

聚钛碳硅烷的结构与性能研究

李爱平 宋永才

(材料科学与应用化学系)

摘要 通过聚碳硅烷与四丁氧基钛的反应,可以制得含钛碳化硅纤维的先驱体聚钛碳硅烷。反应物配比 $\frac{\text{Ti}(\text{OBu})_4}{\text{PC}}$ 将直接影响产品的结构与性能。随这一比例的增加,聚钛碳硅烷的可纺性与熔点将有规律地变化。这可归因于以 $-\text{Ti}-\text{O}-$ 为桥的交联结构和以 $-\text{Ti}(\text{OBu})_2$ 为侧基的悬挂结构的形成。本文研究了聚钛碳硅烷的结构与性能的关系,并以具有良好成丝性的 PTC-0.02 与 PTC-0.04 为先驱体,制得了含钛碳化硅纤维。

关键词 复合材料, 先驱体, 碳化硅纤维/聚钛碳硅烷

分类号 TQ343.6

以有机硅聚合物为先驱体,通过有机物向无机物的转化,已成功地制得了细直径的连续碳化硅(SiC)纤维^[1]。在先驱体聚合物中引入钛(Ti)后通过同样方法制得的含钛碳化硅纤维,除了具有高强度、高模量,纤维的耐高温氧化性及与金属的复合性都进一步提高^[2]。因此作为碳化硅纤维的改良型纤维而受人注目。

含钛的先驱体聚合物的合成,可以利用聚碳硅烷与烷氧基钛化合物的反应^[3],也可以将聚硅烷与烷氧基钛化合物在催化剂存在下共裂解^[2],还可以利用聚碳硅烷与聚钛硅氧烷的反应来制得^{[4][5]}。作为最早和最一般的合成方法,用聚碳硅烷与烷氧基钛化合物的反应,已有一定的研究,其反应过程已大致明了。然而对于不同条件下制得的聚钛碳硅烷的结构与性能的关系,至今未有报导。本文将研究不同条件下所得产物的性能变化,探讨其性能与结构的关系。并在此研究的基础上制取性能良好的含钛碳化硅纤维。

1 实验

1.1 原料

烷氧基钛化合物:采用四丁氧基钛(又名钛酸丁酯) $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$,市售化学纯。

聚碳硅烷(PC):将二甲基二氯硅烷脱氯缩合制得的聚二甲基硅烷在常压高温下通过裂解转化反应制得。本文所使用的三种原料的合成条件如表1所示。

表 1 PC 的合成条件、熔点及分子量

聚碳硅烷 (PC)	反应温度 $T(^{\circ}\text{C})$	反应时间 $t(\text{hr})$	熔 点 $T_m(^{\circ}\text{C})$	数均分子量 \bar{M}_n
PC-1	440	10	115	1120
PC-2	400	10	55	870
PC-3	360	10	8	700

1.2 聚钛碳硅烷(PTC)的合成

将聚碳硅烷与四丁氧基钛共溶于二甲苯中,在氮气保护下加热至 140°C 迴流一小时后蒸馏出二甲苯;再逐渐升温到 240°C 保温反应一小时,冷却后便得到黑绿色固体产物。

1.3 分析测定

红外光谱(IR)分析:样品配制成浓度为 $20\text{mg}/\text{cm}^3$ 的四氯化碳(CCl_4)溶液,用日立 270-30型红外光谱仪测定。

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

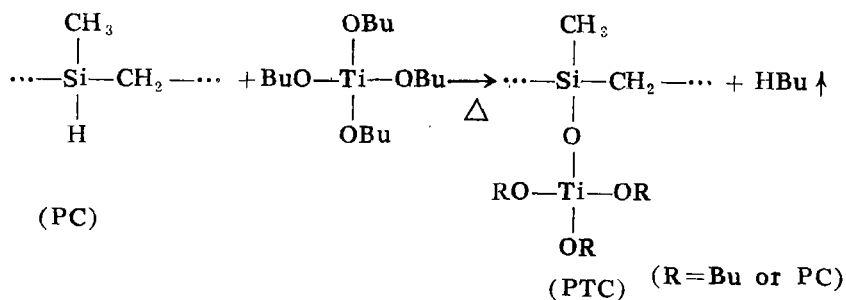
分子量分布(MWD)测定:样品配成甲苯溶液后在 Waters-244 型凝胶色谱仪上测定。

