

聚硅乙炔改性硅硼碳氮前驱体的合成与性能研究

王怀荣¹ 葛凯凯² 韩伟健² 赵京波¹ 赵彤²

(1 北京化工大学,北京 100029)

(2 中国科学院化学研究所,北京 100190)

文 摘 以聚硅乙炔(PMSA)为交联剂,改性硅硼碳氮(SiBCN)陶瓷前驱体,对前驱体的合成与裂解行为进行了详细研究。该前驱体陶瓷产率高(>80wt%),并且陶瓷产物致密、抗氧化性能优良。采用 FT-IR 对改性前驱体的结构进行了表征,采用 DSC、TGA、XRD、马弗炉煅烧等方法对改性前驱体固化行为及其裂解产物的高温稳定性、抗氧化性能进行了表征。研究表明:PMSA 与 SiBCN 前驱体具有良好的相容性,低温下 PMSA 中的 C≡C 即可与 SiBCN 前驱体中的硅氢键发生加成反应,得到致密的块体材料,并显著提高前驱体的陶瓷产率,最高可达 84.85%。空气气氛 TGA 和马弗炉煅烧实验表明裂解产物具有优良的高温抗氧化性能。

关键词 聚硅乙炔,硅硼碳氮,陶瓷前驱体,抗氧化性能

Synthesis and Properties of SiBCN Precursors Modified by PMSA

Wang Huairong¹ Ge Kaikai² Han Weijian² Zhao Jingbo¹ Zhao Tong²

(1 Beijing University of Chemical and Technology, Beijing 100029)

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

Abstract A novel modified SiBCN precursors(SiBCN/PMSA) were obtained by blending SiBCN with polymethylsilylacetylene(PMSA) as cross-linking agent. The structure of the modified precursors was characterized by FT-IR. The curing behavior of the modified precursor and the thermal stability, oxidative resistance of the ceramic residues were evaluated by DSC, TGA, XRD and muffle furnaces calcination methods. The results show that PMSA was compatible with SiBCN precursor. The ceramic yields increased significantly due to the cross-linking reaction between the C≡C bonds of PMSA and the Si-H bonds of SiBCN at low temperature. The highest ceramic yield was 84.85%. The ceramic residues were dense and exhibited good oxidative stability at elevated temperature.

Key words Blends, Polysilylacetylene, Ceramic Precursor, Oxidative stability

0 引言

硅硼碳氮陶瓷(SiBCN)具有优异的耐高温、抗氧化、抗热震和良好的抗蠕变性能,是新型高性能陶瓷材料之一,在航空航天等领域有着广阔的应用前景^[1]。但这类前驱体所具有的可交联官能团较少,在裂解过程中易形成多孔结构,需要高压裂解或经过多次浸渍才能得到致密的陶瓷材料。而聚甲基氢硅乙炔(PMSA)所含乙炔基为可交联活性基团,常温下较为稳定,在加热条件下(200℃)发生交联反应形成立体网络结构,交联产物具有良好的热稳定性。因此将 PMSA 作为固化交联剂引入 SiBCN 前驱体中可有效提高其陶瓷产物的致密性,并提高陶瓷产率^[2]。

本实验室的前期研究发现 PMSA 与 SiBCN 前驱体具有良好的相容性,并且 PMSA 分子结构中的 C≡C 可以与 SiBCN 前驱体的硅氢键发生共固化反应。设计制备了 5 个比例的改性前驱体,考察引入 PMSA 对前驱体的固化和裂解行为以及裂解产物性能的影响规律。

1 实验

1.1 原料

PMSA : 实验室自制。

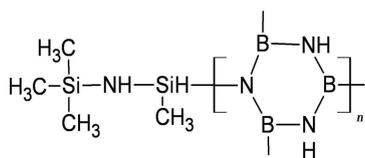
$$\left[\text{C} \equiv \text{C} - \text{Si} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right]_n \quad (M_n : 656, M_w : 1275)$$

