

## 聚乙烯基硅氮烷微球的合成及陶瓷化

邵金华<sup>1</sup>, 余煜玺<sup>2,3</sup>, 赖德林<sup>2</sup>, 伞海生<sup>4</sup>

(1. 华北水利水电学院机械学院, 河南 郑州 450011; 2. 厦门大学材料学院材料科学与工程系;  
3. 福建省防火阻燃材料重点实验室; 4. 厦门大学萨本栋微米纳米科学技术研究院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用沉淀共聚合方法制备了聚乙烯基硅氮烷脞(PVSZ)微球。其中乙烯基环硅氮烷与二乙烯基苯为共单体, 偶氮二异脞(AIBN)为引发剂, 乙脞为溶剂。聚合反应 12h 制备的微球表面光滑, 粒径为 700 nm~780 nm, 分散性良好。能量色谱(EDS)证明微球包含 Si、C、N 元素; 红外光谱(FT-IR)表明微球化学结构是 PVSZ; 微球 1000 °C 热解, 陶瓷产率为 35%。热解温度低于 1300 °C 时, PVSZ 微球的热解产物能完整地保持球形结构、表面光滑; X 射线衍射(XRD)表明产物呈非晶态; 热解温度 1500 °C 时, 球形结构破坏, 产物结晶, 生成了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶粒。

**关键词:** 沉淀共聚合; 聚乙烯基硅氮烷; 微球; 热解; 陶瓷

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1000-7555(2012)07-0005-05

近年来, 聚合物先驱体转化法制备陶瓷(PDC)取得了很大进展<sup>[1]</sup>。聚乙烯基硅氮烷(PVSZ)是常用的 SiCN 陶瓷先驱体<sup>[2]</sup>, 人们已采用 PVSZ 制成了 SiCN 陶瓷块体、粉末、薄膜与纤维<sup>[3]</sup>。但尚未见到由 PVSZ 合成聚合物微球及相应陶瓷微球的报道。

沉淀聚合法可以在不加稳定剂的情况下制备尺寸和形状单分散分布的聚合物微球。Silver 采用沉淀聚合在不加稳定剂的情况下合成了粒径窄分布的聚二乙烯基苯(PDVB)微球<sup>[4]</sup>。由于制备的 PDVB 微球含有丰富的乙烯基基团, 因此, 利用乙烯基很容易对微球进行修饰改性。通常采用沉淀共聚合对微球进行改性, 即将二乙烯基苯单体与另一单体进行共聚反应<sup>[5]</sup>。本文采用乙烯基环硅氮烷(VSZ)与二乙烯基苯(DVB255)的沉淀共聚合制备了单分散的 PVSZ 微球(这种微球是 SiCN 陶瓷微球的理想先驱体), 并对 PVSZ 微球的形成过程、形貌及陶瓷化进行了表征。

### 1 实验部分

#### 1.1 原料

VSZ: 商品名 Ceraset, 美国 Kion 公司, 直接使用; DVB255: 包含 55% 二乙烯基苯邻位和对位异构体, TCI 公司, 直接使用; 偶氮二异丁脞(AIBN): 分析纯, 北京化学试剂公司, 经乙醇重结晶后使用; 甲醇、乙脞、

四氢呋喃(THF): 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司, 直接使用。

#### 1.2 PVSZ 微球的制备

在装有磁子的 300 mL 两口瓶中, 装入单体 DVB255(1 g, 相对于单体总质量的 20%)与 VSZ(4g, 相对于单体总质量的 80%), 引发剂 AIBN(0.1 g, 相对于单体总质量的 2%), 以及溶剂乙脞(100 mL)。开动磁力搅拌使 AIBN 溶解、溶液分散均匀。通氮气 30 min, 在氮气保护下放入 70 °C 的恒温水浴中进行自由基聚合反应。反应结束后, 离心分离、过滤、甲醇洗涤 3 次、50 °C 真空烘干过夜, 得到干燥的白色 PVSZ 微球。为了研究 PVSZ 微球的生长过程, 聚合反应过程中, 间隔一定时间(2 h、4 h、5 h 和 10 h)取一定量的样品滴在玻璃片上用于形貌观察。

