

SO SÁNH SỰ ĐÓNG RẮN ẨM Ở NHIỆT ĐỘ THƯỜNG CỦA CÁC POLYSILAZANE BẰNG QUANG PHỔ HỒNG NGOẠI PHẢN XẠ - HẤP THỤ

MOISTURE-CURING COMPARISON OF DIFFERENT POLYSILAZANES AT ROOM TEMPERATURE BY INFRARED REFLECTION ABSORPTION SPECTROSCOPY

Nguyễn Thị Diệu Hằng*, Nguyễn Đình Lâm**

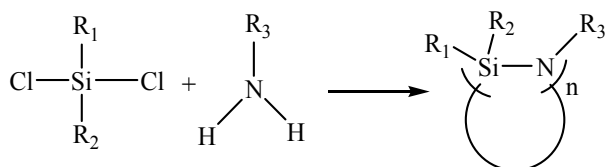
Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng; *ntdhang@dut.udn.vn, **ndlam@dut.udn.vn

Tóm tắt - Hiện tượng đóng rắn của ba loại polysilazane (PSZ) khác nhau đã được khảo sát ở nhiệt độ thường với sự có mặt của ẩm. Kết quả theo dõi động học bằng quang phổ hồng ngoại với kỹ thuật Phản xạ - Hấp thụ FT-IRRAS cho thấy, đối với quá trình đóng rắn ẩm ở điều kiện môi trường, tốc độ đóng rắn tỷ lệ nghịch với tỷ lệ các nhóm thế alkyl trong cấu trúc phân tử PSZ và tỷ lệ thuận với sự có mặt của nhóm triethoxysilyl $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Sự thủy phân nhóm $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ xảy ra với tốc độ nhanh hơn so với các nhóm Si-H và Si-N. Ngoài ra, sự hiện diện của nhóm $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ có ảnh hưởng tích cực đến quá trình đóng rắn của PSZ cũng như độ cứng của lớp phủ hình thành. Trong phạm vi nghiên cứu cũng cho thấy, các PSZ không chứa nhóm triethoxysilyl $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ nhưng có khả năng hình thành siloxane loại T nhiều hơn sẽ có độ cứng lớp phủ lớn hơn.

Từ khóa - lớp phủ; polysilazane; đóng rắn ẩm; độ cứng Persoz; $^1\text{H-NMR}$; FT-IRRAS.

1. Mở đầu

Polysilazane (PSZ) có công thức chung là $-(\text{SiR}_1\text{R}_2-\text{NR}_3)_n-$, được ứng dụng rất nhiều trong lĩnh vực vật liệu ceramic và thường được tổng hợp bằng phản ứng ammonolyse của diclorosilane $\text{SiCl}_2\text{R}_1\text{R}_2$ (Hình 1). Bằng quá trình xử lý ở nhiệt độ cao ($1000-1500^\circ\text{C}$), từ PSZ có thể tổng hợp nhiều vật liệu vô định hình hoặc tinh thể silicon carbonitride Si/C/N có độ bền cơ và nhiệt cao [1]. Một phương pháp mới chế tạo vật liệu ceramic từ PSZ nhưng tiến hành ở điều kiện mềm hơn nhiều đó là phương pháp đóng rắn ẩm [2, 3]. Lớp phủ ceramic tổng hợp bằng phương pháp này có rất nhiều ưu điểm: bền cơ, bền hóa, bền nhiệt, bóng sáng, dễ lau chùi...



