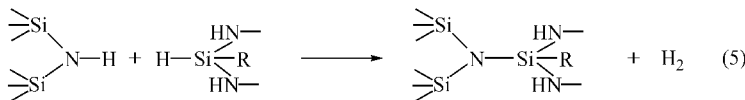
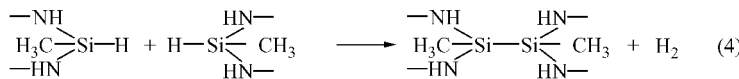
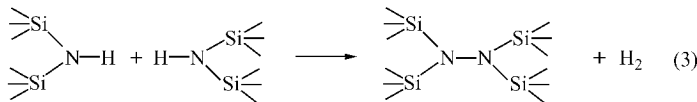
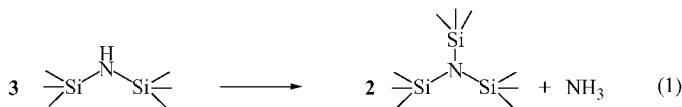
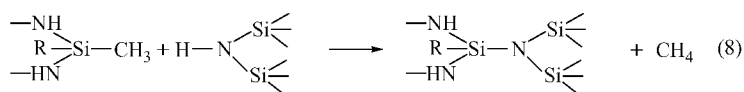


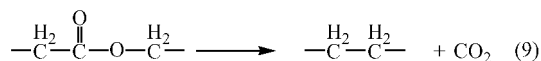
图 2 TGA 和 DTG 曲线 of UV curable trithiol-VL20 (molar ratio of 1:1) with bulk sample and varied particle sizes at heating rate of 20 K/min

脱氢反应及转胺基反应造成(式 1 ~ 5);同时在这一阶段, CH_4 也出现一个峰值,这是由于 Si— CH_3 自身偶合脱去一分子甲烷(式 6)及与 N—H 和 Si—H 偶合脱氢反应造成的(式 7 ~ 8),在 FTIR 谱图上发现在 1350 cm^{-1} 处有微弱的 Si— CH_2 —Si 吸收峰出现^[6,7,14].



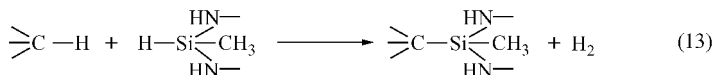
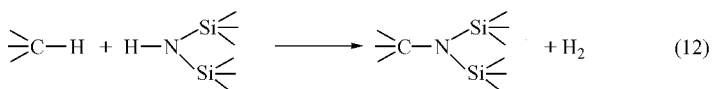
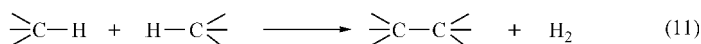
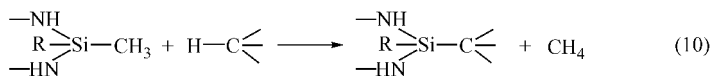


由 300℃ 升温至 600℃, 1736 cm^{-1} (酯键 C=O) 振动峰基本消失, 这是由于酯键的脱羧反应造成, CO_2 在 373℃ 和 481℃ 出现峰值 (式 9)。



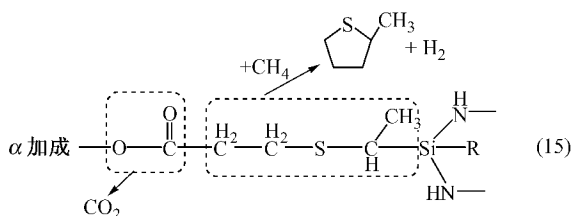
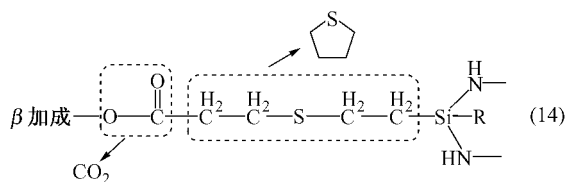
由 400℃ 升温至 800℃, 1254 cm^{-1} (Si—CH_3) 的振动峰消失, 在 1050 cm^{-1} 出现宽泛的吸收峰, 同时 2129 cm^{-1} (Si—H)、3367 cm^{-1} (N—H) 和 2900

