

## 高含钛量碳化硅纤维的研制

宋永才

(材料科学与应用化学系)

**摘要** 本文采用一种聚钛硅氧烷与聚碳硅烷反应, 制得了Ti/Si摩尔比为0.10的聚钛碳硅烷。该聚合物具有良好的成丝性与稳定性, 经熔融纺丝, 再经不熔化处理, 在氮气气氛保护下1300℃热处理后制得了高含钛量的碳化硅纤维。文中对聚钛硅氧烷的合成与结构, 它与聚碳硅烷的反应过程及聚钛碳硅烷的热分解特性进行了分析与研究。

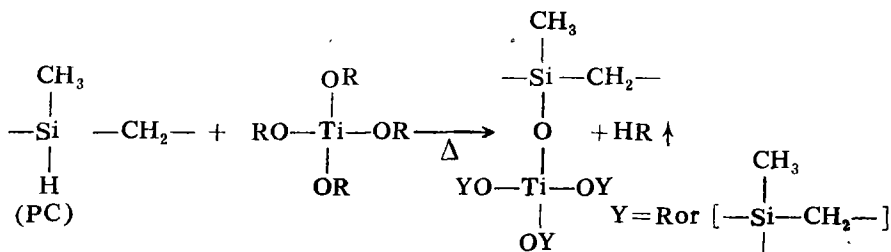
**关键词** 复合材料, 聚钛硅氧烷, 聚碳硅烷, 聚钛碳硅烷, 碳化硅纤维

**分类号** TQ127.12, TQ346.4

## 引言

随着新型复合材料的研究和应用, 人们对高性能无机纤维的需求日益迫切。在日本, 继先驱体法合成碳化硅纤维获得成功之后, 一种新的含钛碳化硅纤维也正在实现商品化。这种商品名为“奇拉诺”的纤维与碳化硅纤维同属于高强度、高模量的无机纤维。但据报导, 其耐高温氧化性及与金属复合性都比碳化硅纤维为优<sup>[1][2]</sup>, 因此, 作为复合材料的优良增强剂而为人们所关注。

这种纤维的制造过程与碳化硅纤维基本相同。先驱体聚合物结构中的钛, 是利用有机硅聚合物与烷氧基钛化合物的反应来引入的。根据目前研究<sup>[3][4]</sup>, 这种反应可表示如下:



即利用聚碳硅烷(以下记为PC)中活泼的Si—H键与Ti(OR)<sub>4</sub>反应从而使钛(Ti)以Si—O—Ti结构的形式引入分子结构中。以反应产物作为先驱体, 经过纺丝、不熔化、烧成各工序便制得含钛碳化硅纤维。然而, 从上述反应式中不难看出, 反应结果将在聚钛碳硅烷结构中残留未反应的烷氧基(OR), 或者增大交联度, 尤其在钛酸丁酯的加入

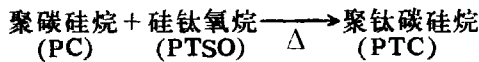
比例增大时更是如此。若烷氧基残留过多,则产物的稳定性变差;若交联度过大,则产物的成丝性变差乃至丧失。这些都对最终纤维制品的性能不利。正由于此,尽管日本宇部兴产公司的试验表明随纤维中含钛量增大,纤维与金属铝的复合性能变好<sup>[1]</sup>,但其“奇拉诺”纤维中的含钛量按Ti/Si原子比仅为2~3%。日本东北大学的岗村等人曾采用与宇部兴产公司大致相同的路线来合成高含钛量的先驱体<sup>[5]</sup>,但先驱体性能变差而且由于在纤维中引入了大量二氧化硅而影响了纤维的力学性能。本文作者曾与日本特殊无机材料研究所的长谷川合作,采用硅醇化的聚碳硅烷与烷氧基钛或其衍生物反应合成了Ti/Si=8~10%的先驱体,并由此制得了高钛含量的SiC—TiC纤维,该纤维已表现出某些特异的性能<sup>[6]</sup>。但由于聚碳硅烷的硅醇化,增加了合成工艺的复杂程度。

