

• 研究论文 •

## 铝含量对含铝碳化硅陶瓷先驱体结构和性能的影响

赵大方 李效东\* 王海哲 郑春满 王浩

(国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室 长沙 410073)

**摘要** 采用不同比例的乙酰丙酮铝[Al(AcAc)<sub>3</sub>]与聚硅碳硅烷(PSCS)反应制备含铝碳化硅陶瓷的先驱体聚铝碳硅烷(PACS)。采用气相凝胶色谱(GPC)、化学分析和红外等手段对不同铝含量的PACS组成和结构进行了表征,研究了铝含量对PACS结构和性能的影响。结果表明,随着铝含量的增加,PACS的氧含量增加,分子量分布变宽,主要活性基团Si—H键的含量降低,PACS的可纺性降低。当Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS(质量比)大于20%以后,PACS不可纺。热重-差热分析(TG-DTA)的研究表明:当制备PACS的Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS(质量比)大于4%,PACS在N<sub>2</sub>中400~560℃之间的失重明显降低。铝含量在0.4~0.7 wt%的PACS,制备的Si-Al-C-O纤维抗张强度最高。Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS=6 wt%时制备的PACS,烧结的SiC(Al)纤维最致密。

**关键词** 聚铝碳硅烷; Al含量; 陶瓷产率; 碳化硅

## Effects of Aluminum Content on the Structure and Properties of Precursor for SiC(Al) Ceramics

ZHAO, Da-Fang LI, Xiao-Dong\* WANG, Hai-Zhe ZHENG, Chun-Man WANG, Hao

(State Key Laboratory of New Ceramic Fibers and Composites, School of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

**Abstract** A series of polyaluminocarbosilane (PACS) as precursors for SiC(Al) ceramics were prepared from polysilacarbosilane (PSCS) and aluminum acetylacetonate [Al(AcAc)<sub>3</sub>] by various ratios. The PACS containing various amount of aluminum were characterized by chemical analysis, gel permeation chromatograms (GPC) and FTIR. And effects of aluminum content on the structure and properties of PACS were investigated. With increasing aluminum content, PACS would have higher oxygen content, broader molecular weight distribution, lower Si—H content and worse spinnability. When Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS was more than 20%, PACS could not be melting spun. Moreover, when PACS was prepared by Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS > 4 wt%, the weight loss in N<sub>2</sub> from 400 to 560 °C decreased. The Si-Al-C-O fibers derived from PACS with 0.4 wt% ~ 0.7 wt% aluminum content show high tensile strength. The SiC(Al) fiber derived from PACS obtained from Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS = 6 wt% was the best sintered.

**Keywords** polyaluminocarbosilane; aluminum content; ceramic yield; silicon carbide

先驱体法制备非氧化物陶瓷有很多的优势,如可以制备特殊形状器件,陶瓷转化温度低等。陶瓷先驱体需要高陶瓷产率和可操作性,特别对于陶瓷纤维的先驱体还需要有可纺性。为了提高陶瓷产率,先驱体需要有

交联结构、环结构或者潜在的可交联结构<sup>[1,2]</sup>。聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)具有较高的陶瓷产率,很好的可纺性,是碳化硅陶瓷(尤其是碳化硅纤维)的重要先驱体。人们采用有机金属化合物(如Ti<sup>[3]</sup>, Zr<sup>[1,4,5]</sup>和Al<sup>[6,7]</sup>等的金

\* E-mail: xldi0153@sina.com

Received February 22, 2008; revised May 9, 2008; accepted July 23, 2008.

国家自然科学基金(No. 50702075)、武器装备预研(No. 9140C820820506KG0102)、国防科技重点实验室基金(No. 9104C8202050804)资助项目。

属醇盐)对 PCS 进行化学改性,得到的先驱体中存在着新的交联点,可提高其陶瓷产率.同时先驱体中少量的异质元素可以抑制  $\beta$ -SiC 晶粒在高温下长大. Ishikawa 等<sup>[6]</sup>采用乙酰丙酮铝[Al(AcAc)<sub>3</sub>]与 PCS 反应制备的聚铝碳化硅烷(Polyaluminocarbosilane, PACS),可以作为含铝碳化硅陶瓷的先驱体.由 PACS 可制备含铝碳化硅纤维,铝能帮助碳化硅纤维在 1800 °C 烧结,制备的多晶纤维能耐 1800 °C 以上的高温<sup>[8~10]</sup>.

