

# 自由基引发活性聚碳硅烷交联及其在制备 SiC 纤维中的应用

王袁杰<sup>1,2</sup>, 裴学良<sup>1</sup>, 李好义<sup>3</sup>, 徐鑫<sup>2</sup>, 何流<sup>1</sup>, 黄政仁<sup>1</sup>, 黄庆<sup>1</sup>

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 先进能源材料工程实验室, 宁波 315201; 2. 中国科学技术大学纳米科学技术学院, 苏州 215123; 3. 北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 在基于先驱体聚碳硅烷转化制备 SiC 陶瓷纤维过程中, 交联过程是保持纤维形貌和提高陶瓷产率的必要条件。本研究以含丙烯酸酯基的聚碳硅烷(A-PCS)为原料, 通过引入自由基热引发剂在热解升温过程中实现原料的交联成型。采用红外光谱仪(FT-IR)和差示扫描量热仪(DSC)研究了引发剂含量对 A-PCS 交联程度、交联速率以及热降解速率的影响规律; 采用热失重(TG)、元素分析仪和 X 射线衍射仪(XRD)分析了陶瓷产率、陶瓷产物组成以及无定形态随温度的变化。研究结果表明: 加入自由基热引发剂可提高 A-PCS 中的丙烯酸酯基的交联速率, 减少交联阶段的热失重; 将质量百分比为 1% 自由基热引发剂的 A-PCS 以 5 °C/min 升至 250 °C 时, 丙烯酸酯基反应完全, 1500 °C 的陶瓷产率为 69.5%; 通过静电纺丝加工工艺可获得直径介于 2~5 μm 的 A-PCS 原丝, 并通过后续升温热解转化为 SiC 纤维; 所得 SiC 纤维形貌规整、无熔并现象, 且随着热解温度的升高从无定形态向结晶形态转变。

**关键词:** 活性聚碳硅烷; 静电纺丝; 快速热交联; SiC 纤维

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Crosslinking of Active Polycarbosilane Initiated by Free Radical and Its Application in the Preparation of SiC Fibers

WANG Yuanjie<sup>1,2</sup>, PEI Xueliang<sup>1</sup>, LI Haoyi<sup>3</sup>, XU Xin<sup>2</sup>, HE Liu<sup>1</sup>, HUANG Zhengren<sup>1</sup>, HUANG Qing<sup>1</sup>

(1. Engineering Laboratory of Advanced Energy Materials, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, China; 3. College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** In the preparation of SiC ceramic fibers based on precursor polycarbosilane, the crosslinking treatment is a necessary process to maintain the fiber morphology and improve the ceramic yield. In this study, polycarbosilane containing acrylate group (A-PCS) was used as raw material, and the thermal free radical initiator was introduced to realize the crosslinking formation during the pyrolysis process. FT-IR and DSC were used to analyze the influence of initiator content on crosslinking degree, crosslinking rate and thermal degradation rate of A-PCS; TG, elemental analysis and XRD were used to analyze the evolution of ceramic yield, composition and amorphous change with temperature. The introduction of free radical thermal initiator can improve the crosslinking rate of acrylate group in A-PCS and reduce the thermal weight loss at the crosslinking stage. When free radical thermal initiator (weight

收稿日期: 2020-12-03; 收到修改稿日期: 2021-01-25; 网络出版日期: 2021-03-01

基金项目: 宁波市科技创新 2025 重大专项(2019B10091); 宁波“3315 计划”创新团队项目(2018A-03-A)

Ningbo 2025 Science and Technology Innovation Major Project (2019B10091); Ningbo “3315 Plan” Innovation Team Project (2018A-03-A)

作者简介: 王袁杰(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: wangyuanjie@nimte.ac.cn

WANG Yuanjie(1996-), male, Master candidate. E-mail: wangyuanjie@nimte.ac.cn

通信作者: 裴学良, 副研究员. E-mail: peixueliang@nimte.ac.cn

PEI Xueliang, associate professor. E-mail: peixueliang@nimte.ac.cn

percent 1%) was added, the acrylate group was consumed completely after heating to 250 °C at 5 °C/min and the ceramic yield at 1500 °C was 69.5%. A-PCS fibers with diameter of 2-5 μm were obtained by electrospinning process, and then transformed into SiC fibers by subsequent pyrolysis. The morphology of the SiC fibers was regular with no fusion phenomenon. In addition, with the increase of pyrolysis temperature, the amorphous SiC fiber can be transformed into crystalline structure.

