

SiBCN 陶瓷前驱体热解机理研究

许艺芬 胡继东 陶孟 王晓叶 冯志海

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 采用固体 NMR 和 FTIR 为主要测试手段对聚硼硅氮烷(PSNB)热解过程中形成的无定型中间体结构进行表征。结合不同温度处理后产物结构的变化将 SiBCN 前驱体的热解过程分为如下几个阶段:在 400 °C 以下前驱体主要发生转氨基化反应以及 Si—H 键和 N—H 键的脱氢耦合反应释放出 NH₃和 H₂;在 400~800 °C 时,体系中的 S—CH₃及其他烃类基团开始发生分子重排并释放出甲烷气体;800~1 000 °C,产物进一步发生结构重排形成无定形网络结构。在温度达到 1 000 °C 时体系基本完成陶瓷化转变,此时无定型陶瓷主要由三种成分组成:(1)无定形碳(石墨状);(2)平面 BN 相;(3)Si—C—N 基体(SiC_xN_{4-x}单元,x=0,1,2,3)。

关键词 SiBCN 前驱体,固体 NMR,FTIR,热解机理

中图分类号:TB35

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2018.01.008

Study of Pyrolysis Mechanism of SiBCN Polymer Precursor

XU Yifen HU Jidong TAO Meng WANG Xiaoye FENG Zhihai

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The pyrolysis mechanisms occurring during the conversion of polyborosilazane (PBSZ) into amorphous SiBCN ceramics have been investigated. TGA has been applied to investigate the mass loss behaviour during ceramization. Solid-state ¹¹B, ¹³C and ²⁹Si NMR spectroscopy has been applied to probe the local environment of all NMR active nuclei in the precursor, the thermolysis intermediates and the ceramic residue. IR spectroscopy has been performed to receive valuable information on the chemical bonding in all materials. At temperature below 400 °C, NH₃ and H₂ are released via transamination and dehydrocoupling reaction involving N—H and Si—H units. It is followed by evolution of hydrocarbons due to the cleavage of bonds and formation of methane and hydrogen. Ceramization continues at temperature above 800 °C. After heating to 1 000 °C, ceramization complete and free carbon, BN₃ domains as well as Si—C—N units coexist(SiC_xN_{4-x},x=0,1,2,3).

Key words SiBCN polymer precursor, NMR, FTIR, Pyrolysis mechanism

0 引言

随着航空、航天技术的发展,对高温服役结构材料的性能提出了越来越高的要求,SiBCN 陶瓷材料由于具有优异的高温热稳定性、抗氧化性和抗蠕变性能,且在 1 700 °C 以下保持无定形态,有望作为高温结构材料被用于航空航天领域^[1-6]。目前前驱体转化法是 SiBCN 陶瓷材料最常用的制备方法,对于该方法的研究已经有几十年的历史,迄今为止研究者们已经通过对前驱体分子结构设计合成出可用于制备陶瓷纤维、多孔材料、复合材料、涂层等的 SiBCN 前驱体^[5,7-10]。

前驱体转化法制备陶瓷过程中必须经历高温热解反应,热解过程涉及一系列分子重排反应并伴随有小分子气体的放出,因此热解过程对最终陶瓷的组成与结构有很大影响^[11-12],研究不同热解阶段体系结构发生的变化对于通过控制热解制度来改善陶瓷性能具有重大意义。但是,由于其是四元非晶陶瓷,结构复杂,因此对于 SiBCN 陶瓷前驱体热解过程结构演变的研究是一大难点。目前已有研究者对硼改性聚硅氮烷[B(C₂H₄SiCH₃NH)]_n类型前驱体的热解机理进行过详细的研究^[13-17],他们采用固体 NMR 的方法研究了聚合物结构对最终陶瓷结构与性能的影响,