#### 1.3 PVSZ 微球的陶瓷化

将 PVSZ 微球粉末放入石英舟中, 置入管式扩散炉的石英管内, 抽真空, 换氮气, 反复 3 次, 在氮气保护下, 按 10 °C/h 的速率升温至 130 °C, 保温 15 h, 进行热交联。热交联处理后的 PVSZ 微球分别于 400 °C、1000 °C 和 1300 °C(升温速率为 10 °C/min)氮气保护下热解 2 h, 管内冷却至室温, 得到黑色 SiCN 陶瓷微球粉。1000 °C 热解的微球粉空气中 1500 °C 烧结 2 h 得到结晶的 SiCN 陶瓷微球。

收稿日期: 2011-09-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51175444, 51075344); 中央高校(厦门大学)基本科研业务费专项资金资助项目(2011121002); 福建省重大平台建设基金资助项目(2009J1009)

通讯联系人: 余煜玺, 主要从事先驱体转化法制备陶瓷, E-mail: yuheart@xmu.edu.cn

## 1.4 表征

**1.4.1 FT-IR 测试:** 化学结构采用 Perkin-Elmer 1730 型红外光谱仪(FT-IR, 美国 PerkinElmer Inc.) 进行分析。

**1.4.2 TG 测试:** 采用 WRT-1 型热失重分析仪(TG, 上海精科) 分析样品的热性能, 实验条件: 最高温度 1000 °C, 升温速度 10 °C/min, 气氛氮气。

**1.4.3 SEM 测试:** 采用 Zeiss Ultra55 型扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Ultra-55, 德国 Carl Zeiss NTS GmbH) 观察微球的形态。

**1.4.4 XRD 测试:** 采用 Rigaku D 型衍射仪(日本 Rigaku Corporation), Cu 靶, 波长 0.154 nm。

**1.4.5 TEM 观测:** 高分辨透射电子形貌采用 Tecnai F30 型透射电子显微镜(HTEM, 捷克 FEI Company) 进行观察, 并用其附带的 EDAX-TSL 型能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer(EDS)) 进行元素分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVSZ 微球的形态、尺寸及形成过程

聚合体系在反应前都是透明的均相溶液, 反应体系经过 1 h~ 1.5 h 后温度上升到 70 °C, 反应大约 2 h 后, 体系开始出现轻微白色浑浊, 随着反应进行, 体系浑浊程度加深, 反应 5 h 后, 得到乳白色的悬浊液, 10 h 后停止反应, 用甲醇反复清洗后真空干燥, 得到白色粉末。聚合反应 10 h, 制备的 PVSZ 粉末的 SEM 和 TEM 照片如 Fig. 1 所示。从 Fig. 1 看出, 制备的 PVSZ 颗粒呈球形, 表面光滑, 粒径为 700 nm~ 780

