

文章编号: 1001- 2486(2009) 01- 0033- 05

氮化硼先驱体的合成及其热分解特性*

邹晓蓉, 张长瑞, 曹峰, 王思青, 李斌, 姜勇刚, 李俊生

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:以硼氢化锂和硫酸铵为原料合成了氮化硼陶瓷先驱体环硼氮烷, 以 GC-MS、FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 等方法对其组成和结构进行了表征和确认。环硼氮烷在 80°C 左右保温 72h 后可以得到固化的聚硼氮烷, 而后经热分解得到氮化硼陶瓷, 以 TG、FT-IR、XRD 等对聚硼氮烷的热分解行为进行了分析和表征。结果表明聚硼氮烷中仍然存在一定数量的 B-H 和 N-H 键, 在后续的热分解过程中, 会进一步发生脱氢反应, 1400°C 时陶瓷产率约为 89.5%。B-H 键的断裂主要发生在 800°C 以前, N-H 键的消失则需要较高的温度。聚硼氮烷 800°C 热分解后无机化程度已经较高, 其产物基本上为无定形的 BN, 在 1600°C 则形成 h-BN。

关键词: 氮化硼; 环硼氮烷; 聚硼氮烷; 先驱体; 热分解

中图分类号: O627.3; O634.3 文献标识码: A

Synthesis and Pyrolysis of the Precursor for Boron Nitride

ZOU Xiaorong, ZHANG Changrui, CAO Feng, WANG Siqing, LI Bin, JIANG Yonggang, LI Junsheng

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

Abstract: Borazine, a precursor for BN, was synthesized by a reaction of LiBH_4 with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. The composition and structure of the synthesized product was characterized and confirmed by GC-MS, FT-IR and $^1\text{H-NMR}$. Cured polyborazine was obtained by heating borazine at 80°C for 72hrs and was converted to BN ceramic after pyrolysis. The pyrolysis behavior of polyborazine was investigated based on TG, FT-IR and XRD analysis. The results show that polyborazine still holds some B-H and N-H bonds, which will be continuously dehydrogenated when heated, and the ceramic yield is about 89.5% at 1400°C . Bonds of B-H are broken mainly before 800°C , while disappearance of N-H bonds occurs at much higher temperature. The inorganic extent is high and amorphous BN is obtained when polyborazine is pyrolyzed at 800°C , while h-BN is obtained when it is pyrolyzed at 1600°C .

Key words: boron nitride; borazine; polyborazine; precursor; pyrolysis

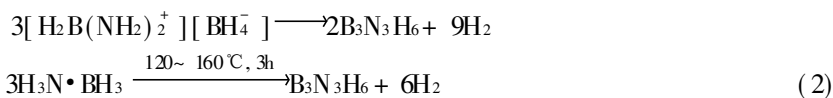
氮化硼(BN)具有许多优良的物理和化学特性:耐高温、抗氧化、耐化学腐蚀、可加工性、优异的介电性能以及良好的导热性等,被广泛用于机械、冶金、电子、航空航天等高科技领域^[1]。目前,先驱体转化法由于具有易成型、温度较低、纯度高等优点,已成为制备 BN 陶瓷纤维、陶瓷薄膜、泡沫陶瓷、陶瓷涂层和陶瓷基复合材料的重要方法^[2-3]。

环硼氮烷(Borazine),又称硼吡嗪,其结构与苯类似^[4],因此也被称为“无机苯”。环硼氮烷是一种具有挥发性的无色透明液体,可在一定条件下自交联固化形成大分子聚合物,而后经热分解得到无机 BN 陶瓷。环硼氮烷结构中只含有 B、N 和 H 三种元素,且 B 和 N 的原子比为 1/1,用环硼氮烷聚合物做先驱体,可热分解得到化学计量比的 BN,陶瓷产率高达 90%。因此,被广泛用来作为热解 BN 的先驱体。近年来,美国 Illinois 大学的 Economy 等^[5-9]系统地开展了环硼氮烷聚合物先驱体转化制备 BN 基复合材料的研究工作,已经成功制备出多种纤维增强的材料体系。由于环硼氮烷对水、空气的敏感,使其合成技术成为先驱体转化法制备复合材料的关键问题。近几十年来,国外学者探索了多种合成环硼氮烷的方法^[10-12]。典型的合成路线如下:

* 收稿日期:2008-08-27

基金项目:国家部委基金资助项目

作者简介:邹晓蓉(1975-),女,讲师,博士生。



其中反应(1)和(3)是较常用的实验室合成环硼氮烷的方法,反应(2)则是 Callery 化学公司的商品环硼氮烷的生产方法。国内在环硼氮烷合成及其聚合物热解等方面的研究工作鲜有报道。本文参考 Hough 等人^[11-13]的方法,以硼氢化锂和硫酸铵为原料,合成了环硼氮烷及其聚合物——聚硼氮烷(Polyborazine, PBN),并对环硼氮烷、PBN 及其在不同温度下的热分解行为进行了分析和表征。

1 实验部分

1.1 环硼氮烷的合成

参照文献[13],利用 LiBH_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 反应先合成 $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$; 参照文献[11],通过热解 $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ 的方法进一步制得环硼氮烷,并按照文献[12]中的工艺进行提纯,最终得到的产物为无色透明的液体。

1.2 PBN 的合成及热分解

将液态的环硼氮烷置于密闭压力反应器中,于 80°C 左右保温 72h 后,得到白色固态的 PBN。将 PBN 在高纯氮气中进行热分解,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 400°C 、 600°C 、 800°C 、 1000°C 、 1200°C 、 1400°C 、 1600°C ,在设定温度处保温 1h 后自然降温。

1.3 分析测试

色-质联用(GC-MS)分析:采用美国 Thermo Finigan 公司 Trace GC 气相色谱/Trace MS^{plus} 质谱联用仪对环硼氮烷合成物进行定性分析。通过 GC-MS 测定,得环硼氮烷合成物的总离子流色谱图及质谱图。经美国 NIST98.L 质谱库检索,分析确定合成产物的组分。色谱条件: Rt_x-5 毛细管色谱柱, $15\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.10\mu\text{m}$,程序升温方式为 40°C 停留 2min 后,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 250°C ,进样口温度 200°C 。质谱条件:载气为 He 气,流量 $1.0\text{mL}/\text{min}$,EI 电离源,电子能量 70eV ,离子源温度 200°C ,质量范围为 $10 \sim 250$ 。

傅立叶变换红外光谱(FI-IR)分析:采用美国 Thermo Nicolet 公司 AVATAR 370 型傅立叶变换红外光谱仪对环硼氮烷合成物、PBN 及其热分解产物的结构进行表征。液体样品采用 KBr 压片涂膜法测试,固体样品研磨后采用 KBr 压片法测试。

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)分析:采用美国 Varian 公司 Unity INOVA 300MHz 核磁共振谱仪对环硼氮烷合成物的结构进行表征。溶剂为氘代氯仿(CDCl_3),参考物为四甲基硅烷(Me_4Si , TMS)。

热重分析(TG):采用德国 NETZSCH 公司 STA 449C 型同步热分析仪分析 PBN 的 TG 曲线。测试条件为:样品 15.718mg ,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,气氛为高纯 Ar,流速为 $60\text{mL}/\text{min}$ 。

X 射线衍射(XRD)分析:采用德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对 PBN 及其热分解产物进行 XRD 分析。以 $\text{CuK}\alpha$ 射线为光源进行测定, $\text{CuK}\alpha$ 管电压 35kV ,管电流 35mA , 2θ 范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 环硼氮烷组成和结构的表征

图 1(a)为环硼氮烷合成物的总离子流色谱图。图中保留时间为 0.59min 的色谱峰,相应的质谱图如图 1(b)所示,通过 NIST98.L 质谱库检索,确定该色谱峰成分为环硼氮烷,分子式为 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$,分子结构与文献[4]中报道的一致,检索的符合度达 88.7% 。保留时间为 1.48min 的色谱峰经检索分析无法准确定性,可能含有两种或两种以上的组分。GC-MS 分析结果表明,以硼氢化锂和硫酸铵为原料合成出了氮化硼陶瓷先驱体环硼氮烷。

