

# 新型透波准陶瓷基体材料

张宗波<sup>1</sup> 张大海<sup>2</sup> 李永明<sup>1</sup> 罗永明<sup>1</sup> 徐彩虹<sup>1</sup>

(1 中国科学院化学研究所,北京 100190)

(2 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 对含乙烯基陶瓷前驱体 PSN1 的固化工艺及其经准陶瓷化后所得材料的性能进行了研究。采用 TGA、DMA 对准陶瓷基体的热性能进行了表征。结果表明:其分解温度及 800℃ 残重率随准陶瓷化温度升高而升高, N<sub>2</sub> 气氛下分别达到 580℃ 和 87%, 空气气氛中分解温度高于 550℃, 残重率达 95% 以上, T<sub>g</sub> 也随准陶瓷化温度上升而升高, 420℃ 准陶瓷化基体在 400℃ 以下没有明显的玻璃化转变。运用网络矢量分析仪测定了介电常数随温度和频率的变化情况, 结果表明准陶瓷基体介电常数小于 3, 并且随温度和频率变化不大。准陶瓷基体吸水率较低, 最低达到 0.03%。初步研究表明 PSN1 准陶瓷基体具有良好的热、介电稳定性, 吸水率低, 有望用作耐高温透波复合材料基体。

**关键词** 乙烯基聚硅氮烷, 准陶瓷, 透波复合材料

## New Type of Wave-Penetrating Quasi-Ceramic Matrix

Zhang Zongbo<sup>1</sup> Zhang Dahai<sup>2</sup> Li Yongming<sup>1</sup> Luo Yongming<sup>1</sup> Xu Caihong<sup>1</sup>

(1 Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(2 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materilas, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** The curing process and quasi-ceramic properties of vinyl-containing polysilazane ceramic precursor PSN1 were studied. TGA and DMA were employed to investigate the thermal properties. The data show the decomposition temperature and the residue weight of the quasi-ceramic matrix with the increase of quasi-ceramic temperature, 580℃ and 87% are achieved under N<sub>2</sub> atmosphere while above 550℃ and 95% are achieved under air atmosphere respectively. No obvious T<sub>g</sub> of the 420℃ quasi-ceramic is observed below 400℃. Network vector analyzer's data show the dielectric constant is below 3 and just changed slightly with the temperature and frequency. Water-uptake measurement shows the quasi-ceramic matrix has low water-uptake properties, with the minimum of 0.03%. All the data show the quasi-ceramic PSN1 matrix is potential to be used in wave-penetrating composites.

**Key words** Vinyl-containing polysilazane, Quasi-ceramic, Wave-penetrating composite

### 1 引言

透波材料主要是应用于航空航天类飞行器的天线罩、窗等部件,必须具有良好的耐热、耐环境及介电性能。在实际中应用最多的是纤维增强树脂基复合材料,树脂基体主要包括环氧树脂、聚酰亚胺、双马来酰胺、氰酸酯等,树脂基体加工工艺相对容易并且日渐成熟,但其使用温度偏低,目前均在 500℃ 以下<sup>[1-4]</sup>。而无机非金属基复合材料由于耐温性能好

得到重视,但其加工成型困难,需要高温或高压等苛刻条件<sup>[5-7]</sup>。陶瓷前驱体聚合物具有有机聚合物的加工性,其高温热解产物又具有陶瓷材料的耐高温特性,这一特点使其在作为新型耐高温透波复合材料方面极具潜力。以往的工作<sup>[8-10]</sup>中多侧重于前驱体聚合物在 800℃ 以上热解完全陶瓷化的研究,而对于前驱体固化物在 300 ~ 800℃ 发生有机无机转化、形成半陶瓷或准陶瓷产物的过程及所得准陶瓷性质则研

