

文章编号: 1001-2486 (2002) 01-0039-05

## 沉淀分级法调制纺丝级高熔点聚碳硅烷\*

楚增勇, 刘辉, 冯春祥, 王应德, 薛金根, 宋永才, 邹治春  
(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要: 作为碳化硅纤维先驱体的聚碳硅烷应当具有较高的熔点与良好的可纺性, 但是提高熔点对合成条件提出了苛刻要求。为了解决这一矛盾, 首先通过沉淀分级获得了高熔点 ( $> 280^{\circ}\text{C}$ ) 的聚碳硅烷组分, 然后再加入 10–30wt% 低熔点组分来调节其纺丝性能, 成功地调制出了高熔点 ( $> 250^{\circ}\text{C}$ )、具有良好纺丝性的聚碳硅烷先驱体。

关键词: 聚碳硅烷; 沉淀分级; 高熔点; 可纺性

中图分类号: TQ314 文献标识码: A

## Modulation of Spinnable Polycarbosilane with a High Melting Point via Fractional Precipitation

CHU Zeng-yong, LIU Hui, FENG Chun-xiang, WANG Ying-de, XUE Jin-gen, SONG Yong-cai, ZHOU Zhi-chun  
(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** As a preceramic polymer to silicon carbide fibers, polycarbosilane (PCS) should have both a relatively higher melting point (m. p.) and a relatively good spinnability. However, to increase m. p. means a rigid requirement for the synthesis conditions. To solve this problem, we firstly obtain a higher m. p. ( $> 280^{\circ}\text{C}$ ) PCS fraction via fractional precipitation, and then add 10–30wt% of a lower m. p. fraction to above PCS, thus obtain PCS mixture, then, both have a higher m. p. ( $> 250^{\circ}\text{C}$ ) and a relatively good spinnability.

**Key words:** Polycarbosilane; fractional precipitation; high melting point; spinnability

由先驱体聚碳硅烷 (Polycarbosilane, PCS) 制备碳化硅 (Silicon Carbide, SiC) 陶瓷纤维要经过纺丝、不熔化、烧成等步骤, 为了防止不熔化过程发生熔并现象及防止引入过量的杂质氧, PCS 的熔点应不低于  $190^{\circ}\text{C}$ , 同时由于提高熔点不仅有利于不熔化过程, 也有利于制备力学性能良好的 SiC 纤维, 所以在不丧失纺丝性能的前提下, PCS 的熔点越高越好<sup>[1]</sup>。

然而, 提高熔点却对合成条件提出了苛刻要求, 并且即使合成出来, 由于 PCS 支化度较高, 部分超高分子易形成微凝胶, 难以获得纺丝级的高熔点 PCS 物料<sup>[2]</sup>。所以, 通过延长反应时间或提高反应温度的方法来制备兼具纺丝性能的高熔点 PCS 是不切实际的<sup>[3]</sup>。

由于热解制得的 PCS 粗料是一种具有较宽分布的高低分子混合物, 混合物的熔点由其中的高分子和低分子组分所共同决定的。如果将混合物中的高分子组分分离出来, 则可以获得高熔点的 PCS。而沉淀分级的方法是一种比较简便有效的分离方法<sup>[4]</sup>, 本文主要研究了沉淀分级方法在制备纺丝级高熔点 PCS 方面的应用。

## 1 实验

## 1.1 原料

先驱体 PCS 由本实验室通过常压裂解法制备, 分别为 PCS-2001-2 ( $140\sim 150^{\circ}\text{C}$ ) 和 PCS-2001-3 ( $198\sim 208^{\circ}\text{C}$ )。沉淀分级所用溶剂二甲苯、丙酮均为工业纯, 用前经蒸馏、除水处理。

\* 收稿日期: 2001-09-04  
基金项目: 国家部委项目资助 (12.1.10.1)  
作者简介: 楚增勇 (1974—), 男, 博士生。

## 1.2 实验过程

沉淀分级按以下步骤进行: (1) 首先将 400g PCS 粗料加热溶于 500ml 二甲苯中, 置于三层滤纸上常压过滤, 除去合成过程中引入的半无机产物, 此时溶液由黑灰色变为透明的黄褐色。(2) 然后边搅拌边缓慢加入 750ml 丙酮, 比例为丙酮/二甲苯= 3/2, 溶液变混浊, 静置 4~ 8h 后, 将上层清液倒出, 再将底层分级倒入 500ml 三口烧瓶中减压蒸出溶剂即得第一组分 F1。(3) 调节丙酮/二甲苯的比例为 2/1、3/1、4/1, 重复步骤 (2), 获得组分二 F2、三 F3、四 F4。(4) 对分离出第四组分的清液进行减压蒸馏, 首先除去溶剂, 进而蒸出液态的低分子产物 (记为组分六 F6), 而瓶中的组分记为组分五 F5。用分析天平测出各级分的产率, 用熔点测试仪测得其熔点。

