

•研究论文•

电子束辐照聚碳硅烷热解合成 SiC 陶瓷材料 II. 低分子量聚丁二烯对不熔化反应的敏化效应

许云书 傅依备 黄瑞良 孙 颖 华德根

(中国工程物理研究院核物理与化学所 成都 610003)

摘要 通过溶液共混的方法将低分子量聚丁二烯(LMWPB)加入聚碳硅烷(PCS)中,用直线加速器产生的能量为 9.0MeV 的电子束在 He 气氛中辐照,然后在高温下热解转化为 SiC 陶瓷。结果表明:添加 4.8wt% 的 LMWPB 即能够有效地将 PCS 的凝胶化剂量从 5MGy 降低至~0.4MGy。加有 LMWPB 的 PCS,其辐照产物的富里衰变换红外光谱(FTIR)谱与不含 LMWPB 者相似。用气相色谱法检测到辐照过程中有 H₂ 和 CH₄ 析出。LMWPB 对辐照产物的热解反应无明显影响,用热重-红外光谱(TG-FTIR)联用技术和气相色谱法检测到热解过程中同样有 CH₄ 和大量的 H₂ 析出。在 N₂ 气流中,将辐照后的 PCS/LMWPB 试样升温至 1200°C,热解后得到有金属光泽的黑色产物,X 射线衍射谱图与元素分析结果表明该产物为高纯度的半晶 SiC 陶瓷。

关键词 聚碳硅烷,不熔化,电子束,敏化剂,热解,碳化硅陶瓷

利用高能核辐射辐照聚碳硅烷(PCS),使之形成交联结构^[1],达到不熔化的目的,其特点是不引入氧,可显著提高所得 SiC 陶瓷材料的高温性能,改善其比电阻,使之具有微波吸收性能,在宇航、先进航空飞行器、军事高技术等领域具有令人瞩目的应用前景。但是,要达到不熔化所需的辐射吸收剂量非常高,这就限制了这一技术的应用。例如,在惰性气氛中需在 13MGy 的条件下才具有良好的不熔化特性^[2~4]。常用的辐射交联敏化剂大都含有氧元素,如丙烯酸酯系列^[5]等。这些添加剂会导致所得 SiC 陶瓷材料中的氧元素含量升高,不能达到改善高温性能的目的。本文将只含有 C、H 元素的低分子量聚丁二烯(LMWPB)加入 PCS 中,研究 PCS/LMWPB 共混体系的辐射化学反应机理,探讨利用该体系制备高纯度 SiC 陶瓷材料的可行性。

1 实验方法

1.1 样品的制备与辐照

将 PCS(由国防科技大学合成^[6],其熔程为 180~190°C)溶于四氢呋喃(THF)中,加入一定量的 LMWPB(美国 Acros Organic 公司产品),搅拌均匀后经室温真空干燥,除去 THF 即得

国家自然科学基金资助项目 (No.19875043)

中国工程物理研究院行业科学预研基金项目

收稿日期:初稿 1998-09-21,修回 1999-02-01

含有 LMWPB 的 PCS 试样。将试样置于有钛窗的特制试验装置中, 充入 He 气后在水冷条件下, 用直线加速器产生的 9.0MeV 电子束(平均束流强度为 1.0mA)定点辐照。

1.2 分析测试方法

辐照过程中产生的气体用 Perkin Elmer AGP 9000 型气相色谱仪以分子筛作载体、He 气作流动相进行定量分析。以 THF 为溶剂, 通过抽提法分析试样的凝胶含量^[5]。

辐照后试样的化学结构用 Nicolet IR 710 型 Fourier 变换红外光谱仪分析。用 DuPont TG951 型热重分析仪结合 TGA-FTIR 联用技术^[7]分析试样的热失重以及热解过程中释出气相产物的组成与结构(升温速度为 20℃·min⁻¹)。热解固相产物的晶相结构用 D/Max-rA 型 X 射线衍射谱仪(Cu Kα 辐射、石墨单色器)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 PCS/LMWPB 体系的辐射不熔化反应机理

