

# 新型 SiBCN 杂化树脂的固化及裂解机理

姚 祺<sup>1</sup> 肖 鲁<sup>2</sup> 韩大为<sup>1</sup> 左小彪<sup>1</sup> 冯志海<sup>1</sup>

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 北京宇航系统工程研究所,北京 100076)

**文 摘** 以硅乙烯基 1,7-碳硼烷为 B 源与含乙烯基硅氮烷反应生成了一种新型的 SiBCN 杂化树脂。采用 FT-IR、DSC、TGA 和 PyGC-MS 对树脂的结构、固化行为、热稳定性、热裂解反应和过程进行了研究,并用 Kissinger 方程和 FWO 法计算出了固化反应和热裂解的表观活化能,分析了树脂的裂解过程及机理。结果表明:这种杂化树脂在固化过程中存在一个放热峰,固化表观活化能为 113.55 kJ/mol,具有较好的热稳定性, N<sub>2</sub> 气氛下, T<sub>d</sub><sup>5</sup> 为 459℃, 900℃ 下的残碳率为 73.1%。随着裂解反应程度的增加,树脂裂解的表观活化能增加,动力学热稳定性增强。当裂解温度为 300℃ 时,树脂主要发生转氨基反应,裂解产生 NH<sub>3</sub>; 500℃ 时,有机基团脱除,树脂裂解产生 NH<sub>3</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> 等烯烃; 650℃ 时,裂解气体种类进一步增加,生成一系列烷烃和烯烃。

**关键词** SiBCN 杂化树脂, 固化特性, 热稳定性, PyGC-MS, 裂解动力学

中图分类号: TB3

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2017.03.010

## Curing and Pyrolysis Mechanism of Novel SiBCN Hybrid Resin

YAO Qi<sup>1</sup> XIAO Lu<sup>2</sup> HAN Dawei<sup>1</sup> ZUO Xiaobiao<sup>1</sup> FENG Zhihai<sup>1</sup>

(1 Aerospace Reserch Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Beijing Institute of Aerospace Systems Engineering, Beijing 100076)

**Abstract** A novel SiBCN hybrid resin was prepared from 1,7-bis(dimethylsilyl)-m-carborane and vinyl-containing polysilazane. Composition, curing behavior, thermal stability, thermal pyrolysis reaction and process were studied by FT-IR, DSC, TGA and PyGC-MS. The curing and pyrolysis reaction activation energy were calculated by Kissinger equation and Flynn-Wall-Ozawa (FWO) methods. The pyrolysis mechanism of cured SiBCN was also analyzed. The results showed that there is one exothermic peak during the curing reaction, and its curing reaction activation energy is 113.55 kJ/mol. SiBCN possessed an excellent thermal stability with the T<sub>d</sub><sup>5</sup> and the residue weight of 73.1% at 900℃ in N<sub>2</sub>. The decomposition reaction activation energy of the resin and the thermal stability increased following by the reaction conversion. When the pyrolysis temperature reached 300℃, NH<sub>3</sub> appeared resulting from the transamination reaction, whereas CH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> and alkene produced at 500℃ and further species of the pyrolysis gas such as alkanes and alkenes occurred at 650℃.

**Key words** SiBCN hybrid resin, Curing behavior, Thermal stability, PyGC-MS, Thermal pyrolysis kinetics

### 0 引言

近年来, SiBCN 陶瓷受到广大研究者的高度关注。因其具有优异的耐高温(2 000℃ 以上)<sup>[1]</sup>及抗氧化耐腐蚀性能<sup>[2-3]</sup>、抗高温蠕变性<sup>[4-5]</sup>和组成及结构的可设计性, SiBCN 陶瓷作为陶瓷基复合材料基体在航空航天领域得到重要应用。目前, 制备 SiBCN 陶

瓷的先驱体结构主要有 C-B-C<sup>[6-10]</sup>和 N-B-N<sup>[11]</sup>两种骨架, 可以通过聚合物路径或者单体路径制备而成。其中聚合物路径是利用含硅的低聚物或聚合物与含硼的化合物通过脱氢耦合或者硼氢加成制备得到先驱体, 而单体路径则是利用分别含有硅和硼的单体通过硼氢加成生成含有硅、硼的单体, 然后再经过

