

文章编号: 1001-2486(2006)05-0026-04

高压合成聚碳硅烷的沉淀与复配*

谢征芳, 程祥珍, 宋永才, 肖加余

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:研究了沉淀与复配两种调控高压合成聚碳硅烷(PCS)分子量及其分布的方法。研究表明,在 PCS 的良溶剂(如二甲苯)溶液中加入沉淀剂(如丙酮)比例超过临界点后,PCS 中分子量越高的部分越先沉淀出来,从而降低了 PCS 的软化点、分子量和分散系数,PCS 的高、中、低分子量的比例得到调节。复配是将不同分子量分布的 PCS 均匀地混合在一起,其分子量、软化点和高、中、低各部分的含量基本符合混合率的关系。因此,可以按照混合率来设计所需 PCS 的软化点、分子量及高、中、低分子含量。

关键词:聚碳硅烷;沉淀;复配;分子量及其分布

中图分类号:TQ343 **文献标识码:**A

Precipitation and Blending of the Polycarbosilane Synthesized at High Temperature under High Pressure

XIE Zheng-fang, CHENG Xiang-zhen, SONG Yong-cai, XIAO Jia-yu

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The methods of precipitation and blending to adjust the molecular weight and distribution of polycarbosilane (PCS) synthesized at high temperature under high pressure were investigated in the paper. The results show that, the high molecular weight PCS can be precipitated by adding certain amount of precipitator (such as acetone) into the PCS solution of favorable solvent (such as xylene). The higher the molecular weight of PCS, the earlier it precipitates when acetone is added to a degree above the critical value. The softening point, molecular weight and polydispersity index of PCS are therefore decreased. The molecular weight distribution of PCS is thus controlled. Blending of PCSs with different molecular weights and distributions is another method to adjust the molecular weight and distribution. The results show that, the softening point, weight average molecular weight and content of high, middle and low molecular weight of the obtained PCS are accorded with the rule of mixture (ROM) when two different molecular weight PCSs are blended together. Therefore, PCS with required softening point, molecular weight and distribution can be designed in advance according to ROM.

Key words: polycarbosilane; precipitation; blending; molecular weight and distribution

目前碳化硅(SiC)纤维的制备方法主要是有机先驱体转化法。该法一般包括有机先驱体聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)的合成、熔融纺丝、不熔及高温烧成等工序。其中先驱体 PCS 作为关键原材料,其组成、结构与关键的物理化学特性对于 SiC 纤维的性能具有决定作用。PCS 首先要求具有较高的软化点及好的可纺性以满足后续工艺的要求^[1-4],因此,PCS 的分子量分布必须适当控制。

在 PCS 的分子量分布图上,以 $\log M_w = 3.0$ (相当于 $M = 1000$)、 4.0 (相当于 $M = 10\,000$)为界线可以将 PCS 分为三部分^[5-7],认为其中 $\log M_w < 3.0$ 为低分子量部分(W_L); $\log M_w > 4.0$ 为高分子量部分(W_H), $\log M_w > 4.5$ 的可视为超高分子量部分; $3.0 < \log M_w < 4.0$ 为中分子量部分(W_M)。研究表明^[7-9],分子量高的 PCS 烧成过程中陶瓷收率高,挥发份少,从而形成的缺陷少,因此 PCS 的高分子量部分对纤维强度有利,PCS 的高分子部分含量较高,甚至含有超高分子量部分时,粘流活化能加大,流动性降低,其熔融可纺性降低,甚至失去可纺性。尤其是超高分子量部分相当于微凝胶,在纺丝过程中成为夹杂,最终变为 SiC 纤维的缺陷,降低纤维性能。

* 收稿日期: 2005-09-06

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(03JJY3070); 国防科技重点实验室基金资助项目