文献[5]表明, 辐射交联敏化剂的敏化效率主要取决于两个因素: 1) 敏化剂在聚合物中的溶解度, 只有溶解度足够高的才能被均匀分散在聚合物中; 2) 敏化剂的比不饱和度(SU 值), 即每 100g 敏化剂中所含双键的摩尔数。本文选用的 LMWPB, 其数均分子量为 5000, 含有 20% 的末端乙烯基, 以及 80% 的顺式和反式 1, 4 聚丁二烯, 为高度不饱和的低聚物。试验表明, 该 LMWPB 可与 PCS 较好地共混制样。表 1 数据也表明, 所用 LMWPB 的比不饱和度远高于常用的辐射交联敏化剂。

Tab.1 The SU values of several radiation crosslinking sensitizers

	2G	TMPTMA	UA101H	LMWPB
Molecular weight	242	338	624	5000
SU	0.83	0.89	0.64	1.9

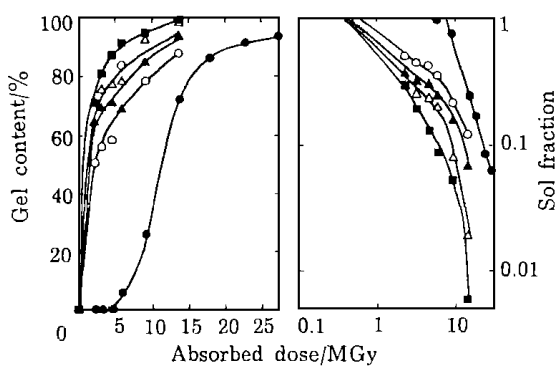


Fig.1 Gel% and sol fraction of irradiated PCS containing various amount of LMWPB

(•) Controlled, (°) 4.8wt%, (▲) 9.1wt%, (△) 13.0wt%, (■) 16.7wt%

辐射交联反应的良好添加剂。

由图 1 可见, 在 PCS 中加入仅 4.8wt% 的 LMWPB 后, 其凝胶含量即迅速提高。例如, 当辐射吸收剂量为 4.6MGy 时, 在 PCS 中尚无凝胶形成。而加有 4.8wt% LMWPB 者, 已有 58wt% 的凝胶含量, 加有 16.7wt% LMWPB 者, 其凝胶含量则已高达 87wt%。用溶胶分数(s)对吸收剂量在对数坐标上作图, 然后外推至 s=1(即凝胶含量=0%), 求得凝胶化剂量^[9]。结果表明, LMWPB 对于降低 PCS 的凝胶化剂量具有显著效果, 如图 2 所示。添加 LMWPB 以后, PCS 的凝胶化剂量迅速从 7.6MGy 降低至 0.45~0.6MGy, 仅为初始值的 6%~8%。由此可见, LMWPB 是敏化 PCS

4.1MGy 时, Si-H 基团的反应程度已达 45.9%。但在 He 气氛中辐照时, Si-H 反应程度(见表 2)则不象在空气中辐照或者热氧化不熔化处理那样^[4,5], 随不熔化程度的提高而迅速增加(见图 3)。叠加在 810cm⁻¹的强峰上的波数为 760cm⁻¹的吸收峰(归属于 Si-CH₂ 的伸缩振动), 其强度随辐射吸收剂量的提高而明显增强, 这表明形成了 Si-C-Si 型交联结构。加有 LMWPB 的 PCS 试样, 其 Si-H 反应程度同样随吸收剂量增加而提高, 而且高于相同剂量下未加者的值(见表 2)。这说明 LMWPB 敏化了 Si-H 键的断裂反应。

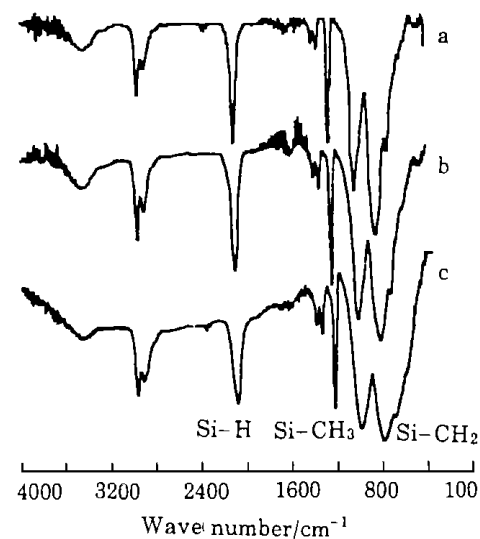


Fig.2 FTIR spectrograms of PCS without additives irradiated by 9.0MeV electron beam in He gas
(a) Controlled, (b) 5.9MGy, (c) 27MGy

