

# $\gamma$ 射线辐照实现聚碳硅烷基树脂较低温度下固化 \*

朱亚林, 汪涛\*\*, 王炜

(南京航空航天大学, 南京 211106)

**摘要:** 通过小剂量  $\gamma$  射线辐照预固化, 抑制热固化缺陷, 改善聚碳硅烷基树脂固化行为, 分析了不同辐照剂量对聚碳硅烷基树脂体系固化反应的影响, 探讨了  $\gamma$  射线辐照降低聚碳硅烷基树脂的固化温度行为。采用  $\gamma$  射线辐照和热重-差示扫描量热法、红外光谱法等探讨了  $\gamma$  射线辐照树脂的反应机理。结果表明, 聚碳硅烷基树脂经  $\gamma$  射线 40 kGy 的剂量辐照后, 反应起始温度 ( $T_i$ ) 降低了 24.3℃, 反应峰顶温度 ( $T_p$ ) 降低了 39.8℃; 且放热峰变得尖锐、放热量大。 $\gamma$  射线辐照树脂主要引发  $\text{CH}=\text{CH}_2$  及少量的  $\text{Si}-\text{H}$  基团发生反应。

**关键词:** 聚碳硅烷基树脂,  $\gamma$  射线辐照, 固化温度, 反应机理

**中图分类号:** O634.4<sup>+</sup>1 **文献标识码:** A **doi:**10.11941/j.issn.1009-4369.2015.02.002

聚碳硅烷 (Polycarbosilane) 是陶瓷先驱体转化法制备高温结构用 SiC 基复合材料的主要原料<sup>[1]</sup>, 是由 Si、C 和 H 等元素形成多支链结构的有机硅低聚物<sup>[2]</sup>。先驱体浸渍裂解法 (PIP) 是近年来新兴的制备方法<sup>[3]</sup>, 通过在前驱体中加入交联剂, 使体系交联形成网络结构, 可防止前驱体裂解时坍塌、变形甚至流出增强体<sup>[4]</sup>, 还在一定程度上减少小分子物的生成, 提高陶瓷产率<sup>[5]</sup>。然而, 树脂固化温度越高, 产生的热应力越大, 因为温度变化时产生的应力正比于温度的变化。所以降低固化温度, 可以防止热应力过大, 提高树脂综合性能, 并且固化温度的降低对提高树脂的附着力、提高施工工效具有重要的意义。

本实验拟通过小剂量  $\gamma$  射线辐照预固化, 抑制热固化缺陷, 改善聚碳硅烷基树脂固化行为, 分析了不同辐照剂量对聚碳硅烷基树脂体系固化反应的影响, 探讨了  $\gamma$  射线辐照降低聚碳硅烷基树脂的固化温度行为。这一工作为改善聚碳硅烷基树脂体系的工艺参数提供理论与实验依据, 并且对实践及科研应用具有指导意义。

## 1 实验

### 1.1 主要原料及仪器设备

聚碳硅烷 (PCS): 黄褐色脆性固体, 软化点为 180 ~ 210℃, 平均摩尔质量 1 500 ~ 1 800 g/mol,

密度  $\rho = 1.15 \text{ g/cm}^3$ , 含氧量约 1.2%, 国防科技大学; 二乙烯基苯 [DVB,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHCH}_2)_2$ ]: 淡黄色透明液体, 数均摩尔质量为 130 g/mol, 沸点 195℃, 纯度 80%, 室温黏度小于 10 mPa·s, 作为 PCS 的溶剂和交联剂, 上海百灵威化学科技有限公司; 二甲苯 ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ ): AR, 无色透明液体, 用于固化产物凝胶含量测定, 上海实意化学试剂有限公司。

