

有机前驱体法 BN 纤维的制备和表征

陈明伟^{1,2}, 戈敏¹, 张伟刚¹

(1. 中国科学院 过程工程研究所, 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要:以聚合环硼氮烷前驱体(PBN)为原料, 通过熔融纺丝、不熔化处理、高温热解陶瓷化等工艺制备了 BN 中空陶瓷纤维. 利用 XRD、SEM、TEM 等对 BN 中空纤维的物相、结构和形貌进行了分析和表征, 同时测量了 BN 中空纤维的抗氧化性能及介电性能. 研究表明, 升温速率和热解温度是影响 BN 中空纤维的结构及介电性能的重要因素. 在优化工艺条件下, 制备 BN 中空纤维介电性能优异, 介电常数 ϵ' 和介电损耗正切值 $\tan\delta$ 分别小于 3.30 和 0.00064(室温, 7~18 GHz), 在氧化气氛中的使用温度高达 950℃.

关键词: 氮化硼; 陶瓷纤维; 介电性能; 有机前驱体法

中图分类号: TQ343 文献标识码: A

Preparation and Characteristic of Hollow BN Fibers Derived from Organic Precursors

CHEN Ming-Wei^{1,2}, Ge Min¹, ZHANG Wei-Gang¹

(1. State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: BN fibers with cylindrical hollow structures were prepared from organic polymeric precursors through melt spinning, curing and pyrolysis processes. The microstructure, solid phase and morphologies of the synthesized hollow BN fibers were investigated by XRD, SEM and TEM, respectively. Moreover, the dielectric properties of BN hollow fibers were also measured. The results show that heating temperature and heating rate are the key factors affected the structure and dielectric properties of BN hollow fibers. Moreover, the BN hollow fibers synthesized in the optimized process conditions have good resistance towards oxidation up to 950℃ in an oxidation atmosphere, and possess very low dielectric constant (ϵ') and loss tangent ($\tan\delta$) less than 3.30 and 0.00064 (7–18 GHz), respectively.

Key words: boron nitride; ceramic fibers; dielectric properties; organic polymeric precursor

随着临近空间飞行器的飞行速度越来越快, 飞行器表面所受到的气动加热问题越来越突出, 对材料产生的气动烧蚀不可避免. 作为电磁波透过材料的天线窗和天线罩等, 是集透波、导流、承载、防热等功能为一体的重要的结构/功能部件, 能够保护飞行器的通讯、遥测、制导、引爆等系统在恶劣环境条件下正常工作, 它们均要求透波材料具有良好

的高温抗烧蚀性能和电磁性能稳定性. 连续石英纤维增强的透波材料具有介电性能优良、断裂韧性好、耐高温、抗烧蚀、性能稳定等优点, 是国内外透波材料研究的重点, 但是当使用温度超过 800℃时, 石英纤维因析晶导致强度迅速下降, 因此研制具有更高耐温性能的增强陶瓷纤维一直是近年来国内外研究的热点^[1-3].

收稿日期: 2012-02-06; 收到修改稿日期: 2012-04-03

基金项目: “863 计划” 重点项目(2012AA03A210) 863 Program (2012AA03A210)

作者简介: 陈明伟(1984-), 男, 博士研究生. E-mail: mwchen@home.ipe.ac.cn

通讯作者: 张伟刚, 研究员. E-mail: wgzhang@home.ipe.ac.cn

BN 陶瓷具有熔点高、高温力学性能好、介电性能优良等特点, 特别是其抗氧化能力较好, 可以在 900℃ 以下的氧化气氛和 2800℃ 以下的惰性气氛下长期使用, 适合制备耐高温的天线窗和天线罩材料^[4-6]。目前, 国外主要采用有机前驱体法制备高性能 BN 纤维^[7-10], 即首先通过有机合成方法制备具有特定结构的聚合物陶瓷前驱体, 然后通过不熔化处理、熔融纺丝、高温热解和陶瓷化转化为 BN 纤维。但是国内此方面研究较少, 且尚存在 BN 前驱体可纺性较差, 纺丝温度区间较窄的问题。为此, 在本实验室对有机前驱体合成工艺深入研究的基础上^[11-12], 通过分子设计, 合成了聚合过程可控、可纺性优异、纺丝温度区间较宽的复合有机聚合硼氮烷 (PBN), 通过熔融纺丝获得长达 500 m 的 BN 连续原丝。本研究考察了熔融纺丝工艺中纺丝温度和收丝速率对制备 BN 原丝的影响, 热处理温度和升温速率对 BN 原丝裂解过程的影响, 测试了 BN 纤维材料的抗氧化性能和介电性能。

