

·研究简报·

聚硅氮烷在氨气中的裂解研究*

胡海峰 陈朝辉 冯春祥 张长瑞 宋永才

(国防科技大学五系 长沙 410073)

关键词 聚硅氮烷, 氨气气氛, 裂解机理

先驱体转化法是制备陶瓷的一种独特方法, 但裂解产物往往偏离化学稳定相组成, 尤其是硅氮烷裂解后氮含量不足影响了材料的高温性能. Colombier 等^[1]采用卤硅烷与肼反应, 合成的硅氮烷在 N_2 中裂解可以得到较高氮含量的陶瓷; Burns 等^[2]在 NH_3 中裂解聚碳硅烷和聚硅氮烷, 得到高氮含量的 Si—N 陶瓷. 本文报道卤硅烷肼解之硅氮烷在 NH_3 中进行裂解, 得到近似 Si_3N_4 化学组成的 Si—N 陶瓷, 并提出了裂解历程.

硅氮烷的合成根据文献^[1]. $MeHSiCl_2$ 肼解产物在热压釜内于 423K, N_2 (0.1MPa) 中处理 6h 得到坚硬的泡状固体 (PHSZ), 同样处理 $Me(CH_2-CH)SiCl_2$ 肼解产物 (加入 0.5% wt DCP) 得到蜡状固体 (PVSZ). 裂解在程序控温的管式炉 ($\leq 1473K$, 流动 NH_3/N_2 (50/50vol), 升温速率 5K/min), 或热压炉 ($> 1473K$, N_2) 中进行, 并在最高温度下恒温 30min. 采用 TGGC Rigaku Thermoflex 联用系统测定 TG 曲线 (试样量 $\sim 16mg$, 量程 20mg, 升温速率 10K/min, N_2/NH_3 流量 40mL/min, NH_3 体积分数 50%) 和检测逸出气体种类 (色谱柱和热导检测器温度均为 348K, 载气 H_2 , 流量 45mL/min). 红外光谱采用 Hitachi 270-30 型红外分光光度计测定 (KBr 压片). 处理温度低于 1273K 的样品采用 PE2400CHN 元素分析仪测定 C、H、N 的含量, 并用减量法计算 Si 含量 (燃烧温度 1153K), 高于 1273K 的样品采用化学方法测定 Si、C、N 含量, 并按化学计量计算 O 含量^[3]. 用 Siemens D-500 全自动 X-射线衍射仪测定样品的 X-射线衍射图 (Cu 靶, $2\theta = 20 \sim 90^\circ$, $\lambda = 0.154nm$). 用比重瓶 (体积 5mL, 298K) 测定密度 (样品过 100 目筛).

1 实验结果

热重曲线见图 1. PHSZ 的失重可分为三个阶段: 473K 以前几乎没有失重, 473~673K 之间有 1.4% 的增重, GC 检测到 H_2 及 N_2H_4 逸出; 673~1023K 之间有较大失重 (19.5%), 主要逸出气体为 CH_4 , H_2 ; 1023~1273K 之间失重 3%, 有 H_2 和微量 HCN 逸出. PVSZ 热失重曲线三个失重段分别为: 273~673K (7%), 673~1023K (37%) 及 1023~1273K (4%). 温度低于 473K 时未检测到逸出气体, 473~673K 之间检测到少量 N_2H_4 , 673~1023K 之间逸出大量气体 (H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 等), 在更高温度下有 HCN 释出.

PHSZ 和 PVSZ 的密度增长曲线 (图 2) 比较一致, 在 473~723K 之间密度增长较为缓慢, 723~1023K 之间增长很快, 1023~1473K 之间有较少量的增加, 1873K 时已接近

Si_3N_4 微粉的理论密度($\rho = 3.2\text{g/cm}^3$).