**Key words:** active polycarbosilane; electrostatic spinning; rapid thermal crosslinking; SiC fiber

碳化硅(SiC)陶瓷具有硬度高、耐高温和物理化学性质稳定等优点,在诸多领域得到了广泛应用。其中,一维 SiC 材料(如纤维、纳米线、晶须等)具有比表面积大、长径比高、可设计微结构、高强度、高弹性以及可加工性等<sup>[1-3]</sup>,在催化<sup>[4]</sup>、过滤<sup>[5]</sup>、热防护<sup>[6]</sup>、传感器<sup>[7]</sup>、电磁屏蔽<sup>[8]</sup>和复合材料<sup>[9]</sup>等领域显示出重要的应用价值。

制备一维 SiC 材料的方法包括化学气相沉积法<sup>[10]</sup>、电弧放电法<sup>[11]</sup>、超细微粉烧结法<sup>[12]</sup>、碳纤维或碳纳米管转化法<sup>[13]</sup>、溶胶-凝胶碳热还原法<sup>[14]</sup>,以及有机先驱体转化法<sup>[15]</sup>等。在这些方法中,有机先驱体转化法已成为研发一维 SiC 材料的主流方向,该方法先通过化学合成制得经高温热解转化为陶瓷的聚合物,之后利用聚合物良好的可熔和可溶性质成纤后,再依次经过交联(或称为不熔化)和高温热解工序转化为陶瓷<sup>[16]</sup>,其具有以下诸多优点:可通过分子结构对先驱体化学组成与结构进行设计和优化,进而对陶瓷组成、结构与性能实现调控;可移植高分子材料成熟的加工工艺和设备用于陶瓷材料的成型;可低温实现陶瓷化;可获得连续的一维 SiC 材料<sup>[17]</sup>。

迄今为止,基本是以固态聚碳硅烷(PCS)为先驱体原料,基于 SiC 陶瓷有机先驱体转化法制备一维 SiC 材料。为了提高陶瓷转化率并避免后续烧结过程中纤维熔融变形,成纤后普遍再采用空气氧化交联或者高剂量辐照交联。Chen 等<sup>[18]</sup>以含铝 PCS 为原料,经熔纺、180 °C 空气氧化交联 1~8 h 和 1300~1800 °C 热解制得近化学计量比的 SiC 纤维。Li 等<sup>[19]</sup>以硼改性的聚钛碳硅烷为原料,经乳液喷射纺丝、200 °C 空气氧化交联 10 h 和 800 °C 热解制得非晶 SiC 纤维。He 等<sup>[20]</sup>以硼改性的聚钛碳硅烷为原料,经熔纺、210 °C 空气氧化交联 1.5 h 和 1400 °C 热解制得直径为微米级 SiC 纤维。Chu 等<sup>[21]</sup>以 PCS 经熔融纺丝、15 MGy 辐照交联和 1200 °C 热解,制得低氧量 SiC 纤维。Kang 等<sup>[22]</sup>以 PCS 溶液为原料,经静电纺丝、10 MGy 辐照交联和 1300 °C 热解,制得 SiC 纤维毡。Su 等<sup>[23]</sup>以 PCS 为原料,聚丙烯为助熔剂,经熔融纺丝、10 MGy 辐照交联和 1250 °C 热

解,制得 SiC 纤维毡。

有关上述广泛应用的两种交联方式,空气氧化交联时间长,而辐照交联不仅剂量高且对设备要求高。余兆菊课题组<sup>[24-26]</sup>采用自由基引发交联含烯丙基的聚碳硅烷,随着温度升高和时间延长,烯丙基参与反应程度逐渐增强,陶瓷产率也逐步提高。但由于烯丙基自由基聚合活性不高,交联反应时间仍较长且温度高。以先驱体转化法制备陶瓷的关键优势在于可设计先驱体的结构。近期,本课题组通过氯化 PCS 结构中部分 Si-H 基团并与丙烯酸羟乙酯反应,合成了含高活性的丙烯酸酯基的聚碳硅烷(A-PCS)<sup>[27]</sup>。然后,通过静电纺丝、自由基型光引发剂引发交联和热解制备了 SiC 纤维,其交联过程具有速率快(UV 辐照引发交联与电纺同步进行)、丙烯酸酯基参与交联反应程度高、能有效抑制热解过程中 A-PCS 纤维熔融变形,以及交联后陶瓷产率高的特点,避免采用传统的空气氧化交联和电子辐照交联工艺,从而显著提高了交联效率。

丙烯酸酯基不仅可以通过自由基光引发剂引发聚合,也可以通过自由基热引发剂引发聚合。本研究拟采用自由基热引发剂替代自由基光引发剂,再通过后续直接升温,研究 A-PCS 纤维的交联及转化为 SiC 陶瓷纤维的过程,从而提高交联效率且降低对交联设备与苛刻工艺的依赖。

## 1 实验方法

### 1.1 原材料

先驱体 A-PCS 参照前期工作合成<sup>[27]</sup>,其数均分子量为 1086,重均分子量为 2727;结构式为  $[\text{SiH}_{0.9}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2)_{0.1}\text{CH}_3-\text{CH}_2]_n$ ,化学式为  $\text{SiC}_{2.43}\text{O}_{0.29}\text{H}_{5.98}\text{Cl}_{0.04}$ ,软化点为 205 °C。过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;分析纯二甲苯和丙酮购于国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 SiC 纤维的制备