$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{vinyl}$
 $\text{R}_3 = \text{H}, \text{alkyl}$

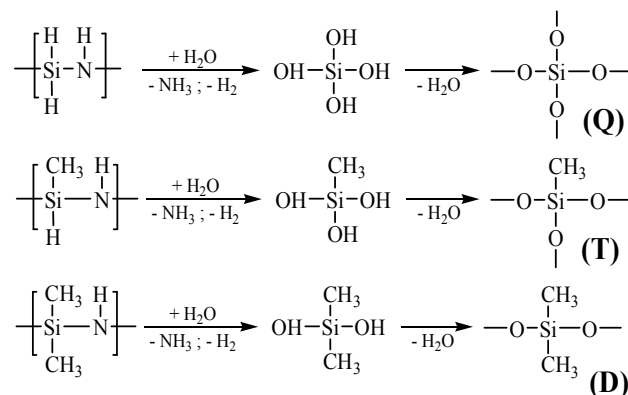
Hình 1. Sơ đồ phản ứng tổng hợp polysilazane

Quá trình đóng rắn ẩm của PSZ được thực hiện qua hai giai đoạn: thủy phân các liên kết Si-H và Si-N tạo thành các silanol Si-OH và ngưng tụ các silanol để hình thành nên lớp phủ rắn trên cơ sở siloxane Si-O-Si như sơ đồ Hình 2. Như vậy, tùy thuộc vào bản chất của các nhánh $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ trong cấu trúc của PSZ mà mạng silic rắn được tạo thành từ các siloxane dạng Q, T hay D. Sự hình thành siloxan dạng Q, T hay D được nhận biết bằng phương pháp cộng hưởng từ $^{29}\text{Si-NMR}$ [3]. Nếu mạng silic càng chứa nhiều siloxane nhóm Q và nhóm T thì mạng không gian 3 chiều $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ càng bền vững. Nói cách khác, các nhóm thế

Abstract - Moisture-curing of three different polysilazanes (PSZs) has been studied at room temperature with the presence of a moisture-containing atmosphere. Investigations of curing kinetics of PSZs by infrared reflection absorption spectroscopy (IRRAS) clearly showed that the curing rate depended on the proportion of substituted alkyl groups and the presence of triethoxysilyl $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ group in polysilazane structure. The hydrolysis of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ group occurs faster than that of Si-H and Si-N groups. Moreover, the presence of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ group had a positive impact on curing of polysilazane as well as on the hardness of coatings. This study has also shown that the polysilazanes which did not contain triethoxysilyl group but formed siloxane containing more T-type siloxane units had higher hardness of the coating.

Key words - coating; polysilazane; moisture-curing; Persoz hardness; $^1\text{H-NMR}$; FT-IRRAS.

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ sẽ ảnh hưởng đến tốc độ đóng rắn cũng như độ cứng của lớp phủ rắn.



Hình 2. Quá trình đóng rắn ẩm của các polysilazane

Trong phạm vi nghiên cứu này chúng tôi thực hiện đánh giá ảnh hưởng của bản chất và tỷ lệ các nhánh thế alkyl R đến tốc độ đóng rắn cũng như độ cứng Persoz của lớp phủ silic hình thành từ quá trình đóng rắn ẩm của 3 loại polysilazane khác nhau.

2. Thực nghiệm

Ba loại Polysilazane sử dụng trong nghiên cứu là Polymethylhydrosilazane chứa nhánh Triethoxysilyl (PMHS-Te), Polymethylhydrosilazane (PMHS) và Polyvinylsilazane (PVS) (hãng Clariant – Đức) được trình bày trên Hình 3. Đây là các loại nhựa công nghiệp, ở dạng lỏng, có mùi ammoniac rất đặc trưng và được sử dụng trực tiếp không cần tiền xử lý.

Theo các công thức cấu tạo này, cả 3 loại PSZ – PMHS-Te, PMHS, PVS – đều không có khả năng hình thành siloxane loại Q khi đóng rắn ẩm.

Kết quả phân tích các phổ ^1H -NMR và ^{13}C -NMR (Hình 5) đã khẳng định sự có mặt của từng loại proton và carbon trong công thức cấu tạo của các PSZ. Độ dịch chuyển hóa học của mỗi loại H và C cũng được xác định [4], [5], [6].

Bằng phần mềm MestReC, diện tích các peak trên phổ ^1H -NMR được xác định bằng tích phân và cho phép xác định tỷ lệ các proton (Bảng 1). Từ đó tỷ lệ các mắt xích của các PSZ được tính toán và trình bày trong Bảng 2.