1 实验

1.1 实验原料

有机聚合环硼氮烷前驱体(PBN): 实验室自制 (软化点 $(62 \pm 2)^\circ\text{C}$, M_w 2536, 分子式 $\text{BN}_{2.11}\text{C}_{1.19}\text{H}_{4.68}\text{O}_{0.05}$)。

气体 N_2 : 北京千禧京城气体, >99.999%; NH_3 : 北京兆格气体有限公司, >99.999%; Ar: 北京千禧京城气体, >99.999%。

1.2 BN 纤维的制备

在 N_2 保护下, 将 PBN 置于纺丝设备中, 加热纺丝筒至纺丝温度 115~160℃ 并保温 2 h, 待其完全熔融, 在一定收丝速率下, 获得 BN 原丝。

制备的原丝, 在 30℃ NH_3 气氛中, 保温 2 h, 进行不熔化处理。然后通过高温裂解(室温~1000℃, NH_3 ; 1000~1600℃, N_2)得到 BN 陶瓷纤维。

1.3 PBN 及 BN 纤维的测试与表征

采用德国 Haake 公司 Rs300 型控制应力流变仪测定 PBN 粘度, 在连续 N_2 吹扫保护下测量不同温度下聚合物的粘度值。BN 纤维的物相组成采用 PANalytical χ 'Pert PRO 型 X 射线衍射仪表征, 形貌及微观结构利用 FEI Quanta 200 FEG 型扫描电镜、JEOL 200CX 型透射电镜进行表征。将 BN 定长纤维剪成短切纤维, 在自制的模具中压制成 $\phi 60$ cm 的圆片, 利用 HP8722ES 矢量网络分析仪, 在室温和电波频率 7~18 GHz 区间内测定其介电性能。抗氧化

性能采用德国 Netzsch STA 409 PC 型同步热分析仪进行评价, 测试条件: 20 mg, 20~1050℃, 空气气氛, 升温速率 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 BN 原丝的制备

优质的原丝是制备高性能 BN 陶瓷纤维的基础, 在熔融纺丝工艺中, 纺丝温度和收丝速率是影响 BN 原丝形貌和微观结构的重要因素。随着纺丝温度的升高, 聚合物分子活性增加, 粘度减小。同时随着收丝速度的提高, BN 原丝受到的轴向牵伸力增加, 纤维的直径不断减小, PBN 内部分子链沿原丝轴向聚集、重排列, 使整个分子链处于最佳的应力状态, 可以避免过高的收丝速率引起的原丝缺陷甚至断裂。本研究考察了不同的纺丝温度和收丝速率对所制备 BN 原丝结构和形貌的影响。

由图 1 可知, 在 N_2 气氛下, 随着温度的升高, PBN 的粘度逐渐下降。当温度高于 180℃, 前驱体粘度 $\eta < 0.4$ Pa·s。PBN 熔融纺丝实验表明, 较适宜纺丝的粘度为 5~36 Pa·s, 对应 PBN 的加热温度为 160~115℃。

图 2 和图 3 为不同纺丝温度制备 BN 原丝直径随着纺丝温度的变化关系曲线以及纤维的 SEM 照片(收丝速率恒定为 8.02 m/s)。实验表明, 随着纺丝温度的升高, PBN 粘度逐渐降低, PBN 由纺丝筒被挤出所受的摩擦阻力减弱, 保持恒定的收丝速率, BN 原丝受到轴向牵伸力减小, 因此原丝直径逐渐增大。当纺丝温度为 115℃, PBN 粘度较高, 熔融纺丝过程中 BN 原丝所受的轴向拉力较大, 原丝结构致密(见 3(a)), 但此条件下较难得到 BN 长丝, 制备

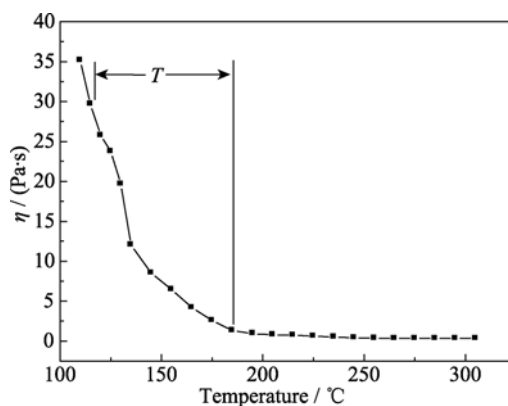


图 1 氮气气氛中聚合环硼氮烷 PBN 的粘度随温度变化曲线
Fig. 1 Correlation between viscosity and temperature of PBN in N_2 atmosphere