SiBCN 前驱体: 自制(以甲基氢二氯硅烷、三氯

收稿日期: 2011-04-11

作者简介: 王怀荣, 1984 年出生, 硕士研究生, 主要从事新型耐高温陶瓷研究工作。E-mail: Wanghuairong1984@163.com

化硼和六甲基二硅氮烷为原料,按一定比例通过胺解反应制备)。



($M_n: 1\ 414, M_w: 6\ 235$)。

甲苯:北京化学试剂公司,用前经纳回流蒸出。

1.2 改性前驱体的制备

由于所用原料对水和氧气非常敏感,因此所有的操作过程按 Schlenk 技术进行,将反应器抽真空,充干燥氮气,反复 3 次以上。

在氮气气流保护下,先将一定量 SiBCN 前驱体加入三口烧瓶中,再加入一定量的甲苯,搅拌溶解后再加入一定比例的 PMSA,室温搅拌 30 min 后,减压除去溶剂,继续在 70℃ 下搅拌 3 h,得到深红色黏稠状产物(SiBCN:PMSA)。

1.3 测试仪器及方法

管式炉裂解实验是在配有 Program controller C42 智能控制的 Nabertherm-RHTH 120-600/18 型管式炉上进行,将装有样品的刚玉瓷舟推入管式炉的恒温区中央(恒温区 30 cm),通高纯氮气并稳定气流 80 mL/min。

固化程序:以 4℃/min 从 50℃ 升至 100℃,保温 2 h,以同样的速率分别升至 150、200、250℃,分别保温 2 h,随后自然降温至室温。

陶瓷化程序:以 4℃/min 从 50℃ 升至设定的裂解温度,保温 2 h,然后以 4℃/min 降温至 400℃,随后自然降至室温。根据裂解前后质量变化计算陶瓷产率,样品磨细后进行各种表征。

傅里叶变换红外光谱(FTIR):FT-IR PE2000 型,Perkin-Elmer;涂膜法制样。

凝胶渗透色谱(GPC):Waters 515 HPLC Pump, Waters 2410 RI Detector, Waters Styrag HT4 HPLC column, 46 mm×300 mm×2 mm,淋洗液为 THF,淋洗速率为 1 mL/min,测试温度为 25℃,以聚苯乙烯为标样。

DSC:Mettler Toledo 822e 型,升温速率 10℃/min, N_2 气氛测试。

TGA:Netzsch STA409PC 热分析仪,升温速率 10℃/min, N_2 或空气气氛测试。

XRD:采用 Cu/ $K\alpha$ 射线源为光源($\lambda=0.154\ 056$ nm),加速电压和电流分别为 40 kV 和 200 mA,在 Rigaku D/M4X 2500 型粉末衍射仪上测定。

ICP:在美国热电元素公司的 IRIS Intrepid II 型等离子电感耦合发射光谱仪,测试陶瓷产物中 Si、B 含量。

C/S 分析仪:在美国 LECO 公司生产的 CS-344 型碳硫分析仪上测试陶瓷产物中的 C 含量。

2 结果与讨论

聚甲基氢硅乙炔与 SiBCN 前驱体具有良好的相容性,改性后得到的固化物和陶瓷产物均匀,致密。为了考察聚甲基氢硅乙炔加入量对改性前驱体性能的影响,共设计了 SiBCN/PMSA(质量比)=0.25:1、0.5:1、1:1、1:0.5 和 1:0.25 五个比例的改性前驱体,分别记作 SiBCN/PMSA(0.25:1)、SiBCN/PMSA(0.5:1)、SiBCN/PMSA(1:1)、SiBCN/PMSA(1:0.5)、SiBCN/PMSA(1:0.25)。

2.1 结构表征

图 1 为改性前驱体红外谱图。其中 $3\ 387\ \text{cm}^{-1}$ 处为 SiBCN 前驱体中 N—H 伸缩振动吸收峰, $2\ 857\sim 2\ 957\ \text{cm}^{-1}$ 为 C—H 的伸缩振动吸收峰, $2\ 170\ \text{cm}^{-1}$ 为 Si—H 的振动吸收峰, $2\ 175\ \text{cm}^{-1}$ 为 C≡C 的振动吸收峰, $1\ 448\ \text{cm}^{-1}$ 左右为 B—N 的变形振动吸收峰, $1\ 254\ \text{cm}^{-1}$ 为 Si—CH₃ 的伸缩振动吸收峰, $1\ 174\ \text{cm}^{-1}$ 左右为 C—N 的伸缩振动吸收峰, $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$ 是 Si—H 氧化的 Si—OH 特征吸收峰, $835\ \text{cm}^{-1}$ 附近为 Si—N 的伸缩振动吸收峰, $799、750\ \text{cm}^{-1}$ 为 Si—N 的变形振动吸收峰。