收稿日期:2017-06-05

第一作者简介:许艺芬,1992 年出生,硕士研究生,主要从事陶瓷基复合材料的研究工作。E-mail:747050380@qq.com

通信作者:冯志海,1965 年出生,研究员,主要从事烧蚀防热复合材料的研究工作。E-mail:fengzh2006@sina.com

同时提出前驱体的热解机理。ZHANG 等^[18]采用一步法合成的以—Si—N—B—为骨架的液态前驱体具有黏度低、对纤维浸润性好、陶瓷化产率高等优点,且合成工艺简单,副产物易于去除,是较为理想的 SiBCN 前驱体。但是对该类前驱体的热解机理至今未有人进行过详细的研究。本文采用固态 NMR 和 FTIR 为主要的技术手段,研究 SiBCN 陶瓷前驱体高温热解机理和结构转变,为前驱体热解制度的制定提供理论指导,为制备出高性能 SiBCN 陶瓷提供帮助。

1 实验

1.1 主要原料

PSNB 的合成方法参考文献[18]。

1.2 热解制度

取一定量 SiBCN 陶瓷前驱体于氧化铝坩埚中,放入管式炉里,Ar 气氛保护下 240 °C 固化 2 h。固化后样品分别在 400、600、800、1 000 °C 下保温 2 h,升温速率为 1 °C/min。

1.3 测试表征

热失重(TG/DSC)测试采用 NETZSCH STA 409 C/CD 高温示差扫描量热仪。测试温度范围为 25~1 400 °C,升温速率为 10 °C/min,Ar 气氛保护,流速 50 mL/min。

红外分析(FT-IR)采用 FTS-3000 型号红外光谱仪,扫描波数范围 4 000~400 cm^{-1} 。

固体核磁共振分析采用 300 MHz Avance Bruker CXP 300 固体核磁测试仪。¹³C CP mas-NMR 测试条件为 12 kHz, $d_1 = 5$ s; ²⁹Si CP mas NMR 测试条件为 8 kHz; ¹¹B mas NMR 在 14 kHz 下进行。

裂解气相色谱-质谱联用(PyGC-MS)采用 QP2010 Ultra 型号气相热解色谱-质谱仪,测试温度为 600 °C,He 气氛保护。

2 结果与讨论

2.1 SiBCN 陶瓷前驱体的热失重分析

SiBCN 陶瓷前驱体向陶瓷化转变过程中发生了一系列热转变,其主要是以—Si—N—B—为骨架的化合物,其中 Si 原子还带有 —CH=CH₂、—CH₃、—H 基团,高温裂解时这些基团或者原子发生结构重排并释放出小分子气体,最终形成无定形态的陶瓷。为了研究其热转变过程对其做了 TG/DSC 测试,如图 1 所示。图 1 中 TG/DSC 曲线显示了聚合物-陶瓷转变过程发生在室温至 1 400 °C 之间的吸放热和质量随温度升高变化的情况。从 TG 曲线中可以看出,样品大概在 170 °C 开始就有微小失重,失重率约为 1.6%,从 300 °C 开始出现明显而连续的失重,在 423 °C 左右失重曲线急剧变陡,且失重一直持续到 800 °C。而 DSC 曲线上显示 172 °C 左右出现了一个放热峰,423 °C 时 DSC 曲线宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2018 年 第 1 期

上出现了吸热峰,说明在该点体系发生了剧烈的裂解反应,之后 DSC 曲线上显示体系一直处于吸热状态,最终失重率为 34.7%,说明反应中键的结合和断裂不断进行,但是吸热反应处于主要地位。结合 TG 和 DSC 曲线可以看出 100~300 °C 间的失重主要是由于前驱体发生了固化反应,有少量小分子气体放出。300 °C 之后体系开始发生热解反应,423 °C 后热解反应剧烈,直到 800 °C 体系开始趋于稳定。但通过 TG/DSC 测试只能知道前驱体的失重以及吸放热情况,对热解过程中体系结构发生的一系列变化并不清楚。

