

文章编号 :1001 - 2486(2005)06 - 0014 - 04

全氢聚硅氮烷的合成与表征*

齐共金 张长瑞 胡海峰 曹 峰 王思青 姜勇刚

(国防科技大学 航天与材料工程学院,湖南 长沙 410073)

摘要 :采用二氢二氯硅烷氨解法合成了氮化硅陶瓷先驱体全氢聚硅氮烷,并用红外光谱、凝胶渗透色谱、热重、X 射线衍射和元素分析等进行了表征。所合成的先驱体低聚物的分子骨架为 $[\text{SiH}_2\text{NH}]_n$,数均分子量为 106,重均分子量为 178。固化后的先驱体在氮气下 1000℃ 裂解转变为棕色粉末,陶瓷产率 78wt%。将陶瓷产物在氮气下 1400℃ 处理后,其主要成分为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$,并含有少量富余硅,化学经验式为 $\text{SiN}_{1.036}\text{O}_{0.060}\text{C}_{0.028}$ 。陶瓷产物在氮气下 1600℃ 处理后的 X 射线衍射谱图表明,游离硅已基本消失, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 衍射峰加强,但是没有观察到从 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 到 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的相转变。

关键词 :全氢聚硅氮烷;陶瓷先驱体聚合物;合成;表征;裂解;氮化硅

中图分类号 :O627 文献标识码 :A

Synthesis and Characterization of Perhydropolysilazane

QI Gong-jin, ZHANG Chang-ru, HU Hai-feng, CAO Feng, WANG Si-qing, JIANG Yong-gang

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract : Perhydropolysilazane, a preceramic polymer for silicon nitride ceramics, was synthesized by the ammonolysis of dichlorosilane and characterized by FT-IR, GPC, TG, XRD and elemental analysis. The main backbone of the as-synthesized precursor oligomer was $[\text{SiH}_2\text{NH}]_n$, with a number average molecular weight of 106 and a weight average molecular weight of 178. The cured precursor polymer was converted into brown ceramic powder after pyrolysis at 1000℃ in nitrogen atmosphere, and the ceramic yield was 78wt%. X-ray patterns showed that the main phases of the polymer-derived ceramic product at 1400℃ in nitrogen atmosphere were $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ and some free silicon, and the empirical chemical formula for the product was $\text{SiN}_{1.036}\text{O}_{0.060}\text{C}_{0.028}$ by elemental analysis. After further treatment at 1600℃ in nitrogen atmosphere, extremely weak diffraction peaks for free silicon and intense peaks for $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ were observed by XRD patterns, however, there was no phase transition from $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ to $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ all along.

Key words : perhydropolysilazane; preceramic polymer; synthesis; characterization; pyrolysis; silicon nitride

氮化硅陶瓷具有良好的高温力学性能和抗热震性能,是航空航天热防护与热结构领域重要的候选材料。近年来,利用有机先驱体聚合物转化法制备氮化硅陶瓷成为化学与材料研究领域的热点^[1-6],该方法能在较低的温度下进行,并且通过陶瓷先驱体的分子设计可实现对氮化硅陶瓷材料的设计。但是,有些先驱体不溶或不熔,无法用来制备陶瓷纤维及其复合材料。1983 年以来, Seyferth 和 Arai 等人^[7,8]分别利用二氯硅烷氨解法制备出液态或可溶的全氢聚硅氮烷(Perhydropolysilazane, PHPS),从而制备出高纯氮化硅陶瓷微粉和纤维。尽管合成聚硅氮烷有卤硅烷氨解、开环聚合、催化脱氢偶合等多种方法^[9],但合成 PHPS 的最直接方法仍是氯硅烷($\text{H}_n\text{SiCl}_{4-n}$, $n = 0, 1, 2$)氨解法,综合考虑反应可操作性、先驱体状态和产率等因素,用 H_2SiCl_2 氨解较为理想^[10-12]。即便如此, H_2SiCl_2 是一种易燃易爆的危险化学品,对水、氧均十分敏感,且氨解时副产物极易堵塞管路,所以合成 PHPS 仍有很大难度。PHPS 作为氮化硅先驱体的研究仅 20 年历史,研究论文非常有限,特别是在 PHPS 裂解热力学、动力学以及陶瓷基复合材料研究等方面^[13-17]。

