

聚钛碳硅烷的新合成法及其研究

宋永才 冯春祥 陆逸 谭自烈

(材料科学与应用化学系)

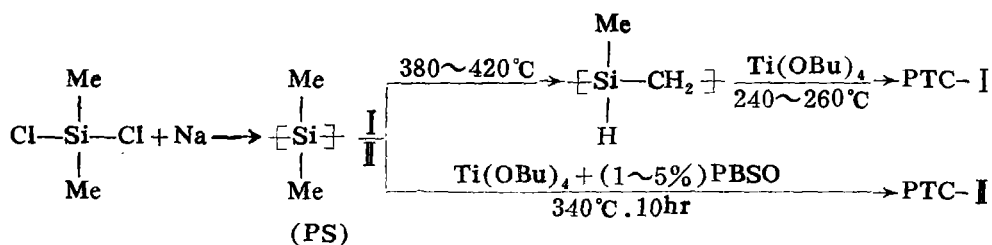
摘要 从聚硅烷(PS)与钛酸丁酯($Ti(OBu)_4$)出发,不采用任何反应促进剂直接合成了含钛碳化硅纤维的先驱体聚钛碳硅烷(PTC)。在这一反应中,PS首先裂解成含Si-C骨架与Si-H键的低分子聚硅烷(LPS)。然后,由LPS中的Si-H键与 $Ti(OBu)_4$ 的反应以及LPS的Si-Si骨架裂解转化为Si-C骨架的反应制得了PTC。本文对这种新合成法所涉及到的反应过程进行了研究,并比较了新旧两法得到的PTC-I与PTC-II的结构异同,报告了以新法制得的PTC-II为先驱体得到的含钛碳化硅纤维的优良性能。

关键词 复合材料,碳化硅纤维,先驱体/聚钛碳硅烷,聚硅烷

分类号 TQ343.6

含钛碳化硅纤维是以聚钛碳硅烷为先驱体,经熔融纺丝、不熔化处理及高温烧成制得的新型无机纤维。与碳化硅纤维相比,其耐高温氧化性及与金属的复合性都有进一步提高。

聚钛碳硅烷有两种主要的合成方法:



我们用I法合成了聚钛碳硅烷(PTC-II),并成功地制得了性能良好的含钛碳化硅纤维^[1]。II法是日本宇部兴产公司所报导的方法^[2],该公司由此法所制得的聚钛碳硅烷(PTC-II)出发,得到了商品名为Tyranno的含钛碳化硅纤维。然而对于II法没有更详细的报告,关于其反应过程与机理,也只有一些简略的描述,因此尽管II法较I法简便,但在工艺与理论上都存在不少疑点。本文介绍一种更简便的方法:不采用任何促进剂如聚硼二苯基硅氧烷(PBSO),直接由聚硅烷与钛酸丁酯合成PTC-II。

1 实验

1.1 原料

钛酸丁酯(又名四丁氧基钛): $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$ 市售化学纯。

聚硅烷(PS): 二甲基二氯硅烷与金属钠在二甲苯按伍尔兹反应脱氯缩合制得, 室温下为白色固体粉末, 熔点 $360\sim 370^\circ\text{C}$ 。

1.2 聚钛碳硅烷的合成

在氮气保护下, 加热PS至其熔点。再加入 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, 在 $360\sim 400^\circ\text{C}$ 之间反应约10小时后, 停止反应, 冷至室温得到反应产物, 将产物用二甲苯溶解后, 过滤掉不溶物, 再蒸馏除去二甲苯后, 便得到黑色固体产物PTC-I。

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。

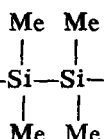
数均分子量(\bar{M}_n)测定: 样品配成甲苯溶液后用QX-08型气相渗透仪测定。

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

富里叶红外光谱(FTIR)分析: 由中国科学院化学所富里叶红外光谱仪测定。

2 结果与讨论

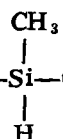
2.1 聚硅烷与钛酸丁酯的反应

聚硅烷是由构成主链的聚合物。由于Si—Si键的不稳定性, 在氮气中加

热至 300°C 以上时发生热分解, 主链断裂成许多小分子。这种低分子物(记为LPS)在室温下为无色透明液体, 数均分子量 \bar{M}_n 约为 $300\sim 400$, 其分子量分布如图1(a)所示。当LPS与进入反应体系的钛酸丁酯相遇, 两者迅速发生反应。图1(b)是LPS与 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 混合物在 260°C 保温1小时后的分子量分布。 \bar{M}_n 的增大以及分子量分布向高分子一侧的扩展表明了两者的反应。

2.1.1 LPS的结构

为了研究上述反应, 首先应分析LPS的结构。其红外光谱图如图2(b)所示, 在波数为 2100cm^{-1} (Si—H)、 1250cm^{-1} (Si— CH_3)、 1355 及 1020cm^{-1} (Si— CH_2 —Si)、 1410 、 2900 及 2950cm^{-1} (C—H)处均有吸收。与聚硅烷(图2(a))相比, Si—H以及Si— CH_2 —Si吸收峰的出现, 表明LPS中已有部分Si—Si骨架通过裂解转化为Si—C骨架, 作为聚碳硅

