

电子束辐照聚碳硅烷陶瓷先驱体的 化学结构及其热解特性的研究

许云书 傅依备 黄瑞良 华德根
(中国工程物理研究院, 成都 610003)

摘 要

利用 EPS 型电子加速器和其它设施在空气中辐照聚碳硅烷 (PCS), 以使之形成交联结构, 达到不熔化的目的, 然后经高温热解转化为 SiC 功能陶瓷。结果表明, 在辐照产物中形成了 Si-C-Si 以及 Si-O-Si 等交联结构, 使其热解温度以及热解陶瓷产率皆随辐射吸收剂量增加而明显提高。通过 TGA-FTIR 联用分析技术在热解产物中检测到了低分子量 PCS 以及 CH_4 等小分子化合物, 在吸收剂量高于 2.3 MGy 时 PCS 主要通过析出 CH_4 而热解成 SiC。X 射线衍射分析结果表明, 热解产物 (1200 °C, N_2 气氛) 为部分结晶材料。结晶区的存在对于提高 SiC 的耐热性能和力学强度具有明显作用。根据这些实验结果, 探讨了 PCS 的辐射不熔化反应机理以及辐照产物的热解机理, 为本成果的应用奠定了基础。本成果在 SiC 陶瓷纤维的研制中已获应用, 在陶瓷基复合材料、金属表面陶瓷涂层以及 ICF 研究用特种陶瓷微球的研制等领域具有应用前景。

Chemical Structure and Pyrolysis Properties of Polycarbosilane Ceramic Precursor Irradiated by Electron Beam

(In Chinese)

XU Yunshu FU Yibei HUANG Ruiliang HUA Degen
(China Academy of Engineering Physics, Chengdu, 610003)

ABSTRACT

Polycarbosilane (PCS) was irradiated in air by electron beam generated by an accelerator, and then heated to high temperature to fabricate SiC functional ceramics. Results showed that crosslinking bonds including Si-C-Si and Si-O-Si were formed in the irradiated products, and the pyrolysis temperature was consequently elevated from 300 °C of the non-irradiated PCS to more than 500 °C of samples irradiated to 2.3 MGy or above. Low molecular weight polycarbosilane and CH₄ were detected in the pyrolysis products. PCS converted to SiC mainly by releasing off CH₄ when absorbed dose was above 2.3 MGy. X-ray diffraction analysis verified that the pyrolysis products have a semi-crystal structure. The major results of this research have been successfully applied to the fabrication of SiC ceramics fibers, also can be used in other area such as fabrication of ceramics based composite materials, ceramics coatings and ceramics microspheres for ICF experiments.

引言

碳化硅(SiC)陶瓷材料不但具有强度高、耐热性能优良的特点,而且与金属有良好的相容性^[1]。近期还发现这种材料对 50 GHz 的高频段雷达波具有高达约 30 dB 的吸收能力,在陶瓷基复合材料、陶瓷纤维以及陶瓷涂层等新型材料领域具有良好的应用前景^[2]。有机聚合物先驱体转化法制备先进陶瓷,特别是用聚碳硅烷(PCS)制备 SiC,是目前陶瓷基复合材料研究领域的重要方向。先驱体热解之前的不熔化处理是至关重要的必须步骤^[3],对陶瓷产率、热解产物的致密度和最终材料的性能具有重要的影响。在空气中加热使 PCS 纤维表面氧化^[4,5]而达到不熔化的目的是一种简单易行的方法,但由于产物纯度低,所得材料的力学强度尤其是高温性能有待提高。国外已在探索其它不熔化方法^[6,7],以改善 SiC 陶瓷和陶瓷纤维的高温性能。本工作利用中国工程物理研究院现有的电子加速器和其它设施在空气中辐照 PCS,研究了辐照产物的化学结构及其热解反应机理,探讨了辐照法制备 SiC 功能陶瓷材料的可行性。