<sup>60</sup>Co- $\gamma$  射线辐照源: 源活度  $1.48 \times 10^{16} \text{ Bq}$ , 剂量率 1 kGy/h, 南京航空航天大学辐照中心; 热重-差示扫描量热分析仪: STA409, 升温速率  $\beta 10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 保护气氛  $\text{N}_2$ , 流量 60 mL/min, 温度范围是 50 ~ 270℃, 德国 NETZSCH 公司; 傅立叶变换红外光谱仪: NEXU670, 美国尼高力公司。

### 1.2 样品制备

以聚碳硅烷为陶瓷先驱体, 二乙烯基苯为溶剂, 将聚碳硅烷溶解于二乙烯基苯中, 两者配比为 1:0.7。

### 1.3 测试方法

对聚碳硅烷基树脂进行  $\gamma$  射线辐照, 辐照剂量分别为 0、20 和 40 kGy, 结合 DSC、TG、FT-

收稿日期: 2014-08-14。

作者简介: 朱亚林 (1990—), 男, 硕士生, 主要从事聚碳硅烷材料不熔化处理及裂解的研究。

\* 基金项目: 十二五总装预研项目 (1006-NCF11001)。

\*\* 联系人, E-mail: zhuyalinuuaa@nuaa.edu.cn。

IR 和凝胶含量测试分析, 测试  $\gamma$  射线辐照降低 PCS/DVB 体系的固化温度机理。

凝胶含量: 先称取交联产物的质量, 再选择二甲苯作为溶剂, 将交联固化产物放置于二甲苯中 24 h 之后取出, 排除二甲苯后称量, 两者质量之比即为凝胶含量; 陶瓷产率: 固化产物在一定的升温制度下高温裂解后的裂解产物与固化产

物质量之比 (裂解温度为 1 300℃)。

2 结果与讨论

2.1 反应机理

二乙烯基苯既可以发生自交联, 又可以与聚碳硅烷中的 Si—H 键发生硅氢化反应。聚碳硅烷及二乙烯基苯结构式如式 1。

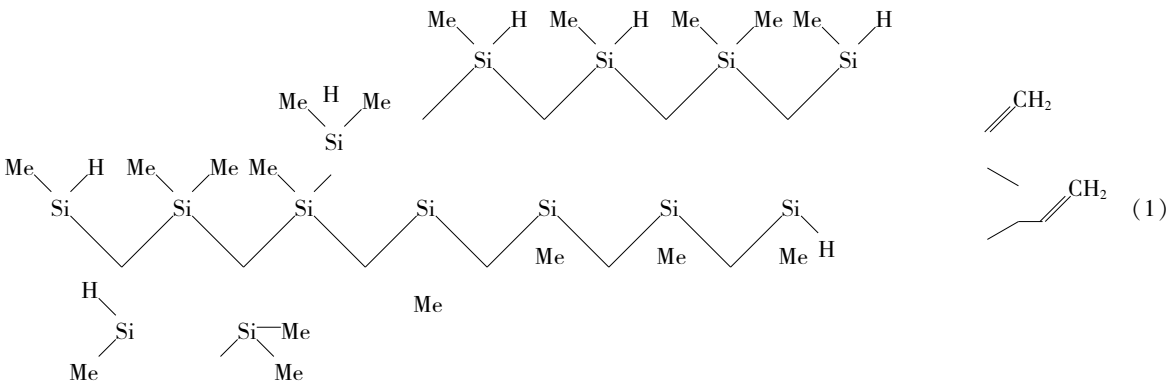


图 1 为聚碳硅烷及二乙烯基苯在  $\gamma$  射线辐照下激发出来的自由基<sup>[6]</sup>。 $\gamma$  射线辐照单体可以引发单体分子的电离与激发, 二乙烯基苯单体被  $\gamma$  射线辐照引发电离与激发的初级自由基为  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot$ , PCS 是低聚物, 平均摩尔质量为 1 500 ~ 1 800 g/mol, 分子链中有一个或多个可供进一步聚合反应的活性基团。这些活性基团可进行自由基聚合, 形成桥联结构<sup>[7]</sup>。

