

# 聚碳硅烷的分子量和流体力学特性表征

蒋丽琴 刘亮 白明慧 胡胜泊

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

**文 摘** 通过研究聚碳硅烷溶液的流体力学参数与分子量的关系以及比浓黏度与浓度的关系,得到了聚碳硅烷的分子结构信息。结果表明,聚碳硅烷绝对重均分子量 $M_w$ 为 $1.098 \times 10^4$  g/mol,分子量分布MWD为6.7,第二维利系数 $A_2$ 为 $1.57 \times 10^{-3}$  cm<sup>3</sup>·mol/g<sup>2</sup>,Huggins常数 $k'$ 为1.85,流体力学半径与分子量间的标度指数 $b$ 为0.21。在室温条件下,良溶剂四氢呋喃稀溶液中,聚碳硅烷链段空间分布较为紧密,分子链为非线型结构。

**关键词** 聚碳硅烷,多角度激光光散射,流体力学参数,分子量

中图分类号:TQ174.1

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2020.06.012

## Molecular Mass Characteristic and Hydrodynamic Properties of Polycarbosilane

JIANG Liqin LIU Liang BAI Minghui HU Shengbo

(Aerospace Research Institute of Material & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** In order to obtain the molecular structure, the of polycarbosilanes relationship between molecular hydrodynamics and molecular mass and the concentration dependence of reduced viscosity have been investigated. The results indicated that for PCS, absolute weight-average molecular mass  $M_w=1.098 \times 10^4$  g/mol, molecular weight distribution MWD=6.7, the second virial coefficient  $A_2=1.57 \times 10^{-3}$  cm<sup>3</sup>·mol/g<sup>2</sup>, Huggins constant  $k'=1.85$ , the scaling exponent  $b$  between hydrodynamic radius and molecular mass=0.21. At normal atmospheric temperature, tetrahydrofuran (THF) is a thermodynamically good solvent for PCS. And PCS macromolecules are characterized by compact structure which is not in according with the characteristics of linear polymers.

**Key words** Polycarbosilanes, Multi-angle laser light scattering, Hydrodynamic parameter, Molecular mass

### 0 引言

聚碳硅烷作为SiC陶瓷基复合材料和碳化硅纤维的基础原材料,其分子化学结构是影响产品性能的一个重要因素。

聚碳硅烷的分子化学结构信息可以通过建立Mark-Kuhn-Howink方程和Huggins-Kraemer方程来获得<sup>[1]</sup>。Mark-Kuhn-Howink方程包括建立特性黏度 $[\eta]$ 、流体力学半径 $R_h$ 与分子量 $M$ 的关系,即 $[\eta] \sim M^a$ 和 $R_h \sim M^b$ ;其中指数 $a$ 和 $b$ 随着样品支化度的增加而减小。Huggins-Kraemer方程通过建立比浓黏度 $\eta_{sp}/c$ 与浓度 $c$ 的关系,可得到Huggins常数 $k'$ ;Huggins常数 $k'$ 受样品的支化程度和在溶剂中的溶解性大小影响而变化。

建立特性黏度、流体力学半径与分子量的关系,首先需要完成分子量的测定。在实际应用中,聚碳硅烷的分子量测定通常采用的凝胶渗透色谱<sup>[2-3]</sup>。采用凝胶渗透色谱表征的一个前提是假设聚碳硅烷与标准样品在溶剂中的流体力学体积相同。由于与

聚碳硅烷化学组成和结构类似的窄分布标准样品(分子量分布 $<1.2$ )不易得到,通常采用窄分布的聚苯乙烯作为测定标准样品。但是对于分子量相近的聚苯乙烯(重均分子量为47190 g/mol)和聚碳硅烷(重均分子量为48880 g/mol)样品在采用动态光散射的方式测定两者流体力学半径发现,两者的流体力学半径分别为10.70 nm和3.65 nm,差异较大,不符合凝胶渗透色谱表征的假设前提条件。因此,采用凝胶渗透色谱得到的聚碳硅烷分子量结果较真实值偏小。鉴于多角度激光光散射法是一种不依赖于标准样品就能够表征样品绝对重均分子量的方式,本文采用多角度激光光散射法表征聚碳硅烷的分子量,并尝试建立特性黏度、流体力学半径与分子量的关系以及比浓黏度与浓度的关系,从而建立聚碳硅烷在四氢呋喃稀溶液状态下的分子化学结构。

