

耐磨涂层用 SiC/PI 复合薄膜的碳化研究

寇玉洁, 张盼盼, 牛永安, 刘俊凯, 白瑞, 李垚

(哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150080)

摘要: **目的** 拓宽碳化硅增强聚酰亚胺(SiC/PI)复合薄膜在耐磨涂层领域的应用。**方法** 利用流延成膜法制备 SiC/PI 复合薄膜,在氮气氛围中对复合薄膜进行 600 ~ 1000 ℃ 的碳化处理,并对碳化后的薄膜进行 SEM, XRD 及 FTIR 等测试,分析碳化过程中组织结构的变化。**结果** 由于 SiC 纳米颗粒起到物理交联点的作用,复合薄膜的热稳定性和残碳率得到提高,同时也具有了断裂塑性特征。随着碳化温度升高,复合薄膜六角碳层结构逐步完善。PI 在碳化中,芳核自由基聚合成环数更多的分子,且 SiC 与 PI 的界面处产生 Si—O 键。**结论** 碳化过程中, SiC 纳米粒子与 PI 作用形成微弱的化学键合,改善了碳膜的界面结合情况,使得其耐热性得到提高。

关键词: SiC/PI 复合薄膜; 耐磨涂层; 碳化; 微观结构

中图分类号: TG174.461

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)02-0042-07

Study on the Structure of SiC/PI Composite Film and Its Performance in Carbonization Process

KOU Yu-jie, ZHANG Pan-pan, NIU Yong-an, LIU Jun-kai, BAI Rui, LI Yao

(Centre for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

ABSTRACT: **Objective** To broaden the application area of silicon carbide reinforced polyimide (SiC/PI) composite film as erosion resistant coating. **Methods** The stretch film forming method was used to prepare SiC/PI composite films, then SiC/PI film was carbonized at temperatures ranging from 600 to 1000 ℃, and the carbon films were analyzed by SEM, XRD and FTIR tests for the change of the organizational structure after carbonization. **Results** Due to its role as a physical junction, silicon carbide nano-particles increased the heat stability and carbon yield of the films, and granted the films with plastic fracture characteristics. As the temperature increased, the Hexagonal carbon layer structure was gradually formed. Silicon carbide and polyimide aromatic nuclear free radical polymerized and produced molecules with more rings in carbonization, and Si—O bonds were formed on the interface of SiC and PI. **Conclusion** During the carbonization, the nano-particles SiC and PI interacted to form weak bond, improving the interface bonding and the heat resistance of carbon films.

KEY WORDS: SiC/PI composite films; wear-resistant coating; carbonization; microcosmic structure

收稿日期: 2013-10-26; 修订日期: 2013-12-04

Received: 2013-10-26; Revised: 2013-12-04

作者简介: 寇玉洁(1990—),女,陕西渭南人,硕士,主要研究方向为聚酰亚胺及其复合材料的制备、改性和碳化。

Biography: KOU Yu-jie (1990—), female, from Weinan, Shaanxi, Master, Research focus: polyimide, polyimide composite & preparation, modification and carbonization.

通讯作者: 李垚(1973—),男,教授,主要从事功能复合材料研究。

Corresponding author: LI Yao(1973—), Male, Professor, Research focus: functional composites.

聚酰亚胺(PI)是目前工程塑料中耐热性最好的品种之一,有的品种可长期承受 300 ℃ 高温或短时间承受 500 ℃ 高温,并且其力学性、耐疲劳性、热稳定性等综合性能较好^[1],但大多数 PI 材料因为自身难加工性、难溶性的制约,在应用过程中问题较多。SiC 颗粒具有优良的力学性能和耐磨性、良好的抗腐蚀性^[2-4]、高达 2200 ℃ 的熔点及较高的化学惰性,用于涂层材料的实例很多,例如作为仿生耐磨涂层的填料^[5]。将 SiC 纳米颗粒与 PI 复合,可改善 PI 的加工性,扩大其应用领域,如 SiC/PI 复合薄膜可用作耐磨涂层。

对 SiC/PI 复合薄膜进行碳化,能更好地拓宽其作为涂层的应用领域。C/C 复合材料继承了碳材料固有的相容性,同时兼具碳纤维增强复合材料高比强度、高模量的特点,且耐疲劳性好,作为骨替代材料很有前景,为加快其植入组织,可在表面施加具有良好硬度、耐磨性和抗蚀性的 SiC 作为生物活性涂层^[3]。C/C 复合材料基体碳材料可通过有机前驱体热解和聚合物高温碳化得到,相比之下,聚合物高温碳化不仅制备工艺简单,而且成本较低,同时性能容易得到控制和改善。PI 是高聚物,含有大量芳香环,具备半结晶或结晶结构,用作碳化前驱体非常高效。因此,研究 SiC/PI 复合薄膜碳化过程中组织结构的变化,对 C/C 复合材料表面涂覆 SiC 涂层有很好的指导意义^[6-10]。

