

• 研究论文 •

液态聚硅氮烷的催化热固化及其热解陶瓷化

王子涵¹ 刘一阳¹ 何 梅² 张承双² 王明存^{1*}

(¹北京航空航天大学化学学院 北京 102206)

(²中国航天科技集团公司第四研究院西安航天复合材料研究所 陕西省航天复合材料重点实验室 西安 710025)

摘要: 合成了以下 4 种含有不同特征官能团的聚硅氮烷: 含硅氢的聚硅氮烷 (Si—H containing polysilazane, PSZ-H)、含乙烯基的聚硅氮烷 (Si-vinyl containing polysilazane, PSZ-V)、含乙烯基和硅氢的聚硅氮烷 (Si—H and Si-vinyl containing polysilazane, PSZ-VH)、不含乙烯基和硅氢的聚硅氮烷 (polysilazane without Si—H and Si-vinyl, PSZ), 并研究了在多种催化条件下的热固化与热解陶瓷化过程的性能。结果表明: 催化热固化可显著降低 PSZ-H (含硅氢聚硅氮烷) 或 PSZ-VH (含乙烯基和硅氢聚硅氮烷) 的固化温度与固化失重率, 但对 PSZ-V (仅含乙烯基聚硅氮烷) 和 PSZ (不含乙烯基和硅氢的聚硅氮烷) 影响很小。其中, 使用异丙苯过氧化氢与环烷酸钴协同催化固化可使 PSZ-VH 在 350 °C 的固化失重率仅为 4.3% (350 °C), 相比不使用协同催化固化剂时降幅达 50.3%。热解陶瓷化结果表明, 不同固化条件对聚硅氮烷固化物的高温陶瓷化转化率影响较小。随着热解温度的升高, 所得热解陶瓷逐渐由非晶转变为晶态; 固化时环烷酸钴的用量越大, 所得热解陶瓷的结晶度越高; 与环烷酸钴相比, 环烷酸镍对热解陶瓷的结晶度有更高的促进作用。对催化热固化和热解陶瓷化的研究旨在优化聚硅氮烷前驱体的固化和陶瓷化过程, 有助于聚硅氮烷在航空航天高温部件和耐热电子封装材料上的应用。

关键词: 液态聚硅氮烷; 催化热固化; 热解陶瓷化; 结晶促进作用

Catalytic Thermal Curing and Ceramization Characterizations of Liquid Polysilazane

WANG Zi-han¹, LIU Yi-yang¹, HE Mei², ZHANG Cheng-shuang², WANG Ming-cun^{1*}

(¹School of Chemistry, Beihang University, Beijing 102206)

(²Xi'an Institute of Aerospace Composite Materials, Shaanxi Key Laboratory of Aerospace Composite Materials,
the 4th Academy of China Aerospace Science and Technology Corporation, Xi'an 710025)

Abstract: Four types of polysilazanes with different functional groups were synthesized: Si—H containing polysilazane (PSZ-H), Si-vinyl containing polysilazane (PSZ-V), Si—H and Si-vinyl containing polysilazane (PSZ-VH), and polysilazane without Si—H and Si-vinyl (PSZ). Their thermal curing behaviors and pyrolysis to ceramics were studied using various catalysts. The results indicate that for PSZ-VH and PSZ-H, catalytic thermocuring of polysilazanes effectively reduced the curing temperature and weight loss, whereas little effect was observed for PSZ-V and PSZ. Under the synergistic catalytic curing by cumene hydroperoxide and cobalt naphthenate, the weight loss of PSZ-VH during curing was only 4.3% (at 350 °C), which was 50.3% lower than that of pure polysilazane. The ceramic conversion yield of the cured polysilazanes during high temperature pyrolysis was not significantly affected by the curing conditions. With an increase in pyrolysis temperature, the pyrolytic ceramic gradually transformed from an amorphous to crystalline state; the higher the amount of cobalt naphthenate used for curing, the higher the degree of crystallization of the pyrolytic ceramics. Compared with cobalt naphthenate,

2025-10-22 收稿, 2025-11-11 录用, 2025-12-22 网络出版

* 通信联系人: 王明存, E-mail: mcwang@buaa.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.188

nickel naphthenate has a stronger promoting effect on the crystallinity of pyrolytic ceramics during high temperature pyrolysis. The study on catalytic thermal curing and pyrolysis to ceramics aimed to optimize the curing reactions and ceramization mechanism of polysilazane preceramics, which will contribute to the applications of polysilazane in aerospace high-temperature components and thermoresistant electronic packaging materials.

Keywords: Liquid polysilazane; Catalytic thermal curing; Ceramization; Crystallization promoting effect

引用: 王子涵, 刘一阳, 何梅, 张承双, 王明存. 液态聚硅氮烷的催化热固化及其热解陶瓷化. 高分子通报, 2026, 39(2), 237–249.

Citation: Wang, Z. H.; Liu, Y. Y.; He, M.; Zhang, C. S.; Wang, M. C. Catalytic thermal curing and ceramization characterizations of liquid polysilazane. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(2), 237–249.

陶瓷前驱体, 作为先进陶瓷材料的聚合物基前体, 因其热解陶瓷具有耐高温^[1,2]、抗氧化^[3,4]、加工成型工艺多样化^[5]、陶瓷结构和组成可控等优点^[6]而被人们广泛关注和研究^[7]。经过几十年的研究, 陶瓷前驱体在结构/功能陶瓷基复合材料、陶瓷材料增材制造、能源存储、催化和防护涂层等高技术领域有着重要应用^[8–12]。传统的陶瓷制备工艺(如高温高压粉末烧结法)存在能耗高、材料内部缺陷难以控制、复杂形状难以成型等问题, 有望通过陶瓷前驱体转化法这一新型制备技术得到解决^[13,14]。

陶瓷前驱体一般指具有特殊分子结构的有机硅聚合物, 可以在相对较低的温度(如不高于 1000 °C)下热解形成陶瓷; 随热解温度升高, 经历从有机结构到无机结构的陶瓷化转变^[15], 微观组成、形貌和物性也随之发生变化^[16–18]。陶瓷前驱体作为纤维增强陶瓷基复合材料热解前驱体的聚合物基体, 是先进陶瓷材料重要的成型技术之一, 主要成型工艺是聚合物前驱体循环浸渍–烧结技术 (polymeric precursor infiltration and pyrolysis, PIP)^[19,20]。然而, 前驱体转化法的实际应用仍面临一些瓶颈。例如, 常见的有机硅类陶瓷前驱体在高温裂解过程中因大量挥发分逸出^[21]和体积收缩, 形成发泡的多孔陶瓷, 导致陶瓷致密度下降, 也制约着循环致密化效率, 影响最终陶瓷材料的力学和耐热性能^[16,22,23]。

因此研究热固性陶瓷前驱体, 赋予其可固化定型性和高陶瓷化转化率, 是陶瓷前驱体能够进行实际工程应用的关键, 已成为陶瓷前驱体和先进陶瓷材料领域的研究热点^[24]。不同分子结构的聚硅氮烷具有不同的固化方式, 常见的固化反应主要包括自由基固化、催化固化、氢转移加成反

应和光固化^[18,25]。自由基固化通常涉及聚硅氮烷与含有双键的化合物反应, 适用于制备具有较高交联度和良好力学性能的材料, 引发剂的选择对最终材料的性能有显著影响^[26]。催化固化则是利用催化剂(如过渡金属有机物催化剂^[27,28])等促进聚硅氮烷间的交联, 使得固化可以在相对较低温度或较短时间内完成, 改善陶瓷基复合材料成型时的固化效率和提高最终热解陶瓷的性能。利用巯基–乙烯基的氢转移加成反应可以实现聚硅氮烷、聚硅碳烷和聚硅氧烷等含硅聚合物的合成和固化, 反应条件温和^[29]。光固化则是通过在聚硅氮烷中添加光引发剂, 在紫外光或可见光的照射下产生自由基或阳离子, 从而引发聚硅氮烷的固化反应^[30]; 光固化适用于快速或高分辨率成型, 目前已广泛应用于 3D 打印。

目前主要通过陶瓷前驱体的预先交联和添加活性或惰性陶瓷填料来防止热解收缩^[31–34]。Weinmann 等^[35]合成了硼改性聚硅氮烷, 侧基采用反应性基团, 使聚硅氮烷能够进一步交联, 极大降低了热解失重, 陶瓷产率提高到 83%~88%。Brinckmann 等^[36]将丙烯酸酯、乙烯基硅氧烷低聚物和 SiC 晶须形成光敏性浆料, 采用立体光固化成型技术成型, 热解陶瓷平均收缩率从 43.1% 降低到 37.2%。向陶瓷前驱体中引入异质元素(如 Al、B、Zr 等成陶元素)也可有效地提高陶瓷化产率, Zhang 等^[37]开发了含硼聚硅氮烷前驱体, 在 900 °C 裂解后陶瓷化转化率达 78%。

本研究针对聚硅氮烷在热解过程中因小分子挥发导致的失重率偏高、热解陶瓷化转化率偏低、热解陶瓷块体不致密等问题, 研究自由基引发剂和过渡金属催化剂对聚硅氮烷固化行为和热解陶瓷化过程的影响。以含硅氢(Si–H)、含硅乙烯基