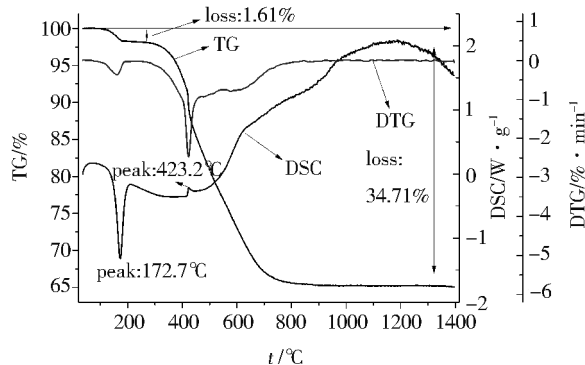


图 1 陶瓷先驱体的 TG/DSC 曲线
Fig.1 TG/DSC curves for weight loss and heat flow of preceramic polymer

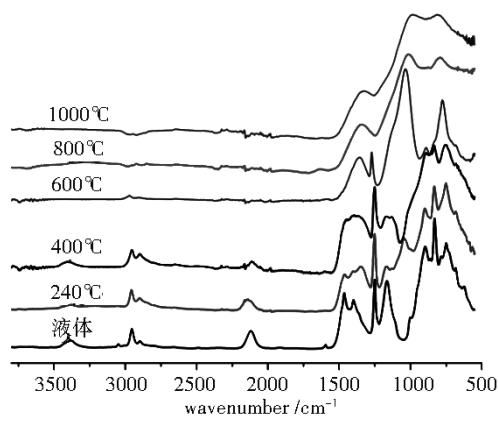
2.2 SiBCN 陶瓷前驱体高温热解机理

SiBCN 陶瓷前驱体热解过程经历了一系列无定形中间体阶段,要研究前驱体的热解机理需要对不同温度下中间体的结构进行表征。固体 NMR 可被用于探测具有核磁共振活性核在 10⁻⁹ nm 范围内的短程序,研究特定核与邻近核之间的相互作用,因此固体 NMR 是一种有力的研究无定形结构的工具^[14]。红外(FTIR)可以用于测试不同热解阶段下前驱体的基团转变。为了更深入的研究 SiBCN 陶瓷前驱体的热解机理,对在 240、400、600、800、1 000 °C 下热解的中间产物进行 FTIR 测试和固体 NMR ²⁹Si、¹¹B、¹³C 测试,通过研究热解过程中间体的基团变化以及 Si、B、C 三种元素周围化学环境的变化,推断出热解过程中键合方式的转变,从而得出前驱体的热解机理。

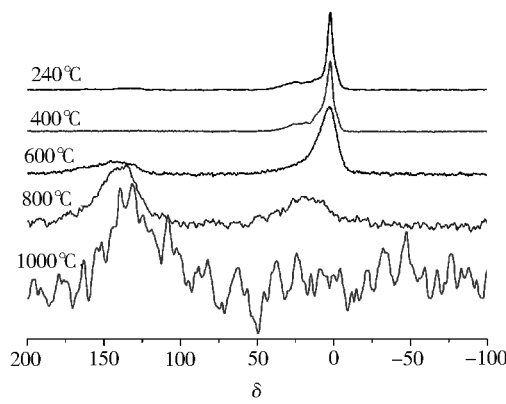
图 2 为前驱体不同温度处理后产物的 FTIR 谱图、¹³C-NMR、²⁹Si-NMR 谱以及 ¹¹B-NMR 谱图。对比液态前驱体与 240 °C 固化后产物的红外光谱图,发现在 1 594 cm^{-1} (ν Si—C=C) 处和 3 048 cm^{-1} (ν C—H vinyl) 处 Si—CH=CH 双键的吸收峰基本消失,表明双键在 240 °C 固化过程中发生了反应,同时可以看到 2 219 cm^{-1} (ν Si—H) Si—H 键和 1 164 cm^{-1} (ν N—H) N—H 键的吸收峰也减小。240 °C 的 ²⁹Si-NMR 谱中出现了化学位移分别为 $\delta = 1.79$ 、 -4.05 、 -22.24 、 -36.62 的四个吸收峰, $\delta = 1.79$ 的吸收峰对应于 SiC₃N

结构,即前驱体中的末端基团, $\delta = -4.05$ 是由于乙烯基在此温度下发生交联固化反应形成的 SiN_2C_2 结构, $\delta = -22.24$ 的峰是由 CH_3HSiN_2 结构提供的^[19],而 $\delta = -36.62$ 的峰对应于 SiN_3C 结构,说明在此温度下发生了 Si—H 键与 N—H 键的脱氢耦合反应。在 240

