

高锆含量改性聚硼硅氮烷的合成与表征

龙 鑫, 邵长伟, 王 军

(国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南 长沙 410073)

摘 要: 通过 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 与液态聚硼硅氮烷 (LPBSZ) 在过氧化二异丙苯的作用下发生自由基共聚反应, 制备了锆含量大于 10% (质量分数) 的含锆聚硼硅氮烷 (PZC-PBSZ)。采用红外光谱、核磁共振、光电子能谱等方法研究了 PZC-PBSZ 的分子结构及合成机理。结果表明, 在先驱体的合成过程中, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 除了自身发生自由基聚合反应外, 还会与 LPBSZ 中的 Si-H 发生硅氢加成和取代反应, 生成 Zr-C 和 Zr-Si。通过 TG-MS 和 ^{29}Si MAS NMR 分析表明, PZC-PBSZ 先驱体中 Cp、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ 等官能团的脱除主要发生在 400~800 °C。当温度升高到 800~1200 °C 后, 先驱体基本无机化, 主要发生 SiHN_2C 和 SiN_3C 结构向 SiN_4 结构的转变。PZC-PBSZ 经 1000 °C 以上高温热解后可以转化为 ZrC 纳米颗粒均匀分布在 SiBNC 基体的 ZrC/SiBNC 纳米复相陶瓷。经 1800 °C 高温处理后, ZrC/SiBNC 陶瓷仍保持均匀和晶粒细化的纳米晶结构。

关键词: 陶瓷先驱体; 锆; 聚硼硅氮烷; 纳米复相陶瓷; SiBNC

中图分类号: TQ174.75⁺8.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-122-07

先驱体聚合物法是指通过热解组成结构合理的有机聚合物得到无机化目标陶瓷, 是制备结构功能一体化陶瓷材料的重要方法。先驱体的陶瓷化温度低, 具有良好的工艺性和可加工性等优点^[1]。该方法尤其在复相超高温陶瓷的制备中具有很明显的优势^[2]。目前, 采用先驱体聚合物法制备超高温陶瓷仍处于探索阶段。先驱体聚合物法制备超高温陶瓷已初步显示了其优越性, 如烧结温度低、致密化容易、抗氧化性能好等, 是未来超高温陶瓷材料的发展方向。

采用含难熔金属的小分子杂化 SiOC、SiC 等陶瓷先驱体是制备含金属 Ti、Zr 和 Hf 等先驱体聚合物常用的一种方法。例如德国的 Ralf Reidal 课题组在通过小分子杂化方法制备含锆和钪的陶瓷先驱体方面做了很多探索。研究表明, 含有活性官能团的有机硅聚合物如聚碳硅烷^[3]、聚硅氮烷^[4-6]和聚硅氧烷等^[7, 8]均可以与锆 (钪) 酸丁酯、四 (二甲氨基) 钪等进行化学反应。将杂化先驱体进行高温热解后可以制备金属 (化合物) 纳米颗粒弥散的纳米复相陶瓷。

Z. Yu 等^[9]以 AHPCS 为硅源, 以 Cp_2ZrCl_2 为锆源, 将两者混合后于 170 °C 反应交联, 制备了含锆的杂化先驱体。将先驱体经高温热解后可以制备 ZrC/SiC/C 复相陶瓷。该研究小组还制备了含 Ti 的陶瓷先驱体^[10]。

方法是将 Cp_2TiCl_2 与氯甲基三氯硅烷进行类格氏反应缩合, 随后用 LiAlH_4 还原制备了超支化聚钛碳硅烷。

A. Saha 等人^[11,12]用金属锆的醇盐对聚硅氮烷进行改性, 制备了 SiCN/ZrO₂ 陶瓷先驱体。通过拔丝的方法可以将该先驱体制成直径为 20 μm 的 SiCN/ZrO₂ 陶瓷纤维, 其强度可以达到 2.8 GPa。与 SiCN 纤维相比, 相同情况下 SiCN/ZrO₂ 纤维在 1350 °C 下的氧化速率常数减少为原来的 3/4。

上述通过含金属的小分子杂化常规先驱体制备含难熔金属先驱体的方法操作简单, 反应条件温和。在先驱体的杂化过程中, 含金属小分子通常起到交联剂和催化剂的双重作用, 因此过多的金属小分子会导致先驱体在合成过程中过度交联, 影响先驱体的成型与应用。鉴于上述反应方式的局限性, 杂化先驱体方法制备得到的先驱体中难熔金属组分偏低 (通常低于 5%, 质量分数)。

本研究通过 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 与液态聚硼硅氮烷 (LPBSZ) 在过氧化二异丙苯的作用下发生自由基共聚反应, 合成了锆含量高达 13.1% (质量分数) 的含锆聚硼硅氮烷先驱体。该先驱体同时又兼具很好的溶解性 (可溶于甲苯、二甲苯、四氢呋喃等) 和较低的软化点 (~140 °C)。该方法可有望用于高锆含量