nm, 分散性良好。样品的粒度分布较窄, 通过激光粒度仪所测定的平均粒径为 756 nm, 与 TEM 和 SEM 照片所观察的颗粒大小基本一致。

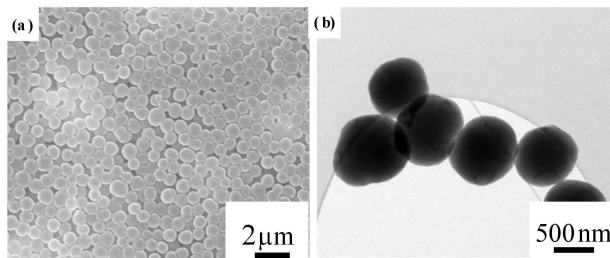


Fig. 1 SEM Photograph (a) and TEM Micrograph (b) of PVSZ Microsphere

VSZ 与二乙烯基苯在强极性溶剂 2 乙腈中进行聚合反应时, 由于乙腈满足了形成单分散聚合物微球的溶剂化条件, 即它能溶解聚合反应的单体, 而形成的聚合物从反应体系中沉淀出来且不发生粘连聚集。因此可以推断, 当聚合物微粒粒径长到一定尺寸时, 与溶剂的排斥作用增强, 与溶剂发生相分离, 出现沉淀, 使聚合物大分子反应活性降低甚至不再反应, 从而得到了粒度均一分布的聚合物微球。Fig. 2 是不同反应时间的 PVSZ 微粒的 SEM 照片, 由此证实了上述分析。从图中可以看到在聚合前期, 聚合反应速率很大, 在反应 2 h 内, 聚合物微胶束颗粒已经形成, 颗粒已经呈现球形状; 随着聚合的进行和单体浓度的降低, 在反应 4 h 内, 颗粒已经完全球形化, 但各球之间有“聚合物桥”相连; 反应 5 h 后, 仍有少量球之间有“聚合物桥”相连; 反应 10 h 后, 聚合反应完全, 聚合物颗粒呈球形, 完全分散。

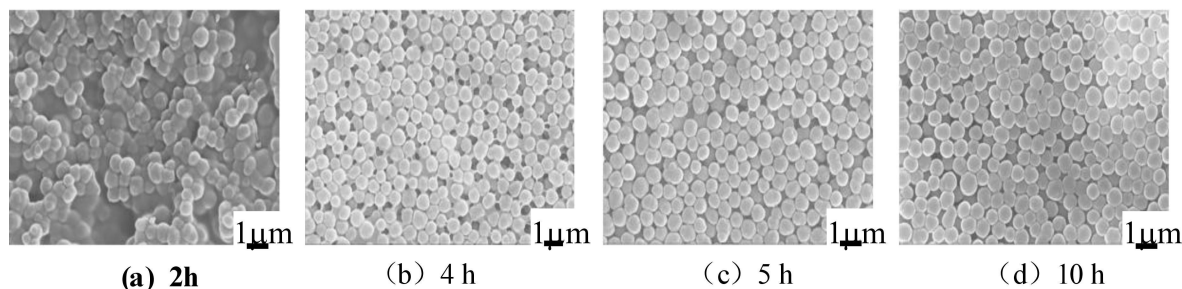


Fig. 2 SEM Photograph of PVSZ Microsphere During the Course of the Reaction

### 2.2 PVSZ 微球的化学结构

Fig. 3 是聚合反应 10 h 制备的 PVSZ 微球的 EDS 能谱图。由图可以看出, 谱图包含 Si, C, N, O 和 Cu 5 种元素, Cu 是来自铜网栅格, O 可能是由样品转移过程中吸附在微球表面的空气或水引起的, 因此可以确

定聚合物微球是由 Si, C, N 元素组成。

Fig. 4 是聚合反应 10 h 制备的 PVSZ 微球的 FT-IR 谱图。基于已知的有机化合物的红外光谱数据, 可以观察到的吸收峰有: 3400  $\text{cm}^{-1}$  处的 N-H 伸缩振动, 3050  $\text{cm}^{-1}$  处的不饱和 C-H(-CH=CH<sub>2</sub>) 伸缩振

动,  $2980\text{ cm}^{-1}$  和  $2950\text{ cm}^{-1}$  处的饱和 C-H 伸缩振动,  $2100\text{ cm}^{-1}$  处的 Si-H 伸缩振动,  $1400\text{ cm}^{-1}$  和  $1600\text{ cm}^{-1}$  处的 C=C 伸缩振动,  $1250\text{ cm}^{-1}$  处的 Si-CH<sub>3</sub> 振