将高低级分按一定比例混在一起, 研成粉末, 测量熔点变化情况; 取 10g 级分料或配比料在单孔纺丝机上进行纺丝实验, 以平均断头时间作为可纺性评价的依据 (差: < 1min; 良: 1~ 5min; 好: 5~ 10min; 优: > 10min。)

## 1.3 分析测试

IR 测试: 采用 FT-IR 分析仪, 用 KBr 压片, 波数范围为 4000~ 400 $\text{cm}^{-1}$ 。

扫描电子显微镜 (SEM) 形貌分析: 采用日本日立公司 X-650 型扫描电镜, 观察前对试样进行喷金处理。

熔点测试: 利用德国 HMK 熔点测试仪, 将待测样品在研钵中磨碎磨匀, 装入一端封闭的毛细管内, 再将另一端熔封。将毛细管插入熔点测试仪的加热孔内, 逐渐升温, 在显微镜下观察样品随温度变化情况。从样品开始出现亮点作为起始熔融温度, 至亮斑基本不再变化为熔融终点温度。重复三次, 取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粗料熔点对级分产率及其分布的影响

熔点是 PCS 的一项重要物理性能, 是用来表征 PCS 开始软化及完全熔融的特征参数, 它主要是由 PCS 的分子量及其分布所决定的, 而级分的先后又大体上代表了分子量的高低及其分布, 因而 PCS 粗料的熔点对各级分的产率及分布必然有重要影响。

如表 1 所示, 低熔点的 PCS-2001-2, 其前三个级分的产率之和只有 32.33% (F1+ F2+ F3); 而对于高熔点的 PCS-2001-3, 其第一个级分的产率即有 35.01%。级分产率的多少进而决定了各级分的分布形态, 如图 1 所示, 两种 PCS 粗料的级分分布有着显著的区别: PCS-2001-2 的分布图上只有一个位于低熔点区的峰; 而 PCS-2001-3 的分布图上却有两个峰, 且高熔点区的峰高于低熔点区的峰。

表 1 各级分产率、熔点与 Si-H/Si-CH<sub>3</sub> 值

Tab. 1 Yield, melting point and Si-H/Si-CH<sub>3</sub> value of each fraction

Fraction	PCS-2001-2 (140~150 $^{\circ}\text{C}$ )			PCS-2001-3 (198~208 $^{\circ}\text{C}$ )		
	Yield, wt%	m. p., $^{\circ}\text{C}$	Si-H/Si-CH <sub>3</sub>	Yield, wt%	m. p., $^{\circ}\text{C}$	Si-H/Si-CH <sub>3</sub>
F1	7.66	275~290	0.91	35.01	285~295	0.88
F2	9.13	245~255	0.96	13.73	280~290	0.90
F3	15.54	200~210	0.97	8.24	279~290	0.93
F4	26.68	145~154	0.98	15.10	220~230	0.97
F5	32.07	138~150	1.08	22.43	165~175	1.00
F6	7.34	< 25	1.06	4.12	< 25	1.07

高熔点 PCS 粗料出现两个级分分布峰, 可以从反应机理上得到解释。PCS 由聚二甲基硅烷 (Polydimethylsilane, PDMS) 热解重排制得, 遵从的是自由基反应机理, 因而在一定的反应程度范围内, 高低分子是并存于一个体系中的; 并且随着反应的进行, 高低分子之间的分化日益加剧, 从而表现出两个级分分布峰。