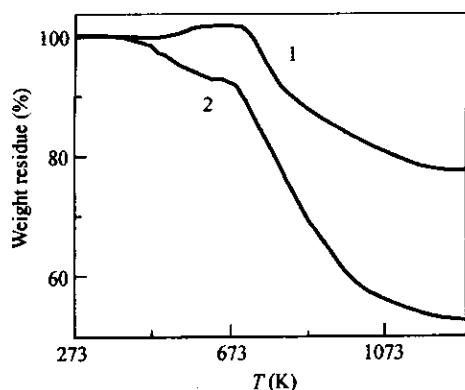


Fig. 1 TG curves in ammonia

1: PHSZ; 2: PVSZ

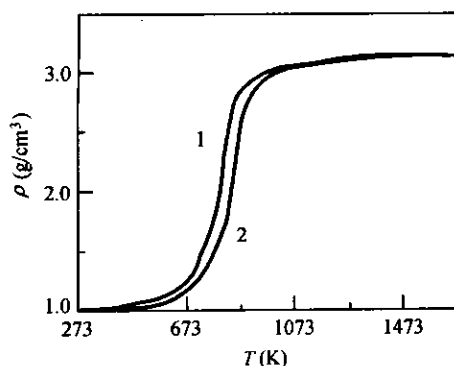


Fig. 2 Density increase vs temperature

1: PHSZ; 2: PVSZ

PHSZ 在不同温度下裂解样品的 IR 谱图示于图 3 中. 热交联处理后 Si—H 吸收峰虽有减弱, 但仍然存在. 673K 处理样品中出现了 1580cm^{-1} 新峰, 至 873K 时各侧链基团 (Si—CH₃, Si—H) 的峰基本消失, 1073K 处理样品在 2200cm^{-1} 处出现了新峰, 而 1273K 处理样品出现 1050cm^{-1} 处的宽峰. PVSZ 裂解样品的 IR 谱(图 4)表明 673K 处理样品的 IR 谱在 1580cm^{-1} 出现了新峰, 在 873K 以上时有机基团吸收峰基本消失, 1050cm^{-1} 处呈现扩展的宽峰, 1073K 以上样品中有 2200cm^{-1} 新峰出现.

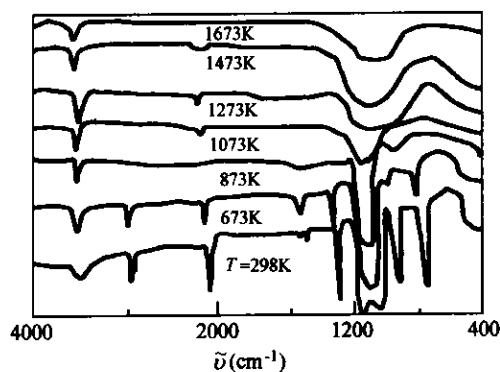


Fig. 3 Stacked IR spectra at selected temperatures(PHSZ)

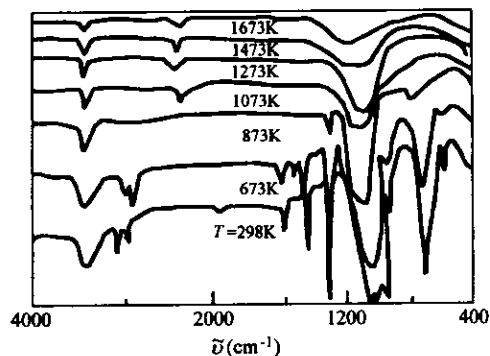


Fig. 4 Stacked IR spectra at selected temperatures(PVSZ)

裂解过程中 C、H、N 相对 Si 的摩尔比的变化如图 5、6 所示. PHSZ 裂解样品的 C/Si 摩尔比随处理温度升高而减少, 以至接近于 0 (从 298K 的 1.08 降到 1673K 时的 0.01), 而 N/Si 摩尔比经历了减少→增大→减少的过程, 并且在 1273K 时接近 Si_3N_4 的计量组成 (N/Si 实验值为 1.34). PVSZ 裂解样品的 C/Si 摩尔比及 N/Si 比的变化趋势与 PHSZ 类似, 但起始 C 含量较高, 而在裂解过程中 C/Si 值的下降比 PHSZ 更快. PHSZ 和 PVSZ 在 NH_3 中处理到 1473K 继而在 N_2 中处理到 1673 和 1873K, 样品的 X-射线衍射图表明