将先驱体 A-PCS 按质量百分比 60% 溶解于二甲

苯/丙酮的混合溶剂中(二甲苯与丙酮质量比为 3:1), 分成 4 等份再分别加入质量百分比为 0、0.5%、1% 和 2% 的 TBPB。所得 4 种溶液分别经静电纺丝成型(电纺参数为: 针头内径 0.5 mm; 纺丝电压 12 kV; 纺丝距离 10 cm; 注射泵的推进速度 0.04 mL/min), 所得原丝分别命名为 A-PCS-0、A-PCS-0.5、A-PCS-1 和 A-PCS-2, 直径介于 2~5  $\mu\text{m}$  之间。在管式炉中氩气氛下进行后续的热解过程, 升温程序为: 先以 1~5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速率升温至 250  $^{\circ}\text{C}$ , 再以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速率升温至 1100 或 1500  $^{\circ}\text{C}$  并保温 1 h。

### 1.3 分析表征

采用德国 Bruker 公司 Avance III 型核磁共振波谱仪测试样品的核磁共振波谱; 采用日本 TOSOH 公司 HLC 8320 型凝胶渗透色谱仪测试样品的凝胶渗透色谱; 采用瑞士 METTLER TOLEDO 公司 MP90 型熔点仪测试样品的软化点; 采用美国 Thermo 公司 Thermo Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱分析仪测试样品的红外光谱; 采用德国耐驰公司 NETZSCH STA 449 F3 型热重-差示扫描量热同步热分析仪测试样品的热分析曲线; 采用美国 FEI 公司 Sirion 200 型场发射扫描热场电子显微镜表征纤维的微观形貌; 采用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析样品的结构; 采用美国 LECO 公司 ON836 型氧氮分析仪测试氧元素含量; 采用美国 LECO 公司 CS844 型高频红外碳硫分析仪测试碳元素含量; 采用德国 Elementar 有机元素分析仪测试氢元素含量; 采用差减法获得硅元素含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TBPB 添加量对交联效果的影响

烯类基团在热力学上一般都有聚合倾向, 但受分子结构中的电子效应和位阻效应等影响, 聚合机理有所差异。此外, 大部分烯类基团并不能自动打开双键聚合, 而是依赖于引发剂。自由基引发剂一般带有弱键, 易分解, 形成带有孤电子的中性自由

基。依据聚合机理和引发剂不同, 可分为自由基聚合、阴离子聚合和阳离子聚合等。在众多烯类基团中, 丙烯酸酯基的自由基聚合活性最高。依据自由基聚理论, A-PCS 结构中的丙烯酸酯基在自由基引发下可发生图 1 所示的反应<sup>[28]</sup>。通过 A-PCS 结构中的丙烯酸酯基聚合, 可将不同 A-PCS 分子通过化学键结合, 从而形成不溶不熔的交联结构。

TBPB 受热可分解形成自由基, 其离解能为 126 kJ/mol, 10 h 半衰期温度为 71  $^{\circ}\text{C}$ ; 1 h 半衰期温度为 91  $^{\circ}\text{C}$ ; 1 min 半衰期温度为 132  $^{\circ}\text{C}$ <sup>[29]</sup>。本研究以 TBPB 作为自由基热引发剂引发 A-PCS 结构中的丙烯酸酯基聚合, 研究了 TBPB 用量以及热处理温度对丙烯酸酯基聚合程度的影响。

图 2 为不同温度下 4 种 A-PCS 体系的红外光谱图(升温速率为 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )。谱图中 1727  $\text{cm}^{-1}$ (归属于 C=O 伸缩振动吸收峰)、1637  $\text{cm}^{-1}$ (归属于 C=C 伸缩振动吸收峰, 与引入的 TBPB 中苯环骨架振动峰有部分重叠)和 1192  $\text{cm}^{-1}$ (归属于 C-O-C 伸缩振动吸收峰)等特征峰是丙烯酸酯基引入后形成的。从图 2 中可看出, 自由基聚合过程中, C=C 双键被消耗。随着温度的升高, 1637  $\text{cm}^{-1}$  处 C=C 强度减弱, 且由于 C=C 双键被消耗后 C=O 与 C=C 共轭体系被破坏, 致使 1727  $\text{cm}^{-1}$  处 C=O 伸缩振动吸收峰向高波数方向移动, 而 2100  $\text{cm}^{-1}$  处 Si-H 伸缩振动吸收峰并未发生变化。这些结果表明, 在 TBPB 催化交联过程中主要发生丙烯酸酯基团的自由基聚合反应。

根据图 2 的红外光谱分析, 以 1250  $\text{cm}^{-1}$  处 Si-CH<sub>3</sub> 吸收峰为基准计算丙烯酸酯基团的反应程度, 结果如图 3。对于未添加 TBPB 的样品 A-PCS-0, 随着热处理温度的升高, 丙烯酸酯基的反应程度也逐步增强, 这是由于高活性的丙烯酸酯基在受热情况下也可发生自聚<sup>[30]</sup>。当 TBPB 质量百分比添加量为 0.5% 时, 与未添加的 A-PCS-0 相比, 丙烯酸酯基的反应程度经 150  $^{\circ}\text{C}$  处理后有明显提升; 当 TBPB 的用量增加到 1% 和 2% 时, 丙烯酸酯基反应程度进一步增强。可见, TBPB 可以有效地提升丙烯酸酯基的聚合速率与程度。