各级分的结构特点可以从图 2 所示的 IR 谱图上分析出来 (以 PCS-2001-2 为例), Si-H 吸收峰

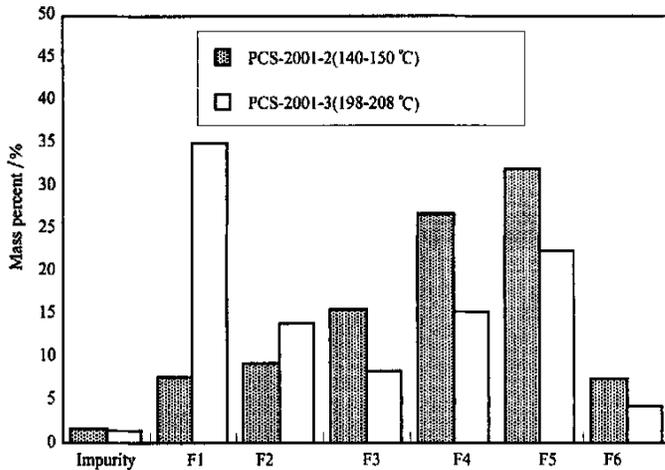


图1 各级分所占比例及其分布

Fig.1 Mass percent and weight distribution of each fraction

( $2100\text{cm}^{-1}$ ) 与  $\text{Si}-\text{CH}_3$  吸收峰 ( $1250\text{cm}^{-1}$ ) 的比值可以定性地表征 PCS 的支化程度, 具体数值如表 1 所示。从 F6 到 F1,  $\text{Si}-\text{H}$  的吸收峰变弱,  $\text{Si}-\text{H}/\text{Si}-\text{CH}_3$  的值逐渐减小, 与此同时,  $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$  的吸收峰 ( $800\text{cm}^{-1}$ ) 变得很宽、很强。这说明首先分离出来的级分的支化度较大, 分子量较高, 因而其熔点较高。IR 结果表明沉淀分级法已成功地将高低分子量组分分别分离出来。

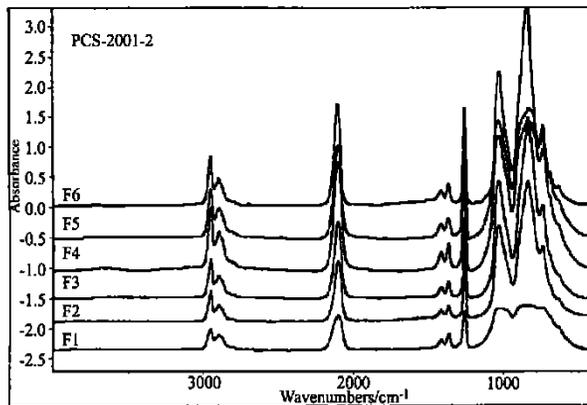


图2 PCS-2001-2 各级分的 IR 光谱图

Fig 2 IR spectra of the fractions of PCS-2001-2

## 2.2 各级分的可纺性研究

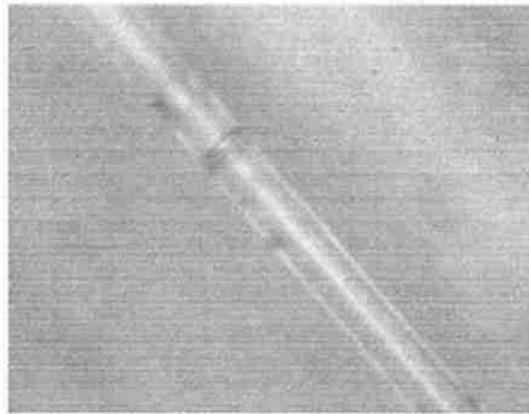
对以上各级分分别进行了纺丝试验, 结果如表 2 所示。除第六组分 F6 常温是液态, 无法纺丝外, 其他 5 个组分中, 较低熔点 ( $< 200\text{ }^\circ\text{C}$ ) 的 F5 或 F4 具有较好的可纺性 (但如前所述, 熔点太低, 不熔化极易并丝); 而高熔点的 F1~F3 组分, 由于抽真空也无法彻底脱泡, 根本不能出丝, 或者即使出丝, 所纺的纤维呈竹节丝状 (见图 3 (a)), 亦无实用意义。

表 2 各级分的纺丝性能

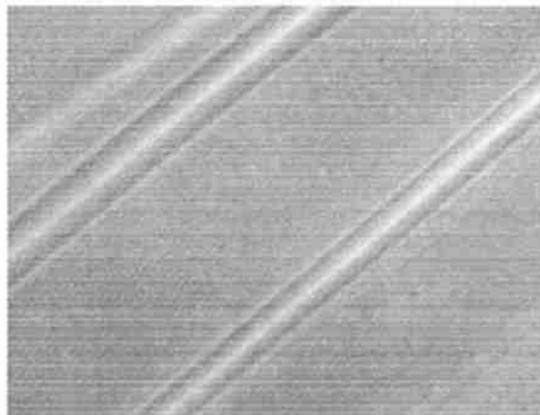
Tab 2 Spinnability of each fraction

Fraction	PCS- 2001- 2		PCS- 2001- 3	
	m. p., °C	Spinnability	m. p., °C	Spinnability
F1	275~ 290	Unspinnable	285~ 295	Unspinnable
F2	245~ 255	Bad ( stick fiber)	280~ 290	Unspinnable
F3	200~ 210	Well	279~ 290	Unspinnable
F4	144~ 154	Good	220~ 230	Bad ( stick fiber)
F5	138~ 150	Good	165~ 175	Good