1 实验部分

1.1 原材料与辐照方法

用 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ 为原料合成 PCS 先驱体^[8],经测定其熔程为 180~190 °C。将装有粉末状 PCS 样品(平均粒度约 100 nm)的培养皿(试样质量厚度为 1.5 mg/mm²)置于传送小车上,用 Cockcroft-Walton 类 EPS 型电子加速器(日本日新高压公司制造)在空气中辐照。所用电子束能量 $E=1.80$ MeV,工作束流 $I=7.5$ mA。通过调节车速和通行次数控制吸收剂量,单次辐照的剂量参照文献[7]所述方法确定。

1.2 分析与测试

将辐照后的各种样品与 KBr 混合研磨并压制成薄片试样,用 Nicolet IR 710 型 Furiour 变换红外谱仪(FTIR)测试其红外光谱。将样品溶于四氢呋喃(THF)后,用 Waters 244 型凝胶渗透色谱仪以 THF 为流动相测定其分子量。将辐照样品在自建的高温管式炉中(N_2 气氛)热解后,用日本理学电镜 3015 型 X-射线衍射仪分析其衍射谱。用 DuPont TG 951 型热重分析(TGA)仪在高纯氮气气氛中测定辐照样品的热失重曲线,升温速度为 20 °C/min。TGA-FTIR 联用分析所用接口温度为 200 °C,高纯氮气流速为 120 ml/min。

2 结果与讨论

2.1 电子束辐照聚碳硅烷的化学结构

辐照后的 PCS 样品其红外光谱如图 1 所示。波数 800 cm⁻¹、1260 cm⁻¹为 CH_3 的吸收峰,其中 800 cm⁻¹峰还叠加有 C-H 键的非平面摇摆振动吸收峰。2960 cm⁻¹、2900 cm⁻¹处的吸收峰由 C-

H 拉伸振动引起。1410 cm^{-1} 处的微弱双峰由 CH_3 的 C-H 弯折振动引起。波数为 2100 cm^{-1} 的吸收峰归属于 Si-H 键的拉伸振动, 其强度随吸收剂量增加而减弱。这是由于 Si-H 的键能相对较低, 在受到辐射作用后断裂而参与后续的各种反应。波数 1020 cm^{-1} 的峰是 Si-C-Si 键的吸收峰, 其峰位随吸收剂量增加而向高波数位移, 并有增强的趋势, 说明生成了 Si-C-Si 型的交联结构。Si-Si 键其吸收峰叠加在 400~800 cm^{-1} 之间的峰上, 通过 FTIR 谱图分析很难检测到; 另一方面, 由于 Si-Si 键的键能较小, 其形成几率不高。

波数为 3400 cm^{-1} 的宽吸收峰是羟基(-OH)的特征峰; 该峰强度随吸收剂量增加而逐渐增强。制样所用 KBr 的 FTIR 谱图中在 3400 cm^{-1} 处并未发现明显的吸收峰, 表明该峰不是由试样吸水所致。未辐照的试样在 3400 cm^{-1} 处的微弱吸收峰主要是在 PCS 的合成过程^[6]中所引入的。在空气中辐照时, 氧分子被激活而成为活性的臭氧(O_3), 进攻 Si-H 键而发生反应, 形成 Si-O-O-H, 并进一步转化为 Si-OH, 或者通过-Si-O-O-C-或-Si-O-O-Si-形成交联结构^[8]。

吸收剂量高于 1.7 MGy 后, 在波数 1710 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 处出现了微弱吸收峰。前者是由 C-H 侧链氧化生成的羰基($\text{C}=\text{O}$)的拉伸振动所引起的。这说明在剂量提高后 PCS 的 C-H 侧链将发生辐射氧化反应。在波数 1100 cm^{-1} 处叠加在 1080 cm^{-1} 的吸收峰归属于 Si-O-Si 或 Si-O-C 型的交联结构中的 Si-O 拉伸振动。

图 1 所示结果表明, 辐照后的 PCS 试样其 Si- CH_3 峰(1260 cm^{-1})强度变化并不明显, 而 Si-H 峰(2100 cm^{-1})强度则随吸收剂量增加而减弱。如下式所示, 以 1260 cm^{-1} 处的峰为相对标准, 可以求得 Si-H 基团的相对反应程度:

$$\text{Si-H 基团反应程度}(\%) = \frac{A_0/A'_0 - A/A'}{A_0/A'_0} \times 100 \quad (1)$$

