

# 新型 SiOC 陶瓷前驱体的合成及性能

吴纪全 王 丁 王秀军 李永明 徐彩虹

(中国科学院化学研究所,北京 100190)

**文 摘** 采用四甲基四乙烯基环四硅氧烷(TMTVS)与四甲基环四硅氧烷(TMS)通过阳离子开环聚合反应制备了含 Si—H 及 Si—CH=CH<sub>2</sub> 官能团的聚硅氧烷。用红外、核磁、凝胶渗透色谱及热重分析对该聚硅氧烷进行了表征,结果表明其结构与设计相吻合,其分子量、黏度及 Si—H、Si—CH=CH<sub>2</sub> 的比例可以通过改变原料比例来调节。这种新型聚硅氧烷用作 SiOC 陶瓷前驱体具有低黏度、高陶瓷产率等特点。

**关键词** 聚硅氧烷,陶瓷前驱体,SiOC

## Synthesis and Properties Investigation of New Precursor for SiOC Ceramic

Wu Jiquan Wang Ding Wang Xiujun Li Yongming Xu Caihong

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

**Abstract** Polysiloxanes containing Si—H and Si—CH=CH<sub>2</sub> were synthesized by cationic ring-opening polymerization of 1,2,3,4-tetramethyl-1,2,3,4-tetravinyl cyclotetrasiloxane and 1,2,3,4-tetramethyl cyclotetrasiloxane. The polysiloxanes were characterized by fourier transfer infrared spectrometer, nuclear magnetic resonance, gel permeation chromatography, and thermogravimetric analyses. The results indicated the polymers have designed structure, their molecular weight, viscosities, and the ratios of Si—H to Si—CH=CH<sub>2</sub> could be adjusted by changing the ratio of raw materials. The new polysiloxanes have low viscosity and high ceramic yield.

**Key words** Polysiloxane, Ceramic precursor, SiOC

### 0 引言

利用聚合物前驱体转化法制备陶瓷材料(PDCs)<sup>[1]</sup>,首要的一步是设计合成具有优良加工性和高陶瓷产率的聚合物前驱体。采用聚硅氧烷陶瓷前驱体制备的 SiOC 陶瓷具有优良的力学性能<sup>[2-3]</sup>、较高的热稳定性<sup>[4-5]</sup>及化学稳定性<sup>[6]</sup>,与制备 SiCN,特别是 SiC 陶瓷所需要的前驱体聚硅氮烷、聚硅碳烷相比,聚硅氧烷陶瓷前驱体具有成本低的突出优势。聚硅氧烷前驱体分子结构的多样性与热解加工工艺的调控相结合,使得 Si、C、O 的元素组成与价键连接方式可在很宽的范围内调控,进而设计得到具有不同性质的 SiOC 陶瓷<sup>[7]</sup>。

常规线性聚硅氧烷,如甲基硅油和硅橡胶,由于高温易发生成环降解而不能作为 SiOC 陶瓷前驱体。一些商用的硅树脂,如甲基硅树脂、乙烯基硅树脂、苯

基硅树脂,理论上都可以作为 SiOC 陶瓷前驱体。然而具有较高陶瓷产率的硅树脂由于具有较高的支化度和体型结构,室温下往往为固体或需要有一定溶剂才能保证一定的储存期,给一些应用带来了不便。

将甲基乙烯基硅氧烷环体与甲基氢硅氧烷环体、含氢硅油与甲基乙烯基硅氧烷环体<sup>[8]</sup>或乙烯基硅油与含甲基氢硅氧烷环体进行混合交联固化、再经过惰性气氛热解来制备 SiOC 陶瓷,可以部分克服硅树脂体系的不足,但加工过程中小分子环体的挥发是很难避免的一个问题。Shen 等人<sup>[9]</sup>报道了一种通过氯硅烷水解制备的含有 Si—H、Si—Ph 或 Si—CH=CH<sub>2</sub> 的共聚物,是一种很好的 SiOC 陶瓷聚合物前驱体,同时可通过控制热解温度制备得到具有高玻璃化温度的耐高温树脂材料,但在水解缩聚反应制备该前驱体过程中容易产生一些支化结构,会增加黏度和降低储