熔点(T_m)测定:用熔点仪测定,对于熔点低于室温的样品,用 Rigaku DTA-TG 分析仪测定,液 N_2 作冷却剂,升温速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 聚钛碳硅烷的合成与其特性

根据目前为止的研究结果^{[8][6]},聚碳硅烷与四丁氧基钛的反应可以表述如下:



即利用聚碳硅烷的结构单元中活泼的 $\text{Si}-\text{H}$ 键与 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 反应,使 Ti 以 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 的结构形式引入分子结构中。结构式中, R 若为 Bu, 则 $-\text{Ti}(\text{OBu})_3$ 将作为侧基悬挂在聚碳硅烷分子上; R 若为 PC, 则将通过 $-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$ 桥将聚碳硅烷分子交联起来。由于聚碳硅烷并非完全线形结构,其分子结构中还存在不少支化部分。因此,若与 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 反应后,增加了分子中的交联结构,则将影响产物的分子量、熔点以及作为无机纤维先驱体所必需的可纺性。以表 1 的 PC-2 为原料,按不同 $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{PC}$ 比例在 240°C 反应一小时所得结果如表 2。

表 2 PTC 的合成条件及其特性

PTC	PC:Ti(OBu) ₄ 摩尔比	Ti:Si 原子比	熔 点 T _m (°C)	数均分子量 M _n	可纺性*
PTC-1	1:0.25	0.017	110	1373	好
PTC-2	1:0.5	0.033	138	1655	差
PTC-3	1:1	0.067	>300	>4000	无
PTC-4	1:2	0.130	100	2166	差
PTC-5	1:3	0.200	8	2470	好

*好: 能够连续纺丝; 差: 能纺丝, 但断头多; 无: 不可纺。

从表 2 可看出, 随反应物中 Ti(OBu)₄ 的比例增大, 产物 PTC 的熔点、数均分子量都发生相应的变化。而其成丝性 (即可纺性) 则先变差以至丧失, 后再变好。分别以表 1 中的 PC-1 与 PC-3 为原料, 进行同样试验, 将产物的特性变化归纳如图 1 所示。

可以看出, 以不同分子量的聚碳硅烷为原料, 其反应产物的熔点与成丝性都随 Ti(OBu)₄/PC 摩尔比表现出同样的变化趋势。但原料聚碳硅烷的分子量高, 则相应产物的熔点与分子量也高, 其可纺性也受一定影响。但对产物的可纺性影响最大的因素是反应物比例 Ti(OBu)₄/PC 摩尔比。