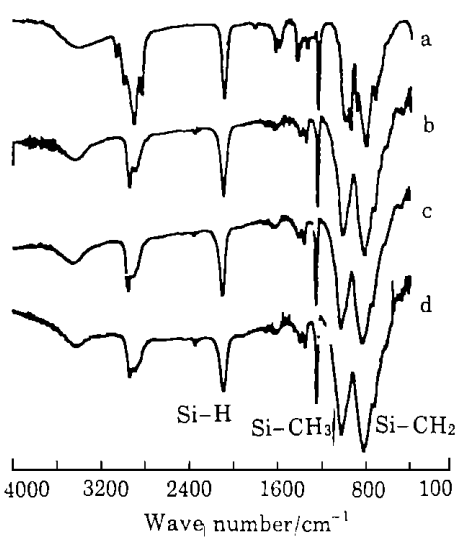


Fig.3 FTIR spectrograms of PCS containing 9.1wt% LMWPB irradiated by electron beam in He gas
(a) Controlled, (b) 3.2MGy, (c) 5.9MGy, (d) 14MGy

在图 3 中未辐照的含有 LMWPB 的 PCS 试样的 FTIR 谱图中可观察到 LMWPB 的 C-H 拉伸振动精细结构(波数 2900cm⁻¹处的吸收峰, 以及波数 1080 cm⁻¹处的吸收峰), 而当吸收剂量提高到 3.2MGy 以后, 这些精细结构则已消失。在 MGy 级的吸收剂量下常见的高聚物, 如 PE(聚乙烯)、PP(聚丙烯)等都已严重降解^[10]。LMWPB 为 C、H 类聚合物, 经高剂量辐照后降解为小分子量产物, 如 CH₄、H₂ 等, 并以气体形式从辐照产物中析出, 故很难通过 FTIR 谱检测到残留的 LMWPB 结构。

Tab.2 Reaction degree of Si-H group of PCS samples cured by different method

Absorbed dose/ MGy		EB irradiated in He				EB irradiated in air ^[4]		Heat oxidation ^[5]
		3.2	5.9	14	27	3.5	4.1	
Reaction degree of Si-H	PCS	5.3	7.1	29	36	27.4	45.9	~60
	PCS + 9.1wt% LMWPB	16%	24%	33%	41%			

表 3 为加有 16.7wt% LMWPB 的 PCS 试样经各种剂量辐照后所析出气体的气相色谱分析结果。其中所含的微量 O₂ 和 N₂ 是在试样密封过程中, 未能将空气彻底去除所引起的。显然, 在较低的吸收剂量下所析出的 CH₄ 较多; 随着吸收剂量的增加, H₂ 的浓度则逐渐提高。

这表明,PCS 的 Si-CH₃ 侧基在辐照时容易断裂。

Tab.3 Gaseous products of PCS containing 16.7wt% LMWPB irradiated by EB

Absorbed dose/MGy	5.2	18	26
H ₂ /vol%	41.3	56.8	63.7
CH ₄ /vol%	12.6	5.6	3.9
O ₂ /vol%	0.03	0.03	0.03
N ₂ /vol%	0.2	0.3	0.2

2.2 LMWPB 对 PCS 热解产物结构的影响

添加 LMWPB 的 PCS 试样,其 TGA 曲线仍然与单一的 PCS 试样有相似的变化趋势,如图 4 所示。未辐照的含 LMWPB 的 PCS 在~240℃时即开始分解,析出低分子量的 PCS; 在~450℃时检测到有碳氢化合物(波数 2900 cm⁻¹,C-H 伸缩振动)析出;在接近 600℃时检测到有 CH₄ 析出(见图 5)。当用电子束辐照后,含有 LMWPB 的 PCS 试样的热解温度则随吸收剂量增加而迅速提高到 420℃以上;在吸收剂量较低时仍然有少量的碳氢化合物析出,如图 5 中 21.8min 时的产物以及 22.3min 时的产物;当吸收剂量达 14MGy 时,在热解气相产物中只检测到 CH₄。

