

研究论文

聚硼硅氮烷前驱体的合成及性能研究

张 剑¹ 陈楚童^{2,3} 韩 耀¹ 张冰清¹ 罗永明^{2*} 徐彩虹^{2,3}(¹ 航天特种材料及工艺技术研究所 北京 100074; ² 中国科学院化学研究所 北京 100190;³ 中国科学院大学化学与化工学院 北京 100049)

摘 要 以三氯化硼和甲基氢二氯硅烷为原料,采用共氨解的方式合成了聚硼硅氮烷前驱体,并采用核磁共振、傅里叶红外光谱、差式扫描量热、热重分析、光电子能谱、网络矢量分析等对前驱体及其热解产物进行了表征。前驱体在 1000℃、氮气气氛下热解的陶瓷产率为 71.1%。在氨气气氛下热解可以有效降低热解产物中的碳含量,聚硼硅氮烷在 900℃ 氨气气氛下热解产物的碳含量低于 1%,并且该热解产物具有高的结晶温度、良好的抗氧化性能和介电性能,有望用于耐高温陶瓷基透波复合材料。

关键词 聚硼硅氮烷 陶瓷前驱体 氨气 介电性能

Synthesis and Performance of Polyborosilazane Precursor

Zhang Jian¹, Chen Chutong^{2,3}, Han Yao¹, Zhang Bingqing¹,Luo Yongming^{2*}, Xu Caihong^{2,3*}

(¹ Research Institute of Aerospace Special Materials and Processing Technology, Beijing, 100074; ² Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190; ³ School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049)

Abstract Polyborosilazane precursor was synthesized by co-aminolysis reaction of BCl_3 and MeHSiCl_2 . The precursor was characterized by NMR, IR, DSC and TGA. The ceramic yield of the precursor is 71.1% upon pyrolysis at 1000 °C in N_2 . The carbon content in the pyrolytic product can be effectively reduced when the precursor was pyrolyzed under NH_3 atmosphere, and which is less than 1% for the sample obtained at 900 °C. The pyrolytic product has high crystallization temperature, good oxidation resistance and dielectric properties, suggesting high potential application for high temperature wave-transparent composites.

Keywords Polyborosilazane, Precursor, Ammonia atmosphere, Dielectric properties

近年来,随着航空航天飞行器飞行速度的提高,作为飞行器“眼睛”的天线罩所承受的工况更加苛刻,对天线罩材料的各种性能要求越来越高,如耐烧蚀性、耐温性和透波性能等^[1~5]。高温天线罩通常使用的无机材料包括陶瓷材料和陶瓷基复合材料。前驱体转化法制备的陶瓷基复合材料,通过调控纤维和基体成分以及界面设计,可以大幅度提升材料的综合性能而成为天线罩材料的首选^[6~8],如石英纤维增强氮化硅^[9]、硅硼氮^[10]、氮化硼纤维增强氮化硼^[11]/氮化硅^[12,13]/硅硼

氮^[14]、氮化硅纤维增强氮化硅^[14]等。硅硼氮材料结合 Si_3N_4 和 BN 的优势,有低密度、耐高温、良好的力学性能以及低介电常数^[15,16],是近年来发展的新型透波材料,而纤维增强硅硼氮陶瓷基复合材料具有优异的力学性能和介电性能,在高温透波领域具有很好的应用潜力。对于纤维增强硅硼氮陶瓷基复合材料,目前研究重点主要集中在复合材料的制备方面^[7,11],而对用作热解转化制备硅硼氮材料的聚硼硅氮烷前驱体的研究报道则很少^[17]。本文采用共氨解的方法合成了聚硼硅

* 联系人,罗永明 男,博士,副研究员,主要从事陶瓷前驱体的制备及性能研究,E-mail: luoyim@iccas.ac.cn

国家自然科学基金项目(52002364)和 山东省自然科学基金项目(ZR2020LFG012)资助

2022-11-24 收稿,2023-01-04 接受

氮烷陶瓷前驱体,并对合成的聚硼硅氮烷前驱体及其热解产物的性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验与仪器