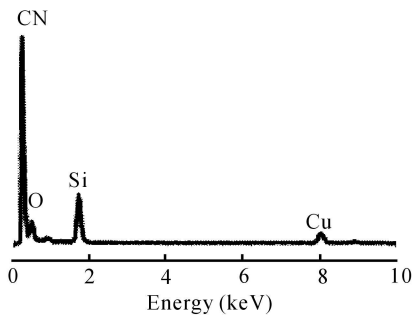


Fig. 3 EDS Spectrum of PVSZ Microsphere

### 2.3 PVSZ 微球的陶瓷化

Fig. 5 是聚合反应 10 h 制备的 PVSZ 微球的 TG 曲线。由图可以看到, PVSZ 微球的热稳定性很好, 温度高于  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  时才开始热分解,  $460\text{ }^{\circ}\text{C}$  时分解速度达到最大, 失重约为 40%, 这是由于体系发生分子链的断裂与重排, 碳氢组分迅速分解, 放出大量小分子气体, 使得剩余物的质量迅速减少。温度高于  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, PVSZ 微球热解速度变缓, 发生有机-无机转化, 到  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 基本实现无机化, 陶瓷产率为 35%。

Fig. 6 是 PVSZ 微球在惰性气氛下不同温度热处理 2 h 后 SEM 照片。从图中看出, PVSZ 微球在  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  与  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理后, 微球形状稳定, 完整地保持球形, 表面光滑。Fig. 7 是 PVSZ 微球  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理 2 h 后的 TEM 照片与 EDS 谱, TEM 进一步证实了  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理后的微球能保持完整的球形。EDS 谱表明,  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理后的微球包含 Si、C、N 元素, PVSZ 微球热解成了 SiCN 陶瓷微球, 谱图中的 Cu

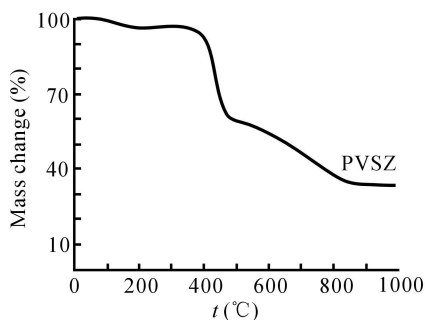


Fig. 5 TG Curve of the PVSZ Microspheres

动,  $1120\text{ cm}^{-1}$  处的 N-H 伸缩振动,  $940\text{ cm}^{-1}$  处的宽峰属于 Si-N-Si 伸缩振动。从以上分析可知, 聚合物微球应为 PVSZ 微球。

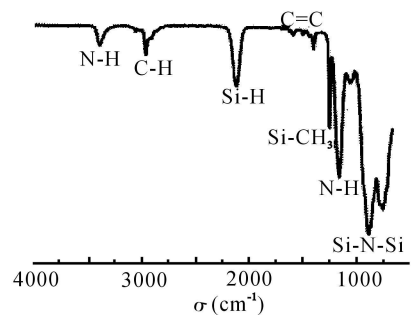


Fig. 4 FFIR Spectrum of PVSZ Microspheres

是来自铜网栅格, O 可能是由样品转移过程中吸附在微球表面的空气或水引起的。PVSZ 微球  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理后, 微球表面变得粗糙, 表面析出许多细小颗粒。Fig. 8 是 PVSZ 微球  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  与  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理 2 h 后的 XRD 谱。从图中看出, 当热解温度  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, XRD 谱图是一个宽峰, 表明 PVSZ 微球的热解产物呈非晶态, 当热解温度  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, XRD 谱图在  $2\theta = 26.5^{\circ}$  位置出现了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结晶峰, 表明 PVSZ 微球热解产物发生结晶, 生成了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶粒。因此, 从 PVSZ 微球  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理后的 SEM 图 (Fig. 6(d)) 上看到的许多细小颗粒应该是 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶粒。XRD 谱图上出现的是一个自由碳的宽峰, 表明 PVSZ 微球由有机物向无机物转化的过程中产生了大量的自由碳。综合上述分析可以发现, PVSZ 微球热解转变为 SiCN 陶瓷微球过程, 热解温度低于  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 热解产物是非晶态 SiCN 陶瓷微球, 当温度继续升高, 非晶态转为结晶态, 微球不能保持完整的球形形貌。