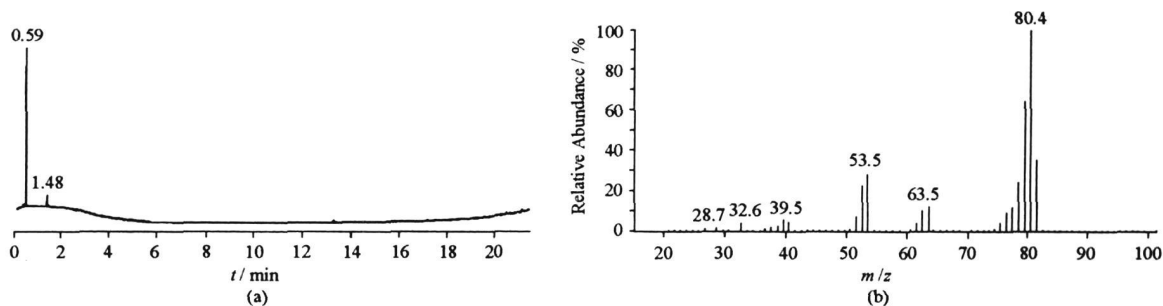


图1 环硼氮烷合成物的总离子流色谱图(a)和保留时间为0.59min的色谱峰的质谱图(b)

Fig. 1 Total ion chromatogram of synthesized borazine(a) and Mass spectrum for the chromatograph peak of 0.59min retention time(b)

环硼氮烷合成物的 FT-IR 光谱如图 2 中所示。其中,位于 3483cm^{-1} 的尖吸收峰归属于 N-H 键的伸缩振动,位于 2523cm^{-1} 的中等强度尖吸收峰归属于 B-H 键的伸缩振动, 1462cm^{-1} 的强吸收峰归属于 B-N 键的伸缩振动, 718cm^{-1} 左右的吸收峰归属于 B-N 键的弯曲振动^[14], 921cm^{-1} 左右的吸收峰为 B-N 六元环的特征吸收峰^[15]。FT-IR 分析结果再次表明,合成产物具有环硼氮烷的结构特征。

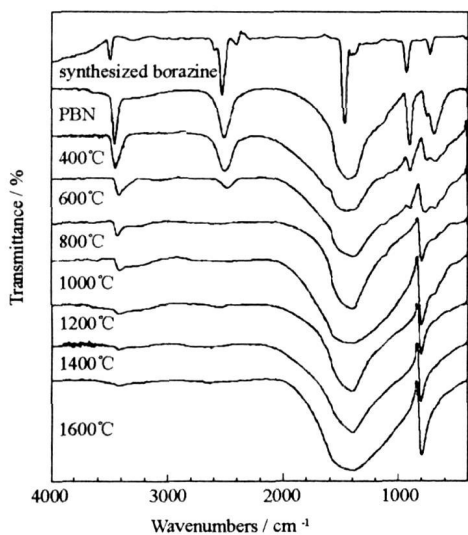


图2 环硼氮烷合成物、PBN 及其在不同温度下热分解产物的 FT-IR 光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of synthesized borazine, PBN and pyrolytic products of PBN at different temperatures

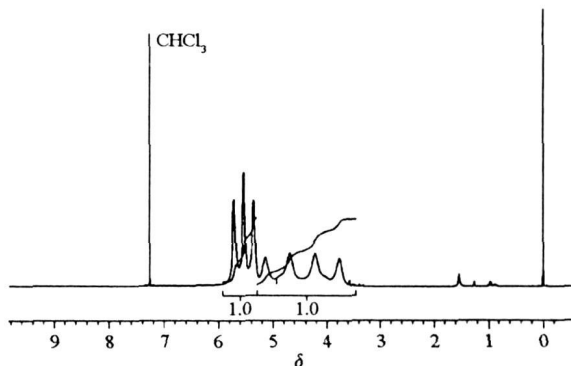


图3 环硼氮烷合成物的¹H-NMR 谱图

Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of synthesized borazine

图 3 是环硼氮烷合成物的¹H-NMR 谱图。化学位移 δ 5.35~5.72 处对称的三重峰归属于 N-H 键上的氢共振吸收峰, δ 3.76~5.15 处对称的四重峰归属于 B-H 键上的氢共振吸收峰^[13], 两组峰的积分面积之比为 1:1, 这说明 N-H 和 B-H 键上两类氢的数目相等。因此,由¹H-NMR 的分析结果进一步证实合成产物为环硼氮烷。

