

陶瓷先驱体 Polyvinylsilazane-*b*-Polystyrene 的合成及纳米陶瓷颗粒的制备

邵金华¹, 余煜玺^{2,3}, 赖德林², 许春来⁴

(1. 华北水利水电学院机械学院, 郑州 450011; 2. 厦门大学材料学院材料科学与工程系, 厦门 361005;
3. 福建省防火阻燃材料重点实验室, 厦门 361005; 4. 北京航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

摘要:以 DTBA 为链转移剂, VSZ 和苯乙烯为单体, 通过可逆加成断裂链转移 (RAFT) 聚合合成了嵌段共聚物陶瓷先驱体 Polyvinylsilazane-*b*-Polystyrene (PVSZ-*b*-PS)。利用 DLS、TEM、AFM 等技术, 考察了 PVSZ-*b*-PS 在选择性溶剂 DMF 中自组装成胶束的行为。结果表明, 胶束为核-壳结构的球形, 其中 PVSZ 为核、PS 为壳, 胶束直径 70 ~ 110 nm。PVSZ-*b*-PS 胶束制成的聚合物膜能完整保留胶束的球形特征, 800 °C 热解能制得直径为 30 ~ 40 nm 的纳米陶瓷颗粒。XRD 结果表明陶瓷颗粒是 SiC 结晶相。

关键词: 嵌段共聚物; 纳米颗粒; 热解

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2011)05-1266-05

Synthesis of Polyvinylsilazane-*b*-Polystyrene Ceramic Precursor and Preparation of Ceramic Nanoparticles

TAI Jin-hua¹, YU Yu-xi^{2,3}, LAI De-lin², XU Chun-lai⁴

(1. School of Mechanical, North China University of Water Conservancy and Electric Power, Zhengzhou 450011, China;
2. Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
3. Key Laboratory of Fire Retardant Materials of Fujian Province, Xiamen 361005, China;
4. Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

(Received 18 April 2011, accepted 30 July 2011)

Abstract: The ceramic precursor, diblock copolymer polyvinylsilazane-*b*-block-polystyrene (PVSZ-*b*-PS), was synthesized by reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) free radical polymerization methods using vinylsilazane and styrene as monomer. The diblock copolymer was found to organize into spherical micelles in N,N-dimethylformamide. The micelle core consists of PVSZ and the shell consists of polystyrene, the diameters of the micelles evaluated by DLS and TEM ranged from 70 nm to 110 nm. Upon evaporation of the solvent, these micelles self-assemble into polymer film, which was pyrolyzed at 800 °C to obtain ceramic nanoparticles. The diameters of the ceramic particles estimated by AFM and SEM ranged from 30 nm to 40 nm. XRD analysis of the ceramic particles revealed that it was SiC grain.

Key words: block copolymer; nanoparticle; pyrolysis

收稿日期: 2011-04-18; 修订日期: 2011-07-30

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 51175444); 中央高校(厦门大学) 基本科研业务费专项资金 (2011121002); 福建省重大平台建设基金 (2009J1009)

作者简介: 邵金华 (1973-), 女, 河南省人, 讲师。E-mail: tjh@ncwu.edu.cn

通讯作者: 余煜玺, 副教授。E-mail: yu_heart@xmu.edu.cn

1 引言

有机聚合物先驱体热解法制备陶瓷(Polymer Derived Ceramics, PDC)涉及到采用化学方法合成先驱体聚合物,然后成型、热解得到陶瓷,开辟了从有机高分子制备无机陶瓷的新途径,对传统陶瓷工艺作出了革命性的创新^[1-5]。PDC陶瓷的优点是:(1)材料的可设计性强,可通过分子设计对先驱体组成、结构进行设计和优化,进而实现对陶瓷的组成与结构的设计;(2)良好的工艺性,可纺成丝、模塑成型等;(3)可在不加烧结助剂的情况下较低温烧成,避免高温烧结的弊端。PDC陶瓷一般以有机硅聚合物作为先驱体,包括:聚硅烷(Polysilane)^[1]、聚碳硅烷(Polycarbosilane)^[2]、聚硅氧烷(Polysiloxane)^[1]、聚硅氮烷(Polysilazane)^[3]、聚硼硅氮烷(Polyborosilazane)^[3]等主要类型。

