

γ 射线辐照改性聚碳硅烷提高热解陶瓷产率

程勇^{1,2} 李小虎^{1,2} 周路路^{1,2} 徐甲强²
张文发¹ 张文礼¹ 刘伟华¹ 沈蓉芳¹ 王谋华¹

¹ (中国科学院上海应用物理研究所 嘉定园区 上海 201800)

² (上海大学理学院 上海 200444)

摘要 在N₂气中用 γ 射线对聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)进行辐照, 利用傅里叶红外光谱分析、凝胶渗透色谱分析和热重分析等手段研究了不同吸收剂量下 PCS 的化学结构、分子量和热分解特性。结果显示, 经 γ 射线辐照处理后的 PCS 轻微失重, 分子量和软化点随着吸收剂量的增加而增加, 说明 PCS 经辐照后发生了分子间的交联反应。红外分析表明, PCS 的交联主要是通过 Si-H 键和 C-H 键的断裂产生新的 Si-C-Si 结构实现的。热重分析表明, PCS 热解为碳化硅的陶瓷产率随吸收剂量的增加显著升高, 剂量达到 1.5 MGy 后 PCS 样品的陶瓷产率基本提高到稳定值, 此时, 陶瓷产率从改性前的 61.9% 提高到 80.0%。

关键词 聚碳硅烷, γ -rays 辐照, 交联, 陶瓷产率

中图分类号 TQ174, TL99

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2016.rj.34.060401

Improving the ceramics yield of polycarbosilane by γ -rays irradiation

CHENG Yong^{1,2} LI Xiaohu^{1,2} ZHOU Lulu^{1,2} XU Jiaqiang² ZHANG Wenfa¹ ZHANG Wenli¹

LIU Weihua¹ SHEN Rongfang¹ WANG Mouhua¹

¹ (Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Jiading Campus, Shanghai 201800, China)

² (College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

ABSTRACT Polycarbosilane (PCS) was irradiated by γ -rays in N₂ atmosphere. The chemical structure, molecular weight, thermal decomposition characteristics of the irradiated PCS were investigated by Fourier transform infrared spectroscopic analysis, gel permeation chromatographic analysis and thermogravimetric analysis, respectively. The results showed that a slight weight loss of PCS was found after γ -rays irradiation, both the molecular weight and softening point of PCS increased with the absorbed dose. These results indicated that crosslinking reactions occurred between PCS molecules induced by γ -rays irradiation. According to the results by Fourier transform infrared spectroscopic analysis, the crosslinking site of PCS was Si-C-Si structure which was formed by combining of Si-H with C-H structure. The ceramic yield of irradiated PCS increased significantly with its absorbed dose. When the absorbed dose reached 1.5 MGy, the ceramic yield increased from 61.9% of non-irradiated sample to a saturated value of 80.0%.

基金资助: 国家自然科学基金(11575279)项目资助

第一作者: 程勇, 男, 1993 年 7 月出生, 2010 年毕业于山西大学, 现为上海大学化学专业在读硕士研究生

通讯作者: 王谋华, 博士, 副研究员, E-mail: wangmouhua@sinap.ac.cn

收稿日期: 初稿 2016-08-11; 修回 2016-10-08

Supported by the National Natural Science Foundation of China (11575279)

First author: CHENG Yong (male) was born in July 1993, and received his bachelor degree from Shanxi University in 2010. Now he is a master candidate in chemistry of Shanghai University

Corresponding author: Ph.D. WANG Mouhua, associate professor, E-mail: wangmouhua@sinap.ac.cn

Received 11 August 2016; accepted 8 October 2016

KEYWORDS Polycarbosilane, γ -rays irradiation, Crosslinking, Ceramic yield**CLC** TQ174, TL99