1 实验

1.1 复合薄膜制备

所用 PI 粉末(武汉志晟科技有限公司)为热塑性,纯度>99%;SiC 纳米粉体分布均匀,性能稳定,粒径 30 nm。

将 PI 粉末与 N,N-二甲基乙酰胺(DMAC,天津博迪化工股份有限公司)按质量比 1:1 混合,再按照 $m(\text{SiC}):m(\text{PI})=1:100$ 加入 SiC 纳米颗粒,在氮气氛围中强力搅拌 20 h,制得 SiC/PI 料浆,然后将其快速流延在干净、平整的玻璃板上,按照图 1 所示的梯度升温固化程序进行升温,脱水环化成膜。自然冷却后,脱模,即获得 SiC/PI 复合薄膜。

1.2 碳化

裁剪 15 mm×15 mm 规格的 SiC/PI 复合薄膜试样若干个,称取质量,然后在真空管式炉中碳化,碳化

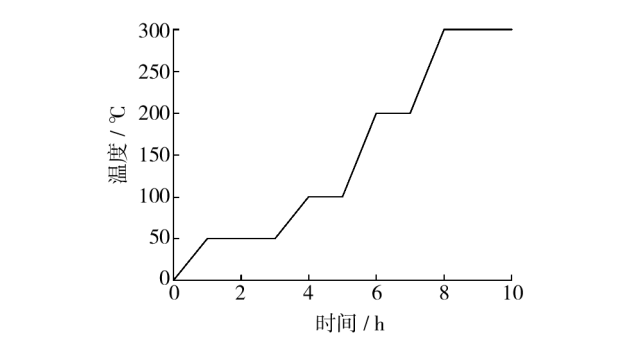


图 1 SiC/PI 固化曲线
Fig. 1 Solidification curve of SiC/PI

温度分别为 600,700,800,900,1000 ℃。由于 PI 在 400 ℃ 时会发生次级结构的改变^[11],为使这种改变能够充分进行,碳化时,先将温度调至 400 ℃,保温 1 h,再加热至碳化温度,继续保温 1 h。保温结束后,降至室温。整个过程中,升温速度是 3 ℃/min。聚合物基复合材料容易大气老化^[12],因此碳化在氮气环境中进行,此外,由于氮气浓度对薄膜的力学性能有一定影响,因此实验中选用高纯氮气^[13]。待炉温程序结束后,取出复合材料,称取质量,并计算碳化率。

1.3 测试方法

- 1) 采用热综合分析仪,在氮气氛围下进行热失重测试,升温速率为 10 ℃/min。
- 2) 采用 Quanta 200F 型的场发射环境扫描电子显微镜(SEM)对喷金处理的样品进行断口形貌分析。
- 3) 采用 D/max-rb 型 X 射线衍射仪(XRD)对复合材料在不同温度下碳化后的晶型结构进行分析。测试设备的旋转阳极为 Cu 靶,扫描角度范围为 5°~85°。
- 4) 采用 AVATAR 360 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对材料的化学组成进行测试分析。仪器选用 Ever-Glo 光源,分辨率为 0.125 cm⁻¹,测试的光谱范围为 4000~400 cm⁻¹。
- 5) 采用万能拉伸机进行力学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 SiC/PI 的热稳定性

图 2 为 PI 薄膜和 SiC/PI 复合薄膜的热重分析曲线。可以看出,SiC/PI 和 PI 薄膜在 500 ℃ 以下基本稳定,无明显的热分解产物。在 500~850 ℃ 之间,薄

膜发生了明显的热分解反应。结合 DTA 图的峰位置,发现复合薄膜在 650 ℃ 附近热分解较剧烈,质量损失为 30%,小于 PI 薄膜。该过程中,复合薄膜放出大量气体和热量,薄膜结构及性能有较大变化^[14-18]。从 850 ℃ 到 1000 ℃,质量损失的速率减小,残碳率基本稳定在 48%,高于纯 PI 薄膜。以上分析说明,SiC 的掺杂提高了复合薄膜的热稳定性和残碳率。