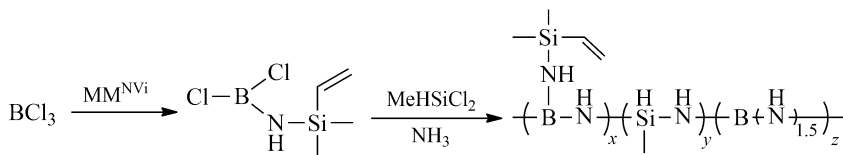
三氯化硼己烷溶液(1mol/L,安耐吉科技有限公司)、甲基氢二氯硅烷(百灵威科技有限公司)、四甲基二乙烯基二硅氮烷(MM^{Nvi} ,广东双桃精细化工有限公司,纯度 97%),正己烷(国药集团化学试剂有限公司),氨气、氮气(北京市特种气体标准气体有限公司)。

测试表征:傅立叶变换红外吸收光谱(FT-IR)的测定使用德国 Bruker 公司 Tensor-27 型傅立叶变换红外光谱仪,测试范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。 ^1H NMR 测定使用德国 Bruker 公司 Avance 400MHz 高分辨核磁共振波谱仪,溶剂为氘代氯仿(CDCl_3);固体核磁 ^{29}Si NMR 采用德国 Bruker 公司 Avance 600MHz 高分辨核磁共振波谱仪测定。热重分析(TGA)使用德国 STA449F3 (NETZSCH)热失重分析仪进行测试,氮气流速为 200 mL/min ,升温速率为 10°C/min ,测试范围为 $30 \sim 1000^\circ\text{C}$ 。热解产物的热稳定性和抗氧化性分析采用德国 STA449F3 (NETZSCH)进行测试,升温速率为 10°C/min ,氮气/空气流速为 200 mL/min 。差示扫描量热分析(DSC)使用瑞士 TG-DSC-3 进行测试,测试范围为 $30 \sim 350^\circ\text{C}$,升温速率为 10°C/min 。材料微观形貌采用 Hitachi-S4800 电子扫描显微镜(SEM)进行表征,加速电

压为 10 kV ,电流为 10 mA 。采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 ESCALab250Xi 多功能电子能谱仪测定 $\text{Si}2\text{p}$ 和 $\text{B}1\text{s}$ 的结合能。采用美国 Thermo 公司的 IRIS Intrepid II XDL 型等离子体发射光谱分析仪(ICP)测定硅、硼元素含量。采用美国 LECO 公司 CS844 碳硫分析仪测定碳元素含量。热解产物结晶状态采用日本 Rigaku 公司 D/max2500 型多晶 X 射线衍射仪进行分析,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$,扫描角度范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。介电性能测试采用矢量网络分析仪 Keysight N5227B 高 Q 腔法,按照国标 GB/T 5597-1999 方法进行测试。

1.2 聚硼硅氮烷前驱体的合成

将装配机械搅拌、回流冷凝管、恒压滴液漏斗、温度计的 1L 四口圆底烧瓶多次抽真空并置换氮气后,通过低温循环冷浴降至 $-25 \sim -15^\circ\text{C}$ 。在氮气保护下加入 300 mL 正己烷、 153 mL 1 mol/L 三氯化硼正己烷溶液,低温条件下搅拌 0.5 h 。通过恒压滴液漏斗缓慢而均匀地滴加 14.15 g MM^{Nvi} ,整个滴加过程体系温度保持在 $-25 \sim -15^\circ\text{C}$ 。滴加结束后将体系缓慢升至室温并继续搅拌反应 2 h ,再将体系温度降低到 $-10 \sim -5^\circ\text{C}$,加入 6.40 g 甲基氢二氯硅烷,搅拌均匀后,缓慢通入氨气,直到氨气不再吸收时,再继续通氨 2 h 。停止通入氨气,缓慢搅拌升至室温。停止反应后, N_2 保护下,用砂芯漏斗将清液转移至另一反应瓶中,以正己烷反复洗涤沉淀几次,合并滤液,减压除去正己烷,得到无色透明的液体,反应如式 1 所示。