收稿日期:2009-09-20;修回日期:2010-04-30

作者简介:张宗波,1984 年出生,博士研究生,主要从事有机硅材料方面的研究。E-mail: zongbo@iccas.ac.cn

究很少。

文献[11]为拓展陶瓷前驱体的应用,曾对陶瓷前驱体 PSN0 的准陶瓷化进行了初步的研究,前驱体经 300 ~ 500℃ 的温度处理后表现出良好的热稳定性,分解温度大于 500℃;介电性能优异,介电常数 2.8 左右,介电损耗  $4 \times 10^{-3}$  左右,并且随温度变化不大。室温下呈液态的性质以及良好的热性能和介电性能为其用作透波复合材料基体提供了可能。为进一步探索前驱体结构组成与准陶瓷产物性质的关系,本文制备了固化、热解行为与 PSN0 相近,但结构不同的 PSN1,从热性能、介电性能及吸水率等方面考察了其应用于透波复合材料基体的可能。

## 2 实验

### 2.1 原料

含乙烯基聚硅氮烷前驱体 PSN1,实验室自制,室温液体,黏度 25 ~ 40 Pa·s,数均分子量 400 ~ 600。

### 2.2 固化及准陶瓷化方法

固化及准陶瓷化过程均在惰性气氛下进行。测试样条制备:将液态前驱体置于聚四氟乙烯模具中,固化成型后取出再进行准陶瓷化,固化温度为 160℃,准陶瓷化采用 320、380、420℃。固化温控程序:室温经 3℃/min 升温至 160℃,保持 2 h,3℃/min 降至室温。准陶瓷化温控程序:固化样品以 1℃/min 分别升至 320、380、420℃,保持 2 h,然后以 2℃/min 的速率降至室温。

### 2.3 测试仪器和方法

DSC:S II Exstar series 6220,升温速率分别采用 5、10、15、20℃/min,温度范围:30 ~ 300℃,N<sub>2</sub>气氛;TGA:S II Exstar series 6300,升温速率:10℃/min,温度范围:30 ~ 800℃,分别采用 N<sub>2</sub> 和 air 气氛;DMA:Perkin-Elmer 7 型热分析仪,测试温度范围:30 ~ 400℃,升温速率:5℃/min,频率:1 Hz,N<sub>2</sub>气氛,采用三点弯曲模式,样品尺寸:19.0 mm × 7.5 mm × 1.2 mm;Agilent 网络矢量分析仪,测试频率范围:12 ~ 18 GHz,样品尺寸:19.72 mm × 7.82 mm × 2 mm,测试温度范围:室温至 450℃。

## 3 结果与讨论

### 3.1 固化行为研究

从图 1 及表 1 可以看出,在不同升温速率下,前驱体聚合物 PSN1 只表现出一个固化放热峰,固化过程相对简单。160 ~ 170℃ 的放热峰是前驱体中乙烯基在固化剂作用下发生交联固化的放热峰。通过对放热峰的拟合确定固化温度为 160℃,最后根据 Ozawa 方法,利用公式:  $\lg \varphi = -0.4567 \lg \frac{\Delta E}{R} \cdot \frac{1}{T_p} + \text{constant}$  ( $\varphi$  为升温速率,  $R$  为气体常数,  $\Delta E$  为活化

能,  $T_p$  为放热峰温度),根据表 1 中升温速率及对应放热峰的数据,计算得到固化活化能为 230.16 kJ/mol。

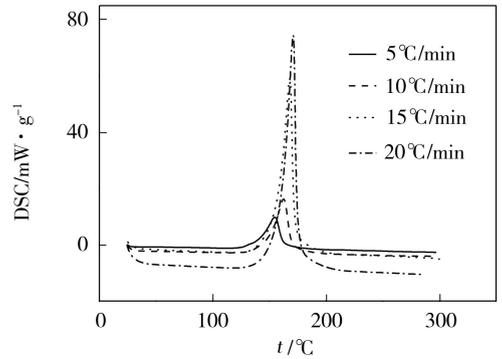


图 1 不同升温速率下 PSN1 的 DSC 曲线

Fig. 1 Dynamic DSC scans of PSN1 at different heating rates

表 1 不同升温温度下 PSN1 的 DSC 数据<sup>1)</sup>

Tab. 1 Curing characteristics of PSN2 obtained from DSC at different heating rates

Sample	Heating rate / °C · min <sup>-1</sup>	T <sub>i</sub> <sup>a</sup> / °C	T <sub>p</sub> <sup>b</sup> / °C	T <sub>f</sub> <sup>c</sup> / °C	ΔH / J · g <sup>-1</sup>
A	5	115.2	154.7	180.3	253
B	10	121.1	162.4	197.8	237
C	15	126.5	167.9	203.7	260
D	20	130.4	170.8	209.6	271

Explain: 1) T<sub>i</sub><sup>a</sup>, initiating temperature of crosslink exothermal reaction; T<sub>p</sub><sup>b</sup>, peak temperature of crosslink exothermal reaction; T<sub>f</sub><sup>c</sup>, finishing temperature of crosslink exothermal reaction.