作者简介: 谢征芳(1972—),男,博士,副教授。

由于高分子的溶解度对于分子量具有依赖性,当在恒温的溶液中逐步加入能与溶剂互溶的沉淀剂,则溶剂分子对高分子的溶解能力相对减弱,不足以克服高分子间的内聚能,使临界共溶温度升高而导致溶液分相^[10]。这样在给定的温度下,把沉淀剂逐渐加到高分子/良溶剂体系中,也会产生相分离,从而达到分级的目的。并且,当沉淀剂的组分逐渐增大时,分子量较大的高分子将首先分成两相,即产生沉淀。刘辉、楚增勇^[11-12]等采用沉淀的方法将常压合成的 PCS 进行了分级处理,得到不同级分的 PCS。高温高压合成含有高分子量部分的 PCS 先驱体,其中也含有一定的超高分子量部分,分子量分布不合理,影响了 PCS 的熔融纺丝性和最终 SiC 纤维的性能。

1 实验部分

1.1 原料

所用先驱体 PCS 均由液态聚硅烷在高温高压下合成。沉淀分级所用二甲苯、丙酮均为分析纯,丙酮用前经过蒸馏除水、分子筛干燥等处理。

1.2 沉淀

将 PCS 按重量比 1:2 加入二甲苯,加热溶解,待冷却后,在磁力搅拌下,逐渐向 PCS/二甲苯溶液中加入丙酮,静置 8h,过滤,滤液在 200℃减压蒸馏除去溶剂,得到分级后的 PCS。

1.3 复配

将分子量不同的两种 PCS(高分子量 PCS-H,低分子量 PCS-L)分别配成与二甲苯重量为 1:1 的溶液,将两种溶液按一定的比例混合均匀,在 200℃减压蒸馏除去溶剂,即得复配后的 PCS。

1.4 PCS 的性能测试

(1)软化点的测定。采用 HMK 型熔点测试仪测定 PCS 的软化点。

(2)分子量及分子量分布测试。采用 Waters-1515 型高效液相色谱仪凝胶渗透色谱(GPC)法测定 PCS 的分子量及其分布。流动相为四氢呋喃,流速为 1.0mL/min,以聚苯乙烯为标准工作曲线进行数据处理。

2 结果与讨论

2.1 沉淀

高温高压下合成的 PCS,其重均分子量约为 14 617,高、中、低分子含量分别约为 37%、38%、25%。将该 PCS 配成重量比 1:2 的二甲苯溶液,向该体系中逐渐加入丙酮沉淀剂,随着丙酮加入量的改变,析出沉淀的质量发生变化,所得分级后的 PCS 的软化点、分子量也相应发生变化。其软化点及收率与丙酮含量的关系如图 1 所示。

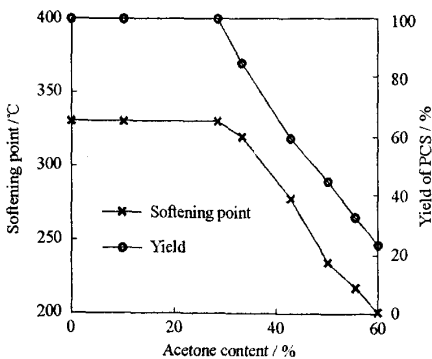


图 1 沉淀后 PCS 的产率及软化点与丙酮含量的关系
Fig. 1 Influence of acetone content on the yield and softening point of PCS

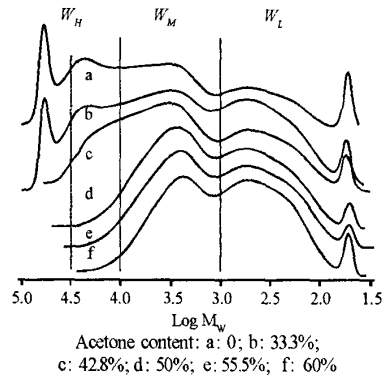


图 2 沉淀后 PCS 的分子量分布图
Fig. 2 Molecular weight distributions of PCSs after precipitation

由图1可以看出,当加入丙酮比例超过临界点28.6%时,开始出现沉淀,随着丙酮含量的增加,PCS逐渐变为沉淀析出。溶液经蒸馏去除溶剂后,获得的PCS(收率)逐渐减少。同时所得PCS的软化点也逐渐降低,说明首先变为沉淀析出的是PCS高分子部分,因为高分子的溶解性相对较差。由于PCS的软化点是分子量及其分布的宏观表现,因此可以推断随着丙酮含量的增加,PCS的分子量逐渐降低,分子量分布变窄。其分子量分布图如图2所示。