1873K 以下为无定形态, 仅 1873K 处理样品呈现出与 Si_3N_4 一致的衍射峰。

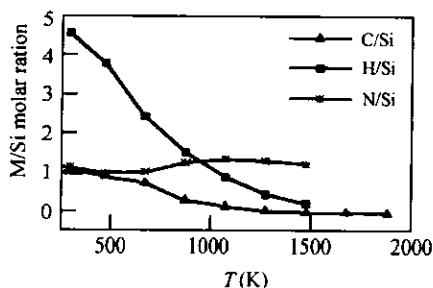


Fig. 5 Molar ratios of the pyrolyzates(PHSZ)

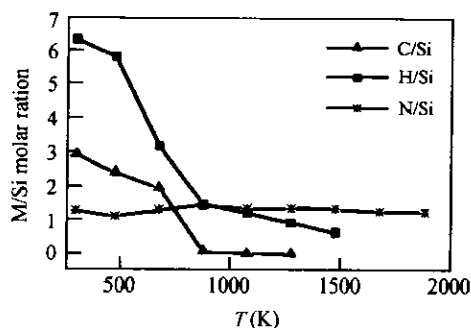
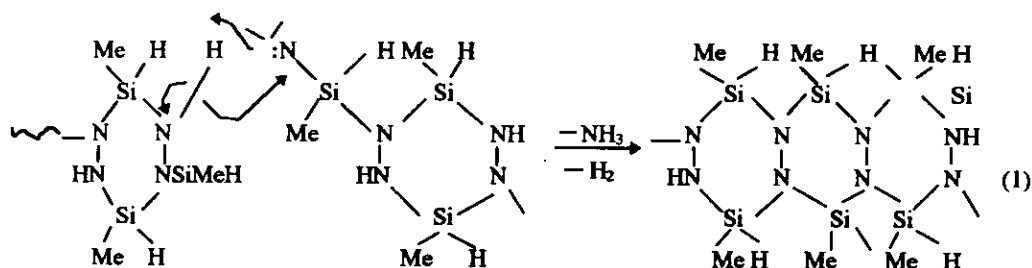


Fig. 6 Molar ratios of the pyrolyzates(PVSZ)

2 分析与讨论

根据文献[1], MeHSiCl_2 胍解产物为环状结构, 热处理之后得到泡状的固体(PHSZ), 表明有许多气体逸出, IR 光谱中 Si-H 的吸收峰强度下降, 反应可能是通过 Si-H , N-H 的脱氢偶合进行的:



$\text{Me}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2$ 胍解产物也具有环状结构, 在 DCP 存在下通过双键加成进行交联:

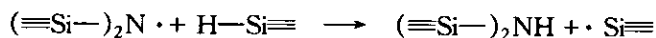
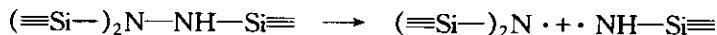


裂解中涉及到的化学键及相应的键能如表 1 所示^[4].

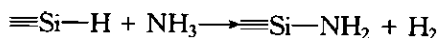
Table 1 Typical bond energies of related molecules(kJ/mol)

C-H 412	N-H 386	C-C 346	Si-C 326
N-N 167	Si-N 342	C=C 607	Si-H 318

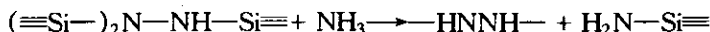
其中, N-N 键强度最弱(167kJ/mol), 最易断裂, 这与 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}(\text{SiMe}_3)_2$ 的光解生成 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\cdot$ 一致^[5]. 热解产生硅胺自由基及自由基的转移复合可推测如下:



IR 谱中 1580cm^{-1} 峰(NH_2)的出现支持上述机理. 同时, Si-H , Si-C , Si-N 键键能相差不多, 但 Si-H 键对亲核置换比较敏感, 在 NH_3 中易发生如下反应而脱 H_2 :

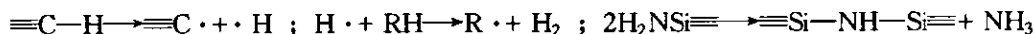
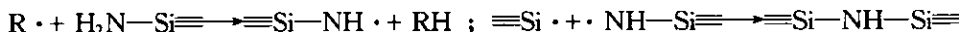


这一温度段转胺基反应也可发生而释出小分子如 N_2H_4 :



在 673K 以下, N—N 键的断裂和 Si—H 的亲核反应占主导地位, 一部分 NH_3 结合到先驱体中, 反映在 TG 曲线上略有增重, 而 IR 谱中 Si—H 键吸收峰已接近消失. PVSZ 的 TG 曲线一直呈现失重, 在低于 673K 时仅仅检测到 N_2H_4 的逸出(转胺基反应所致). 673K 处理样品的 IR 谱中 $1600cm^{-1}$ 处的吸收峰已经消失, 表明双键加成反应已经完成.

当温度大于 673K 时, PHSZ 和 PVSZ 都呈现较大失重和密度的快速增长, 检测到大量气体逸出(PHSZ: H_2 , CH_4 ; PVSZ: H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6). 这一温度段 Si—C, Si—N, N—H, 及 C—H 键能相差不大, 均可断键生成自由基:



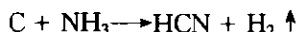
NH_3 的分解可能受到聚合物分解的催化而得到富含 $\cdot NH$ 和 $\cdot NH_2$ 的环境^[2]:



结果, 在 NH_3 存在下, 不能发生 Kumada 重排反应生成 $Si-CH_2-Si$ 桥状结构(这是裂解产物中含有 C 的原因)^[6], 而是生成 $(≡Si)_2NH$ 结构, 同时脱除侧链烷基基团, 反应的推动力是 Si—N 键比 Si—C 键更稳定($E_{Si-C} = 400$, $E_{Si-N} = 440kJ/mol$).

由于 NH_3 被结合到裂解产物中, 元素分析结果表明 N/Si 摩尔比值甚至超过了 Si_3N_4 的化学组成比(PHSZ: N/Si = 1.37, 1073K; PVSZ: N/Si = 1.36, 1073K).

在更高的温度下, 少量残余 C 与 NH_3 反应释出 HCN ^[7], IR 中 1073K 处理样品出现了新的吸收峰($2200cm^{-1}$), 可能是 HCN 吸附在比表面积很大的裂解微粉表面的缘故:



PHSZ 和 PVSZ 在 NH_3 中处理到 1473K 继而在 N_2 中处理到 1473K 以上时, H 被脱除, N/Si 值下降, 至 1873K 时 N/Si 为 1.23. 考虑到处理过程中容易引进氧, 而 Si—N—O 在高温下是不稳定的^[8]: $Si-N-O + O_2 \longrightarrow SiO_2 + N_2 \uparrow$, 从而导致氮的逸失.

PHSZ 和 PVSZ 裂解样品的 XRD 图表明, Si_3N_4 的结晶被抑制了, 这可能是由于(1)先驱体中 N 的引入在一定程度上会抑制结晶, (2)处理时间较短(30min), 结晶所必需的原子扩散不充分. 1873K 处理样品均呈现出与纯 Si_3N_4 一致的衍射峰, 根据 Sherrer 方程估算晶粒尺寸为几个纳米. PHSZ 裂解样品的组成为 $Si_{0.001}N_{1.06}$, 相应于 $0.001SiC + 0.265Si_3N_4 + 0.20SiO_2$, PVSZ 裂解样品的组成为 $SiN_{1.23}$, 计算得出计量化学组成为 $0.31Si_3N_4 + 0.07SiO_2$.