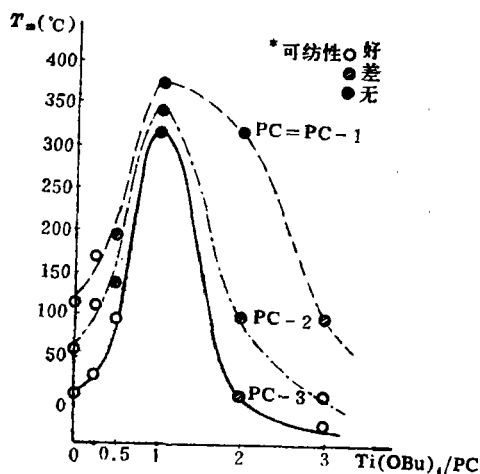


图 1 PTC 的熔点及可纺性与 Ti(OBu)₄/PC 摩尔比的关系

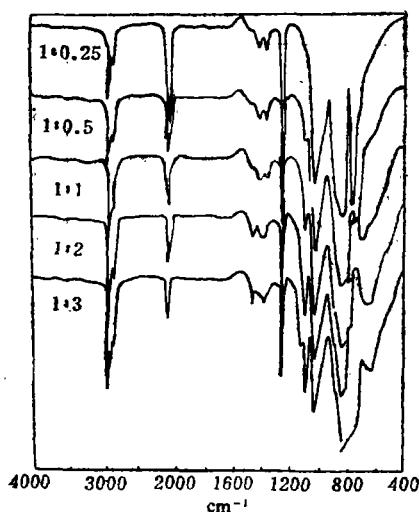


图 2 不同反应物比例下反应产物的红外光谱

2.2 聚钛碳硅烷的结构与特性的关系

为了分析产物 PTC 的特性的规律性变化原因, 测定表 2 所示各产物的红外光谱如图 2。图中 2900~2950cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 C—H 伸展振动, 2100cm⁻¹ 处的吸收归属于 Si—H 伸展振动, 1260cm⁻¹ 处为 Si—CH₃ 变形振动, 1090cm⁻¹ 处为 Ti—O—Bu 振动, 1020cm⁻¹ 处为 Si—CH₂—Si 的 CH₂ 变形振动。以反应过程中不参与反应的 Si—CH₃ 基团的吸收峰为内标, 根据 1260cm⁻¹ 处的 Si—CH₃ 与 2100cm⁻¹ 处的 Si—H 的吸光度, 则可求出产物中 Si—H 的反应程度:

$$P_{\text{Si-H}}(\%) = 1 - \left[\left(\frac{A_{2100}}{A_{1260}} \right)_{\text{PTC}} / \left(\frac{A_{2100}}{A_{1260}} \right)_{\text{PC}} \right]$$

式中 A_{2100} 与 A_{1260} 分别为 2100cm^{-1} 与 1260cm^{-1} 处的吸光度。

再以 1090cm^{-1} 处的Ti—O—C吸收峰作为残存 OBU 基的表征, 则可得到 $P_{\text{Si-H}}$ 与 $A_{\text{Ti-O-C}}$ 的变化情况, 如图 3 所示。

从图 3 可知, 聚碳硅烷中 Si—H 键的反应程度随反应物配比 $\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{PC}$ 的增加而增大。但是, 当 $\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{PC}$ 以 0.25, 0.5, 1, 2, 3 的方式增加时, $P_{\text{Si-H}}$ 的增大相应为 5.0, 16.8, 33.5, 55.5, 60.0。即当 $\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{PC} > 0.5$ 时, $P_{\text{Si-H}}$ 的增长速度逐渐低于 $\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{PC}$ 的增加速度, 这表明产物中 OBU 基的残存量将随之增大, 这一点可从图 3 中吸光度 $A_{\text{Ti-O-C}}$ 的增大得到证明。同时也表明产物中不会只存在一种结构, 当 $\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{PC}$ 增大时, 以一 $\text{Ti}(\text{OBU})_3$ 作为侧基的悬挂式结构将逐渐增多, 这一点可从产物的分子量与分子量分布的数据分析得到说明。