(Si—Vi)、含硅乙烯基和硅氢(Si—Vi、Si—H)和不含硅乙烯基硅氢(即硅上取代基全部是甲基, Si—Me) 4种聚硅氮烷为研究对象, 探究自由基引发剂和金属催化剂协同作用下的催化热固化行为; 将自由基引发剂和过渡金属催化剂相配合, 降低聚硅氮烷的固化失重率; 阐明热固化交联时, 引发剂/催化剂对聚硅氮烷分子结构的依存关系; 结合热解陶瓷的物相分析(XRD), 探究过渡金属催化剂在 1000~1500 °C 烧结温度下对 Si—C—N 陶瓷结晶性的促进作用。

1 实验部分

1.1 试剂与原材料

甲基二氯硅烷, 99.8%; 二甲基二氯硅烷, 99%; 甲基三氯硅烷, 99%; 甲基乙烯基二氯硅烷, 98%; 三甲基氯硅烷, 99.0%; 四氢呋喃(THF), 99%; 环烷酸镍(NiCPA, Ni 10%); 环烷酸钴(CoCPA, Co 8%); 异丙苯过氧化氢(cumenyl, 80%~85%)。以上试剂均为分析纯, 购自上海麦克林生化科技有限公司, 未经进一步处理直接使用。液氨(NH₃), 99.99%, 购自北京环球恒达科技有限公司。

1.2 含不同特征官能团的液态聚硅氮烷合成

液态聚硅氮烷的合成反应如图 1 所示。氯硅

烷与氨气发生取代反应生成硅氮键和副产物氯化铵, 氯化铵从反应液中析出。随着氨解反应进行, 反应液 pH 值逐渐增大, 直到 pH 约 8 时反应结束。

1.2.1 含硅氢聚硅氮烷 PSZ-H 的合成

预先烘干 250 mL 三口烧瓶, 将 3.26 g (0.03 mol) 三甲基氯硅烷、1.49 g (0.01 mol) 甲基三氯硅烷、10.35 g (0.09 mol) 甲基二氯硅烷与 80 mL THF 混合后加入; 在冰水浴冷却和搅拌条件下, 以 40 mL/min 速度通入氨气, 反应 3~4 h, 待 pH 为碱性时结束反应。过滤除去反应生成的氯化铵沉淀, 将滤液通过 70 °C 减压蒸馏除去 THF 和其他挥发分, 得到无色透明液体, 命名为 PSZ-H。

1.2.2 含乙烯基聚硅氮烷 PSZ-V 的合成

以 3.26 g (0.03 mol) 三甲基氯硅烷、1.49 g (0.01 mol) 甲基三氯硅烷、4.23 g (0.03 mol) 甲基乙烯基二氯硅烷和 11.62 g (0.09 mol) 二甲基二氯硅烷为原料, 操作同 1.2.1 节所述。产物为无色透明液体, 命名为 PSZ-V。

1.2.3 含乙烯基和硅氢聚硅氮烷 PSZ-VH 的合成

以 3.26 g (0.03 mol) 三甲基氯硅烷、1.49 g (0.01 mol) 甲基三氯硅烷、4.23 g (0.03 mol) 甲基乙烯基二氯硅烷和 10.35 g (0.09 mol) 甲基二氯硅烷为原料, 其他操作同 1.2.1 节所述。产物为无色

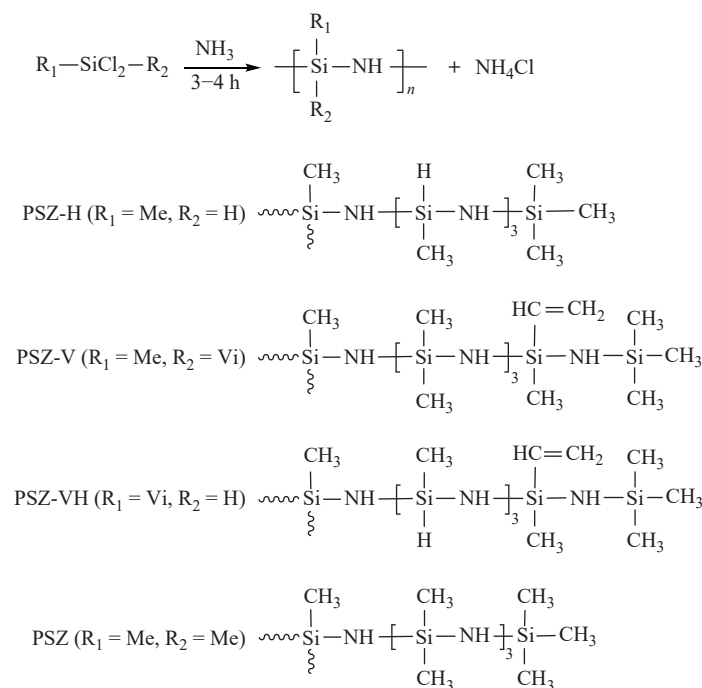


图 1 氯硅烷氨解制备不同聚硅氮烷的反应

Figure 1 Reaction scheme of various polysilazanes by ammonolysis of chlorosilanes

透明液体,命名为PSZ-VH。

1.2.4 全甲基聚硅氮烷 PSZ 的合成

以3.26 g (0.03 mol)三甲基氯硅烷、1.49 g (0.01 mol)甲基三氯硅烷和11.62 g (0.09 mol)二甲基二氯硅烷为原料,其他操作同1.2.1节所述。产物常温下为无色透明固体,熔点30 °C,命名为PSZ。

1.3 液态聚硅氮烷在惰性气氛下的催化热固化

为降低聚硅氮烷的热固化失重,需要添加一定量的引发剂/催化剂以降低其固化温度,使体系中的热固性预聚物小分子能够在较低的温度交联而不致于在加热时挥发散失。

聚硅氮烷样品中加入一定量的自由基引发剂异丙苯过氧化氢(cumenyl)和过渡金属催化剂环烷酸钴(CoCPA),混合均匀后,倒入坩埚并放入氩气管式炉中,通过U型玻璃鼓泡器鼓泡速度来控制通气速率(约3 s/个气泡),按照如下温度程序进行固化:70 °C 0.5 h → 130 °C 0.5 h → 170 °C 0.5 h → 230 °C 1 h → 自然降温,得到深棕色的聚硅氮烷热固化物。

当采用环烷酸镍作为催化剂时,采用上述同样的固化制度。

1.4 聚硅氮烷固化物在氩气中的高温热解

聚硅氮烷固化物在氩气气氛下的高温热解在管式炉(型号AFD-2.5-12)上进行,通过U型玻璃鼓泡器鼓泡速度来控制通气速率(约3 s/个气泡),30 °C → 1000 °C (升温时间2 h) → 1000 °C (保温1 h) → RT (自然降温)。最后得到1000 °C热解的黑色块状陶瓷。

当最高热解温度为1400和1500 °C时,按照上述相同的温度制度进行。

1.5 仪器与表征

质子核磁共振谱(¹H-NMR)在德国BRUKER PLUS 600MHz 核磁共振仪上测试,溶剂为CDCl₃。傅里叶红外光谱(FTIR)在iCAN9(天津能谱)傅里叶变换红外光谱仪上测试,在KBr片上滴上加入固化剂的聚硅氮烷,在不同温度热处理1 h后进行相应测试,检测范围500~4000 cm⁻¹、灵敏度4 cm⁻¹。示差扫描量热分析(DSC)在Mettler-Toledo DSC1 Q2000热分析仪上进行,氩气50 mL/min,升温速率10 °C/min。热重分析(TGA)在Discovery TGA 55热分析仪上进行,氩气50 mL/min,升温速率10 °C/min。X射线衍射(XRD)在日本Rigaku D/MAX-2500 X射线衍射仪上进行,测试条件为铜靶,扫描范围

为10°~80°,扫描速度5 (°)/min。

2 结果与讨论

2.1 热固性液体聚硅氮烷的合成与分子结构表征

本研究合成了4种不同分子结构的液体聚硅氮烷:含硅氢聚硅氮烷(PSZ-H)、含乙烯基聚硅氮烷(PSZ-V)、同时含乙烯基和硅氢聚硅氮烷(PSZ-VH)、不含乙烯基和硅氢聚硅氮烷(PSZ);以此研究硅氢(Si—H)、硅乙烯基(Si—CH=CH₂)及两者协同作用对催化热固化和热解陶瓷化转化率的影响。合成过程需在无水无氧条件下进行,产物应密闭保存,避免空气氧化和水解。

图2是不同分子结构聚硅氮烷的¹H-NMR谱图。图2(a)是PSZ-H的¹H-NMR谱图,可以发现Si—H峰(δ=4.3~5.0)、N—H峰(δ=0.4~1.1);图2(b)是PSZ-V的¹H-NMR谱图,可以发现N—H峰(δ=0.4~1.0)、乙烯基的=C—H峰(δ=5.7~6.3);图2(c)是PSZ-VH的¹H-NMR谱图,可以发现N—H峰(δ=0.4~1.1)、Si—H峰(δ=4.6~5.0)和乙烯基=C—H峰(δ=5.7~6.3);而在PSZ的¹H-NMR谱图中(图2d),只出现了N—H峰(δ=0.4~1.0),没有发现Si—H峰和乙烯基的=C—H峰。以上关于聚硅氮烷的氢谱结果与以下FTIR结果相互印证。

