• 研究简报 •

含硅聚硼氮烷裂解转化制备氮化硼陶瓷纤维

李文华* 王 军 谢征芳 王 浩 唐 云

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

摘要 以低活性含硅聚硼氮烷为先驱体,经熔融纺丝, BCl_3 脱硅不熔化处理以及在氨气气氛中高温裂解制备的氮化硼纤维仍含有硅元素,这主要是含硅聚硼氮烷结构中的 $\text{B-N}(\text{SiMe}_3)_2$ 和 $\text{B-N}(\text{SiMe}_3)\text{-B}$ 由于位阻与 BCl_3 反应脱除 SiMe_3 不完全所致.而采用 HCl 首先与含硅聚硼氮烷反应减少其位阻,再通过 BCl_3 进一步脱硅不熔化处理制备的氮化硼陶瓷纤维经 FT-IR、X 射线衍射(XRD)分析表明纤维基本不含硅元素,并且扫描电子显微镜(SEM)表明得到的氮化硼陶瓷纤维直径约为 $11\text{ }\mu\text{m}$,断面致密无孔,室温下抗拉强度为 0.45 GPa .

关键词 BN 陶瓷纤维; 先驱体转化法; 含硅聚硼氮烷

Preparation of Boron Nitride Ceramic Fibers by Pyrolysis of Silicon-containing Polyborazine

Li, Wenhua* Wang, Jun Xie, Zhengfang Wang, Hao Tang, Yun

(State Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers & Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract Silicon still exists in boron nitride (BN) ceramic fibers which were prepared by melt-spinning, curing with BCl_3 and pyrolysis under NH_3 of a preceramic silicon-containing polyborazine. That is because $\text{B-N}(\text{SiMe}_3)_2$ and $\text{B-N}(\text{SiMe}_3)\text{-B}$ could not react with BCl_3 completely for the steric hindrance. So HCl was used to react with silicon-containing polyborazine first to reduce its steric hindrance. Then, BCl_3 reacted with silicon-containing polyborazine to remove the residual SiMe_3 . After pyrolysis under NH_3 , BN ceramic fibers without silicon were obtained which was proved by FT-IR and X-ray diffraction. The obtained BN ceramic fibers with diameter of about $11\text{ }\mu\text{m}$ were dense which was demonstrated by scanning electron microscopy (SEM) and the fibers showed room temperature mechanical property with average tensile strength of 0.45 GPa .

Keywords BN ceramic fiber; polymer pyrolysis; silicon-containing polyborazine

氮化硼(BN)陶瓷纤维具有优异的耐高温、抗氧化以及介电等性能,在航空航天等高新技术领域具有非常广阔的应用前景,尤其是随着飞行器的飞行马赫数不断提高,石英纤维增强的 BN, Si_3N_4 复合材料由于石英纤维高温析晶无法满足高马赫数飞行器的需求,迫切需要研制 BN 等耐高温透波纤维以取代石英纤维^[1~6].

BN 陶瓷纤维的制备方法主要有氧化硼纤维转化法和有机先驱体转化法,其中氧化硼纤维转化法制备的氮化硼纤维耐高温性能差^[7],而有机先驱体转化法制备的 BN 陶瓷纤维的力学性能随着热处理温度的提高而提高^[8],但用于制备 BN 陶瓷纤维的先驱体通常活性较大,合成工艺复杂,限制了 BN 陶瓷纤维的规模化生产^[9],

* E-mail: wenhua_cn_kd@yahoo.com.cn

Received October 27, 2011; accepted December 19, 2011.

Project supported by the Exploring Project for Weapon & Equipment (No. 7130902) and National Natural Science Foundation of China (Nos. 50702075 and 51172280).

武器装备探索重大项目(No. 7130902)和国家自然科学基金(Nos. 50702075, 51172280)资助项目.