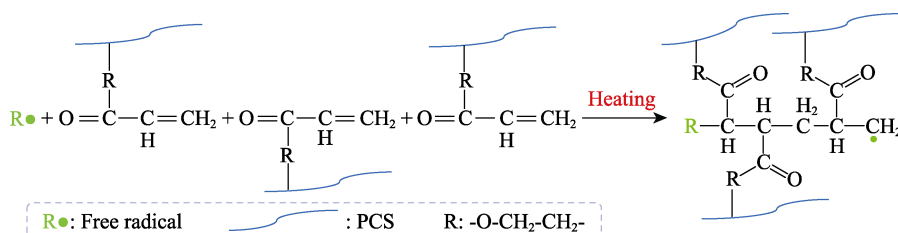


图 1 A-PCS 自由基交联机理<sup>[28]</sup>

Fig. 1 Free radical cross-linking mechanism of A-PCS<sup>[28]</sup>

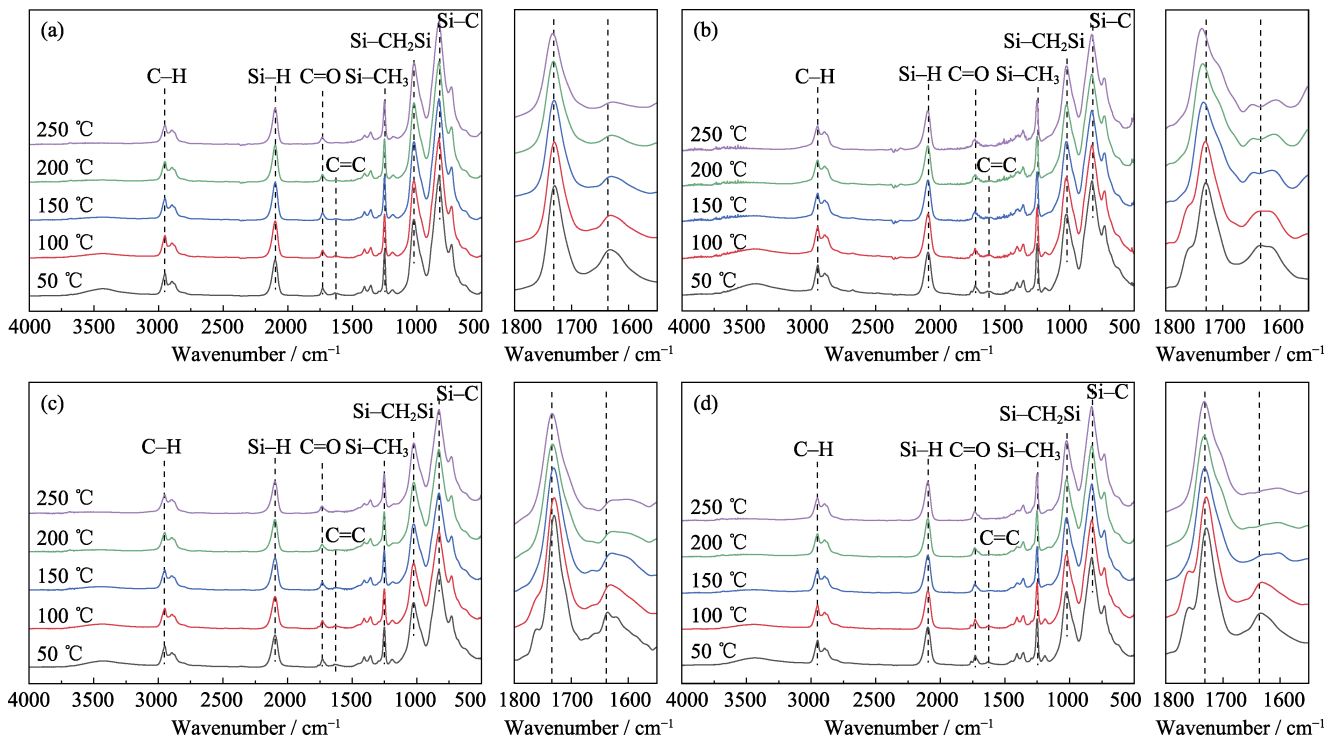


图 2 不同温度下 A-PCS-0(a)、A-PCS-0.5(b)、A-PCS-1(c)和 A-PCS-2(d)的红外光谱图  
Fig. 2 FT-IR spectra of A-PCS-0 (a), A-PCS-0.5 (b), A-PCS-1 (c), and A-PCS-2 (d) at different temperatures

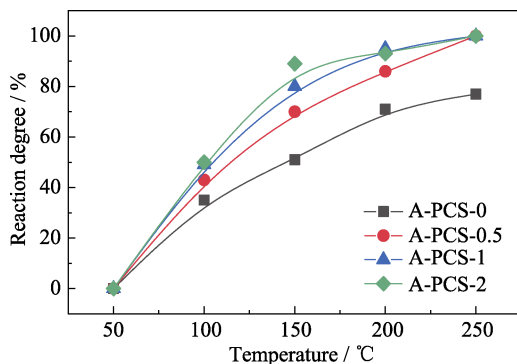


图 3 不同温度下 A-PCS-0、A-PCS-0.5、A-PCS-1 和 A-PCS-2 中丙烯酸酯基团的反应程度  
Fig. 3 Reaction degrees of the acrylate groups of the A-PCS-0, A-PCS-0.5, A-PCS-1, and A-PCS-2 at different temperatures