图3是不同分子结构聚硅氮烷的FTIR谱图。由PSZ-H的红外光谱(图3a)可以发现Si—H(ν=2136 cm⁻¹)、N—H(ν=3381 cm⁻¹)、Si—N(ν=953 cm⁻¹)的振动吸收峰;由PSZ-V的红外光谱图(图3b)可以发现N—H(ν=3380 cm⁻¹)、乙烯基中的C=C(ν=1596 cm⁻¹)、乙烯基中C—H(ν=3051 cm⁻¹)、Si—N(ν=938 cm⁻¹)的振动吸收峰;图3(c)是PSZ-VH的红外光谱图,可以发现N—H(ν=3385 cm⁻¹)、Si—H(ν=2119 cm⁻¹)、乙烯基中的C=C(ν=1594 cm⁻¹)、乙烯基中C—H(ν=3049 cm⁻¹)和Si—N(ν=944 cm⁻¹)的振动吸收峰;而图2(d)中,只出现了N—H(ν=3388 cm⁻¹)和Si—N(ν=939 cm⁻¹)的振动吸收峰,没有发现Si—H和乙烯基的吸收峰。以上FTIR结果与前文¹H-NMR谱图结果一致,证明所合成的聚硅氮烷符合设想的分子结构。

2.2 热固性液体聚硅氮烷的催化热固化

图4为不同分子结构聚硅氮烷在没有添加任何引发剂或催化剂条件下加热时的差热分析曲线和固化失重曲线。从升温过程的DSC曲线可以看

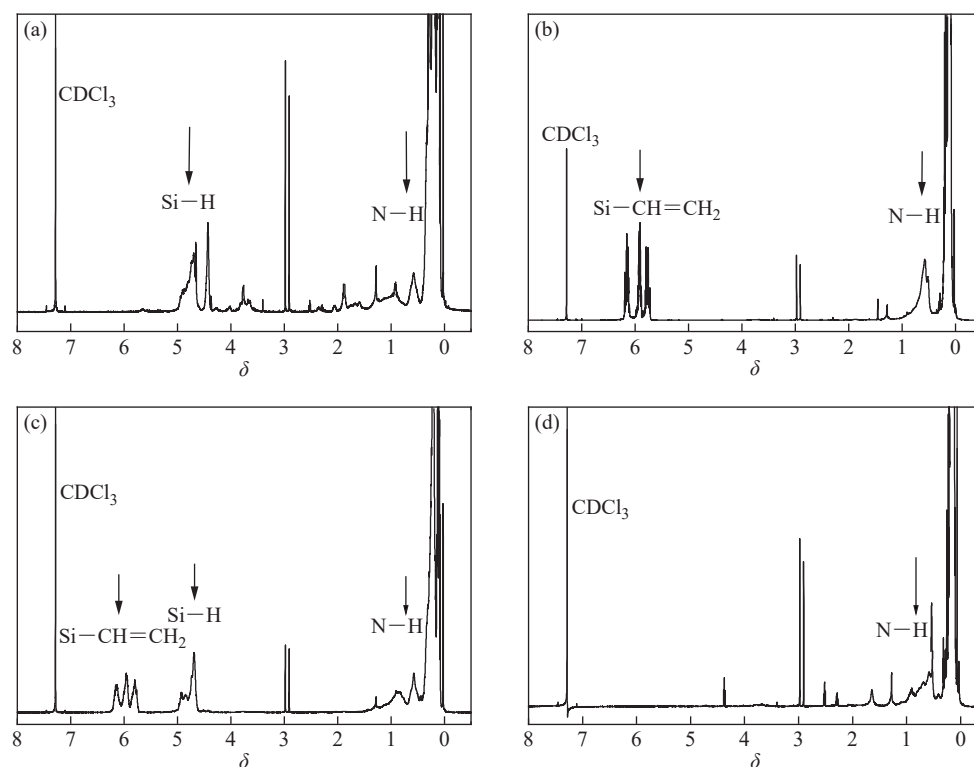


图2 不同分子结构聚硅氮烷的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图: (a) PSZ-H, (b) PSZ-V, (c) PSZ-VH, (d) PSZ

Figure 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of polysilazanes with different molecular structures: (a) PSZ-H, (b) PSZ-V, (c) PSZ-VH, (d) PSZ

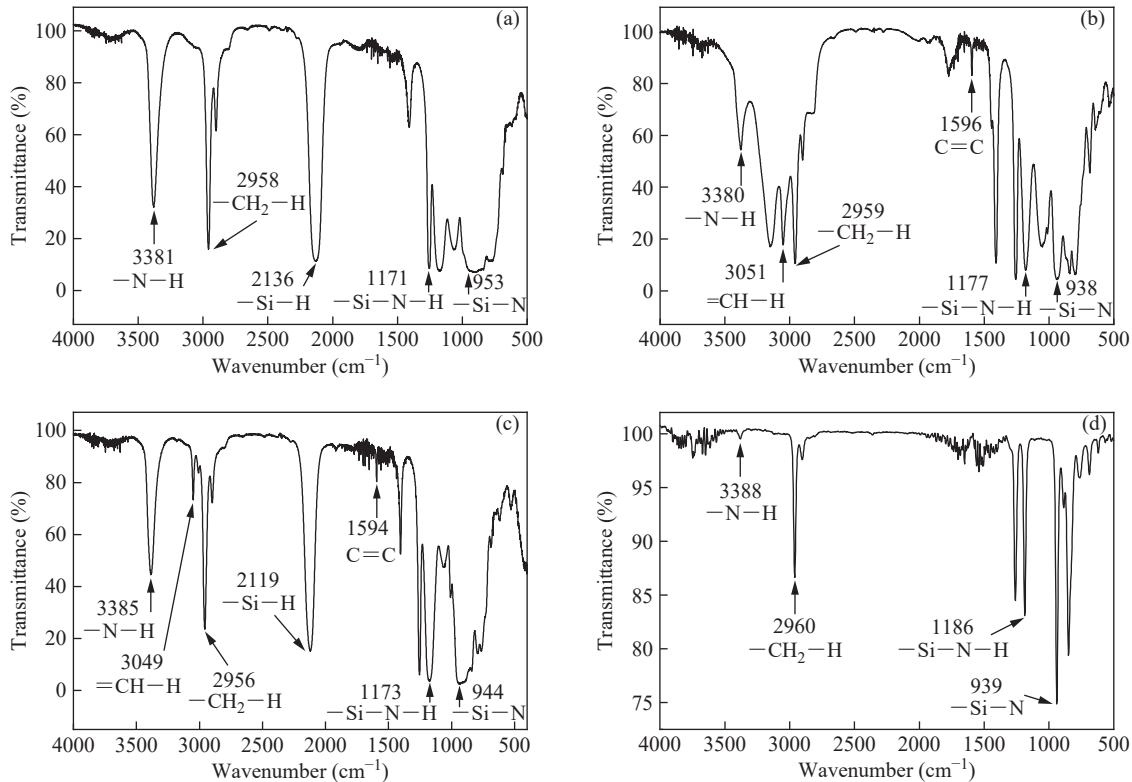


图3 不同分子结构聚硅氮烷的 FTIR 谱图: (a) PSZ-H, (b) PSZ-V, (c) PSZ-VH, (d) PSZ

Figure 3 FTIR spectra of polysilazanes with different molecular structures: (a) PSZ-H, (b) PSZ-V, (c) PSZ-VH, (d) PSZ

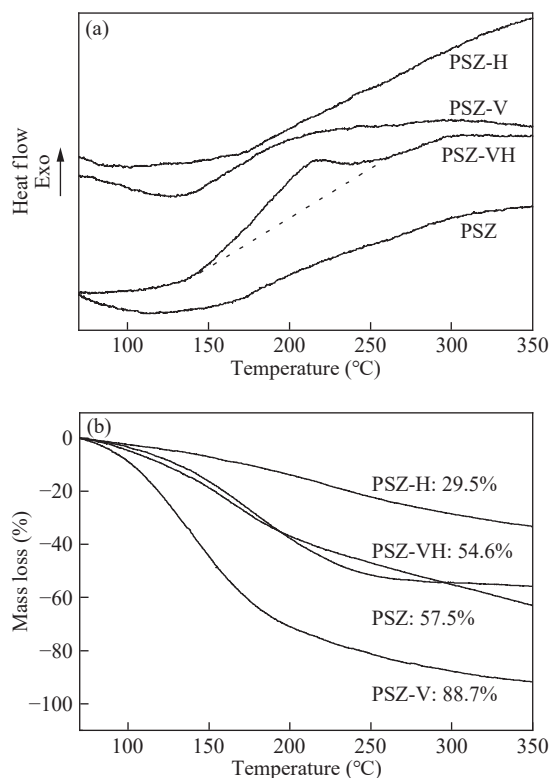


图4 不同分子结构聚硅氮烷固化过程的DSC (a)和TGA (b)曲线

Figure 4 DSC (a) and TGA (b) curves of thermal curing of polysilazanes with different molecular structures

到, PSZ-VH的固化峰温度为216 °C, 其他分子结构聚硅氮烷的固化峰可能高于350 °C (超过DSC测试温度), 表明Si—Vi和Si—H在热固化时具有协同效应, 而PSZ-V中的乙烯基在加热时的自由基聚合活性较小。由热固化过程的TGA曲线可以看到: 随温度升高, 聚硅氮烷失重不断增加, 其中PSZ-H和PSZ-VH的失重率低于PSZ和PSZ-V, 表明当聚硅氮烷结构中含有Si—H结构时, 聚硅氮烷的热固化失重率会明显减小。这可能是由于热固化过程中Si—H与N—H会发生脱氢交联, 从而降低了固化过程中的低分子量组分挥发^[38,39]; 而当聚硅氮烷中含有乙烯基时, 由于此时没有外加自由基引发剂^[40,41], 导致双键无法顺利聚合, 使得低分子量组分受热挥发散失。