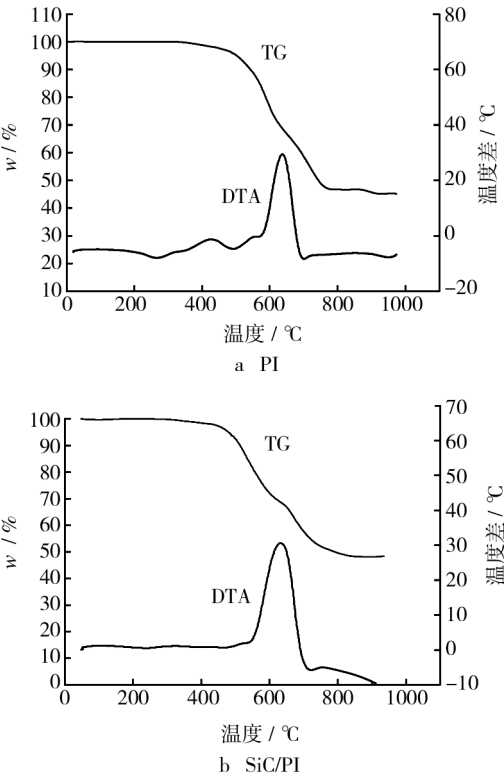


图 2 薄膜的 TG-DTA 图
Fig. 2 The TG-DTA of the films

根据 TG 曲线特点,对复合薄膜进行 600 ~ 1000 ℃ 的碳化,计算不同温度下的碳化率,见表 1。分析表 1 中的数据,发现 SiC/PI 薄膜的碳化率在 600 ~ 700 ℃ 变动较大,这与 TG 测试结果一致,600 ℃ 热失重达到 17.02%,可能发生了脱吸附水以及脱氧反应。

表 1 SiC/PI 在不同温度下的碳化率

Tab.1 SiC/PI carbonization rate at different temperatures

| 碳化温度/℃ | 碳化前质量/g | 碳化后质量/g | 碳化率/% |
|--------|---------|---------|-------|
| 600 | 0.132 | 0.0960 | 72.98 |
| 700 | 0.186 | 0.1089 | 58.56 |
| 800 | 0.546 | 0.2753 | 50.42 |
| 900 | 0.396 | 0.1905 | 48.11 |
| 1000 | 0.412 | 0.1910 | 46.43 |

结合 DTA 曲线可知,650 ℃ 热分解比较剧烈,材料放出大量气体,导致质量降低较明显。700 ℃ 的热失重达到 41.44%,该温度下,分子链段上会发生部分官能团的断裂与交联,逸出大量含 O,H,N 的气体。在 800 ~ 1000 ℃,碳化率变化较小,最终基本稳定在 48% 左右,进一步发生残留 N,H 的逸出。

2.2 SiC/PI 碳化过程中的结构变化

2.2.1 SEM 分析

图 3 是 SiC/PI 在碳化前及不同温度下碳化后的断面扫描图。

碳化前,如图 3a 左侧断面图所示,薄膜划痕和裂纹较明显,裂纹表面不平整,最终终止在 SiC 纳米颗粒附近。右侧断面图可以更好地观察到 SiC 颗粒的分布情况,显然 SiC 分布不均匀,界面有一定的团聚现象^[19],这与 SiC 尺寸太小以及复合比例有关。

600 ℃ 碳化后,划痕裂纹依然存在,但是数量较碳化前有所减少,且出现了少量气泡,这是碳化过程中,热分解时气体来不及重组而造成的现象。SiC 分布的均匀度较碳化前有所提高,这可能与基体材料的分解反应有关。气体逸出时,促使 SiC 移动,复合材料界面性能得到改善。此外还可以发现,600 ℃ 碳化后,材料的一体性增强,说明该温度下的热分解比较剧烈,材料的结构性能已经发生了变化。

700 ℃ 碳化后,材料一体化更加明显,划痕裂纹消失,表面平整度较之前增加,但是气孔、裂纹相应增多。结合 TG 测试可知,该温度下复合薄膜分解反应比较剧烈,会放出大量气体和热量,导致材料内部结构处于无序状态,因此缺陷比较多。SiC 的分布与 600 ℃ 碳化后的情况类似,即随着基体材料分解反应的进行,SiC 在 PI 中的分散情况有所改善。

800 ℃ 碳化后,结合 TG 曲线分析可知,材料质量明显降低,分解反应持续进行。由断面扫描图可看到,材料颜色均一,气泡较多,说明材料性能有了很大的变化。此外还发现,SiC 的分布较 600,700 ℃ 碳化后有了很大的改观,界面处的团聚现象有所减少,这有利于材料力学性能的提高。