收稿日期: 2017-08-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51203184); 国家高技术研究发展计划 (“863” 计划) (2012AA03A210); 湖南省高校科技创新团队支持计划和国防科技大学创新群体

作者简介: 龙 鑫, 男, 1991 年生, 博士生, 国防科技大学航天科学与工程学院 CFC 重点实验室, 湖南 长沙 410073, 电话: 0731-84573167, E-mail: chwshao@126.com

ZrC/SiC、ZrC/SiCN 等陶瓷先驱体的合成。

1 实验

液态聚硼硅氮烷 (LPBSZ), 国防科技大学采用自主方法合成^[13]。烯丙基氯化镁, 1.7 mol/L 四氢呋喃溶液, 百灵威科技有限公司生产。二氯二茂化锆 (Cp_2ZrCl_2), 纯度 99.9%, 岳阳金茂泰科技有限公司生产, 直接使用。二甲苯, 分析纯, 中国化工集团有限公司生产, 加氢化钙进行回流除水后再蒸馏。过氧化二异丙苯, 分析纯, 阿拉丁生化科技股份有限公司生产。高纯氮气和高纯氩气由湘钢梅塞尔气体公司提供。

首先, 在氮气保护下, 将 6.0 g (0.02 mol) 二氯二茂化锆加入装有搅拌器和恒压漏斗的三口烧瓶中。加入 50 mL 二甲苯, 并充分搅拌, 使二氯二茂化锆充分溶解。将烧瓶置于乙醇冷浴中, 并将温度控制在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 通过恒压漏斗慢慢滴入 23.5 mL (0.04 mol) 的烯丙基氯化镁溶液。在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 4 h 后, 再在常温下搅拌 20 h 即可得到含有 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 的二甲苯溶液。

向上述单体溶液中加入一定比例的 LPBSZ, 同时加入 5% (质量分数, 下同) (以单体产率为 100% 计算) 的过氧化二异丙苯 (DCP) 作为引发剂。在油浴锅中于 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 20 h 后离心过滤去除氯化镁等沉淀。再在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下蒸馏去除溶剂, 得到红褐色的固体树脂 (PZC-PBSZ), 产率为 50%~60%。

将一定质量的 PZC-PBSZ 装入石墨坩埚, 放置于石墨炉中, 抽真空至 10 Pa 后用氩气进行置换, 当温度从室温升到目标温度后, 保温 1 h, 随炉冷却, 整个实验过程均采用流动的氩气气氛。

先驱体中的 Zr 含量采用 ICP 光谱法进行测定。红外光谱采用 Nicolet Avator 360 型红外光谱仪进行测定, 采用 KBr 压片法制样, 扫描波数范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。核磁共振分析采用 AV400 型核磁共振波谱仪对先驱体进行 $^1\text{H-NMR}$ 分析, 以 CDCl_3 为溶剂。 ^{29}Si 魔角自旋核磁共振采用 Bruker AV300 型核磁共振波谱仪, 转速为 5 kHz, ^{29}Si 的共振频率为 59.62 MHz。X 射线光电子能谱采用 Escalab 250Xi 型光电子能谱仪, X 射线源为 Al K α 线 (1361 eV), 以石墨碳为标准样品对测试样品进行核电校正。热重质谱联用分析采用 Pyris 1 型 TGA 热重分析仪联用 PerkinElmer Clarus 型质谱仪。测试在 He 气氛保护下进行, 温度范围为 $25\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, TGA 的分辨率为 $0.03\text{ }\mu\text{g}$ 。采用 Titan G2 60-300 型球差校正透射电子显微镜分析样品的微观形貌和微区元素组成。加速电子能量为 200 keV, 最高分辨率为 0.19 nm, 最小束斑为

1 nm。测试前先将块状陶瓷磨成粉末, 然后将粉末与无水乙醇混合后于超声中分散 10 min。用一次性塑料胶头滴管吸取 1~2 滴分散后的悬浊液于碳膜微栅上, 将微栅于红外灯下烘干分散剂后即可用于测试。

2 结果与讨论

2.1 PZC-PBSZ 的合成实验结果

通过控制原料的比例, 合成了 3 种不同锆含量的 PZC-PBSZ, 并与 Cp_2ZrCl_2 直接和 LPBSZ 的反应进行了对比, 结果如表 1 所示。

可以看出 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 可以和 LPBSZ 在一个比较大的比例下进行反应。制备的 3 种不同比例的先驱体均能够溶于二甲苯、甲苯、四氢呋喃和二甲基酰胺等常见有机溶剂, 且软化点在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。PZC-PBSZ 中的锆含量都超过了 10%, 且随着 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 加入量的增加而增加。