Bảng 1. Tích phân các peak (A) trên phổ đồ ^1H -NMR của các PSZ

PMHS-Te		PMHS		PVS	
Loại proton	A	Loại proton	A	Loại proton	A
Si-CH ₃	1	Si-CH ₃	1	Si-CH ₃	1
N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	0,224	Si-H	0,168	Si-H	0,241
N-H				CH=CH ₂	0,196
O-CH ₂ -CH ₃	0,088				
N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	0,018				
N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	0,019				
O-CH ₂ -CH ₃	0,057				
Si-H	0,147				

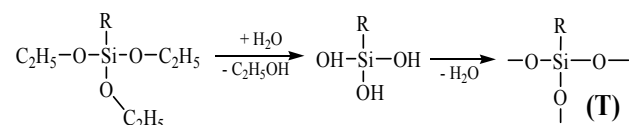
Bảng 2. Tỷ lệ các mắt xích của các loại polysilazane được xác định từ phổ đồ ^1H -NMR

Loại PSZ	Tỷ lệ các mắt xích			
PMHS-Te	a = 0,03	b = 0,31	c = 0,65	d = 0,01
PMHS	e = 0,33	f = 0,67		
PVS	g = 0,21	h = 0,79		

Từ Bảng 2 có thể thấy rằng, nếu quá trình đóng rắn diễn ra hoàn toàn thì nhựa PMHS sẽ tạo thành 67% siloxane loại T; đối với nhựa PVS sẽ cho đến 79% siloxane loại T; và tỷ lệ siloxane loại T có thể hình thành từ nhựa PMHS-Te do sự thủy phân Si-H và Si-OC₂H₅ là:

$$(3+3+65+1)*100/(3+3+65+1+31+1) = 69,2\%.$$

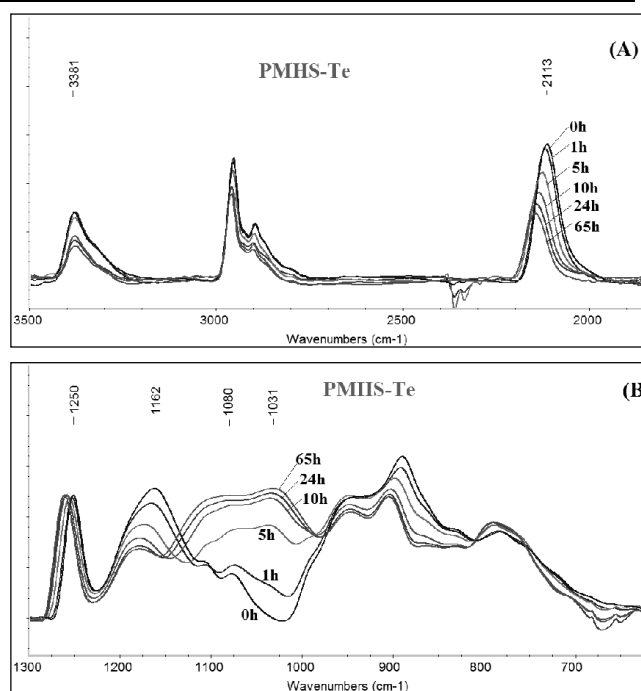
Phản ứng thủy phân của nhóm ethoxysilyl Si-OC₂H₅ (Si-OEt) được đề nghị diễn ra như Hình 6. Sản phẩm đóng rắn của nhóm này sẽ hình thành siloxane loại T, làm tăng độ bền chặt của mạng không gian 3 chiều -Si-O-Si-.