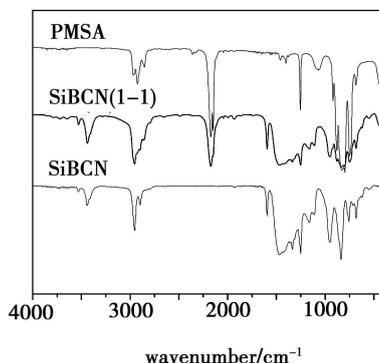


图 1 改性前驱体的红外谱图

Fig. 1 IR of Bend Precursors

从图 1 可看出,随着 SiBCN 的加入, $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$ 处 Si—OH 峰强度消失,对应于 PMSA 中 Si—H 极易水解的 Si—OH 键与 B—N 发生醇解反应,其他峰的位置和强度未发生明显变化,说明共混改性体系在固化前主要以机械物理共混改性为主,并伴随少量的化学反应,推测可能发生的反应式如图 2 所示。

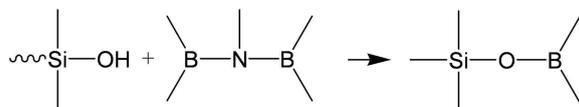


图 2 反应分子式

Fig. 2 Reaction formula

表 1 为不同 PMSA 加入量的共混改性体系的固化失重率,可以看出,纯 SiBCN 陶瓷前驱体的固化失重率,可以看出,纯 SiBCN 陶瓷前驱体的固化失重率

重率为 18.36%，而共混改性前驱体的固化失重率在 7%~14% 之间，并且随着 PMSA 加入量的增加而降低，说明 PMSA 的引入提高了固化物的交联密度，减少了固化过程中的小分子释放，降低了固化失重率。

表 1 SiBCN/PMSA 的固化数据

Tab. 1 Data of cured SiBCN/PMSA in different ratios

不同 SiBCN/PMSA (质量比)	固化失重率/% (250℃、N ₂)
0.25:1	7.32
0.5:1	9.82
1:1	12.16
1:0.5	12.43
1:0.25	13.87
SiBCN	18.36

2.2 共混改性前驱体的固化性能

运用 DSC 对不同比例共混改性前驱体的固化为进行了研究，从图 3 可以看出：SiBCN 的 DSC 曲线上没有放热峰，其分子结构中缺少交联基团，自身不能固化。而引入 PMSA 之后在 240℃ 左右出现了固化放热峰，对应于 PMSA 中的硅氢加成反应和 C≡C 交联反应。随着 PMSA 的增加，固化放热量逐渐增加。值得注意的是 PMSA 固化放热量较大，0.25:1 共混改性前驱体的放热量已达 418.44 J/g，为防止发生暴聚，PMSA 加入量应控制在合理的范围内。表 2 为改性前驱体的 DSC 数据。

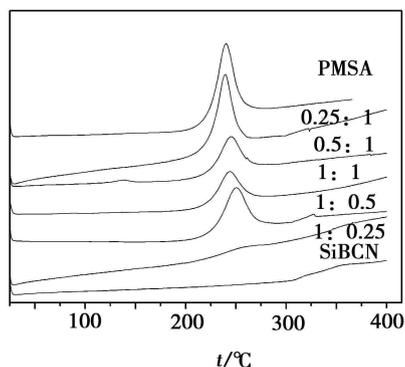


图 3 共混改性前驱体的 DSC

Fig. 3 DSC curves of Blend Precursors

表 2 改性前驱体的 DSC 数据

Tab. 2 DSC data of the precursors before modification

SiBCN/PMSA (质量比)	Onset /°C	Peak /°C	Endset /°C	Normalized /J·g ⁻¹
PMSA	223.97	240.56	255.73	418.44
0.25:1	224.67	240.08	253.69	378.43
0.5:1	225.07	245.29	263.96	253.62
1:1	228.35	250.47	271.16	237.00
1:0.5	224.09	243.93	264.83	181.96
1:0.25	223.15	258.64	284.74	19.96

2.3 固化物的热稳定

共混改性前驱体在固化过程中体积收缩，密度增大，形成致密块体固化物，为表征所得固化物的耐热性能，对其进行氮气的 TGA 测试(图 4)。由图 4 和表 3 看出固化物在 1 000℃、氮气气氛下的陶瓷产率在 80% 以上，并且随着 PMSA 含量的增加而增加，最高可达 84.84%。说明固化物具有较高的陶瓷产率。