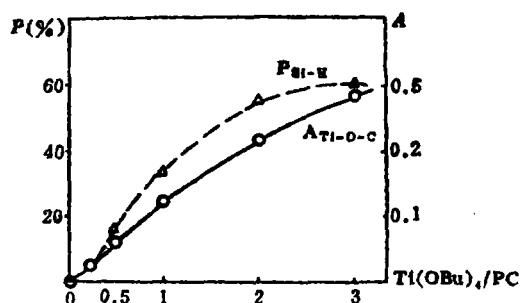


图 3 反应程度 P 与吸光度 $A_{\text{Ti-O-C}}$ 随反应比例的变化

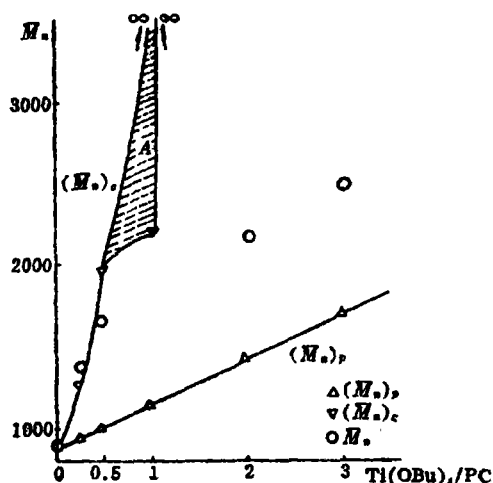


图 4 产物 PTC 分子量与反应物配比的关系

图 4 为从表 2 数据得到的产物 PTC 分子量与反应物配比的关系。图中 $(\bar{M}_n)_P$ 是在假设一 $\text{Ti}(\text{OBU})_3$ 作为侧基悬挂结构的基础上按反应配比计算出的分子量变化曲线, 可以看出为线性变化。而 $(\bar{M}_n)_c$ 是在假设聚碳硅烷分子间通过一 $\text{Ti}(\text{OBU})_2$ —O—桥形成交联结构的基础上计算出的分子量。当 $\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{PC}$ 在 0.5~1 之间, 多种可能的计算结果构成图 4 中的 A 区域; 当 $\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{PC} > 1$ 后, $(\bar{M}_n)_c$ 趋于无穷大。与实测分子量 \bar{M}_n 相比, 易于看出, 在 $\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{PC} < 1$ 时, \bar{M}_n 接近于 $(\bar{M}_n)_c$ ($\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{PC} = 1$ 时, 由于产物不溶而难以测出其 \bar{M}_n , 因此可肯定 \bar{M}_n 在 A 区域内), 这表明产物中主要存在交联结构; 而当 $\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{PC} > 1$ 后, \bar{M}_n 接近于 $(\bar{M}_n)_P$, 表明产物将主要由悬挂结构组成并包含少量交联结构。

图 5 为表 2 所得各产物的分子量分布图。可以看出, 当 $\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{PC}$ 增大时, 由于交联使部分分子的分子量大大增加, 到 PTC-3 的情况下, 由于交联导致不溶而不能测定

其分子量分布；当 $Ti(OBu)_4/PC > 1$ 后，交联部分减少，只是整个分布向高分子一侧偏移，这可以归因于悬挂结构引起的分子量增加。

根据以上讨论并联系图1所示产物的特性变化，可以看出：在PC与 $Ti(OBu)_4$ 的反应中，增大 $Ti(OBu)_4$ 的比例，在 $Ti(OBu)_4/PC \leq 1$ 时，将导致交联结构并因此引起产物的 M_n 与 T_m 提高，但却使产

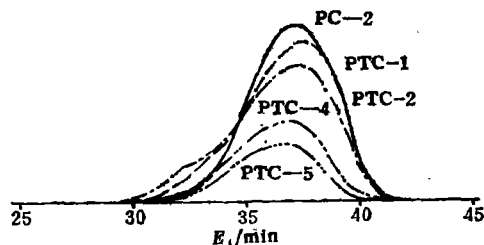
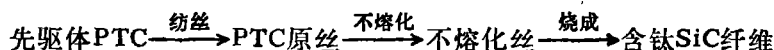


图5 产物PTC的分子量分布

物的可纺性变差以至丧失；而当 $Ti(OBu)_4/PC > 1$ 时，由于交联结构减少， $-Ti(OBu)_3$ 作为悬挂侧基存在于分子结构中，将使可纺性再度变好，但却使产物的熔点大为降低，直至低于原料PC的熔点。