前期工作^[2]直接将 Cp_2ZrCl_2 与 LPBSZ 进行热交联制备了含锆的 PBSZ, 但引入的锆含量很少, 当加入的 Cp_2ZrCl_2 质量分数为 20% 时, 只能引入含量 4.1% 的锆。当继续增加 Cp_2ZrCl_2 的投料量以期获得锆含量更高的先驱体时, 受 Cp_2ZrCl_2 反应活性的限制, 只有少部分 Cp_2ZrCl_2 会发生反应。大部分的 Cp_2ZrCl_2 会在反应过程中升华, 从而影响反应效率。同时过量 Cp_2ZrCl_2 的加入会促进 LPBSZ 的交联, 使得先驱体的可溶可熔性能下降。因此, 通过本研究设计的方法能够在 PBSZ 中实现 Zr 元素的大量引入, 而先驱体的可溶可熔性能能够继续保持。

2.2 PZC-PBSZ 的红外光谱分析

为了表征先驱体的分子结构, 首先对不同配比制备的先驱体进行 FT-IR 红外分析 (图 1)。 2100 cm^{-1} 的吸收峰归属于 Si-H, 随着原料配比中 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 的增加, 其强度不断降低, 这说明 Si-H 参与了和 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 的反应。同时 Si-H 的吸收峰位置也随着原料配比中 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 的增加而稍微向短波数方向移动, 说明锆的加入对 Si-H 键化学环境有一定的影响。 3421 和 1175 cm^{-1} 处的吸收峰归属于先驱体中 N-H 键; $1410\sim 1445\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰对应先驱

表 1 不同方法合成含锆聚硼硅氮烷的锆含量

Table 1 Zr content of Zr-containing polyborosilazane by different methods

Sample	Zr compound	LPBSZ/M (w/w)	Zr content, $\omega/\%$
PZC-PBSZ-1	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	50:50	13.1
PZC-PBSZ-2	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	67:33	11.6
PZC-PBSZ-4	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	80:20	10.1
PBSZ-Zr20	Cp_2ZrCl_2	80:20	4.1

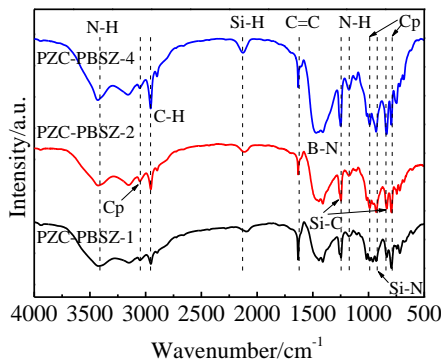


图 1 PZC-PBSZ-1, PZC-PBSZ-2 和 PZC-PBSZ-4 的红外光谱
Fig.1 FTIR spectra of PZC-PBSZ-1, PZC-PBSZ-2 and PZC-PBSZ-4

体中 BN 六元环中的 B-N 振动吸收峰^[13]。这说明在合成先驱体的过程中,LPBSZ 中的 BN 六元环未被破坏。在 930 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 Si-N 的振动, 且与 Cp 在 1061 cm⁻¹ 的吸收峰部分重合。上述红外吸收峰均为典型的 PBSZ 红外吸收峰^[13], 而在 3051、1061 和 791 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于先驱体中与 Zr 原子配位的 Cp; 1632 cm⁻¹ 的吸收峰为 Cp₂Zr(CH₂CH=CH₂)₂ 未完全参与反应的碳碳双键, 这部分碳碳双键可以为先驱体后续交联提供活性位点。

2.3 PZC-PBSZ 的 ¹H-NMR 分析

为进一步研究先驱体的分子结构, 对先驱体 PZC-PBSZ-1 进行了 ¹H-NMR 测试, 如图 2 所示。化学位移 $\delta=0.05 \times 10^{-6}$ 处为 -CH₂-Zr 上氢原子的共振峰, 该共振峰与 $\delta=0.14 \times 10^{-6}$ 处 Si-CH₃ 上的氢原子共振峰部分重合。 $\delta=0.14 \times 10^{-6}$ 处 Si-CH₃ 的核磁共振峰为一宽峰, 显示了先驱体 Si-CH₃ 基团化学环境的复杂性。 $\delta=1.25 \times 10^{-6}$ 处及附近的弱宽峰归属于 N-H 上的氢原子, 这与典型 PBSZ 中 N-H 的共振峰存在形式是一致的^[14]。 $\delta=(4.2 \sim 5.6) \times 10^{-6}$ 处的宽峰为 Si-H 上氢原子的共振峰, 在 $\delta=6.30 \times 10^{-6}$ 和 $\delta=6.48 \times 10^{-6}$ 分别归属于 -CH=CH₂ 和 Cp 的氢原子共振峰。对比 PBSZ 先驱体的 ¹H-NMR 不难发现, 除了 Cp 和 -CH=CH₂ 的共振峰外, PZC-PBSZ-1 具有与 PBSZ 相同的 ¹H-NMR 形式, 这也印证了 LPBSZ 在与 Cp₂Zr(CH₂CH=CH₂)₂ 的反应过程中其基本分子骨架不变。

结合 FT-IR 的分析结果, 说明在先驱体的合成过程中, Cp₂Zr(CH₂CH=CH₂)₂ 主要与 LPBSZ 中的活性基团 Si-H 发生了反应 (图 3)。