图式 1 聚硼硅氮烷前驱体的合成反应式

Scheme 1 Synthesis reaction formula of polyborosilazane

1.3 聚硼硅氮烷前驱体热解产物的制备

1.3.1 氨气热解产物的制备

将合成的前驱体在氮气气氛下 170°C 固化后,放入管式炉中,经三次真空氨气置换后在氨气气氛下进行热解,升降温程序为:以 5°C/min 从室温升温到 500°C ,调整升温速率为 1°C/min 从 500°C 升温到 600°C ,保温 5 h ,再以 2°C/min 升温到 900°C ,保温 2 h 。保温结束后以 5°C/min 降温速率降至室温,即得热解产物。

1.3.2 用于结晶行为研究热解产物的制备

将 1.3.1 氨气气氛热解的产物在 $1400 \sim 1700^\circ\text{C}$ 氨气气氛下热解 2 h 后降至室温,升降温速率均 3°C/min 。

1.3.3 介电性能测试样品制备

将 1.3.1 氨气热解产物经球磨机粉碎,并过 120 目筛后在模具中干压成型。干压成型的块体于 1400°C 、氮气气氛处理 2 h 后降至室温,升降温速率均为 3°C/min 。热处理后的块体加工成

D50.5(±0.1) mm×3(±0.1) mm 圆片,进行介电性能测试。

2 结果与讨论

2.1 聚硼硅氮烷前驱体的合成及表征

通过共氨解方法制备的聚硼硅氮烷前驱体的¹H NMR 全谱图和部分放大谱图如图 1 所示。图中 δ -0.3~0.3 区间的峰对应于 Si-CH₃ 中的质子,δ 0.5~1.2 的信号峰对应 SiNH₂Si 的质子;δ 1.4~2.0 附近的信号峰对应于 B-NH-Si 中的质子;δ 2.8~3.6 附近的信号峰对应于 B₂NH 中的质子^[18];δ 4.5~5.1 附近的信号峰对应于 Si-H 中的质子^[19];δ 6.5~5.5 附近的信号峰对应于 Si-CH=CH₂ 中的质子^[16]。

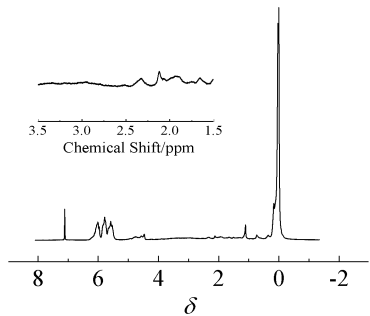


图 1 聚硼硅氮烷前驱体的¹H NMR

Fig. 1 ¹H NMR spectra of Polyborosilazane

图 2 给出合成的聚硼硅氮烷前驱体的 FT-IR 图谱,谱图中各吸收峰归属如下:3431~3398、1168 cm⁻¹ [ν (N-H)]; 3047、3001 cm⁻¹ [C-H of CH=CH₂]; 1596cm⁻¹ [C=C]; 2954、2897 cm⁻¹ [ν(CH₃)]; 2131cm⁻¹ [νs (Si-H)]; 1461、1402 cm⁻¹ [νs (B-N)], 1253、839、630 cm⁻¹ [Si-CH₃]; 956cm⁻¹ [ν(Si-NH-Si)]。从红外谱图和核磁氢谱可知,合成了相应结构的聚硼硅氮烷前驱体。

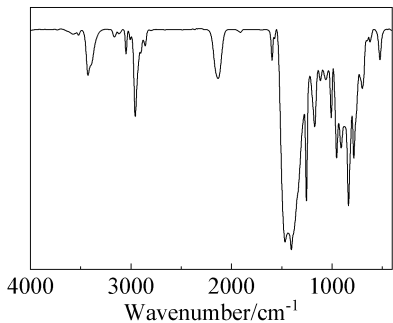


图 2 聚硼硅氮烷前驱体的红外谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of polyborosilazane