不同分子量的聚硅氮烷在室温呈现不同物态 (聚硅氮烷PSZ-VH的数均分子量为800 Da时是低黏度液体, 数均分子量为1500 Da时是黏胶态, 数均分子量为2100 Da时是固体), 虽然低分子量聚硅氮烷在高温陶瓷化转化率方面略显劣势 (聚硅氮烷PSZ-VH氩气气氛下800 °C陶瓷化产率, 数

均分子量800 Da时58.9%, 数均分子量1500 Da时61.4%, 数均分子量2100 Da时65.7%), 但其低黏度液态的特性使其适合作为陶瓷基复合材料PIP成型 (precursor-infiltration-and-pyrolysis, 前驱体渗透-烧结技术) 或RTM成型 (resin-transfer-moulding, 树脂传递模塑技术)。基于此, 本研究选用低分子量聚硅氮烷, 探究高效催化剂对其固化失重率和陶瓷化转化率的影响, 以实现低分子量聚硅氮烷在具有良好加工性能的同时, 兼具低固化失重率和高陶瓷产率的特点。

如果没有外加固化促进剂 (自由基引发剂或金属类催化剂), 聚硅氮烷的加热固化过程存在较大的失重率, 需要降低其固化温度, 使体系中低分子量预聚物能够在较低温度很快交联^[42]。图5是以自由基引发剂异丙苯过氧化氢 (cumenyl) 为固化促进剂时, 不同分子结构聚硅氮烷热固化过程的DSC和TGA曲线 (文中聚硅氮烷热固化的引发剂或催化剂用量均为质量分数)。表1是以自由基引发剂异丙苯过氧化氢 (cumenyl) 为固化促进剂

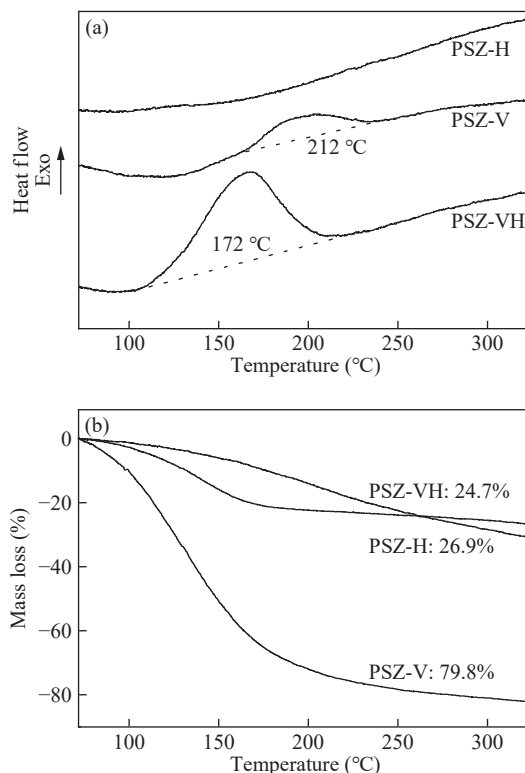


图5 不同分子结构聚硅氮烷在异丙苯过氧化氢作用下热固化过程的DSC (a)和TGA (b)曲线

Figure 5 DSC (a) and TGA (b) curves of thermal curing of polysilazane with different molecular structures under cumene hydroperoxide

时,不同分子结构聚硅氮烷的固化失重率。其中,自由基引发剂异丙苯过氧化氢的添加质量分数为1 wt%,既能保证大幅度降低固化失重率,又能保证具有适宜的固化温度(添加1 wt%自由基引发剂的固化失重率24.8%,相较于未添加引发剂的固化失重率54.6%和0.5%引发剂的固化失重率38.3%有大幅度降低。添加1.0 wt%引发剂的固化温度适宜,约为177 °C;而加入0.5 wt%引发剂的固化温度偏高,约257 °C;加入引发剂2.0 wt%时的热固化温度142 °C,相对偏低,不利于聚硅氮烷的存放稳定性)。对比图4(a)和图5(a)的聚硅氮烷固化过程的DSC曲线,可以发现:PSZ-V的固化峰值温度降低到212 °C(未加自由基引发剂时高于350 °C),而PSZ-VH的固化峰值温度由216 °C降低到177 °C,异丙苯过氧化氢对双键交联反应的促进作用显著。对比图4(b)和图5(b)的聚硅氮烷固化过程的TGA曲线,可以发现:加入自由基引发剂后,含有乙烯基的聚硅氮烷PSZ-V和PSZ-VH固化失重均明显降低,其中PSZ-VH固化失重降低更明显,从54.5%降低到24.7%;这是因为自由基引发剂导致乙烯基双键的自由基聚合^[43,44],使体系中的低分子量组分在相对低的温度下被交联固化,降低了热固化失重率。

为了进一步降低固化温度和减小固化失重

率,使用环烷酸钴催化剂促进聚硅氮烷的交联反应,其中,催化剂的用量可显著改变聚硅氮烷的凝胶时间(不加催化剂的聚硅氮烷PSZ-VH可在室温下长期稳定存放;添加0.5 wt%环烷酸钴CoCPA的PSZ-VH在室温下凝胶时间大于24 h;添加1 wt% CoCPA的样品可保持2 h不凝胶;而当添加CoCPA质量分数增至4 wt%时,在室温下十几分钟内即转变为凝胶态),为保证材料成型时具备足够的成型操作时间并能够及时凝胶成固体,优选1 wt%的环烷酸钴以探究其对聚硅氮烷交联反应的影响。以环烷酸钴(CoCPA)为金属催化剂时,不同分子结构聚硅氮烷热固化过程的DSC和TGA曲线如图6所示。从DSC曲线中可以发现:PSZ-H的固化温度降低到232 °C(纯PSZ-H的固化峰值温度高于350 °C),PSZ-VH的固化温度降低到了142 °C(纯PSZ-VH的固化峰值温度216 °C)。从TGA曲线中可以发现:含有硅氢基的PSZ-H的固化失重率明显降低,从29.5%降低到15.3%,这归因于金属催化剂环烷酸钴有效催化了含Si—H和N—H的脱氢偶联,促进交联网络的快速形成^[45];而PSZ-VH的固化失重率从54.6%显著降低到9.8%,改善幅度非常大,这表明聚硅氮烷分子中同时含有Si—H和Si—Vi有利于在更低的温度聚合形成交联网络,相对于仅含Si—H

表1 不同分子结构聚硅氮烷在异丙苯过氧化氢作用下的固化温度和固化失重率

Table 1 The curing temperature and curing weight loss under cumene hydroperoxide for different molecular polysilazanes

Type of polysilazane	Curing temperature peak measured by DSC (°C)	Curing weight loss measured by TGA (%)	Reduction of curing weight loss compared with pure polysilazane (%)
PSZ-H	>350	26.9	2.6
PSZ-V	212	79.8	8.9
PSZ-VH	177	24.7	29.9

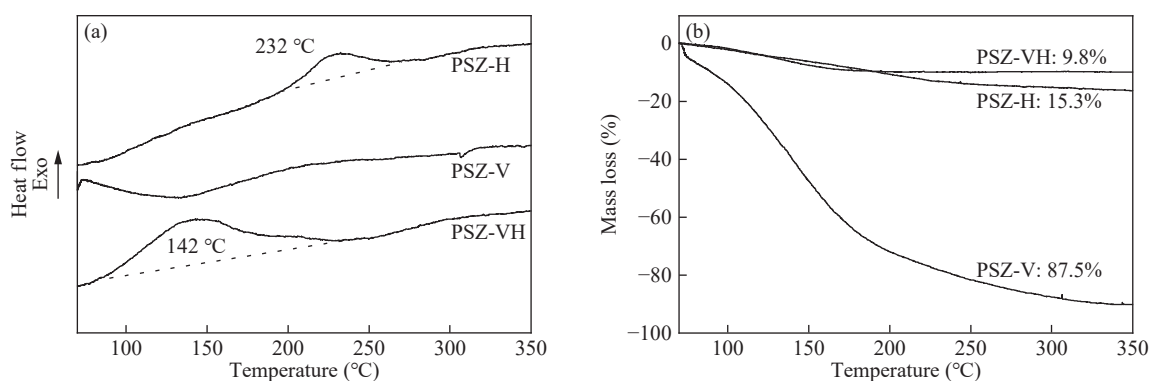


图6 不同分子结构聚硅氮烷在环烷酸钴(CoCPA)催化下热固化过程的DSC (a)和TGA (b)曲线

Figure 6 DSC (a) and TGA (b) curves of thermal curing of polysilazane with different molecular structures under the catalysis of CoCPA

的聚硅氮烷 PSZ-H 其交联反应更易受到催化促进^[46]。而对仅含乙烯基的聚硅氮烷 PSZ-V, 环烷酸钴对于固化的失重率几乎没有改善, 说明若聚硅氮烷分子结构中缺少 Si—H, 环烷酸钴对聚硅氮烷中的 Si—Vi 无法催化聚合。