收稿日期:2012-08-28

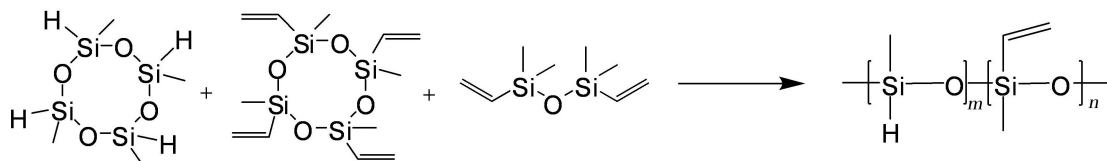
基金项目:国家自然科学基金(50973114),科技部(2010CB934705,2012CB933200)资助

作者简介:吴纪全,1986 年出生,硕士,研究方向为基于聚合物前驱体的微纳孔材料

通讯作者:徐彩虹,研究员,博士生导师,主要从事元素有机聚合物设计合成及应用研究。E-mail: caihong@iccas.ac.cn

存稳定性,同时使用氯硅烷原料易导致产物中残留氯,从而限制其在微电子封装等领域的应用。

受前述工作的启发,本文利用混合硅氧烷环体进行阳离子开环聚合制备了含 Si—H 及 Si—CH=CH<sub>2</sub> 的线性聚硅氧烷,以用作 SiOC 陶瓷前驱体。该前驱体官能团比例可以通过调整原料比例方便调节,且兼具低黏度、高陶瓷产率、良好的储存稳定性等特点,克服了上述硅树脂、混合环体及水解共聚物体系的不足。



将 TMS、TMTVS 按一定摩尔比加入到三口烧瓶中,机械搅拌下加入引发剂三氟甲基磺酸(1wt% ~ 1.5wt%),搅拌均匀后加热升温至(65±3)℃,并保温反应 5~6 h,将封端剂 TMDVS 加入到反应体系中,反应一段时间至体系黏度无明显变化,结束反应。待温度降至室温后,向体系通入足量的氨气,于 140~150℃下真空减压蒸馏除去低沸物,经 G3 砂芯漏斗过滤,得到具有一定黏度的无色透明液体。

### 1.3 结构表征

凝胶渗透色谱(GPC)分析:采用 Waters 公司的 1515 型凝胶色谱仪测定,四氢呋喃为溶剂,聚苯乙烯为标准,测试温度为 25℃。

黏度:采用 Brook Field 公司的 HADV-Ⅱ型黏度计测定,测试温度为 28℃。

红外光谱:采用 Bruker 公司的 Tensor-27 型傅里叶红外光谱仪。

热重分析:采用日本精工 S II EX-STAR TG/DTA6300 热重分析仪于氮气气氛下测定。

核磁共振(NMR):采用 Bruker Avance 400 液体核磁共振波谱仪。

## 2 结果和讨论

### 2.1 PSO 的表征

通过调整硅氧烷环体 TMS、TMTVS 以及 TMDVS 的摩尔比,合成了一系列分子量不同的 PSO。图 1 为 TMS、TMTVS、TMDVS 三者比例为 1.2:1:0.013 时所合成线性聚硅氧烷 PSO 的核磁共振氢谱图, $\delta$  位于 5.98 和 5.84 处的峰为 Si—CH=CH<sub>2</sub> 的特征峰,4.71 处的峰为 Si—H 的特征峰。