### 3.2 热性能

从热重曲线(图 2)中可以看出, N<sub>2</sub> 气氛下准陶瓷化后分解温度升高,并且随准陶瓷化温度升高而升高;残重率均在 80% 以上,且准陶瓷化后明显升高。160℃ 固化后样品分解温度为 476℃,准陶瓷化后样品分解温度均在 500℃ 以上,380 及 420℃ 准陶瓷化后的样品 580℃ 以前都未发现明显失重,说明准陶瓷化过程提高了样品的热性能,这可能是由于温度的升高使前驱体具有了陶瓷的部分特性,热性能得到提升。图 3 为空气中的热重曲线,可以看出固化及准陶瓷化的样品在 300 ~ 500℃ 均出现了增重现象,且准陶瓷化后增重稍有增加。增重是由于样品表面部分 Si-N 氧化变为 Si-O,形成氧化层,准陶瓷化后样品内部出现了微裂纹,与空气接触面积增加,增重增加。样品的残重率均在 90% 以上,准陶瓷化后的样品残重率均大于 95%,说明了其良好的热性能。前驱体聚合物一般在 500 ~ 800℃ 发生有机基团的消除,800℃ 以后完全无机化形成陶瓷。采用的前驱体中甲基、乙基等有机基团较少,并且在准陶瓷化过程中已经失去一部分,所以其失重不大,并且组成变化也不大。

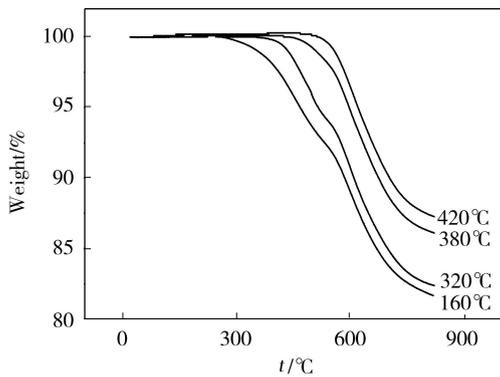


图2 固化和准陶瓷化后 PSN1 的热重曲线 (N<sub>2</sub>)

Fig.2 TG curves of PSN1 under N<sub>2</sub> atmosphere after curing and quasi-ceramicization

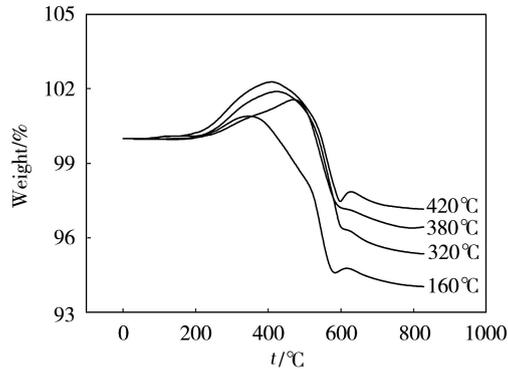


图3 固化和准陶瓷化后 PSN1 在空气中的热重曲线

Fig.3 TG curves of PSN1 under air atmosphere after cured and quasi-ceramicization

采用 DMA 对固化和准陶瓷化后样品的热性能进行了进一步的研究。从图 4 中可以看出,160°C 固化后和 320°C 准陶瓷化后样品有明显的玻璃化转变峰,分别为 120、218 和 380°C 准陶瓷化后玻璃化转变峰开始不明显,420°C 准陶瓷化后,400°C 以下观察不到玻璃化转变峰。160°C 固化和 320°C 准陶瓷化后样品储能模量变化很大,从 5 GPa 分别降到了 1.2 和 1 GPa,准陶瓷化对于提高材料的热性能有很大作用。