式中, A_0 和 A'_0 分别为未辐照 PCS 的红外光谱图中 Si-H(2100 cm^{-1})和 Si- CH_3 (1260 cm^{-1})对应吸收峰的强度值, A 和 A' 为辐照后 PCS 的 Si-H 与 Si- CH_3 吸收峰的强度值。由图 2 所示结果可知, 随着吸收剂量的提高, Si-H 的反应程度呈线性趋势升高。

从图 3 所示的凝胶渗透色谱(GPC)分析结果可知, 辐照 PCS 的数均分子量(M_n)随剂量增加而有较小的升高趋势, 而重均分子量(M_w)随剂量提高则明显增加。在通常情形下,

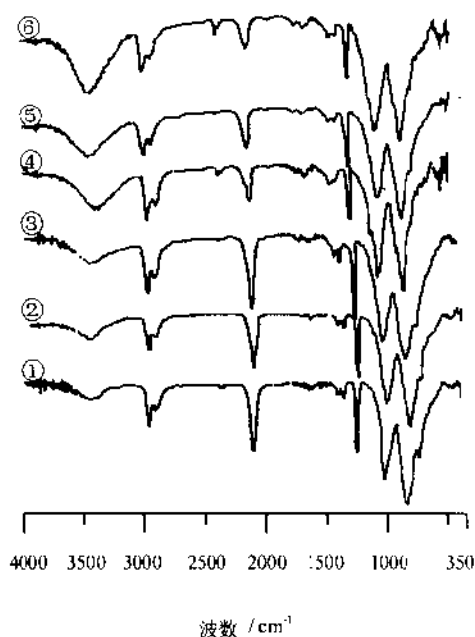


图 1 电子束辐照 PCS 试样的 FTIR 谱图

① 未辐照试样; ② 吸收剂量 0.84 MGy, ③ 吸收剂量 1.1 MGy; ④ 吸收剂量 1.7 MGy; ⑤ 吸收剂量 3.5 MGy, ⑥ 吸收剂量 4.1 MGy。

聚合物在 MGy 级的吸收剂量下已经严重降解, 而 PCS 的分子量却随剂量增加而逐渐升高, 这表明 PCS 可能具有与一般聚合物不同的辐射交联反应机理。

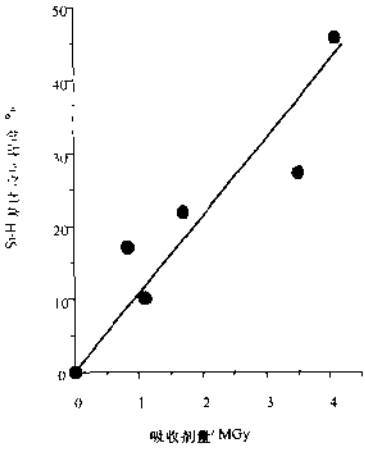


图2 Si-H 基团反应程度¹与吸收剂量间的关系

通常的高聚物 ($M_w > 10^6$) 其分子链很长, 辐射交联 (H 型) 的结果是很快形成三维网状结构, 并产生凝胶。而 PCS 的分子量则很小 ($M_w \approx 10^3$), 其分子链较短, 其辐射交联属于 Y 型交联, 所以 PCS 在 MGy 级的超高剂量辐射作用下, 其分子量仍然呈上升趋势。

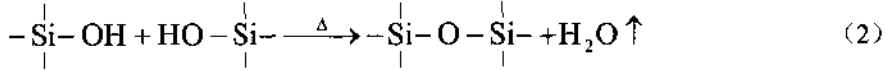
2.2 电子束辐照聚碳硅烷的热解行为

如图 4 所示, PCS 的分解温度随剂量增加而提高。未辐照的 PCS 在 310 °C 时即开始分解, 剂量提高到 2.3 MGy 后分解温度升高至 500 °C。在辐射吸收剂量逐步提高以后, PCS 的热分解残留物的量也逐渐增加, 即陶瓷产率随剂量增加而提高。在剂量继续提高时, 热解残留物的量则保持在 81% 左右而趋于平衡 (如表 1 所示)。