碳化硅(Silicon carbide, SiC)陶瓷材料具有耐高温、抗腐蚀、质量轻、高硬度以及热膨胀系数小等优点,被广泛应用于航空航天等高端制造领域^[1-4]。先驱体转化法是制备 SiC 陶瓷的重要方法,采用该方法可以制备纤维、纤维复合材料、涂层、微粉等各种形式的 SiC 陶瓷材料^[5]。聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)是一种主链含有 Si 和 C 原子的有机硅聚合物,作为 SiC 陶瓷材料最重要的先驱化合物,分子量和分子结构直接影响其使用性能。例如,熔体流动性好的 PCS 适合熔融纺丝制造纤维;含异质元素的 PCS 可以制备功能性的 SiC 陶瓷材料;支化度高、熔点低的 PCS 适合浸渍-裂解法制备 SiC 复合材料。几十年来,为满足各种 SiC 陶瓷材料制造的需要,PCS 合成和改性的研究备受关注^[6]。辐射改性技术在前驱体法制备 SiC 陶瓷领域具有独特优点,利用辐射法可以避免引入氧元素,从而制备低含氧量的 SiC 陶瓷,它在高温下整体结构具有良好的稳定性、耐高温性^[7-11]。目前,国内外大多数研究^[12-14]关注于 PCS 纤维的辐射固化,而辐射固化 PCS 纤维需要的吸收剂量达 15 MGy 以上,该值是通常高分子辐射加工剂量的 100 倍,因此,辐射改性 PCS 纤维的过程显得费用昂贵。事实上,PCS 是一种交联型的化合物,可以通过较低剂量下辐射改性适度改变其分子量和分子结构,达到改性 PCS 树脂性能的目的。目前,低剂量辐射改性 PCS 本体材料的研究报道很少,本研究将采用较低剂量下辐照 PCS 树脂的方法,研究不同吸收剂量下 PCS 的结构、分子量和陶瓷产率的变化,推测 PCS 辐照交联机理,探讨辐射法改性 PCS 的可行性。辐射法在涂层领域有着十分重要的作用,将未辐照的 PCS 浸渍于材料表面,再进行辐照处理,最后高温裂解为 SiC 陶瓷涂层,得到的 SiC 陶瓷涂层的陶瓷产率将会得到明显的提升。研究中 PCS 树脂最大吸收剂量为 1.5 MGy,即不高于 PCS 纤维辐射固化剂量的十分之一。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

PCS,苏州赛力菲陶纤有限公司,数均分子量为 1300,软化点 205~215 °C; γ 射线源,中国科学

院上海应用物理研究所 Co-60 源,活度为 2.2×10^{15} Bq; WRS-200 自动熔点测试仪(上海); Waters 1525 型高效液相色谱仪(美国); Pyris 1 型 TGA 热重分析仪(美国); Nicolet Avatar 370 型傅里叶变换红外光谱仪(美国)。

1.2 PCS 的 γ 射线辐照

将 PCS 碾成粉末,干燥至恒重,取 20 g 装入玻璃辐照管,充入 N_2 气密封,制得样品。将样品置入 γ 射线源中进行辐照处理,吸收剂量率为 4.35 Gy/h,吸收剂量为 0、250、500、1 250、1 500 kGy。样品辐照后,置于 N_2 气中 200 °C 退火 2 h 备用。

1.3 样品测试

用自动熔点测试仪对 PCS 的软化点进行测试。用红外光谱仪对样品进行红外光谱分析,采用 KBr 压片法,扫描 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} ,波谱范围为 $4\,000\sim400 \text{ cm}^{-1}$ 。用高效液相色谱仪分析 PCS 的分子量及其分布,流动相为四氢呋喃,流速为 1.0 mL/min ,以聚苯乙烯为标准工作曲线进行数据处理。用热重分析仪对样品进行热失重性能表征,起始温度为室温,最终温度为 930 °C,升温速率为 15 °C/min ,载气为 N_2 气,流量为 20 mL/min 。

2 结果与讨论

2.1 PCS 的辐射失重和软化点变化

PCS 容易发生辐射氧化和热氧化反应^[15-16],导致 PCS 含氧量增加。本实验中为了防止辐射氧化和热氧化反应,PCS 样品均在 N_2 气中进行 γ 射线辐照,并在 N_2 气中于 200 °C 进行退火处理以除去 PCS 样品中陷落自由基,防止自由基与空气中的氧气反应。辐照前后 PCS 的重量变化和软化点变化列于表 1。表 1 中未经辐照的样品在 N_2 气中经过 200 °C 热处理后发现重量未发生变化,说明 PCS 在 200 °C 热稳定性良好。PCS 样品经 γ 射线辐照后,重量略微减轻,且随着样品吸收剂量的增加,失重率增大,当吸收剂量为 1 500 kGy 时,重量为原先的 97.7%。PCS 辐射过程中会产生 CH_4 和 H_2 等气体产物导致重量减轻,另外,辐射产生的小分子量 PCS 碎片分子在