国内国防科技大学以聚二甲基硅烷(Polydimethylsilane, PDMS)裂解的液相产物聚硅碳硅烷(polysilacarbosilane, PSCS)与 Al(AcAc)<sub>3</sub> 为原料,制备出含铝碳化硅的先驱体 PACS<sup>[11~16]</sup>.铝的引入量对于先驱体的结构和性能以及最终 SiC(Al)纤维的烧结行为都有重要的影响<sup>[6]</sup>,而目前国内外在这方面的研究少见报道.本文针对铝含量对于 PACS 的结构和性能的影响进行了系统的研究,为制备含铝碳化硅陶瓷,特别是含铝碳化硅纤维提供指导.

## 1 实验

### 1.1 PACS 的制备

将不熔的白色粉末状 PDMS(江西星火化工厂产)置于装有冷凝管和温度计的三口烧瓶中,用高纯氮气置换空气后加热进行热分解.分解初期体系中出现大量白烟,在 360~400 °C 之间,大量产物被冷凝为液体,收集液体即为 PSCS.

将不同量的 Al(AcAc)<sub>3</sub> (Aldrich, 99%)置于三口烧瓶底部,然后将 PSCS 覆盖 Al(AcAc)<sub>3</sub>,以防 Al(AcAc)<sub>3</sub> 升华而使反应不均匀.然后,用高纯氮气置换空气后,在高纯氮气保护下,缓慢升温至 420 °C 保温反应.反应结束后冷却至室温,经溶解、过滤及减压蒸馏等处理便得到淡黄色树脂状 PACS.

### 1.2 测试方法

元素分析方法如下:熔融强碱溶解样品,以比色法定量分析 Si 和 Al;高温氧气气氛中灼烧样品,对产生的 CO<sub>2</sub> 进行定量分析,测定样品中的 C;用 LECO 公司 TC-436 N/O 分析仪测定样品中的 O.以 Model 9200 (DAA Co. Ltd.)型自动熔点测试仪对先驱体熔点进行测试.红外吸收光谱分析采用 FT-IR (Nicolet)对样品进行定性和定量的分析.采用 KBr 压片法,扫描 32 次,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>.分子量及其分布采用 Waters-1515 型高效液相色谱仪凝胶透色谱(GPC)法测定.流动相为四氢呋喃,流速为 1.0 mL/min,以聚苯乙烯为标准工作曲线进行数据处理.采用 NETZSCH-STA-449C 型热重分析仪

对样品进行 TG-DTA 分析,升温速率 10 °C/min, N<sub>2</sub> 流量 40 mL/min,最终温度 1000 °C.扫描电镜(SEM)照片由日本日立公司 X-650 扫描电镜得到;纤维的抗拉强度采用江苏太仓纺织仪器厂生产的 YG-002 型单纤维电子强力仪,按美国标准 ASTM Test Method D3379-75 测试.