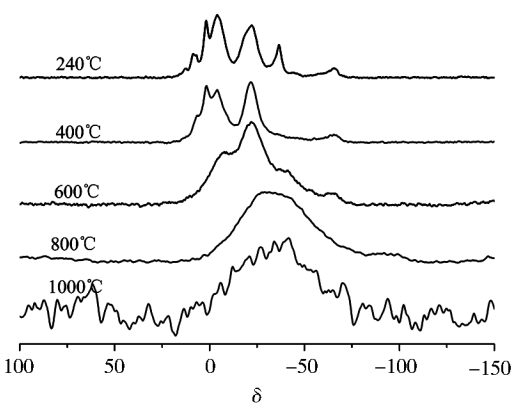
$^\circ\text{C}$ ^{13}C -NMR 谱图中出现了脂肪族的化学位移为 $\delta = 2.23$ 的强信号和 $\delta = 17.55$ 和 25.67 的两个小肩峰。其中 $\delta = 2.23$ 处的吸收峰由 Si— CH_3 结构提供, $\delta = 17.55$ 和 25.67 两处的小尖峰,分别对应于 CH_2 和 CH 结构,即双键高温下固化后生成的。



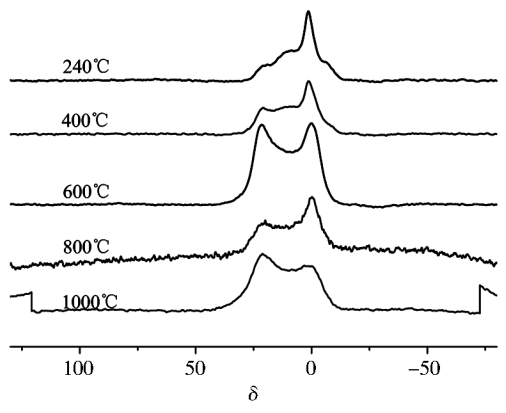
(a) FTIR 谱图



(b) ^{13}C -NMR 谱图



(c) ^{29}Si -NMR 谱图



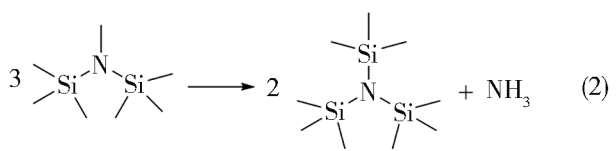
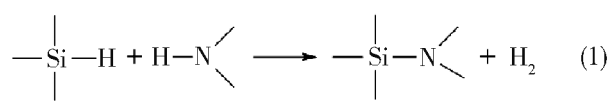
(d) ^{11}B -NMR 谱图

图 2 前驱体不同温度下热解产物的谱图

Fig.2 FT-IR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR, ^{11}B -NMR spectra of SiBCN ceramics at different pyrolysis temperatures

从 240 $^\circ\text{C}$ 升温到 400 $^\circ\text{C}$ 过程中,红外谱图中 2 119 cm^{-1} 处的 Si—H 键吸收峰逐渐减小,3 380 cm^{-1} 及 1 164 cm^{-1} 处的 N—H 键吸收峰也减小,表明在此阶段 Si—H 键和 N—H 键发生了脱氢耦合反应,如式(1)。同时 ^{29}Si -NMR 谱中 $\delta = -36.62$ 的峰消失,产物中剩下 SiC_3N 、 SiN_2C_2 和 CH_3HSiN_2 结构,说明有转氨基化反应发生,如式(2)。 ^{13}C -NMR 谱同 240 $^\circ\text{C}$ 相比变化不大,说明在此温度下体系中的烃基还没有开始发生裂解,此时发生的主要还是 Si—H 键同 N—H 键的脱氢耦合反应。600 $^\circ\text{C}$ 时,从红外谱图上可以看到 2 119 cm^{-1} 处 Si—H 键的吸收峰消失,3 380 cm^{-1} 及 1 164 cm^{-1} 处的 N—H 键吸收峰减小,2 952 cm^{-1} 和 2 898 cm^{-1} 的 CH_2 和 CH_3 吸收峰急剧减小,在温度低于 600 $^\circ\text{C}$ 时 1 249 cm^{-1} 处 Si— CH_3 键的吸收峰没有发生明显的变化,温度达到 600 $^\circ\text{C}$ 时的吸收峰开始逐渐减小,说明在此温度下侧链烃基开始发生裂解反应。 ^{29}Si