~ 3100 cm^{-1} (C—H) 振动峰消失, 这是由于在此过程中 Si—CH_3 断裂, 与 Si—H 和 C—H 反应脱去 CH_4 (式 7 和式 10), 相应的 CH_4 在此阶段出现峰值, 由于测试采用的是块体试样, 扩散不佳, 样品中有小分子残留, 所以在 FTIR 图谱 1380 ~ 1400 cm^{-1} 处出现了微弱的吸收峰. 在这一阶段 H_2 的产生主要是由于先驱体分子骨架上的 C—H 自身发生脱氢及与 N—H 和 Si—H 偶合脱氢反应造成的 (式 10 ~ 12)。



由于 SH (2570 cm^{-1}) 和 C—S (710 cm^{-1}) 键在 FTIR 谱中的吸收强度较弱, 所以通过 FTIR 不能很好的对共聚物中 S 的逸出做出判断. 但是在 GC-MS 谱中可清楚的发现, 在 300℃ 至 550℃, 主要是以 H_2S 、 SO_2 这两种方式逸出, 峰值均出现在 360℃ 附近, 并在 460℃ 附近出现一个台阶; 在 450℃ 至 550℃, 还产生了少量的噻吩、2-甲基噻吩. H_2S 的逸出是光固化物中巯基官能团与乙烯基加成后分子链上的 S—C 键断裂造成, 以及未反应完全的巯基基团 C—SH 键断裂造成. SO_2 的产生可能是由于在热解过程中 S 原子与 O 原子结合造成. 噻吩和甲基噻吩形成的原因可能为式 13 和 14 表示的反应. 在光聚合阶段, 巯基上的活泼氢以 α 和 β 两种加成方式与乙烯基反应, 形成网络结构. 受热后, 主链上的酯键脱羧 (产生 CO_2) 和 Si—C 键的断裂共同导致形成 ($\cdot\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—S—CH}_2\text{—CH}_2\cdot$) 和 ($\cdot\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—S—CH}(\text{CH}_3)\cdot$) 的自由基链节, ($\cdot\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—S—CH}_2\text{—CH}_2\cdot$) 闭环形成噻吩, ($\cdot\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—S—CH}(\text{CH}_3)\cdot$) 可能

与 CH_4 闭环形成甲基噻吩并产生 H_2 , 所以 (甲基) 噻吩和 CO_2 在 480℃ 出现峰值。



2.2 巯基官能度对共聚物热解行为的影响

以巯基和乙烯基等摩尔比制备的 3 组共聚物的 TGA 和 DTG 曲线见图 5. 在这 3 组共聚物中, 巯基化合物分别占总质量的 27.3% (dithiol-VL20)、28.4% (trithiol-VL20) 和 26.7% (tetrathiol-VL20)。

从图 5 可以看出, 在 280 ~ 430℃ (阶段 1) 和

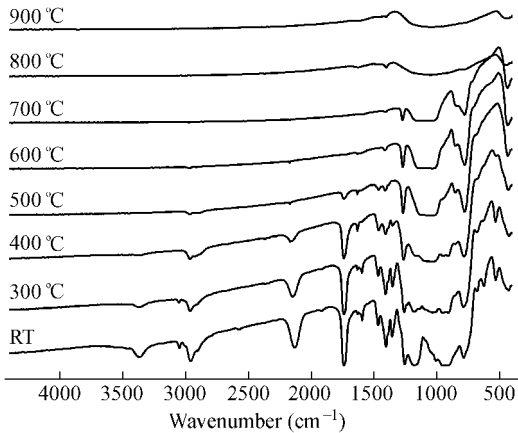


图 3 FTIR spectra of trithiol-VL20 (molar ratio of 1:1) copolymer during pyrolysis

430 ~ 560 °C (阶段 2) 出现了两个明显的失重峰. 在第一失重阶段, 3 组共聚物失重依次为 21.0%、19.1% 和 17.1%, 且 3 组共聚物的最大失重速率随巯基官能度的增加而增大; 第二阶段 3 组共聚物失重没有第一阶段显著, 依次为 7.4%、9.7%、8.9%; 最终 3 组共聚物在 800 °C 的质量残留率依次为 63.4%、62.2%、65.0%. 由于这 3 种多元巯基化合物给共聚物体系引入的易热解成分的比例不同而导致最终所得陶瓷产率有所差别. 采用 Vachuska-Voboril 方法对这 3 组巯基/乙烯基等摩尔比光固化共聚物的热解过程的动力学参数进行计算 (曲线拟合见图 6), 结果整理列于表 1. 从计算的结果可以看出, 在第一阶段, 反应活化能和反