2.2 PBN 的热分解

环硼氮烷的结构中含有活性较高的 B-H 和 N-H 键,容易通过脱氢反应发生自交联,使分子量增大^[2]。将环硼氮烷置于密闭压力反应器中 80°C 左右进行交联,随着聚合时间的延长,其粘度逐渐增加,直至固化为白色固态的 PBN。图 4 是 PBN 在氩气气氛保护下热分解的热重分析曲线。随着温度的升高,失重从 80°C 左右开始,并保持缓慢失重的状态,当温度升到 1400°C 时,失重率约为 10.5%,最终陶瓷产率高达 89.5% wt。上述失重的趋势与文献[5]报道的相似。这说明,固化后的 PBN 在结构上仍然存在一定数量的 B-H 和 N-H 键,在后续的热分解过程中,会进一步发生脱氢反应,这点由图 2 的红外光谱数据得到证实。理论上,环硼氮烷的陶瓷产率约为 92.5% wt,高于其实际陶瓷产率。这是因为,发生断键反应的同时,某些基团会随机组合生成一些小分子气体,如 NH_3 、 B_2H_6 等^[16],从而造成先驱体的质量

损失。有关 PBN 热分解机理的研究正在进一步深入。此外,通过优化工艺参数来改变 PBN 缓慢失重的缺点也是很有意义的研究工作。

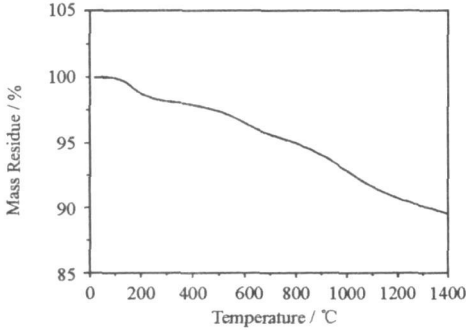


图4 PBN的热重曲线
Fig.4 TG curve of PBN

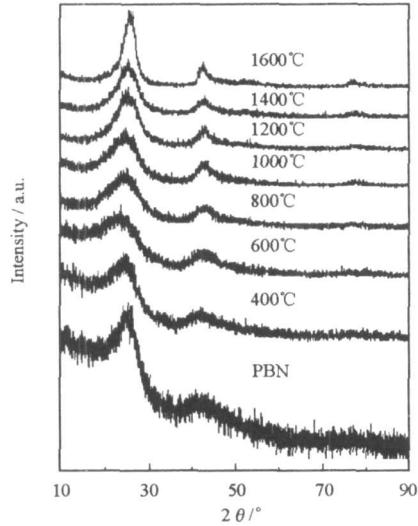


图5 PBN及其在不同温度下热分解产物的XRD谱图
Fig.5 XRD patterns of polyborazine and its pyrolytic products at different temperatures

图2还列出了PBN及其在不同温度下热分解产物的FT-IR光谱图。可以看出,PBN的结构中仍然含有丰富的B-H键和N-H键。随着热分解温度的升高,由于PBN进一步的脱氢热解和硼氮多元环的不断增多,N-H键($3450\sim 3400\text{cm}^{-1}$)和B-H键($2510\sim 2500\text{cm}^{-1}$)的吸收峰强度逐渐减弱甚至消失,同时B-N键($1440\sim 1390\text{cm}^{-1}$)的吸收峰变宽^[6]。在800°C时,热分解产物中B-H键的吸收峰已基本消失。800°C以后,热分解产物在低频区的红外吸收峰峰形和位置已无明显变化,吸收峰均为B-N键伸缩振动(1400cm^{-1} 左右)和B-N六元环(800cm^{-1} 附近)的特征吸收峰。N-H键的伸缩振动吸收峰减弱得相对慢一些,直到1400°C以后才不太明显。可见,热分解产物在400~800°C结构变化较大,800°C时无机化程度已经较高。B-H键的断裂主要发生在800°C以前,N-H键的消失则需要较高的温度。

图5为PBN及其在不同温度下热分解产物的XRD谱图。在PBN中,已经可以在 25.2° 和 41.6° 附近观察到两个宽大的“峰包”,分别归属于h-BN的(002)面和(100)面。在400~800°C热分解的产物中,前述两个衍射峰包仍然较宽,这说明800°C以前热分解形成的BN基本上为无定形态。随着温度的升高,衍射峰强度越来越高,形状也愈加尖锐,说明热分解产物的结晶程度逐渐提高。当温度升至1600°C时,热分解产物中h-BN的特征衍射峰(26.0° (002), 42.1° (100), 76.8° (110))均已比较明显,位置也接近晶体结构的理论值,说明此时的热分解产物已基本结晶^[16]。