后续热处理时挥发也会造成重量减轻。表 1 还列出了辐照前后样品软化温度, 未辐照样品软化点温度为 203 $^{\circ}\text{C}$, 完全熔化温度为 212 $^{\circ}\text{C}$, 熔程为 9 $^{\circ}\text{C}$ 。随着吸收剂量的增加, PCS 软化点温度明显提高, 熔程略微增加, 剂量达 1 500 kGy 时 PCS 的软化点提高了约 60 $^{\circ}\text{C}$, 熔程为 12 $^{\circ}\text{C}$ 。PCS 的软化点温度和熔程往往与其分子量密切相关, 通过凝胶渗透色谱(Gel permeation chromatography, GPC)测量样品辐照前后的分子量变化。

表 1 PCS 先驱体辐照前后的重量和软化点变化
Table 1 Weight and softening point change of PCS before and after irradiation

样品 Sam- ples	吸收剂量 Absorbed dose / kGy	重量变化 Weight change / %	软化点 Softening point / $^{\circ}\text{C}$
a	0	100	203~212
b	250	99.3	220~230
c	500	99.0	222~232
d	1 250	98.1	235~249
e	1 500	97.7	260~272

2.2 分子量变化

图 1 为不同吸收剂量条件下 PCS 的 GPC 曲线。以重均分子量的对数($\lg M_w$)为横坐标, 纵坐标为分子量的微分分布($dw/d(\lg M_w)$)。从图 1 中可以看出, 未辐照的 PCS 分子量分布为单峰, 对应分子量约为 1 513, 分子量分布较窄。经 γ 射线辐照后, PCS 分子量分布发生了明显变化, 主要表现为出现了高分子量的淋出峰, 对应的分子量约为 20 230, 随着吸收剂量逐渐升到 1 500 kGy, 这部分高分子量淋出峰逐渐增强。另外, PCS 原有的低分子量部分峰形基本维持不变。

通过对 GPC 曲线分析可以得出, 在凝胶点剂量前, γ 射线辐照的作用是增加 PCS 的平均分子质量

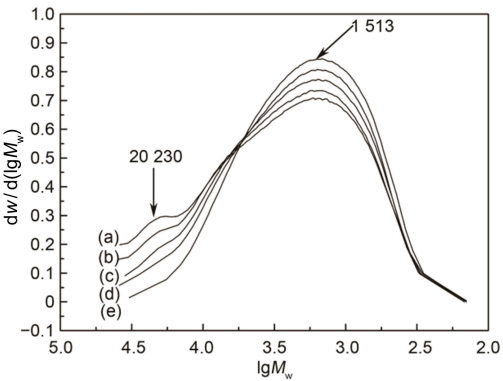


图 1 不同吸收剂量 PCS 的凝胶渗透色谱曲线
Fig.1 GPC curves of PCS after irradiation at different doses

和支化度, 每形成 1 个交联键就减少 1 个独立的 PCS 分子, 随吸收剂量的增大, 交联键不断增多, 分子质量不断增大, 并最终形成三维网络结构。

根据 GPC 曲线, 辐照前后 PCS 数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)和分散系数(P_D)经计算列于表 2。从表 2 中可以看出, 当吸收剂量从 0 kGy 升高到 1 500 kGy 时, 产物的 M_n 、 M_w 显著提高, 分别从 1 300 和 3 145 增加到 1 497 和 5 314, P_D 从 2.5 增大到 3.9。分子量增加表明辐照过程中发生了交联, P_D 增大是因为大分子量部分的比重增加所致。PCS 的分子量增加会导致熔点升高, P_D 增大则与熔程变长的现象一致。

表 2 不同吸收剂量辐照后 PCS 的性能
Table 2 Properties of PCS after irradiation at different doses

样品 Samples	吸收剂量 Absorbed dose / kGy	数均分 子量 M_n	重均分 子量 M_w	分散系 数 P_D
a	0	1 300	3 145	2.5
b	250	1 390	4 107	3.0
c	500	1 417	4 539	3.2
d	1 250	1 477	5 314	3.6
e	1 500	1 494	5 828	3.9