2.4 PZC-PBSZ 的 XPS 分析

对先驱体 PZC-PBSZ-1 进行 B、N、Si 和 Zr 等元素的 XPS 峰进行窄扫描, 其结果如图 4 所示。B 元素的

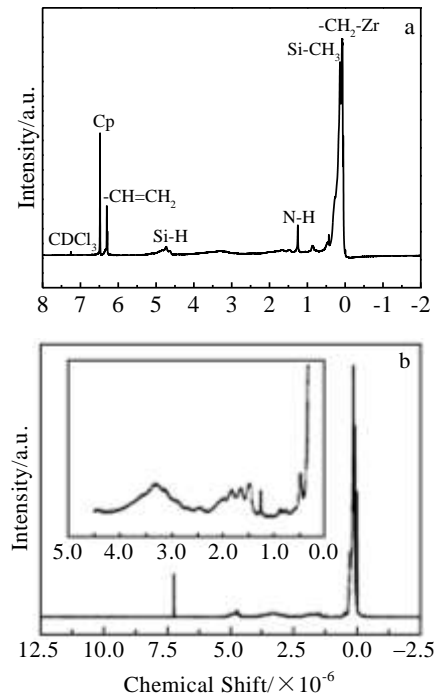


图 2 PZC-PBSZ-1 和 PBSZ 的 ¹H-NMR 谱图
Fig.2 ¹H-NMR spectra of PZC-PBSZ-1 (a) and PBSZ (b)

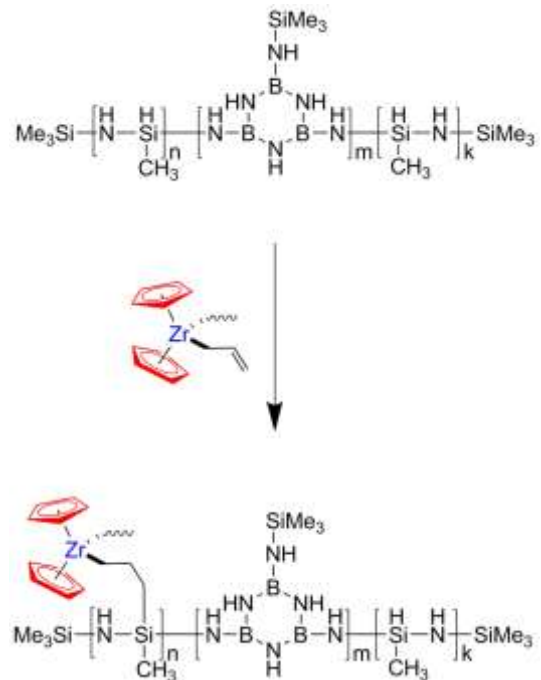


图 3 PZC-PBSZ 合成的反应机理
Fig.3 Mechanism of formation of PZC-PBSZ precursors

XPS 峰可以分为 2 个峰, 主峰位于 190.5 eV 处, 说明 B 原子在先驱体中主要以 B-N 的形式存在; 侧峰位于 191.8 eV 处, 对应 B-O 的结合方式, 可能是由于 LPBSZ 中 B-Cl 的水解所致。对 N 1s 分峰表明, N 的主要存在形