为了使前驱体固化,向其中加入了 0.5% 过

氧化二异丙苯(DCP)。过氧化物在一定温度下分解形成的自由基可引发聚合物中的乙烯基交联。图 3 给出了加入 DCP 的聚合物 DSC 曲线,其存在明显的放热峰。放热峰的起始温度 145℃,峰顶温度 170℃,结束温度在 197℃,表明 DCP 可引发聚合物在此温度范围内进行固化。后续聚合物采用 170℃、2h 的固化工艺用于进一步的研究。

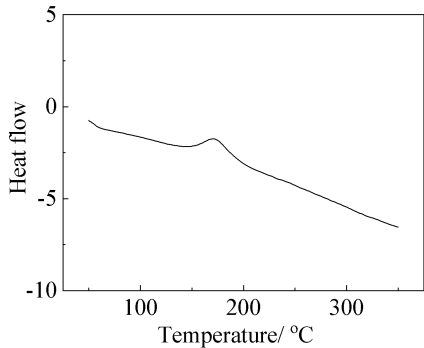


图 3 聚硼硅氮烷前驱体的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of polyborosilazane

图 4 给出了聚硼硅氮烷固化物的热重曲线。固化物在 230~450 °C 间失重 5% 左右,这一阶段的失重主要是由于转氨基化反应脱除 NH₃ 以及封端基团的脱除造成的;进一步升高温度,450~750 °C 范围失重 24% 左右,这部分失重与高温下有机基团的脱除和 Si-H 间缩合脱除氢气有关^[20];热解温度继续升高到 800℃ 以后,基本不再继续失重;前驱体在 1000℃ 的残重为 71.1%,说明前驱体具有较高的陶瓷产率,有利于制备陶瓷基复合材料。

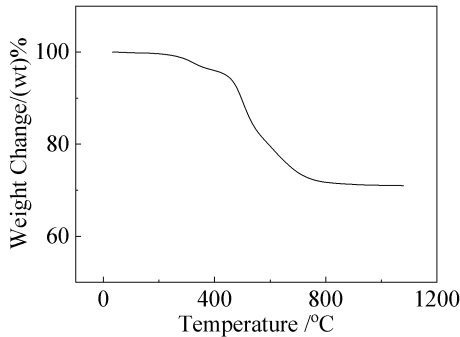


图 4 聚硼硅氮烷前驱体固化物的 TG 曲线

Fig. 4 TG curve of polyborosilazane

2.2 热解产物脱碳研究

硅基前驱体中有机基团在氩气或氮气气氛下热解时形成自由碳或与硅结合形成碳化硅,碳和碳化硅的导电特性势必影响热解产物的介电性能,而高温氮气气氛处理是脱除前驱体中有机基

团最有效的方法。有机基团在氨气气氛下的脱除温度在 400~900 ℃ 之间,根据文献报道和前期的工作基础,确定了 1.3.1 的脱碳工艺^[21]。为了对比氨气热解脱碳工艺的有效性,表 1 给出了 900℃、氮气/氨气气氛热解所得产物中 Si、B、C 元素的含量。从表中数据看出,氮气气氛热解产物中碳含量为 23.2 (wt)%,氨气气氛热解产物中碳含量为 0.9 (wt)%,从氨气和氮气气氛热解产物中碳含量对比可以看出,采用氨气气氛可以降低热解产物中的碳含量,有利于提高热解产物的介电性能。

表 1 氮气/氨气气氛热解产物元素分析

Tab. 1 Elemental analysis of pyrolytic products in nitrogen and ammonia atmosphere			
元素	Si	B	C
氮气气氛热解产物元素含量((wt)%)	24.0	10.9	23.2
氨气气氛热解产物元素含量((wt)%)	30.5	15.1	0.9