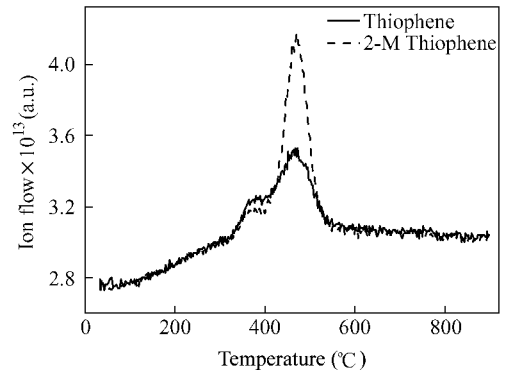
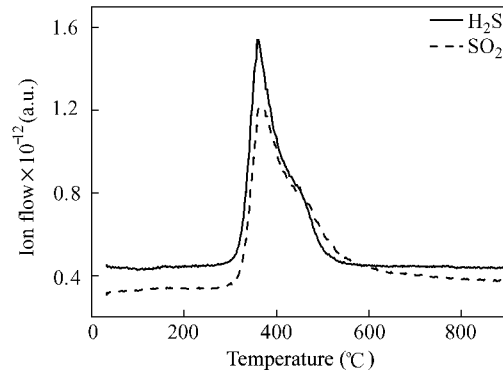
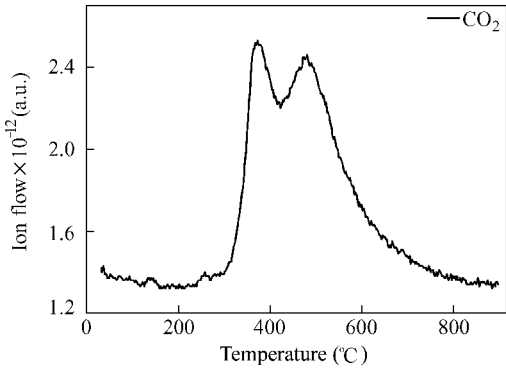
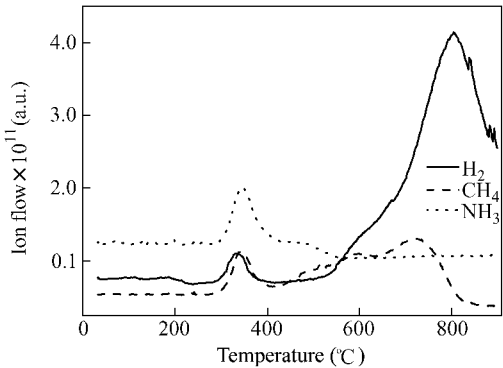


Fig. 4 TGA-MS spectra of trithiol-VL20 (molar ratio of 1:1) copolymer during pyrolysis

应级数随巯基化合物官能度的增加而增加, 这是由于在制备这 3 组共聚物时, 由于巯基化合物的官能度不同导致在光引发聚合时所形成的三维网络微观结构不同. 巯基官能度越高, 其体系中局部巯基密度越高, 初始的乙烯基转化率越高, 而最终的转化率越低, dithiol-VL20 体系为 86%, trithiol-VL20 体系为 81%, tetrathiol-VL20 体系为 74%^[11]. 这样一来, 在 tetrathiol-VL20 体系中, 未能有效形成三维网络结构的小分子较多, 导致该体系共聚物在第一阶段容易分解. 第二阶段失重没有第一

阶段明显, 计算出的反应级数也较第一阶段小.