Hình 6. Sơ đồ đóng rắn ẩm của nhóm triethoxysilyl

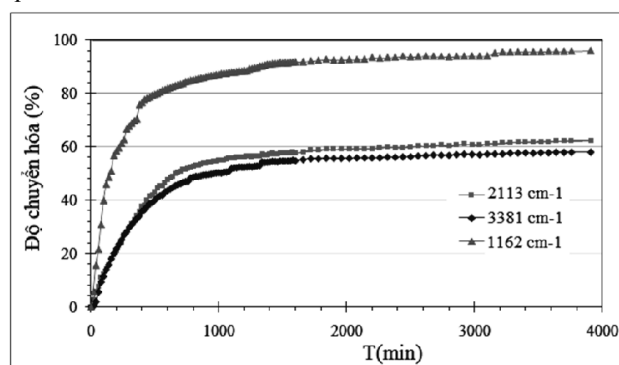
3.2. Theo dõi sự đóng rắn của PSZ bằng FT-IR

Phổ hồng ngoại FT-IR của lớp phủ PMHS-Te theo thời gian đóng rắn ẩm được trình bày trên Hình 7. Kết quả cho thấy rằng quá trình đóng rắn đã làm dịch chuyển các dải dao động của các liên kết nhưng không đáng kể. Cường độ dao động ở 3381 cm⁻¹ (ν_{N-H}), 2113 cm⁻¹ (ν_{Si-H}) và 1162 cm⁻¹ (δ_{N-H} và ρ_{CH₃} của nhóm Si-OCH₂CH₃) [7] giảm rõ rệt, đặc biệt trong khoảng 10 giờ đầu. Bên cạnh đó, độ hấp thụ của các dao động Si-O-Si tại 1080 và 1031 cm⁻¹ tăng mạnh. Sự thay đổi cường độ của các dao động này đã chứng tỏ quá trình đóng rắn của PMHS-Te diễn ra dựa trên sự thủy phân của Si-H, Si-N và nhóm Si-OEt để tạo thành các silanol Si-OH, tiếp theo là sự ngưng tụ của các silanol để tạo thành lớp phủ rắn trên cơ sở các siloxane Si-O-Si như sơ đồ Hình 2 và Hình 6.



Hình 7. Các phổ FT-IR của PMHS-Te tại các thời điểm đóng rắn khác nhau. (A): từ 3500 ÷ 1800cm⁻¹; (B): từ 1300 ÷ 600cm⁻¹

Tương tự như kết quả nghiên cứu trước đây [3], độ chuyển hóa của các liên kết Si-H, N-H (đặc trưng cho Si-N) và Si-OEt được xác định dựa trên định luật Lambert - Beer với yếu tố so sánh là độ hấp thụ của Si-CH₃ tại dải số sóng 1260cm⁻¹. Kết quả tính toán được thể hiện trên đồ thị Hình 8.

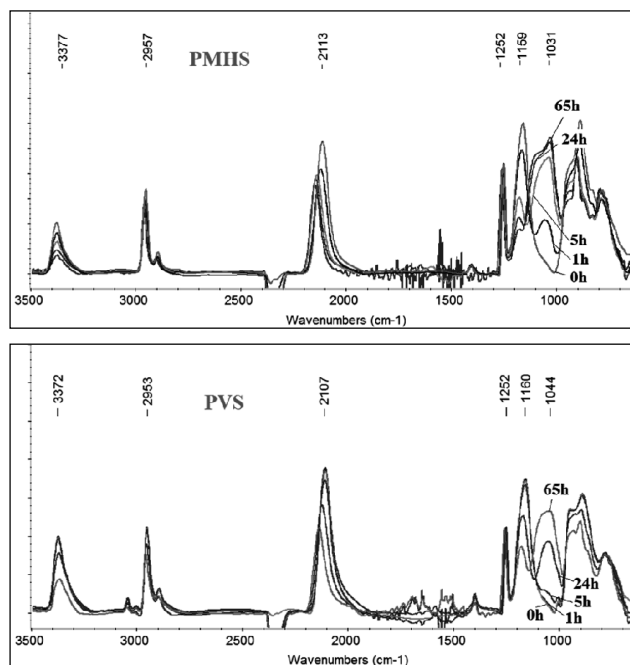


Hình 8. Độ chuyển hóa của Si-H (2113 cm⁻¹), N-H (tại 3381 và 1162 cm⁻¹) và Si-OEt (1162 cm⁻¹) của PMHS-Te theo thời gian đóng rắn ẩm