图 5 给出了热解产物的固体核磁共振硅谱。热解产物仅在 δ -44.1 处出现一个峰,与 Si_3N_4 的固体核磁相吻合^[22],表明热解产物中的 Si 主要以 Si_3N_4 结构存在。XPS 分析表明,热解产物的 Si2p 能谱图(图 6(a))在 102.0eV 处存在一个峰,该结合能对应 Si_3N_4 中的 Si2p 结合能^[23],说明热解产物中的 Si 以 Si_3N_4 的形式存在,没有对应 SiC 的结合能的峰。热解产物中的 B 在 109.8eV 处存在一个峰,该结合能对应 BN 中 B 1s 结合能^[24],说明热解产物中的 B 以 BN 的形式存在。进一步表明了氨气氨中热解有利于有机基团的脱除。

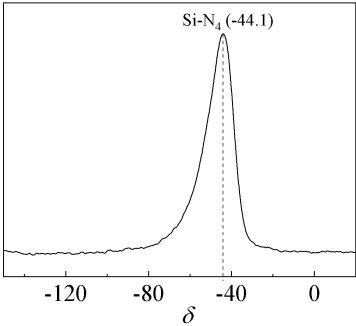


图 5 热解产物的固体²⁹Si NMR

Fig. 5 Solid ²⁹Si NMR of pyrolytic products

2.3 热解产物的结晶行为

图 7 为前驱体在 900℃ 氨气热解后继续在 1400~1700 ℃ 热解产物的 XRD 图谱。从图中看出,热解产物在 1600℃ 时没有结晶峰,表明热解

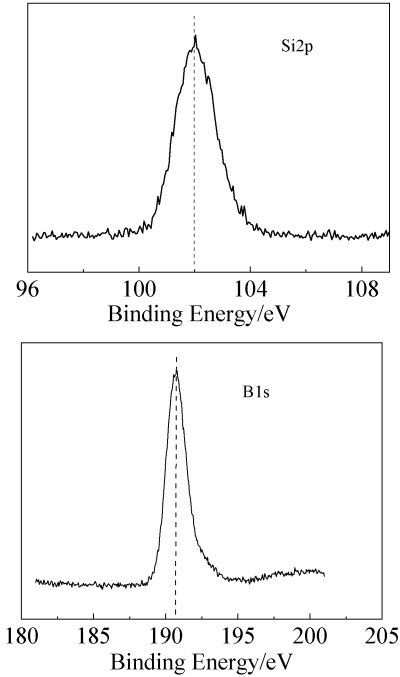


图 6 热解产物的 XPS 谱图
Fig. 6 XPS spectra of pyrolytic products

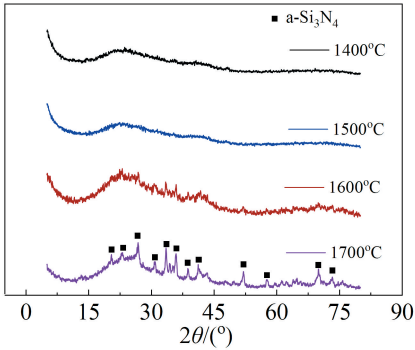


图 7 不同温度热解产物的 XRD 图
Fig. 7 XRD Patterns of the pyrolytic products at different temperature

产物在 1600℃ 以下仍处于无定形态,继续升高温度到 1700℃,热解产物出现了较明显的衍射峰,表明热解产物已经结晶,但衍射峰的强度较低,与标准图谱进行比较,结晶峰对应 Si_3N_4 晶相。B 元素没有形成 BN 结晶相,表明 B 元素仍然以无定形态的形式存在。从 XRD 图谱结果表明聚硼硅氮烷前驱体的热解产物具有较高的结晶温度,前驱体高的结晶温度有利于其制备的复合材料在高温环境下的使用。图 8 为前驱体于 1600 和 1700 ℃ 热解所得产物的 SEM 图。从图 (a) 中看出,1600℃ 热解产物的表面存在许多气孔,样品表面和孔内部没有颗粒状物质出现,表明 1600℃ 得到的产物没有结晶,结果与 XRD 测试结