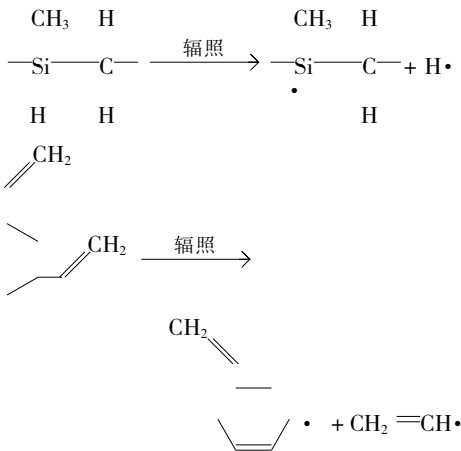
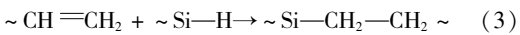
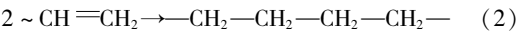


图 1  $\gamma$  射线辐照激发聚碳硅烷和二乙烯基苯示意图

故聚碳硅烷和二乙烯基苯树脂体系中经  $\gamma$  射线辐照后可能进行的聚合反应如式 2 ~ 3<sup>[8-9]</sup>。



$\gamma$  射线辐照剂量率较低, 乙烯基自聚合反应较易发生, 且硅氢聚合反应分散在其中, 但聚合程度都较低, 树脂仍为液体并无凝胶。

小剂量的  $\gamma$  射线辐照引发聚碳硅烷基树脂自由基辐射聚合以及部分辐射聚合。自由基聚合反应是链式反应, 聚合反应可分为链引发、链增长和链终止三个阶段进行。 $\gamma$  射线辐照可以引发聚碳硅烷和二乙烯基苯体系分子的电离与激发, 聚碳硅烷和二乙烯基苯体系提供初级自由基, 初始粒子提供的初级自由基包括  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot$  和  $\cdot\text{H}$  等, 初始自由基再与聚碳硅烷和二乙烯基苯体系中的单体形成单体自由基, 自由基不断地与链结合增长生成单体自由基。最后链以双基复合或歧化反应的方式终止<sup>[10-11]</sup>。PCS 上的—Si—H 键与 DVB 的—CH=CH<sub>2</sub> 发生硅氢化聚合反应, 且 DVB 中的两个—CH=CH<sub>2</sub> 的可发生自聚合反应。

2.2 树脂的 IR 分析

图 2 为聚碳硅烷树脂体系在  $\gamma$  射线不同辐照剂量下的 IR 光谱。

辐照聚合时 Si—CH<sub>3</sub> 不发生变化, 故以 1 250 cm<sup>-1</sup> 处的 Si—CH<sub>3</sub> 特征吸收峰的高度的比值来度量各基团相对吸收强度的变化。图 2 中, 经  $\gamma$  射线辐照后的树脂与未辐照的树脂红外曲线相比而言, 2 098 cm<sup>-1</sup> 处为 Si—H 的伸缩振动峰强度减弱, 在 1 406 cm<sup>-1</sup>、1 444 cm<sup>-1</sup> 处的

—C—H 变形振动峰、1 610 ~ 1680  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰减弱、1 820  $\text{cm}^{-1}$  处的 —CH = CH<sub>2</sub> 逐渐消失, 831  $\text{cm}^{-1}$  处的 Si—C—Si 的 Si—C 伸展振动峰增强, 且 1 023  $\text{cm}^{-1}$  处的 Si—O—Si 处的 Si—O 伸展振动峰增强。树脂经  $\gamma$  射线辐照后主要是 CH = CH<sub>2</sub> 及少量的 Si—H 基团发生反应。

