

文章编号: 1001-2486(2007)06-0022-04

混杂聚硼硅氮烷的交联过程分析及其工艺优化*

李 斌, 张长瑞, 曹 峰, 王思青, 曹英斌, 高庆福

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘 要:合成了混杂聚硼硅氮烷(H-PBSZ)并对其结构进行了分析,分析了其交联过程,并采用不同的工艺使其交联固化,研究了交联压力对产物的结构、形貌以及表观密度的影响。结果表明,H-PBSZ 结构中含有 B-N、Si-N、B-H、N-H 以及 Si-H 等化学键,随着温度的升高,B-H、N-H 以及 Si-H 键会发生断裂;交联过程中,先驱体会放出大量的气体,交联产物的致密度受气泡大小及其速度的影响;高压交联可以减小所放出的气泡的体积,减缓其上升的速度,并可抑制含氢键的断裂反应,降低气体的放出量,从而制得较高致密度的交联产物。

关键词:聚硼硅氮烷;交联;孔隙率;气压;密度

中图分类号: O627 **文献标识码:** A

Investigation and Optimization in the Curing Process of Hybrid Polyborosilazane

LI Bin, ZHANG Chang-ru, CAO Feng, WANG Si-qing, CAO Ying-bin, GAO Qing-fu

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

Abstract: Hybrid polyborosilazane (H-PBSZ) was synthesized and characterized. Meanwhile, the curing process of H-PBSZ was analyzed, and H-PBSZ was cured through different processes. Furthermore, the effects of curing pressure on the structure, appearance and apparent density of cured product were investigated. The results show that chemical bonds of B-N, Si-N, B-H, N-H, and Si-H exist in the structure of H-PBSZ. With the increase of temperature, bonds of B-H, N-H, and Si-H will be broken. Large amounts of gases emit from the precursor in the curing process. The density of the cured product is determined by the volume and velocity of the bubbles. The high pressure curing process can reduce the volume of bubbles, decrease their climbing velocity, and restrain the breaking of the bonds containing H atoms, decrease the amount of gases emission in the process. Therefore, much denser cured product is obtained.

Key words: polyborosilazane; curing; porosity; atmospheric pressure; density

先驱体裂解转化制备陶瓷材料的工艺自诞生之日起即引起人们的极大兴趣。数十年来,关于此领域的研究报道层出不穷,主要集中在陶瓷先驱体的合成、陶瓷纤维的制备、陶瓷基复合材料的制备等方面^[1-4]。先驱体转化制备陶瓷材料的工艺具有诸多优势^[5-7],如(1)可以对先驱体分子进行设计,从而对裂解产物的成分进行控制;(2)先驱体的裂解温度较低,可以降低对设备的要求,减少工艺成本;(3)裂解过程中不需要添加烧结助剂,可以制备较纯净的材料;(4)易实现近净成型,可制备复杂形状的构件。

作为先驱体转化工艺的基础,陶瓷先驱体的合成及其性质尤为重要。设计陶瓷先驱体时,需考虑诸多因素,如流变性能、交联性能、陶瓷产率以及合成路线的可操作性等。先驱体浸渍-裂解(Precursor Infiltration and Pyrolysis)制备陶瓷基复合材料的工艺是近年来材料与化学领域研究的一个热点^[8-10]。其工艺一般包括三个步骤。首先,将先驱体在真空下浸入到复合材料预制件中;其次,使先驱体在一定的条件下交联固化;最后,使固化后的先驱体在高温下裂解为陶瓷。其中,交联和裂解的过程中,会有小分子气体放出,在材料的内部留下大量的孔洞,这对制备高性能的材料十分不利。要使材料具有较高的力学性能或者优异的耐烧蚀性能,提高致密度十分关键^[11-12]。

* 收稿日期:2007-03-30

基金项目:国家部委基金资助项目

作者简介:李斌(1981—),男,博士生。

1 实验部分

1.1 实验原料

硼烷氨络合物($H_3B \cdot NH_3$),本实验室自行合成。二氢二氯硅烷(H_2SiCl_2),纯度为 99.99%,河南凌空特种气体厂生产。

1.2 H-PBSZ 的合成

参照文献[13],通过热解 $H_3N \cdot BH_3$ 的方法制得硼吡嗪(Borazine),并按照文献[14]中的工艺进行提纯;参照文献[15],在吡啶中通过氨解二氯硅烷的方法合成全氢聚硅氮烷(Perhydropolysilazane, PHPS)。将 PHPS 和提纯后的 Borazine 按照一定的体积比(不超过 1/10)在惰性气氛保护下混合。此时有少量气泡放出。稳定后得到的产物为均一透明的液体,流动性好,具有一定的挥发性。