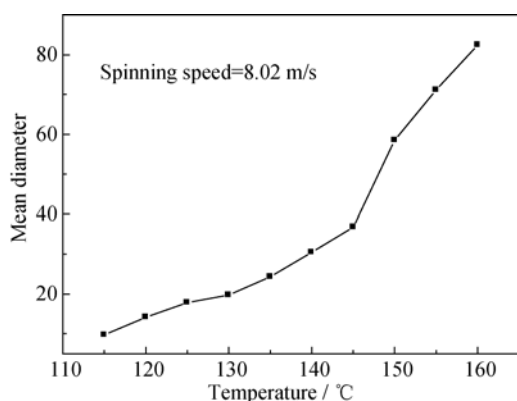


图 2 BN 原丝直径随着纺丝温度的变化

Fig. 2 Mean diameter of BN green fibers vs the spinning temperature

连续纤维难度较大. 当纺丝温度继续升高至 135°C , BN 原丝直径为 $34.8\ \mu\text{m}$, 纤维结构保持致密(见图 3 (b)). 当纺丝温度继续升高, 原丝直径继续增大, 纤维表面出现明显褶皱, 当纺丝温度升高至 160°C 时, BN 原丝出现明显裂纹, 脆性增大, 已经很难得到柔顺的长纤维(见图 3 (c)).

收丝速率是熔融纺丝工艺中另一个重要的工艺参数, 对 BN 原丝的形貌和结构有重要的影响, 并且能够进一步影响到 BN 陶瓷纤维的结构与性能. 本研究考察了纺丝温度为 140°C , 不同收丝速率对制备 BN 原丝形貌和结构的影响, 结果如图 4 和图 5 所示. 如图 4 所示, 随着收丝速率的增加, PBN 在拉

伸细化为 BN 原丝过程中所受的轴向牵伸力逐渐增加, BN 原丝的直径逐渐减小. 此外, 轴向牵伸力的增加有利于 PBN 内部分子链沿轴向规整排列, 促进结构的致密化. 经测定, 当收丝速率为 0 时, PBN 在外加压力和自身重力作用下被自然挤出的速率为 $1.6\ \text{m/s}$. 当收丝速率为 $1.7\ \text{m/s}$ (见图 5(a)), 由于收丝速率与自然挤出速率相近, 纺丝过程中 BN 原丝受到由卷轴旋转收丝所产生的轴向牵伸力较小, 因此纤维直径较大($75.8\ \mu\text{m}$), 表面粗糙, 有明显的褶皱和裂纹. 当收丝速率增加至 $8.0\ \text{m/s}$ 时, 纤维直径迅速减至 $18.9\ \mu\text{m}$ (见图 5(b)); 当收丝速率由 $8.0\ \text{m/s}$ 增加至 $15.9\ \text{m/s}$ 时, 纤维直径缓慢减小, 由 $18.9\ \mu\text{m}$ 降为 $12.8\ \mu\text{m}$ (见图 5(c)).

2.2 BN 纤维的制备

BN 原丝热解转化为 BN 陶瓷纤维主要包括有机聚合物的无机化转变过程和陶瓷晶体化过程. 为更好地脱除无机化过程有机基团, 降低碳含量, 本研究在室温至 1000°C , 采用 NH_3 气氛及较低的升温速率. 为获得晶型完整的 h-BN, 陶瓷晶体化过程热处理温度升高至 1600°C , 并采用高纯 N_2 气氛保护.

热处理温度和升温速率是 BN 原丝热处理过程中重要的因素, 对裂解反应的进度和均匀性有重要的影响. 以纺丝温度为 140°C , 收丝速率为 $15.9\ \text{m/s}$ 制备的 BN 原丝为原料, 首先进行不熔化处理(NH_3 ,