最近,一种新型陶瓷先驱体-嵌段共聚物陶瓷先驱体引起了材料界的广泛关注^[6-12]。嵌段共聚物陶瓷先驱体是由两段或更多段有不同化学性质的聚合物链通过共价键相连而组成的长链高分子,由于组成共聚物的每种聚合物之间的不相溶特性、热动力学竞争效应使得不同嵌段趋向于隔离在不同的区域,从而能产生微区结构尺寸通常在10~100 nm的微相分离^[6]。因而,利用嵌段共聚物陶瓷先驱体的微相分离特性制备各种纳米结构陶瓷。例如, Malenfant^[13]利用嵌段共聚物 Polynorbornene-b-Polydecaborane 制备了 BCN 纳米结构陶瓷。Matsumoto^[14,15]利用碳硅烷嵌段共聚物陶瓷先驱体制备了硅基陶瓷纳米颗粒。Kim^[16,17]利用嵌段共聚物 Polyvinylsilazane-b-Polystyrene(PVSZ-b-PS)和 Polycarbosilane-b-Polystyrene 分别制备了有序中孔结构的 SiCN 陶瓷和高比表面积的中孔 SiC 陶瓷。

本文采用可逆加成-断裂链转移(Reversible Addition-Fragmentation Transfer, RAFT)自由基聚合合成嵌段共聚物陶瓷先驱体 PVSZ-b-PS,利用该嵌段共聚物在选择性溶剂中的微相分离特性组装成核-壳结构的微胶束,然后热解转化成硅基纳米陶瓷颗粒。利用嵌段共聚物陶瓷先驱体微相分离特性制备纳米陶瓷颗粒开创了一条制备纳米陶瓷材料的新途径。

2 实验

2.1 原材料

乙烯基环硅氮烷(VSZ,商品名 Ceraset,美国 Kion 公司);苯乙烯(Styrene),N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide,DMF,天津市福晨化学试剂厂);偶氮二异丁腈(AIBN,上海化学试剂总公司);甲苯(湖南衡阳有机试剂厂);以上试剂均为分析纯。RAFT 试剂双硫酯类化合物 4-diethylthiocarbamylsulfanyl-methylbenzoic acid(DTBA)根据文献[16]合成。

2.2 PVSZ-b-PS 的合成及纳米陶瓷颗粒的制备

所有反应在氮气气氛下进行。嵌段共聚物陶瓷先驱体 PVSZ-b-PS 的合成采用 RAFT 活性自由基聚合,AIBN 为引发剂,DTBA 为链转移试剂。将 10 g VSZ、186 mg AIBN 和 924 mg DTBA 放入 100 mL 三口烧瓶中,加入 18 mL 甲苯搅拌至试剂完全溶解,抽真空充氮气三次,在 120℃下搅拌反应 48 h,冷却到室温后,加入 5 g 苯乙烯与 31 mg AIBN,然后升温至 120℃搅拌反应 6 h,最后脱除二甲苯和小分子得到嵌段共聚物 PVSZ-b-PS。

将 PVSZ-b-PS 配置成浓度为 20 wt% 的 DMF 溶液,PVSZ-b-PS 在 DMF 中形成核-壳结构的微胶束。PVSZ-b-PS 的 DMF 溶液倒入聚四氟乙烯盘中,在 100℃蒸发 24 h 去除溶剂,然后真空中 110℃交联 12 h,得到 1 mm 厚的 PVSZ-b-PS 膜,将 PVSZ-b-PS 膜在氮气气氛中 800℃热解 2 h 得到包含纳米颗粒的黑色陶瓷膜。升温速率 1℃/min,氮气流量控制在 30~50 mL/min 之间。

2.3 表征

采用 Perkin-Elmer 1730 型红外光谱仪进行化学结构分析;采用 Otsuka Photol SLS-6000HL 动态光散射仪(Dynamic light scattering, DLS)测量溶液中胶束粒子大小及分布;采用 WRT-1 型热失重分析仪和 CRY-2 型差热扫描量热仪分析样品的热性能,实验条件:最高温度 1000℃,升温速度 10℃/min,气氛氮气;采用 Zeiss