要改善高熔点级分的纺丝性能, 必须解决其脱泡和熔融问题。因此有必要在高级分中添加少量的低熔点级分, 使其起到溶剂化作用, 达到脱泡和熔融, 使物料从喷丝板中呈实体丝状喷出。



(a) 竹节丝



(b) 光滑丝

图 3 原纤维的 SEM 形貌 ( $\times 300$ )

Fig 3 SEM morphology of the green fibers: (a) stick fiber and (b) smooth fiber

### 2.3 高低级分配比对熔点及可纺性的影响

取 PCS- 2001- 3 的 F5 作为低熔点级分, 取其 F1 与 F4 作为高熔点级分分别进行了配比实验和纺丝实验。实验结果如图 4 所示。

图 4 的熔点曲线显示低熔点级分含量对配比物料的熔点有着重要影响, 少量的 F5 (10wt%) 即可将 F1 的熔点降低 20 °C, 并且当 F5 的含量大于 60wt% 时, 配比料的熔点就基本上等于 F5 自身的熔点了。

F5 的加入还可以极大地改善 PCS 的可纺性, 如图 4 上部所示, 添加 10wt% 的 F5 可以显著地将 F1

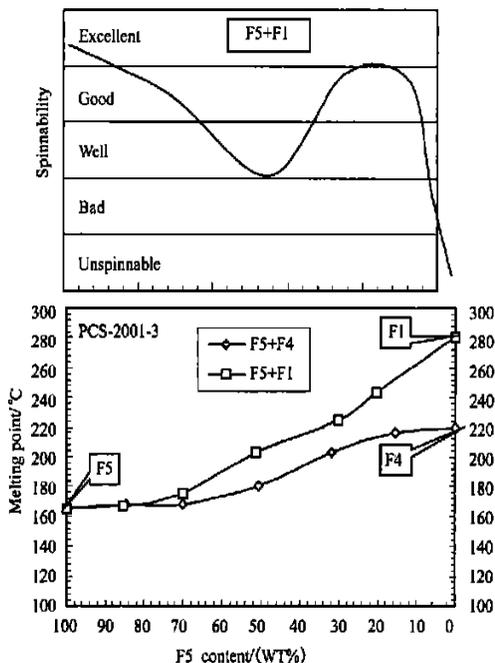


图 4 低组分含量对混合物料的熔点 (下图) 及可纺性 (上图) 的影响

Fig 4 Spinnability (upper) and m. p. (lower) as a function of F5 content

由不可纺状态改善为较好的纺丝状态, 所纺的原纤维表现为光滑的外观特点 (见图 3 (b))。但是并非 F5 的含量越高越好, 当 F5 的含量在 50wt% 左右时, 配比料的流变性变差, 可纺性也变差, 从而使得在中间位置出现一个可纺性的谷值。

鉴于常压热解法难以直接合成出纺丝级的高熔点 PCS, 沉淀分级法是一个较好的选择, 但是分级法又有其他级分需要处理。为降低成本, 这些级分可再进行二次热解反应高分子化, 使其作为高熔点组分, 加入低熔点组分再进行调制。

### 3 结论

通过沉淀分级的方法可以方便地从 PCS 粗料中分离出高熔点 ( $> 280^{\circ}\text{C}$ ) 的 PCS 级分, 再在高级分 PCS 中添加 10wt% ~ 30wt% 的低熔点级分, 可以成功地调制出可纺性较好的高熔点 ( $> 250^{\circ}\text{C}$ ) PCS 物料。

### 参考文献:

- [1] 李晓霞. 连续 SIC 纤维的工艺放大与基础研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 1998.
- [2] Wang Y D, Song Y C, Feng C X et al. A study on spinnability of polycarbosiiane and its spinning technology [J]. Key Engineering Materials, 1999, 164: 33- 38.
- [3] 楚增勇. 聚碳硅烷、聚硅氮烷纤维辐射交联的研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 1999.
- [4] 潘祖仁主编. 高分子化学 [M]. 北京: 化学出版社, 1986.