## 2 结果与讨论

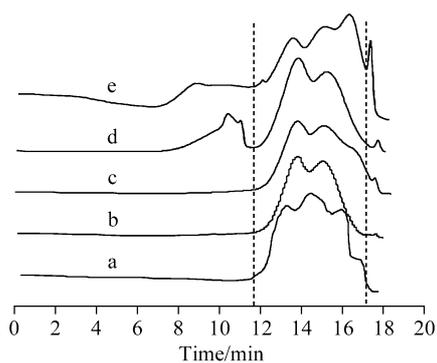
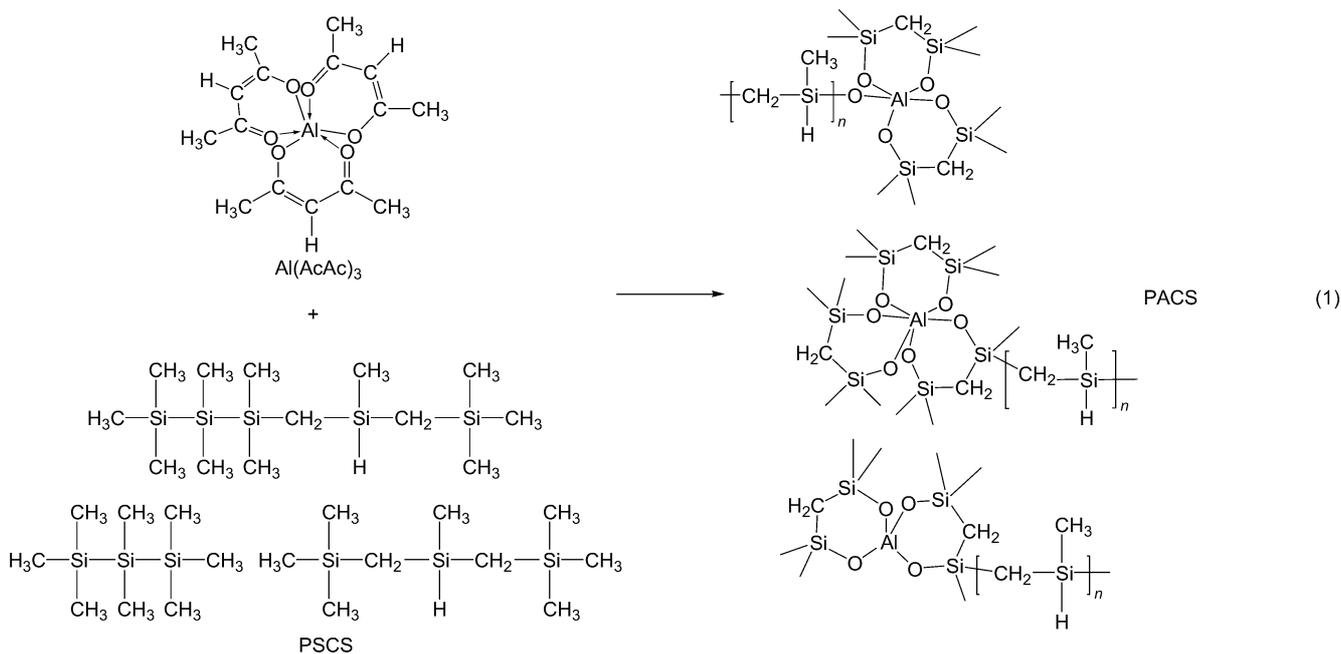
### 2.1 Al 含量对 PACS 的组成和结构的影响

采用不同比例的 Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS 来合成不同铝含量的 PACS.表 1 中列出了不同比例 Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS 制备的 PACS 的主要性能.随 Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS 比例增加, PACS 的铝含量也增加,有较好的对应关系,下文中以 Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS 比例变化来表示 PACS 的铝含量的变化.从表 1 中可以看出, PACS 的元素组成中,铝含量增加时, Si 和 C 含量变化不明显,而氧含量增加.这是由于乙酰丙酮铝分子中含有氧,在引入铝的同时,部分的氧也进入 PACS 的分子<sup>[7,14]</sup>.随着铝含量的增加 PACS 的数均分子量( $\bar{M}_n$ )先增加后减小,而重均分子量( $\bar{M}_w$ )一直增加.当 Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS 大于 0.1 时, PACS 重均分子量急剧增加.图 1 是不同铝含量 PACS 的分子量分布图.从中可以发现,当 Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS 大于 0.1 后, PACS 的 GPC 曲线出现了一个新的高分子量部分. PSCS 与 Al(AcAc)<sub>3</sub> 的如 Eq. 1 所示<sup>[14]</sup>. Al(AcAc)<sub>3</sub> 是多官能团化合物,它可用作偶联剂<sup>[17]</sup>.因此 PACS 中存在大量的支化结构,随着 Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS 的增加, PACS 分子中的支化结构也会增加. Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS 大于 0.1 以后,其重均分子量急剧增加,正说明这一问题. Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS 为 0.2 时,合成的 PACS-20 中可能由于大的支化交联结构多,已经无法熔融了.