进一步对 4 种 A-PCS 体系的交联过程进行 DSC-TG 测试, 其结果如图 4 所示。其中, A-PCS-0 在 100~200 °C 区间有连续放热峰出现, 且在该温度区间质量快速损失。相关放热峰是由于其丙烯酸酯基自身聚合所致, 但由于聚合相对缓慢, 交联程度低, 低分子量的先驱体受热挥发导致热失重明显。随着 TBPB 用量增加, 质量百分比达到 0.5%和 1%时, 在 100~200 °C 区间有明显的放热峰, A-PCS-0.5 和 A-PCS-1 两者的放热峰面积基本不变, 但 A-PCS-1 的峰值温度更低; 当 TBPB 用量达到质量百分比 2%时, 100~200 °C 区间放热峰的峰值温度进一步降低, 此外峰面积略有增大, 推测增大部分是由更多的 TBPB

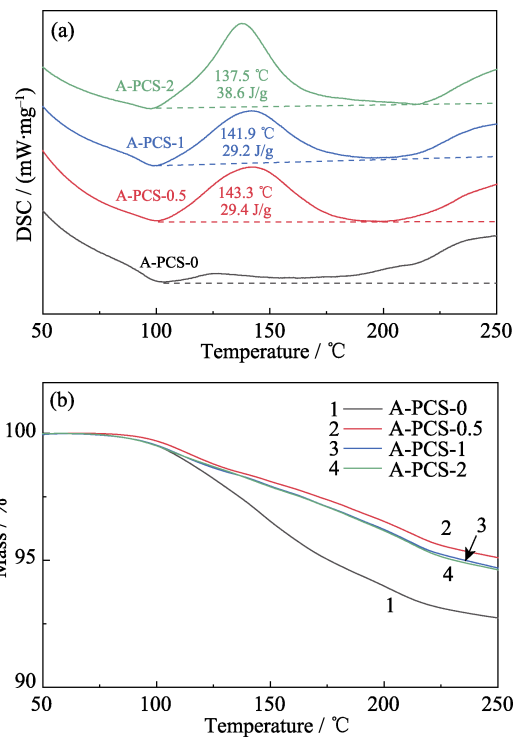


图 4 A-PCS-0、A-PCS-0.5、A-PCS-1 和 A-PCS-2 的 DSC(a) 和 TG(b) 曲线  
Fig. 4 DSC (a) and TG (b) curves of A-PCS-0, A-PCS-0.5, A-PCS-1, and A-PCS-2

分解引起的, 说明引入 TBPB 有利于丙烯酸酯基聚合并降低聚合温度。通过 TG 分析可以发现, 添加 TBPB 后, 相比较 A-PCS-0, 其它三个样品的热失重程度明

显低于 A-PCS-0, 这是由于引入 TBPB 降低了 A-PCS 的交联温度, 提高了交联程度。考虑到 A-PCS-1 和 A-PCS-2 引发效率和交联效果相近, 为了减少杂质元素, 优选 A-PCS-1 体系进行后续的研究与讨论。

## 2.2 升温速率对交联效果的影响

对于 PCS 纤维, 交联过程不仅能提高陶瓷产率, 而且能保持热解过程中的纤维形态。图 5 为 A-PCS-1 以不同升温速率交联至 250 °C 和热解至 1100 °C 的形貌。当升温速率为 1 °C/min 时, A-PCS-1 在 250 °C (高于 A-PCS 的软化点 205 °C) 能保持良好的纤维形态, 纤维表面光滑, 且相互之间没有粘结和熔并; 当热解至 1100 °C, SiC 纤维(图 5(b))仍保持了很好的连续性, 且表面光滑、无气孔和裂纹。为了提高热解效率, 探讨了升温速率对纤维形貌的影响。当升温速率从 1 °C/min 提高至 3 和 5 °C/min 后, A-PCS-1 经 250 °C 交联(图 5 (c, e))以及 1100 °C 热解(图 5 (d, f))后仍然保持了良好的纤维形貌, 无明显熔并, 这说明更快的升温速率仍可促使丙烯酸酯基参与交联反应。由此可见, 本工作通过定量引

