

聚硅氮烷的热分解特性研究*

宋永才 李群力** 冯春祥

(国防科技大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

摘 要 研究了由有机氯硅烷氨解制得的聚硅氮烷 (PSZ) 在 N_2 与 NH_3 气氛中的热分解特性。结果表明,在 N_2 气氛中, PSZ 经三个阶段转化为无定形陶瓷,在更高温度下则得到 $\alpha-Si_3N_4$ 结晶与 $\beta-SiC$ 微晶的复合体。 $\beta-SiC$ 的形成来源于 $Si-CH_3$ 基团的热分解,降低 PSZ 中 $Si-CH_3$ 含量能提高产物中 Si_3N_4 的含量。在 NH_3 气氛中热分解时产生脱碳反应,导致形成无定形态的无机物,它在 $1500^\circ C$ 转化为几乎为纯的 $\alpha-Si_3N_4$ 。

关键词 聚硅氮烷,热分解特性,氮化硅,碳化硅

近年人们发现具有特定结构的有机硅聚合物通过高温下热分解可以较高产率转化为碳化硅 (SiC) 氮化硅 (Si_3N_4) 陶瓷材料。从有机硅聚合物出发,已研制出高性能的 SiC、 Si_3N_4 等陶瓷纤维^[1,2]。我们由有机氯硅烷单体经氨解聚合得到了聚硅氮烷 (PSZ)^[3],并由此制得了 $Si-N-C$ 陶瓷纤维^[4]。本文将研究聚硅氮烷在 N_2 与 NH_3 气氛下的热分解特性以及热解产物的组成与结构。

1 实验部分

1.1 原料制备

聚硅氮烷的合成按文献[3]进行。即将二甲基二氯硅烷与甲基二氯硅烷混溶于苯中,共氨解后再热聚合。根据单体比例控制反应在 $350-450^\circ C$ 间聚合后可得到分子量 $\bar{M}_n$ 为 $1500-2000$ 的产物 PSZ。

1.2 PSZ 的热分解

将 PSZ 置于管式高温炉,通高纯氮,流速为 1 l/min ,以 $150^\circ C/h$ 的速率升温,在 $300-1300^\circ C$ 间进行热处理。或将 PSZ 在 N_2 保护下加热至 $500^\circ C$ 使之热交联,将交联物磨成细粉后置于炉中,在 $300-1000^\circ C$ 间在 $(NH_3 + N_2)$ 混合气氛下进行热分解(保持 NH_3 流速为 1 l/min)。在 $1300-1500^\circ C$ 间在 Ar_2 气氛下热分解。

1.3 分析与测试

各温度下得到的热分解产物制成 KBr 压片后用日立 270-30 型红外分光光度计测定其红外光谱图。采用 PE2400CHN 元素分析仪测定样品中的 C、H、N 元素含量(燃烧温度 $975^\circ C$)。用 D-500 型全自动 X-射线衍射仪测定样品的 X-射线衍射图 (Cu 靶, $2\theta = 20-75^\circ$, $\lambda = 0.154\text{ nm}$)。用 WRT-1 型热重分析仪测定 N_2 气氛下的 TG 曲线

* 1992-04-18 收稿; ** 现在西安飞机公司

(试样量 4.2mg, 量程 5mg, 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 流速 $80 \text{ l}/\text{min}$). NH_3 气氛下的热失重通过测定热分解前后的重量变化求得。

2 结果与讨论

2.1 聚硅氮烷的结构

PSZ 的红外光谱如图 1 所示。图中波数为 2960 、 2900 、 1410cm^{-1} 处归属于 $\text{C}-\text{H}$ 的伸展与变形振动吸收, 波数为 1260 、 830 、 690 、 630cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 及 $\text{Si}-\text{C}$ 的变形或伸展振动吸收。波数为 2150 cm^{-1} 处可看到尖锐的 $\text{Si}-\text{H}$ 伸展振动吸收。 3400 、 1180 cm^{-1} 处为 $\text{N}-\text{H}$ 的伸展与变形振动吸收。 920 与 1040 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 的吸收。可以看出, PSZ 是以 $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 为骨架而以 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 为侧基的聚合物。根据反应过程研究及 PSZ 的组成与结构分析^[3,4], 可推测其结构为:

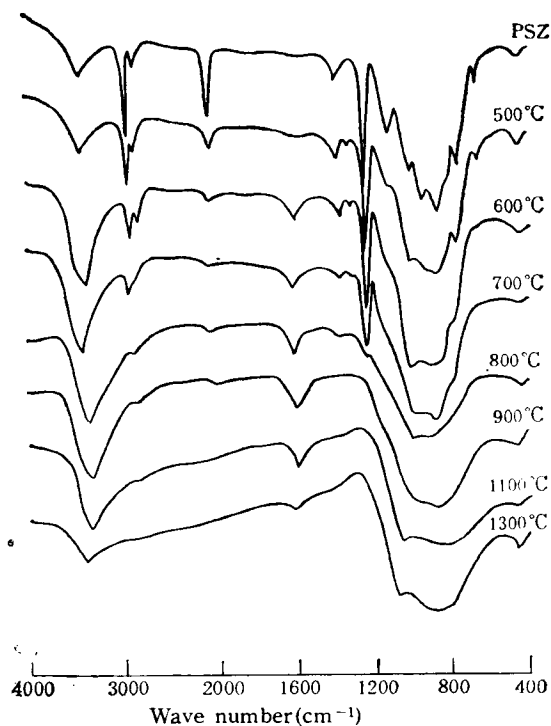
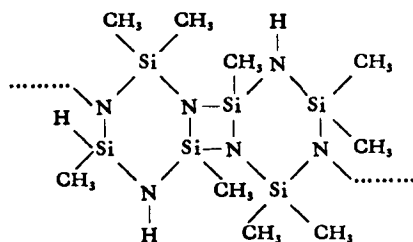


Fig. 1 Infrared spectra of pyrolysis products of PSZ at different temperature in nitrogen atmosphere

2.2 聚硅氮烷在 N_2 与 NH_3 气氛中的热分解

PSZ 在 N_2 气氛中不同温度下的热分解产物的红外光谱图亦示于图 1。为观察其主要基团的变化,以波数 2960、2150、1260 处 $C-H$ 、 $Si-H$ 、 $Si-CH_3$ 的吸光度对温度作图,结果如图 2。热分解过程中 PSZ 的 TG 与 DTA 曲线示于图 3。联系这些结果可以看出 PSZ 的热分解可大致分为三个阶段。第一阶段 (200—500 $^{\circ}C$),DTA 曲线上出现杂乱的吸、放热峰,TG 曲线上开始有重量损失。红外光谱图上, $Si-H$ 、 $N-H$ 及 $Si-CH_3$

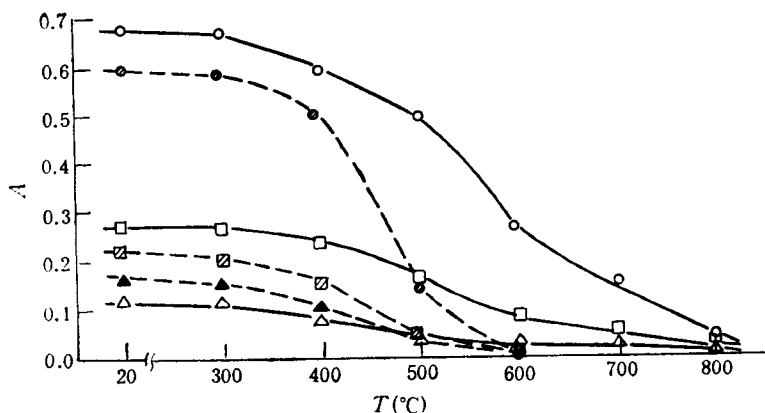


Fig. 2 Change in absorbance A_{Si-CH_3} , A_{C-H} and A_{Si-H} with temperature during pyrolysis of PSZ in nitrogen and ammonia gas atmosphere, respectively