在 PACS 的红外光谱中,主要吸收峰有 2950 cm<sup>-1</sup> 处的 C—H 伸缩振动, 2100 cm<sup>-1</sup> 处的 Si—H 伸缩振动, 1400 cm<sup>-1</sup> 处的 C—H 变形振动, 1250 cm<sup>-1</sup> 处的 Si—CH<sub>3</sub> 变形振动, 1030 cm<sup>-1</sup> 处的 CH<sub>2</sub> 摇摆振动和 Si—O 伸缩振动的重叠吸收峰,以及 830 cm<sup>-1</sup> 的 Si—C 伸缩振动. Si—H 键是 PACS 的主要活性基团<sup>[2]</sup>.利用红外图谱中 Si—H 在 2100 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰与 Si—CH<sub>3</sub> 在 1250 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰的比值(即  $A_{2100\text{ cm}^{-1}}/A_{1250\text{ cm}^{-1}}$ )可以相对地表征 Si—H 键含量<sup>[7,18]</sup>. PACS 的  $A_{2100\text{ cm}^{-1}}/A_{1250\text{ cm}^{-1}}$  随铝含量变化情况如图 2 所示.随着 Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS 的增加, PACS 的 Si—H 键含量逐渐减少.因为 PSCS 主要通过 Si—H 键与 Al(AcAc)<sub>3</sub> 反应, Al(AcAc)<sub>3</sub> 增加时,消耗的 Si—H 键较多.

**表 1** 由不同比例  $\text{Al}(\text{AcAc})_3/\text{PSCS}$  制备的 PACS 性能  
**Table 1** Properties of PACS obtained from various  $\text{Al}(\text{AcAc})_3/\text{PSCS}$  ratios

Sample	$\text{Al}(\text{AcAc})_3/\text{PSCS}$ , by weight	Chemical analysis/wt%				$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	Softening point/ $^{\circ}\text{C}$	Ceramic yield/wt%
		Si	C	O	Al				
PACS-2	0.02	47.37	36.25	2.2	0.32	861	1206	193	58.84
PACS-4	0.04	46.17	35.85	2.3	0.54	1671	1817	192	64.07
PACS-5	0.05	47.19	36.75	2.5	0.60	1809	1853	186	72.7
PACS-6	0.06	46.17	35.68	2.8	0.69	1824	2222	211	65.4
PACS-7	0.07	46.12	35.53	3.2	0.90	1776	2324	207	67.3
PACS-10	0.1	45.54	37.07	3.8	1.25	900	40180	205	65.9
PACS-20	0.2	42.70	39.30	7.3	1.98	945	36686	—	67.0



**图 1** 不同铝含量的 PACS 的 GPC 曲线: (a) PACS-2, (b) PACS-5, (c) PACS-7, (d) PACS-10, (e) PACS-20  
**Figure 1** GPC curves of (a) PACS-2, (b) PACS-5, (c) PACS-7, (d) PACS-10 and (e) PACS-20

**2.2 Al 含量对 PACS 的性能影响**

当 PACS 用于制备含铝碳化硅纤维时, PACS 要能够熔融纺丝. 先驱体的可纺性主要由先驱体本身的分子量大小及其分布, 分子的一维、二维和三维结构以及分子

间的相互作用所决定. 在 PACS 的软化点变化在  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  以内, 纺丝温度变化在  $\pm 20^{\circ}\text{C}$  以内, 纺丝压力变化在  $\pm 0.2\text{ MPa}$  以内的情况下, 表 2 列出不同铝含量的 PACS 的可纺性. 从表中可以看出, 当  $\text{Al}(\text{AcAc})_3/\text{PSCS}$  小于 0.06 时, 合成的 PACS 可纺性好. 当铝含量继续增加时, PACS 可纺性开始下降, PACS-7 甚至很难纺出. 因为  $\text{Al}(\text{AcAc})_3/\text{PSCS}$  比例增加, 合成的 PACS 的支化结构也增加. 当支化度增加到一定程度时, 在先驱体中形成不连续相, 先驱体熔体流动行为特性指数下降, 成纤难度增大, 因此可纺性降低. PACS-20 由于无法熔融, 无法纺丝.

铝含量对 PACS 的陶瓷产率有重要的影响. 图 3 是不同铝含量的 PACS 在  $\text{N}_2$  中的 TG-DTA 曲线. 观察不同铝含量 PACS 的失重曲线可以发现, PACS 在  $400^{\circ}\text{C}$  以前的第一阶段缓慢失重; 在  $400\sim 560^{\circ}\text{C}$  之间的第二阶段开始剧烈的失重; 在  $560\sim 800^{\circ}\text{C}$  的第三阶段进一步失重; 在  $800^{\circ}\text{C}$  以后的第四阶段失重趋缓.