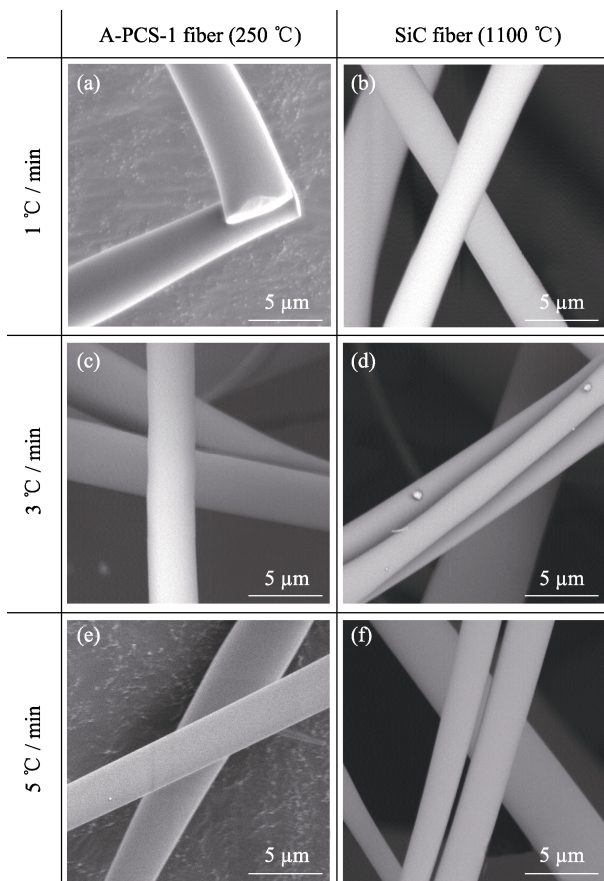


图 5 A-PCS-1 纤维经不同升温速率加热至 250 °C 或 1100 °C 后的 SEM 照片

Fig. 5 Morphologies of A-PCS-1 fiber after being heated to 250 °C or 1100 °C at different heating rates

入高交联活性丙烯酸酯基团, 在低温(<250 °C)无氧下即可实现热交联, 故而交联过程与热解过程可同步进行, 实现快速交联, 减少对高端设备与苛刻工艺的依赖。

## 2.3 陶瓷化研究

图 6 为未经改性和交联的 PCS、A-PCS-1 以及经空气氧化交联(190 °C, 2 h)且与 A-PCS-1 具有相似氧含量的 PCS(用“air cured-PCS”表示)的 TG 曲线。在先驱体热解过程中, 低分子量挥发、结构裂解和基团脱除等会导使样品热失重。在室温到 200 °C 范围内, PCS 以及尚未交联的 A-PCS-1 都有失重, 而经空气氧化交联的 air cured-PCS 由于已形成了交联结构, 质量基本不变。在 200~800 °C 范围内, 由于结构裂解和基团脱除, 三个样品都有失重, 其中 PCS 由于交联程度低, 失重最明显。在 800~1300 °C 范围内, 由于无易降解的结构, 三个样品的质量基本保持恒定。在 1300~1500 °C 范围内, 含 O 元素的 air cured-PCS 和 A-PCS-1, 在热解过程中形成的  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  相在高于 1300 °C 易分解产生 SiO 和 CO 气体, 从而导致失重; 而不含 O 元素的 PCS 失重较少。虽然 A-PCS-1 和 air cured-PCS 氧含量相当, 但 A-PCS-1 在 1300~1500 °C 范围内热失重程度更低, 这是由于 A-PCS-1 中 O 元素主要来源于丙烯酸酯基团,  $-\text{COO}-$  会在 400~500 °C 脱落, 仅有部分 O 形成  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  结构<sup>[27]</sup>。根据表 1, A-PCS 中 O 含量为质量百分比 6.87%; 经 1100 °C 处理后, O 含量为质量百分比 6.86% (如不考虑因羰基降解导致的氧元素流失, 根据其 1100 °C 质量百分比 70.9% 的陶瓷产率, O 含量为质量百分比 9.69%); 而对于经空气氧化交联的 air cured-PCS, O 元素以 Si-O-Si 结构存在, 不易降解, 在低温热解过程中逐渐富集, 因此, 经 1100 °C 处理后, O 含量从质量百分比 7.86% 增加至 8.92%。当热解至 1500 °C 后, 由于  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  相的分解, 致使氧含量更高的 air cured-PCS 失重更明显。

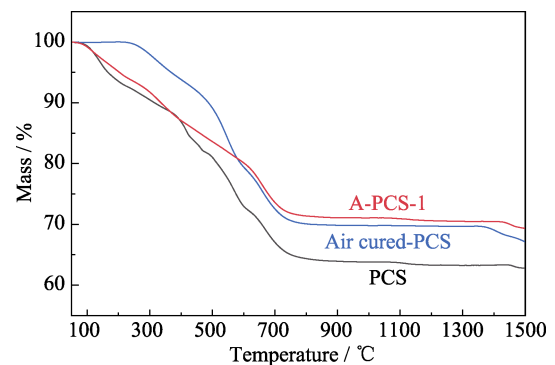


图 6 PCS、air cured-PCS 和 A-PCS-1 的 TG 曲线

Fig. 6 TG curves of PCS, air cured-PCS and A-PCS-1

表 1 A-PCS-1 和 air cured-PCS 经不同热处理后的元素分析结果

Table 1 Element composition of the A-PCS-1 and air cured-PCS after different thermal treatments