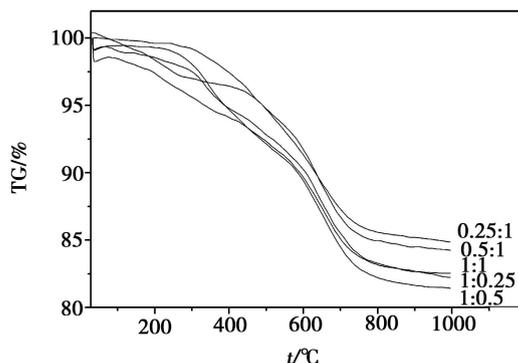


图 4 固化物在氮气中的 TGA

Fig. 4 TGA curves of cured precursors in nitrogen

表 3 固化物在氮气中的 TGA 数据

Tab. 3 TGA of cured precursors in nitrogen

不同 SiBCN/PMSA (质量比)	固化物 TGA/% (1 000℃、N ₂)
0.25:1	84.85
0.5:1	84.23
1:1	82.56
1:0.5	81.43
1:0.25	82.19

2.4 陶瓷产物的抗氧化性能

不同比例所得陶瓷的抗氧化性能可通过空气中 TGA 曲线和马弗炉进行 1 100℃、1 h 的热解来表征。图 5 为不同比例的陶瓷(1 200℃、N₂)在空气中的 TGA 曲线，可看出，所得陶瓷在空气中残重均在 98% 以上，基本无失重，同时不同比例所得陶瓷放入 1 100℃ 马弗炉中进行空气气氛的热解 1 h，也基本无失重，说明陶瓷具有良好的抗氧化性能。

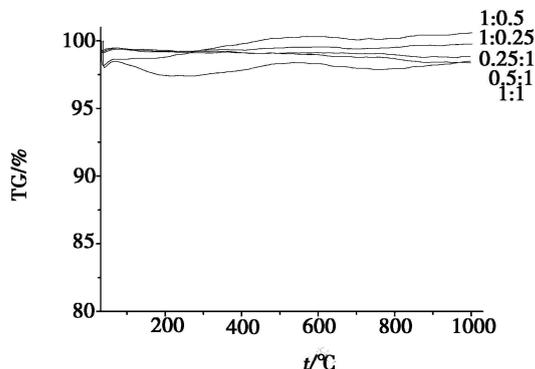


图 5 陶瓷在空气中的 TGA

Fig. 5 TGA curves of ceramics in air

2.5 陶瓷的晶相组成

为表征所得陶瓷晶相组成,将固化物在 1 200℃、N₂气氛热解并对所得陶瓷进行 XRD 表征(图 6),可看出所得陶瓷没出现结晶态结构的衍射峰,在 25°左右出现无定形碳衍射包,1:1 比例出现了少量的 SiO₂ 结晶峰,总体而言,固化物在 1 200℃、N₂气氛热解后所得陶瓷的晶相为无定形态。

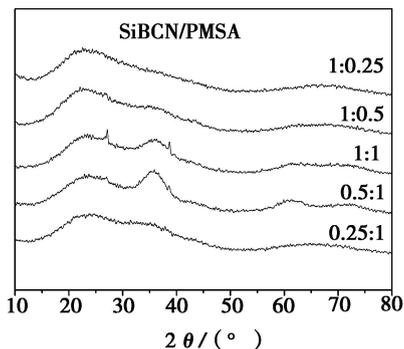


图 6 不同共混改性体系所得陶瓷 (1 200℃、N₂气氛)的 XRD

Fig. 6 XRD of ceramics of different ratios in nitrogen atmosphere

为进一步研究共混改性前驱体的结晶温度,以 SiBCN/PMSA(1:1)为例,在不同温度下进行裂解并进行晶相组成的跟踪,单一组分的 SiBCN 陶瓷的 Si₃N₄ 结晶温度为 1 450℃,图 7 为不同温度下所得陶瓷的 XRD,可看出,共混改性陶瓷在 N₂气氛下,在 1 200℃存在大量的自由碳,未出现明显的结晶衍射峰,从 1 300℃开始出现 β-SiC 的衍射峰,同时自由碳的峰明显减弱,随着温度继续升高,β-SiC 的衍射峰继续增强,至 1 600℃时同时出现了 β-SiC 和 Si₃N₄ 的衍射峰和少量的自由碳。XRD 结果说明,PMSA 的引入有效抑制了 β-Si₃N₄ 的结晶,使其结晶温度提高 150℃。