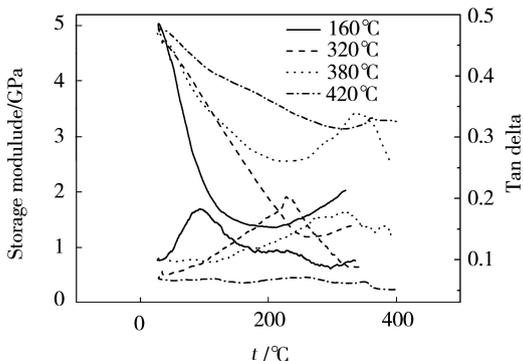


图4 固化和准陶瓷化后 PSN1 的 DMA 曲线

Fig.4 DMA curves of cured and quasi-ceramicized PSN1

### 3.3 介电性能

从图 5 和图 6 中可以看出:准陶瓷化与固化后的样品相比,介电常数从 3.1~3.7 变为 2.6~2.9;样

品的介电常数随频率变化略有变化,160°C 固化后的样品介电常数随温度变化较大,室温到 450°C 介电常数变化率达到 13%。但经 380°C 准陶瓷化后,介电常数的变化率相对固化后样品明显减小,室温到 450°C 的变化率仅为 6%。另外样品介电常数随频率的变化也明显减小,说明准陶瓷化样品在一定温度和频率范围内具有良好的介电稳定性。

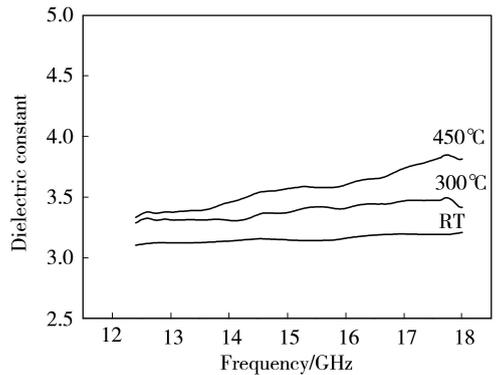


图5 160°C 固化后 PSN1 样品在不同温度下的介电常数

Fig.5 Dielectric constant at different temperature of 160°C cured PSN1

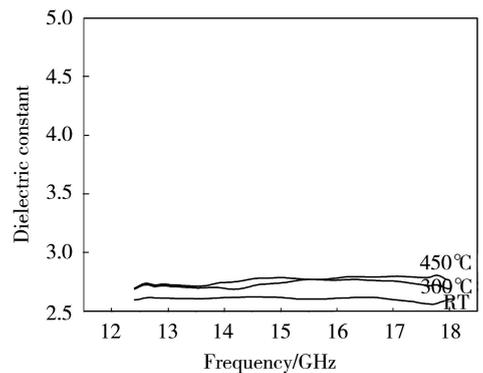


图6 380°C 准陶瓷化后 PSN1 在不同温度下的介电常数

Fig.6 Dielectric constant at different temperature of 380°C quasi-ceramicized PSN1

### 3.4 吸水率

采用在 25°C 水中浸泡 24 h (method I) 和沸水浸泡 6 h (method II) 的方法测定 160°C 固化和 320、380、420°C 准陶瓷化后材料的吸水率结果见表 2。

表 2 160°C 固化和 320、380、420°C 准陶瓷化后材料的吸水率  
Tab.2 Water uptake of cured and quasi-ceramicized PSN1 %

method	160°C	320°C	380°C	420°C
I	0.12	0.14	0.15	0.03
II	1.07	1.06	1.09	1.04

从表 2 中可以看出,准陶瓷基体吸水率都较低,尤其经 420°C 处理后,25°C 水中基体材料吸水率仅为 0.03%,且在沸水中也保持较低的吸水率。这也说明了准陶瓷化可以降低吸水率。

## 4 结论

含乙炔基聚硅氮烷前驱体 PSN1 具有简单的固化工艺。比较其 160℃ 固化产物及其分别经 320、380、420℃ 准陶瓷化产物发现:准陶瓷化后热性能明显提高,在 N<sub>2</sub> 气氛下的分解温度最高大于 580℃,残重率大于 80%,空气中分解温度高于 550℃,残重率超过 95%,并且 400℃ 前无明显玻璃化转变;介电常数小于 3,从室温至 450℃ 变化率仅为 6%,并且随频率变化率极小;另外吸水率减小,室温下最低达到 0.03%,沸水中为 1% 左右。以上数据表明准陶瓷 PSN1 具有应用于耐高温透波复合材料基体的潜力。