收稿日期: 2017-04-06; 修回日期: 2017-04-14

第一作者简介: 姚祺, 1990 年出生, 硕士研究生, 主要从事树脂基防热复合材料方面的研究。E-mail: taranee0401@126.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。E-mail: fengzhh2006@sina.com

氮化聚合形成先驱体。在惰性环境中, SiBCN 陶瓷在 1 400℃ 以下一般呈现非晶态, 而通过合成方法的改进, 其最高非晶态的保持温度已达 1 700℃, 而最终得到的陶瓷产物则由于 Si、B、C、N 四种元素的配比及合成方法的不同而有所变化, 主要有 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、BN、C、Si 以及一些非化学计量比的化合物。

本文采用一种新的制备路线, 利用硅乙炔基 1,7-碳硼烷与含乙炔基硅氮烷通过自由基聚合反应制备得到一种新型的 SiBCN 树脂, 研究了其固化、热性能和裂解机理, 以期制备出一种兼具良好耐热性和工艺性的新型杂化树脂基体。



图1 新型 SiBCN 杂化树脂制备路线

Fig.1 Synthesis route of novel SiBCN hybrid resin

### 1.3 表征

FT-IR, 采用美国 Perkin Elmer 公司的 Spotlight 400 型傅里叶变换红外光谱仪, 测试方法及条件: ATR(attenuated total reflection, 衰减全反射) 红外光谱法。扫描范围 550 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup>, 扫描速率 0.2 cm<sup>-1</sup>/s, 采集分辨率为 4/cm, 扫描次数: 8 次; DSC, 采用美国 Perkin Elmer 公司的 Pyris 1 型差示扫描量热仪, 温度范围 25 ~ 350℃, 升温速率 5、10、15、20℃/min, N<sub>2</sub> 气氛; TG: 采用美国 Perkin Elmer 公司的 Pyris 1 型热重分析仪, 温度范围 25 ~ 900℃, 升温速率 5、10、15、20℃/min, N<sub>2</sub> 气氛; PyGC-MS: 日本 Frontier Lab 公司的 EGA/PY-3030D 型裂解器及日本岛津公司的 QP2010-Ultra 型气相色谱质谱联用仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SiBCN 杂化树脂的结构与固化行为

图 2 为 SiBCN 杂化树脂固化前后的 FT-IR 图谱。通过分析可推断出, SiBCN 杂化树脂的特征化学结构主要包含 N—H 键 (3 387 cm<sup>-1</sup>, νN—H、1152 cm<sup>-1</sup>, δN—H)、不饱和 C—H 键 (3 047 cm<sup>-1</sup>、3 006 cm<sup>-1</sup>, ν = C—H)、饱和 C—H 键 (2 952 cm<sup>-1</sup>、2 897 cm<sup>-1</sup>, νC—H)、B—H 键 (2 594 cm<sup>-1</sup>, νB—H)、C = C 双键 (1 593 cm<sup>-1</sup>, νC = C)、Si—CH<sub>3</sub> 基 (1 253 cm<sup>-1</sup>, δSi—CH<sub>3</sub>)、Si—N 键 (895 cm<sup>-1</sup>, νSi—N—Si) 以及 B—B 键 (1 100 cm<sup>-1</sup>, νB—B) 等结构。固化后, 乙烯基与不饱和碳氢键的红外特征吸收峰几乎消失, 可见碳碳双键基本反应完全, 因而自由基聚合反应应为该宇航材料工艺

## 1 实验

### 1.1 原料

含乙炔基硅氮烷 (PSN-S1) 和硅乙炔基 1,7-碳硼烷 (KH-MCB-VS) 均为中国科学院化学研究所提供。

### 1.2 SiBCN 树脂的制备

按图 1 所示, 将 PSN-S1 和硅乙炔基 1,7-碳硼烷按照一定比例混合, 升温至 70℃ 保温, 用磁力搅拌机搅拌成均相, 放入烘箱中固化得到 SiBCN 杂化树脂。固化工艺为: 140℃/3 h+180℃/3 h+240℃/2 h, 升温速率为 2℃/min。