根据以上结果, 异丙苯过氧化氢自由基引发剂和环烷酸钴催化剂都对 PSZ-VH 降低热固化温度和减小固化失重率有着非常显著的影响, 因此进一步研究了异丙苯过氧化氢(cumenyl)和环烷

酸钴(CoCPA)配合使用的效果。图7是在 1 wt% 异丙苯过氧化氢和 1 wt% 环烷酸钴催化剂协同促进作用下聚硅氮烷 PSZ-VH 热固化过程的 DSC 和 TG 曲线。从催化热固化的 DSC 曲线可以发现: 在异丙苯过氧化氢和环烷酸钴协同促进作用下, PSZ-VH 的固化峰值温度 162 °C, 相较于单独使用环烷酸钴时有大约 20 °C 的上升, 但比单独使用异丙苯过氧化氢时低约 10 °C, 介于二者之间。从催化热固化的 TGA 曲线可以看出: 尽管自由基引发

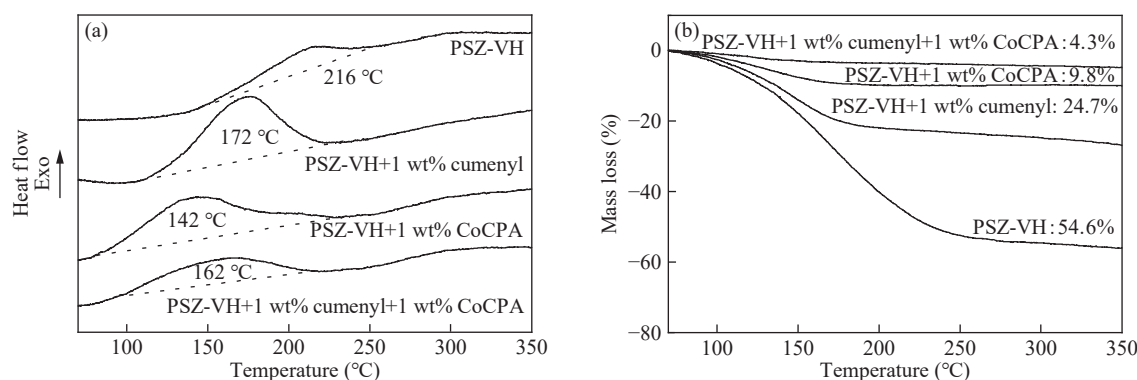


图 7 PSZ-VH 在异丙苯过氧化氢和环烷酸钴协同作用下热固化过程的 DSC (a) 和 TGA (b) 曲线

Figure 7 DSC (a) and TGA (b) curves of synergistic curing of PSZ-VH under cumene hydroperoxide and CoCPA

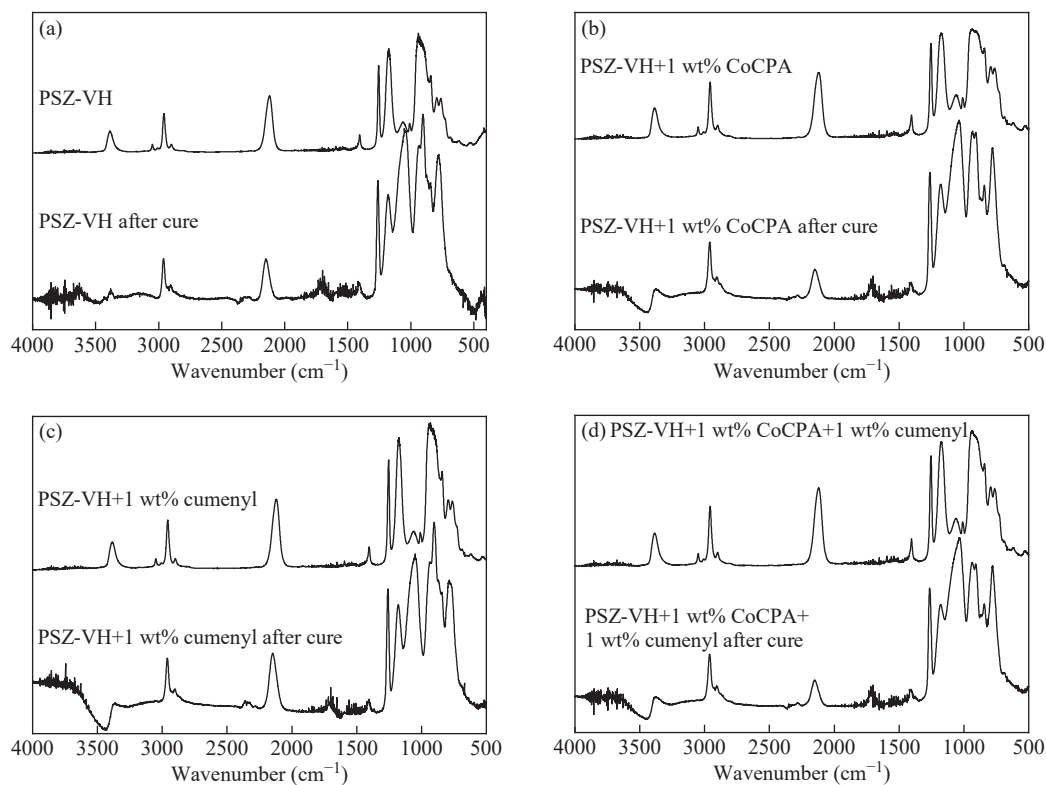


图 8 聚硅氮烷 PSZ-VH 在异丙苯过氧化氢(cumenyl)和环烷酸钴(CoCPA)作用下热固化前后的 FTIR 谱图: (a) PSZ-VH; (b) PSZ-VH+1% CoCPA; (c) PSZ-VH+1% cumenyl; (d) PSZ-VH+1% CoCPA+1% cumenyl

Figure 8 FTIR spectra of PSZ-VH before and after thermal curing under cumene hydroperoxide and CoCPA: (a) PSZ-VH; (b) PSZ-VH+1% CoCPA; (c) PSZ-VH+1% cumenyl; (d) PSZ-VH+1% CoCPA+1% cumenyl

剂和金属催化剂单独使用时均有效减少了 PSZ-VH 热固化失重率, 但当两者协同使用时, PSZ-VH 固化失重率进一步减少, 只有 4.3%, 这表明自由基引发剂和金属催化剂环烷酸钴有很好的协同作用。

PSZ-VH 在不同固化条件下的红外光谱见图 8, 从图中可以发现: PSZ-VH 不外加任何固化促进剂(自由基引发剂或金属催化剂)、外加自由基引发剂异丙苯过氧化氢时, N-H ($\nu=3385\text{ cm}^{-1}$) 和 $=\text{CH}-\text{H}$ ($\nu=3049\text{ cm}^{-1}$) 的强度明显减小, 而 Si-H ($\nu=2119\text{ cm}^{-1}$) 强度仅有限地减小, 这表明这两种情况下的固化反应主要是双键聚合和转氨基缩聚^[47], Si-H 基本不参与固化交联反应。当外加环烷酸钴作为固化催化剂时, 除了 N-H ($\nu=3385\text{ cm}^{-1}$) 和 $=\text{CH}-\text{H}$ ($\nu=3049\text{ cm}^{-1}$) 的强度

明显减小、Si-H ($\nu=2119\text{ cm}^{-1}$) 强度也大幅度减小, 表明在环烷酸钴催化下 PSZ-VH 存在 Si-H 参与的交联反应(如硅氢加成、脱氢偶联^[48]); 在异丙苯过氧化氢和环烷酸钴协同固化时, 也有类似的结果。

根据上述实验结果, 图 9 列出了 PSZ-VH 的热催化协同固化反应的可能机理, 自由基引发剂和催化固化剂在聚硅氮烷的固化反应中, 具有多重交联机制, 包括乙烯基的配位聚合、乙烯基的氧化还原自由基聚合、Si-H 和乙烯基的硅氢加成反应、Si-H 和 N-H 的脱氢缩聚等^[47,49]。