### 参考文献

[1] Anthony Kelly, Carl Zweben. Comprehensive Composite Materials[M]. Elsevier Ltd., 2000:279-315

[2] Zuo Hongjun, Chen Jiansheng, Fan Lin, et al. Synthesis and characterization of melt-processable polyimides derived from 1,4-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) benzene [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107:755-765

[3] Tang Haoyu, Li Wanwan, Qifeng Zhou, et al. Synthesis, preparation and properties of novel high-performance allyl - maleimide resins [J]. Polymer, 2009, 50: 1414-1422

[4] Zhang Bufeng, Wang Zhonggang, Zhang Xia. Synthesis and properties of a series of cyanate resins based on phenolphthalein and its derivatives [J]. Polymer, 2009, 50: 817-824

[5] Paquette, David G. Method of making a radar transparent window material operable above 2000℃. US Patent 5627542, 1997-05-06

[6] Place Jr, Thomas M. Low loss radar window for reentry vehicle. US Patent 4786548, 1988-11-22

[7] 胡连成,黎义,于翹. 俄罗斯航天透波材料现状考察[J]. 宇航材料工艺, 1994(1): 48-50

[8] Narayanan J, Aldinger F. Fabrication and characterization of fully dense Si-C-N ceramics from a poly(ureamethylvinyl) silazane precursor [J]. Journal of European Ceramic Society, 2009, 29:163-173

[9] Li Y, Riedel R. Thermal cross-linking and pyrolytic conversion of poly(ureamethylvinyl) silazanes to silicon-based ceramics [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2001, 15:820-832

[10] Stefan T, Ernst R, Gunter Ziegler. Structural characterisation of silicon carbonitride ceramics derived from polymeric precursors [J]. Journal of European Ceramic Society, 2000, 20: 215-225

[11] Zhang Zongbo, Luo Yongming, Xu Caihong. Study on new high-temperature resistant silicon-containing polymer for composite radomes [C]. Proceedings of international symposium on chemical engineering and new materials, Harbin, 2009:9-11

(编辑 李洪泉)

(上接第 34 页)

[2] 李海峰,杨合,詹梅,等. 基于数据库的薄壁管数控弯曲知识库的构建[J]. 塑性工程学报, 2008, 15(4): 32-36

[3] Marco Dorigo, Thomas Stutzle. 蚁群优化[M]. 张军,胡晓敏,罗旭耀等译. 北京:清华大学出版社, 2007

[4] 徐晓华,陈峻. 一种自适应的蚂蚁聚类算法[J]. 软件学报, 2006, 17(9): 1884-1889

[5] Liu Bo, Hussein A. Abbass, Bob McKay. Classification rule discovery with Ant Colony optimization [J]. IEEE Computational Intelligence Bulletin, 2004, 3(1): 31-35

[6] Romero-Zalaz R C, Rubio-Escudero C, Cobb J P. A multiobjective evolutionary conceptual clustering methodology for gene annotation within structural databases: A case of study on the gene ontology database [J]. IEEE Transactions on Evolutionary Computation, 2008, 12(6): 679-701

[7] Minsoo Lee, Yun-mi Kim, Yearn Jeong Kim. An ant-based clustering system for knowledge discovery in DNA chip analysis data [J]. International Journal of Computational Intelligence, 2008, 4(2): 133-138

[8] 李士勇. 蚁群算法及其应用[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2004

[9] 王忠浩,邵新宇,张国军,等. 基于扩展粗糙集的工艺偏好知识发现[J]. 机械工程学报, 2005, 41(7): 84-89

[10] 高伟,殷国富,成尔京. 机械制造工艺序列中的知识发现方法研究[J]. 机械工程学报, 2004, 40(5): 121-130

[11] 薄洪光,刘晓,马跃. 基于粗糙集的钢铁行业工艺知识发现方法[J]. 计算机集成制造系统, 2009, 15(1): 135-141

(编辑 吴坚)