由图2可以看出,随着沉淀剂的增加,PCS的高分子峰逐渐减小,分子量降低,分子量分布变窄,与图1推断结果相吻合。当丙酮含量超过约50%时,PCS不再含有超高分子量部分,高、中分子量峰均明显减小。其分子量及各部分分子含量与沉淀剂含量的关系如图3、4所示。

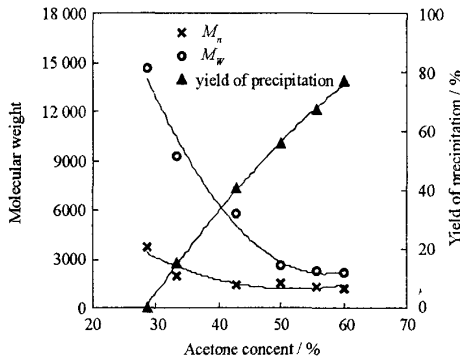


图3 沉淀后 PCS 的分子量及沉淀量与丙酮含量的关系

Fig.3 Influence of acetone content on the molecular weight of PCS and the yield of precipitation

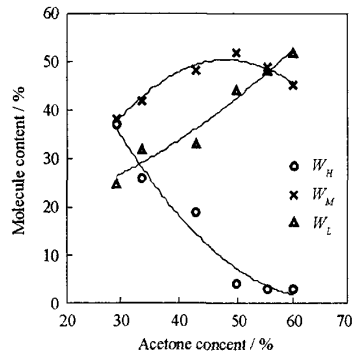


图4 沉淀后 PCS 的各部分分子含量与丙酮含量的关系

Fig.4 Relationship between the component of PCS and acetone content

由图3、图4可以看出,随着沉淀剂的增加,沉淀析出的PCS逐渐增多,沉淀后PCS的高分子含量逐渐降低,中、低分子含量相对增加,因此分子量逐渐降低。当沉淀剂超过50%时,分子量下降的速度变慢,原因从图4可以看出,溶液中高分子含量已经较低,仅为4%左右,随着沉淀剂的增加,高分子含量降低缓慢,中分子量部分逐渐沉淀出来,含量逐渐降低。因此,沉淀方法是通过沉淀PCS中超高分子量、高分子量部分,进而调节PCS中高、中、低分子量比例的。在实际应用中,还可以利用多次沉淀方法,对PCS分级,得到分子量分布较窄的PCS级分。

2.2 复配

如前所述,减压蒸馏可以调整PCS的低分子部分含量,沉淀分级可以调整PCS的高分子部分含量,从而达到调节PCS分子量分布的目的。复配是将不同分子量分布的PCS均匀地混合在一起,复配后的PCS同时具有两种母料的特征,因此,复配也可以调节PCS的分子量及其分布。

本文进行复配所采用的两种PCS,其中PCS-L的重均分子量为1269,高中低分子含量分别为0%、40%、60%,PCS-H的重均分子量为21531,高中低分子含量分别为36%、34%、30%。随着两者比例的变化,复配所得PCS的分子量及其分布发生变化,其分子量分布图如图5所示。

由图5可见,随着PCS-H含量的增加,PCS的高分子峰逐渐变大,分子量分布逐渐变宽。复配后PCS的分子量与高分子量PCS-H含量的关系如图6所示。

图6中实线表示的重均分子量是根据混合率 $M_w = \sum m_i M_{w_i}$ (其中 m_i 是 i 组分的质量分数, M_{w_i} 是 i 组分的重均分子量) 计算得到的。由图6可以看出,PCS的重均分子量与计算值的偏差不大。同时可以看出,随着PCS-H含量的增加,由于引入了高分子量部分,分子量分布变宽,分散系数逐渐增大。

复配后PCS的各部分分子含量与高分子量PCS-H含量的关系如图7所示。

图7中的实线和虚线表示的分子含量是根据混合率 $W = \sum m_i W_i$ (其中 m_i 是 i 组分的质量分数, W_i 是 i 组分的分子含量) 计算得到的。由图7可以看出,在复配过程中,各部分分子含量与根据混合率计算值接近,随着高分子量PCS-H含量的增加,PCS的高分子部分含量增加,低分子部分含量降低,中分子含量