Sample	Pyrolysis temperature/°C	Weight percent /%					Chemical formula
		Si	C	O	H	Cl	
A-PCS-1	—	41.78	42.60	6.87	8.75	0.22	SiC <sub>2.43</sub> O <sub>0.29</sub> H <sub>5.98</sub> Cl <sub>0.04</sub>
	1100	56.44	36.70	6.86	0	0	SiC <sub>1.52</sub> O <sub>0.21</sub>
	1500	59.59	36.90	3.52	0	0	SiC <sub>1.45</sub> O <sub>0.10</sub>
Air cured-PCS	—	45.84	39.00	7.86	7.30	0	SiC <sub>1.99</sub> O <sub>0.30</sub> H <sub>4.47</sub>
	1100	58.58	32.50	8.92	0	0	SiC <sub>1.30</sub> O <sub>0.27</sub>
	1500	65.12	33.00	1.88	0	0	SiC <sub>1.19</sub> O <sub>0.05</sub>

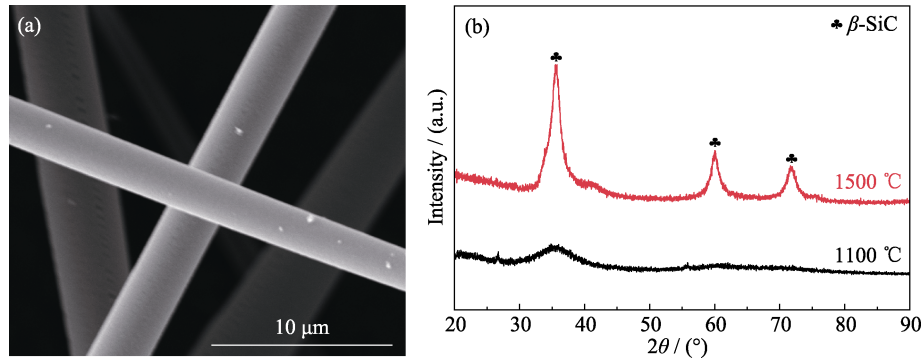


图 7 (a)A-PCS-1 纤维经 1500 °C 热解后的形貌; (b)由 A-PCS-1 转化所得 SiC 纤维的 XRD 图谱

Fig. 7 (a) Morphology of A-PCS-1 fiber after being heated to 1500 °C; (b) XRD patterns of SiC fiber derived from A-PCS-1

图 7(a)为 A-PCS-1 经 1500 °C 热解后的形貌, 纤维形态保持良好。相比较经 1100 °C 热解后的 A-PCS-1 的 XRD 图谱,  $\beta$ -SiC 的衍射峰更尖锐, 表明结晶程度增强。这是因为随着热处理温度升高, 非晶部分通过相分离和相分解的形式组合结晶, 使基体向 Si-C 二元物转化<sup>[31]</sup>。

### 3 结论

由先驱体转化法制备陶瓷, 其工序过程包括先驱体合成、交联成型、热解及高温结晶化。对于由先驱体转化法制备的一维 SiC 材料, 交联方式的选择对提高制备效率、维持形貌和提高物理化学性能至关重要。

研究发现, 对于含高活性丙烯酸酯基的聚碳硅烷, 引入质量百分比为 1% 的自由基热引发剂即可有效提高交联效率, 且 1500 °C 陶瓷产率可达 69.5%。其交联机理为自由基引发丙烯酸酯基连锁聚合。在后续的烧结过程中, 纤维形貌得到保持, 相互无粘结。进一步提高烧结温度, 可实现从无定形态向结晶态转变。相比较现有先驱体转化陶瓷工序, 本研究通过先驱体结构的定制化并结合高效的交联机理, 将其中的交联工序与热解工序合并, 进一步提高了—维 SiC 纤维的制备效率。

### 参考文献:

- [1] COLOMBO P, RIEDEL R, SORARÙ G D, *et al.* Polymer Derived Ceramics: From Nano-structure to Applications. USA: DEStech Publications Inc, 2010.
- [2] SHEN G, BANDO Y, YE C, *et al.* Synthesis, characterization and field-emission properties of bamboo-like  $\beta$ -SiC nanowires. *Nanotechnology*, 2006, **17(14)**: 3468–3472.
- [3] 郝斌. 碳化硅纳米材料制备方法研究进展. *化工新型材料*, 2015, **43(8)**: 41–43.
- [4] LIU Y W, GAO F M, WANG L, *et al.* Fabrication of CdS-decorated mesoporous SiC hollow nanofibers for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. *J. Mater. Sci.*, 2019, **30(2)**: 1487–1495.
- [5] YAMAMOYO K, KONDO S, SUZUKI K. Filtration and regeneration performances of SiC fiber potentially applied to gasoline particulates. *Fuel*, 2019, **243**: 28–33.
- [6] LIU Y N, LIU Y, CHOI W C, *et al.* Highly flexible, erosion resistant and nitrogen doped hollow SiC fibrous mats for high temperature thermal insulators. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5(6)**: 2664–2672.
- [7] CHEN J J, ZHANG J D, WANG M M, *et al.* High-temperature hydrogen sensor based on platinum nanoparticle-decorated SiC nanowire device. *Sensor. & Actuat. B Chem.*, 2014, **201**: 402–406.
- [8] AN Z M, YE C S, ZHANG R B, *et al.* Flexible and recoverable SiC nanofiber aerogels for electromagnetic wave absorption. *Ceram. Int.*, 2019, **45(17)**: 22793–22801.
- [9] MAINZER B, LIN C, JEMMALI R, *et al.* Characterization and application of a novel low viscosity polysilazane for the manufacture of C- and SiC-fiber reinforced SiCN ceramic matrix composites by PIP process. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, **39(2/3)**: 212–221.
- [10] SU L, WANG H J, NIU M, *et al.* Ultralight, recoverable, and high-temperature-resistant SiC nanowire aerogel. *ACS Nano*, 2018,