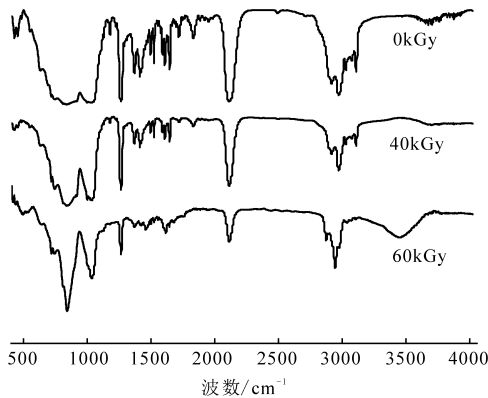


图 2 聚碳硅烷树脂经  $\gamma$  射线辐照后的红外光谱图

2.3 树脂的 DSC 分析

聚碳硅烷树脂经  $\gamma$  射线 40 kGy 剂量辐照后仍为液体并无凝胶。辐射引发反应可在聚碳硅烷树脂体系中均匀进行, 避免局部过热及不均匀反应。在实际固化反应中固化反应起始温度 ( $T_i$ ) 低意味着开始反应的温度低, 容易固化; 峰顶温度 ( $T_p$ ) 对工艺条件的选择有着重要的指导意义; 反应峰宽表示反应可在较宽温度范围进行, 即反应比较缓和。图 3 是  $\gamma$  射线辐照后的聚碳硅烷树脂的 DSC 曲线。

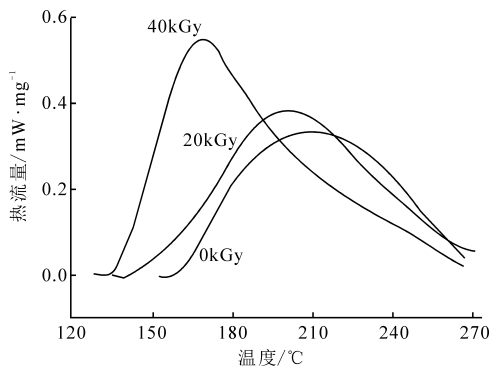


图 3 聚碳硅烷树脂的 DSC 曲线

由图 3 可见, DSC 图上在 120 ~ 270℃ 之间有一个固化放热峰。未经  $\gamma$  射线辐照的聚碳硅烷树脂放热峰的  $T_i$  为 160.7℃,  $T_p$  为 208.2℃; 经  $\gamma$  射线辐照 20 kGy 后, 树脂放热峰的  $T_i$  为 145.8℃,  $T_p$  为 200.1℃; 树脂经  $\gamma$  射线辐照 40 kGy 后, 树

脂放热峰的  $T_i$  为 136.4℃,  $T_p$  为 168.4℃。

树脂经  $\gamma$  射线辐照 40 kGy 后  $T_i$  比未经  $\gamma$  射线辐照降低了 24.3℃,  $T_p$  降低了 39.8℃。可见, 聚碳硅烷树脂经 40 kGy 的  $\gamma$  射线辐照后, 反应开始时  $T_i$  较低, 固化较容易发生; 且  $T_p$  下降较大 (39.8℃), 固化反应温度的下降可抑制热固化缺陷。树脂经  $\gamma$  射线辐照 20 kGy 辐照后放热峰形状变化较小且  $T_p$  有所降低, 这表明  $\gamma$  射线辐照初期, 辐照对树脂固化反应的影响较小, 随着辐照剂量的加大, 辐照对树脂影响加大, 对固化放热峰影响较大, 即放热峰变尖锐且反应温度降低。从图 1 中可以看出, 树脂经  $\gamma$  射线辐照 40 kGy 后  $T_i$  与反应速率最快的  $T_p$  差值较小, 反应放热较剧烈。从工艺上讲, 可将固化温度设在  $T_i$  和  $T_p$  之间, 不仅固化温度比起未辐照树脂大幅度地降低, 而且反应剧烈, 反应所需时间缩短。

表 1 为聚碳硅烷树脂经  $\gamma$  射线辐照后的放热焓。

表 1 聚碳硅烷树脂经 $\gamma$ 射线辐照后的放热焓			
辐射剂量/kGy	0	20	40
放热焓/ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	156.2	163.6	179.7