900 ℃ 碳化后,碳膜表面较平整,缺陷减少,材料热分解后内部分子进行重整,使得结构由无序态转变为结晶态,而且材料整体结构更加一体化。

1000 ℃ 碳化后,材料的结晶态更加明显,平整度增加,一体化更强,综合性能较其他温度下碳化后更为稳定,但是微裂纹、气孔等缺陷增多。这是由于该

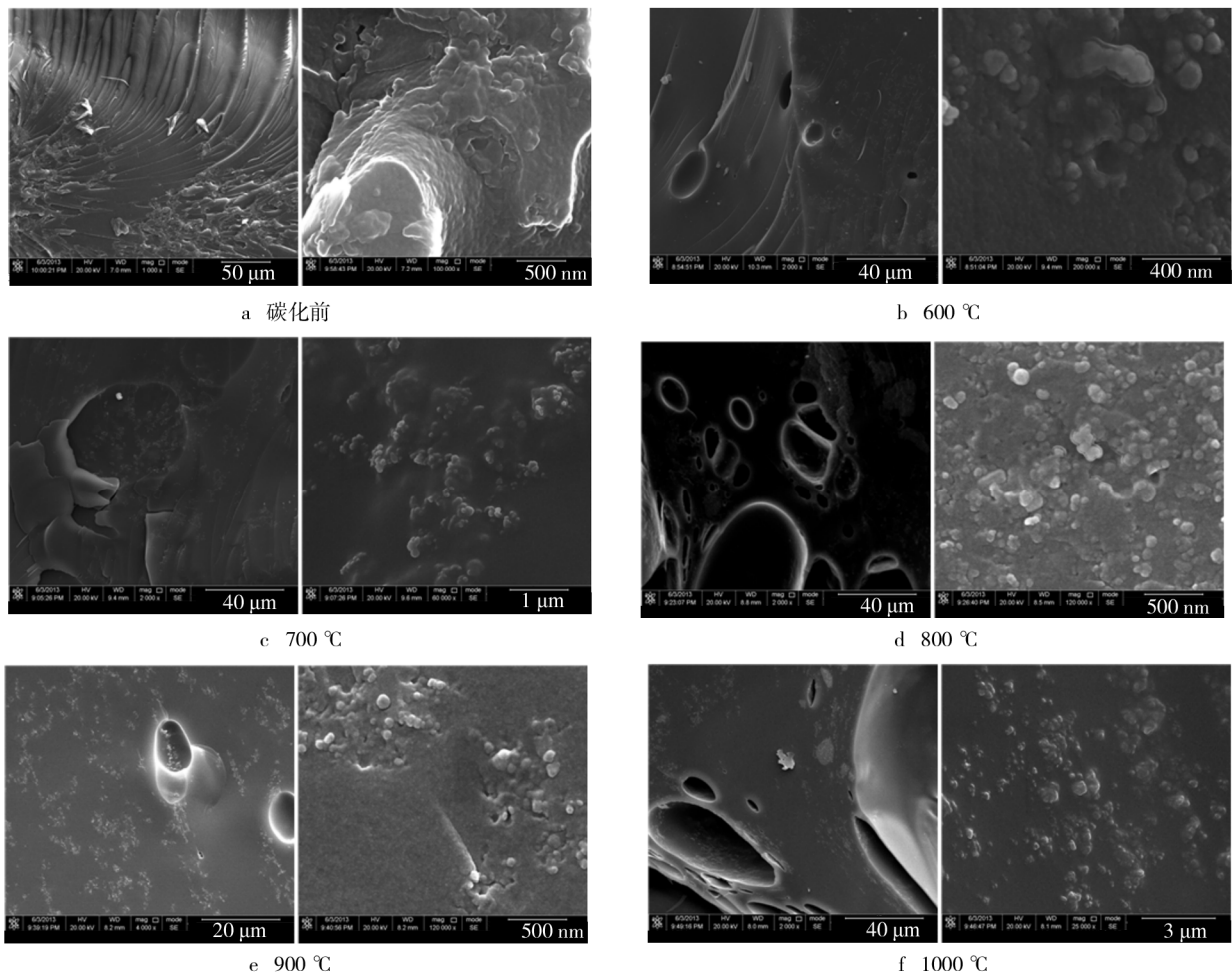


图 3 SiC/PI 碳化前后的断面扫描形貌

Fig. 3 Cross section scanning of SiC/PI before and after carbonization

阶段,薄膜进一步发生脱氮反应,形成连续巨大的芳杂环多环化合物,类石墨结构的六角碳网层面形成并逐渐生长。该结果与亓淑英等人的研究结果一致,他们给出了 C 元素与 N,O,H 元素含量比随碳化温度的变化,如图 4 所示,在 900 ~ 1000 °C 碳化时,氢元素的