2.3 巯基化合物用量对共聚物热解行为的影响

由于巯基-乙烯基光聚合反应是基于逐步共聚的机理进行的, 因此, 采用不同的巯基/乙烯基官能团摩尔比配置的光固化组分的光固化特性和固化物的性能也不相同^[15]. 这里我们研究了 3 种不同巯基/乙烯基摩尔比光共聚物的热解行为, 旨在明确巯基化合物用量对共聚物热解行为的影响. 采用 3 种不同摩尔比的 trithiol 和 VL20 制备共聚物, 巯基与乙烯基化合物摩尔比分别为 1:3 (硫

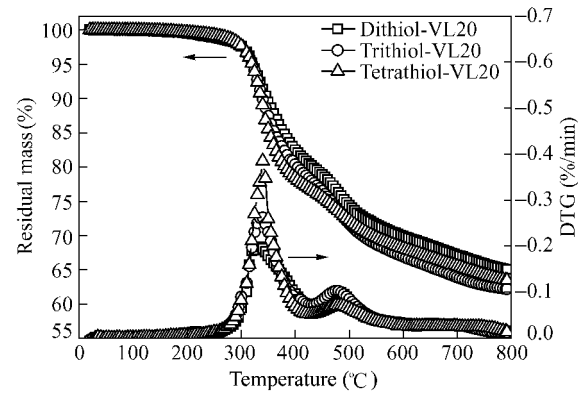


Fig. 5 TGA and DTG curves of UV cured VL20 with different kind of thiol compounds at heating rate of 20 K/min.

Table 1 Calculated activation energies of precursors by Vachuska-Voboril method

Sample	Region	Activation	Reaction	Correlation
		energy E (kJ/mol)	order n	coefficient R
Dithiol-VL20	Stage 1	220.2	9.2	0.994
	Stage 2	230.4	6.9	0.995
Trithiol-VL20	Stage 1	240.6	12.4	0.986
	Stage 2	166.4	4.3	0.994
Tetrathiol-VL20	Stage 1	964.7	22.9	0.995
	Stage 2	209.5	6.3	0.994

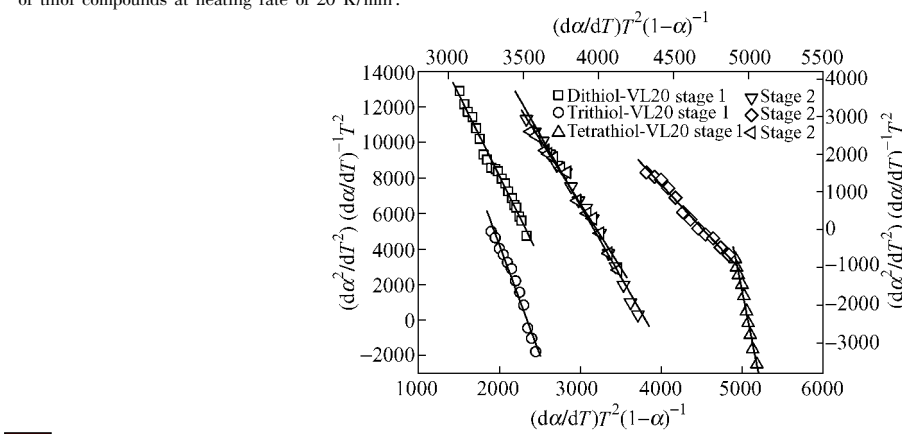


Fig. 6 Plots for degradation activation energy of precursors calculated by Vachuska-Voboril method

基化合物占总质量的 11.7%), 1:1(巯基化合物占总质量的 27.3%)和 2:1(巯基化合物占总质量的 44.2%). 这 3 组共聚物不同升温速率下的 TGA 和 DTG 曲线分别见图 7 ~ 图 9. 从 TGA 曲线上可以看出, 随着巯基化合物用量的增加, 共聚物在 800℃ 的质量残留率逐渐减小, 这是由于增大巯基

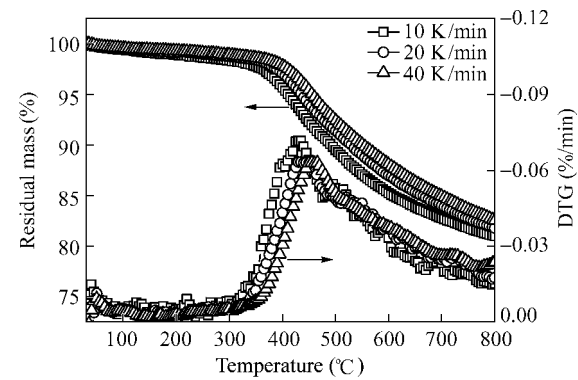


Fig. 7 TGA and DTG curves of UV cured trithiol-VL20 precursor with molar ratio of 1:3 at different heating rates