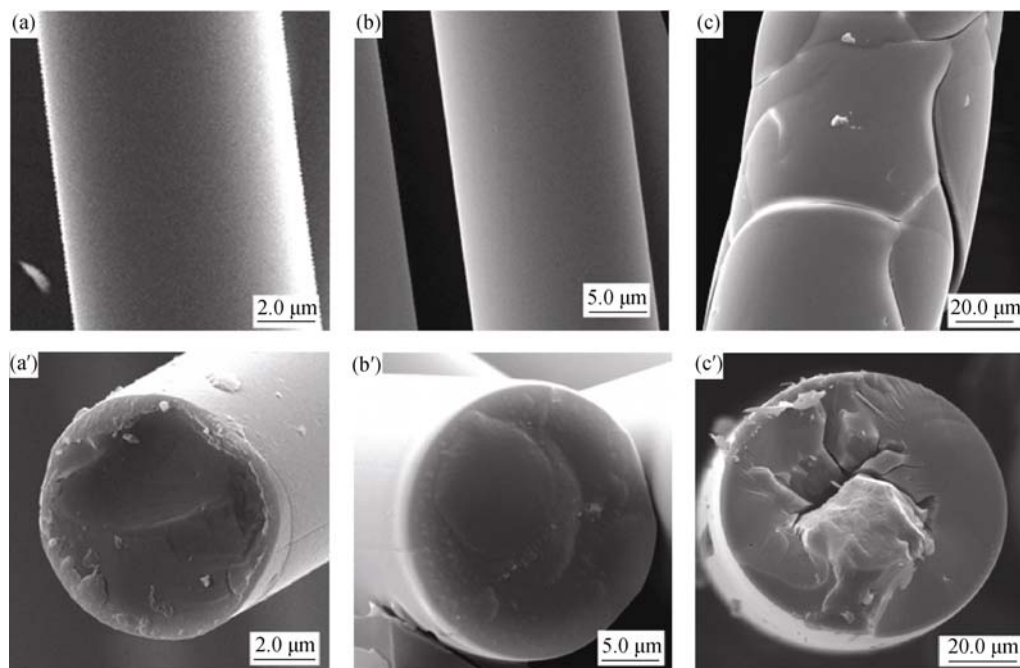


图 3 不同纺丝温度制备的 BN 原丝的形貌

Fig. 3 Cross-sectional SEM morphologies of the BN green fibers spun at different temperatures (a, a') 115°C ; (b, b') 135°C ; (c, c') 160°C , spinning speed: $8.02\ \text{m/s}$

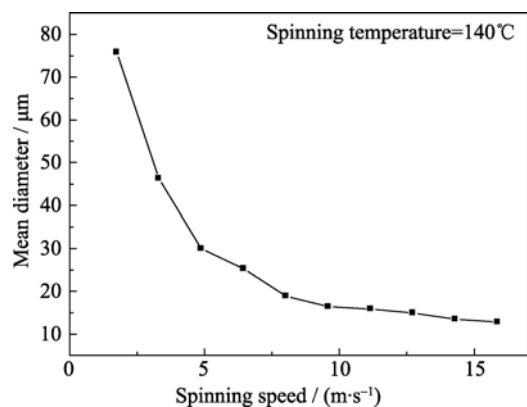


图 4 BN 原丝直径随收丝速率的变化

Fig. 4 Mean diameter of BN green fibers vs spinning speed

30 °C, 2 h), 然后进行高温热处理. 热处理气氛为从室温到 1000 °C, NH₃ 气氛; 1000~1600 °C, N₂ 气氛. 分别考察了不同热处理温度和升温速率对裂解过程的影响.

从 BN 原丝在不同热解温度下陶瓷化产物的 XRD 物相分析可知(图 6), 在热处理过程中, BN(002)面和(10)面的衍射峰由宽峰逐渐变得尖锐, 说明产物由无定形态逐渐转变为二维乱层结构, 并逐渐转化为晶型完整的三维六方结构. 热解温度低于 1000 °C 时陶瓷产物的图谱中没有出现明显衍射峰, 结合红外光谱和热重分析结果(未给出), 发现此时 PBN 已经

完成了由有机物向无机物的转化, 但产物纤维的物相基本为无定形态. 当热解温度升高到 1200 °C 时, XRD 图谱出现衍射角为 26.6°和 42.7°的两个较宽的衍射峰, 分别对应 h-BN 的(002)面和(10)面, 这说明 BN 原丝裂解产物中出现二维有序结构, 即乱层结构(Turbo stratic). 随着热解温度的继续升高, BN 的衍射峰愈加尖锐; 当热解温度达到 1600 °C 时, 晶化程度已经非常高, BN 的面间距 d_{002} 值缩小到 0.335 nm, 已经接近 h-BN 单晶的 0.333 nm, 此时 BN 原丝已接近完全转化为六方相晶体结构.

图 7 为由 BN 原丝及不同热解温度下得到的 BN 纤维的 SEM 照片. BN 原丝结构致密, 表面光滑, 平均直径为 13.0 μm. 原丝经过不融化处理后, 在 NH₃ 气氛中裂解温度为 600 °C, 纤维平均直径降为 9.0 μm, 并且出现直径为 3.9 μm 中空结构, 热处理温度升高至 1000 °C 和 1600 °C 时, 纤维的形貌基本保持不变.