表 1 PCS 试样的热分解残留物重量

吸收剂量 / MGy	0	0.84	1.1	2.3	3.5	4.1
热解产物重量 / %	61.9	67.0	68.0	80.4	81.0	80.6

起始分解温度以前试样的轻微失重可能起因于 Si-OH 的缩合反应以及试样表面吸附物的蒸发。我们对辐照后的试样在 200 °C 条件下 (N₂ 气氛) 处理 1 h 前后的红外光谱进行了分析; 结果表明, 3400 cm⁻¹ (Si-OH) 处的吸收峰在热处理以后明显减弱, 而叠加在 1080 cm⁻¹ 吸收峰处的 1100 cm⁻¹ (-Si-O-Si-) 峰其强度则略有增大。这表明 Si-OH 的缩合反应是引起起始分解温度前试样失重的主要因素:



缩合反应产生的 -Si-O-Si- 将在 PCS 中形成额外的交联结构, 可进一步提高其不溶化程度。

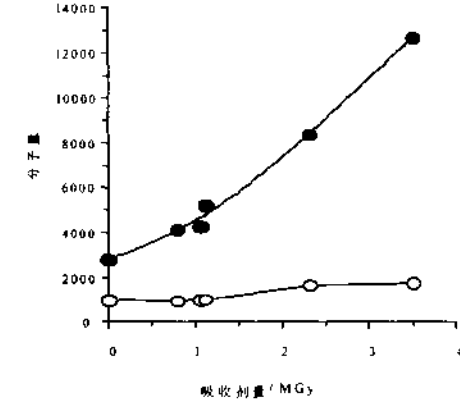


图3 空气中电子束辐照聚碳硅烷的分子量

(●重均分子量 ○数均分子量)

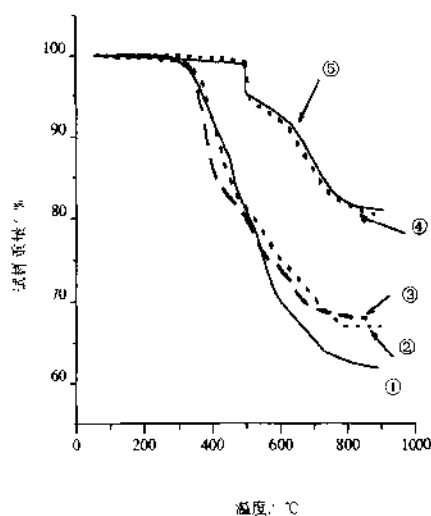


图4 N_2 气氛中各PCS试样的热重分析谱图
①未辐照试样; ②吸收剂量0.84 MGy; ③吸收剂量1.1 MGy;
④吸收剂量2.3 MGy; ⑤吸收剂量3.5 MGy。