表2 不同铝含量的 PACS 可纺性<sup>a</sup>Table 2 Spinnability of PACS prepared from various Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS ratios

Sample	Temp./°C	Pressure/MPa	Spinning speed/(r·min <sup>-1</sup> )	Continuous time/min	Spinnability
PACS-2	313	0.8	300	>30	Good
PACS-4	308	0.8	300	>30	Good
PACS-5	285	1.0	200	>20	Good
PACS-6	335	1.2	100	<5	Moderate
PACS-7	323	0.8	—	<5	Bad
PACS-10	330	0.8	480	<5	Moderate

<sup>a</sup> 以纤维平均无断头时间  $t$  作为可纺性评判标准,  $t > 15$  min, 可纺性好;  $5 < t < 15$  min, 可纺性一般;  $t < 5$  min, 可纺性差.

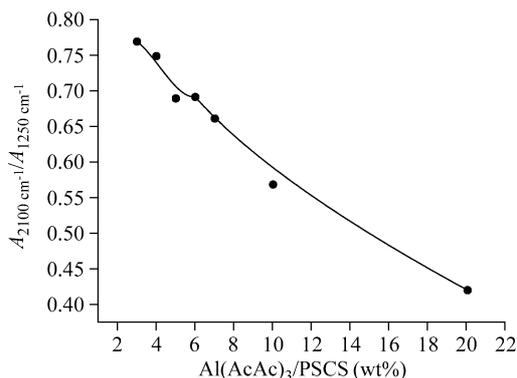


图2 不同铝含量的 PACS 的 Si—H 含量变化

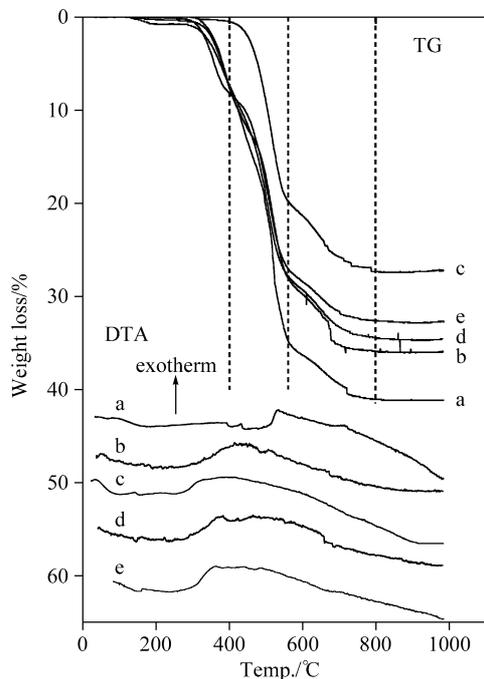
Figure 2 Si—H Content of PACS obtained from various Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS ratios

图3 不同铝含量的 PACS 的 TG-DTA 曲线: (a) PACS-2, (b) PACS-4, (c) PACS-5, (d) PACS-6 和 (e) PACS-7

Figure 3 TG-DTA curves of (a) PACS-2, (b) PACS-4, (c) PACS-5, (d) PACS-6 and (e) PACS-7

PACS 在热解各个阶段的失重随着铝含量的变化如图 4 所示. 在第一阶段, 除 PACS-5 失重较小以外, 其余

PACS 在第一阶段都有一定的失重. 图 5 给出了典型的 PACS 在 400 °C 处理前后的 PACS 的 GPC 图. 400 °C 处理以后, PACS 的低分子量部分降低, 高分子量部分增加. 而处理前后的红外图谱基本不发生变化. 这表明 PACS 在 400 °C 以前, 主要是由于小分子的挥发, 也可能存在少量的 PACS 分子间的缩合反应放出少量小分子, 其分子结构变化不大. 如表 1 所示在相同的后处理条件下, 得到的 PACS 软化点相近(变化在 ±10 °C 以内). 当铝含量高的时候, 由于其中含有较多的交联大分子, 软化点相近时, 其低分子量部分也会较多(图 1). 这些低分子在低于 400 °C 时会挥发或者与其它分子缩合放出小分子, 从而导致失重. 而 PACS-5 在这一阶段的失重较少, 可能是分子量分布比较适中, 可挥发的分子不多.