果是一致的。图 8(b) 为 1700℃ 热解产物的 SEM 图,从图中看出,热解产物表面没有明显的颗粒,但在孔隙的内部存在大量纳米颗粒的团聚体,表明 1700℃ 热解产物开始出现部分结晶,但晶粒尺寸较小,大部分物质仍处于无定形态,这与该温度下热解产物的 XRD 图谱中结晶衍射峰强度低、衍射峰半峰宽比较大的情况吻合。

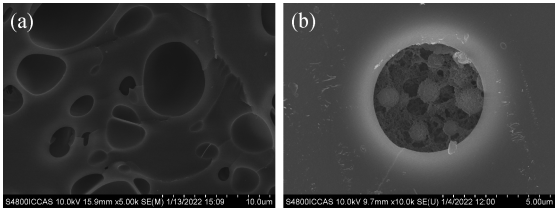


图 8 热解产物的 SEM 照片;(a)1600℃;(b) 1700℃
Fig. 8 SEM images of pyrolytic products
(a) 1600℃ (b) 1700℃

2.4 热解产物热稳定性和抗氧化性研究

陶瓷材料在高温下的热稳定和抗氧化性能决定了其使用温度和环境。为此,本文对聚硼硅氮烷热解形成的硅硼氮陶瓷的热稳定性和抗氧化性能进行了研究。图 9 为 900℃ 氨气氛热解产物在氮气气氛下的热重曲线,从图中看出,热解产物在室温~1450℃ 范围的质量变化低于 0.5%。图 10 为 900℃ 氨气热解产物在空气气氛下的热重曲线,热解产物在室温~1350℃ 氧化气氛下没有明显的质量变化。上述结果说明,聚硼硅氮烷热解形成的 SiBN 陶瓷不仅具有良好的热稳定性,同时也具有良好的抗氧化性能。

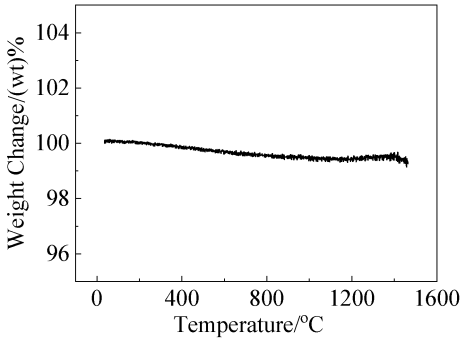


图 9 热解产物的在氮气气氛下的热重曲线
Fig. 9 TG Curves of pyrolytic products in N₂

2.5 热解产物介电性能分析

介电性能是评价材料透波性能的关键参数。本文对由聚硼硅氮烷按照 1.3.3 方法制备的硅硼氮陶瓷的介电性能进行了表征,如图 11 所示。从图中看出,热解产物在 7~18 GHz 频率、室温~

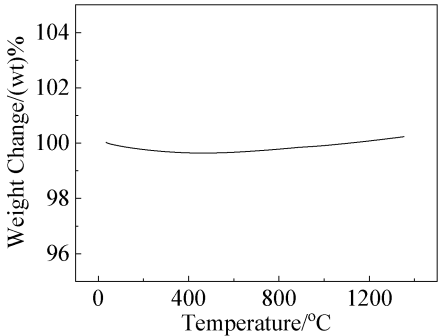


图 10 热解产物的在空气气氛下的热重曲线
Fig. 10 TG Curves of pyrolytic products in Air

1600℃ 范围,其介电损耗在 0.001~0.004 范围内波动,同时介电常数在 4.6~4.9 之间波动。这一结果表明,聚硼硅氮烷在 900℃、氨气气氛下热解制备的 SiBN 陶瓷具有良好的介电性能,具有作为陶瓷基透波复合材料基体材料的潜力。