变化较小,因此,PCS的分子量逐渐增大,分子量分布逐渐变宽,这与图5、图6结果一致。

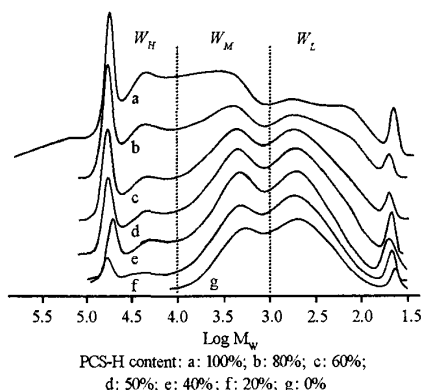


图5 复配后 PCS 的分子量分布图

Fig.5 Molecular weight distributions of blended PCSs

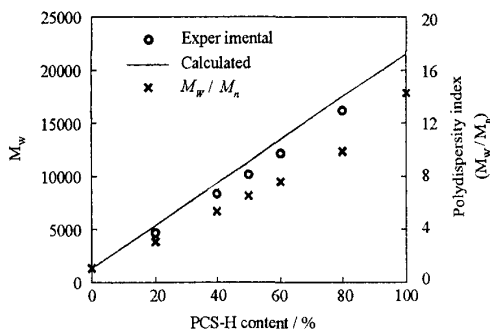


图6 复配后 PCS 的重均分子量及分散系数与 PCS-H 含量的关系

Fig.6 Influence of PCS-H content on the M_w and the polydispersity index of PCS

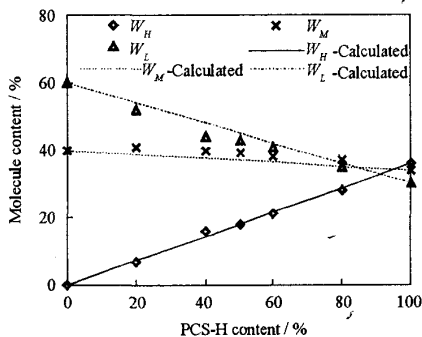


图7 PCS 各部分分子含量与 PCS-H 含量的关系

Fig.7 Relationship between different molecular weight PCS content and PCS-H content

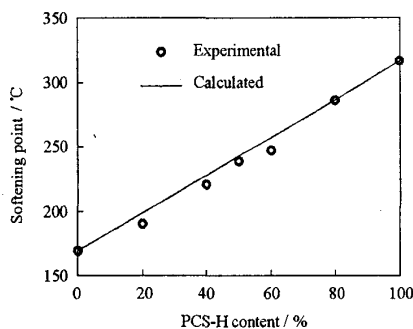


图8 PCS 的软化点与 PCS-H 含量的关系

Fig.8 Relationship between softening point of PCS and PCS-H content

随着 PCS 分子量的增加,PCS 的软化点应逐渐提高。按不同比例复配的 PCS 的软化点与 PCS-H 含量的关系如图 8 所示。

类似地,图 8 中实线是根据混合率 $T_m = \sum m_i T_{m_i}$ (其中 m_i 是 i 组分的质量分数, T_{m_i} 是 i 组分的软化点) 计算得到软化点变化趋势,由图 8 可以看出,复配后的软化点与混合率计算值接近,偏差小于 2%。

综上所述,两种不同分子量的 PCS,以一定比例复配后,其软化点、重均分子量、高、中、低分子含量基本符合混合率的关系,因此,若已知两种 PCS 先驱体的软化点、分子量,可以按照混合率来设计所需软化点、分子量及高、中、低分子含量的 PCS。

3 结论

(1)在 PCS 的良溶剂溶液中加入沉淀剂的量超过临界点后,PCS 中分子量越高的部分,越先沉淀出来。因此,采用沉淀的方法,可以降低 PCS 中高分子量的含量,调节 PCS 的软化点和分子量分布。

(2)两种不同分子量的 PCS,以一定比例复配后,其软化点、重均分子量、高、中、低分子含量基本符合混合率的关系,因此,若已知两种 PCS 先驱体的软化点、分子量,可以按照混合率来设计所需软化点、分子量及高、中、低分子量含量的 PCS 先驱体。