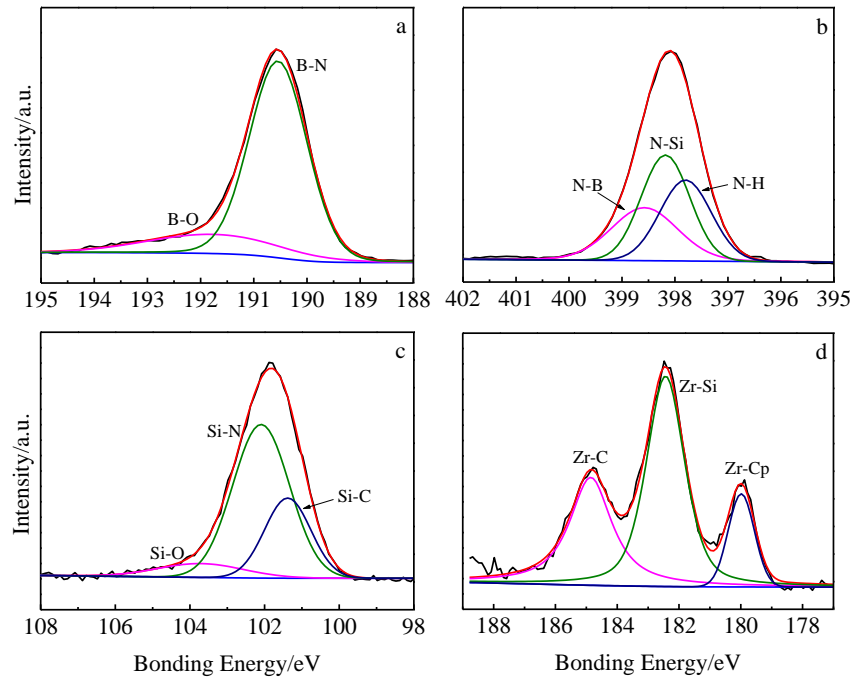


图 4 PZC-PBSZ-1 的 B 1s、N 1s、Si 2p 和 Zr 3d 的 XPS 谱分峰拟合

Fig.4 XPS analysis of B 1s (a), N 1s (b), Si 2p (c) and Zr 3d (d) of PZC-PBSZ-1

式有 N-B(398.6 eV)、N-Si(398.2 eV)和 N-H(397.8 eV)。Si 2p 在 103.7 eV 处的分峰说明先驱体中一部分氧原子还与 Si 原子形成 Si-O 的键合方式，但 Si 原子的主要存在形式为 Si-N (102.1 eV) 和 Si-C (101.4 eV)。Zr 的存在形式主要有 Zr-C、Zr-Si 和 Zr-Cp，其中 Zr-C 的键合与格氏试剂的亲核反应有关，而 Zr-Si 的形成可能为 Si-H 与 Zr-C 之间发生了取代反应。

2.5 PZC-PBSZ 的 TG-MS 分析

为了研究 ZrC/SiBNC 先驱体的无机化过程，首先对先驱体 PZC-PBSZ-1 进行 TG-MS 分析 (图 5)。根据 TG 曲线，将先驱体的热解过程分为 4 个阶段。

第 1 阶段，热解温度为 RT~200 °C。在该温度区间下，先驱体的质量基本不发生变化，主要发生氨气的逸出 (图 5a)。该温度范围内氨气的逸出主要与先驱体交联过程中的转氨反应有关。

第 2 阶段的温度区间为 200~400 °C，该区域质量损失为 34.7%。该温度区间下，Cp 开始脱除 (图 5d)，同时与 Zr 原子之间连接的碳链开始断裂，释放出丙烷 ($m/z=43$ 和 44, 图 5c) 和丙烯 ($m/z=41$ 和 42, 图 5c)。该温度区间氢气的生成 ($m/z=2$, 图 5a) 与 Si-H、N-H 和 C-H 之间的耦合脱氢反应有关。同时 PBSZ 中的 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ($m/z=73$, 图 5e) 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ ($m/z=59$, 图 5e) 等含碳基团的脱除也发生在该温度区间。考虑到 PZC-PBSZ 先驱体中的碳元素主要以 Cp 和 Si-CH₃ 的形

式存在，因此第 2 阶段为先驱体脱碳的主要温区。

第 3 阶段的温度区间为 400~800 °C，该温度区间仍有质量损失，但相对于第 2 阶段有所放缓。在第 2 阶段未完全脱除的 Cp、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ 继续脱除，总计质量损失为 15.2% (质量分数)。在该温度区间下，Si-H、N-H 和 C-H 之间的耦合脱氢反应加剧，同时碳链的断裂以及剩余 Si-CH₃ 与 Si-H、N-H 和 C-H 之间发生夺氢反应，使得 CH₄ 的释放量增加。先驱体中的碳链在该温度区间下进一步断裂，出现乙烯 ($m/z=26$, 27 和 28, 图 5b) 气体的释放，而丙烯和丙烷的释放量相对于第二阶段有所增加。

第 4 阶段为 800~1200 °C，该温度区间下 TG 曲线基本呈水平，说明先驱体基本无机化。从 TG-MS 曲线中只观察到少量的氢气、乙烯、丙烯、丙烷和小分子硅烷的逸出。

2.6 PZC-PBSZ 的热解产物结构分析

将先驱体经不同温度热解后的样品进行 ²⁹Si MAS NMR 分析 (图 6)。在未热解先驱体的谱图中， $\delta=1.8 \times 10^{-6}$ 处的共振峰对应先驱体中的 SiC₃N 结构^[15]，而 $\delta=-18.1 \times 10^{-6} \sim -22.8 \times 10^{-6}$ 处的峰则归属于 SiHN₂C 的结构^[16]。400 °C 热解温度处理后先驱体有机硅结构变化不大，主要发生 SiC₃N 共振峰相对强度的降低。结合 TG-MS 中检测到 $m/z=73$ 离子的事实，可以推测 SiC₃N 在该温度下主要以 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 的形式发生了脱除。当热解