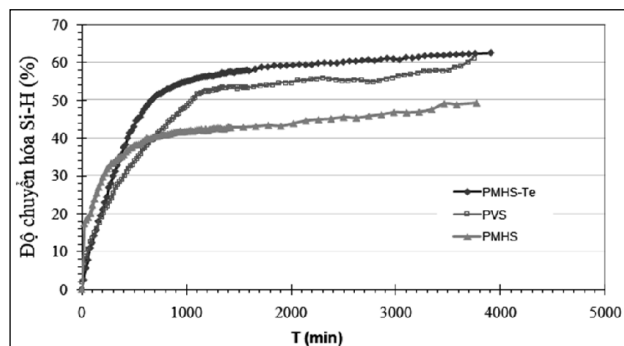
Nhận thấy rằng mức độ chuyển hóa của Si-H và N-H khá giống nhau, đạt 50% sau 10h đóng rắn và khoảng 60% sau 65h. Có thể nói rằng hoạt tính của Si-H và Si-N gần như nhau. Tuy nhiên cường độ của dải dao động tại 1160cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm Si-OEt giảm rất nhanh, độ chuyển hóa đạt 80% sau 10h đóng rắn và khoảng 95% sau 65h. Điều này cho phép khẳng định rằng sự thủy phân nhóm triethoxysilyl Si-(OCH₂CH₃)₃ xảy ra nhanh hơn sự thủy phân Si-H và Si-N.

Sự đóng rắn của hai lớp phủ polysilazane còn lại, PMHS và PVS, cũng được theo dõi bằng quang phổ FT-IR (Hình 9). Kết quả thể hiện trên các phổ đồ của PMHS và PVS đều cho thấy có sự sụt giảm của dao động Si-H và N-H và sự tăng cường độ của dao động Si-O-Si ở 1031 cm⁻¹ đối với PMHS và ở 1044 cm⁻¹ đối với PVS. Điều này chứng tỏ quá trình khâu

mạch của PMHS và PVS cũng đã xảy ra thông qua phản ứng thủy phân và ngưng tụ tương tự như PMHS-Te. Tuy nhiên, tốc độ đóng rắn của các polysilazane này khác nhau.



Hình 9. Các phổ đồ FT-IR của PMHS và PVS theo thời gian đóng rắn ẩm



Hình 10. So sánh độ chuyển hóa của Si-H của các PSZ theo thời gian đóng rắn

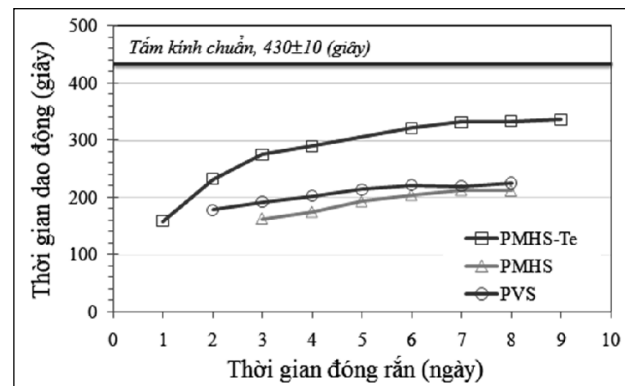
Kết quả tính toán độ chuyển hóa của Si-H của 3 loại PSZ được thể hiện trên đồ thị Hình 10. Nhận thấy rằng, vận tốc thủy phân Si-H của PMHS-Te diễn ra nhanh nhất, tiếp đến là PVS và chậm nhất là PMHS. Như vậy, bản chất của các nhánh thế R có ảnh hưởng nhất định đến hoạt tính của các PSZ khác nhau, cụ thể là ảnh hưởng đến khả năng phản ứng của nhóm Si-H.