为此,本课题组针对一种合成工艺简单、活性较低的含硅聚硼氮烷开展 BN 陶瓷纤维的制备研究,但是 BN 陶瓷纤维的力学性能以及高温抗氧化性能受 BN 陶瓷纤维先驱体中硼氮环上的取代基影响较大,取代基越小越容易在交联和裂解中脱除,得到的氮化硼纤维纯度越高,纤维的力学性能特别是高温抗氧化性能越好^[10,11],为此,本文主要研究含硅聚硼氮烷裂解转化制备 BN 陶瓷纤维过程中去除含硅保护基团的方法,以期制备高性能的氮化硼纤维。

1 实验

1.1 材料的制备

含硅聚硼氮烷先驱体采用三氯化硼和六甲基二硅氮烷通过共缩合途径制备^[9],软化点约为 110 °C。

先驱体的纺丝在本实验室自制的单孔纺丝机上进行。首先将含硅聚硼氮烷放置于纺丝桶中,通入高纯氮气保护,升温至 300 °C 并保温 2 h 进行脱泡处理,然后将温度降至纺丝温度,氮气加压,熔融的含硅聚硼氮烷经喷丝板形成先驱体丝,将先驱体丝收于高速旋转的卷筒上,调整卷筒的速率来调节先驱体丝直径^[12]。

先驱体丝的不熔化处理及高温裂解在高温管式炉中一步完成。首先将先驱体丝放置于管式炉中,抽真空置换氮气 3 次,然后将管式炉程序升温至 60~100 °C,吹入干燥的氯化氢气体,保温一定时间,再吹入三氯化硼气体,保温一定时间后,通入高纯氨气,将管式炉程序升温至 180~300 °C,保温一定时间后停止通入氨气,在高纯氨气气氛中程序升温至 1000~1400 °C,保温一定时间,降温后即得到白色的 BN 陶瓷纤维。

1.2 材料的表征

采用 Nicolet Avatar 360 型傅立叶红外光谱仪对裂解得到的 BN 陶瓷纤维进行红外光谱分析,光谱纯的 KBr 压片法制样,扫描范围为 4000~400 cm⁻¹。采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对纤维的相组成进行分析,以 Cu K α 射线为光源,2 θ =15°~85°,测量前将纤维研磨成粉状。采用日立 S 4800 型场发射扫描电镜观察 BN 陶瓷纤维的形貌。采用江苏太仓纺织仪器厂生产的 YG 型强力仪,按照国家军用标准 GJB1871-94 测量纤维的单丝拉伸性能,测量跨距为 25 mm,纤维测量的根数为 40 根,测量结果服从 Weibull 分布。

2 结果与讨论

原则上说,制备 BN 陶瓷纤维所采用的先驱体最好是无硅的先驱体,但是无硅先驱体通常活性较大,合成

和纺丝加工过程难于控制,并且成本通常较高,难于规模化生产。因此,我们的思路是先合成低活性、易加工的含硅聚硼氮烷先驱体,经熔融纺丝、在活性气氛中不熔化处理除去硅元素,再在氨气气氛中高温裂解,从而得到无硅的 BN 陶瓷纤维。因此,采用含硅聚硼氮烷制备 BN 陶瓷纤维的关键在于选择合适的活性气氛在纤维不熔化时脱除先驱体中的 Si。

本文研究的含硅聚硼氮烷中的 Si 仅以 SiMe₃ 形式存在^[9],要脱除先驱体中的 Si 即是脱除 SiMe₃,常用的方法是采用含 Cl 的活性气体与其反应生成气体 ClSiMe₃。由于目标产物为 BN 陶瓷纤维,BCl₃ 既含有活泼的 B—Cl 键又含有目标元素 B,为合适的脱硅活性气体,为此我们采用 BCl₃ 对含硅聚硼氮烷进行脱硅不熔化处理,未反应的 B—Cl 键通过氨气进一步交联,再在氨气气氛中,1000 °C 下裂解得到目标纤维,对其进行红外分析发现得到的纤维含有 Si—N 结构,如图 1(a)所示,表明单纯采用 BCl₃ 作为不熔化处理气氛是不能完全脱除先驱体中的硅,这是含硅聚硼氮烷结构中的 B-N(SiMe₃)₂ 和 B-N(SiMe₃)-B 由于位阻与 BCl₃ 反应脱除 SiMe₃ 不完全所致。以 B-N(SiMe₃)₂ 为例,即:反应式(1)反应不完全^[13]。