由表 1 可见, 随着  $\gamma$  射线辐照剂量的增加, 放热峰面积增大, 40 kGy 的辐照剂量下的树脂放热焓为 179.7 J/g。树脂经  $\gamma$  射线 40 kGy 辐照后在  $T_i$  与  $T_p$  之间放热峰尖锐且面积较大, 放热剧烈。在  $T_p$  温度之后放热较平缓, 反应较缓慢。原因是聚碳硅烷树脂经  $\gamma$  射线 40 kGy 辐照后, 在  $T_i$  与  $T_p$  之间固化反应基团迅速被激发, 反应剧烈。

2.4 树脂的 TG - DTG 分析

图 4 为  $\gamma$  射线辐照后聚碳硅烷树脂的 TG 曲线。

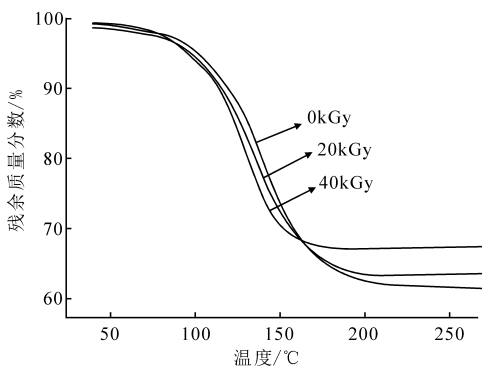


图 4 聚碳硅烷树脂的 TG 曲线

由图 4 可见,随着  $\gamma$  射线辐照剂量的增加,树脂质量损失率减小。未经  $\gamma$  射线辐照的树脂失重率为 37.44%,经  $\gamma$  射线 20 kGy 辐照的树脂质量损失率为 35.24%,且经  $\gamma$  射线 40 kGy 辐照后树脂的质量损失率降至 33.09%。质量损失是由于残留的小摩尔质量的分子在升温过程中的挥发。随着  $\gamma$  射线辐照剂量增加,聚碳硅烷基树脂的聚合程度加大, $\gamma$  射线辐照后的体系在升温过程中,挥发出小分子减少,质量损失率减小。

图 5 为聚碳硅烷基树脂的 DTG 曲线。

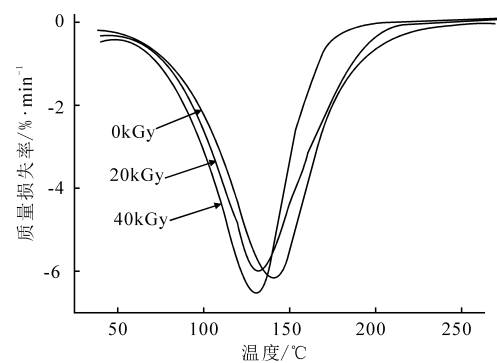


图 5 聚碳硅烷基树脂的 DTG 曲线

由图 5 可见,随着  $\gamma$  射线辐照剂量的增加,质量损失速率最大所对应的温度降低,未经  $\gamma$  射线辐照的树脂质量损失速率最大时所对应的温度为 140.3℃,经  $\gamma$  射线 20 kGy 辐照的树脂质量损失速率最快时所对应的温度为 132.9℃,且经  $\gamma$  射线 40 kGy 辐照后树脂质量损失速率最快时所对应的温度降至 129.7℃。随着辐照剂量的增加,聚碳硅烷基树脂聚合程度越大,体系在升温过程中挥发出的分子主要是那些未参与交联的小分子,这些分子的摩尔质量较小且较难参与交联反应。 $\gamma$  射线辐照剂量越大,摩尔质量较大些的分子便参与交联反应,残留的小摩尔质量的分子在升温过程中便挥发掉。所以随着  $\gamma$  射线辐照剂量的增加,质量减少速率所对应的温度降低。而小分子的存在却保证了体系的黏度和流动性。