1.3 H-PBSZ 的交联固化

采用两种不同的交联工艺。工艺 I:将一定量的 H-PBSZ 放入密闭反应釜内,在 $100^\circ C$ 左右的温度下保温。随着小分子气体的放出,釜内气压逐渐上升,当升至 $0.5 MPa$ 时,将釜内气体排出,使压力恢复至常压。反复操作直至固化。工艺 II:将 H-PBSZ 放入反应釜内,在釜中充入 N_2 使气压升至 $8 MPa$,在 $100^\circ C$ 保温直至固化。

1.4 分析与表征

- (1)采用 Nicolet Avatar 360 型红外光谱仪分析先驱体及其交联产物的结构。
- (2)采用质量/体积法计算交联产物的表观密度。

2 结果与讨论

2.1 H-PBSZ 的结构

根据 T. Wideman 和 K. Su 等人^[16-19]的研究, Borazine 与硅氮烷发生反应时,其结构中的部分 N-H、B-H 以及 Si-H 键会发生断裂重排,从而生成结构较复杂的共聚体。H-PBSZ 的红外光谱如图 1 所示。其中, $3440 cm^{-1}$ 附近的尖峰为 N-H 键的伸缩振动峰, $2510 cm^{-1}$ 附近为 B-H 键的吸收峰, $2100 cm^{-1}$ 处为 Si-H 键的伸缩振动峰, $1490 cm^{-1}$ 和 $930 cm^{-1}$ 附近的吸收峰分别归属于 B-N 键和 Si-N 键。可以看出,各吸收峰的峰形均较尖锐。

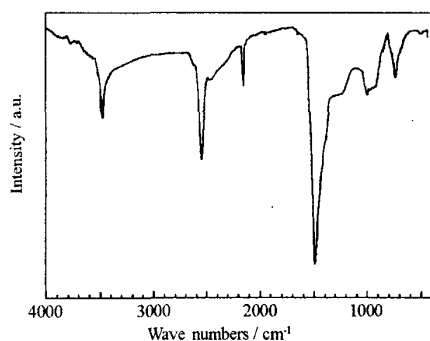


图 1 H-PBSZ 的红外吸收光谱图
Fig.1 FT-IR spectrum of H-PBSZ

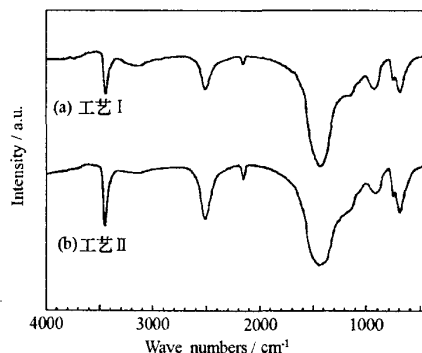


图 2 不同交联工艺固化后 H-PBSZ 的红外光谱图
Fig.2 FT-IR spectra of solidified H-PBSZ cured by different processes

2.2 交联过程的理论分析

从图 1 可以看出, H-PBSZ 含有丰富的 Si-H、B-H 以及 N-H 等活性较高的化学键。因此,当 H-PBSZ 受热时,这些化学键将会发生断裂重排,使得其中的分子交联长大。同时,会放出大量的小分子气体,如 H_2 、 NH_3 等。而且,温度越高,分子交联的速度越快,小分子气体放出的速度也越快。在交联过程的初期,由于 H-PBSZ 的粘度很低,流动性非常好,因此气体的放出不会对其造成影响;随着分子交联程度的不断提高, H-PBSZ 的粘度越来越大,当气体以气泡的形式从液体内部上升时,势必会将一部分的 H-PBSZ 带出液面,使液面升高,从而在内部留下孔隙;由于粘度的增加,气泡上升时在液体中所受的阻力也随之

增大,当 H-PBSZ 交联进行到一定程度之后,气泡将不再浮出液面,而残留在 H-PBSZ 中。因此,当 H-PBSZ 固化之后,其内部必定会留下一定的孔隙。对于 PIP 工艺来讲,要制备致密度较高的复合材料,必须进行多次的先驱体浸渍-固化-裂解的循环,而所需的循环次数以及材料的极限密度则取决于裂解产物中孔隙的大小以及数量。众所周知,液态的先驱体在固化之后其形状及孔隙率直接决定了最终裂解产物的状态,因此,如何使固化产物的致密度尽可能地提高,成为研究的关键。