为此,我们先采用位阻较小的 HCl 和含硅聚硼氮烷反应,将 N-SiMe₃ 置换为位阻较小的 N-H,再通过 BCl₃ 进一步脱除 SiMe₃,以尽可能脱除先驱体中的硅,其反应机理以 B-N(SiMe₃)₂ 为例,如反应式(2)^[13]所示。

对 HCl 和 BCl₃ 共同脱硅不熔化处理,未反应的 B—Cl 键通过氨气进一步交联,再在氨气气氛中 1000 °C 下裂解得到的纤维进行红外测试分析,如图 1(b)所示,可见得到的纤维基本不含 Si—N 结构^[14,15]。

为了进一步证明 HCl 和 BCl₃ 共同脱硅不熔化处理裂解得到的纤维不含 Si—N,对 BCl₃ 不熔化解及 HCl 和 BCl₃ 共不熔化解的纤维进行高温处理,在 1700 °C 惰性气氛中处理,使纤维结晶,通过 X 射线衍射考察纤维中是否还残存含 Si 相,其结果如图 2 所示。仅通过 BCl₃ 不熔化解的纤维经高温处理后,纤维结晶除了含有六方 BN 相,还含有杂质 SiC 和 Si₃N₄ 相^[12,16];而 HCl 和 BCl₃ 共不熔化解的纤维经高温处理后纤维只含有六方 BN 相,表明通过 HCl 和 BCl₃ 共同不熔化解,脱硅效

果较好, 得到了基本无硅的 BN 纤维。

图1 BCl_3 不熔化解解后纤维(a)及 HCl 和 BCl_3 不熔化解解后纤维(b)的红外光谱图

Figure 1 FT-IR spectra of pyrolysis fibers after cured by BCl_3 (a) and by HCl and BCl_3 (b)

图2 BCl_3 不熔化解解后纤维(a)及 HCl 和 BCl_3 不熔化解解后纤维(b)经 1700°C 处理后的 XRD 图

Figure 2 XRD patterns of pyrolysis fibers after cured by BCl_3 (a) and by HCl and BCl_3 (b) annealed at 1700°C

图3为 HCl 和 BCl_3 共不熔化解解的 BN 陶瓷纤维的表面和断面形貌图, 由图3可以看出, 纤维直径约为 $11\ \mu\text{m}$, 断面致密无孔, 为脆性断面, 纤维表面无明显的孔洞缺陷, 纤维具有一定的力学强度, 平均抗拉强度为 $0.45\ \text{GPa}$, 但纤维表面存在不熔化过程中引入的少量

图3 BN 纤维的表面(a)和断面(b)形貌图

Figure 3 SEM micrographs of the surfaces (a) and cross-section (b) morphology of the as-obtained BN fibers

白色附着物, 导致纤维的强度不高, 通过后续的不熔化工艺优化纤维强度有望得以提高。

3 结论

以低活性含硅聚硼氮烷为先驱体, 经熔融纺丝, BCl_3 脱硅不熔化处理以及在氨气气氛中高温裂解制备的氮化硼纤维仍含有硅元素, 而采用 HCl 和 BCl_3 进行共同脱硅不熔化, 未反应的 $\text{B}-\text{Cl}$ 键通过氨气进一步交联, 再在氨气气氛中 1000°C 下裂解得到了基本无硅的 BN 陶瓷纤维, 纤维直径约为 $11\ \mu\text{m}$, 具有一定的力学性能, 其抗拉强度为 $0.45\ \text{GPa}$ 。