含量变化较 800 ~ 900 °C 碳化时明显,因而材料出现了较多缺陷^[20]。

为了更好地分析 SiC 对 PI 性能的影响,对碳化前的 PI 薄膜和 SiC/PI 复合薄膜进行拉伸试验,PI 薄膜拉伸强度为 120 MPa,而 SiC/PI 的拉伸强度达到 135 MPa。选择平整的断口进行形貌扫描,见图 5。如图 5a 所示,PI 薄膜的断口比较平整,没有明显的塑性变形特点,裂纹扩展非常明显,具备明显的脆性断裂特性。如图 5b 所示,SiC/PI 断口表面不平整,裂纹终止在 SiC 纳米颗粒附近,有明显的塑性变形特点。分析原因如下:受到拉力时,PI 薄膜直接在微裂纹及孔洞等缺陷处裂开,且裂纹一直扩展;而加入 SiC 后,由于 SiC 纳米颗粒的存在,且分布不均匀,便产生了应力集中现象,断口表现为不平整,一旦外界有拉力存在,微裂纹首先在 SiC 纳米颗粒周围的 PI 基体上扩展,消耗一部分能量,裂纹在扩展过程中受到 PI 基体周围 SiC 纳米颗粒的阻碍而不断消耗能量,以至于最后无法发

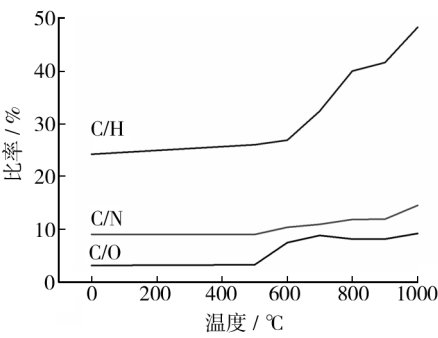


图 4 C 与其他元素的含量比随碳化温度的变化

Fig. 4 Changes in ratios of C/O, C/N and C/H with carbonization temperature

生完全开裂。

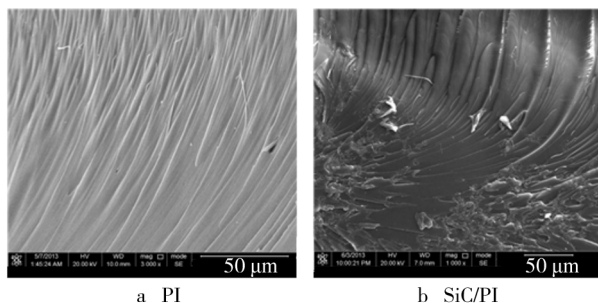
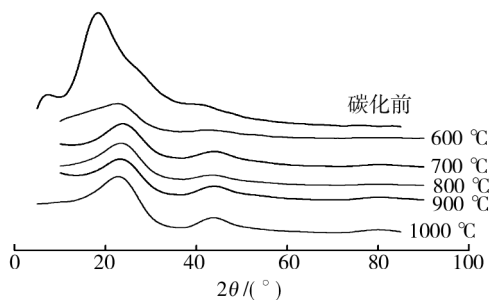


图5 断口 SEM 图

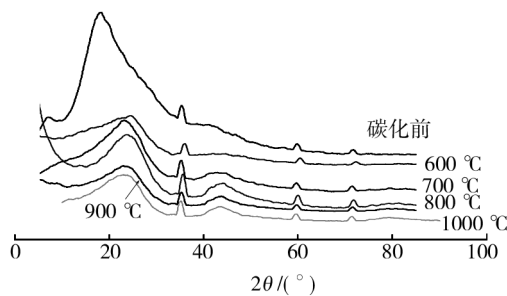
Fig. 5 Fracture scan

2.2.2 XRD 分析

图6为PI和SiC/PI在不同温度碳化后的XRD谱。对比发现,碳化前的PI薄膜在 $2\theta=7.01^\circ$ 处有一个衍射峰,在 $2\theta=18.13^\circ$ 处又出现了一个强度更大的峰,而碳化前的SiC/PI这两个峰位没有发生变化,说明SiC的复合对PI薄膜的晶面结构无影响。对比SiC的标准XRD谱图^[17]可以看到, 2θ 为 35.5° , 59.60° , 71.7° 处出现了表征SiC的衍射峰。600℃时,PI分子径向的层状超分子结构顺序排列被打乱,使得 $2\theta=7.01^\circ$ 处的衍射峰消失,而 $2\theta=18.13^\circ$ 处的衍射峰右移至 24.23° ,峰形呈馒头状,该峰被视为碳材料的(002)晶面衍射峰,这表明六角碳层结构在逐