Ultra55 型扫描电子显微镜和 Digital Instruments 公司的 NanoScope IIIa-D 3000 型原子力显微镜观察表面形貌; X 射线衍射分析采用 Siemens D500 型衍射仪, Cu 靶, 波长 0.154 nm; 高分辨透射电子形貌采用 Tecnai F30 型透射电子显微镜上进行观察。

3 结果与讨论

PVSZ-b-PS 嵌段共聚物陶瓷先驱体采用 RAFT 活性自由基聚合进行合成。RAFT 聚合的关键是选择合适的 RAFT 试剂。本文在参考文献 [16] 的基础上, 采用 DTBA 双硫酯类化合物作为 RAFT 试剂。聚合反应时, 首先以 AIBN 为引发剂, DTBA 为 RAFT 试剂, 于 120 °C 反应 48 h, 得到均聚物 PVSZ, 然后以此作为大分子链转移剂, 以 AIBN 为引发剂, 进一步引发第二单体苯乙烯在 120 °C 反应 6 h, 制得两嵌段共聚物陶瓷先驱体 PVSZ-b-PS。PVSZ-b-PS 的理想结构与反应路线如图 1 所示。

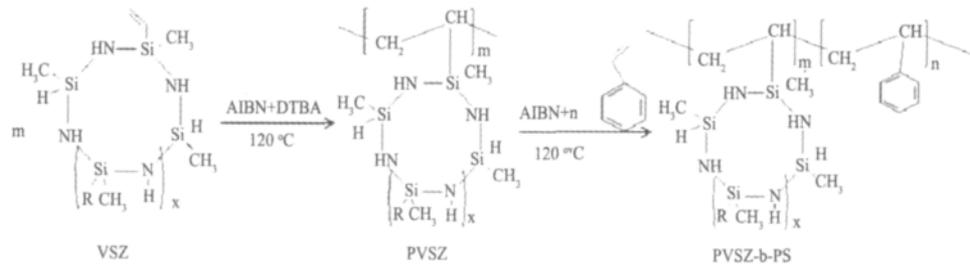


图 1 PVSZ-b-PS 嵌段共聚物的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of PVSZ-b-PS diblock copolymer

VSZ 与 PVSZ-b-PS 的 FT-IR 谱图如图 2 所示。VSZ 与 PVSZ-b-PS 的 FT-IR 谱图上可以观察到的吸收峰有: 3400 cm^{-1} 处的 N-H 伸缩振动, 3050 cm^{-1} 处的不饱和 C-H ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) 伸缩振动, 2980 cm^{-1} 和 2950 cm^{-1} 处的饱和 C-H 伸缩振动, 2100 cm^{-1} 处的 Si-H 伸缩振动, 1400 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 处的 C=C 伸缩振动, 1250 cm^{-1} 处的 Si-CH₃ 振动, 1120 cm^{-1} 处的 N-H 伸缩振动, 880 cm^{-1} 处的宽峰属于 Si-N-Si 伸缩振动。VSZ 发生 RAFT 聚合后, 在 1700 cm^{-1} 处出现了新峰, 该吸收峰归因于 RAFT 试剂末端羰基的吸收。因此, FT-IR 谱图结果证实 DTBA 已参与到 VSZ 的 RAFT 聚合, 形成了大分子链转移剂, 最终得到了 PVSZ-b-PS 两嵌段共聚物。

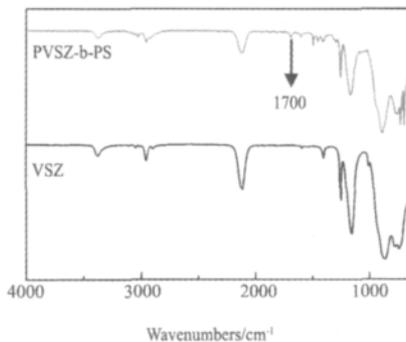


图 2 VSZ 与 PVSZ-b-PS 的红外图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of the VSZ and the PVSZ-b-PS