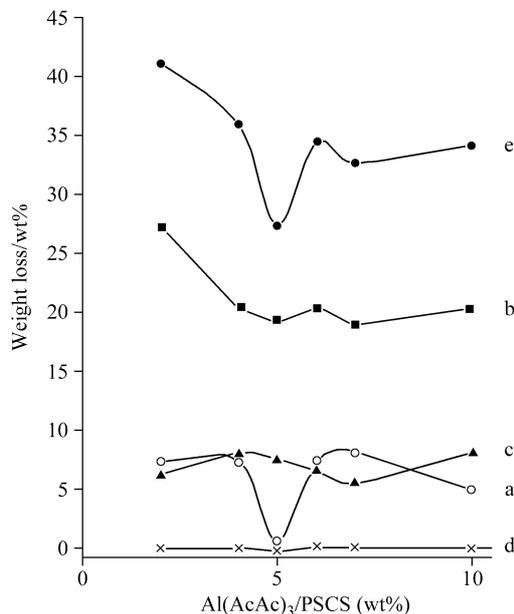


图4 PACS 在热解的各个阶段的失重随着铝含量的变化 (a) ~400 °C, (b) 400~560 °C, (c) 560~800 °C, (d) 800~1000 °C 和 (e) 室温到 1000 °C

Figure 4 Weight loss of PACS changed with various Al(AcAc)<sub>3</sub>/PSCS ratios during the pyrolysis process (a) ~400 °C, (b) 400~560 °C, (c) 560~800 °C, (d) 800~1000 °C and (e) room temperature to 1000 °C

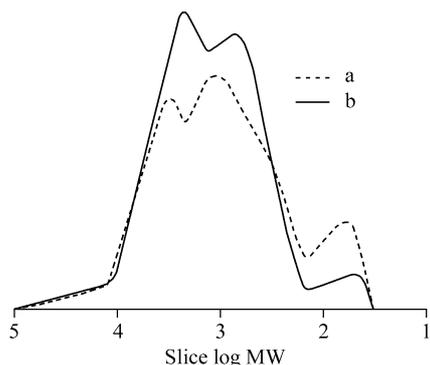


图5 典型的 PACS 在  $N_2$  中  $400\text{ }^\circ\text{C}$  处理前后的 GPC 曲线  
Figure 5 GPC curve of typical PACS (a) before, and (b) after heat treatment at  $400\text{ }^\circ\text{C}$  in  $N_2$

在 PACS 热解的第二阶段, 当  $Al(AcAc)_3/PSCS$  的比例从 0.02 增加到 0.04 时, PACS 在第二阶段的失重从 27.4% 降到了 20.5%。  $Al(AcAc)_3/PSCS$  继续增加时, PACS 在第二阶段的失重变化不明显。观察 PACS-2 的 DTA 曲线与其它 DTA 曲线有明显的不同。而对于 PACS-2, 在  $350\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$  之间杂乱的吸放热, 在  $550\text{ }^\circ\text{C}$  左右出现一个新的放热峰出现。其它的 PACS 的放热峰中心多在  $440\text{ }^\circ\text{C}$  左右。在第二阶段的主要失重是所有在分子间缩合脱碳脱氢和小分子的进一步挥发。引入乙酰丙酮铝能够产生大量的支化交联结构, 这些支化结构更容易相互缩合, 交联结合起来。所以当  $Al(AcAc)_3/PSCS$  比例开始增加时, PACS 在第二阶段的失重减少。而当  $Al(AcAc)_3/PSCS$  比例继续增加时, 如图 2 所示, 其  $Si-H$  含量逐渐降低, 这样相互交联的活性点就会减少, 结合支化度和  $Si-H$  含量的影响, 失重随着铝含量增加发生波动。

在第三阶段主要是分子骨架发展, 三维网络化, 失重来自于侧基  $CH_3$ ,  $Si-H$ , 骨架上  $C-H$  及部分支链, 铝含量的影响不明确。而在温度大于  $800\text{ }^\circ\text{C}$  以后, 热分解

过程基本完成, 所以基本不失重<sup>[16]</sup>。

将不同铝含量的 PACS 经过熔融纺丝, 在同样的条件下预氧化, 进一步在  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  下连续烧成, 制备出了 Si-Al-C-O 纤维。其抗拉强度随着 PACS 铝含量的变化如图 6 所示, 纤维的强度随着 PACS 铝含量的增加, 先增加后减少, 其最大值出现在 PACS 的铝含量在 0.4 wt%~0.7 wt% 之间。