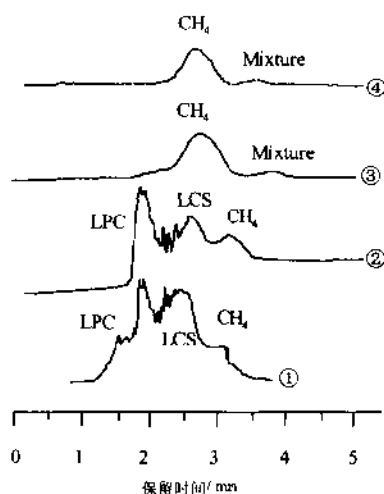


图5 热解气相产物的Gram-Schmidt重建色谱图
①未辐照试样; ②吸收剂量0.84 MGy;
③吸收剂量2.3 MGy; ④吸收剂量4.1 MGy。

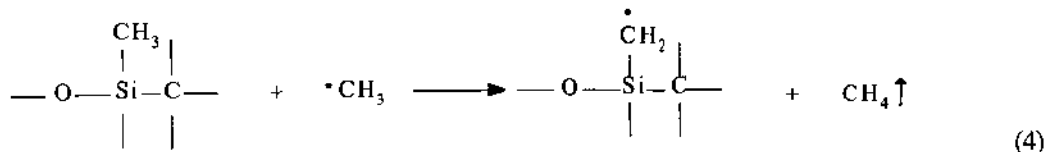
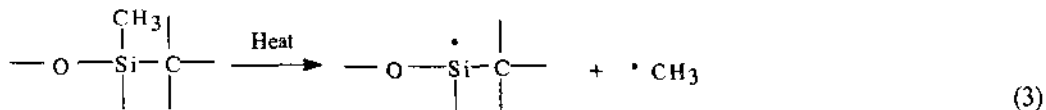
将 TGA 分析中的逸出产物通过一个特制的接口导入 FTIR 谱仪的样品池中, 并测定其 FTIR 吸收谱, 所得结果如图 5 所示。图中纵坐标为相应保留时间时逸出产物的总吸光度, 代表其相对含量。

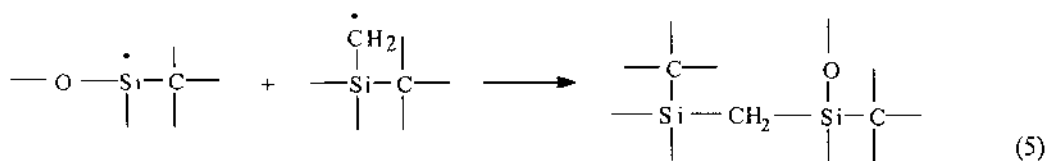
由图 5 所示结果可知, 随着吸收剂量逐步提高, 逸出产物的重建色谱图的结构也渐趋简单, 即热解产物的组成渐趋简单化。

在剂量低于 2.3 MGy 时, PCS 在温度达到 300 °C 时即开始分解, 并析出低分子量的聚碳硅烷 (LPCS); 温度升高至 400 °C 以后, 析出产物的 FTIR 谱表明在波数 2300 cm^{-1} 处有较强吸收峰, 该产物是组成较复杂的碳硅类低分子量化合物以及甲烷 (CH_4) 等的混合物; 在温度高于 600 °C 时检测到的产物的 FTIR 谱表明主要是 CH_4 。

在剂量增加至 2.3 MGy 后, PCS 的主要热解产物是 CH_4 。温度升高到近 800 °C 时析出的少量产物的 FTIR 谱则较复杂, 很难分析其组成。

根据以上讨论, 可以认为 PCS 辐照产物的主要热解反应如下:





形成-Si-C-Si-的结构后,经烧结后即转化为 SiC 陶瓷结构材料,而辐照产物中存在的少量-Si-O-Si-结构则转化为 SiO₂。热解过程中还有可能释出 H₂ 等其它产物,在我们的实验中用 FTIR 谱分析未能检测到。低剂量辐照的 PCS 由于交联程度小,热解时容易解聚产生小分子量 PCS 产物以及硅碳类低分子量化合物。

2.3 热解陶瓷产物的结构与组成

将已辐照各种剂量的 PCS 试样在管式炉内于 N₂ 气氛中以 100 °C/h 升温至 1200 °C,恒温 1 h 后自然冷却至室温。将烧结产物进一步研磨后,用 X-射线衍射仪分析其晶相结构,结果如图 6 所示。2 θ=36°, 2 θ=60°和 2 θ=72°处的衍射峰其 Miller 指数分别为 111、220 和 311。111 为非晶区的衍射峰,220 和 311 则为 β-SiC 的衍射峰。

表 2 烧成产物的氧元素含量 (1200 °C, 1 h)