2.3 聚硅氮烷固化物的热解陶瓷化

聚硅氮烷作为 Si-C-N/Si-N 等陶瓷材料的聚合物前驱体, 研究其高温热解陶瓷化性能至关重要。

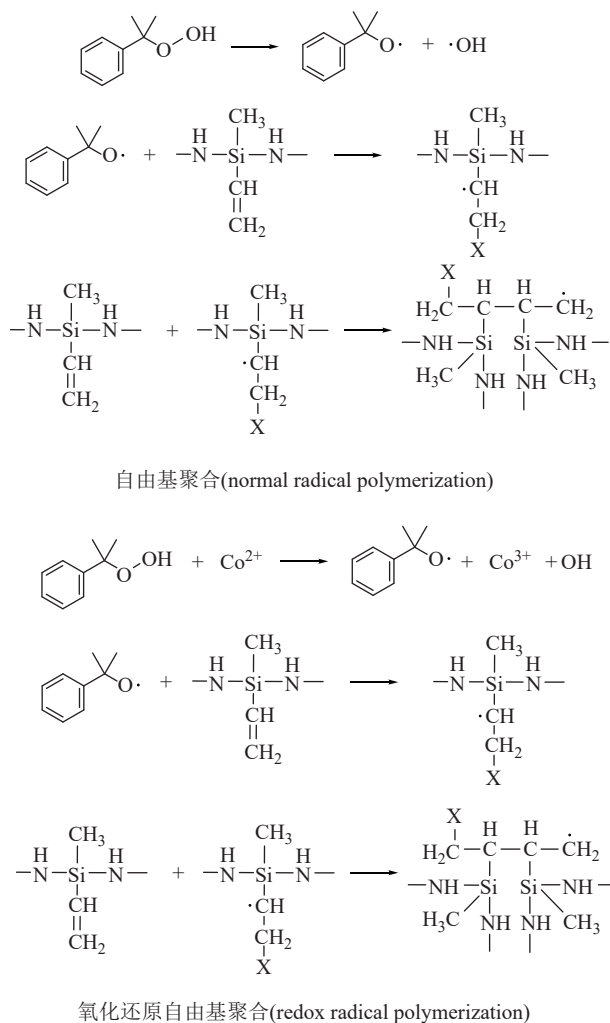
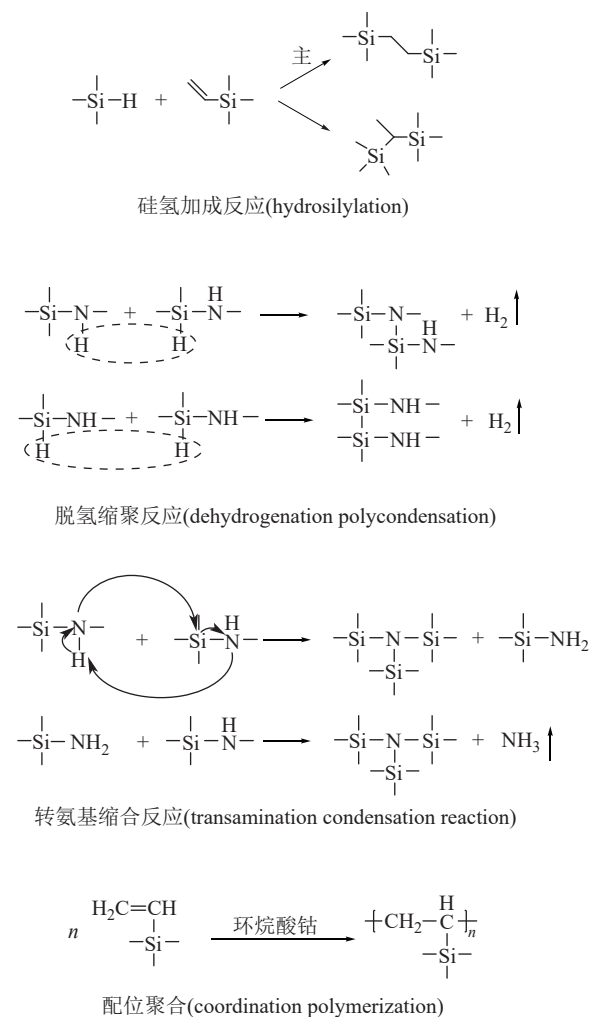


图 9 PSZ-VH 在自由基引发剂异丙苯过氧化氢和金属催化剂环烷酸钴作用下固化反应的可能机理

Figure 9 Possible mechanisms of curing reactions of PSZ-VH under free radical initiator cumene hydroperoxide and transition metal catalyst CoCPA

图 10 是 PSZ-VH 在不同固化条件下固化样品的 TGA 曲线(氩气气氛)。表 2 是从图 10 中曲线求出的聚硅氮烷失重率 5% 时的温度(T_{d5})和 800 °C 时的陶瓷化率(Y_C , 基于固化样品质量的陶瓷化转化率)。从 PSZ-VH 的热重分析曲线可以发现: PSZ-VH 的 T_{d5} 为 549、800 °C 时陶瓷转化率为 86.1%; 异丙苯过氧化氢引发自由基聚合热固化时, 其耐热性进一步提高, T_{d5} 达到了 570、800 °C 的陶瓷转化率维持在高水平(85.6%)。而当环烷酸钴催化固化时, 其 T_{d5} 降低到 491 °C, 而陶瓷转化率为 78.6%, 略有降低; 如果考虑到环烷酸钴催化固化失重率很小(9.8%), 则基于初始未固化样品质量的全程陶瓷化率(“全程陶瓷化率”等于“1-固化失重率”乘以“基于固化物的陶瓷化率(Y_C)”, 表示陶瓷前驱体经固化和热解后转化为陶瓷的总效率)是 70.9%, 相比异丙苯过氧化氢体系的全程陶瓷化率(64.5%)要高 6.4%, 更是比未加任何促进剂体系的全程陶瓷化率(39.1%)高 31.8%。至于异丙苯过氧化氢和环烷酸镍协同固化时, 其 T_{d5} 为 416 °C、有不小的降低, 陶瓷转化率稍降至 74.9%、但仍然比较高; 如果考虑异丙苯过氧化氢和环烷酸钴协同固化的失重率极小(4.3%), 则基于初始未固化样品质量的全程陶瓷化率为 71.7%, 甚至高于环烷酸钴为催化剂样品的全程陶瓷化产率(70.9%), 远高于未加任何促进剂体系的全程陶瓷化率(39.1%)。

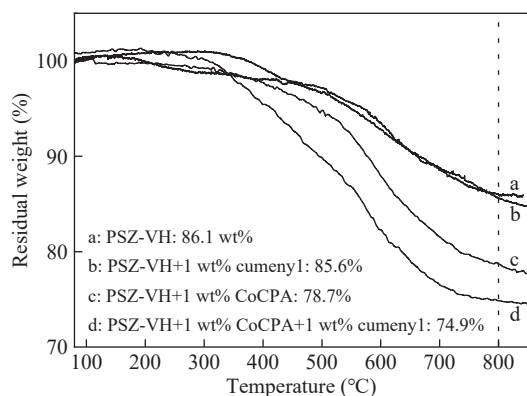


图 10 PSZ-VH 在不同条件下热固化样品的 TGA 曲线
Figure 10 TGA profiles of the cured PSZ-VH samples under a series of different conditions

2.4 聚硅氮烷在不同热解条件下的陶瓷结晶性

聚硅氮烷陶瓷前驱体在 800 °C 烧结后所得陶瓷呈无定形结构, 而当升温至 1100~1500 °C 时会逐步转化为结晶态^[7,50]。将异丙苯过氧化氢-环烷酸镍协同固化的 PSZ-VH 在不同温度下热解得到

表 2 氩气气氛下聚硅氮烷热失重分析的热分解温度 T_{d5} 和陶瓷化率 Y_C

Table 2 Decomposition temperature (T_{d5}) and yield of ceramic (Y_C) of the cured polysilazanes under argon atmosphere

Different cured polysilazanes	T_{d5} (°C)	Y_C at 800 °C (%)
PSZ-VH	549.4	86.1
PSZ-VH+1 wt% cumenyl	570.2	85.6
PSZ-VH+1 wt% CoCPA	491.4	78.7
PSZ-VH+1 wt% cumenyl+1 wt% CoCPA	415.9	74.9

陶瓷, 其粉末 XRD 谱图见图 11 所示。可以发现, 在 1000 °C 热解时, 所得陶瓷材料呈现出无定形结构; 当烧结温度为 1400 °C 时, 出现了较弱的 Si_3N_4 和 $\beta\text{-SiC}$ 衍射峰; 当烧结温度为 1500 °C 时, XRD 图谱中出现了明显的结晶 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-SiC}$ 的衍射峰, 表明随着热解温度的增加, 热解陶瓷逐步由无定形转化为多晶态。

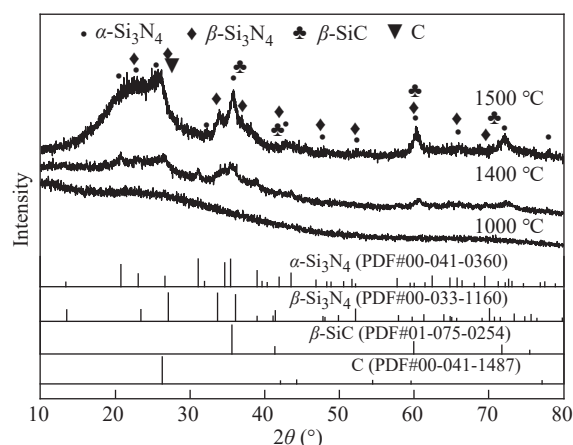


图 11 环烷酸钴催化固化 PSZ-VH 样品在不同温度热解陶瓷的 XRD 谱图

Figure 11 XRD patterns of ceramics pyrolyzed at different temperatures from the CoCPA cured PSZ-VH

为进一步研究金属催化剂对于陶瓷前驱体热解所得陶瓷结晶性的影响, 对比了环烷酸钴和环烷酸镍作为固化催化剂时热解陶瓷结晶性的差别, 并对金属催化剂用量的影响进行了研究。PSZ-VH 在不同用量环烷酸钴或环烷酸镍的协同固化下(配合 1 wt% 异丙苯过氧化氢), 经 1500 °C 氩气气氛中热解所得陶瓷的 XRD 谱图如图 12 所示, 可以发现, 热解陶瓷中的 $\beta\text{-SiC}$ 、 Si_3N_4 、C 各组分的衍射峰, 随着环烷酸钴金属催化剂用量的增加, 衍射峰变得更加尖锐、其结晶程度逐渐增加; 当采用环烷酸镍金属催化剂时, 具有相同的规律。以上结果说明环烷酸钴等金属催化剂不仅有效促进 PSZ-VH 的