VMN 中的数据报文进行快速转移,在没有数据报文丢失的情况下,实现了快速低时延的切换;通过分发新的临时安全关联以及认证票据,有效地提高了移动 IP 在注册和切换过程中的安全性,并有效地降低了 AAAH 和 AAAF 之间的网络负载;通过安全分析和仿真试验表明,提交的方法较文献[8]方法更为安全和有效。

参考文献:

- [1] Perkins C E. IP Mobility support for IPv4 [S]. IETF: RFC 3220, January 2002.
- [2] Perkins C E. Application Statement for IP Mobility Support [S]. IETF: RFC 2005, 1996.
- [3] Perkins C E. IP Mobility Support for IPv4 [S]. IETF: RFC3220, 2002.
- [4] Gustafsson E, Jonsson A, Perkins C E. Mobile IPv4 Regional Registration [S]. IETF: draft-ietf-Mobileip-reg-tunnel-06.txt, 2002.
- [5] Vollbrecht J, Cahoun P, et al. AAA Authorization Framework[S]. IETF: RFC 2904, 2000.
- [6] Gommans L, Vollbrecht J, Generic D S. AAA Architecture[S]. IETF: RFC 2903, 2000.
- [7] Perkins C E. Mobile IP Joins Forces with AAA [J]. *IEEE Personal Communications*, 2000, 7(4): 59 - 61.
- [8] Kim H G, Choi D H. Session Key Exchange Based on Dynamic Security Association for Mobile IP Fast Handoff [C]. ICCSA 2004, 2004.
- [9] Malki K E, et al. Low Latency Handoffs in Mobile IPv4 [S]. IETF: draft-ietf-Mobileip-lowlatency-handoffs-v4-04.txt, 2002.

(上接第 29 页)

参考文献:

- [1] Birot M, Pillot J P, Dunogues J. Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes, and Polycarbosilazanes as Precursors of Ceramics [J]. *Chem. Rev.*, 1995, 95:1443 - 1477.
- [2] Laine R M, Babonneau F. Pre-ceramic Polymer Routes to Silicon Carbide [J]. *Chem. Mater.*, 1993, 5:260 - 279.
- [3] Schilling C L, Wesson J P, Williams T. C. Polycarbosilane Precursors for Silicon Carbide [J]. *Am. Ceram. Bull.*, 1983, 62(8):912 - 915.
- [4] Yajima S, Hasegawa Y, Hayashi J. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber with High Tensile Strength and High Young's Modulus. Part I. Synthesis of Polycarbosilane as Precursor [J]. *J. Mater. Sci.*, 1978, 13:2569 - 2576.
- [5] Hasegawa Y, Okamura K. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber. Part IV. The Structure of Polycarbosilane as Precursor [J]. *J. Mater. Sci.*, 1986, 21:321 - 328.
- [6] Ly H Q, Taylor R, Day R J. Conversion of Polycarbosilane (PCS) to SiC-based Ceramic. Part I. Characterisation of PCS and Curing Products [J]. *J. Mater. Sci.*, 2001, 36:4037 - 4043.
- [7] Hasegawa Y, Okamura K. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber. Part III. Pyrolysis process of Polycarbosilane and Structure of the Products [J]. *J. Mater. Sci.*, 1983, 18:3633 - 3648.
- [8] Cheng X Z, Xie Z F, Xiao J Y, et al. Influence of Temperature on the Properties of Polycarbosilane [J]. *J. Inorgan. & Organometal. Polym.*, 2005, 15(2): 253 - 259.
- [9] 宋永才, 王岭, 冯春祥. 聚碳硅烷的合成与特性研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 1997, 13(4): 30 - 33.
- [10] Stevens M P. *Polymer Chemistry* [M]. Oxford University Press, New York Oxford, 1999.
- [11] 楚增勇. 先驱体法碳化硅纤维缺陷形成机理与性能提高研究[D]. 长沙:国防科技大学, 2003.
- [12] 刘辉. 聚碳硅烷纤维成型的基础研究[D]. 长沙:国防科技大学, 2002.