a PI



b SiC/PI

图6 碳化前及不同温度下碳化后的XRD图谱

Fig. 6 XRD spectra before and after carbonization at different temperature

渐形成。当碳化温度从600℃升高至1000℃,谱图的趋势没有发生明显变化,但峰的位置都较之前右移,峰形更加尖锐,说明碳化过程中分子结构在逐渐变化。700℃开始,出现了 $2\theta=43.3^\circ$ 的衍射峰,该峰被认为是碳材料的(100)晶面衍射峰。一般认为衍射峰越宽,其六角碳层堆叠越乱^[20-23]。从图中可以看出,随着温度升高,衍射峰变窄,即六角碳层结构逐渐完善。当温度升高至1000℃时,在 $2\theta=80.87^\circ$ 处开始出现了一个微小的馒头峰,该峰被认为是碳材料的(110)晶面衍射峰,这是不同于700~900℃的地方,说明在热解碳化过程中,原来的序态结构逐渐被破坏,新的序态结构——六角碳层结构形成了,与纯PI薄膜的XRD分析结果一致,说明了SiC纳米颗粒在复合薄膜中有物理交联点的作用^[24-28]。

2.2.3 FTIR 分析

图7为SiC/PI薄膜在不同温度下碳化后的FTIR曲线。

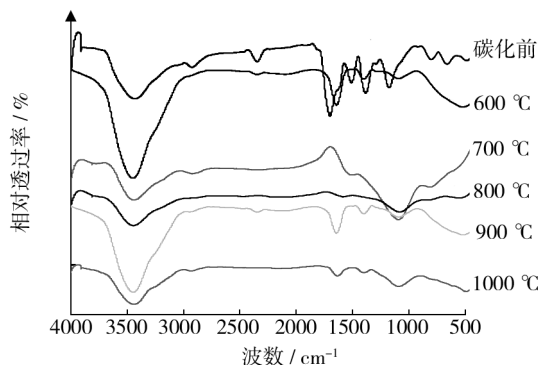


图7 SiC/PI薄膜的FTIR图谱

Fig. 7 The FTIR of SiC/PI film

样品碳化前的曲线上,1780,1715,1380 cm^{-1} 处表征PI的特征峰分别对应于酰亚胺环的羰基对称耦合振动、酰亚胺环的羰基反对称耦合振动和C—N基团的伸缩振动。3440 cm^{-1} 处呈现的吸收峰可认为是N—H, O—H基团伸缩振动吸收所致,表明PI树脂中出现了氢键。2924 cm^{-1} 处显示出微弱的C—H伸缩振动吸收,表明样品中还留存着带脂肪族C—H键的溶剂杂质。1500 cm^{-1} 处为芳香苯环的振动峰。806~670 cm^{-1} 之间的峰应该是Si—C特征吸收峰。此外一般认为,1325 cm^{-1} 为环状结构—O—Si—C—Si—的特征吸收峰,但是曲线上未出现该峰,说明二者复合之后,未出现化学交联作用^[21]。

600℃碳化后,表征PI薄膜的特征吸收峰消失。2000~400 cm^{-1} 区间的吸收峰消失了很多,只留下表

征 C—N, Si—C 键的吸收峰。C—N 键的特征吸收峰由 1380 cm^{-1} 移至 1390 cm^{-1} 处,这是由于亚酰胺的破裂而产生共轭效应和电子诱导效应引起的。 1080 cm^{-1} 处出现了 Si—O 键的伸缩振动峰,表明 SiC 纳米粒子与 PI 界面处在热解过程中产生了化学键合作用^[26—28]。

与 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 碳化和碳化前的样品相比, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 碳化样品的曲线上在 1560 cm^{-1} 处出现了新的峰,这意味着样品分子中发生脱去芳环和芳杂环上的氢后,芳核自由基聚合成了环数更多的分子。 3426 cm^{-1} 处的峰强度降低,说明酰亚胺环开环后, O—H 和 N—H 键在减少,与 1560 cm^{-1} 出现新峰的意义相同。同时,芳香族面外振动区的 $880, 820\text{ cm}^{-1}$ 处等小峰已经消失,说明 PI 碳膜的六角碳网层逐步形成。

$800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 碳化后的图谱显示,在 1380 cm^{-1} 处出现了不同于 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 碳化后的峰位,它表征了 C—N 基团的伸缩振动峰,推测该过程中酰亚胺环开环、断键,产生了二苯基碳化二胺 ($-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$)。 1580 cm^{-1} 处的峰取代了 1560 cm^{-1} 处的峰,且尖锐度增加,说明碳化过程中脱氢反应速率高,芳核自由基聚合成环数更多的多环结构,碳化反应在该温度下进行了加速,可见 SiC 的加入促进了反应的进行。此外,表征 C—H 伸缩振动的峰消失了,说明体系中的氢原子已经开始逸出,这进一步表明碳化过程中,PI 主链中的芳香环间发生了合并,形成了多环结构的六角 C—N 结构,为进一步碳化脱氮反应提供了反应条件。