○ A_{Si-CH_3}, N_2 ; ● A_{Si-CH_3}, NH_3 ; □ A_{C-H}, N_2 ; ■ A_{C-H}, NH_3 ; △ A_{Si-H}, N_2 ; ▲ A_{Si-H}, NH_3

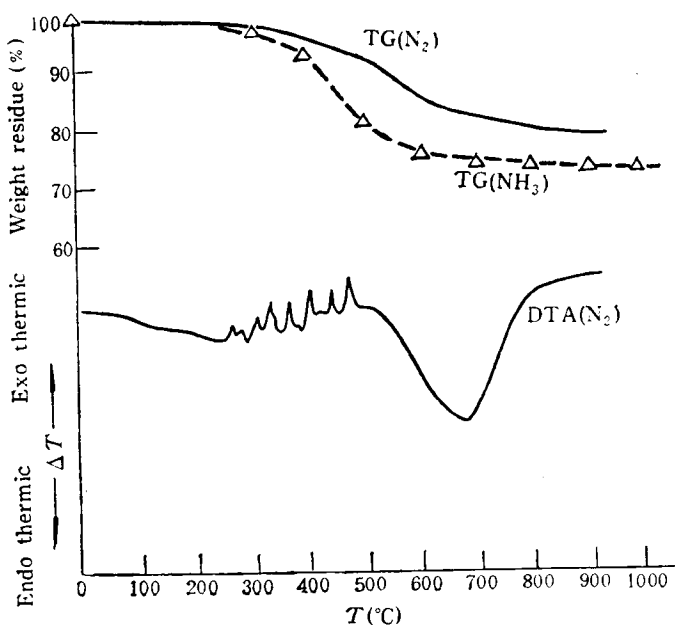


Fig. 3 TG-DTA curve of PSZ in nitrogen atmosphere and TG curve of PSZ in ammonia atmosphere

吸收减弱。收集逸出物,表明主要为低分子量 PSZ。500℃时的热解残留物已不溶不熔。从红外光谱可知 500℃时产物仍为有机物,其侧基基团的减弱可归因于脱 H_2 、脱 CH_4 的交联反应以及随温度升高低分子 PSZ 的逸出。即这一阶段为 PSZ 熔融。低分子物挥发, PSZ 分子间缩合交联的综合过程。在第二阶段(500—800℃), DTA 曲线上出现以 700℃为峰顶的宽而强的吸热峰, TG 表现出较大失重,红外谱图上 C—H 、 Si—H 、 Si—CH_3 吸收峰迅速减少至消失,并可检测到 CH_4 、 H_2 等气体逸出。表明这一阶段为 PSZ 的热分解阶段。PSZ 中的侧基 C—H 、 Si—H 、 Si—CH_3 分解断裂成 H_2 、 CH_4 等小分子逸出,而 Si—N—Si 骨架进一步发展并保留下来,逐渐从有机物转化为无机物。在第三阶段($> 800^\circ\text{C}$),从图 1 可看出, 900—1300℃红外光谱变化不大, 1300℃时,可看到存在 $\text{Si—O}(1080\text{cm}^{-1})$ 、 $\text{Si—N}(950\text{cm}^{-1})$ 与 $\text{Si—C}(830\text{cm}^{-1})$ 的部分重迭的吸收峰,元素分析其 C、H、N 含量(wt%)分别为 17.80、0.21、23.70。将 N_2 中热解产物继续在 Ar_2 中高温处理,其 X-射线衍射图示于图 4。1300℃时宽坦的衍射峰表明其结构为无定形态。但 1500℃处理后则可观察到 $\beta\text{-SiC}$ 的衍射峰($2\theta = 35.5^\circ$ 、 60° 、 72°),并且为微晶态。此外还有部分重迭的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 衍射峰($2\theta = 31^\circ$ 、 34.5° 、 35.5°)。表明产物为 $\beta\text{-SiC}$ 微晶与 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 结晶的复合体。以上结果说明这一阶段是无机结构进一步完善并且由无定形态向微晶态复合体转变的过程。

PSZ 在 NH_3 中将表现出不同的热分解特性。同样将 PSZ 在 NH_3 气氛中不同温度下的热解产物进行红外光谱分析,其侧基 C—H 、 Si—H 、 Si—CH_3 的变化亦示于图 2 中,可以看出这种情况下热分解被提前。在 400℃热处理后, Si—H 、 C—H 、 Si—CH_3 含量开始显著减少,在 600℃时这些基团已基本分解完毕。从图 3 在热分解实验中测得的热失重曲线,也可看到相应于 400—600℃范围内表现出较大失重。表明在 NH_3 气氛下 PSZ 的热分解被提前到较低温度。在 600℃已基本完成从有机物向无机物的转变。PSZ 在 NH_3 中热解时的另一特性是产生脱碳反应。元素分析表明,在 400—600℃的热解产