不同热解温度得到的 BN 纤维的 HRTEM 形貌和电子衍射结果见图 8. 当裂解温度为 1000 °C 时, 晶体生长没有表现出明显的取向, 由电子衍射花样可以观测到(002)和(10)的衍射环, 高分辨电子衍射图中能够发现堆垛层数在 2~4, 区域结构尺寸小于 2 nm 的短程有序二维结构. 当热解温度升高至 1600 °C 时, BN 纤维(002)和(110)等晶面衍射增强, BN 晶体的(002)晶面定向排列高度有序, 晶粒的(002)面

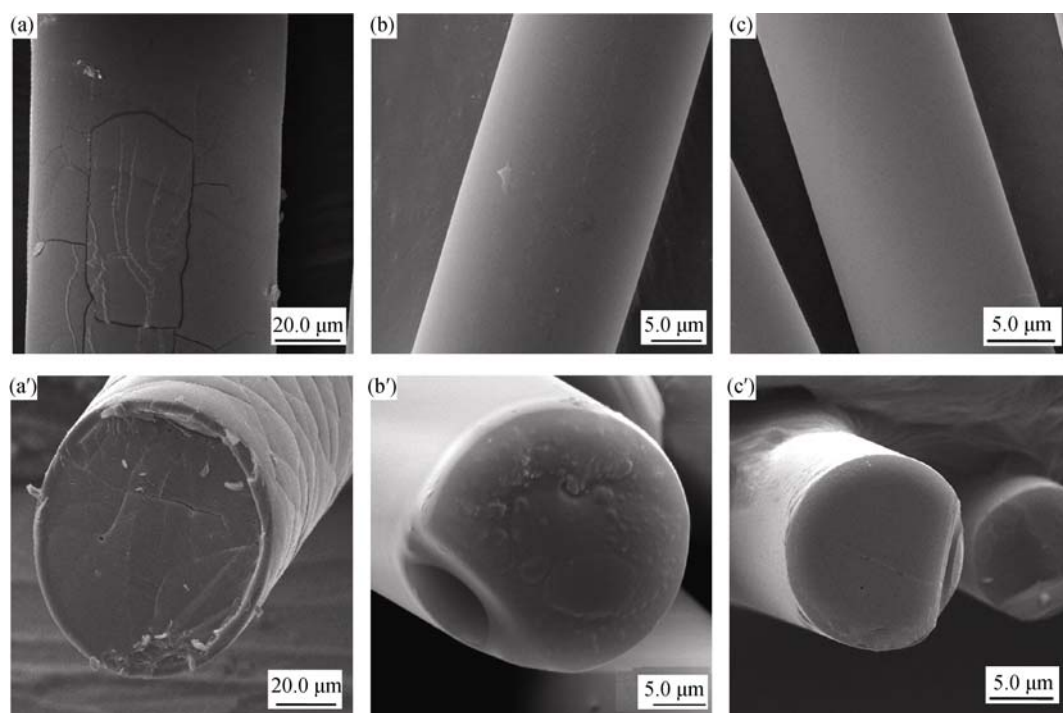


图 5 不同纺丝速率制备 BN 原丝的 SEM 照片

Fig. 5 SEM morphologies of BN green fibers spun at various speeds

(a, a') 1.7 m/s; (b, b') 8.0 m/s; (c, c') 15.9 m/s spinning temperature: 140 °C

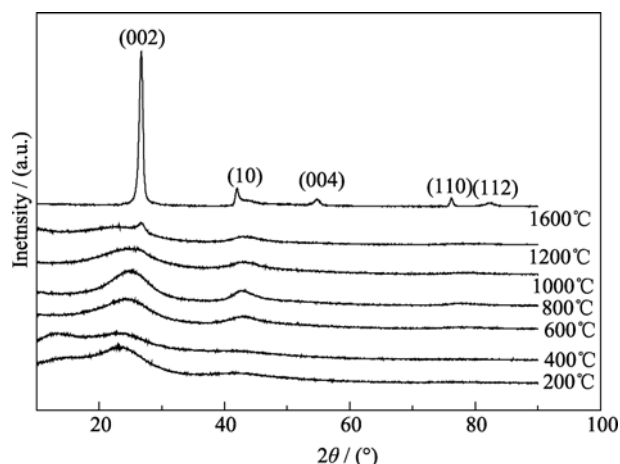


图 6 BN 原丝在不同热解温度下的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of the products from the BN green fibers prepared at different pyrolysis temperatures