$900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 碳化样品的红外图谱基本一致, 1635 cm^{-1} 处出现了一个尖锐的峰,应该是酰亚胺结构开环后 $-\text{C}=\text{N}-$ 基团的伸缩振动峰。 1580 cm^{-1} 处的峰消失,说明脱氢反应完成,形成了更为稳定的芳香共轭多环结构,该结构比 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 产生的多环结构含有更多的芳香环,更有利于形成碳的六元环平面结构。

3 结论

1) SiC/PI 复合薄膜的热稳定性以及残碳率较纯的 PI 薄膜高。薄膜中的裂纹扩展受到 SiC 的影响,因此缺陷较少,塑性提高。

3) SiC/PI 复合薄膜碳化后的 XRD 图谱是 SiC 与 PI 的叠加,随着碳化温度的升高,各衍射峰宽度变小,强度变大,即六角碳层结构逐渐完善。

4) SiC/PI 碳膜的红外图谱中出现了 Si—O 键的

伸缩振动峰,表明碳化过程中, SiC 纳米粒子与 PI 作用形成微弱的化学键合,改善了碳膜的界面结合情况,使得其耐热性、热稳定性得到提高。

参考文献

- [1] 宋晓峰. 聚酰亚胺的研究与进展[J]. 纤维复合材料, 2007, 33(3): 34—37.
SONG Xiao-feng. Research and Progress of Polyimide[J]. Fiber Composites, 2007, 33(3): 34—37.
- [2] 王振廷, 秦立富. SiC 颗粒表面修饰及形成机理[J]. 表面技术, 2009, 38(4): 11—12.
WANG Zhen-ting, QIN Li-fu. SiC Particle Surface Modification and Formation Mechanism[J]. Surface Technology, 2009, 38(4): 11—12.
- [3] 熊信柏, 李贺军, 黄剑锋, 等. 生物医用碳/碳复合材料碳化硅涂层的研究[J]. 西北工业大学学报, 2003, 21(3): 356—359.
XIONG Xin-bo, LI He-jun, HUANG Jian-feng, et al. The Study of Biomedical Research Carbon/Carbon Composite Material with Silicon Carbide Coating[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2003, 21(3): 356—359.
- [4] 姚怀, 许波, 王永志. 温度对碳化硅粉体表面镀镍的影响[J]. 表面技术, 2011, 40(6): 71—73.
YAO Huai, XU Bo, WANG Yong-zhi. The Effect of Temperature on the Electroless Ni on the SiC Powder[J]. Surface Technology, 2011, 40(6): 71—73.
- [5] 徐中, 王健, 李颖. 仿生涂层磨损及其与表面形貌的关联性研究[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 9—11.
XU Zhong, WANG Jian, LI Ying. Research of Abrasion of Bionic Coatings and Its Relevance with Surface Morphology[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 9—11.
- [6] YUDIN V E, GOYKHMAN M Y, GUBANOVA G N, et al. Carbon/Carbon Composites Based on a Polyimide Matrix with Coal Tar Pitch[J]. Carbon, 2002, 40: 1427—1433.
- [7] MICHIO Inagaki, SUNAO Harada, TESTSUHITO Sato, et al. Carbonization of Polyimide Film "Kapton"[J]. Carbon, 1989, 27(2): 253—257.
- [8] WU J, YANG S, HU A, et al. Preparation, Morphology and Properties of Nano-sized Al_2O_3 /Polyimide Composite Films[J]. Euro Polym, 2005, 41: 73—81.
- [9] WANG H, ZHONG W, XU P, et al. Polyimide/Silica/Titanium Nanocomposites via a Novel Non-hydrolytic Sol-gel-route[J]. Compos Part A, 2003, 36: 909—914.
- [10] XENOPOULOS C, MASCIA L, SHAW S J. Polyimide-silica Hybrids Derived from an Isoimide Oligomer Precursor[J]. J Mater Chem, 2002, 12(2): 213—218.