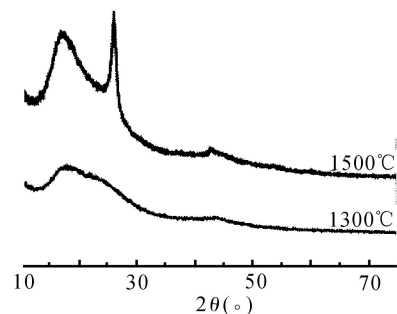


Fig. 8 X-Ray Diffraction (XRD) Patterns of the PVSZ Microspheres After Heat Treatment at  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 2 h

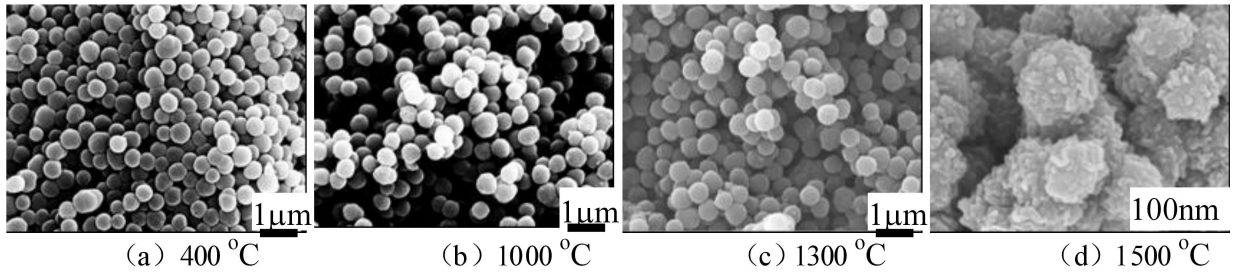


Fig. 6 SEM Photographs of PVSZ Microspheres After Heat Treatment at Different Temperature for 2 h

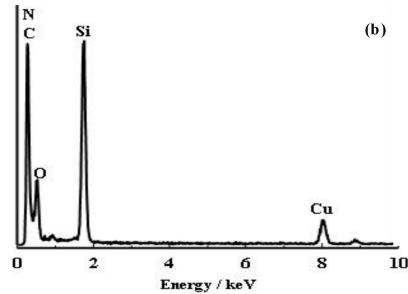
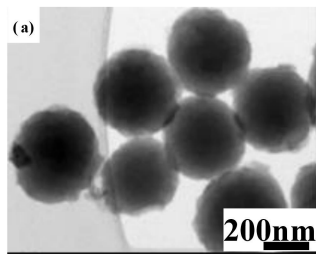


Fig. 7 TEM Micrograph (a) and EDS Spectrum (b) of PVSZ Microsphere After Heat Treatment at 1300 °C for 2 h

### 3 结论

DVB 与 VSZ 沉淀共聚合制备了单分散的聚合物微球, 微球表面光滑, 粒径 700 nm~ 780 nm, 分散性良好。EDS 谱表明微球包含 Si, C, N 元素, FT-IR 表明微球化学结构是 PVSZ。PVSZ 微球 1000 °C 热解, 陶瓷产率为 35%。热解温度低于 1300 °C, PVSZ 微球的热解产物能完整地保持球形结构, 表面光滑, XRD 表明产物呈非晶态。热解温度 1500 °C, PVSZ 微球热解产物球形结构破坏, 生成了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒。

#### 参考文献:

[1] Birot M, Pillot J P, Dunogues J. Comprehensive chemistry of polycarbosilanes, polysilazanes and polycarbosilazanes as precursors of ce-

ramics [J]. Chem. Rev., 1995, 95: 1443-1477.