References

- Jiang, Y. G.; Zhang, C. R.; Cao, F.; Wang, S. Q.; Hu, H. F.; Cao, Y. B. *Mater. Sci. Eng., A* **2008**, 487, 597.
- Qi, G. J.; Zhang, C. R.; Hu, H. F.; Cao, F.; Wang, S. Q.; Jiang, Y. G. *Sci. China, Ser. E* **2005**, 48, 685.
- Zhang, W.-R.; Wang, C.-H.; Liu, J.; Gao, F.; Fan, J.-L. *Chin. Ceram. Soc. Bull.* **2003**, 22, 3 (in Chinese). (张伟儒, 王重海, 刘建, 高芳, 范景林, 硅酸盐通报, **2003**, 22, 3.)
- Jiang, Y. G.; Zhang, C. R.; Cao, F.; Wang, S. Q.; Qi, G. J. *Adv. Eng. Mater.* **2007**, 114.
- Tang, Y.; Wang, J.; Li, X.-D.; Wang, H.; Li, W.-H.; Xie, Z.-F. *Acta Chim. Sinica* **2009**, 67, 2750 (in Chinese). (唐云, 王军, 李效东, 王浩, 李文华, 谢征芳, 化学学报, **2009**, 67, 2750.)
- Miele, P.; Bernard, S.; Cornu, D.; Toury, B. *Soft Materials* **2006**, 4, 249.
- Toury, B.; Miele, P.; Cornu, D.; Vincent, H.; Bouix, J. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 228.
- Bernard, S.; Ayadi, K.; Berthet, M. P.; Chassagneux, F.; Cornu, D.; Letoffe, J. M.; Miele, P. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 1803.
- Li, W.-H.; Wang, J.; Xie, Z.-F.; Wang, H.; Tang, Y. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 1936 (in Chinese). (李文华, 王军, 谢征芳, 王浩, 唐云, 化学学报, **2011**, 69, 1936.)
- Toury, B.; Duriez, C.; Cornu, D.; Miele, P.; Vincent, C.; Vaultier, M.; Bonnetot, B. *J. Solid State Chem.* **2000**, 154, 137.
- Lei, Y.-P.; Wang, Y.-D.; Song, Y.-C.; Li, Y.-H.; Wang, H.; Deng, C.; Xie, Z.-F. *Chem. J. Chin. Univ.* **2011**, 32, 1188 (in Chinese). (雷永鹏, 王应德, 宋永才, 李义和, 王浩, 邓橙, 谢征芳, 高等学校化学学报, **2011**, 32, 1188.)
- Tang, Y.; Wang, J.; Li, X.-D.; Li, W.-H.; Wang, H.; Li, W.-H.; Wang, X.-Z. *Chem.-Eur. J.* **2010**, 22, 6458.
- Paciorek, K. J. L.; Kratzer, R. H.; Nakahara, J. H.; Krone-Schmidt, W. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2896.

-
- 14 Tang, Y.; Wang, J.; Li, X.-D.; Wang, H.; Li, W.-H.; Xie, Z.-F. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 1371 (in Chinese).
(唐云, 王军, 李效东, 王浩, 李文华, 谢征芳, 化学学报, **2008**, *66*, 1371.)
- 15 Tang, Y.; Wang, J.; Li, X.-D.; Li, W.-H.; Wang, H.; Wang, X.-Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **2008**, *29*, 1515 (in Chinese).
(唐云, 王军, 李效东, 李文华, 王浩, 王小宙, 高等学校化学学报, **2008**, *29*, 1515.)
- 16 Bernard, S.; Chassagneux, F.; Berthet, M.-P.; Cornu, D.; Miele, P. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 1607.

(A1110271 Cheng, B.)