吸收剂量 / MGy	0.84	1.1	1.7	2.3	3.5	4.1
氧质量分数 / %	2.5	4.1	4.7	5.1	9.7	10.1

由图 6 所示结果可知,PCS 的热解固相产物是含有部分 β-SiC 微晶结构的产物。随着吸收剂量的提高,晶态衍射峰的强度先增强,然后却有加宽并减弱的趋势。在本工作中我们采用的是通过增加辐照次数的方法提高吸收剂量;在高剂量下辐照时与空气接触的时间相应较长,导致 PCS 试样中引入的氧增多,其热解固相产物中生成的无定型的 SiO₂ 含量升高,从而引起图 6 所示的晶态衍射谱峰强度减弱的现象。

热解固相产物的红外光谱表明,在波数 800 cm⁻¹ 和 1090 cm⁻¹ 处有两个较强的吸收峰。前者由 Si-C 键的拉伸振动所引起,而后者则归属于 Si-O 键的拉伸振动。实验结果表明,随着吸收剂量增加, Si-O 键所对应的吸收峰强度逐渐提高。表 2 所示的元素分析结果,在吸收剂量低于 2.3 MGy 时热解产物的氧质量分数不高于 5%,而传统的热氧化不熔化法 SiC 陶瓷^[6]其氧质量分数高达 15%~20%。由此可知,经由辐射法制备 SiC 陶瓷可以显著降低氧含量,从而能够优化材料的性能。

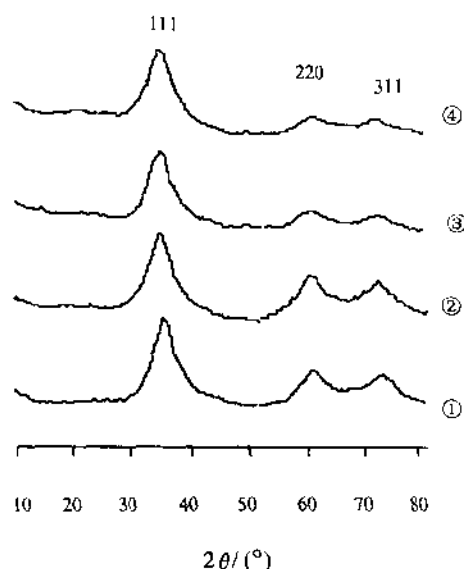


图6 经各种剂量辐照后的 PCS 其热解产物的 X 射线衍射谱图

① 吸收剂量 1.7 MGy; ② 吸收剂量 2.3 MGy;
③ 吸收剂量 3.5 MGy; ④ 吸收剂量 4.1 MGy。

3 结 论

(1) 在空气中用电子束辐照 PCS 先驱体能够达到不熔化的目的, 该先驱体主要通过 Si-H 键断裂而形成 Si-C-Si、Si-O-Si 等类型的交联键, 从而能够在高温下具有不熔融的特性。

(2) 辐照后的 PCS 主要通过 Si-CH₃ 侧基的断裂而在高温下重排转化成 SiC, 其起始分解温度以及热解固相产物的重量分数皆随辐射吸收剂量增加而提高。在剂量高于 2.3 MGy 以后, 固相产物的重量则不再随剂量增加而升高, 即电子束辐照 PCS 在 2.3 MGy 时其热解陶瓷产率已达最大值。

(3) 在 1200 °C 条件下烧成的 SiC 产物为含有 β-SiC 的半结晶材料, 其结晶度在 2.3 MGy 时达最高值。产物中的氧含量低于现有的热氧化不熔化法 SiC 陶瓷。

参 考 文 献

- 1 吴人洁. 复合材料学报, 1987, 4(3): 1
- 2 王永寿. 飞航导弹, 1994(11): 51
- 3 许云书. 材料导报, 1997, 11(2): 65
- 4 Yajima S, Okamura K. Nature, 1976, 261: 683
- 5 苏波等. 材料研究学报, 1994, 8(2): 163
- 6 五零五材料实验研究室. 国防科技大学学报, 1985, (1): 71
- 7 卜晓光, 栗原正. 原子力工业, 1969, 15(12): 11
- 8 藤田忠男, 岗村清人. 高分子加工, 1993, 42(4): 7