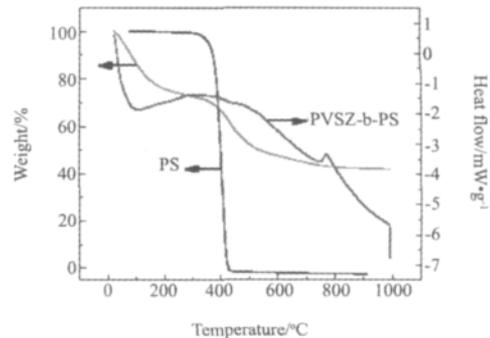


图 3 PVSZ-b-PS 的 TGA-DSC 曲线以及 PS 的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA-DSC curves of PVSZ-b-PS, together with TGA curve of PS

图 3 为 PVSZ-b-PS 的 TGA-DSC 曲线, 为对比给出了 PS 的 TGA 曲线。从图中可以看出, PVSZ-b-PS 的热解过程分为三个阶段: 第一阶段是 50 ~ 300 °C 之间, 有 25wt% 左右的失重, 主要是 PVSZ 链段中的小分子挥发; 第二阶段是 300 ~ 600 °C 之间, 有额外 25wt% 左右的失重, 从 PS 的 TGA 曲线推测, 该温度区间的失重主要是 PS 链段的分解引起的; 第三阶段是 600 ~ 1000 °C 之间, 此温度段失重较小, 仅为 10wt% 左右, 发生 PVSZ

链段从有机到无机的转换。综合 TGA-DSC 曲线的结果,可以推断在 300 ~ 600 °C 之间,由于 PS 链段的分解, PVSZ-b-PS 嵌段聚合物转变成由来自 PS 分解产生的孔洞围绕的纯 PVSZ 区,随着温度升高,孤立的 PVSZ 区逐渐转变为陶瓷,并聚集成细颗粒,在 800 °C 左右,细颗粒发生结晶。PVSZ-b-PS 的 DSC 曲线在 800 °C 左右出现的结晶放热峰证实了这一点。这个推断也与后续的 XRD、SEM 和 TEM 结果相一致。

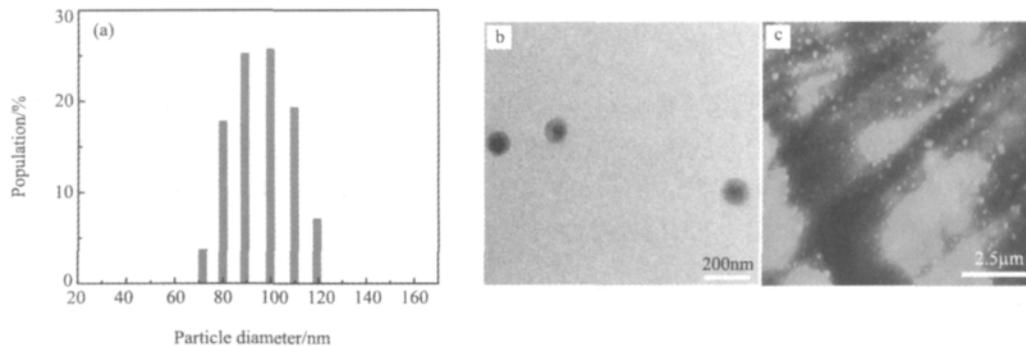


图4 PVSZ-b-PS 微胶束在 DMF 中的尺寸分布 DLS 直方柱图(a) 和 TEM 照片(b); PVSZ-b-PS 薄膜 AFM 图(c)
Fig. 4 DLS histogram(a) and TEM image(b) of PVSZ-b-PS micelles in DMF; AFM micrograph of PVSZ-b-PS film(c)