本文采用了一种新的合成方法,即通过聚碳硅烷与一种有机硅钛氧烷的反应合成高含钛量聚钛碳硅烷,并以此为先驱体制得含钛碳化硅纤维。本文也对这种硅钛氧烷的结构、反应过程以及聚钛碳硅烷的热分解过程都进行了分析与研究。

## 1 实验方法

### 1.1 先驱体的合成

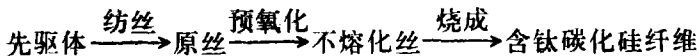
先驱体的合成反应如下所示:



式中聚碳硅烷为碳化硅纤维的先驱体,由单体二甲基二氯硅烷脱氯聚合成的聚硅烷热裂解而得。硅钛氧烷由原料钛酸丁酯与二苯基硅二醇以1:2的摩尔比在低温下反应制得。将聚碳硅烷与硅钛氧烷在甲苯中混溶后,升温蒸馏出甲苯,在220℃保温反应一小时。冷至室温后,便得到黑绿色固体聚钛碳硅烷。

### 1.2 纤维制造

纤维制造工序如下所示:



先驱体聚钛碳硅烷置于熔融纺丝筒中,在180~220℃间,以900~1000转/分的转速连续纺成原丝。将原丝在低于200℃的温度下氧化制得不熔化纤维,将此纤维置于高温炉中在氮气保护下加热到1300℃并保温一小时便得到了含钛碳化硅纤维。

### 1.3 分析与测定

红外光谱(IR)分析:样品被配制成浓度为20mg/CC的四氯化碳溶液,或制成KBr压片后用日立—270—30型红外光谱仪测定。

数均分子量( $\bar{M}_n$ )测定:将样品配成甲苯溶液后用QX—08型气相渗透仪测定。

热失重(TG)分析:采用WRT—1型热天平进行。升温速度10℃/min,量程5mg,气氛为氮气。

纤维强度测定:采用YG—001型单纤维电子强力仪,拉伸速度2mm/min,量规长10mm,每个试样取20~30根纤维测定其强度,取其平均值为强度值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅钛氧烷的合成与其结构

硅钛氧烷(以下记为PTSO)是由钛酸丁酯与二苯基硅二醇反应而得。在反应过程中不断收集到逸出的丁醇。反应产物在室温下为黄色粘性物,易溶于苯、甲苯、四氯化碳、四氢呋喃等有机溶剂。从其红外光谱图中除可观察到Si—OH基、Si—Ph基、OBu基的吸收峰外,还可以观察到归属于Si—O—Ti键中的Ti—O结构的宽而强的吸收峰。这表明反应产物为以Si—O—Ti为骨架并残留Si—OH与Ti—OBu基的硅钛氧烷。

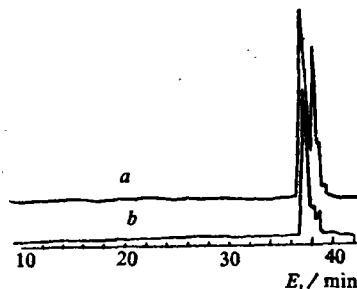
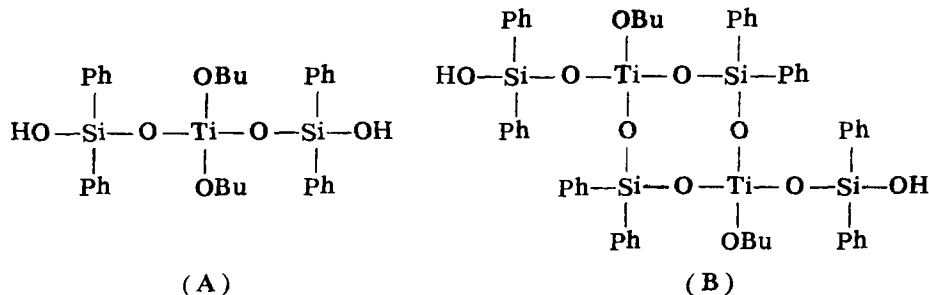