树脂的主要固化机制。

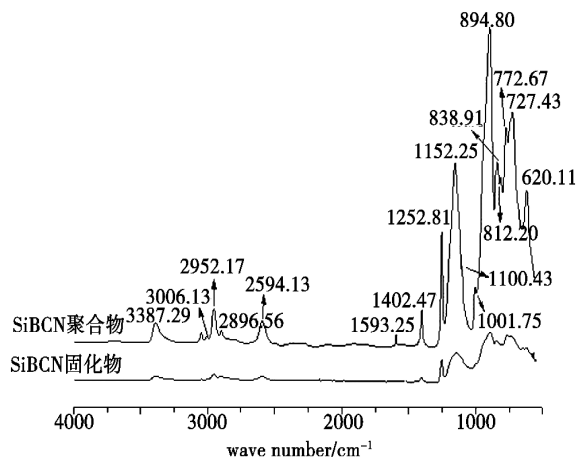


图2 SiBCN 杂化树脂及其固化物的 FT-IR 图谱

Fig.2 FT-IR of novel SiBCN hybrid resin and cured SiBCN resin

采用 DSC 对 SiBCN 杂化树脂的固化行为进行研究。如图 3 所示, 在不同升温速率下, SiBCN 杂化树脂只表现出一个固化放热峰, 峰值在 170~195℃。该温度与乙烯基在催化剂作用下发生自由基聚合反应的温度相符, 再次说明 SiBCN 杂化树脂的固化机理是碳碳双键的自聚合反应。根据 Kissinger 法, 利用公式:  $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_p}$  (式中, β 为升温速率, T<sub>p</sub> 为峰值温度, E 为活化能, R 为气体常数), 根据升温速率及其对应放热峰的数据, 以 -ln(β/T<sub>p</sub><sup>2</sup>) 对 1/T<sub>p</sub> 作图, 拟合得到一条直线, 由直线斜率求得固化表观活

化能  $E$  为 113.55 kJ/mol。以升温速率  $\beta$  分别对固化起始温度  $T_i$ 、固化峰值温度  $T_p$  和固化终止温度  $T_e$  作图,采用外推法至  $\beta=0$ ,如图 4 所示,确定 SiBCN 杂化树脂的固化制度,得到  $T_i=140.35^\circ\text{C}$ 、 $T_p=169.75^\circ\text{C}$  和  $T_e=189.7^\circ\text{C}$ 。结合经验确定出 SiBCN 杂化树脂的固化制度为:140 $^\circ\text{C}$ /3 h+180 $^\circ\text{C}$ /3 h+240 $^\circ\text{C}$ /2 h。

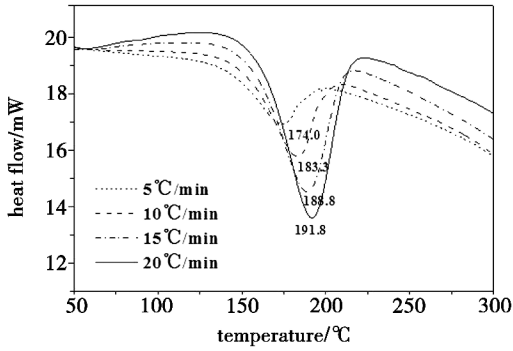


图3 不同升温速率下 SiBCN 杂化树脂的 DSC 曲线( $\text{N}_2$ 气氛)