-NMR 谱变成了由 SiN_2C_2 和 SiN_3C 为主要结构的宽峰。 ^{13}C -NMR 中 Si— CH_3 、 CH_2 和 CH 结构的吸收峰减小,出现了 $\delta = 145$ 处无定型碳的吸收峰,说明在此温度下有无定型碳结构形成。



通过 FTIR 以及固体 NMR 测试发现 600 $^\circ\text{C}$ 下体系结构发生了复杂的变化,但对体系发生的反应仍然不是很清楚,为了进一步研究该温度下体系结构发生的变化,采用 Pygc-MS 对该温度下体系热解释放出的气体进行了检测,结果如图 3 所示,在此温度下体系的热解产物主要有 CH_4 、 H_2 、 NH_3 、三甲基硅烷。结

合 240 及 400 °C 的 FTIR 和固体 NMR 测试结果可知 H₂、NH₃ 主要在 400 °C 之前产生,而三甲基硅烷的产生是由于前驱体中末端基团的脱落,如式(3)^[15],CH₄的产生则是由于侧链烃基的裂解,具体反应如式(4)~(7)。

800 °C 时,红外谱图中 2 953 cm⁻¹ 和 2 897 cm⁻¹ 处 C—H 键的吸收峰消失,存在两个宽的吸收峰,既 800~1 250 cm⁻¹ 的 Si—C 键和 Si—N 键结构,1 300~1 600 cm⁻¹ 处的 B—N 结构。²⁹Si-NMR 谱中 δ=-4 和 2 处的 SiN₂C₂ 和 SiNC₃ 结构消失,出现了 δ=-36 处很宽的吸收峰,产物中是以 SiN₃C 结构为主的混合体系。¹³C-NMR 图中脂肪族的吸收峰几乎消失,而 δ=145 的芳香族吸收峰增强。说明在此处脂肪烃单元发生了剧烈的分子重排,陶瓷化过程强烈。

1 000 °C 时,²⁹Si-NMR 谱中出现以 δ=-34 为中心的共振峰,即形成以 Si—C—N(SiC_xN_{4-x} 单元, x=1,2,3) 为基体的无定型结构。¹³C-NMR 图中只剩下了芳香族的弱吸收峰,说明在此过程中烃基基本完成了陶瓷化转变。

硼是一个 I=3/2 的四极核,其各项同性的化学位移与其振动信号的重心不重合,当中心跃迁(m₁=-1/2 到 m₁=+1/2) 被激发时,硼核极大的四极矩导

致了大的二阶展宽,因此¹¹B-NMR 谱不能用快速魔角旋转消除二阶峰的展宽^[14]。图 2(d) 为前驱体不同温度处理后产物的固态¹¹B-NMR 图,可以看到当热解温度低于 600 °C 时峰是处于一种极宽且没有特征性的状态,这是硼核周围化学环境不均一导致的,此时硼核处于一种四配位和三配位共存的状态。当温度升高到 600 °C 后,¹¹B-NMR 谱显示出明显的特征峰,从此峰的位置可以知道是六方 BN(h-BN) 的平面三配位体 BN₃ 结构。