图 2 为所合成的线性 PSO 及其交联固化产物 PSO-cured 的红外光谱图。交联前样品谱图中,2 160 cm<sup>-1</sup> 处为 Si—H 的伸缩振动峰,1 600 cm<sup>-1</sup> 为 Si—CH=CH<sub>2</sub> 中 C=C 的伸缩振动吸收峰,960

## 1 实验

### 1.1 主要原料

四甲基四乙烯基环四硅氧烷(TMTVS),四甲基二乙烯基二硅氧烷(TMDVS),吉林好友工贸有限公司;四甲基环四硅氧烷(TMS),润禾化工有限公司;三氟甲基磺酸,阿法埃莎化学试剂公司。

### 1.2 聚硅氧烷前驱体的合成

合成聚硅氧烷(PSO)的反应式如下:

cm<sup>-1</sup>处也为 Si—CH=CH<sub>2</sub> 的吸收峰;3 020 和 3 060 cm<sup>-1</sup>处为 Si—CH=CH<sub>2</sub> 中 C—H 的吸收峰。由于实验过程中摩尔投料比 Si—H > Si—CH=CH<sub>2</sub>,交联以后 Si—CH=CH<sub>2</sub> 基本反应完全, Si—H 还有一部分没有反应,这从图 2 曲线中也能表现出来。PSO-cured 的红外光谱图中,1 600、960、3 020 及 3 060 cm<sup>-1</sup>处的 Si—CH=CH<sub>2</sub> 特征吸收峰几乎全部消失,而 2 160 cm<sup>-1</sup>处的 Si—H 的吸收峰依然存在,但强度已经较交联前明显减弱。

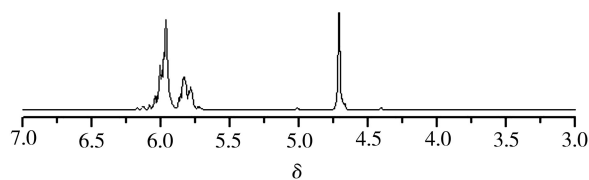


图 1 PSO 的<sup>1</sup>H NMR 谱图

Fig. 1 <sup>1</sup>H NMR spectra of PSO

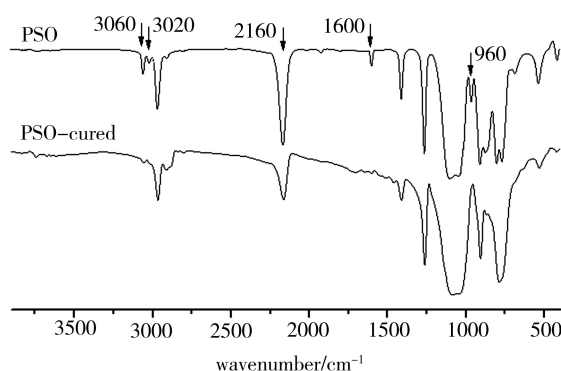


图 2 PSO 交联前后的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of uncured and cured PSO

### 2.2 PSO 黏度和分子量的表征

一系列线性 PSO 的分子量和黏度测量结果如表 1 所示。可以看出,通过调整 TMDVS 的比例,可以调节 PSO 的分子量及黏度,另外还可以通过改变 TMS、宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 2 期

TMTVS 比例来调节 PSO 中 Si—H、Si—CH=CH<sub>2</sub> 的比例。

表 1 PSO 分子量及黏度

Tab.1 Molecular weights and viscosities of polysiloxanes

PSO	R <sup>1)</sup>	M <sub>n</sub> /g·mol <sup>-1</sup>	M <sub>w</sub> /g·mol <sup>-1</sup>	M <sub>p</sub> /g·mol <sup>-1</sup>	黏度 <sup>2)</sup> /mPa·s
1	1.2:1:0.033	4248	6981	8578	67.3
2	1.2:1:0.013	1612	7333	14694	111.8
3	1.6:1:0.040	1980	4457	6952	49.7
4	1.6:1:0.016	4137	8411	11616	73.5