2.3 基于红外光谱的分子结构分析

通过红外光谱可以大致表征 PCS 分子中的支化度等结构变化, 图 2 为不同吸收剂量下 PCS 的红外光谱。2 950 cm^{-1} 和 2 900 cm^{-1} 处为 C-H 伸缩振动, 2 100 cm^{-1} 处为 Si-H 伸缩振动, 1 410 cm^{-1} 处为 Si-CH₃ 结构上的 C-H 变形振动, 1 360 cm^{-1} 处为 Si-CH₂-S 结构中的 C-H 变形振动, 1 250 cm^{-1} 处为 Si-CH₃ 变形振动, 1 020 cm^{-1} 处为 C-Si 的伸缩振动, 830 cm^{-1} 处为 Si-C 键骨架伸缩振动, 3 450 cm^{-1} 和 1 630 cm^{-1} 为溴化钾中水的吸收峰。

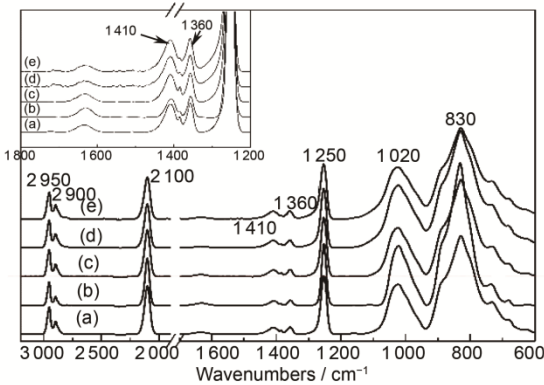


图 2 PCS 经 γ 射线辐照后的红外光谱
Fig.2 Infrared spectra of PCS irradiated by γ -rays

通常以 1250 cm^{-1} 处 Si-CH_3 特征吸收峰作为内标峰,与 2100 cm^{-1} 处 Si-H 特征吸收峰的吸光度之比 $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3}$ 来表征 PCS 中的 Si-H 键含量变化。以 1360 cm^{-1} 和 1410 cm^{-1} 处 $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ 与 Si-CH_3 特征吸收峰吸光度之比 $A_{\text{Si-CH}_2\text{-Si}}/A_{\text{Si-CH}_3}$ 来表征 PCS 中的 $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ 结构相对含量,该比值反映了 PCS 结构中支化度的变化^[17]。将这些数据作图,如图 3 所示。

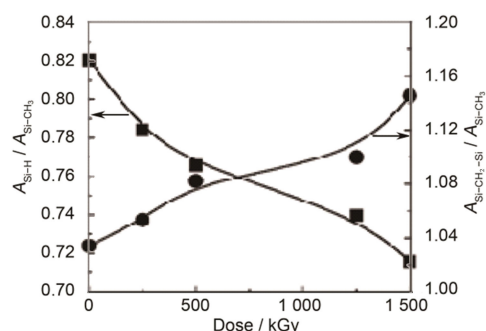


图 3 吸收剂量对 $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3}$ 和 $A_{\text{Si-CH}_2\text{-Si}}/A_{\text{Si-CH}_3}$ 的影响
Fig.3 Influence of dose on $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3}$ and $A_{\text{Si-CH}_2\text{-Si}}/A_{\text{Si-CH}_3}$

从图 3 中可以看出,随着吸收剂量的提高,PCS 中 $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3}$ 值降低,说明 PCS 分子中 Si-H 键相对 Si-CH_3 的含量降低,说明 PCS 辐射交联过程中 Si-H 键参与反应。同时 $A_{\text{Si-CH}_2\text{-Si}}/A_{\text{Si-CH}_3}$ 值增加,说明 $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ 结构的含量相对 Si-CH_3 有所增加,表明 PCS 的支化度增加。根据 PCS 辐照前后的分子量测试和红外表征,以及图 3 中 $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3}$ 值降低, $A_{\text{Si-CH}_2\text{-Si}}/A_{\text{Si-CH}_3}$ 值增加,总结了 PCS 辐射交联可能的反应过程,列于图 4。通常认为 PCS 具有 Si-C-Si 的主链结构,且多以六元环结构为骨架结构^[18],在受到 γ 射线辐照时,初级化学反应导致一些化学键发生断裂,产生的 H_2 和 CH_4 等小分子气体挥发,同时由于化学键的断裂产生了如图 4 所示的多种自由基^[19-20]。由红外分析进行推测,辐照 PCS 时消耗了 Si-H 键和 C-H 键,同时产生了新的 Si-C-Si 结构^[21]。 Si-CH_3 脱氢获得 $-\text{CH}_2\cdot$, Si-H 脱氢获得硅自由基 $\text{Si}\cdot$, $-\text{CH}_2\cdot$ 与 $\text{Si}\cdot$ 之间进行反应,同时生成新的 Si-C-Si 结构。自由基之间的复合反应可以随机发生,由于自由基间的复合反应受到位阻制约,因此,我们认为自由基复合反应主要发生在 $-\text{CH}_2\cdot$ 和 $\text{Si}\cdot$ 之间。