研究了 $MeHSiCl_2$ 和 $Me(CH_2=CH)SiCl_2$ 胍解产物在 NH_3 中的裂解变化, 结果如下:

(1) $MeHSiCl_2$ 胍解产物经热处理交联后进行裂解, 首先发生 N—N 断裂生成含 Si— NH_2 端基的结构. 在 473~673K 之间, Si—H 受 NH_3 的亲核置换生成 Si— NH_2 结构, 同时转胺基反应导致 N_2H_4 等小分子的逸出. 更高的温度下发生 Si—C 和 C—H 的断裂释出氢气, 甲烷等气体, 同时观察到密度快速增长, IR 谱中侧链烷基基团吸收峰强度减弱以至消失(873K), 以及元素分析中 C 含量急剧降低. 裂解到 1673K 以上时产生结晶化.

(2) $\text{Me}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2$ 肼解产物经引发交联后进行裂解, 温度低于 673K 时发生 N—N 断裂和转胺基反应. 673~873K 之间 Si—C, C—C, 及 C—H 断裂以释出 H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_6 等气体的方式脱除几乎所有的侧链烷基基团, 基本完成有机向无机结构的转变. 裂解到 1673K 以上时产生结晶, 得到近似 Si_3N_4 化学组成的 Si—N 陶瓷, 其 X-射线衍射峰和纯 Si_3N_4 极为一致.

REFERENCES

- 1 Colombier C. In: With G, Terpstra R A, Metselarr R, et al. Euro-Ceramics, London: Elsevier Applied Sciences, 1989, 1: 43~46
- 2 Burns G T, Chandra G. J Am Ceram Soc, 1983, 72: 333~337
- 3 Luoyang Refractory Institute(洛阳耐火材料研究所). Chemical Analysis of Refractory(耐火材料化学分析), Beijing (北京): Metallurgical Industry Press(冶金工业出版社), 1984. 205~215
- 4 Academy of Chenguang Chemical Industry(晨光化工研究院). Organosilicon Monomers and Polymers(有机硅单体及聚合物), Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1986. 10
- 5 Brand C, Roberts B P, Winter J N. J Chem Soc, Perkin Trans, 1983, 2: 261~263
- 6 Yajima S. Ceram Bull, 1983, 62: 893~903
- 7 Maya L, Harris L A. J Am Ceram Soc, 1990, 73: 1912~1915
- 8 Wada H, Wang M J, Tien Ts Y. J Am Ceram Soc, 1988, 71: 837~840

PYROLYSIS OF POLYSILAZINES IN AMMONIA

HU Haifeng, CHEN Zhaohui,

FENG Chunxiang, ZHANG Changrui, SONG Yongcai

(The Fifth Department, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract In ammonia pyrolytic process of polysilazines via reactions of hydrazine with MeHSiCl_2 (or $\text{Me}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2$) followed by crosslinking treatment to obtain PHSZ and PVSZ respectively, was traced by combining TG-GC, IR, XRD, elemental analysis, and density measurement. Below 673K N—N breakage and transamination occurred in PHSZ and PVSZ, yielding Si— NH_2 containing end groups and N_2H_4 release, while Si—H bonds in PHSZ were nucleophilic substituted to form Si— NH_2 and release H_2 . At higher temperatures Si—C, C—C, C—H, N—H breakages occurred simultaneously to form radicals ($\equiv\text{Si}\cdot$, $\equiv\text{C}\cdot$, $\cdot\text{NH}_2$), followed by radicals' transference and combination to remove alkyl or alkenyl groups via releasing H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , etc., thus leading to inorganic structures with negligible carbon content above 873K. The amorphous pyrolyzates were obtained when heat treatment temperatures were lower than 1673K, and microcrystalline Si_3N_4 at 1873K.

Key words Polysilazane, Ammonia atmosphere, Pyrolytic mechanism