Fig.3 DSC curve of SiBCN hybrid resin at different rates

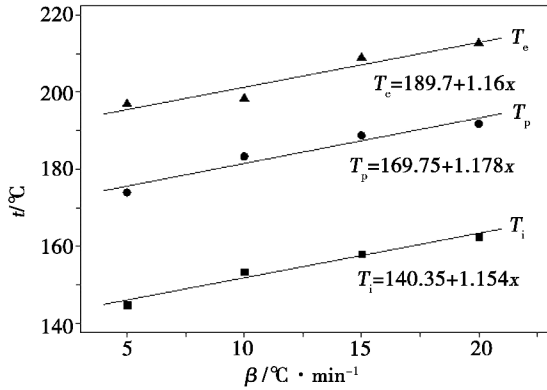


图4 固化参数的线性拟合结果

Fig.4 Linear fitting results of cured parameter

## 2.2 SiBCN 杂化树脂的热稳定性、热解过程和机理

图 5 为 SiBCN 杂化树脂在氮气氛围下的 TGA 和 DTG 曲线。

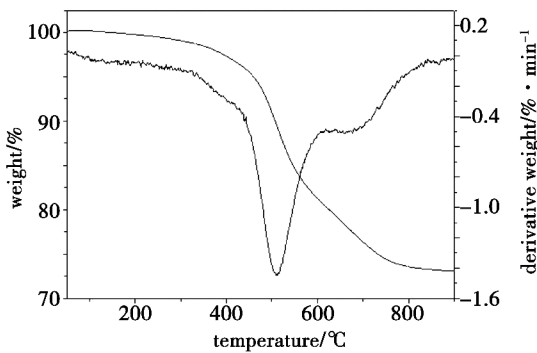


图5 SiBCN 杂化树脂的 TGA 和 DTG 曲线( $\text{N}_2$ 气氛)

Fig.5 TGA and DTG curves of SiBCN hybrid resin

可以看出, SiBCN 杂化树脂具有较好的热稳定性

能,其  $T_d$  为 459 $^\circ\text{C}$ , 900 $^\circ\text{C}$  下的残碳率为 73.1%。在升温至 900 $^\circ\text{C}$  的过程中有两个明显的失重区域,分别为 300~600 $^\circ\text{C}$  及 600~800 $^\circ\text{C}$ ,将整个热解过程分为四个阶段。结合 PyGC-MS 结果(图 6)对杂化树脂的热解过程及反应机理进行了分析。发现在 300 $^\circ\text{C}$  以下,树脂失重不明显约为 1%,在此阶段裂解产物主要为  $\text{NH}_3$ ,还有少量的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ ; 300~600 $^\circ\text{C}$  裂解挥发成分明显增多,失重约达 19%,一些末端基有机基团开始以小分子气体的形式脱除,开始陶瓷化,逐渐从有机物变为无机物,裂解程度进一步加深,反应生成了  $\text{CH}_4$ 、乙烯和丙烯等烯烃;而在 600~800 $^\circ\text{C}$ ,树脂失重减少,不到 8%,但裂解产物种类增多,生成一系列烷烃和烯烃;在 800~900 $^\circ\text{C}$  时,树脂失重小于 0.4%,几乎不失重,表明聚合物基本上已从有机结构转变为无机物结构。

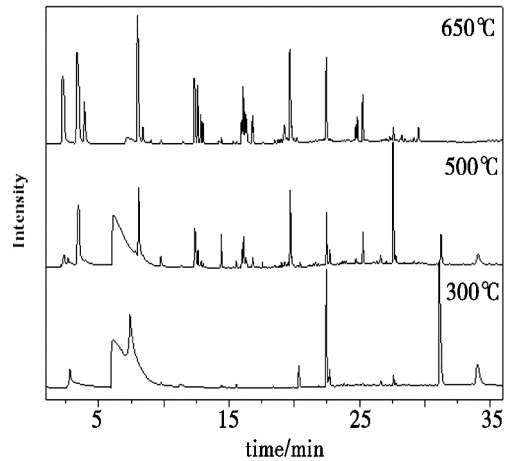
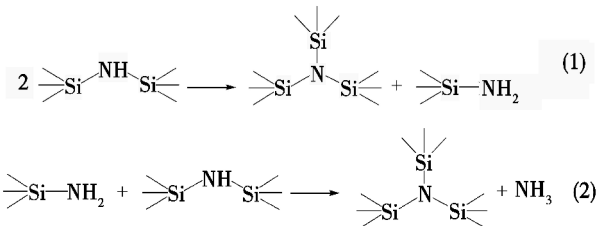