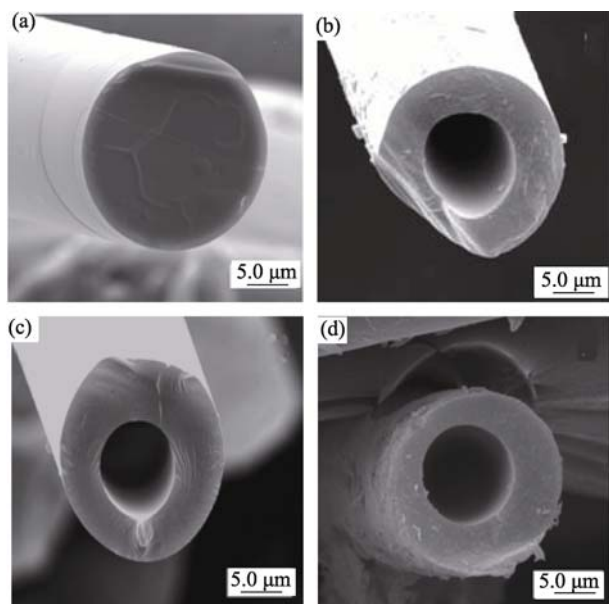


图 7 BN 原丝和不同裂解温度获得 BN 中空纤维的 SEM 照片
Fig. 7 SEM images of the green fibers (a) and the fibers prepared at different pyrolysis temperatures 600°C (b), 1000°C (c), 1600°C (d)

层堆积层数大于 30, BN 纤维为结晶度较高的六方结构.

图 9 为不同升温速率制备 BN 陶瓷纤维的 SEM 形貌照片. 随着热解升温速率的降低, BN 中空结构孔径逐渐减小, 当升温速率降低至 0.10 °C/min 时, 中空结构消失, 获得实心 BN 陶瓷纤维.

纤维热处理过程中直径减少以及中空结构的形成主要有两方面原因. 首先, BN 原丝在 NH_3 参与反应下, 发生交联分解反应, 形成 BN 六元环的网络交联结构, 大部分的有机基团以 CH_4 、 CH_3NH_2 、 CH_3CN 等小分子气体形式逸出, 表现为纤维质量和直径的减少; 另一方面, BN 原丝经过不融化处理后, 表面形成粘度较大的硬质外壳, 确保在热处理过程中, 保持纤维的形貌. 随着热处理温度的升高和缩聚反应的进行, 聚合物的粘度逐渐增加, 由于升温过程中沿纤维直径方向存在温度梯度, 纤维表层温度高于中心温度, 并且表层与 NH_3 接触面积大, 表层聚合物分子之间优先发生交联反应, 导致表层粘度高于中心粘度, 首先失去流动性, 此时纤维沿直径向外方向收缩, 形成中空结构. 热解温度继续升高, 纤维内部粘度持续增加, 逐渐失去流动性, 纤维直径及中空结构直径达到恒定值. 温度梯度的差异由升温速率的高低决定, 当升温速率较高时, BN 纤维径向温度梯度较大, 粘度差异也较大, 导致纤维径向收缩速率差异明显; 当升温速率较低, 特别是纤维径向温度梯度可以忽略时, BN 纤维径向粘度及裂解反应趋向一致, 得到 BN 实心纤维.

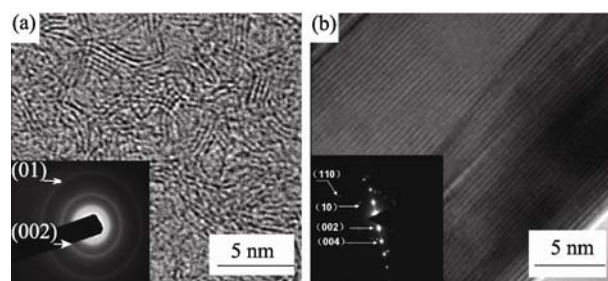


图 8 不同裂解温度下 BN 纤维的 HRTEM 和电子衍射照片
Fig. 8 HRTEM images and SAED patterns of BN fibers synthesized at different pyrolysis temperatures (a) 1000°C; (b) 1600°C

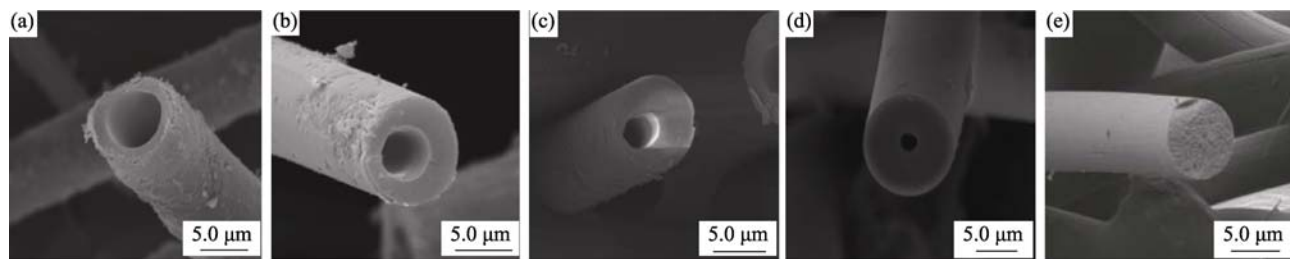
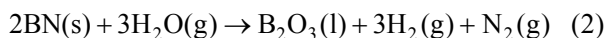
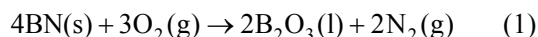


图 9 不同升温速率热处理制备 BN 纤维的 SEM 照片

Fig. 9 SEM morphologies of the BN fibers synthesized at 1600°C with various heating rates
(a) 2 °C/min; (b) 1 °C/min; (c) 0.5 °C/min; (d) 0.25 °C/min; (e) 0.10 °C/min

2.3 BN 纤维的抗氧化性能

据报道, BN 纤维在 800~900℃ 范围与氧气或者水发生氧化反应, 生成 B_2O_3 , 其反应过程如(1)和(2)式所示^[13].