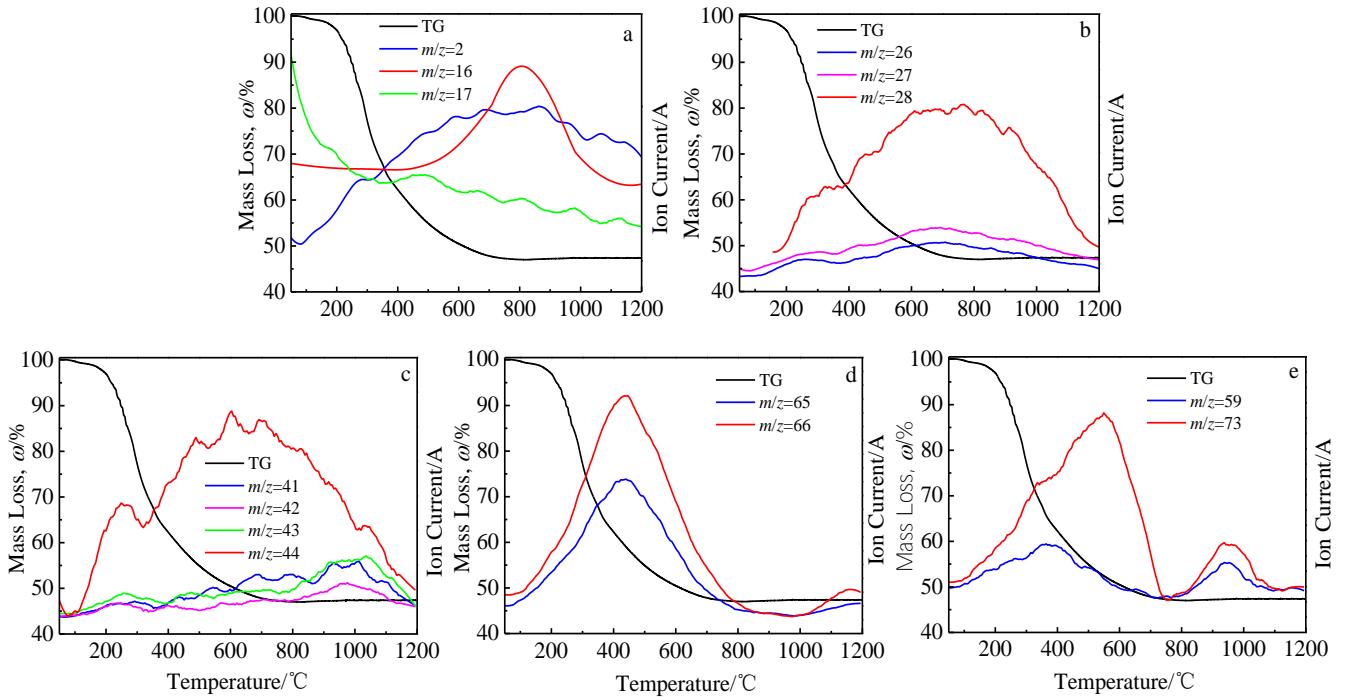


图 5 PZC-PBSZ-1 的 TG-MS 曲线

Fig.5 TG-MS curves of PZC-PBSZ-1

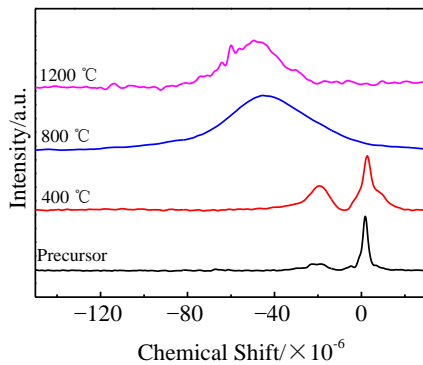


图 6 PZC-PBSZ-1 经不同温度热解后的 ²⁹Si MAS NMR 谱图

Fig.6 ²⁹Si MAS NMR spectra of PZC-PBSZ-1 treated at different temperatures

温度升高到 800 °C 后, SiC₃N 和 SiHN₂C 2 种结构的共振峰均消失, 说明先驱体中的 Si-CH₃ 在 800 °C 下已经完全脱除或分解。而 δ=-45.3×10⁻⁶ 处宽峰的出现说明先驱体基本无机化, 该共振峰对应 SiC_xN_{4-x} (x=0, 1, 2) 的复合峰。热解温度升高到 1200 °C 时, 该复合峰开始向高场偏移, 且峰的宽度变窄, 说明陶瓷产物开始趋向于有序结构。

分别对 800 和 1200 °C 热解产物的谱图进行分峰处理, 其结果如图 7 所示。经 800 °C 热解后的先驱体产物大致可以分为 4 个峰, 分别为 δ=-22.3×10⁻⁶ 的 SiHN₂C、

δ=-39.93×10⁻⁶ 的 SiN₃C、δ=-52.83×10⁻⁶ 的 SiN₄ 以及 δ=-69.63×10⁻⁶ 的 SiN₂O₂。SiHN₂C 的存在说明在 800 °C 下

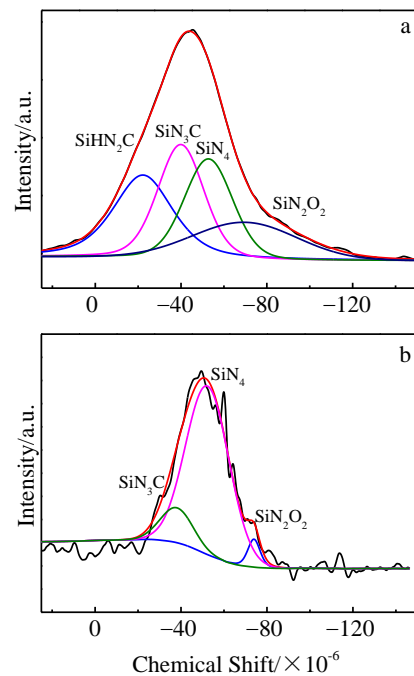


图 7 PZC-PBSZ-1 经 800 和 1200 °C 热解后 ²⁹Si MAS NMR 谱图的分峰情况

Fig.7 ²⁹Si MAS NMR analysis of PZC-PBSZ-1 treated at 800 °C (a) and 1200 °C (b)