在本实验条件下未发现 PCS 分子量降低,说明辐照引发的交联大于裂解,PCS 主要表现为交联反应,PCS 分子之间发生交联是分子间的自由基相互复合的结果。如果继续增加吸收剂量,辐射诱导 PCS

分子之间交联反应将持续下去,当剂量值足够大时,所有的 PCS 分子可以交联成网状大分子。因为 PCS 分子量相对较小(本研究中仅 1300),所以通过辐照交联把所有的分子交联起来需要的剂量非常高,是普通聚烯烃材料的几百倍。

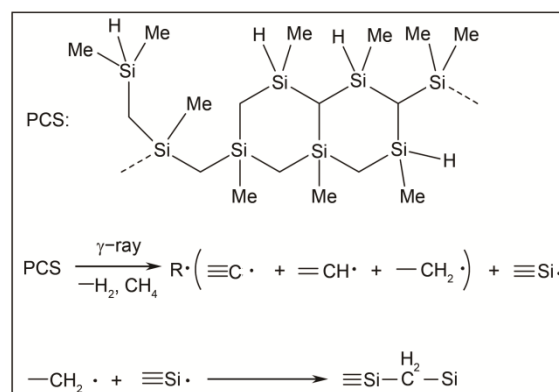


图 4 γ 射线辐照诱导 PCS 交联的反应机理
Fig.4 Crosslinking reaction mechanism of PCS induced by γ -rays irradiation

2.4 辐射改性 PCS 的热解特性

PCS 作为 SiC 陶瓷材料的先驱化合物,其热解特性尤为重要。将不同吸收剂量的 PCS 样品在 N_2 气中进行热失重分析,失重谱图见图 5。未经辐照处理的 PCS 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 开始失重, $320\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 之间失重较大,热分解残重(即陶瓷产率)较低,为 61.9%。当 PCS 经 γ 射线辐照后其失重温度随吸收剂量增加而逐渐提高,1500 kGy 吸收剂量的样品的分解起始温度提高到 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。同时 PCS 的热分解残重也随吸收剂量增大逐渐增加,从未辐照的 61.9% 增至 80.0%。

PCS 的热解过程研究表明^[22-23],PCS 的热失重首先是低分子量的聚碳硅烷(Low-molecular polysilane, LPCS)挥发,之后是 PCS 中化学键断裂释放大量的 H_2 和 CH_4 小分子产物。如前所述,PCS 经辐照后分子量增加, LPCS 挥发温度提高,挥发量减小,因此,PCS 的起始失重温度提高,同时挥发造成的失重量减小导致了 PCS 陶瓷产率增加。另外,经 γ 射线辐照后 PCS 分子发生交联,使得 PCS 在热解过程中不易析出 LPCS,只能在较高温度下通过析出 CH_4 和 H_2 而发生裂解反应,一方面提高了 PCS 热分解温度,另一方面提高了陶瓷产率。

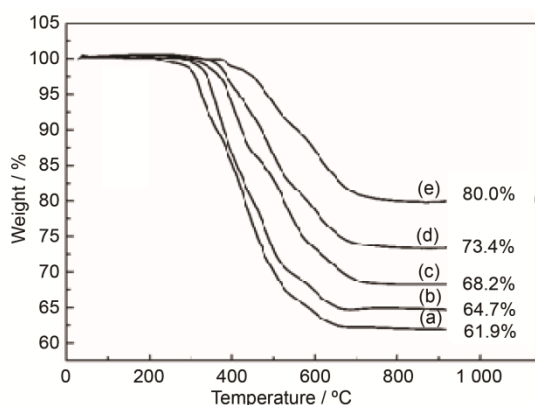


图5 γ 射线辐照前后的 PCS 的热重曲线
Fig.5 Thermal gravity analysis curves of PCS after γ -rays irradiation

3 结论

在 N_2 气中 γ 射线辐照诱导 PCS 分子间发生的交联反应, 提高了 PCS 的分子量和支化度。分子间的交联反应主要消耗了 PCS 分子中的 Si-H 键和 C-H 键, 同时生成了新的 Si-C-Si 骨架结构。