图6 SiBCN 杂化树脂在 300~650 $^\circ\text{C}$  的裂解气相色谱

Fig.6 Py-GC spectra of SiBCN hybrid resin at 300~650 $^\circ\text{C}$

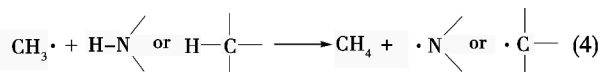
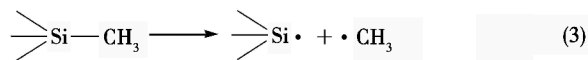
SiBCN 杂化树脂结构中含有大量的  $\text{Si}-(\text{NH})_3-$  结构,裂解过程中易发生转氨基反应,生成  $\text{NH}_3$ ,反应机理如式(1)和式(2)所示<sup>[12]</sup>。因此,树脂在三个温度下裂解均产生  $\text{NH}_3$ ,且在 300 和 500 $^\circ\text{C}$  下裂解产生的  $\text{NH}_3$  较多,约占该温度下裂解产生气体体积的 44%。



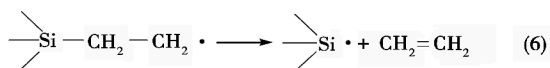
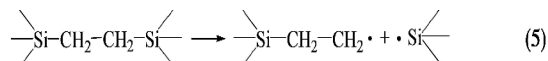
理论上,固化后的 SiBCN 杂化树脂中并不含有  $\text{C}=\text{O}$  键,而  $\text{CO}_2$  的逸出表明,树脂结构中的部分 C 在裂解过程中被氧化。PyGC-MS 结果显示,在挥发分中存在少量的酮类物质,如苯乙酮。由此可见,  $\text{CO}_2$  宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2017 年 第 3 期

应为亚甲基的氧化裂解。亚甲基先被氧化成酮基,再进一步氧化并转化成羧基,在高温环境下羧基被脱除形成 CO<sub>2</sub>。

CH<sub>4</sub>的形成则主要是经历了自由基反应历程, Si—CH<sub>3</sub>中的 Si—C 键断裂形成 CH<sub>3</sub>·自由基,进而与 C—H 或者 N—H 键发生反应形成 CH<sub>4</sub>,其反应机理如式(3)和式(4)所示<sup>[13-14]</sup>。



而 CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>应为 Si—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Si 键桥的断裂产生,其反应机理如式(5)和式(6)所示<sup>[14]</sup>。



### 2.3 SiBCN 杂化树脂的热裂解动力学

图 7 为不同升温速率下的 SiBCN 杂化树脂的 TGA 曲线。为了深入研究 SiBCN 杂化树脂的裂解行为,采用非等温 TGA 对其裂解动力学进行研究。由于 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 法计算动力学参数避开材料复杂的热裂解机理直接求出反应的表现活化能 E,避免因反应机理推测的不同而带来的求解误差,因此利用 FWO 法,利用公式:  $\lg \beta = \lg \left( \frac{AE}{RG(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}$ ,  $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}$  (式中,  $\alpha$  为反应程度,  $m_0$  为初始质量,  $m$  为实际质量,  $m_f$  为最终质量), 对其在 N<sub>2</sub> 气氛下的热裂解活化能进行计算, 结果见表 1。根据热裂解活化能与反应程度  $\alpha$  之间的变化规律可知, 随着反应程度的增加, 热裂解活化能增加, 树脂的热裂解能垒增加, 动力学热稳定性增强。

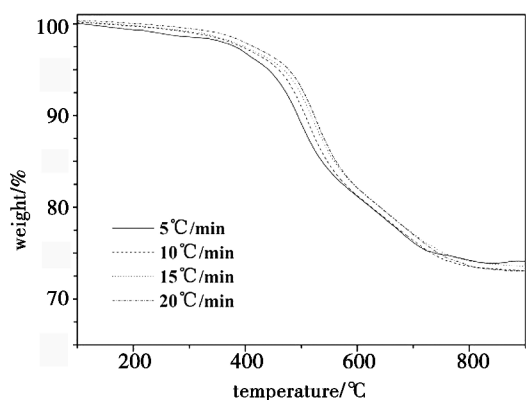


图 7 不同升温速率下 SiBCN 杂化树脂的 TGA 曲线(N<sub>2</sub>气氛)