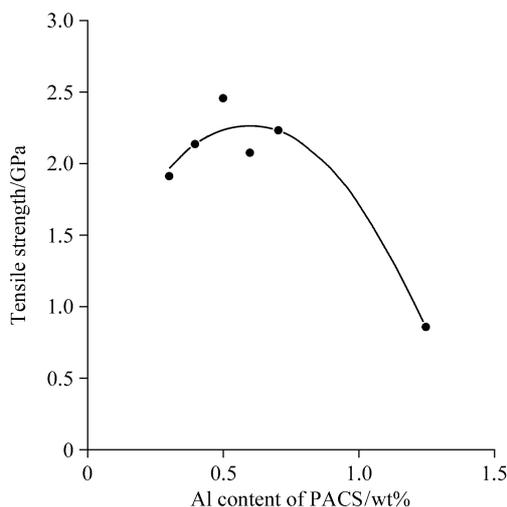


图6 Si-Al-C-O 纤维的强度随 PACS 的铝含量变化  
Figure 6 Tensile strength of Si-Al-C-O fibers changed with aluminum content of PACS

将不同铝含量的 PACS 经过熔融纺丝, 在同样条件下预氧化, 然后在  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  下连续烧结可以得到  $SiC(Al)$  纤维。图 7 给出了不同铝含量的 PACS 制备的  $SiC(Al)$  纤维微观形貌。随着铝含量的增加  $SiC(Al)$  纤维逐渐变得致密, 由 PACS-6 制备的  $SiC(Al)$  纤维最为致密; 在铝含量进一步增加, PACS-10 制备的  $SiC(Al)$  纤维中, 碳化

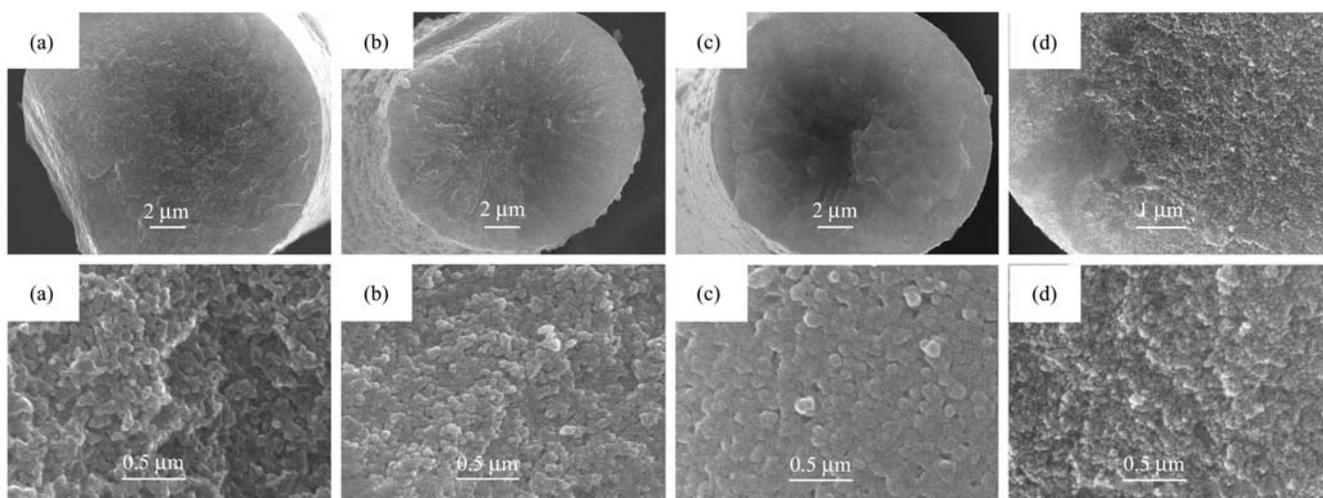


图7  $SiC(Al)$  纤维的断口的 SEM 照片: (a) PACS-2, (b) PACS-5, (c) PACS-6, (d) PACS-10

Figure 7 Fracture surface SEM of  $SiC(Al)$  fibers obtained from (a) PACS-2, (b) PACS-5, (c) PACS-6 and (d) PACS-10

硅的颗粒变小, 疏松地堆积在一起.  $\text{Al}(\text{AcAc})_3/\text{PSCS}=6$  wt% 时制备的 PACS, 其烧结的纤维最致密.

### 3 结论

随着铝含量的增加, PACS 的分子量分布变宽, 支化度增加. 当  $\text{Al}(\text{AcAc})_3/\text{PSCS}$ (重量比) $>0.1$  时, PACS 出现一个新的高分子量部分. PACS 的 Si—H 键含量随铝含量增加而逐渐减少.