陶瓷产物还存在有机结构，而 SiN_2O_2 的存在说明先驱体在合成或者热解过程中引入了少量的氧元素。相比 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 热解产物的分峰谱图， $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 热解产物中的 SiHN_2C 结构基本消失，同时伴随着 SiN_3C 结构的减少，而 SiN_4 结构的分峰明显增强。这说明先驱体在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的热解过程中， SiHN_2C 和 SiN_3C 结构随着热解温度的升高而具有逐渐转变为 SiN_4 结构的倾向。 Si 原子化学环境的演变伴随着氢气和甲烷的释放，这与 TG-MS 曲线中 $600\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 热解阶段出现较强的氢气和甲烷离子峰一致。

进一步对 PZC-PBS 不同温度热解后的陶瓷产物进行了 TEM 分析 (图 8)。从 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 处理后陶瓷样品的 SAED 照片中可以观察到 ZrC 晶体(111)、(200)

和 (220) 晶面的衍射环，说明陶瓷样品在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 处理下不是完全无定形态。TEM 照片表明陶瓷基体中均匀分布有大量的 ZrC 微晶，直径为 $2\sim 5\text{ nm}$ 。随着温度的升高，ZrC 微晶开始长大，在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 处理后的 ZrC 微晶尺寸为 $5\sim 10\text{ nm}$ ， $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 则长大到 $10\sim 20\text{ nm}$ 。由于微晶物相转变的诱导作用，在 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 高温处理后开始出现微晶的不均匀长大现象，部分微晶尺寸可以长大到 40 nm 以上，而大部分微晶正常长大，直径为 $20\sim 30\text{ nm}$ 。由上述 TEM 分析可以说明，所制备的 ZrC/SiBNC 陶瓷样品在 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 仍能够保持纳米复相陶瓷的微观结构，其微晶纳米相在 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 下的高温下无异常长大现象，因此其微观结构具有较好的高温稳定性能。

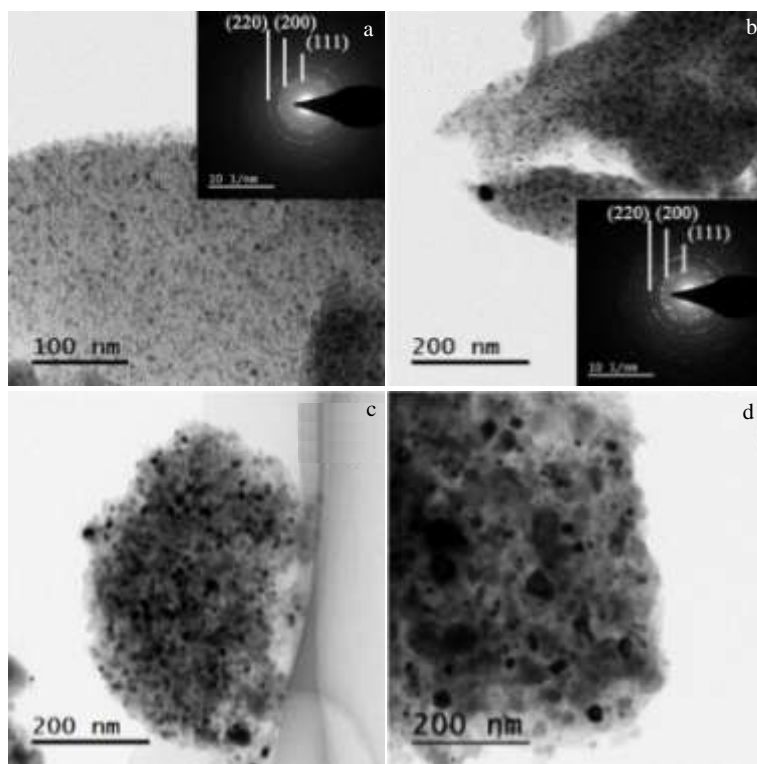


图 8 PZC-PBSZ-1 经不同温度热解后的陶瓷产物 TEM 及相应的 SAED 谱

Fig.8 TEM images and corresponding SAED patterns of ceramic samples derived from PZC-PBSZ-1 after pyrolyzing at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (a), $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (b), $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (c), and $1800\text{ }^\circ\text{C}$ (d)

3 结 论

1) 通过 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 与液态聚硼硅氮烷 (LPBSZ) 在过氧化二异丙苯的作用下发生自由基共聚反应，制备了锆含量在 10% (质量分数) 以上的含锆聚硼硅氮烷先驱体 (PZC-PBSZ)。先驱体在引入大量金属元素的同时又兼具很好的溶解性(可溶于甲苯、