2.3 含钛碳化硅纤维的合成

以聚钛碳硅烷为先驱体制造含钛碳化硅纤维的工艺路线为：



作为无机纤维的先驱体，除了良好的可纺性之外，适宜的熔点也是必备条件之一。从图1结果可知：当反应物配比 $Ti(OBu)_4/PC \leq 0.5$ 时，可以得到可纺性好且 $T_m > 100^\circ C$ 的适宜的先驱体PTC；当 $Ti(OBu)_4/PC$ 在1左右时，由于交联导致可纺性丧失，不能得到先驱体。除非采用别的合成方法^{[4][5]}；但当 $Ti(OBu)_4/PC \geq 2$ 时，其可纺性变好，且由于其分子中主要存在以 $-Ti(OBu)_3$ 为侧基的悬挂结构，必然残留大量未反应的 OBu 基。这样可利用 OBu 基易水解的特性在室温实现不熔化。因此，尽管 T_m 很低，仍然可以得到先驱体。事实上，已有文献报导从PTC-0.10，PTC-0.15（0.10与0.15分别为其 Ti/Si 原子比，其 $Ti(OBu)_4/PC$ 摩尔比分别为1.8，2.7）制得了无机纤维^[7]，但由于先驱体中 OBu 基含量太高，导致该纤维中含氧量过高，难以得到性能良好的含钛SiC纤维。

在以上研究的基础上，本文制得了PTC-0.02及PTC-0.04（0.02与0.04分别为其 Ti/Si 原子比）两种先驱体并由此制得了含钛SiC纤维。其性能见表3。

表3 含钛SiC纤维的力学性能

纤维	先驱体	纤维直径 $\bar{D}(\mu m)$	抗张强度 $\bar{\sigma}(\text{GPa})$	杨氏模量 $\bar{E}(\text{GPa})$
SiC-1	PTC-0.02	10~12	1.8~2.2	140~170
SiC-2	PTC-0.04	9~11	1.7~2.0	140~170

3 结论

由聚碳硅烷与四丁氧基钛的反应，可以制得含钛SiC纤维的先驱体聚钛碳硅烷，反应物配比 $Ti(OBu)_4/PC$ 将直接影响反应产物的结构与性能。当 $Ti(OBu)_4/PC \leq 1$ 时，随

Ti(OBu)₄比例增大,产物中将主要通过—O—Ti—O—桥形成交联结构,使产物的熔点 T_m 与分子量 \bar{M}_n 随之提高,但其可纺性却变差以至丧失;当Ti(OBu)₄/PC>1时,随Ti(OBu)₄比例增大,产物中的交联结构含量将逐渐降低而出现以—Ti(OBu)₃为侧基的悬挂结构,使产物熔点降低,但其可纺性变好。但当Ti(OBu)₄/PC≤0.5时可得适宜的先驱体PTC-(0.02)及PTC-(0.04),并由此制得了性能良好的含钛SiC纤维。

参 考 文 献

- [1] Hasegawa Y, Okamura K. *J Mater Sci*, 1983, 18: 3633
- [2] Yamamura T. 6th CIMTEC, World Congress on High Technology Ceramics, Milan Italy, 1986
- [3] Yajima S, Iwai T, Yamamura T. *J Mater Sci*, 1981, 16: 1849
- [4] Song Y C, Hasegawa Y. *J Mater Sci*, 1986, 23: 1911
- [5] 宋永才. 高含钛量碳化硅纤维的研制. 国防科技大学学报, 1989, 11(2): 101
- [6] Zilie Tan, Jiankun Lu, et al. First Japan International SAMPE Symposium. Tokyo, 1989
- [7] Okamura K, Sato M, Hasegawa Y. Proc. ICCM-V, San Diego, California, 1985, 535

Studies on the Structure and Properties of Polytitanocarbosilanes

Li Aiping Song Yongcai

(Department of Materials Science and Applied Chemistry)

Abstract

Polytitanocarbosilane(PTC), the precursors of SiC fibers containing Ti, was synthesized by the reaction between polycarbosilane(PC) and tetrabutyltitanium (Ti(OBu)₄). The structure and properties of PTC depend directly on the molar ratio of Ti(OBu)₄/PC. The spinnability and the melting point of PTC change regularly with this ratio. It is attributed to the formation of the crosslinked structure by —Ti—O— as bridge group and the pendant structure by —Ti(OBu)₃ as side group. The relation between structure and properties of PTC has been studied in this paper. SiC fiber containing Ti has been obtained from PTC-0.02 and PTC-0.04 with good spinnability as their precursors.

Key words composite, precursor, SiC fiber/polytitanocarbosilanes