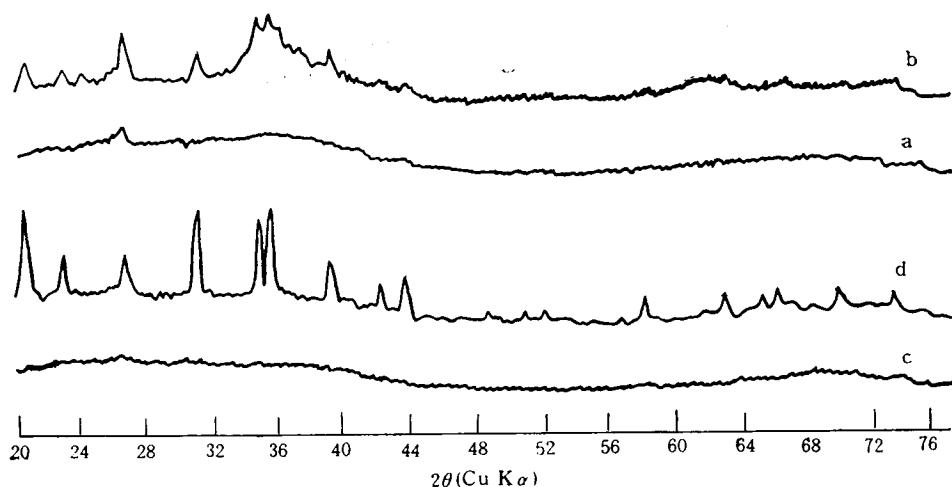


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of pyrolysis products of PSZ*

*a: N_2 , 1200℃, Ar_2 , 1300℃; b: N_2 , 1200℃, Ar_2 , 1500℃ c: NH_3 , 1000℃, Ar_2 , 1300℃; d: NH_3 , 1000℃, Ar_2 , 1500℃

物中 C 含量显著降低并伴随着 N 含量的提高。在 600—1000℃, C 含量均在 1(wt%) 以下变化。将 NH_3 中热解后的产物继续在 Ar_2 中处理至 1500℃, 所得产物 b 的红外光谱示于图 5, 与在 N_2 及 Ar_2 下处理所得试样 a 相比, $\text{Si}-\text{C}$ 吸收峰 (830cm^{-1}) 已基本消失, 重迭峰的峰顶已移向 $\text{Si}-\text{N}$ 吸收位置 (950cm^{-1})。元素分析测得 a、b 两试样的 C、H、N 含量分别为 14.45、0.00、24.04 以及 0.35、0.13、35.38。显然 b 中 C 含量已减至可忽略程度, 而其 N 含量已接近纯 Si_3N_4 的水平。同一试样的 X-射线衍射图如图 4 所示。可以看出, 在 1300℃ 处理后仍为无定形态, 而 1500℃ 处理后则已明显结晶化。其衍射图形与纯 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末完全一致, 表明它为较纯的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 结晶。

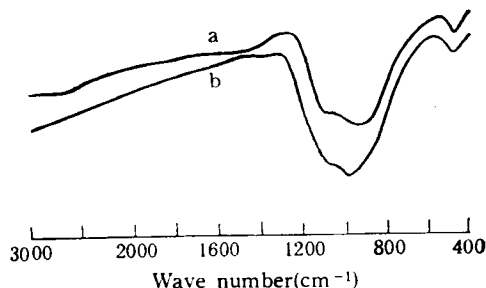
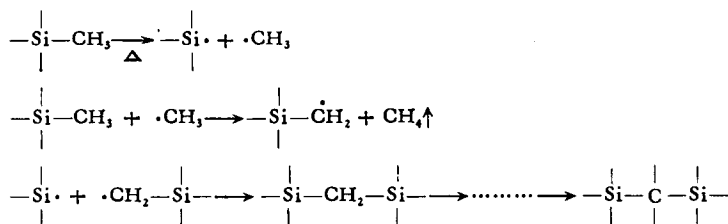


Fig. 5 Infrared spectra of pyrolysis products of PSZ*

* a: N_2 , 1200℃, Ar_2 , 1500℃; b: NH_3 , 1000℃, Ar_2 , 1500℃

2.3 聚硅氮烷中 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的分解过程探讨

上述结果表明, 以 $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 构成分子骨架结构的 PSZ, 在 N_2 中热分解后将转化为 $\text{SiC}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合体而不是纯 Si_3N_4 , 只有在 NH_3 中热解后才能得到较纯的 Si_3N_4 。这表明 PSZ 中作为侧基的 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 在热分解过程中并不会随着 CH_4 的逸出而全部损失。在图 1 所示 500℃ 下 N_2 中热解产物的红外谱图上, 波数为 1360cm^{-1} 处出现了在原样 PSZ 中所不存在的新峰, 它归属于 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 吸收峰。从 500℃ 到 700℃ 的热解产物谱图上都可观察到这一吸收峰, 可以认为存在如下分解过程:



这也是 SiC 纤维的先驱体聚碳硅烷在热分解过程中发生的反应^[7]。结果, PSZ 在热分解后不仅原有的 $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 骨架进一步发展并保留下来, 新的 $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$ 骨架也形成并发展, 最终导致 $\text{SiC}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合体。根据前述 1500℃ 热解产物的元素含量, 可求得这种复合体的组成约为: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4:\beta\text{-SiC}$ 为 1:0.8 (重量比)。可见其中 SiC 已占相当比例。

从上述讨论可知, 热解产物中 SiC 的形成来源于 PSZ 中的 $\text{Si}-\text{CH}_3$, 因此, 减少 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 含量就能降低产物中 SiC 的比例, 而这可以通过改变合成 PSZ 时原料有机氯硅烷混合单体的比例来实现^[4]。表 1 所示为不同比例下合成得到的 PSZ 及其热分解物的元素组成。可以看出, 减少 PSZ 中的 C 含量 (亦即减少 CH_3 含量), 相应热解产物的 C 含量随之减少, N 含量随之提高。即由此可提高热解产物中 Si_3N_4 的比例。这一结果反映了热解产物的组成对 PSZ 结构 (尤其是 $\text{Si}-\text{CH}_3$) 的依赖性。

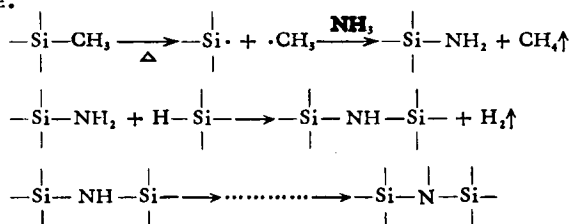
在 NH_3 气氛中热分解可以更大幅度地降低 C 含量。从图 2 可看出, 在 NH_3 气氛

Tab. 1 The elemental composition of PSZ and their pyrolysis products

Sample	PSZ (wt%)			Pyrolysis products (wt%)*		
	C	H	N	C	H	N
PSZ-1	28.62	6.83	15.77	19.67	0.30	19.48
PSZ-2	25.96	7.15	18.20	17.80	0.21	23.70
PSZ-3	20.63	8.43	22.21	13.55	0.44	27.68

* Pyrolysis condition: N₂, 1300°C, 1h

下, Si—CH₃、Si—H 在 400—600°C 间便提前产生了热分解。而且在红外光谱图上已观察不到 Si—CH₂—Si 的产生。元素分析也表明脱碳反应主要发生在这一温度段。因此可推测有如下分解过程:



在 NH₃ 气氛下 Si—CH₃ 的这种分解方式, 导致不再形成 Si—C—Si 骨架, 而是形成比 Si—C 键更为稳定的 Si—N 键结构^[6], 最终得到较纯的 α-Si₃N₄。

参 考 文 献

- [1] Yajima S, Hayashi J, Omori M. *Chem Lett*, 1975, 931
- [2] Legrow G E, Lim T F, Lipowitz J, et al. *Am Ceram Soc Bull*, 1987, 66: 363
- [3] 赵 银, 宋永才, 周慧霞. 高分子材料科学与工程, 1991, 7(3): 14
- [4] 宋永才, 赵 银, 周慧霞, 第六届全国复合材料会议, 北京: 论文集(1), 1990, 54
- [5] Hasegawa Y, Okamura K. *J. Mater Sci*, 1983, 18: 3633
- [6] Gawy T B, Grish C. *J Am Ceram Soc*, 1989, 72(2): 333

STUDY ON THE PYROLYTIC PROPERTIES OF
POLYSILAZANE

SONG Yongcai, LI Qunli, FENG Chunxiang

(National University of Defence Technology, Changsha 410073)

Abstract The pyrolytic properties of polysilazane (PSZ), synthesized from ammolytic properties of mixture of halosilanes, in N₂ or NH₃ atmosphere have been studied. The result showed that PSZ can be converted into amorphous ceramics through three pyrolytic process in N₂ atmosphere and a composite of α-Si₃N₄ crystal and β-SiC microcrystal at higher temperature. The β-SiC is formed by the pyrolysis of Si—CH₃ group, therefore, the content of Si₃N₄ in ceramics can be increased by decreasing of Si—CH₃ group in PSZ. When pyrolyzed in NH₃ atmosphere, the process of carbon removal takes place, resulted in the formation of an amorphous inorganic materials which transformed into almost pure α-Si₃N₄ crystal at 1500°C.

Key words Polysilazane, Pyrolytic properties, Silicon nitride, Silicon carbide