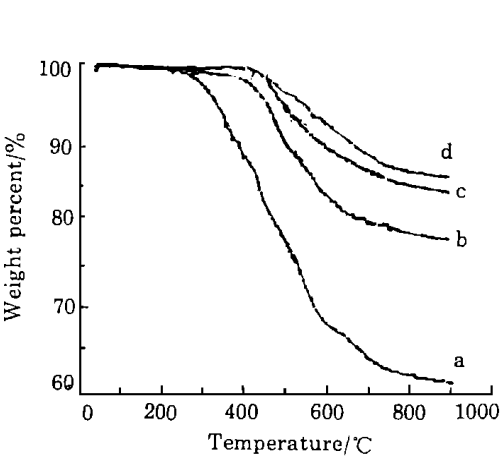


Fig.4 TGA curves of PCS samples containing 9.1wt%LMWPB irradiated to various dose (a) Controlled, (b) 2.3MGy, (c) 5.9MGy, (d) 14MGy

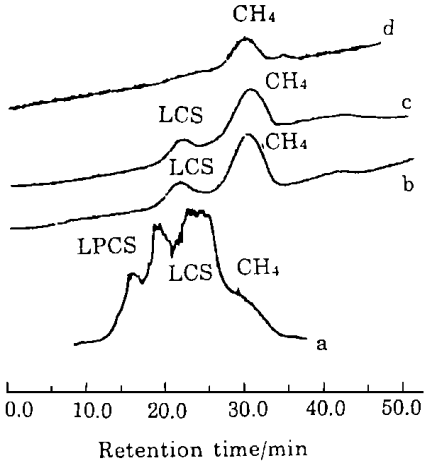


Fig.5 Gram-schmidt reconstruction chromatograms of the gaseous pyrolysis product of PCS containing 9.1wt% LMWPB irradiated to various dose (a) Controlled, (b) 2.3MGy, (c) 5.9MGy, (d) 14MGy

文献[4~8]表明,无添加剂的 PCS 在辐射吸收剂量提高以后,主要通过析出 CH₄ 而裂解转化为 SiC。将电子束辐照的加有 LMWPB 的 PCS 试样在高纯氮气条件下,以 200℃/h 的速率升温至 1200℃,然后恒温 2h,所得热解产物的 X 射线衍射谱图如图 6 所示。由图 6 可见,在高剂量下辐照的含有 LMWPB 的 PCS 试样的热解气相产物中也只检测到 CH₄,这表明其热解特性与不含 LMWPB 者相似,在实验范围内 LMWPB 对辐射不熔化处理以后 PCS 的热解特性并无显著影响。

2θ 为 26° 的尖锐衍射峰由无定型的碳所引起;当辐射吸收剂量提高以后,该衍射峰的强度则有所减弱。表 4 所示的元素分析结果表明,热解产物中的碳元素含量随辐射吸收剂量的提高而减小。 2θ 为 36.5° 、 60° 和 72° 的 3 个衍射峰的 Miller 指数分别为 111、220 和 311。经由未辐照的 PCS/LMWPB 试样热解所得产物的衍射谱在 $2\theta=36.5^\circ$ 和 $2\theta=65^\circ$ 附近的宽衍射峰表明形成的是无定形的 SiC。当辐照一定剂量以后,所得热解产物的衍射谱则出现较明显的 220 和 311 衍射峰,说明形成了 β -SiC 的微晶结构。

由表 4 可见,经由电子束辐照的 PCS/LMWPB 体系热解所得 SiC 陶瓷的氧含量显著低于传统的加热氧化不融化法产物,而且游离碳的含量也有所降低。

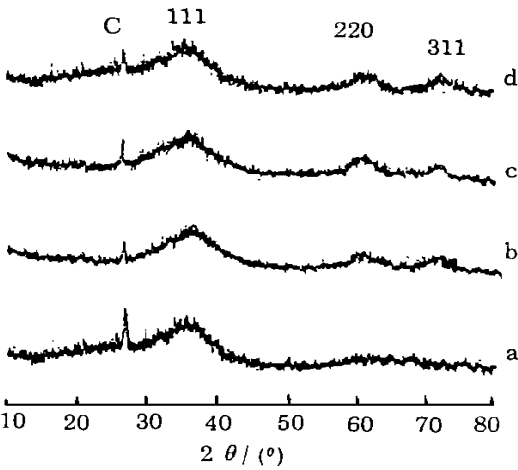


Fig.6 X ray diffraction curves of the pyrolysis products of PCS containing 9.1wt% LMWPB irradiated to various dose
(a) Controlled, (b) 3.2MGy, (c) 5.9MGy, (d) 14MGy