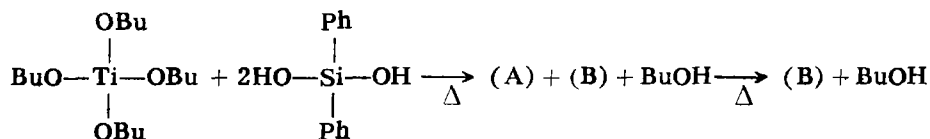
图1 反应生成物硅钛氧烷的分子量分布

用GPC法测定反应产物的分子量分布,结果如图1曲线a所示。呈现出尖锐的双峰,这表明生成物主要由两种不同分子量且接近于单分散的分子组成。如继续反应,则如图1曲线b所示,低分子量一侧的峰(位于图1曲线a中洗提时间约为38.3min处)将逐渐消失而变为一个单峰,这表明,原来低分子量的分子在这种条件下产生了自相缩合反应。

图1曲线a所示双峰所对应的分子量可测得分别为560,1070,因此这两种分子可以认为有如下结构:



从以上结构式计算得其分子量分别为624,1100,与测定值较吻合。综合上述结果,硅钛氧烷的合成反应可认为如下式所示:



显然,通过上述反应,Ti原子上所结合的丁氧基数,已由每摩尔Ti结合四个丁氧基,降低为每摩尔Ti结合一个或两个丁氧基。

### 2.2 聚钛碳硅烷的合成与结构

采用丁氧基含量已大为降低了的硅钛氧烷为原料,与聚碳硅烷共溶于甲苯中,升温蒸馏出甲苯后,在220℃恒温反应便得到了产物聚钛碳硅烷。在反应过程中进行红外光谱跟踪测定,对红外图谱上波数为2100cm<sup>-1</sup>的Si—H伸缩振动吸收峰、2960cm<sup>-1</sup>处的丁

氧基的C—H吸收峰以及 $920\text{cm}^{-1}$ 处的Si—O—Ti吸收峰的吸光度的变化进行测定，结果如图2与图3所示：

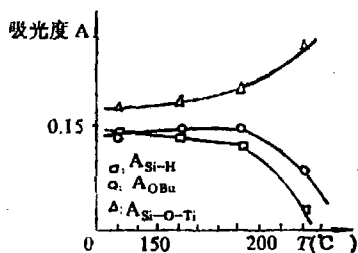


图2 反应基团的吸光度随反应温度的变化

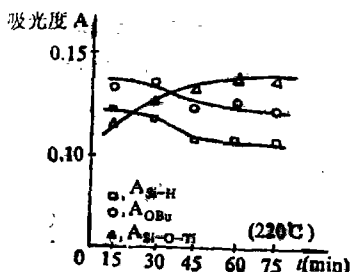


图3 反应基团的吸光度随反应时间的变化

从图中可以清楚地看出，反应基本上从 $190^{\circ}\text{C}$ 左右明显产生， $200^{\circ}\text{C}$ 以上时反应急剧进行，且随着Si—H基团、Ti—OBu基团由于反应而消耗，Si—O—Ti结构对应增加。这表明：反应是发生在聚碳硅烷中的Si—H键与硅钛氧烷中的Ti—OBu键上，反应导致聚碳硅烷与硅钛氧烷之间以Si—O—Ti键结合起来。从表1所示VPO法所测分子量的增加，与这种分析也相吻合。

表1 VPO法测定的数均分子量

PC	PTSO	PTC
755	560,1070	1540

这种聚钛碳硅烷，依据其投料比可求出其Ti/Si摩尔比为0.10，尽管Ti/Si比较高，在 $200^{\circ}\text{C}$ 仍表现出适宜的粘度与良好的成丝性。采用熔融纺丝法可连续纺成直径均匀( $10\sim 13\mu\text{m}$ )的细长丝。且由于其结构中含丁氧基少，表现出良好的纺丝稳定性与储存稳定性。