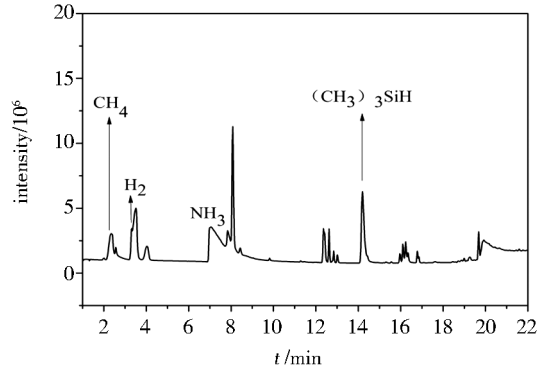
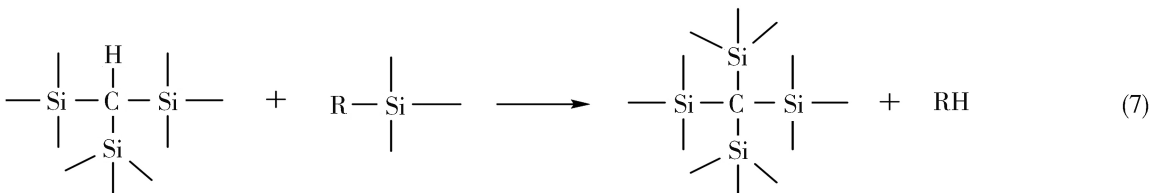
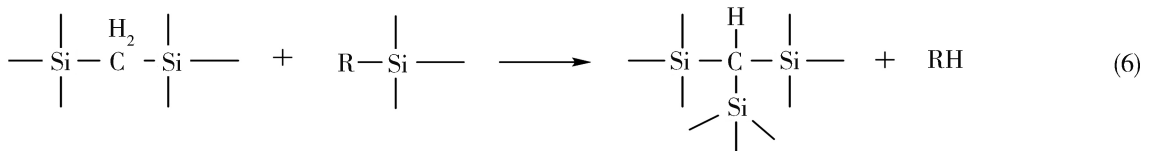
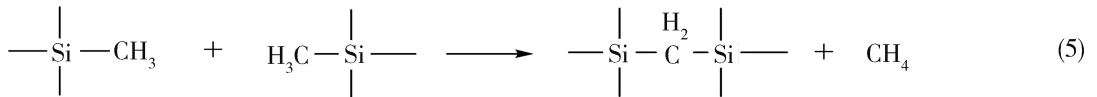
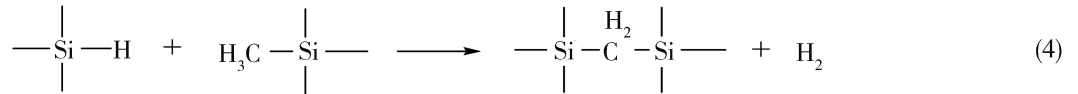
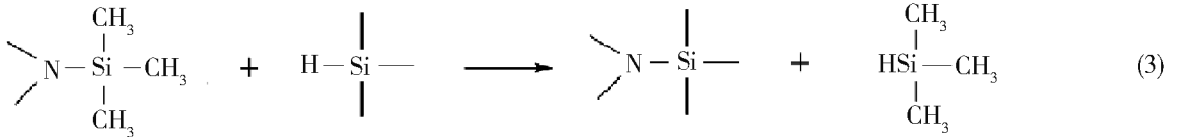


图 3 惰性气氛下陶瓷先驱体热解过程中放出的气体
Fig.3 Released gas during pyrolysis of preceramic polymer under inert atmosphere



3 结论

SiBCN 前驱体的热解过程复杂,采用 TG/DSC 对 SiBCN 陶瓷前驱体的热失重和吸放热情况进行测试,并结合固体 NMR、FTIR 和 PyGC-MS 对前驱体热解中间产物结构和释放的气体进行表征。综合以上分析可以将前驱体热解过程分为三个阶段:第一阶段为 400 °C 以下,主要发生转氨基化反应和 S—H 键与 N—H 键的脱氢耦合反应;第二阶段为 400~800 °C,由于烃基断裂和末端基团的脱除释放出 CH₄ 和三甲硅烷;第三阶段为 800~1 000 °C,产物进一步发生结构重排形成无定形网络结构,1 000 °C 处理后无定型陶瓷主要由无定形碳(石墨状)、平面 BN 相、Si—C—N 基体(SiC_xN_{4-x}单元,x=0,1,2,3)组成。

参考文献

[1] RIEDEL R, BILL J, KIENZLE A. ChemInform Abstract: Boron-modified inorganic polymers—precursors for the synthesis of multicomponent ceramics [J]. Cheminform, 1996, 27(35): 241–256.