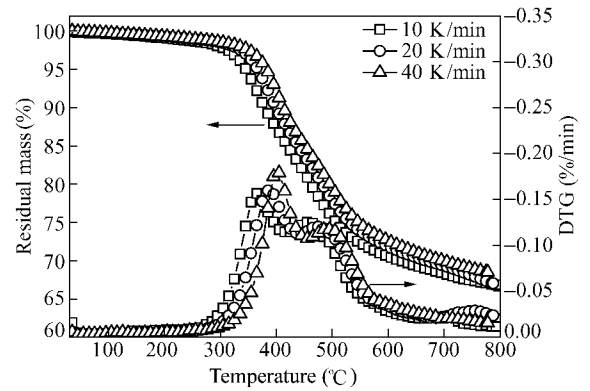


Fig. 8 TGA and DTG curves of UV cured trithiol-VL20 precursor with molar ratio of 1:1 at different heating rates

与乙烯基的摩尔配比同时也增加了共聚物体系中易热解成分, 从而导致共聚物在 800℃ 的质量残留率减小. 从 DTG 曲线上可以看出, 随巯基化合物用量的增加, 最大失重速率增大, 第二阶段失重峰逐渐明显且数值逐渐增大. 采用 Friedman 方法

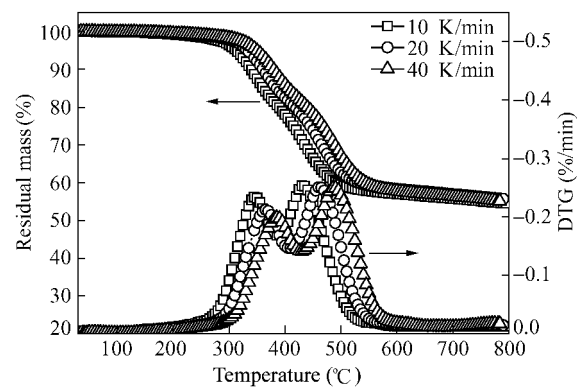


图 9 UV 固化三硫醇-VL20 前驱体以 2:1 的摩尔比在不同升温速率下的 TGA 和 DTG 曲线

对这 3 种巯基用量不同的共聚物的热解活化能进行计算(1:1 体系的 Friedman 计算拟合曲线见图 10), 计算结果整理列于表 2, 将得到的热解活化能对转化率 α 作图(见图 11). 从图 11 可以看出, 随着巯基化合物用量的增加, 初始阶段的热解活化能降低, 其原因是受热过程中 C—O、C—S 等键的稳定性较差, 很容易断裂; 巯基与乙烯基等摩尔配比体系共聚物的热解活化能在第一阶段随转化率的增大近似线性增大, 而在第二阶段增幅变

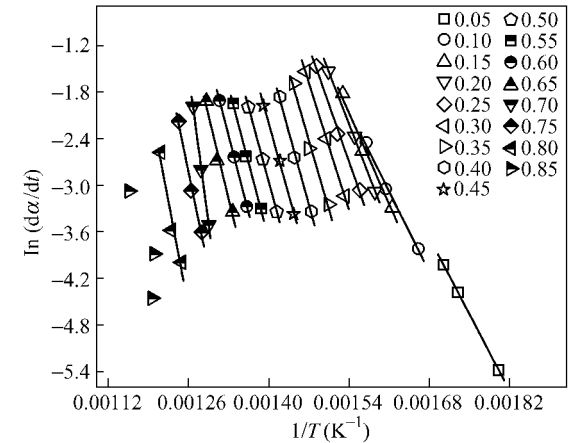


图 10 UV 固化三硫醇-VL20 以 1:1 的摩尔比前驱体用 Friedman 法计算降解活化能拟合曲线

缓, 在最后的无机化阶段又迅速增大; 对于巯基与乙烯基摩尔比为 1:3 和 2:1 体系共聚物来说, 当 $0.05 \leq \alpha \leq 0.65$ 时, 表观活化能 E 的范围分别在 175 ~ 195 kJ/mol 和 95 ~ 118 kJ/mol, 只是到最后的无机化阶段迅速增大. 尤其值得注意的是, 各体系的相关系数 R 都很高, 表明此实验数据与结果是可靠的.