随着铝含量的增加 PACS 的可纺性降低. PACS 的铝含量大于 2 wt% 后, PACS 不可纺. 在软化点( $200 \pm 10$ ) °C 时, PACS 的陶瓷产率随着铝含量先增加而后有所降低.  $\text{Al}(\text{AcAc})_3/\text{PSCS}$  比例为 0.05 时, 陶瓷产率最高, 为 72.5%. 当  $\text{Al}(\text{AcAc})_3/\text{PSCS}$  在 0.04 以上时, 制备的 PACS 在 400~550 °C 范围失重降低.

当 PACS 的铝含量在 0.4 wt%~0.7 wt% 左右时, 制备的 Si-Al-C-O 纤维强度最高, 大于 2 GPa. 当  $\text{Al}(\text{AcAc})_3/\text{PSCS}=6$  wt% 时制备的 PACS, 其烧结的纤维最致密.

### References

- Ishikawa, T.; Kohtoku, Y.; Kumagawa, K. *J. Mater. Sci.* **1998**, *33*, 161.
- Laine, R. M.; Florence, B. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 260.
- Tsirlin, A. M.; Shcherbakova, G. I.; Florina, E. K.; Popova, N. A.; Gubin, S. P.; Moroz, E. M.; Riedel, R.; Kroke, E.; Steen, M. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002**, *22*, 2577.
- Babonneau, F.; Soraru, G. D. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1991**, *8*, 29.
- Yamaoka, H.; Ishikawa, T.; Kumagawa, K. *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 1333.
- Ishikawa, T.; Kohtoku, Y.; Kumagawa, K.; Yamamura, T.; Nagasawa, T. *Nature* **1998**, *391*, 773.
- Cao, F.; Kim, D. P.; Li, X. D.; Feng, C. X.; Song, Y. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 2787.
- Yang, W.; Araki, H.; Kohyama, A.; Hul, Q. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *87*, 733.
- Morishitaw, K.; Ochiai, S.; Okuda, H.; Inshikawa, T.; Sato, M.; Inoue, T. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 2571.
- Suzuki, K.; Kumagawa, K.; Kamiyama, T.; Shibuya, M. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 949.
- Yu, Y. X.; Li, X. D.; Chen, G. M.; Cao, F.; Feng, C. X. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2004**, *20*, 85 (in Chinese). (余煜玺, 李效东, 陈国民, 曹峰, 冯春祥, 高分子材料科学与工程, **2004**, *20*, 85.)
- Zheng, C. M.; Li, X. D.; Wang, H.; Zhao, D. F.; Hu, T. J. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 355 (in Chinese). (郑春满, 李效东, 王浩, 赵大方, 胡天娇, 化学学报, **2007**, *65*, 355.)
- Cao, F.; Li, X. D.; Peng, P.; Feng, C. X.; Wang, B. J.; Kim, D. P. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 606.
- Zhao, D. F.; Li, X. D.; Zheng, C. M.; Hu, T. J. *J. Univ. Sci. Tech. Beijing* **2007**, *29*, 130 (in Chinese). (赵大方, 李效东, 郑春满, 胡天娇, 北京科技大学学报, **2007**, *29*, 130.)
- Zheng, C. M.; Li, X. D.; Yu, Y. X.; Zhao, D. F.; Cao, F. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 1581 (in Chinese). (郑春满, 李效东, 余煜玺, 赵大方, 曹峰, 化学学报, **2006**, *64*, 1581.)
- Yu, Y. X.; Li, X. D.; Chen, G. M.; Cao, F.; Feng, C. X. *J. Chin. Ceramic Soc.* **2004**, *32*, 812 (in Chinese). (余煜玺, 李效东, 陈国民, 曹峰, 冯春祥, 硅酸盐学报, **2004**, *32*, 812.)
- Matsui, S.; Paul, D. R. *J. Membr. Sci.* **2002**, *195*, 229.
- Chen, X. Z.; Xie, Z. F.; Song, Y. C.; Xiao, J. Y. *Acta Polym. Sin.* **2005**, 851 (in Chinese). (程祥珍, 谢征芳, 宋永才, 肖加余, 高分子学报, **2005**, 851.)

(A0802225 QIN, X. Q.; ZHENG, G. C.)