Fig.7 TGA curve of SiBCN hybrid resin at different rates

表 1 FWO 法计算所得的热裂解活化能

Tab.1 Pyrolysis reaction activation energy calculated by FWO method

$\alpha/\%$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\alpha/\%$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
10	136.53	60	242.06
20	154.86	70	266.38
30	189.66	80	280.27
40	209.62	90	289.47
50	226.11		

### 3 结论

(1) 新型 SiBCN 杂化树脂在固化过程中只存在一个放热峰,为乙烯基在催化剂作用下的自由基聚合反应,其反应的表现活化能为 113.55 kJ/mol。结合 DSC 数据与经验确定出该树脂的最终固化制度为 140°C/3 h+180°C/3 h+240°C/2 h。

(2) 该 SiBCN 杂化树脂具有较好的热稳定性, N<sub>2</sub> 气氛下,其分解温度 T<sub>d</sub> 为 459°C, 900°C 下的残碳率为 73.1%。其热解过程主要分为四个阶段: 室温 ~ 300°C、300 ~ 600°C、600 ~ 800°C 及 800°C 以上。在第一阶段,树脂主要发生转氨基反应,裂解产生 NH<sub>3</sub>。第二阶段,有机基团开始脱除,大量失重,裂解产物明显增加,在 500°C 下,除产生 NH<sub>3</sub> 外,树脂裂解还产生 CH<sub>4</sub> 和 CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> 等烯烃。第三阶段,树脂失重减少,但裂解产物种类继续增多,650°C 时,生成一系列烷烃和烯烃。第四阶段,树脂几乎不失重,树脂已基本上从有机结构转变为无机结构。

(3) 树脂裂解的表现活化能随反应程度的增加而增加,动力学热稳定性增强,可见 SiBCN 杂化树脂有望成为树脂基防热复合材料的基体使用。

### 参考文献

[1] RIEDEL R, KIENZLE A, DRESSLER W, et al. A silico-boron-carbon-nitride ceramic stable to 2000°C [J]. Nature, 1996, 382 (6594): 796-798.

[2] CINIBULK M K, PARTHASARATHY A T. Characterization of oxidized polymer-derived SiBCN fibers [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2001, 84 (10): 2197-2202.

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

[4] BAUFELD B, GU H, BILL J, et al. High temperature deformation of precursor-derived amorphous Si-B-C-N ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19 (16): 2797-2814.

[5] RAVI KUMAR N V, MAGERR, CAI Y, et al. High temperature deformation behaviour of crystallized Si-B-C-N ceramics obtained from a boron modified poly(vinyl silazane) polymeric precursor [J]. Scripta Materialia, 2004, 51 (1): 65-69.

20043—2011 技术条件的质量要求。同时锁底环缝焊接前、后的叉形环大端周长没有发生变化。这也说明叉形环大端在分体式刚性紧固装置的约束下,采用

搅拌摩擦焊技术进行锁底环缝焊接,既可以保证焊缝内部质量,也可以保证叉形环大端型面不发生显著变化。

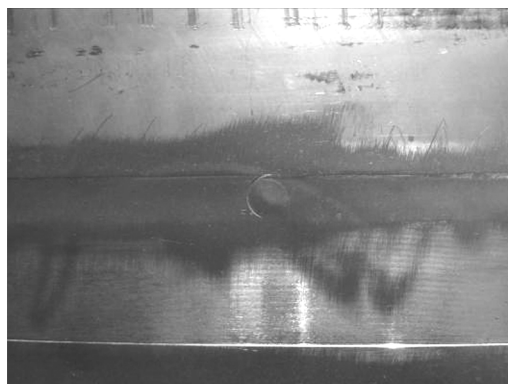


图 15 锁底环缝试验件整体形貌

Fig.15 FSWed lock circumferential weld

## 5 结论

(1)对熔焊锁底接头结构进行了搅拌摩擦焊工艺适应性设计,取消了背部焊漏槽和正面焊接坡口;

(2)当叉形环位于焊缝前进侧,搅拌针长度与短壳板材厚度相当时锁底接头力学性能最优,拉伸性能可以达到 300 MPa 以上,延伸率均超过 3.5%;