固化后的先驱体中的孔隙率取决于其中所含气孔的体积,即

$$P = V_b / V_p \quad (1)$$

其中, P 表示孔隙率, V_b 表示其中气孔的体积, V_p 表示固化产物的表观体积。

固化产物中气孔的含量 (M_b) 取决于气泡上升时所带出液面的先驱体的量,而被带出的先驱体的量则取决于气泡的大小以及速度。也就是说,气泡的体积越大,上升的速度越快,对固化产物的致密度越不利。如式(2)所示,

$$M_b = f(V_b, v) \quad (2)$$

其中, V_b 表示气泡的体积, v 表示气泡的平均上升速度。

在液体中,气泡受到液体对它的浮力、粘滞阻力以及自身的重力。对于一定的交联程度,液体的粘度为定值,而气泡自身的重力也是定值。因此,气泡上浮的速度取决于液体对它的浮力。浮力 (F_b) 可由 Archimedes 公式进行计算:

$$F_b = \rho V_b g \quad (3)$$

其中, ρ 是液态先驱体的密度, g 是重力加速度。

根据 Clapeyron 方程,气泡的体积 V_b 与它所处的环境的压强 P_a 成反比,即

$$V_b = nRT / P_a \quad (4)$$

其中, n 表示气泡中气体的物质的量, R 是气体常数, T 是温度。由此可知,通过增大反应室中压强的方式可以减小气泡的体积,同时减小气泡所受的浮力,从而减缓气泡的上浮速度,抑制反应时液体的激烈程度,减少被带出液面的先驱体的量。而且,当粘度增大到一定程度而使得气泡不再放出时,可以使残留的气泡具有较小的体积。因此,可以制得较致密的固化产物。

2.3 不同气压交联产物的对比

图 2 是 H-PBSZ 通过两种交联工艺所得到的产物的红外光谱图。可以看出,二者各吸收峰的形状及位置均非常相似。与固化前的 H-PBSZ(图 1)相比, N-H、Si-H、B-H 键的强度均有所降低,其中 Si-H 和 B-H 键的降低程度非常明显。这说明,有较多的 Si-H 和 B-H 键以及部分 N-H 键在交联过程中发生了断裂。B-N 以及 Si-N 键的宽泛化说明 H-PBSZ 开始显现出无机化的特征。

同时可以发现,两种交联产物中各峰的强度不同。图 2(b)中 B-N、Si-N 键的强度与(a)基本相同;以二者为参照,(b)中 N-H、B-H 以及 Si-H 键的强度明显比(a)中高。因此可以推知,工艺 II 反应中含 H 化学键断裂的数量比工艺 I 更少,所放出的气体的量也更少。根据化学反应平衡中的 LeChatelier 原理^[20],由于交联过程是放出气体的分解反应,因此,当气体压强增大时,分解反应的进行将变得困难。也就是说,增大压强可以抑制气体的放出。

两种工艺交联产物的照片如图 3 所示。显然,高压交联工艺(即工艺 II)所得到的产物更为致密,其中的气孔非常细小;而工艺 I 的产物则明显发泡,孔隙非常大,整体上呈镂空状。通过计算二者的表观密度(如表 1 所示)也可以知道,高压交联工艺更适于制备高密度的材料。

3 结论

(1) H-PBSZ 结构中含有 B-N、Si-N、B-H、N-H 以及 Si-H 等化学键,在裂解过程中, B-H、N-H 以及 Si-H 会发生断裂重排。

(2) 先驱体固化产物的孔隙率由所放出气泡的体积及其上升速度所决定,而二者均可由反应室中的气压所控制。

(3) 交联压力的提高,会抑制 H-PBSZ 中含 H 键的断裂反应,从而减少放出的气体量。

(4) 理论分析和实验结果均证明,高压交联工艺可用来制备高致密度的材料。

表 1 H-PBSZ 及其固化产物的表观密度

Sample	As-received H-PBSZ	Cured H-PBSZ (Process I)	Cured H-PBSZ (Process II)
Apparent Density ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.98	0.73	0.95

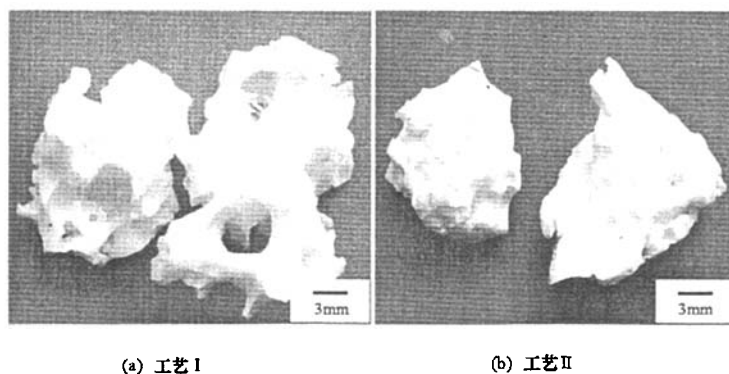


图 3 不同交联工艺固化 H-PBSZ 的照片

Fig.3 Photographs of solidified H-PBSZ cured by different processes

参 考 文 献:

- [1] Yajima S, Hayashi J, Omori M, et al. Development of a SiC Fiber with High Tensile Strength [J]. *Nature*, 1976, 261: 683-685.
- [2] Hu Q, Lo M F, Williams J D, et al. Synthesis and Characterization of Trimetallic Complexes with a Borazine Core [J]. *J. Organomet. Chem.*, 2003, 670: 243-247.
- [3] Hu H F, Chen Z H, Feng C X, et al. Three-dimensional Braided Preform Reinforced Si-C-N Composites Prepared by Precursor Pyrolysis [J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, 17 (1): 73-74.
- [4] Jian K, Chen Z H, Ma Q S, et al. Effects of Pyrolysis Processes on the Microstructures and Mechanical Properties of C₇/SiC Composites Using Polycarbosilane [J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2005, 390 (1-2): 154-158.
- [5] Ziegler G, Richter I, Suttor D. Fiber-reinforced Composites with Polymer-derived Matrix: Processing, Matrix Formation and Properties [J]. *Composites Part A*, 1999, 30: 411-417.
- [6] Tanaka T, Tamari N, Kondoh I, et al. Fabrication of Three-dimensional Tyranno Fibre Reinforced SiC Composite by the Polymer Precursor Method [J]. *Ceram. Int.*, 1998, 24: 365-370.
- [7] Herwood W J, Whitmarsh C K, Jacobs J M, et al. Low Cost, Near-net Shape Ceramic Composites Using Resin Transfer Molding and Pyrolysis (RTMP) [J]. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1996, 17(4): 174-183.
- [8] Manocha L M, Panchal C N, Manocha S. Silica/Silica Composites through Electrophoretic Infiltration [J]. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 2002, 23: 655-661.
- [9] Qi G J, Zhang C R, Hu H F, et al. Preparation of Three-dimensional Silica Fiber Reinforced Silicon Nitride Composites Using Perhydropolysilazane as Precursor [J]. *Mater. Lett.*, 2005, 59: 3256-3258.
- [10] Seghi S, Fabio B, Economy J. Carbon/Carbon-boron Nitride Composites with Improved Wear Resistance Compared to Carbon/Carbon [J]. *Carbon*, 2004(42): 3043-3048.
- [11] Seghi S, Lee J, Economy J. High Density Carbon Fiber/Boron Nitride Matrix Composites: Fabrication of Composites with Exceptional Wear Resistance [J]. *Carbon*, 2005, 43: 2035-2043.
- [12] Lee Y J, Joo H J. Investigation on Ablation Behavior of CFRC Composites Prepared at Different Pressure [J]. *Composites Part A*, 2004, 35: 1285-1290.
- [13] Hough W V, Guibert C R, Hefferan G T. Method for the Synthesis of Borazine [P]. US Patent 4150097, 1979.
- [14] Su K, Remsen E E, Zank G A, et al. Synthesis, Characterization, and Ceramic Conversion Reactions of Borazine-modified Hydridopolysilazanes: New Polymeric Precursors to SiNCB Ceramic Composites [J]. *Chem. Mater.*, 1993, 5: 547-556.
- [15] Isoda T, Kaya H, Nishii H. Perhydropolysilazane Precursors to Silicon Nitride Ceramics [J]. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1992, 2: 151-160.
- [16] Wideman T, Fazen P J, Su K, et al. Second-generation Polymeric Precursors for BN and SiNCB Ceramic Materials [J]. *Appl. Organomet. Chem.*, 1998, 12: 681-693.
- [17] Su K, Remsen E E, Zank G A, et al. Synthesis, Characterization and Ceramic Conversion Reactions of Hydridopolysilazanes [J]. *Polym. Prepr.*, 1993, 34: 334-335.
- [18] Wideman T, Su K, Remsen E E, et al. Synthesis, Characterization, and Ceramic Conversion of Borazine/Silazane Copolymers: New Reactions Polymeric Precursors to SiNCB Ceramics [J]. *Chem. Mater.*, 1995, 7: 2203-2212.
- [19] Wideman T, Cortez E, Remsen E E, et al. Reactions of Monofunctional Boranes with Hydridopolysilazane: Synthesis, Characterization, and Ceramic Conversion Reactions of New Processible Precursors to SiNCB Ceramic Materials [J]. *Chem. Mater.*, 1997, 9: 2218-2230.
- [20] Roberts K. Rationality and the LeChatelier Principle [J]. *J. Econ. Theory*, 1999, 87: 416-428.