### 2.3 聚钛碳硅烷的热分解过程

先驱体聚合物的热分解过程，对所得纤维的结构与性能影响极大。聚碳硅烷的热分解过程主要是其侧链的热分解，从而由有机物向无机物转化的过程<sup>[7]</sup>。由聚碳硅烷与硅钛氧烷反应得到的聚钛碳硅烷，其热分解过程必然表现出其特点。

热分解过程中聚碳硅烷(PC)、硅钛氧烷(PTSO)及聚钛碳硅烷(PTC)的热分解失重情况如图4所示。

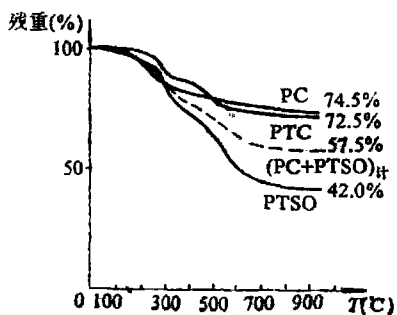


图4  $\text{N}_2$ 中测定的PC, PTC, PTSO的TG曲线

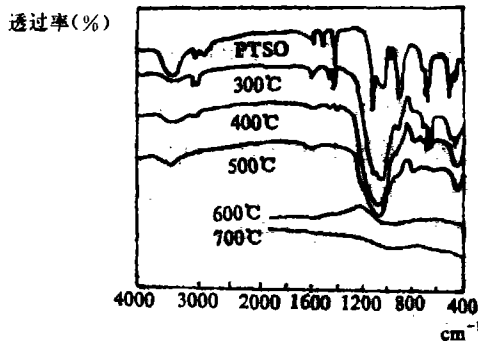


图5 PTSO热分解过程的红外光谱图

可看出硅钛氧烷表现出比聚碳硅烷高得多的热失重。对其热分解过程进行红外跟踪测定情况如图5。从图中可看出：到300℃时，波数为2960cm<sup>-1</sup>、2930cm<sup>-1</sup>、2860cm<sup>-1</sup>处属于丁氧基的C—H吸收基本消失；到500℃时，属于Si—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>的吸收也趋于消失，而800cm<sup>-1</sup>处属于Si—C的吸收峰出现并增强。920cm<sup>-1</sup>处归属于Si—O—Ti<sup>[6]</sup>的吸收峰减弱，Si—O吸收（如波数460cm<sup>-1</sup>处的吸收峰）明显增强。综观整个过程，钛硅氧烷的热分解可大致如图6所示。

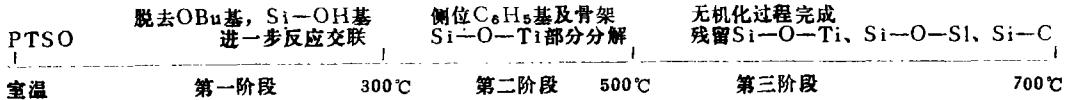


图6 PTSO的热分解过程图

显然硅钛氧烷的热分解主要是侧位基团的分解及部分Si—O—Ti骨架的断裂。其失重率高是由于其侧位基团所占比重较大之故。

图4中(PC+PTSO)计是分别由PC与PTSO的失重曲线求出的混合失重曲线，显然，PTC的残重率远高于这一计算值。这表明聚钛碳硅烷的热分解并不是聚碳硅烷与硅钛氧烷各自热分解过程的简单迭加。进一步的分析表明：这是由于PTC在300℃左右其结构中的Si—H键与烷氧基进一步反应交联，在500℃左右Si—O—Ti结构分解后与Si—C骨架的某种重排反应所致。所以，在聚碳硅烷中引入硅钛氧烷结构并不明显地影响先驱体的热分解收率。