PCS 经 γ 射线辐照后, 由于产生少量 CH_4 和 H_2 等气体导致 PCS 重量减轻, 由于分子量的增加导致其熔点升高。研究表明, 辐射改性 PCS 的热失重陶瓷产率大幅度提高, 由未辐照时的 61.9% 提高到 80.0%。陶瓷产率的提高在 PCS 热解制备 SiC 陶瓷复合材料时有巨大的潜在应用价值。

参考文献

- Lee J S, Yano T. Fabrication of short-fiber-reinforced SiC composites by polycarbosilane infiltration[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, **24**(1): 25-31. DOI: 10.1016/S0955-2219(03)00125-0.
- Idesaki A, Narisawa M, Okamura K, *et al.* Application of electron beam curing for silicon carbide fiber synthesis from blend polymer of polycarbosilane and polyvinylsilane[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2001, **60**(4/5): 483-487. DOI: 10.1016/S0969-806X(00)00394-7.
- 薛金根, 王应德, 宋永才, 等. 高分子量聚碳硅烷合成研究[J]. 高分子学报, 2007, **1**(3): 219-222. DOI: 10.3321/j.issn:1000-3304.2007.03.002.
XUE Jingen, WANG Yingde, SONG Yongcai, *et al.* Synthesis of high molecule weight polycarbosilane[J]. Acta Polymerica Sinica, 2007, **1**(3): 219-222. DOI: 10.3321/j.issn:1000-3304.2007.03.002.
- Bouillon E, Langlais F, Pailler R, *et al.* Conversion mechanisms of a polycarbosilane precursor into an SiC-based ceramic material[J]. Journal of Materials Science, 1991, **26**(5): 1333-1345. DOI: 10.1007/BF00544474.
- 陈朝辉. 先驱体转化陶瓷基复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 3-10.
CHEN Chaohui. Ceramic matrix composite[M]. Beijing: Science Press, 2012: 3-10.
- Colombo P, Mera G, Riedel R, *et al.* Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, **93**(7): 1805-1837. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x.
- 熊亮萍, 许云书. 陶瓷先驱体聚合物的应用[J]. 化学进展, 2007, **19**(4): 567-574. DOI: 10.3321/j.issn:1005-281X.2007.04.015.
XIONG Liangping, XU Yunshu. Application of preceramic polymers[J]. Progress in Chemistry, 2007, **19**(4): 567-574. DOI: 10.3321/j.issn:1005-281X.2007.04.015.
- 许云书. 我国射线化学合成 SiC 纤维及相关材料的现状与展望[J]. 机械工程材料, 2012, **36**(1): 1-6.
XU Yunshu. Present status and prospect of SiC fibers and related materials synthesized by radiation chemistry method in China[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2012, **36**(1): 1-6.
- 陈用烈, 曾兆华, 杨建文. 辐射固化材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
CHEN Yonglie, ZENG Zhaohua, YANG Jianwen. Radiation curing materials and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- 王得印, 毛仙鹤, 宋永才, 等. 一种具有稳定富碳表层的 SiC 纤维的制备与性能[J]. 无机材料学报, 2009, **24**(6): 1209-1213. DOI: 10.3724/SP.J.1077.2009.01209.
WANG Deyin, MAO Xianhe, SONG Yongcai, *et al.* Preparation and properties of SiC fiber with a stable excess carbon layer on the surface[J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, **24**(6): 1209-1213. DOI: 10.3724/SP.J.1077.2009.01209.
- Shimoo T, Chen H, Okamura K. High-temperature stability of Nicalon under Ar or O_2 atmosphere[J]. Journal of Materials Science, 1994, **29**(2): 456-463. DOI: 10.1007/BF01162506.
- Okamura K, Seguchi T. Application of radiation curing in the preparation of polycarbosilane-derived SiC fibers[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 1992, **2**(1): 171-179. DOI: 10.1007/