### 1 实验

#### 1.1 原材料

聚碳硅烷,苏州赛力菲陶纤有限公司;四氢呋

收稿日期:2020-04-13

第一作者简介:蒋丽琴,1989年出生,硕士,工程师,主要从事材料的化学分析工作。jiq890102@163.com

喃, 色谱纯, 北京百灵威科技有限公司。

## 1.2 测试表征

### 1.2.1 分子量表征

多角度激光光散射法应用于分子量表征时主要有两种模式, 一种是单机模式, 即建立 Zimm 图; 另一种则是联机模式, 即多角度激光光散射和凝胶渗透色谱联机(以下简称 GPC-MALLS)。本文分别采用了多角度激光光散射法的这两种模式表征了聚碳硅烷的分子量, 比较并分析了两者之间的差异以及造成这种差异的原因, 最终从中选择适合表征聚碳硅烷分子量的模式。

两种不同模式采用的光散射检测器均为美国怀雅特公司型号为 Dawn8+ 的八角度激光光散射检测器, 溶剂为四氢呋喃, 测试温度为常温。其中 GPC-MALLS 采用的浓度检测器是美国怀雅特公司型号为 Optilab T-rEX 的示差折光检测器; 色谱系统采用色谱柱 Waters Styrag HR4 HPLC column, Waters Styrag HR2 HPLC column, Waters Styrag HR1 HPLC column, Waters Styrag HR0.5 HPLC column, 色谱柱尺寸为 7.8 mm×300 mm。

单机模式测试条件: 聚碳硅烷样品的进样浓度分别为 3.518、7.319、10.689、13.718、22.856 g/L。苯乙烯混合物的进样浓度分别为 0.252、0.379、0.566、0.780、2.382 g/L。

联机模式测试条件: 流速 1 mL/min, 进样体积 100  $\mu$ L, 进样浓度 12 g/L。

### 1.2.2 黏度表征

黏度测试采用的是乌氏黏度计(0.4~0.5 mm), 测试温度为 25  $^{\circ}$ C, 溶剂为四氢呋喃, 采用逐步稀释法。四氢呋喃流过毛细管黏度计时间 82.9 s。

### 1.2.3 流体力学半径表征

流体力学半径测试采用的是美国布鲁克海文仪器公司型号 BI-200SM 的动态光散射仪, 光源波长 532 nm。

## 1.3 样品分级

采用色谱凝胶柱分级, 将聚碳硅烷的四氢呋喃溶液注入色谱凝胶柱, 在排液管出口收集聚碳硅烷级份。为了保证多次收集到的级份组成稳定, 每次收集前测定泵流量的稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子量表征

图 1 是单机模式下得到聚碳硅烷的 Zimm 图。由 Zimm 图可以得到聚碳硅烷样品的重均分子量  $M_{w,1}$  为  $1.317 \times 10^4$  g/mol, 第二维利系数  $A_2$  为  $1.57 \times 10^{-3}$   $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}/\text{g}^2$ 。图 2 是联机模式下得到的聚碳硅烷色谱图, 可得重均分子量  $M_{w,2}$  为  $1.098 \times 10^4$  g/mol, 分子量分布  $\frac{M_w}{M_n}$  为 6.7。

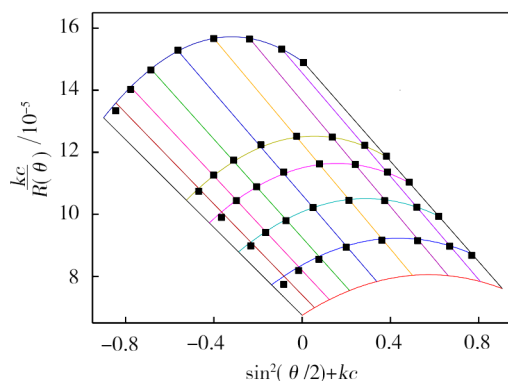


图 1 聚碳硅烷的 Zimm 图

Fig. 1 Zimm plot for polycarbosilane

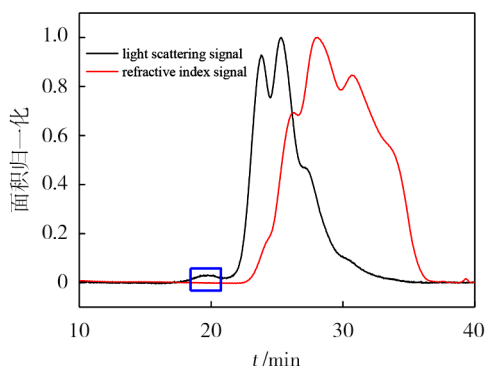


图 2 聚碳硅烷的色谱图

Fig. 2 Superimposition of  $90^{\circ}$  light scattering (LS) and refractive index (RI) signals of polycarbosilane