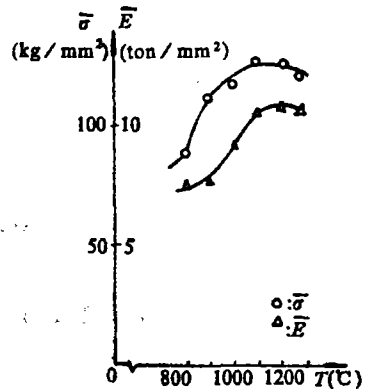


图7 烧成温度与纤维性能的关系

### 2.4 含钛SiC纤维的性能

先驱体聚碳硅烷经纺丝、不熔化处理后，在氮气保护下高温烧成便得到了黑色有光泽的含钛SiC纤维样品。目前所得纤维其直径为10~12μm，随不同烧成温度所得纤维的性能变化如图7所示。

可看出，当烧成温度为1200℃时，纤维性能达到最高值：抗张强度为123kg/mm<sup>2</sup>，抗张模量为10.5ton/mm<sup>2</sup>。

## 3 结 论

从以上研究结果，可得初步结论：

- (1) 用二苯基硅二醇与钛酸丁酯反应，可得到以Si—O—Ti为骨架的两种结构的分子，继续反应可得到单一结构的低聚体的硅钛氧烷。
- (2) 这种硅钛氧烷与聚碳硅烷的反应，仍然是硅钛氧烷中的丁氧基与聚碳硅烷中的Si—H键的反应。其结果产生Si—O—Ti键使这两种结构结合起来。利用这种反应，可得Ti/Si比为0.10且具有良好成丝性与稳定性的聚钛碳硅烷。
- (3) 这种硅钛氧烷的热分解主要是侧位基团的分解以及部分Si—O—Ti骨架的断裂，在热分解过程中由于硅钛氧烷与聚碳硅烷两部分结构之间的反应，聚钛碳硅烷的收率与

聚碳硅烷相比,并不明显降低。

(4) 用聚钛碳硅烷为先驱体可制得高含量钛的 SiC 纤维,其性能为:纤维抗张强度  $123\text{kg/mm}^2$ , 抗张模量为  $10.5\text{ton/mm}^2$ 。

### 参 考 文 献

- [1] Yamamura T. 6th CIMTEC, Word Congress on High Technology Ceramics, Milan Italy, 1986
- [2] Yamamura T, Waku Y. 8th Int. Conference SAMPE European Chapter. La, Baule France, 1987
- [3] Yajima S, Twai T, Yamura T. J Mater Sci, 1981, 16: 1349
- [4] 吕建坤. 国防科技大学硕士学位论文, 1988
- [5] Okamura K, Sato M and Hasegawa Y. Proc. ICCM-V. Sandiego, California, 1985: 535
- [6] Song Y C, Hasegawa Y. J Mater Sci, 1988, 23: 1911
- [7] Hasegawa Y, Yajima S. J Mater Sci, 1980, 15: 720
- [8] Bradley D C. Inorganic Polymers, London: ACADEMIC PRESS INC, 1962, 448

## Development of SiC Fiber with High Molar Ratio of Ti/Si

Song Yongcai

### Abstract

The Polytitanocarbosilane with the molar ratio of  $\text{Ti}:\text{Si}=1:10$  had been prepared by the reaction of polycarbosilane with polytitanosiloxane. This polymer had excellent spinnability and stability. After being melt spinning and unmelting treatment, followed by heat treatment at  $1300^\circ\text{C}$  in the presence of nitrogen atmosphere, the SiC fiber with high molar ratio of Ti/Si was obtained. The synthesis and structure of cited polytitanosiloxane, its reaction process with polycarbosilane, and the pyrolytic properties of polytitanocarbosilane were examined and discussed.

**Key words:** composite, polytitanosiloxane polycarbosilane, polytitanocarbosilane, SiC fiber