[2] ZHAO H, CHEN L, LUAN X, et al. Synthesis, pyrolysis of a novel liquid SiBCN ceramic precursor and its application in ceramic matrix composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 37(4): 1321–1329.

[3] LEE J, BUTT D P, BANEY R H, et al. Synthesis and pyrolysis of novel polysilazane to SiBCN ceramic [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351(37–39): 2995–3005.

[4] RIEDEL R, KIENZLE A, DRESSLER W, et al. A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2,000 [deg] C [J]. Nature, 1996, 382(6594): 796–798.

[5] JANSEN M, Jäschke B, Jäschke T. Amorphous multi-ary ceramics in the Si—B—N—C System [J]. Structure & Bonding, 2002, 101(2002): 137–191.

[6] BALDUS P, JANSEN M, SPORN D. Ceramic fibers for matrix composites in high-temperature engine applications [J]. Science, 1999, 285(5428): 699–703.

[7] YAN X B, GOTTARDO L, BERNARD S, et al. Ordered mesoporous silicoboron carbonitride materials via preceramic polymer panocasting [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(20): 6325–6334.

[8] BERNARD S, WEINMANN M, GERSTEL P, et al. Boron-modified polysilazane as a novel single-source precursor for SiBCN ceramic fibers: synthesis, melt-spinning, curing and

ceramic conversion [J]. Journal of Materials Chemistry, 2004, 15(2): 289–299.

[9] LEE S H, WEINMANN M. C fiber /SiC filler /Si—B—C—N matrix, composites with extremely high thermal stability [J]. Acta Materialia, 2009, 57(15): 4374–4381.

[10] LEE S H, WEINMANN M, ALDINGER F. Processing and properties of C/Si—B—C—N fiber-reinforced ceramic matrix composites prepared by precursor impregnation and pyrolysis [J]. Acta Materialia, 2008, 56(7): 1529–1538.

[11] SONG Y C, ZHAO Y, FENG C X, et al. Synthesis and pyrolysis of polysilazane as the precursor of Si₃N₄/SiC ceramic [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(21): 5745–5756.

[12] BLUM Y D, SCHWARTZ K B, LAINE R M. Pre-ceramic polymer pyrolysis [J]. Journal of Materials Science, 1989, 24(5): 1707–1718.

[13] BERGER F, MUELLER A, ALDINGER F, et al. Solid-state NMR investigations on Si—B—C—N ceramics derived from boron-modified poly(allylmethylsilazane) [J]. Cheminform, 2005, 36(16): 355–363.

[14] SCHUHMACHER J, BERGER F, WEINMANN M, et al. Solid-state NMR and FT IR studies of the preparation of Si—B—C—N ceramics from boron-modified polysilazanes [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2001, 15(10): 809–819.

[15] GOTTARDO L, BERNARD S, GERVAIS C, et al. Study of the intermediate pyrolysis steps and mechanism identification of polymer-derived SiBCN ceramics [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(34): 17923–17933.

[16] 李亚静, 张跃. SiBCN 陶瓷前驱体高温裂解机理 [J]. 无机材料学报, 2014, 29(3): 321–326.

[17] CHRISTEL GERVAIS, FLORENCE BABONNEAU, LUTZ RUWISCH, RALF HAUSER, RALF RIEDEL. Solid-state NMR investigations of the polymer route to SiBCN ceramics [J]. Canadian Journal of Chemistry, 2003, 81(11): 1359–1369.

[18] ZHANG Z, ZENG F, HAN J, et al. Synthesis and characterization of a new liquid polymer precursor for Si—B—C—N ceramics [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(18): 5940–5947.

[19] LI Y L, KROKE E, RIEDEL R, et al. Thermal cross-linking and pyrolytic conversion of poly(ureamethylvinyl) silazanes to silicon-based ceramics [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2010, 15(10): 820–832.