对比两种光散射模式得到的重均分子量  $M_w$ , 发现结果间相差近 18%。判断造成上述两种光散射模式表征  $M_w$  结果差别较大的原因, 是由于聚碳硅烷样品中存在极少量的大分子(图 2 中方框标示, 其  $M_w$  在  $9 \times 10^5$  g/mol 左右), 这些大分子的存在导致了单机模式表征  $M_w$ , 结果偏大。为了验证上述判断, 将 1wt% 分子量为  $2 \times 10^5$  g/mol 的聚苯乙烯作为虚拟杂质加入在分子量为  $3 \times 10^4$  g/mol 的聚苯乙烯, 建立聚苯乙烯混合物的 Zimm 图(图 3)。由此得到聚苯乙烯混合物的  $M_w$  为  $4.829 \times 10^4$  g/mol, 可见极少量大分子的存在会造成单机模式表征样品  $M_w$  结果产生较大偏差。

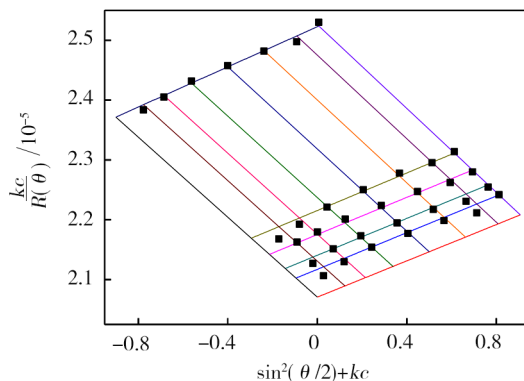


图 3 苯乙烯混合物的 Zimm 图

Fig. 3 Zimm plot for mixture of polystyrene

联机模式(GPC-MALLS法)因为对样品进行了色谱分离,分离后的样品组分按照流体力学体积大小先后进入多角度激光光散射检测器,因此少量大分子的存在不会对 $M_w$ 结果造成影响。

通过对比多角度激光光散射法的两种模式,可以发现联机模式表征聚碳硅烷分子量结果的准确度更高,由此可由联机模式得到聚碳硅烷样品的分子量为 $1.098 \times 10^4$  g/mol。

## 2.2 分子化学结构特性

由第二维利系数 $A_2$ (由单机模式表征得到,第二维利系数 $A_2$ 随分子量的变化是非常微弱的<sup>[4]</sup>,因此可以忽略聚碳硅烷样品中大分子对其结果的影响)和重均分子量 $M_w$ 得到,未分级聚碳硅烷样品的稀溶液和亚浓溶液的临界浓度 $c^*=1/(A_2 \cdot M_w)$ 在58 g/L左右。图4是聚碳硅烷样品在四氢呋喃溶液中的比浓黏度随浓度的变化曲线。对比临界浓度 $c^*$ ,图4中黏度测试点浓度的选择满足稀溶液状态。

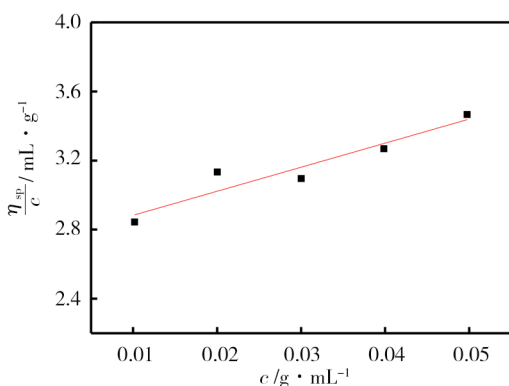


图4 聚碳硅烷样品的比浓黏度随浓度的变化曲线

Fig. 4 Reduced viscosity  $\eta_{sp}/c$  vs. concentration  $c$  for polycarbosilane sample.