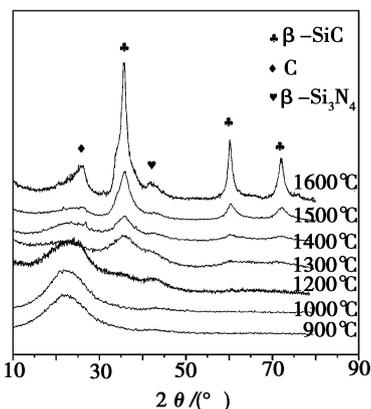


图 7 不同温度下改性体系(SiBCN/PMSA 为 1:1)所得陶瓷(N₂气氛)的 XRD

Fig. 7 XRD of ceramics at different temperatures in nitrogen atmosphere

2.6 陶瓷的元素组成

表 4 为不同共混改性体系所得陶瓷的元素分析结果,随着 PMSA 加入量的增加,Si、C 含量增加,B 含量减少。据文献中报道 SiBCN 陶瓷的元素组成直

接影响陶瓷的性能,Si 含量主要影响陶瓷的耐高温性能,C 元素对陶瓷性能的影响主要体现在电性能和耐高温稳定性上,大量的自由碳在陶瓷中主要以石墨结构形式存在,这对于降低电导率、提高力学性能不利^[3-4]。B 含量的提高,能够有效抑制陶瓷的结晶行为,进一步提高陶瓷的结晶温度^[5]。

表 4 陶瓷的元素分析结果¹⁾

Tab. 4 Element analysis data of ceramics

不同 SiBCN/PMSA (质量比)得到的陶瓷	Si /wt%	B /wt%	C /wt%	其他 /wt%	经验式
PMSA	37.0	—	49.09	16.91	SiC _{3.09}
0.25:1	37.7	0.94	42.71	18.15	Si _{15.76} BC _{41.65}
0.5:1	40.2	1.98	38.37	19.45	Si _{7.98} BC _{17.76}
1:1	41.6	3.13	25.61	29.67	Si _{5.12} BC _{7.35}
1:0.5	42.6	3.90	21.70	31.80	Si _{4.21} BC _{5.01}
1:0.25	42.3	4.73	18.33	34.67	Si _{3.45} BC _{3.48}
SiBCN	41.4	7.1	11.00	40.50	Si _{2.26} BC _{1.51}

注 1):N 元素待测。

3 结论

(1)通过 PMSA 对 SiBCN 前驱体的改性,并调节 PMSA 的加入量,得到了致密、强度高的固化物和陶瓷产物,从而改善了 SiBCN 前驱体在固化过程中产生多孔结构的缺点。

(2)随 PMSA 加入量减少,固化失重增加,1 000℃、氮气气氛下固化物的陶瓷产率减少,且陶瓷产率均在 80%以上,1 200℃、N₂下的陶瓷产物不结晶,1 600℃下出现了明显的 β-SiC 和 Si₃N₄ 的衍射峰,同时,PMSA 的加入有效地抑制了 β-Si₃N₄ 的结晶,使其结晶温度提高 150℃。

(3)陶瓷产物在马弗炉 1 100℃热解 1 h 基本不失重,说明陶瓷产物具有良好的抗氧化性能。

综上所述:不同比例的共混改性体系所得到的陶瓷均具有良好的耐热性能和抗氧化性能,因此聚甲基硅乙炔改性硅硼碳氮共混改性体系有望用于耐热复合材料基体树脂和陶瓷基复合材料基体树脂。

参考文献

- [1] 唐云,王军,等. 聚硼硅氮烷先驱体的合成及目标陶 SiBNC 的性能[J]. 材料研究学报,2008,2(3):291-296
- [2] 付江,韩伟健,胡继东,等. 硅含量对聚硅乙炔树脂热性能的影响[J]. 宇航材料工艺,2009,39(4):18-21
- [3] 唐云,王军,李文华,等. 先驱体转化法制备 SBNC 陶瓷[J]. 稀有金属材料与工程,2008,37(1):481-484
- [4] Sina Ijadi-Maghssoodi, Yi Pang, Thomas Barton. "One-Pot" synthesis of silylene-acetylene and disilylene-acetylene preceramic polymers from trichloroethylene[J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1990,28:955-965
- [5] Yun Tang, Jun Wang, Xiaodong Li. Thermal stability of polymer derived SiBNC ceramics [J]. Ceramics International, 2009,35:2871-2876

(编辑 任涛)