2.5 树脂固化产物凝胶含量及陶瓷产率分析

图 6 和图 7 分别为聚碳硅烷基树脂未辐照与  $\gamma$  射线 40 kGy 辐照后在不同温度下热固化产物的凝胶含量及陶瓷含量图(热固化保温时间均为 2 h)。

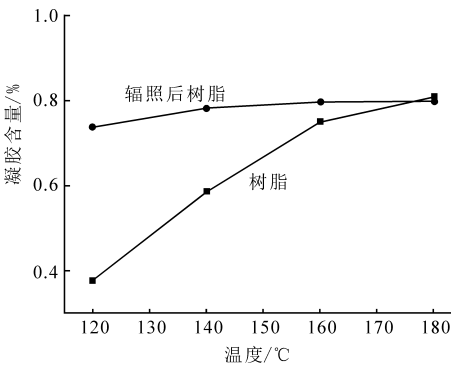


图 6 聚碳硅烷基树脂热固化产物的凝胶含量

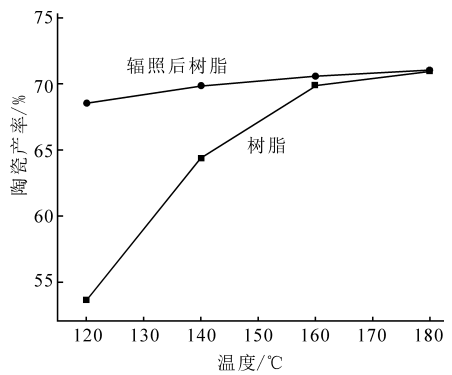


图 7 聚碳硅烷基树脂热固化产物的陶瓷产率

由图 6、图 7 可见,经  $\gamma$  射线 40 kGy 辐照后的树脂 120℃、2 h 的固化产物的凝胶含量和陶瓷产率与未经辐照的树脂在 160℃、2 h 的热固化产物相近。表明经  $\gamma$  射线 40 kGy 辐照后的树脂固化温度降低,即  $\gamma$  射线辐照聚碳硅烷基树脂可降低其热固化温度。且随着固化温度的升高,辐照后树脂的热固化产物的凝胶含量与陶瓷产率增幅较小,而未经辐照处理的树脂凝胶含量与陶瓷产率增幅较大。

3 结论

通过小剂量  $\gamma$  射线辐照预固化,抑制热固化缺陷,改善聚碳硅烷基树脂固化行为,分析了不同辐照剂量对聚碳硅烷基树脂体系固化反应的影响,探讨了  $\gamma$  射线辐照降低聚碳硅烷基树脂的固化温度行为。

$\gamma$  射线辐照和热重-差示扫描量热法、红外光谱法等研究聚碳硅烷基树脂显示,树脂经  $\gamma$  射线 40 kGy 辐照后,聚碳硅烷基树脂放热峰反应起始温度  $T_i$  为 136.4℃,反应峰值温度  $T_p$  为

168.4℃,  $T_i$ 比未经 $\gamma$ 射线辐照降低了24.3℃,  $T_p$ 降低了39.8℃, 且树脂经 $\gamma$ 射线40 kGy辐照后反应峰变得尖锐, 反应剧烈。随着辐照剂量的增加, 辐照对树脂影响加大,  $\gamma$ 射线辐照剂量为40 kGy时, 树脂质量损失率减小为33.09%且树脂失重最快时所对应的温度降低。经 $\gamma$ 射线40 kGy辐照后的树脂120℃、2h的固化产物的凝胶含量和陶瓷产率与未经辐照的树脂在160℃、2h的热固化产物相近。树脂经 $\gamma$ 射线辐照后主要引发 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 及少量的 $\text{Si}-\text{H}$ 基团发生反应。 $\gamma$ 射线辐射引发反应可在聚碳硅烷基树脂体系中均匀进行, 避免局部过热及不均匀反应。