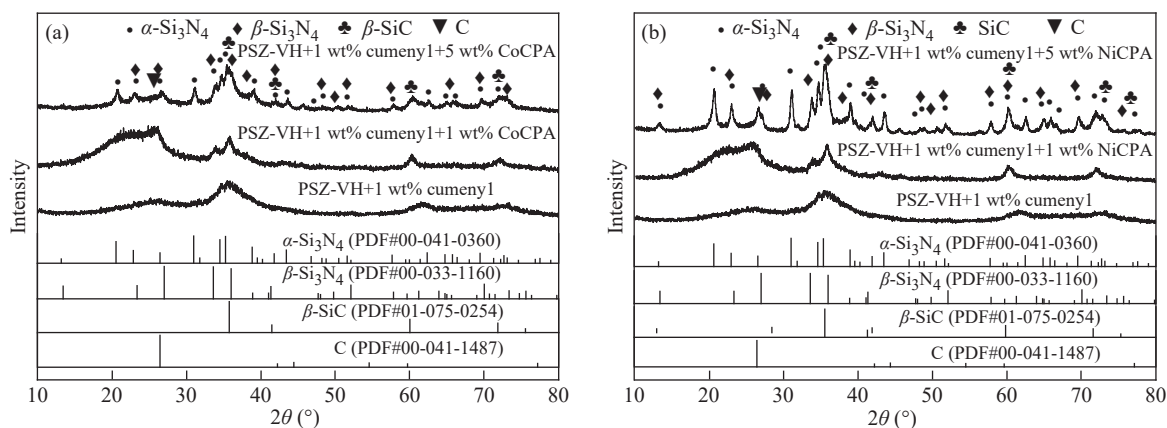


图 12 不同金属催化剂用量的PSZ-VH固化物在1500 °C热解陶瓷的XRD谱图

Figure 12 XRD spectra of ceramics pyrolyzed at 1500 °C from the cured PSZ-VH with different amounts of metallic catalysts

固化, 还有效促进了高温热解过程的陶瓷结晶化, 这可能是由于在高温热解过程中, 金属催化剂与非晶基质中的Si发生反应形成晶核, 通过热力学驱动非晶基质发生相分离和重组^[51,52]。

图 13 对比了环烷酸钴 CoCPA 和环烷酸镍 NiCPA 对热解陶瓷结晶化促进作用的差别, 可以发现: 相较于 CoCPA 固化物的热解陶瓷, NiCPA 固化物的热解陶瓷的 XRD 衍射峰更加尖锐, 峰型更加完整, 表明环烷酸镍作为固化催化剂对聚合物前驱体高温热解陶瓷的结晶化有更强的促进作用^[52,53]。

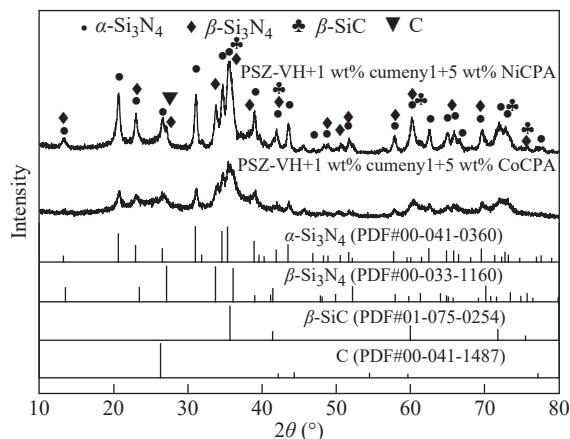


图 13 环烷酸钴和环烷酸镍分别固化的 PSZ-VH 样品 1500 °C 热解陶瓷结晶性的差别

Figure 13 The difference in crystallinity of ceramics pyrolyzed at 1500 °C from PSZ-VH cured by cobalt naphthenate and nickel naphthenate respectively

3 结论

聚硅氮烷的催化热固化有效降低了 PSZ-VH 和 PSZ-H 的固化温度和固化失重率, 而对 PSZ-V

的影响较小; 聚硅氮烷的催化热固化依赖分子结构中的乙烯基和硅氢基团, 具有多重交联反应机理。

对于聚硅氮烷 PSZ-VH, 聚硅氮烷固化物在氩气气氛下的热解陶瓷化产率受引发剂和催化剂的影响较小。采用异丙苯过氧化氢-环烷酸钴协同固化时, 后续热解温度越高, 所得热解陶瓷的结晶性越大。采用异丙苯过氧化氢-环烷酸钴/环烷酸镍协同固化时, 过渡金属催化剂的用量越大, 后续热解所得陶瓷的结晶程度越高。催化剂对后续热解陶瓷结晶化能力, 环烷酸镍强于环烷酸钴。

参考文献

- Chen, S. G.; Gou, Y. Z.; Wang, H.; Jian, K.; Wang, J. Preparation and characterization of high-temperature resistant ZrC-ZrB₂ nanocomposite ceramics derived from single-source precursor. *Mater. Des.*, **2017**, 117, 257–264.
- Song, Y.; Liu, P.; Zhou, R.; Zhu, R. Q.; Kong, J. SiBNC_x ceramics derived from single source polymeric precursor with controllable carbon structures for highly efficient electromagnetic wave absorption at high temperature. *Carbon*, **2022**, 188, 12–24.
- Xu, X. M.; Luan, X. G.; Zhang, J. H.; Cao, X. X.; Zhao, D. L.; Cheng, L. F.; Riedel, R. Significant improvement of ultra-high temperature oxidation resistance of C/SiC composites upon matrix modification by SiHfBCN ceramics. *Compos. Part B Eng.*, **2023**, 253, 110553.
- Song, Y.; Liu, Z. Y.; Zhang, X. C.; Zhu, R. Q.; Zhang, Y. W.; Liu, P. G.; He, L. H.; Kong, J. Single source precursor derived SiBCNhf ceramic with enhanced high-temperature microwave absorption and antioxidation. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2022**, 126, 215–227.
- Chen, S. Y.; Li, J. P.; Shi, H. F.; Chen, X. L.; Liu, G.;

- Meng, S. H.; Lu, J. Lightweight and geometrically complex ceramics derived from 4D printed shape memory precursor with reconfigurability and programmability for sensing and actuation applications. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 455, 140655.
- 6 Wen, Q. B.; Yu, Z. J.; Riedel, R. The fate and role of *in situ* formed carbon in polymer-derived ceramics. *Prog. Mater. Sci.*, **2020**, 109, 100623.
- 7 Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Sorarù, G. D. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**, 93(7), 1805–1837.
- 8 封波, 胡淑娟, 陈超, 张跃. 有机前驱体裂解硅基陶瓷的应用研究. 现代技术陶瓷, **2016**, 37(6), 377–392.
- 9 Yu, S. W.; Wang, C. C.; Chen, Z. Z.; Qiu, Z. H.; Chu, C. Y.; Cheng, Y. C.; Zeng, T.; Sun, A. H. Additive manufacturing of broadband electromagnetic wave absorbing materials: polymer-derived SiC/Si₃N₄ composites with triply periodic minimal surface meta-structure. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 483, 149185.
- 10 Wang, X. Y.; Li, Y. L.; Liu, B. S.; Li, S.; Duan, W. Y.; Wang, G.; Chen, F. Preparation of Si₃N₄ ceramic based on digital light processing 3D printing and precursor infiltration and pyrolysis. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2023**, 20(2), 1017–1027.
- 11 Yue, H. J.; Fang, K. L.; Gong, Z. C.; Guo, K.; Guo, S. F.; Liu, H. F.; Yao, K.; Tay, F. E. H. Heat treatments for thermal sprayed lead-free piezoelectric ceramic coatings. *J. Mater. Res. Technol.*, **2023**, 27, 2080–2088.
- 12 Wang, W. Y.; Zhang, Y. L.; Guo, X.; Wang, L. M.; Zhang, J. R.; Yang, H.; Dong, G. J.; Zhang, Z. B.; Xu, C. H. Rapid conversion of perhydropolysilazane into thin silica coating at low temperature. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(8), 1198–1205.
- 13 Vakifahmetoglu, C.; Zeydanli, D.; Colombo, P. Porous polymer derived ceramics. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **2016**, 106, 1–30.
- 14 李泽森, 陈楚童, 李成宾, 罗永明, 张宗波, 徐彩虹. 聚硅氮烷应用研究进展. 高分子通报, **2025**, (7), 1056–1072.
- 15 Barrios, E.; Zhai, L. A review of the evolution of the nanostructure of SiCN and SiOC polymer derived ceramics and the impact on mechanical properties. *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2020**, 5(10), 1606–1641.
- 16 Xia, A. D.; Yin, J.; Chen, X.; Liu, X. J.; Huang, Z. R. Polymer-derived Si-based ceramics: recent developments and perspectives. *Crystals*, **2020**, 10(9), 824.
- 17 Ding, C. X.; Hu, D. X.; He, X. R.; Lai, Y. F.; Shao, G. F. Fabrication and microstructure evolution of monolithic bridged polysilsesquioxane-derived SiC ceramic aerogels. *Ceram. Int.*, **2022**, 48(18), 25833–25839.
- 18 Kroke, E.; Li, Y. L.; Konetschny, C.; Lecomte, E.; Fasel, C.; Riedel, R. Silazane derived ceramics and related materials. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **2000**, 26(4-6), 97–199.
- 19 Jiang, T.; Guan, Z. D.; Li, Z. S.; Liu, X. D.; Geng, K. H. Process modelling of precursor impregnation and pyrolysis used in manufacturing ceramic-matrix composites. *Ceram. Int.*, **2021**, 47(5), 7195–7206.
- 20 Wang, A. Q.; Nettleship, I.; Lee, J. K. Low-temperature sintering of SiC ceramics using a mixture of preceramic precursor and metal nanoparticles. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2024**, 44(15), 116775.
- 21 Yu, Y. X.; Liu, Y. X.; Zhang, Z. H.; Zhang, J. B. Fabrication of high-fracture-strength and gas-tightness PDC films via PIP process for pressure sensor application. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2020**, 103(6), 3541–3551.
- 22 Xu, R.; Song, J.; Zhao, S. J.; Nie, L.; Deng, C. S.; Hao, S. C.; Zhao, X. Y.; Liu, B.; Ma, J. T. The effect of washing process on the cracking of ZrO₂ microspheres by internal gelation. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2021**, 104(11), 5489–5500.
- 23 Zheng, L.; Sun, W. L.; Ma, Z. J.; Ji, H. C.; Sun, B. Effect of free cross-linking rate on the molding of bulk SiOC ceramics. *Materials*, **2023**, 16(6), 2446.
- 24 Xuan, L. X.; Li, D. S.; Wang, M. C. Propargyloligosilazane matrixed composite for high temperature material combining polymer and ceramic properties. *Int. J. Chem. React. Eng.*, **2021**, 19(3), 277–285.
- 25 Boehm, A. K.; Ionescu, E.; Koch, M.; Gallei, M. Combining soft polysilazanes with melt-shear organization of core-shell particles: on the road to polymer-templated porous ceramics. *Molecules*, **2019**, 24(19), 3553.
- 26 Wang, T. L.; Liu, Y. Z.; Jeng, B. C.; Cai, Y. C. The effect of initiators and reaction conditions on the polymer syntheses by atom transfer radical polymerization. *J. Polym. Res.*, **2005**, 12(2), 67–75.
- 27 Pei, K. K.; Li, S.; Cao, B. W.; Wang, M. C.; Liu, M. J. Catalytic thermocuring and synergistic photothermocuring of single-component acrylate-grafted liquid oligosilazanes. *ACS Omega*, **2024**, 9(23), 24959–24969.
- 28 Flores, O.; Schmalz, T.; Krenkel, W.; Heymann, L.; Motz, G. Selective cross-linking of oligosilazanes to tailored meltable polysilazanes for the processing of ceramic SiCN fibres. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1(48), 15406–15415.
- 29 胡笛, 徐彩虹. 巯基-乙烯基加成反应合成含硅聚合物的研究进展. 高分子通报, **2011**, (10), 111–119.
- 30 宋家乐, 陈立新, 王亚洲, 王汝敏. 一种可紫外光固化新型耐烧蚀涂料研究. 宇航材料工艺, **2009**, 39(2), 54–56.
- 31 Zheng, C. T.; Li, H. Y.; Wang, J. J.; Li, H. M.; Cao, K.;