由 Huggins-Kraemer 方程  $\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c$  得到 Huggins 常数  $k'$  等于 1.85, 而一般线性柔性高分子-良溶剂体系的  $k'$  值在 0.3 ~ 0.4。当溶剂为聚合物的劣溶剂或者聚合物链段空间分布密度较大时,  $k'$  值会增大<sup>[5]</sup>。由第二维利系数 $A_2 > 0$ 且在 $10^{-3}$ 量级范围得知,四氢呋喃是聚碳硅烷的良溶剂。因此判断聚碳硅烷样品链段空间分布较为紧密。

其次,由色谱凝胶柱分级,收集到聚碳硅烷级份1和级份2。采用动态光散射仪和GPC-MALLS法分别表征级份1和级份2的流体力学半径和重均分子量,结果见表1。建立流体力学半径与重均分子量的关系式,即 $R_h = K_{rh} M^b$ ,可得指数 $b$ 为0.21,对于在良溶剂中的柔性链,指数 $b$ 应该落在0.55 ~ 0.65<sup>[6]</sup>。由此判断聚碳硅烷样品为非线型结构。

由于通过色谱凝胶柱分级来获得足量用于黏度测试的级份样品量难度较大,因此没有能够建立特性黏度与分子量的关系式。但是通过结合 Huggins 常数 $k'$

和指数 $b$ 依然可知,在良溶剂四氢呋喃中,聚碳硅烷分子链段空间分布紧密,分子链为非线型结构。

表1 聚碳硅烷分级级份的重均分子量和流体力学半径

Tab. 1 Molecular mass and hydrodynamic radius of polycarbosilane fractions.

| 样品  | 重均分子量 $M_w$ / kg·mol <sup>-1</sup> | 流体力学半径 $R_h$ / nm |
|-----|------------------------------------|-------------------|
| 级份1 | 47                                 | 3.6               |
| 级份2 | 3.9                                | 2.1               |

## 3 结论

(1)对于聚碳硅烷样品,可由多角度激光光散射法的联机模式表征其重均分子量和分子量分布;由单机模式表征其第二维利系数,得到重均分子量 $M_w$ 为 $1.098 \times 10^4$  g/mol,分子量分布为6.7,第二维利系数 $A_2$ 为 $1.57 \times 10^{-3}$  cm<sup>3</sup>·mol/g<sup>2</sup>。

(2)由第二维利系数 $A_2$ 判定得到四氢呋喃是聚碳硅烷样品的良溶剂。通过结合聚碳硅烷在四氢呋喃稀溶液中的 Huggins 常数 $k'$ 和流体力学半径 $R_h$ 与分子量 $M$ 间的标度指数 $b$ 得到,聚碳硅烷分子链段空间分布紧密,分子链为非线型结构。

## 参考文献

- [1] WALTHER B. Solution properties of branched macromolecules[J]. Adv. Polym. Sci., 1999, 143: 113-194.
- [2] 黄剑,李辉,嵇阿淋,等. 不同分子量聚碳硅烷的性能及对C/C-SiC复合材料增密的影响[J]. 宇航材料工艺, 2016, 46(4): 43-47.
- [3] HUANG J, LI H, JI A L, et al. Performance of polycarbosilane with different molecular weigh and its effect on densification of C/C-SiC composites [J]. Aerospace Materials & Technology, 2016, 46(4): 43-47.
- [4] 程祥珍,谢征芳,宋永才,等. 高压合成聚碳硅烷的分子量分布与可纺性[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5): 59-62.
- [5] CHENG X Z, XIE Z F, SONG Y C, et al. The molecular weitht distribution and spinnability of polycarbosilane synthesized under high pressure [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21(5): 59-62.
- [6] STEPAN P. Light scattering, size exclusion chromatography and asymmetric flow field flow fractionation [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011.
- [7] 杨云松,彭红云,戚国荣. 聚丙烯酸长链酯的 Huggins 常数与其分子量的依赖性关系[J]. 浙江大学学报, 2003, 30(5): 545-553.
- [8] YANG Y S, PENG H Y, QI G R. Huggins constant-molecular weitht relationship for poly (n-behenyl acrylate) and poly (n-octadecyl acrylate) [J]. Journal of Zhejiang University (Science Edition), 2003, 30(5): 545-553.
- [9] SHPYRKOV A A, TARASENKO I I, PANKOVA G A, et al. Molecular mass characteristics and hydrodynamic and conformational properties of hyperbranched poly-l-lysines [J]. J. Polym. Sci., 2009, 51: 377-386.