Table 2 Calculated activation energies of precursors by Friedman method

Conversion, α	Trithiol:VL20 = 1:3		Trithiol:VL20 = 1:1		Trithiol:VL20 = 2:1	
	Activation energy, E (kJ/mol)	Correlation coefficient, R	Activation energy, E (kJ/mol)	Correlation coefficient, R	Activation energy, E (kJ/mol)	Correlation coefficient, R
0.05	—	—	117.4	1.000	108.5	0.9990
0.10	175.2	0.9994	123.5	0.9974	110.5	1.0000
0.15	178.8	0.9982	139.5	0.9920	106.0	1.0000
0.20	180.6	0.9962	158.6	0.9995	104.6	0.9999
0.25	182.3	0.9999	175.6	0.9975	102.2	1.0000
0.30	186.8	0.9998	195.4	0.9998	99.5	0.9999
0.35	194.1	0.9994	211.6	0.9924	96.5	0.9999
0.40	189.9	0.9985	223.2	0.9970	95.6	0.9989
0.45	182.9	0.9952	219.3	0.9989	100.8	0.9981
0.50	179.1	0.9965	226.9	0.9999	105.9	0.9984
0.55	182.2	0.9950	232.7	0.9970	110.4	0.9987
0.60	170.6	0.9945	238.2	0.9999	113.9	0.9994
0.65	180.2	0.9965	254.8	0.9925	118.5	0.9996
0.70	212.6	0.9966	462.9	0.9984	126.4	0.9999
0.75	205.3	0.9972	298.7	0.9955	132.8	1.0000
0.80	195.6	0.9923	323.9	0.9734	143.1	0.9999
0.85	214.9	0.9905	—	—	163.0	1.0000
0.90	320.7	0.9894	—	—	224.7	0.9921

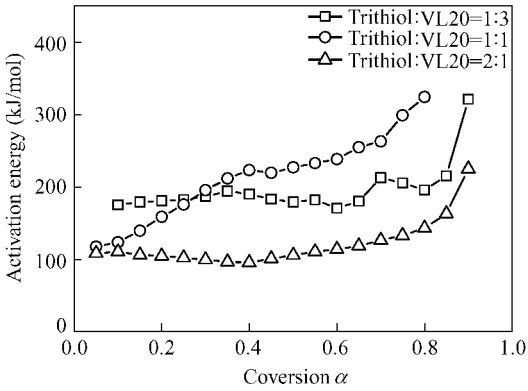


图 11 A comparison of activation energy versus decomposition conversion rate (α) for precursor with different thiol to vinyl silazane molar rate

3 结论

采用 TGA-MS, FTIR 和 TGA-DTA 等分析手段,研究了多元巯基丙酸酯-乙烯基硅氮烷紫

外光固化制备的聚合物陶瓷前驱体共聚物在氮气中的热解机理和动力学. 裂解反应主要发生在 280 ~ 430℃, 430 ~ 560℃ 和 560℃ 以上 3 个阶段. 在第一阶段, NH_3 、 H_2 和 CH_4 的生成是由于转氨基、 Si-H 和 N-H 偶合脱氢及 Si-CH_3 与 Si-H 、 N-H 脱甲烷等反应造成; 在第一和第二阶段, CO_2 、 H_2S 和 SO_2 的生成主要是由于酯键脱羧、 C-S 键断裂所致, 同时还有少量硫以噻吩和甲基噻吩的形式脱除; 在第三阶段, H_2 和 CH_4 的生成是由于 C-H 偶合脱氢及 Si-CH_3 脱甲基等反应造成. 采用 Vachuska-Voboril 和 Friedman 法计算了采用巯基官能度不同和巯基化合物用量不同的共聚物的热解动力学参数. 结果表明, 增加巯基化合物的官能度导致第一阶段的热解反应活化能和反应级数逐渐增大, 热解反应更容易发生; 增加巯基化合物的用量使得初始的热解活化能降低, 并导致最终陶瓷收率降低.