PHPS 转化氮化硅陶瓷在航空航天领域具有重要的应用前景,但是迄今为止在国内尚未见到有关

* 收稿日期 :2005 - 07 - 16

基金项目 :国防预研基金资助项目

作者简介 :齐共金(1978—),男,博士生。

PHPS 的研究报道。本文通过优化合成条件,采用 H_2SiCl_2 氨解合成出性能优良的 PHPS,并通过红外光谱(IR)、凝胶渗透色谱(GPC)、热重(TG)、X射线衍射(XRD)和元素分析等对先驱体及其裂解陶瓷产物进行了表征,为下一步制备陶瓷基复合材料奠定基础。

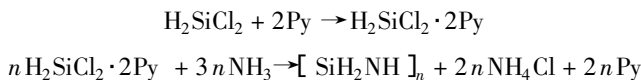
1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nicolet Avatar 360 型傅里叶变换红外光谱仪;Waters 2414 - 1515 凝胶渗透色谱分析仪;Rigaku Thermoflex 热重分析仪;D8 Advance 全自动 X 射线衍射仪;元素分析采用化学分析方法。所用试剂均为分析纯或优级纯。

1.2 PHPS 的优化合成

基于文献[8],通过优化合成条件,确定以下合成工艺:在装有进(出)口导气管、机械搅拌器和冷阱的四颈烧瓶中(氮气保护)加入 500ml 新蒸馏的吡啶(Py)和 50.5g 原料 H_2SiCl_2 ,搅拌并形成白色固体络合物 $\text{H}_2\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{Py}$,然后通入干燥氨气发生反应,待氨气过量并回流 2h 后反应结束。将反应混合物在惰性气氛保护下洗涤、过滤,得到先驱体的吡啶溶液 900ml。取溶液 100ml 减压蒸馏除去溶剂后,得到 1.76g 无色透明的液态先驱体,产率为 70.4%,先驱体密度约 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$,室温下粘度约 $30 \sim 50\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。合成反应方程式如下:



2 结果与讨论

2.1 合成

原料 H_2SiCl_2 非常活泼,必须使整个反应在无氧无水的惰性气氛中进行。 H_2SiCl_2 氨解时剧烈放热,且副产物 NH_4Cl 极易堵塞管路,致使反应中止。本文通过优化合成工艺,缓慢通入原料 H_2SiCl_2 ,保持反应体系的温度在 -10°C 以下,解决了副产物堵塞管路的问题,保证了先驱体合成的正常进行。所合成的先驱体粘度低,流动性好,适于制备陶瓷纤维或陶瓷基复合材料。虽然先驱体容易水解,但在吡啶、乙醚等溶剂中可以长期稳定存放。

2.2 谱学性质

图 1 为所合成的先驱体低聚物的红外光谱,其中 2161cm^{-1} 归属于 Si-H 伸缩振动, 3371cm^{-1} 和 1182cm^{-1} 分别归属于 N-H 伸缩和弯曲振动, $1020 \sim 850\text{cm}^{-1}$ 为 Si-N-Si 伸缩振动,与文献[10~12]相对照,可推断先驱体的分子链骨架为 $[\text{H}_2\text{SiNH}]_n$ 。图 2 为先驱体低聚物的 GPC 淋出曲线,结果显示其分子量较小,数均分子量为 106,重均分子量为 178。

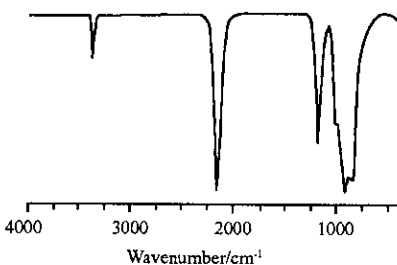


图 1 先驱体低聚物的红外光谱

Fig.1 FT-IR spectrum of the precursor oligomer

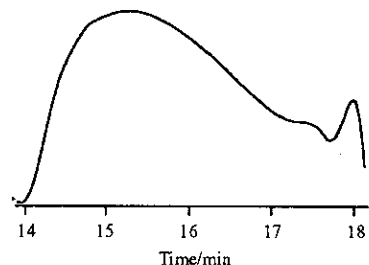


图 2 先驱体低聚物的 GPC 淋出曲线

Fig.2 GPC profile of the precursor oligomer

2.3 裂解研究

因先驱体含有活泼的 Si-H 和 N-H 等化学键, 容易通过脱氢或脱氨等反应发生自交联, 使分子量长大。将先驱体在室温下惰性气氛中长时间放置后, 其粘度会逐渐增加, 直至固化成无色透明的固体。图 3 为先驱体固化后在氮气气氛下的热重曲线, 测试条件为室温到 1000℃ (升温速度 10℃/min), 结果发现先驱体失重主要发生在 100~400℃ 之间, 500℃ 后已基本不再失重, 陶瓷产率达 78wt%, 裂解产物为棕色陶瓷粉末。根据文献 [12, 13], 若通过加热交联或在氨气中裂解, PHPS 转化氮化硅的陶瓷产率尚有提高的余地, 此方面的研究正在进行中。