- 12(4):** 3103–3111.
- [11] CHIU S C, HUANG C W, LI Y Y. Synthesis of high-purity silicon carbide nanowires by a catalyst-free arc-discharge method. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111(28)**: 10294–10297.
- [12] DONG S M, CHOLON G, LABRUGE C, *et al.* Characterization of nearly stoichiometric SiC ceramic fibres. *J. Mater. Sci.*, 2001, **36(10)**: 2371–2381.
- [13] CHENG Y L, ZHANG J F, ZHANG Y F, *et al.* Preparation of hollow carbon and silicon carbide fibers with different cross-sections by using electrospun fibers as templates. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, **2009(28)**: 4248–4254.
- [14] 钱周琦, 廖欣, 柳兆祥, 等. 碳化硅纳米纤维薄膜的制备及表征. *高科技纤维与应用*, 2015, **40(3)**: 33–36, 65.
- [15] XIE Z F, GOU Y Z. Polyaluminocarbosilane as precursor for aluminum-containing SiC fiber from oxygen-free sources. *Ceram. Int.*, 2016, **42(8)**: 10439–10443.
- [16] YAJIMA S, HAYASHI J, OMORI M, *et al.* Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength. *Nature*, 1976, **261(5562)**: 683–685.
- [17] 谢征芳, 陈朝辉, 肖加余, 等. 先驱体陶瓷. *高分子材料科学与工程*, 2000, **16(6)**: 7–12.
- [18] CHEN L F, ZHANG L, CAI Z H, *et al.* Effects of oxidation curing and sintering additives on the formation of polymer-derived near-stoichiometric silicon carbide fibers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91(2)**: 428–436.
- [19] LI Y F, YAN G L, ZHAO Y X, *et al.* Emulsion-blow spun self-sustained crystalline  $\beta$ -silicon carbide (SiC) fiber mat and its conductivity property. *T. Indian Ceram. Soc.*, 2017, **76(3)**: 159–164.
- [20] HE G M, ZHANG B J, WANG B W, *et al.* Amorphous fine-diameter SiC-based fiber from a boron-modified polytitanocarbosilane precursor. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, **38(4)**: 1079–1086.
- [21] 楚增勇, 宋永才, 冯春祥, 等. 电子束辐射交联制备低氧含量 SiC 纤维的研究. *复合材料学报*, 2002, **19(5)**: 22–27.
- [22] KANG P H, JEUN J P, SEO D K, *et al.* Fabrication of SiC mat by radiation processing. *Radiat. Phys. Chem.*, 2009, **78(7/8)**: 493–495.
- [23] SU Z M, TANG M, WANG Z C, *et al.* Processing of silicon carbide fibers from polycarbosilane with polypropylene as the additive. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93(3)**: 679–685.
- [24] 余兆菊, 黄木河, 李然, 等. 偶氮二异丁腈引发液态聚碳硅烷的交联研究. *硅酸盐学报*, 2009, **37(8)**: 105–109.
- [25] 余兆菊, 黄木河, 李然, 等. 过氧化苯甲酰在液态聚碳硅烷交联中的应用. *功能材料*, 2009, **40(12)**: 2058–2060.
- [26] YU Z J, ZHAN J Y, HUANG M H, *et al.* Preparation of a hyperbranched polycarbosilane precursor to SiC ceramics following an efficient room-temperature cross-linking process. *J. Mater. Sci.*, 2010, **45(22)**: 6151–6158.
- [27] WANG Y J, PEI X L, LI H Y, *et al.* Preparation of SiC ceramic fiber from a photosensitive polycarbosilane. *Ceram. Int.*, 2020, **46(18)**: 28300–28307.
- [28] 潘祖仁. *高分子化学*, 4 版. 北京: 化学工业出版社, 2007: 73–79.
- [29] 李强, 杜华. *橡塑技术实战指南*. 北京: 化学工业出版社, 2014: 249.
- [30] 张翠丽. *丙烯酸酯类自引发聚合机理理论研究*. 湘潭: 湘潭大学博士学位论文, 2008.
- [31] POERSCHKE D L, BRAITHWAITEr A, PARK D, *et al.* Crystallization behavior of polymer-derived Si-O-C for ceramic matrix composite processing. *Acta Materialia*, 2018, **147(1)**: 329–341.