二甲苯、四氢呋喃等) 和较低的软化点 ($\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$)。

2) 先驱体中的主要结构基团有 Cp 、 $-\text{CH}_2-\text{Zr}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 N-H 、 BN 六元环、 Si-H 和 Si-CH_3 等，其中 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 Si-H 和 N-H 能够为先驱体的后续交联提供活性位点。在先驱体的合成过程中， $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 除了自身会发生自由基聚合外，同时还会与 LPBSZ 中的 Si-H 发生硅氢加成和取代反应，生成 Zr-C 和 Zr-Si 。

3) PZC-PBSZ 先驱体中 Cp、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ 等官能团的脱除主要发生在 400~800 °C。当温度升高到 800~1200 °C 后, TG 曲线基本呈水平, 说明先驱体基本无机化。该温度区间主要发生 SiHN_2C 和 SiN_3C 结构向 SiN_4 结构的转变, 并在 1200 °C 下 SiCN 相开始出现相分离。PZC-PBSZ 先驱体经 1000 °C 以上高温处理后可以得到 ZrC 纳米颗粒分布均匀的 ZrC/SiBNC 纳米复相陶瓷。经 1800 °C 高温处理后, ZrC/SiBNC 陶瓷仍保持均匀和晶粒细化的纳米晶结构, 未出现晶粒异常长大的现象, 具有较好的耐高温稳定性能。

参考文献 References

- [1] Ji X Y, Shao C W, Wang H *et al.* *Ceram Int*[J], 2017, 43(14): 11 218
- [2] Long X, Shao C W, Wang H *et al.* *Dalton Trans*[J], 2015, 44(35): 15 463
- [3] Wen Q, Xu Y, Xu B *et al.* *Nanoscale*[J], 2014, 6(22): 13 678
- [4] Yuan J, Hapis S, Breitzke H *et al.* *Inorg Chem*[J], 2014, 53(19): 10 443
- [5] Ionescu E, Papendorf B, Kleebe H J *et al.* *J Eur Ceram Soc*[J], 2012, 32(9): 1873
- [6] Yuan J, Luanb X, Riedel R *et al.* *J Eur Ceram Soc*[J], 2015, 35(12): 3329
- [7] Ionescu E, Papendorf B, Kleebe H J *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2010, 93(6): 1774
- [8] Ionescu E, Linck C, Fasel C *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2010, 93(1): 241
- [9] Yu Z, Yang L, Zhan J. *J Eur Ceram Soc*[J], 2012, 32(6): 1291
- [10] Yu Z, Yang L, Min H *et al.* *J Eur Ceram Soc*[J], 2015, 35(2): 851
- [11] Saha A, Shah S R, Raj R. *J Am Ceram Soc*[J], 2004, 87(8): 1556
- [12] Saha A, Shah S R, Raj R. *J Am Ceram Soc*[J], 2003, 86(8): 1443
- [13] Ji X Y, Shao C W, Wang H *et al.* *Ceram Int*[J], 2017, 43(10): 7429
- [14] Toury B, Miele P. *J Mater Chem*[J], 2004, 14(17): 2609
- [15] Lee J, Butt D P, Baney R H. *J Non-Cryst Solids*[J], 2005, 351(37-39): 2995
- [16] Horz M, Zero A, Berger F *et al.* *J Eur Ceram Soc*[J], 2005, 25(2-3): 99

Synthesis and Characterization of High Zirconium Content Modified Polyborosilazane

Long Xin, Shao Changwei, Wang Jun

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Zr-modified polyborosilazane (PZC-PBSZ) with a high zirconium content over 10wt% were synthesized via radical reaction between $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ and liquid polyborosilazane under the existence of dicumyl peroxide. The structure and reaction mechanism of PZC-PBSZ were studied by Fourier transform infrared spectra, nuclear magnetic resonance and X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that besides the self-polymerization, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ can also react with Si-H in LPBSZ via hydrosilylation reaction and substitution reaction to form Zr-C and Zr-Si, respectively. The thermogravimetric-mass spectrometry and ^{29}Si MAS NMR results show that the escape of groups such as Cp, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ occurs in the temperature range from 400 °C to 800 °C. As the temperature goes up to 800~1200 °C, the polymer PZC-PBSZ converts into inorganic mineral, and the evolution of SiHN_2C and SiN_3C structure to SiN_4 structure occurs at that temperature. After pyrolyzing above 1000 °C, PZC-PBSZ can convert into ZrC/SiBNC ceramic nanocomposites, with ZrC nanoparticles finely dispersed in SiBNC matrix. The obtained ZrC/SiBNC ceramic nanocomposites can remain fine and nanocrystalline microstructure after annealing at 1800 °C.

Key words: polyborosilazane; Zr; polyborosilazane; ceramic nanocomposites; SiBNC

Corresponding author: Shao Changwei, Ph. D., Associate Professor, Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, Tel: 0086-731-84573167, E-mail: chwshao@126.com