- BF00696544.
- 13 许云书, 傅依备, 宋永才, 等. 气氛对 γ 射线辐照聚碳硅烷陶瓷先驱丝的化学结构和热解特性的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1999, **17**(3): 145-150. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3436.1999.03.004.
XU Yunshu, FU Yibei, SONG Yongcai, *et al.* Effect of irradiation atmosphere on chemical structure and pyrolysis properties of polycarbosilane ceramics precursor fibers cured by γ -ray[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 1999, **17**(3): 145-150. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3436.1999.03.004.
 - 14 楚增勇, 宋永才, 许云书, 等. 聚碳硅烷纤维 γ -ray 辐射交联的研究[J]. 宇航材料工艺, 1999, **29**(6): 34-37. DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.1999.06.008.
CHU Zengyong, SONG Yongcai, XU Yunshu, *et al.* Study on γ -ray irradiation crosslinking of polycarbosilane[J]. Aerospace Materials & Technology, 1999, **29**(6): 34-37. DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.1999.06.008.
 - 15 戚英娜, 王谋华, 宋永才, 等. 聚碳硅烷纤维的辐照氧化联合热处理研究[J]. 化工新型材料, 2011, **39**(10): 85-87. DOI: 10.3969/j.issn.1006-3536.2011.10.027.
QI Yingna, WANG Mouhua, SONG Yongcai, *et al.* Analysis on the thermal curing of irradiated polycarbosilane fibers by γ -ray[J]. New Chemical Materials, 2011, **39**(10): 85-87. DOI: 10.3969/j.issn.1006-3536.2011.10.027.
 - 16 叶泽文, 王谋华, 吴国忠. 低剂量 γ 射线辐射氧化法制备 SiC 纤维研究[J]. 化工新型材料, 2014, **42**(3): 60-65.
YE Zewen, WANG Mouhua, WU Guozhong. Preparation of SiC fibers by γ -ray radiation oxidation technique at a low dose[J]. New Chemical Materials, 2014, **42**(3): 60-65.
 - 17 陈志彦, 李效东, 王军. 连续 Si-Fe-C-O 功能陶瓷纤维的制备及其表面分析[J]. 无机材料学报, 2006, **21**(1): 103-108. DOI: 10.3321/j.issn:1000-324X.2006.01.017.
CHEN Zhiyan, LI Xiaodong, WANG Jun. Preparation and surface depth analysis of continuous Si-Fe-C-O functional ceramic fibers[J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, **21**(1): 103-108. DOI: 10.3321/j.issn:1000-324X.2006.01.017.
 - 18 Yajima S, Okamura K, Hayashi J, *et al.* Synthesis of continuous SiC fibers with high tensile strength[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1976, **59**(7/8): 324-327. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1976.tb10975.x.
 - 19 Sugimoto M, Shimoo T, Okamura K, *et al.* Reaction mechanisms of silicon carbide fiber synthesis by heat treatment of polycarbosilane fibers cured by radiation: I, evolved gas analysis[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, **78**(4): 1013-1017. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08430.x.
 - 20 Sugimoto M, Shimoo T, Okamura K, *et al.* Reaction mechanisms of silicon carbide fiber synthesis by heat treatment of polycarbosilane fibers cured by radiation: II, free radical reaction[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, **78**(7): 1849-1852. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08898.x.
 - 21 Xiong L, Xu Y, Li Y, *et al.* Synthesis of SiC ceramic fibers from nuclear reactor irradiated polycarbosilane ceramic precursor fibers[J]. Journal of Materials Science, 2008, **43**(14): 4849-4855. DOI: 10.1007/s10853-008-2703-1.
 - 22 许云书, 宋永才, 傅依备, 等. 电子束辐照聚碳硅烷热解合成 SiC 陶瓷材料: I, 空气中辐照产物的热解特性[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1998, **16**(1): 1-4.
XU Yunshu, SONG Yongcai, FU Yibei, *et al.* Synthesis of SiC ceramics by pyrolysis of electron beam irradiated polycarbosilane: I, pyrolysis of polycarbosilane irradiated in air[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 1998, **16**(1): 1-4.
 - 23 黎阳, 许云书, 徐光亮, 等. 空气中 γ 射线辐照聚碳硅烷陶瓷先驱丝热解合成 SiC 纤维[J]. 核化学与放射化学, 2007, **29**(3): 166-170. DOI: 10.3969/j.issn.0253-9950.2007.03.008.
LI Yang, XU Yunshu, XU Guangliang, *et al.* Fabrication of SiC fibers by pyrolysis of polycarbosilane precursor fibers by γ -ray irradiation under the open air atmosphere[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2007, **29**(3): 166-170. DOI: 10.3969/j.issn.0253-9950.2007.03.008.