(3)锁底接头焊核与原始装配界面交界处出现的类似缺陷信号是由于焊接时受到高温及锻压力作用,原始装配界面靠近焊核部位缝隙表面变粗糙,甚至变形,导致声束返回被探头接收而产生的。因此该信号可以不当作缺陷信号判读。

(4)确立了立式帽装方式实现锁底环缝的装配焊接方案,研制了可以有效保证锁底环缝装配间隙、错边、环缝平面度、贴合度以及叉形环大端周长的工装;

(5)研制了首个锁底环缝搅拌摩擦焊试验件,锁底环缝的 X 射线探伤、超声相控阵检测结果一次合格。焊接前后叉形环大端周长没有发生显著性地变化。

## 参考文献

[1] 郝云飞,王国庆,厉晓笑,等.焊透深度和前进侧位置对 FSW 贮箱锁底接头性能的影响[J].宇航材料工艺,2014,44(6):31-35.

[2] 姚君山,周万盛,王国庆,等.航天贮箱结构材料及其焊接技术的发展[J].航天制造技术,2002(5):17-22.

[3] 郝云飞,王国庆,周庆,等.运载火箭铝合金贮箱全搅拌摩擦焊接工艺及应用[J].宇航材料工艺,2016,46(6):11-20.

[4] 李健,郭薇,杨晓霞,等.超声相控阵检测 CFRP 缺陷识别方法[J].天津大学学报,2015(8):750-755.

[5] 路浩,张铁浩,邢立伟,等.搅拌摩擦焊缺陷相控阵探测技术研究[J].焊接,2014(4):65-71.

(上接第 45 页)

[6] RIEDEL R, BILL J, KIENZLE A. Boron-modified inorganic polymers-precursors for the synthesis of multicomponent ceramics [J]. Applied Organometallic Chemistry, 1996, 10(3/4): 241-256.

[7] HAUG R, WEINMANN M, BILL J, et al. Plastic forming of preceramic polymers [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19(1): 1-6.

[8] SCHUHMACHER J, WEINMANN M, Bill J, et al. Solid-state NMR studies of the preparation of Si-C-N ceramics from polysilylcarbodiimide polymers [J]. Chem. Mater., 1998, 10(12): 3913-3922.

[9] BERNARD S, WEINMANN M, CORNU D, et al. Preparation of high-temperature stable Si-B-C-N fibers from tailored single source polyborosilazanes [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2005, 25(2/3): 251-256.

[10] Jäschket, JANSEN M. Synthesis, crystal structure, and spectroscopic characterization of the borazine derivatives  $[B\{CH_2(SiCl_3)\}NH]_3$  and  $[B\{CH_2(SiCl_2CH_3)\}NH]_3$  [J]. Zeitschrift für Anorganische und allgemeine Chemie, 2004, 630

(2): 239-243.

[11] WAGNER O, JANSEN M, BALDUS H P.  $N(B(NMe_2)_2)(Si(NMe_2)_3)(Ti(NMe_2)_3)$ ,  $[N(Si(NMe_2)_3)(Ti(NMe_2)_2)]_2$  and  $N(SiMe_3)(Si(NMe_2)_3)(Ti(NMe_2)_3)$ -synthesis and characterization of new molecular single-source precursors for nitride and carbonitride ceramics [J]. Zeitschrift für Anorganische und allgemeine Chemie, 1994, 620(2): 366-370.

[12] CHOONG KWET YIVE N S, CORRIU R J P, LEClercQ D, et al. Silicon carbonitride from polymeric precursors: thermal cross-linking and pyrolysis of oligosilazane model compounds [J]. Chem. Mater, 1992, 4: 141-146.

[13] Bill J, KAMPHOWE T W, Müller A, et al. Precursor-derived Si-(B-)C-N ceramics: thermolysis, amorphous state and crystallization [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2001, 15: 777-793.

[14] 李彦武,胡海峰,陈朝辉.含乙炔基聚硅氮烷的裂解过程分析[J].有机硅材料,2002,16(2):14-17.