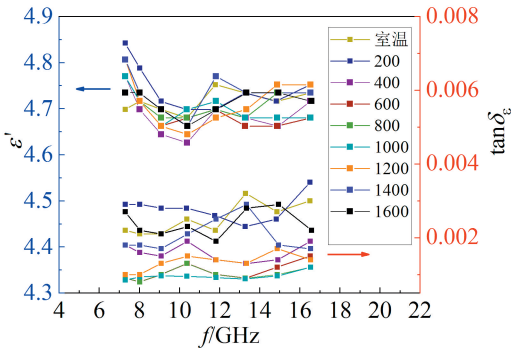


图 11 热解产物的介电性能
Fig. 11 Dielectric properties of pyrolytic products

3 结论

本文成功合成了一种可用于制备 SiBN 陶瓷透波材料的聚硼硅氮烷前驱体,前驱体具有高的陶瓷产率,其氨气气氛、900℃ 热解的产物具有良好的介电性能,从室温~1600℃,其介电损耗在 0.001~0.004,介电常数在 4.6~4.9。热解产物在高温下具有优异的热稳定性和抗氧化性能,结晶温度在 1600℃ 以上。

参 考 文 献

[1] Golden K, Hanawalt B, Ossmann W. Bull. California: AVCO Systems Division Wilmington Massachusetts, 1981, 1085.
[2] 李俊生,李瑞,李学超等,材料导报,2022,36(22):1~9.
[3] Savino R, Paterna D, Stefano D, Fumo M, et al. Open Aerospace Eng. J., 2010, 3: 76~85.
[4] 李仲平. 中国材料进展,2013,32(4):193~202.

[5] 高贤志, 张 剑等, 空 军 工 程 大 学 学 报(自然科学版) 2021, 22(6): 11~17.

[6] Narottam P B. Handbook of Ceramic Composites, New York: Kluwer Academic Publishers,2005.

[7] Semff L R. US: 5948348, 1999.

[8] Zhou J, Cheng L, Ye F, et al. J. Eur. Ceram. Soc. 2021, 41: 1739~1746.

[9] 齐共金, 张长瑞, 胡海峰, 等 中国科学, 2005, 35(11): 1121~1126.

[10] Jiang Y G, Zhang C R, Cao F, et al. Adv. Eng. Mater. , 2007, (1~2): 114~116.

[11] 李光亚, 梁艳媛. 宇航材料工艺, 2016 (3): 61~64.

[12] 梁关东. BNNSs 增强陶瓷基透波材料的制备及介电性能研究. 山东大学硕士论文, 2021.

[13] 邹春荣. 氮化物纤维增强氮化硼陶瓷基透波复合材料的制备与性能研究. 国防科技大学博士学位论文, 2016.

[14] 李建平. SiBN 系透波陶瓷及其复合材料的微结构与性能. 西北工业大学博士学位论文, 2018.

[15] Lu A J. Acta Phys. Sin. , 2013, 62(21): 217101.

[16] Liao N B, Xue W, Zhang M. Model. Simul. Mater. Sci. , 2012, 20(3): 035009.

[17] Ge K K, Ye L, Han W J, et al. Adv. Appl. Ceram. ,2014 113(6): 367~371.

[18] Haberecht J, Nesper R, Grutzmacher H. Chem. Mater. , 2005, 17(9): 2340~2347.

[19] Lee J, Butt D P, Baney R H, et al. J. Non-Cryst. Solids, 2005, 351(37-39): 2995~3005.

[20] Li Y, Kroke E, Riedel R, et al. Appl. Organomet. Chem. , 2001, 15(10): 820~832.

[21] Dušan G, Stefan R, Riedel R, et al. J. Eur. Ceram. Soc. , 1999, 19: 1911~1921.

[22] Carduner K R, Carter R O, Milberg M E, et al. Anal. Chem. , 1987, 59: 2794~2797.

[23] Senemaud C, Drisskhodja M, Gheorghiu A, et al. J. Appl. Phys. , 1993, 74(8): 5042~5046.

[24] Polo M C, Martínez E, Esteve J, et al. Diam. Relat. Mater. , 1998, 7(2): 376~379.