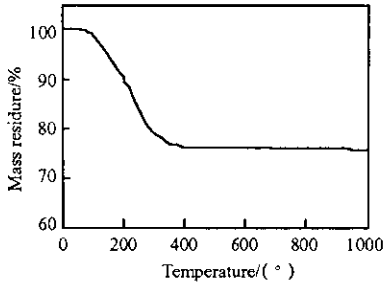


图 3 先驱体固化后的热重曲线
Fig.3 TG curve of the cured precursor

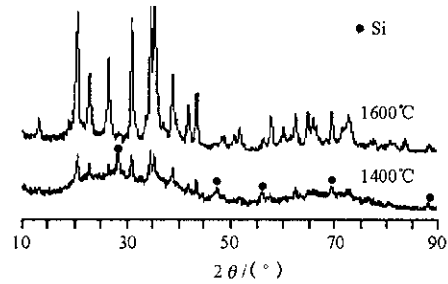


图 4 先驱体转化陶瓷粉末的 XRD 谱图
Fig.4 X-ray diffraction patterns of the precursor-derived ceramic powder

图 4 为先驱体转化陶瓷粉末在氮气保护下 1400℃ 和 1600℃ 高温处理后的 X 射线衍射谱图。可见 1400℃ 时陶瓷产物以 α - Si_3N_4 为主, 并含有富余硅。经元素分析, 陶瓷粉末中 Si、N、O、C 的重量分数分别为 63.9%、33.1%、2.2% 和 0.8%, 相应的化学经验式可写为 $\text{SiN}_{1.036}\text{O}_{0.060}\text{C}_{0.028}$, 少量氧和碳杂质为先驱体合成、转移和裂解时所引入。将陶瓷粉末在氮气气氛下进一步高温处理至 1600℃ 后, α - Si_3N_4 衍射峰加强, 陶瓷结晶度提高; 同时, 硅的衍射峰严重弱化甚至消失, 这是由于游离硅在 1400℃ 以上氮气气氛下发生氮化造成的。

Blanchard 和 Schwab 等人 [13, 14] 研究发现, 当 PHPS 在 N_2 下 1270℃ 裂解时已经大部分结晶, 结晶相除了 α - Si_3N_4 和 Si 外, 尚有 20wt% 的 β - Si_3N_4 相。Matsuo 等人 [16] 发现 PHPS 在 N_2 下 1400℃ 处理 20h 后裂解产物仍未结晶。但是, 在本文的研究中, 1400℃ 处理后的裂解产物中仅含有 α - Si_3N_4 和结晶 Si, 进一步处理到 1600℃ 后仍然没有发现 β - Si_3N_4 相, 即没有发生相变。文献 [13] 指出, 从 α - Si_3N_4 到 β - Si_3N_4 的相变非常复杂, 目前对相变机理解释尚存在分歧。其中, Park 等人 [18] 研究了液相硅存在下的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变行为, 证实了液相机制。据此分析, 在本文的研究中没有发现 β - Si_3N_4 , 可能是因为 1400℃ 以后游离硅发生氮化, 无法保证相变所需的液相所致。此外, 作者对石英织物增强 PHPS 裂解氮化硅基复合材料的高温结晶行为也进行了初步研究 [19], 结果表明石英纤维的加入抑制了氮化硅的结晶。有关先驱体转化氮化硅陶瓷结晶行为及相变机理的研究很有意义, 目前正在进一步深入。

3 结论

(1) 采用 H_2SiCl_2 氨解法合成了氮化硅陶瓷先驱体全氢聚硅氮烷, 该先驱体粘度低, 陶瓷产率高, 适于制备高纯氮化硅纤维或氮化硅基复合材料。

(2) 全氢聚硅氮烷在 N_2 气氛中裂解后为棕色陶瓷粉末, 经 1400℃ 处理后其主要组成为 α - Si_3N_4 , 并含少量富余硅; 将陶瓷粉末在 N_2 气氛下进一步处理到 1600℃ 后, 游离硅发生氮化, 但始终没有发现 α - Si_3N_4 到 β - Si_3N_4 的相转变。