3 结论

(1)以硼氢化锂和硫酸铵为原料合成了氮化硼陶瓷先驱体环硼氮烷。GG-MS、FT-IR和 $^1\text{H-NMR}$ 等测试结果均表明所得合成产物与目标化合物一致。

(2)环硼氮烷室温下为无色透明液体,在80°C左右自交联反应72h后得到白色固态的PBN,而后再经热分解得到无机BN陶瓷,陶瓷产率高,适于制备氮化硼基复合材料。

(3)固态的PBN中仍然存在一定数量的B-H和N-H键,在后续的热分解过程中,会进一步发生脱氢反应。B-H键的断裂主要发生在800°C以前,N-H键的消失则需要较高的温度。

(4)PBN 800°C热分解后无机化程度已经较高,其产物基本上为无定形的BN,在1600°C则形成h-BN。

参考文献:

- [1] 张俊宝, 雷廷权, 温广武, 等. 氮化硼先驱体热分解的研究[C]// 2000年材料科学与工程新进展, 北京: 冶金工业出版社, 2001: 1262-1265.
- [2] 张俊宝, 雷廷权, 温广武, 等. 先驱体法合成氮化硼研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2000, 8(2): 1-7.
- [3] 刘晓光, 李国军, 仝建峰, 等. 硼吡嗪聚合物先驱体热解制备BN基复合材料[J]. 航空材料学报, 2002, 22(3): 55-58.
- [4] Economy J, Kim D P. Borazine Oligomers and Composite Materials Including Boron Nitride and Methods of Making the Same[P]. US Patent, 5399377, 1995.
- [5] Kim D P, Economy J. Fabrication of Oxidation-resistant Carbon Fiber/ Boron Nitride Matrix Composites [J]. Chem. Mater., 1993, 5: 1216-1220.
- [6] Kim D P, Cofer C G, Economy J. Fabrication and Properties of Ceramic Composites with a Boron Nitride Matrix [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78(6): 1546-1552.
- [7] Cofer C G, Saak A W, Economy J. Carbon/ Boron Nitride Composites: An Alternative to Carbon/ Carbon [J]. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1995, 16: 663-671.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Stock A, Pohland E. Borwasserstoffe, IX: $B_3N_3H_6$ [J]. Chemische Berichte, 1926, 59(9): 2215-2223.
- [11] Hough W V, Gubert C R, Hefferan G T. Method for the Synthesis of Borazine [P]. US Patent, 4150097, 1979.
- [12] Wideman T, Sneddon L G. Convenient Procedures for the Laboratory Preparation of Borazine [J]. Inorg. Chem., 1995, 34(4): 1002-1003.
- [13] Shore S G, Parry R W. The Crystalline Compound Ammonia Borane, $H_3N \cdot BH_3$ [J]. J. Am. Chem. Soc., 1955, 77: 6084-6085.
- [14] Duriez C, Framery E, Touy B, et al. Boron Nitride Thin Fibres Obtained from a New Copolymer Borazine-tri(methylamino) borazine Precursor [J]. J. Organomet. Chem., 2002, 657: 107-114.
- [15] 曾竟成, 陈朝晖, 向阳春, 等. 氮化硼纤维先驱体的合成及其热解研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(6): 53-55.
- [16] 李斌. 氮化物陶瓷基耐烧蚀、透波复合材料的制备与性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2007.

(上接第32页)

5 结束语

- (1) 实现了战术导弹多学科设计优化, 得到战术导弹总体最优的助推、增速、续航发动机设计结果, 缩短了战术导弹总体和推进学科的设计周期;
- (2) 子系统级发动机设计优化相互独立, 可并行实现, 从而进一步提高计算效率;
- (3) 本文提出的方法可推广应用于其他导弹、火箭等飞行器总体/发动机多学科设计。

参考文献:

- [1] 王振国, 陈小前, 罗文彩, 等. 飞行器多学科设计优化理论与应用研究[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
- [2] 王书河, 何麟书. 飞行器多学科设计优化概述[J]. 宇航学报, 2004, 25(6): 697-700.
- [3] 杨维维, 陈小前, 李晓斌, 等. 通用导弹气动力计算软件 DATCOM 的开发与校验[J]. 固体火箭技术, 2006, 29(3): 161-164.
- [4] Messac A. Physical Programming: Effective Optimization for Computational Design [J]. AIAA Journal, 1996, 34(1): 149-158.
- [5] iSIGHT User's Guide [EB]. <http://www.engineous.com/>, 2008.