REFERENCES

1 Riedel R, Dressler W. *Ceram Int*, 1996, 22: 233 ~ 239

2 Holy C E, Lee T Y, Roper T J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42: 5301 ~ 5338

3 Lee T Y, Roper T M, Jonsson E S, Guymon C A, Hoyle C E. *Macromolecules*, 2004, 37: 3659 ~ 3665

4 Cramer N B, Reddy S K, O'Brien A K, Bowman C N. *Macromolecules*, 2003, 36: 7964 ~ 7969

5 Reddy S K, Cramer N B, Cross T, Raj R, Bowman C N. *Chem Mater*, 2003, 15: 4257 ~ 4261

6 Li Yanwu (李彦武), Hu Haifeng (胡海峰), Chen Zhaohui (陈朝辉). *Silicone Material (有机硅材料)*, 2002, 16(2): 14 ~ 17

7 Hu Haifeng (胡海峰), Chen Zhaohui (陈朝辉), Feng Chunxiang (冯春祥), Zhang Changrui (张长瑞), Song Yongcai (宋永才). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1998, (1): 104 ~ 108

8 Jaschke B, Klingebiel U, Riedel R, Doslik N, Gadow R. *Appl Organometal Chem*, 2000, 14: 671 ~ 685

9 Greil P. *Adv Eng Mater*, 2000, 2(6): 339 ~ 348

10 Kleebe H J, Stormer H, Trassl S, Ziegler G. *Appl Organometal Chem*, 2001, 15: 858 ~ 866

11 Song Jiale (宋家乐), Chen Lixin (陈立新), Wang Yazhou (王亚洲), Wang Rumin (王汝敏). *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2007, 28(9): 1801 ~ 1803

12 Meng X L, Huang Y D, Yu H, Lv Z S. *Polym Degrad Stab*, 2007, 92: 962 ~ 967

13 Liang H B, Ding J, Shi W F. *Polym Degrad Stab*, 2004, 86: 217 ~ 223

14 Li Y L, Kroke E, Riedel R, Fasel C, Gervais C, Babonneau F. *Appl Organometal Chem*, 2001, 15: 820 ~ 832

15 Song Jiale (宋家乐), Chen Lixin (陈立新), Wang Yazhou (王亚洲), Chen Weiwei (陈伟伟), Wang Rumin (王汝敏). *Journal of Northwestern Polytechnical University (西北工业大学学报)*, 2008, 26(1): 30 ~ 34

PYROLYSIS AND DEGRADATION KINETICS OF UV CURED MULTI THIOL-VINYL SILIZANE PRECERAMIC

SONG Jiale, CHEN Lixin, WANG Yazhou, WANG Rumin

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

Abstract The pyrolytic process and thermal degradation kinetics of UV cured multi thiol-vinyl silizane precursor was investigated by TGA-MS, FTIR, TGA-DTA. It was found that the pyrolytic processes consisted of three stages: 280 ~ 430 °C (stage 1), 430 ~ 560 °C (stage 2) and above 560 °C (stage 3). In the first stage, about 20% initial weight was lost, NH_3 , H_2 and CH_4 were released by transamination, dehydcoupling and demethylate reaction. CO_2 , H_2S , SO_2 and a little amount of thiophene and 2-methyl thiophene were evolved during the first two stages, caused by $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ and $\text{C}-\text{S}$ chemical bonds decomposed. In the third stage, about 7% initial weight was lost compared with about 9% was lost in the second stage, H_2 and CH_4 evolved due to dehydcoupling between $\text{C}-\text{H}$ and $\text{C}-\text{H}$ (or $\text{Si}-\text{H}$ and $\text{N}-\text{H}$) and $\text{Si}-\text{CH}_3$ breakage. The kinetic parameters of thermal degradation were determined by Vachuska-Voboril and Friedman methods using data of TGA-DTA with different heating rates between 5 K/min and 40 K/min under highly purity N_2 atmosphere. The results showed that (i) the apparent activation energy and reaction order increased in the first stage with the increase of functionality of thiol groups, and difference of these kinetic parameters in the second stage was not obvious; (ii) the final ceramic yield and activation energies at lower degradation degree of the copolymers decreased with increasing the content of thiol compound, whereas higher activation energies were obtained at higher degradation degree; the apparent activation energies of copolymers with the molar ratio of thiol to vinyl groups 1:3 and 2:1 were in the range of 175 ~ 195 kJ/mol and 95 ~ 118 kJ/mol ($0.05 \leq \alpha \leq 0.65$), respectively.

Keywords Thiol-vinyl, Silizane, Pyrolytic mechanism, Kinetics