注:1)R 代表 TMS、TMTVS、TMDVS 的摩尔投料比;2)黏度测试条件为 25℃。

### 2.3 PSO 的热重分析

图 3 中的两条曲线分别为 PSO 交联前后的 TGA 曲线,可以看出,PSO 交联前后热失重曲线差别较大。交联前的线性 PSO 有两个失重台阶:第一个失重台阶(<300℃),主要是小分子的挥发导致的失重,在 400~500℃有一平台,550℃之后的失重台阶主要伴随的是低聚物的裂解以及整个 PSO 的陶瓷化过程,到 1 000℃时陶瓷产率为 78.5%;对于交联后具有三维网络结构的 PSO-cured,其失重曲线主要有一个失重台阶,550℃之前伴有微量的小分子挥发,失重明显少于未交联的线性 PSO,550℃以后伴随一些低聚物的裂解及整个交联网络的陶瓷化过程。1 000℃时陶瓷化产率高达 84.4%,比交联前提高约 6%。

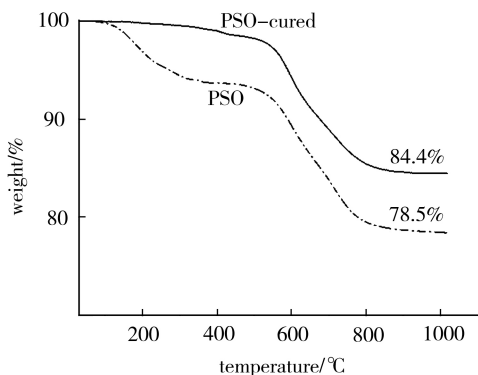


图 3 PSO 交联前后的 TG 图(氮气,10℃/min)

Fig. 3 TG curves of uncured and cured PSO under nitrogen (10℃/min)

### 3 结论

采用含有反应性官能团(Si—H, Si—CH=CH<sub>2</sub>)的硅氧烷环体进行阳离子开环聚合,通过调整原料比例,可以方便地得到官能团比例、分子量可调的线性 PSO,该线性 PSO 具有较低的黏度和良好的储存稳定性。由于其同时含有大量的 Si—H 和 Si—CH=CH<sub>2</sub>,因而在加热及催化剂作用下易交联固化,具有高陶瓷产率,固化前后其陶瓷产率分别为 78.5% 和 84.4%。

### 参考文献

- [1] Colombo P, Gabriela M, Ralf Riedel R, et al. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2010, 93: 1805
- [2] Moysan C, Riedel R, Harshe R, et al. Mechanical characterization of a polysiloxane-derived SiOC glass[J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2007, 27: 397
- [3] Colombo P, Hellmann J R, Shellman D L. Mechanical properties of silicon oxycarbide ceramic foams[J]. Am. Ceram. Soc., 2001, 84: 2245
- [4] Soraru G D, Liu Q, Interrante L V, et al. Role of precursor molecular structure on the microstructure and high temperature stability of silicon oxycarbide glasses derived from methylene bridged polycarbosilanes[J]. Chem. Mater., 1998, 10: 4047
- [5] Nghiem Q D, Cho S J, Kim D P. Synthesis of heat-resistant mesoporous SiOC ceramic and its hydrogen adsorption[J]. J. Mater. Chem., 2006, 16: 558
- [6] Soraru G D, Modena S, et al. Chemical durability of silicon oxycarbide glasses[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2002, 85: 1529
- [7] Riedel R, Toma L, Janssen E, et al. Piezoresistive effect in SiOC ceramics for integrated pressure sensors[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2010, 93: 920
- [8] 李亚利,安海娇,侯峰,等. 液态聚硅氧烷合成致密硅氧碳陶瓷的方法[P]. CN101074159
- [9] Shen Qionghua. Process for preparing siloxane-based compositions and derivative compositions thereof [P]. WO 2008036662

(编辑 李洪泉)