将经过高温裂解(室温~1000℃, NH_3 , 1 °C/min; 1000~1600℃, N_2 , 2 °C/min)制备的 BN 纤维在空气气氛中进行热重分析, 由图 10 可知, TG 曲线包括两部分: 室温~950℃, BN 纤维重量变化小于 2%, 说明此时几乎没有化学反应进行; 950~1050℃, BN 纤维逐渐增重高达 40%, 说明此时 BN 纤维发生剧烈的化学反应.

本实验所制备的 BN 陶瓷纤维的起始氧化温度略高于文献报道, PBN 裂解产物晶体化程度较高(如图 6 和图 8 所示), 内部 BN 六元环结构规整, 提高材料自身的抗氧化能力.

2.4 BN 纤维的透波性能

BN 作为一种透波材料, 其孔隙率是影响其介电性能的重要因素. 如前文所述, 热处理速率对纤维的直径和中空结构的孔径有重要的影响. 当热处理速率为 2、1、0.5 和 0.25 °C/min 时, 制备的 BN 纤维的孔隙率相应为 17.78%、11.11%、7.11%及 1.11%. 如图 11 所示, 当纤维的孔隙率为 11.11% 时, 介电常数(ϵ')为 2.77~3.30(7~18 GHz), 随着孔隙率的逐渐减小, 其介电常数逐渐增加, 介电损耗正切值($\tan\delta$)均小于 0.00064. 但是, 孔隙率最大为 17.78% 时, 相应的介电常数却最大. 主要因为空隙率为 17.78% 对应的热处理速率较高(2 °C/min), BN 原丝转化为 BN 陶瓷纤维过程中, 裂解反应进行不充分, 产物中的碳元素含量为 0.42wt%, 碳残留是影响 BN 纤维透波性能的不利因素.

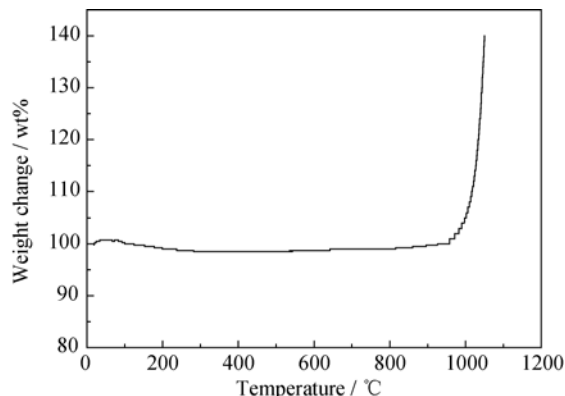


图 10 BN 纤维的热氧化增重曲线

Fig. 10 TGA curve of the as-obtained BN fibers heated at 5 °C/min in air

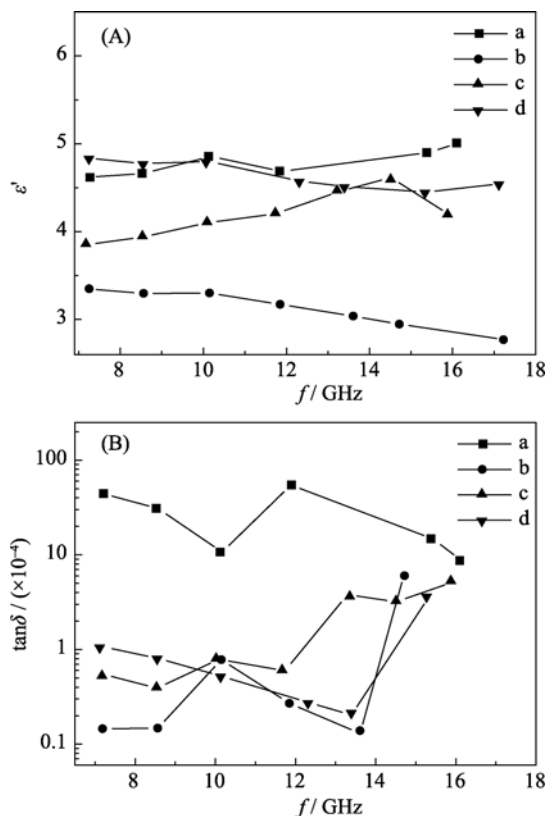


图 11 不同孔隙率 BN 中空纤维的介电常数 ϵ' (A) 和介电损耗正切 $\tan\delta$ (B)