Tab.4 Element composition of the pyrolysis product of EB irradiated PCS containing 9.1wt% LMWPB compared with other curing method

Element composition	Absorbed dose/MGy				EB oxidation /3.7MGy	Heat oxidation ^[9]
	0	3.2	5.9	14		
	SiC _{1.6} O _{0.02}	SiC _{1.40} O _{0.03}	SiC _{1.21} O _{0.03}	SiC _{1.21} O _{0.04}	SiC _{1.26} O _{0.4}	SiC _{1.28} O _{0.55}
Oxygen content/wt%	0.6	1.0	1.1	1.1	10.2	17.2

3 结 论

在 PCS 中加入 LMWPB 能够显著敏化其辐射不熔化(交联)反应。经电子束在 He 气氛中辐照后,PCS/LMWPB 共混体系的热解特性与单一的 PCS 相似,在高温下同样热解析出 CH₄ 而转化为含有部分 β -SiC 微晶的高纯度 SiC 陶瓷材料。SiC 陶瓷的微波吸收特性与其比电阻密切相关,游离碳的含量则是决定其比电阻的重要因素。利用辐射处理的技术途径实现 PCS 的不熔化,不但避免了氧元素的引入,而且降低了游离碳的含量,因此能够改善材料的比电阻特性,在先进战斗机、导弹以及其它隐形复合材料等军事高技术领域具有应用前景。

参 考 文 献

1 许云书,傅依备. 兵器材料科学与工艺, 1998, **21**(1):59~63,70

2 濑口忠男,岗村清人. 高分子加工, 1993, **42**(4):7~12

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

- 3 Shimoo T, Sugimoto M, Okamura K. *J Jpn Inst Met*, 1990, **54**(7):802~807
- 4 许云书, 傅依备, 宋永才等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1999, **17**(3):145~150
- 5 XU Y, YOSHII F, MAKUUCHI K. *J Appl Polym Sci*, 1997, **66**:113~118
- 6 冯春祥, 刘心慰, 杨一明等. 国防科技大学学报, 1993, **15**(1):66~71
- 7 张叔良, 易大年, 吴天明. 红外光谱分析与新技术. 北京: 中国医药科技出版社, 1993
- 8 许云书, 宋永才, 傅依备等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1998, **16**(1):1~4
- 9 Charlesby A. *Atomic Radiation and Polymers*, London: Pergamon Press, 1960
- 10 Kircher J F, Bowman R E. *Effects of Radiation on Materials & Compounds*. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1964. 84

SYNTHESIS OF SiC CERAMICS BY PYROLYSIS OF ELECTRON BEAM IRRADIATED POLYCARBOSILANE

II. SENSITIZING EFFECT OF LOW MOLECULAR WEIGHT POLYBUTADIENE ON CURING REACTION

XU Yunshu FU Yibei HUANG Ruiliang SUN Ying HUA Degeng

(*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Chengdu 610003*)

ABSTRACT Low molecular weight polybutadiene (LMWPB) was mixed into PCS by solution method, then irradiated in He gas by 9.0 MeV electron beam generated by a LINAC. Results showed that just $4.8\text{ wt}\%$ of LMWPB can drastically lower down the gelling dose from 5 MGy to merely $\sim 0.4\text{ MGy}$. The chemical structure of irradiated PCS containing LMWPB was similar to that without additives. H_2 and CH_4 were detected by gas chromatography during irradiation. As detected by TG-FTIR couplet analyzing technique and gas chromatography, there were also CH_4 and H_2 released during the pyrolysis process. The addition of LMWPB increased PCS' ceramics yield. Metal like pyrolysis product had been obtained by heating the irradiated samples in N_2 gas to 1200°C . Element analysis and X-ray diffraction analysis verified the pyrolysis product is semi-crystalline SiC ceramics with high purity.

KEYWORDS Polycarbosilane, Curing, Electron beam, Sensitizer, Pyrolysis, Silicon carbide ceramics