### 参考文献

- [1] JOHNSON D W, EVANS A G, GOETTLER R W. Ceramic fibers and coatings: advanced materials for the twenty-first century [M]. Washington D C: National Academy Press, 1998:1.
- [2] XIE K, ZHANG C, CHEN C, et al. Synthesis of SiC ultrafine powders by thermal decomposition of LPS[J]. J Inorg Mater, 1997, 12: 291-296.
- [3] ZHOU C, CHANG R Z, Haifeng H, et al. Preparation of 3D- $\text{C}_f$ /SiC composites at low temperatures[J]. Mater Sci Eng:A, 2008, 488(1): 569-572.
- [4] BAE J C, CHO K Y, YOON D H, et al. Highly efficient densification of carbon fiber-reinforced SiC-matrix composites by melting infiltration and pyrolysis using polycarbosilane[J]. Ceram Int, 2013, 39(5): 5623-5629.
- [5] 薛金根, 王应德, 冯春祥, 等. 先驱体聚碳硅烷的合成研究进展[J]. 有机硅材料, 2004, 18(2): 25-28.
- [6] OKAMURA K, SEGUCHI T. Application of radiation curing in the preparation of polycarbosilane derived SiC fibers[J]. Inorg Organomet Polym, 1992, 2(1): 171-179.
- [7] ZHANG L, ZHAO D, SHEN Z. Cross-linking of polycarbosilane and divinylbenzene and fabrication of nano SiC ceramics[J]. Mater Sci Eng, 2009, 3: 025.
- [8] CHEN M, CHEN Z. Study on cross-linking and ceramic yield of preceramic of polycarbosilane/divinylbenzene [J]. Mater Sci Eng, 2003, 3: 013.
- [9] 苏波, 叶强. 聚碳硅烷/二乙烯基苯的高温裂解[J]. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(6): 65-69.
- [10] WOODS R J, PIKAEV A K. Applied radiation chemistry: radiation processing [M]. New York: Wiley, 1994: 109-113.
- [11] CHARLESBY A. Use of high energy radiation for crosslinking and degradation [J]. Radiat Phys Chem, 1977, 9(1): 17-29.

## $\gamma$ -Ray Irradiation Reduces Curing Temperature of Polycarbosilane Resin

ZHU Ya-lin, WANG Tao, WANG Wei

(Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, Jiangsu)

**Abstract:** The effect of different  $\gamma$ -ray irradiation dosage on the curing reaction of the polycarbosilane resin was characterized, and the reaction mechanism of  $\gamma$ -ray irradiated resin was explored. The curing process of polycarbosilane resin was studied by  $\gamma$ -ray irradiation and thermogravimetry-differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy. Results indicate that the curing starting temperature  $T_i$  of the polycarbosilane resin after  $\gamma$ -ray 40kGy irradiation reduces 24.3℃ and the peak temperature  $T_p$  reduces 39.8℃. The reaction tends to be violent and the reaction exothermic peak area becomes larger.  $\gamma$ -ray irradiated resin is cured mainly via  $\text{Si}-\text{H}$  and  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  reaction.

**Keywords:** polycarbosilane resin,  $\gamma$ -ray irradiation, curing temperature, reaction mechanism

$\gamma$  射线辐照实现聚碳硅烷基树脂较低温度下固化

作者: [朱亚林](#), [汪涛](#), [王炜](#), [ZHU Ya-lin](#), [WANG Tao](#), [WANG Wei](#)  
作者单位: [南京航空航天大学, 南京, 211106](#)  
刊名: [有机硅材料](#)  
英文刊名: [Silicone Material](#)  
年, 卷(期): 2015(2)

引用本文格式: [朱亚林](#). [汪涛](#). [王炜](#). [ZHU Ya-lin](#). [WANG Tao](#). [WANG Wei](#) [γ 射线辐照实现聚碳硅烷基树脂较低温度下固化](#)[期刊论文]-[有机硅材料](#) 2015(2)