Fig. 11 Dielectric constant ϵ' (A) and loss tangent $\tan\delta$ (B) of the BN fibers synthesized at 1600℃ with various cavity or hollow percentages

a) 18.78%; b) 11.11%; c) 7.11%; d) 2.78%

研究得到的最佳热处理工艺为: 室温~1000℃, NH_3 , 1 °C/min; 1000~1600℃, N_2 , 2 °C/min, 制备 BN 纤维的介电常数为 2.77~3.30, 介电损耗正切值小于 0.00064(7~18GHz), 综合性能优异, 能够满足高性能透波材料对介电性能的要求.

3 结论

1) 使用本实验室合成的聚合环硼氮烷(PBN), 通过熔融纺丝技术制备了 BN 原丝. 发现随着纺丝温度的升高, PBN 粘度增大, BN 原丝直径增大; 随着收丝速率的增加, BN 原丝所受的轴向拉力增加, 原丝直径减小. 当纺丝温度为 140℃, 收丝速率为 15.9 m/s 工艺条件下, 制备了平均直径 13.0 μm, 表面光滑结构致密的连续 BN 原丝.

2) BN 原丝通过不熔化和热裂解处理, 通过控制热解速率能够得到具有不同中空结构孔径的 BN 纤维. 升温速率越低, BN 陶瓷纤维中空结构孔径越小; 当升温速率为 0.1 °C/min 时, 中空结构消失,

可以得到实心 BN 陶瓷纤维。

3)孔隙率和碳残留是影响 BN 中空纤维介电性能的重要因素。在优化工艺条件下,本研究制备的 BN 纤维的介电常数为 2.77~3.30,介电损耗正切值小于 0.00064(7~18 GHz),介电性能优异。

参考文献:

- [1] Paquette D G. Method of Making a Radar Transparent Window Material Operable Above 2000°C. US, patent 5627542. 1997-03-06.
- [2] Dodds C G, Richard A T. Boron Nitride-Toughened Single Phase Silicon Aluminum Oxynitride Composite, Article and Method of Making Same patent; US, 5925584.1999-07-20.
- [3] Medri V, Bracisiewicz M, Krnel K, *et al.* Degradation of mechanical and electrical properties after long-term oxidation and corrosion of non-oxide structural ceramic composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25(10)**: 1723–1731.
- [4] Duriez C, Framery E, Toury B, *et al.* Boron nitride thin fibres obtained from a new copolymer borazine- tri(methylamino) borazine precursor. *J. Organomet. Chem.*, 2002, **657(1)**:107–114.
- [5] Toury B, Miele P, Cornu D, *et al.* Boron nitride fibers prepared from symmetric and asymmetric alkylaminoborazine. *Advanced Functional Materials*, 2002, **12(3)**: 228–234.
- [6] Toury B, Miele P. A new polyborazine-based route to boron nitride. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, **14(17)**: 2609–2611.
- [7] Paciorek K J, Kratzer R H, Kimble P F, *et al.* Boron-nitrogen polymers 3:nitrogen-and oxygen-bridged compounds. *Inorganic Chemistry*, 1988, **27 (14)**: 2432–2436.
- [8] Wideman T, Remsen E E, Cortez E, *et al.* Amone-modified polyborazylens: second-generation precursors to boron nitride. *Chemistry of Materials*, 1998, **10(1)**: 412–421.
- [9] Okana Y, Yamashita H. Boron Nitride Fiber and Process for Production Thereof: US Patent, 5780154. 1998-07-14.
- [10] Cornu D, Bernard S, Duperrier S, *et al.* Alkylaminoborazine-based precursors for the preparation of boron nitride fibers by the polymer-derived ceramics (PDCs) route. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25(2/3)**:111–121.
- [11] GE Min, SHEN Zhi-Xun, CHEN Ming-Wei, *et al.* Synthesis of polycarbosilane modified by B-trichloroborazine and its ceramic conversion. *Materials Science and Technology*, 2010, **18(4)**: 504–508.
- [12] WANG Yu, WANG Xi, CAO Wei-liang, *et al.* Preparation and characterization of B-trichloroborazine and its derivatives. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2007, **7(6)**: 1099–1106.
- [13] Cofer C C, Economy J. Oxidation and hydrolytic stability of boron nitride-a new approach to improving the oxidation resistance of carbonaceous structures. *Carbon*, 1995, **33(4)**: 389–395.