- Wei, D. Q.; Zhang, B. L. Ceramic microsphere aerogels by curled precursor molecular chain: antishrinkage, thermal insulation and multiscale simulations. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16(44), 60783–60799.
- 32 Günthner, M.; Schütz, A.; Glatzel, U.; Wang, K. S.; Bordia, R. K.; Greißl, O.; Krenkel, W.; Motz, G. High performance environmental barrier coatings, Part I: Passive filler loaded SiCN system for steel. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2011**, 31(15), 3003–3010.
- 33 Colombo, P.; Bernardo, E.; Parcianello, G. Multifunctional advanced ceramics from preceramic polymers and nano-sized active fillers. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2013**, 33(3), 453–469.
- 34 Wang, K. S.; Günthner, M.; Motz, G.; Bordia, R. K. High performance environmental barrier coatings, Part II: Active filler loaded SiOC system for superalloys. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2011**, 31(15), 3011–3020.
- 35 Weinmann, M.; Schuhmacher, J.; Kummer, H.; Prinz, S.; Peng, J. Q.; Seifert, H. J.; Christ, M.; Müller, K.; Bill, J.; Aldinger, F. Synthesis and thermal behavior of novel Si–B–C–N ceramic precursors. *Chem. Mater.*, **2000**, 12(3), 623–632.
- 36 Brinckmann, S. A.; Patra, N.; Yao, J.; Ware, T. H.; Frick, C. P.; Fertig III, R. S. Stereolithography of SiOC polymer-derived ceramics filled with SiC micronwhiskers. *Adv. Eng. Mater.*, **2018**, 20(11), 1800593.
- 37 Zhang, C. Y.; Han, K. Q.; Liu, Y.; Mou, S. W.; Chang, X. F.; Zhang, H.; Ni, J. Q.; Yu, M. H. A novel high yield polyborosilazane precursor for SiBNC ceramic fibers. *Ceram. Int.*, **2017**, 43(13), 10576–10580.
- 38 Li, R.; Zhou, C.; Yang, L.; Li, S. W.; Zhan, J. Y.; Yu, Z. J.; Xia, H. P. Synthesis and polymer-to-ceramic conversion of tailorable copolysilazanes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 122(2), 1286–1292.
- 39 Guo, X.; Feng, Y. R.; Liu, Y.; Lin, X.; Zhang, Y. J.; Gong, H. Y. Cross-linking behavior and dielectric properties of SiCN precursor. *Ceram. Int.*, **2017**, 43(18), 16866–16871.
- 40 Lamparth, I.; Angermann, J.; Fässler, P.; Schnur, T.; Graff, B.; Ohl, C.; Lalevée, J.; Catel, Y. Influence of the hydroperoxide structure on the reactivity and mechanical properties of self-cure dental composites. *Dent. Mater.*, **2024**, 40(8), 1191–1198.
- 41 Jung, K. I.; Kim, B.; Lee, D. G.; Lee, T. H.; Choi, S. Y.; Kim, J. C.; Noh, S. M.; Park, Y. I.; Jung, H. W. Characteristics of dual-curable blocked isocyanate with thermal radical initiator for low-temperature curing of automotive coatings. *Prog. Org. Coat.*, **2018**, 125, 160–166.
- 42 Zhang, X. T.; Hou, J. Y.; Wu, M.; Ye, J. J.; Zhang, S.; Liu, X. B. Melamine as cross-linking agent for monocyclic benzoxazine with aldehyde groups: higher crosslinking density and thermal properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2024**, 141(2), e54785.
- 43 Qian, B. J.; Cao, B. W.; Chu, M. Y.; Li, Y. B.; Ma, H. Y.; Guo, R. Y.; Wan, L. Q. Curing reactions of liquid hydridopolycarbosilanes with vinyl or allyl groups. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2023**, 140(42), e54565.
- 44 D’Elia, R.; Dusserre, G.; Del Confetto, S.; Eberling-Fux, N.; Descamps, C.; Cutard, T. Effect of dicumyl peroxide concentration on the polymerization kinetics of a polysilazane system. *Polym. Eng. Sci.*, **2018**, 58(6), 859–869.
- 45 Blum, Y. D.; Schwartz, K. B.; Laine, R. M. Preceramic polymer pyrolysis. *J. Mater. Sci.*, **1989**, 24(5), 1707–1718.
- 46 Flores, O.; Heymann, L.; Motz, G. Rheological behaviour of tailored polysilazane melts for the processing of SiCN ceramics: viscoelastic properties and thermal stability. *Rheol. Acta*, **2015**, 54(6), 517–528.
- 47 Qazzazie-Hauser, A.; Honnef, K.; Hanemann, T. Crosslinking behavior of UV-cured polyorganosilazane as polymer-derived ceramic precursor in ambient and nitrogen atmosphere. *Polymers*, **2021**, 13(15), 2424.
- 48 Mehta, G. K.; Nguyen, T. T.; Flores, M.; Trovitch, R. J. Manganese catalysed dehydrocoupling of silanes and siloxanes with ammonia to prepare oligosilazanes and polysiloxazanes. *Dalton Trans.*, **2024**, 53(34), 14272–14277.
- 49 Ionescu, E.; Kleebe, H. J.; Riedel, R. Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): preparative approaches and properties. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(15), 5032–5052.
- 50 Dong, W. J.; Li, Q. L.; Chen, T. C.; Zou, M. K.; Liang, J. J.; Liu, L. R.; Mei, H.; Li, J. G. Effect of sintering temperature on microstructure and properties of 3D printing polysilazane reinforced Al₂O₃ core. *China Foundry*, **2023**, 20(5), 387–394.
- 51 Wang, J.; Schölch, V.; Görke, O.; Schuck, G.; Wang, X. F.; Shao, G. F.; Schorr, S.; Bekheet, M. F.; Gurlo, A. Metal-containing ceramic nanocomposites synthesized from metal acetates and polysilazane. *Open Ceram.*, **2020**, 1, 100001.
- 52 Yang, N.; Lu, K. Effects of transition metals on the evolution of polymer-derived SiOC ceramics. *Carbon*, **2021**, 171, 88–95.
- 53 Jia, X. J.; Zhang, W.; Dong, Y. Q.; Li, J. W.; He, A. N.; Luan, J. H.; Li, R. W. Unusual alloying effects of Co and Ni on structure and magnetic properties of Fe-Si-B-Cu nanocrystalline alloys with pre-existing α -Fe nanocrystals. *J. Alloys Compd.*, **2022**, 920, 166030.