参考文献:

- [1] Verbeeck W. Production of Shaped Articles of Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Nitride[P]. US Patent 3853567 , Dec.10 , 1974.
- [2] Funayama O , Nakahara H , Okoda M , et al. Conversion Mechanism of Polyborosilazane into Silicon Nitride-based Ceramics [J]. J. Mater. Sci. , 1995 , 30 :410 – 416.
- [3] Burns G T , Chandra G. Pyrolysis of Preceramic Polymers in Ammonia : Preparation of Silicon Nitride Powders [J]. J. Am. Ceram. Soc. , 1989 , 72 (2) :333 – 337.
- [4] Funayama O , Nakahara H , Tezuka A , et al. Development of Si – B – O – N Fibres from Polyborosilazane [J]. J. Mater. Sci. , 1994 , 29 :2238 – 2244.
- [5] Morozumi H , Sato K , Tezuka A , et al. Fabrication of Three-dimensional Carbon Fiber-reinforced Si₃N₄ Composites by Infiltration of Slurry and Organosilicon Polymer [J]. Ceram. Inter. , 1997 , 23 :179 – 184.
- [6] Iwamoto Y J , Kikuta K I , Hirano S I. Si₃N₄ – SiC – Y₂O₃ Ceramics Derived from Yttrium-modified Block Copolymer of Perhydropolysilazane and Hydroxy-polycarbosilane [J]. J. Mater. Res. , 1999 , 14 (5) :1886 – 1895.
- [7] Seyferth D , Wiseman G H , Homme C P. High-yield Synthesis of Si₃N₄/SiC Ceramic Materials by Pyrolysis of a Novel Polyorganosilazane [J]. J. Am. Ceram. Soc. , 1983 , 66 (1) :C13 – C14.
- [8] Arai M , Funayama T , Nishii I , et al. High-purity Silicon Nitride Fibers [P]. Japanese Patent 62 – 125015 , June 6 , 1987.
- [9] 胡海峰. 陶瓷先驱体的分子设计与合成及其在 CMCs 制备中的应用 [D]. 国防科技大学论文 , 1998.
- [10] Delaet D L. Silicon Nitride Precursor Polymer [P]. US Patent 5132354 , July 21 , 1992.
- [11] Shimizu Y , Aoki T , Funayama O. Aminated Polysilazane and Process for the Preparation Thereof [P]. US Patent 6310168 . Oct.30 , 2001.
- [12] Isoda T , Kaya H , Nishii H , et al. Perhydropolysilazane Precursors to Silicon Nitride Ceramics [J]. J. Inorgan. Organomet. Polym. 1992 , 2 (1) :151 – 160.
- [13] Blanchard C R , Schwab S T. X-ray Diffraction Analysis of the Pyrolytic Conversion of Perhydropolysilazane into Silicon Nitride [J]. J. Am. Ceram. Soc. , 1994 , 77 (7) :1729 – 1739.
- [14] Schwab S T , Graef R C , Blanchard C R , et al. The Pyrolytic Conversion of Perhydropolysilazane into Silicon Nitride [J]. Ceram. Inter. , 1998 , 24 :411 – 414.
- [15] Yokoyama Y , Nanba T , Yasui I , et al. X-ray Diffraction Study of the Structure of Silicon Nitride Fiber Made from Perhydropolysilazane [J]. J. Am. Ceram. Soc. , 1991 , 74 (3) :654 – 657.
- [16] Matsuo H , Funayama O , Kato T , et al. Crystallization Behavior of High Purity Amorphous Silicon Nitride Fiber [J]. J. Ceram. Soc. Japan. Int. Edition. 1994 , 102 :412 – 415.
- [17] Lu C C , Headinger M H , Majidi A P , et al. Fabrication of a NicalonTM Fiber/Si₃N₄-based Ceramic-matrix Composite by the Polymer Pyrolysis Method [J]. J. Mat. Sci. , 2000 , 35 :6301 – 6308.
- [18] Park J Y , Kam C H. The α – to β – Si₃N₄ Transformation in the Presence of Liquid Silicon [J]. J. Mater. Sci. , 1988 , 23 :3049 – 3054.
- [19] Qi G J , Zhang C R , Hu H F , et al. Crystallization Behavior of Three-dimensional Silica Fiber Reinforced Silicon Nitride Composite [J]. J. Crystal. Growth 2005 , 284 :293 – 296.