Mặc dù loại PMHS-Te có phần nồng độ Si-H chỉ bằng $0,65+0,03 = 0,68$ nhưng lại có tốc độ chuyển hóa nhanh hơn, đạt 55% chuyển hóa sau 900 phút tức 15h và đạt 63% sau 64h. Khả năng tham gia phản ứng thủy phân của PMHS-Te còn lớn hơn loại PVS chứa nồng độ Si-H lớn nhất (0,79 phần mol). Riêng loại PMHS không có nhánh triethoxysilyl, độ chuyển hóa của Si-H chỉ đạt 41% sau 15 giờ. Kết quả này cho phép đề nghị rằng sự có mặt của C_2H_5OH sinh ra do quá trình thủy phân nhóm $-Si(OC_2H_5)_3$ của PMHS-Te (Hình 6) đã có tác động tích cực đến tốc độ đóng rắn của polysilazane. Tính ưa nước của C_2H_5OH đã làm tăng mật độ các phân tử nước trên bề mặt lớp phủ, dẫn đến khả năng bị thủy phân của Si-H tăng lên.

So sánh giữa PVS và PMHS, sau 20h đóng rắn, nhận thấy độ chuyển hóa của Si-H trong PVS lớn hơn độ chuyển hóa của Si-H trong PMHS khoảng 10%. Chênh lệch này duy trì cho đến 64h phản ứng. Khi phân tích công thức cấu tạo của PVS và PMHS, thấy rằng, tỷ lệ giữa phần hữu cơ (nhánh alkyl) so với phần vô cơ (Si-H) của PVS là $(0,21+0,21+0,79)/0,79 = 1,53$ và của PMHS là $(0,33+0,33+0,67)/0,67 = 1,99$. Điều này chứng tỏ sự có mặt của tỷ lệ lớn pha hữu cơ đã ảnh hưởng không có lợi đến khả năng phản ứng với nhóm OH của Si-H như nghiên cứu của Bauer [2] đã đưa ra. Vì vậy tốc độ thủy phân Si-H của PMHS diễn ra chậm hơn so với PVS.

3.3. Đánh giá độ cứng Persoz của các lớp phủ rắn

Độ cứng Persoz của 3 màng phim dày PMHS-Te, PMHS và PVS được trình bày trên Hình 11. Kết quả cho thấy theo thời gian đóng rắn, độ cứng của các lớp phủ tăng lên, đó là do sự hình thành mạng lưới siloxane Si-O-Si. Tương tự như trên màng mỏng, nhận thấy lớp phủ PMHS-Te đóng rắn với tốc độ nhanh nhất và cho độ cứng Persoz lớn nhất. PMHS-Te có độ cứng tăng mạnh trong 4 ngày đầu đóng rắn sau đó chậm dần và ổn định ở thời điểm khoảng 7 ngày, ứng với độ cứng Persoz là 332 giây.



Hình 11. Theo dõi độ cứng Persoz của các lớp phủ PSZ theo thời gian đóng rắn

So với tầm kính chuẩn có thời gian dao động của con lắc là 430 ± 10 giây, độ cứng của lớp phủ PMHS-Te sau 9 ngày đóng rắn là 335 giây, đạt 78%. Giá trị này cho thấy lớp phủ silic hình thành bằng quá trình đóng rắn ẩm của PMHS-Te có độ cứng tốt. Kết quả này là do màng silic từ PMHS-Te chủ yếu cấu tạo từ các siloxane dạng T, nên cấu trúc mạng tốt, có độ cứng cao.

Đối với lớp phủ dày của PMHS và PVS thì quá trình đóng rắn diễn ra chậm hơn. Trong 1 đến 2 ngày đầu không thể thực hiện phép đo độ cứng Persoz vì lớp phủ còn mềm. Tác động của con lắc tạo ra nhiều vết xước trên bề mặt. Sau thời gian 8 ngày đóng rắn ẩm, thời gian dao động tắt dần trên bề mặt lớp phủ cũng chỉ đạt được $210\div 220$ giây. Chứng tỏ độ cứng các lớp phủ này thấp mặc dù có khả năng tạo thành siloxane loại T cao. Sở dĩ như vậy là do sự thủy phân của PVS và PMHS không thuận lợi như PMHS-Te. Sự khác nhau này là do ảnh hưởng của tỷ lệ và bản chất của các nhánh alkyl trong cấu tạo của PSZ.