嵌段共聚物中不同链段通常是热力学不相容的,这就导致它们在溶液中趋向自组装。在选择性溶剂中,能够组装成以不溶性链段为核,溶剂化链段为壳的胶束^[6]。将 PVSZ-b-PS 溶解在 DMF 中,由于 DMF 是 PS 链的良溶剂、PVSZ 链的沉淀剂,在 DMF 中嵌段共聚物 PVSZ-b-PS 发生了“自组装”,形成以 PVSZ 为核,PS 为壳的胶束结构。图 4(a) 是 PVSZ-b-PS 微胶束在 DMF 中的尺寸分布 DLS 直方柱图,胶束直径在 70 ~ 110 nm,粒径分布相对较窄。采用 TEM 观察了胶束的形貌,图 4(b) 是 PVSZ-b-PS 微胶束 TEM 照片,可以看出球形胶束是主要的形态,胶束球形比较规整,直径在 70 ~ 110 nm,这与 DLS 测试结果一致。从图 4(b) 也可以看出胶束有明显的核壳结构,证实 PVSZ-b-PS 在 DMF 中发生了自组装。将 PVSZ-b-PS 的 DMF 溶液倒入聚四氟乙烯盘中,蒸干溶剂后,得到 PVSZ-b-PS 薄膜。图 4(c) 是 PVSZ-b-PS 薄膜的 AFM 照片,从图中可以看出,薄膜由球形颗粒组成,进一步证实 PVSZ-b-PS 在 DMF 中发生了自组装,形成了球形胶束,溶剂蒸发后,胶束的球形结构能够完整保留。

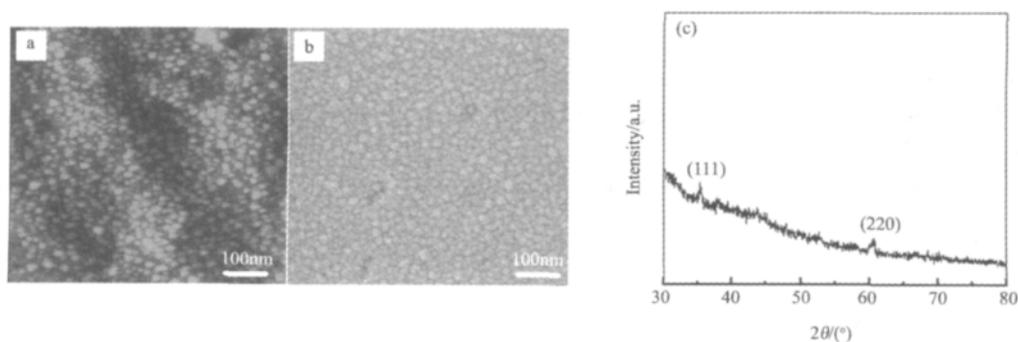


图5 PVSZ-b-PS 薄膜 800 °C 热解 2 h 后的 AFM 图(a), SEM 形貌(b), XRD 图谱(c)

Fig. 5 AFM image(a), SEM image(b) and XRD pattern(c) of the PVSZ-b-PS film pyrolyzed at 800 °C

嵌段共聚物陶瓷先驱体 PVSZ-b-PS 在 DMF 中自组装后制备成薄膜在 800 °C 热解 2 h 转变为陶瓷。图 5(a) 是 800 °C 热解 2 h 后的 AFM 图。从图中可以看出, PVSZ-b-PS 薄膜热解后转变成致密的陶瓷膜,陶瓷膜由细小的纳米颗粒组成,这些纳米颗粒是由嵌段共聚物陶瓷先驱体 PVSZ-b-PS 自组装成球形胶束后转变而来,颗粒直径在 30 ~ 40 nm,颗粒直径小于自组装胶束直径是由于 PS 链段的完全分解与 PVSZ 链段的有机组分分解造成的。图 5(b) 是 PVSZ-b-PS 薄膜 800 °C 热解 2 h 制备的陶瓷膜的 SEM 照片,进一步证实薄膜是由细陶瓷颗粒组成,颗粒直径在 30 ~ 40 nm。图 5(c) 是陶瓷膜的 XRD 谱图,从图中可以观察到归属于 β -SiC

的2个衍射峰,即 2θ 角分别为 26.5° 和 60.1° 的(111)和(220)衍射峰,但是衍射峰强度不强,表明陶瓷膜结晶性不高,仍然以无定型相为主,细晶SiC颗粒应镶嵌在无定型相中。

综合上述结果,可以推断利用嵌段共聚物PVSZ-*b*-PS在DMF溶剂中的自组装可以制备核-壳结构的胶束,该胶束制备的嵌段共聚物膜能完整的保留胶束的球形形状,并且热解后能制成纳米陶瓷颗粒。