- [2] Kroke E, Li Y L, Konetschny C, *et al.* Silazane derived ceramics and related materials[J]. Mater. Sci. Eng. Res., 2000, 26: 97-199.
- [3] Colombo P, Sonaru G D, Riedel R, *et al.* Polymer derived ceramics: theory and applications [M]. Lancaster: DEStech Publications, Inc., 2009: 1-20.
- [4] Frank R S, Downey J S, Slevin H D H. Synthesis of divinylbenzene-maleic anhydride microspheres using precipitation polymerization [J]. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1998, 36(13): 2223-2227.
- [5] Choi J, Kwak S Y, Kang S, *et al.* Synthesis of highly crosslinked monodisperse polymer particles: effect of reaction parameters on the size and size distribution [J]. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2002, 40(23): 4368-4377.

## Synthesis of Polyvinylsilazane (PVSZ) Microspheres and Their Transformation to Ceramic

Jinhua Tai<sup>1</sup>, Yuxi Yu<sup>2,3</sup>, Delin Lai<sup>2</sup>, Haisheng San<sup>4</sup>

(1. The 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; 3. Key Laboratory of Fire Retardant Materials of Fujian Province, Xiamen University; 4. Per-Tung Sah Micro-Nano Technology Institute, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**ABSTRACT:** The polyvinylsilazane (PVSZ) microspheres were prepared by co-precipitation polymerization: vinylsilazane and divinylbenzene as co-monomer, azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator, and acetonitrile as solvent. After reaction 12h, the microspheres with a smooth surface have completely formed, which have an average diameter size between 700 nm and 780 nm. The energy dispersive spectrometer (EDS) spectrum reveals that the microspheres consist of silicon, carbon, and nitrogen element. The PVSZ microspheres were pyrolyzed at 1000 °C, and the ceramic yield was 35%. When pyrolysis temperature < 1300 °C, the pyrolyzed PVSZ microspheres holds integrally spherical architecture, which was amorphous phase structure. At 1500 °C, the pyrolysis products were composed of grains with different sizes, and the amorphous phase partially crystallizes to produce Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase.

**Keywords:** co-precipitation polymerization; polyvinylsilazane; microsphere; pyrolysis; ceramic

(上接第 4 页。continued from p. 4)

## Synthesis and Characterization of Poly(Aryl Ether)s Containing 1-(Naphthalene-1-Ylsulfonyl) Naphthylene Moiety in One Repeat Unit

Jinyan Wang, Ye Gao, Xigao Jian

(Department of Polymer Science and Materials, College of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

**ABSTRACT:** A symmetric monomer 1-chloro-4-(4-chloronaphtholsulfonyl) naphthalene (CCNSN) was synthesized from 1-chloronaphthalene, chlorosulfonic acid and thionyl chloride via the Friedel-Crafts reaction. Four poly(aryl ether)s (named as Pa, Pb, Pc, Pd) containing 1-(naphthalene-1-ylsulfonyl) naphthylene moiety were then prepared by the nucleophilic substitution reaction of 1-chloro-4-(4-chloronaphtholsulfonyl) naphthalene (CCNSN) with 4, 4'-isopropylidenediphenol, phenolphthalein, 1, 4-hydroquinone and 4-(4-hydroxyphenyl) (2H) phthalazine-1-one, respectively. The structures of the monomer CCNSN and its polymers were confirmed by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR. Thermal properties and crystallinity of the obtained polymers were studied by DSC, TGA and WAXD, respectively. Glass transition temperatures are in the range of 226 °C~ 318 °C and 5% mass loss starts at the temperature above 450 °C, indicating the polymers have good thermostability. The crystallinity of Pc from the reaction of CCNSN and 1, 4-hydroquinone is 16.7% calculated by the equation of crystallinity, while the other three polymers are amorphous. These polymers are soluble in chloroform, 1, 1, 2, 2-tetrachloro ethane, N, N-dimethyl acetamide and N-methyl pyrrolidone, except Pc.

**Keywords:** poly(aryl ether sulfone); 1-(naphthalene-1-ylsulfonyl) naphthylene; phthalazine; synthesis