Kết quả này càng khẳng định hơn nữa, tốc độ đóng rắn nhanh của lớp phủ PMHS-Te, là do sự hiện diện của nhóm triethoxysilyl $Si-(OC_2H_5)_3$ mặc dù nhóm này chiếm tỷ lệ thấp.

4. Kết luận

Các polysilazane PMHS-Te, PMHS và PVS đã được kiểm tra bằng ^1H -NMR và ^{13}C -NMR để xác định tỷ lệ các mắt xích có trong công thức cấu tạo. Tỷ lệ khác nhau của các mắt xích hay nói cách khác, sự khác nhau về tỷ lệ nhóm Si-H, cũng như sự có mặt của nhóm triethoxysilyl $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, methyl $-\text{CH}_3$ và vinyl $-\text{CH}=\text{CH}_2$ đã ảnh hưởng đến tốc độ đóng rắn âm của polysilazane. Kết quả thu được từ phổ FT-IR cũng như độ cứng Persoz cho thấy rằng, sự có mặt của nhóm triethoxysilyl kết hợp với tỷ lệ lớn của nhóm Si-H có tác động tích cực đến quá trình khâu mạch và độ cứng của lớp phủ. Phân tích các phổ đồ FT-IR cũng cho thấy sự thủy phân nhóm triethoxysilyl diễn ra nhanh hơn so với các nhóm Si-H và Si-N.

Lời cảm ơn: Chúng tôi xin chân thành cảm ơn sự cố vấn của GS. François-Xavier Perrin cũng như phòng thí nghiệm MAPIEM (EA4323), Đại học Nam Toulon (Pháp) đã tạo điều kiện cho chúng tôi thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Krode E., Ya-Li Li C. K., Lecomte E., Fasel C., Riedel R. Silazane

derived ceramics and related materials, *Materials Science and Engineering*, 26, 97-199, 2000.

- [2] Bauer F., Decker U., Andreas Dierdorf H. E., Heller R., Liebe H., Mehnert R., Preparation of moisture curable polysilazane coatings. Part I, Elucidation of low temperature curing kinetics by FT-IR spectroscopy, *Progress in Coating*, 53, 183-190, 2005.
- [3] Nguyễn Thị Diệu Hằng, Nguyễn Đình Lâm, François-Xavier Perrin. Nghiên cứu sự đóng rắn của Polysilazane ở điều kiện thường bằng phương pháp FT-IR và ^{29}Si -NMR., *Tạp chí Khoa học & Công nghệ Đại học Đà Nẵng*, 39 (1), 112-118, 2010.
- [4] L. Bes, A. Rousseau, B. Boutevin, B. Sillion, Macromol, Synthesis and Characterizations of Bis(trialkoxysilyl) oligoimides, 1. Synthesis of Model Compounds and Study of the Thermal Self-Crosslinking, *Chem. Phys.*, 202, 933-942, 2001.
- [5] J. Lücke, J. Hacker, D. Suttor, G. Ziegler, Synthesis and Characterization of Silazane Based Polymers as Precursors for Ceramic Matrix Composites, *Applied Organometallic Chemistry*, 11, 181-194, 1997.
- [6] J W. Reutenauer, T P. Coons, C L. Hill, Kevin A. Arpin, Michael A. Kmetz, Steven L. Suib, Synthesis and characterization of polyvinylsilazane as a precursor for Si_3N_4 based ceramic materials, *Journal of Materials Sciences*, 46, 6538-6544, 2011.
- [7] V. Roche, F.X. Perrin, D. Gigmes, F. Vacandio, F. Ziarelli, D. Bertin, Tracking the fate of γ -aminopropyltriethoxysilane from the sol state to the dried film state, *Thin Solid Films*, 518, 3640-3645, 2010.

(BBT nhận bài: 10/10/2014, phản biện xong: 26/11/2014)