4 结 论

采用RAFT自由基聚合成功合成了分子量分布较窄的嵌段共聚物陶瓷先驱体PVSZ-*b*-PS。PVSZ-*b*-PS在DMF中可以组装成PVSZ为核、PS为壳的核-壳结构的球形胶束,胶束直径在70~110 nm,粒径分布相对较窄。由PVSZ-*b*-PS胶束构成的聚合物膜能完整保留胶束的球形特征,并能在 800°C 热解2 h制得直径为30~40 nm的纳米陶瓷颗粒。XRD结果表明陶瓷颗粒是SiC结晶相。

参 考 文 献

- [1] Laine R M, Babonneau F. Pre-ceramic Polymer Routes to Silicon Carbide[J]. *Chem. Mater.*, 1993 **5**: 260-279.
- [2] Birot M, Pillot J P, Dunogues J. Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes and Polycarbosilazanes as Precursors of Ceramics[J]. *Chem. Rev.*, 1995 **95**: 1443-1477.
- [3] Kroke E, Li Y L, Konetschny C, et al. Silazane Derived Ceramics and Related Materials[J]. *Mater. Sci. Eng. Res.* 2000 **26**: 97-199.
- [4] Riedel R, Mera G, Hauser R, et al. Silicon-based Polymer-derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications[J]. *J. Cer. Soc. Jp.*, 2006 **114**(6): 425-444.
- [5] Colombo P, Riedel R, Soraru G D, et al. Polymer Derived Ceramics: from Nanostructure to Applications[M]. DEStech Publications, Inc., 2009.
- [6] Kim H C, Park S M, Hinsberg W D. Block Copolymer Based Nanostructures: Materials, Processes, and Applications to Electronics[J]. *Chem. Rev.* 2010 **110**: 146-177.
- [7] Lazzari M, Quintela M A L. Block Copolymers as a Tool for Nanomaterial Fabrication[J]. *Adv. Mater.* 2003 **15**: 1583-1594.
- [8] Grubbs R B. Hybrid Metal-polymer Composites from Functional Block Copolymers[J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2005 **43**: 4323-4336.
- [9] Darling S B. Directing The Self-assembly of Block Copolymers[J]. *Prog. Polym. Sci.* 2007 **32**: 1152-1204.
- [10] Simon P F W, Ulrich R, Spiess H W, et al. Block Copolymer-ceramic Hybrid Materials from Organically Modified Ceramic Precursors[J]. *Chem. Mater.* 2001 **13**: 3464-3486.
- [11] Templin M, Franck A, Chesne A D, et al. Organically Modified Aluminosilicate Mesostructures from Block Copolymer Phases[J]. *Science* 1997, **278**: 1795-1798.
- [12] Lee J, Orilall M C, Warren S C, et al. Direct Access to Thermally Stable and Highly Crystalline Mesoporous Transition-metal Oxides with Uniform Pores[J]. *Nat Materials* 2008 **7**: 222-228.
- [13] Malenfant P R L, Wan J L, Taylor S T, et al. Self-assembly of an Organic-inorganic Block Copolymer for Nano-ordered Ceramics[J]. *Nat Nanotechnol* 2007 **2**: 43-46.
- [14] Matsumoto K, Matsuoka H. Synthesis of Core-crosslinked Carbosilane Block Copolymer Micelles and Their Thermal Transformation to Silicon-based Ceramics Nanoparticles[J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2005 **43**: 3778-3787.
- [15] Matsumoto K, Nakashita J, Matsuoka H. Synthesis of Silicon Nitride Based Ceramic Nanoparticles by the Pyrolysis of Silazane Block Copolymer Micelles[J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2006 **44**: 4696-4707.
- [16] Nghiem Q D, Kim D, Kim D P. Synthesis of Inorganic-organic Diblock Copolymers as a Precursor of Ordered Mesoporous SiC Ceramic[J]. *Adv. Mater.* 2007 **19**: 2351-2354.
- [17] Nghiem Q D, Kim D P. Direct Preparation of High Surface Area Mesoporous SiC-based Ceramic by Pyrolysis of a Self-assembled Polycarbosilane-block-polystyrene Diblock Copolymer[J]. *Chem. Mater.* 2008 **20**: 3735-3739.