- [11] PELLEGRINO M, GIUSEPPE R, GENNARO S, et al. Toughness Enhancement of Polyimides by in situ Generation of Silica Particles[J]. Polymer, 2004, 45(5): 4265—4274.
- [12] 陈跃良, 刘旭. 聚合物基复合材料老化性能研究进展[J]. 装备环境工程, 2010, 7(4): 49—56.
CHEN Yue-liang, LIU Xu. Progress of Aging Performance Research of Polymer Matrix Composites[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(4): 49—56.
- [13] 龚鹏, 范真, 丁建宁, 等. 氮化铜薄膜制备中氮气比例对其结构及微观力学性能的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(5): 15—18.
GONG Peng, FAN Zhen, DING Jian-ning, et al. Effect of Nitrogen Partial Pressure on the Structure and Micro-mechanical Properties of Cu_3N Films [J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 15—18.
- [14] LIAWA Der-jang, WANG Kung-li, HUANG Ying-chi, et al. Advanced Polyimide Materials: Syntheses, Physical Properties and Applications [J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37: 907—974.
- [15] HATORI H, YAMADA Y, SHIRAISHI M, et al. The Mechanism of Polyimide Pyrolysis in the Early Stage[J]. Carbon, 1996, 34(2): 201—208.
- [16] NAKAHASHI T, KONNO H, INAGAKI M. Chemical State of Nitrogen Atoms in Carbon Films Prepared from Nitrogen-containing Polymer Films[J]. Solid State Ionics, 1998, 113/114/115: 73—77.
- [17] BIN Y, OISHI K, KOGANEMARU A, et al. Catalytic Effect of Nickel under Carbonization of Polyimide Films[J]. Carbon, 2005, 43(8): 1617—1627.
- [18] GRIBANOV A V, SAZANOV YU N, MOKEEV M V. Role of Structural Characteristics of Aromatic Polyimides in Carbonization[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2002, 75(4): 606—610.
- [19] 宣剑国, 许振良, 殷静, 等. 聚酰亚胺中空纤维膜的热亚胺化及碳化的研究[J]. 上海化工, 2005(12): 72—73.
XUAN Jian-guo, XU Zhen-liang, YIN Jing, et al. Carbonization and Thermal Amination Research of Polyimide Hollow Fiber Membranes [J]. Shanghai Chemical Industry, 2005(12): 72—73.
- [20] 亓淑英, 迟伟东, 沈曾民. 聚酰亚胺(PI)膜碳化过程中结构和性能变化研究[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(1): 116—118.
QI Shu-ying, CHI Wei-dong, SHEN Zeng-min. Studies of the Structural Conversion and Property Change of Polyimide (PI) Film During the Carbonization[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2007, 25(1): 116—118.
- [21] 赵根祥, 贾世军, 钱树安. PI膜转变为炭膜过程中的结构变化[J]. 炭素技术, 1997(5): 12—16.
ZHAO Gen-xiang, JIA Shi-jun, QIAN Shu-an. Studies of the Structural Change during the Conversion of PI Film to Carbon Film[J]. Carbon Techniques, 1997(5): 12—16.
- [22] 赵晨, 陈跃良, 刘旭. 湿热条件下飞机聚合物基复合材料界面问题研究进展[J]. 装备环境工程, 2012, 9(5): 62—66.
ZHAO Chen, CHEN Yue-liang, LIU Xu. Research Progress of Interface of Polymer Matrix Composites for Aircraft in Hot and Humid Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(5): 62—66.
- [23] YUDIN V E, GOYKHMANN M Ya, BALIK K, et al. Carbonization Behaviour of Some Polyimide Resins Reinforced with Carbon Fibers[J]. Carbon, 1999, 38(2000): 5—12.
- [24] 郑凤新. 超硬薄膜制备技术与性能表征方法的研究进展[J]. 表面技术, 2012, 41(6): 99—103.
ZHENG Feng-xin. Progress in Research of Fabrication Technology and Property Characterization of Super Hard Nanocomposite Films [J]. Surface Technology, 2012, 41(6): 99—103.
- [25] 王冬华. 高比表面积碳化硅的制备及表征[J]. 广州化工, 2011, 39(4): 51—54.
WANG Dong-hua. Preparation and Characterization of High Surface Area Porous Silicon Carbide [J]. Guangzhou Chemicals, 2011, 39(4): 51—54.
- [26] 王铎. 碳化硅/聚酰亚胺基低介电常数复合材料制备与特性研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2006.
WANG Duo. Silicon Carbide/Poly Phthalein Imine Low Dielectric Constant of Composite Material Preparation and Properties Research [D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2006.
- [27] 边丽娟, 张灵云. 碳化硅掺杂聚酰亚胺纳米复合薄膜的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2006, 34(11): 38—40.
BIAN Li-juan, ZHANG Ling-yun. Preparation and Properties of SiC/Polyimide Nano-composite Film [J]. New Chemical Materials, 2006, 34(11): 38—40.
- [28] 吕静, 党智敏. 低热膨胀系数纳米碳化硅/聚酰亚胺复合薄膜的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(5): 41—45.
LYU Jing, DANG Zhi-min. Preparation and Properties of Nano-SiC/Polyimide Composite Films with Low Thermal Expansion Characteristic [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5): 41—45.