烷结构单元的结构开始形成。在Si—Si骨架转化为Si—C骨架的过程中, 从

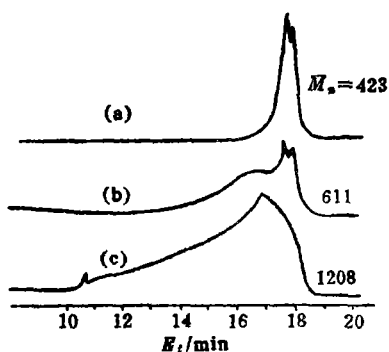


图 1 LPS(a)、LPTC(b)与PTC(c)的分子量分布

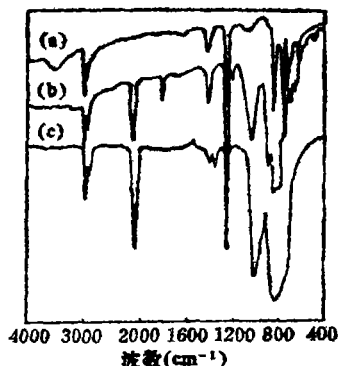


图 2 PS(a)、LPS(b)及PC-470的红外光谱

图 2 可见, 1410cm^{-1} 处的 C—H 吸收将逐渐减弱, 1355cm^{-1} 处的 Si—CH₂—Si 吸收随之增强。因此以结构单元含量已知的 PC-470^[8] 为参比物, 可由下式求出样品的 Si—Si 骨架转化程度:

$$\text{Si—Si 转化度}(\%) = \left(\frac{A_{1355}}{A_{1410}} \right)_S / \left(\frac{A_{1355}}{A_{1410}} \right)_{\text{PC-470}}$$

式中 A_{1355} 、 A_{1410} 分别为 1355 、 1410cm^{-1} 处的吸光度, 下标 S 表示样品。

由图 2 可求出结果(见表 1)。易于看出, 这种 LPS 的 Si—Si 转化度是很低的, Si—Si 骨架仍然是其结构的主要部分。图 3(a) 为 LPS 的 FTIR 光谱, 波数为 227 和 $250 \sim 400$ 的吸收峰, 表明 LPS 中含有 Si—Si 骨架, 并且有环状或笼状的聚硅烷骨架^[4]。

表 1 Si—Si 骨架转化度

样品	A_{1355}/A_{1410}	Si—Si 转化度(%)
PS	0	0
LPS	0.18	12
PTC-I	1.01	68
PTC-II	1.09	73
PC-470	1.48	100

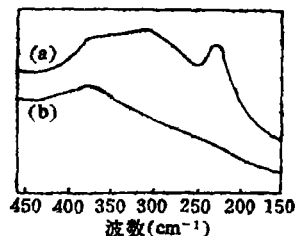
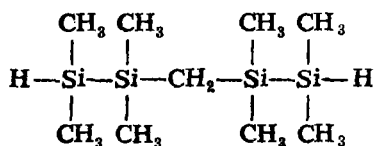
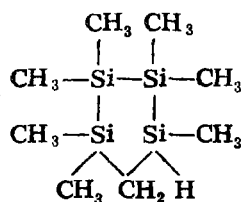


图 3 LPS(a)及LPS(b)的FTIR光谱

根据以上结果, 可以认为 LPS 为带有部分 Si—C 骨架的低分子聚硅烷, 其中存在着如 (I) 那样的线性及如 (II) 那样的环状结构的分子。



(I)



(II)

2.1.2 LPS与Ti(OBu)₄的反应

在LPS与Ti(OBu)₄反应的同时,用红外光谱进行跟踪测定,并收集反应过程中释放出的气体作色谱(GC)分析。结果如图4所示,随反应温度升高,反应产物中Si—H键吸光度逐渐减小。从图5反应产物的区部红外光谱可看出,在230℃时,波数为1090cm⁻¹处归属于Ti—O—C的吸收峰基本消失,与之相应,在910cm⁻¹处出现一个新吸收峰,它归

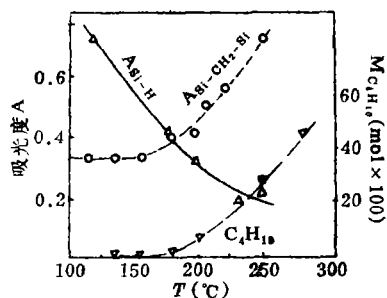


图4 不同反应温度的吸光度 $A_{\text{Si-H}}$ 、 $A_{\text{Si-CH}_2\text{-Si}}$ 与释放出的丁烷(C_4H_{10})的量的变化

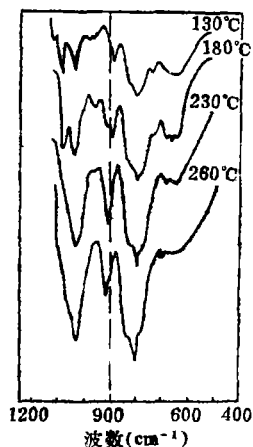
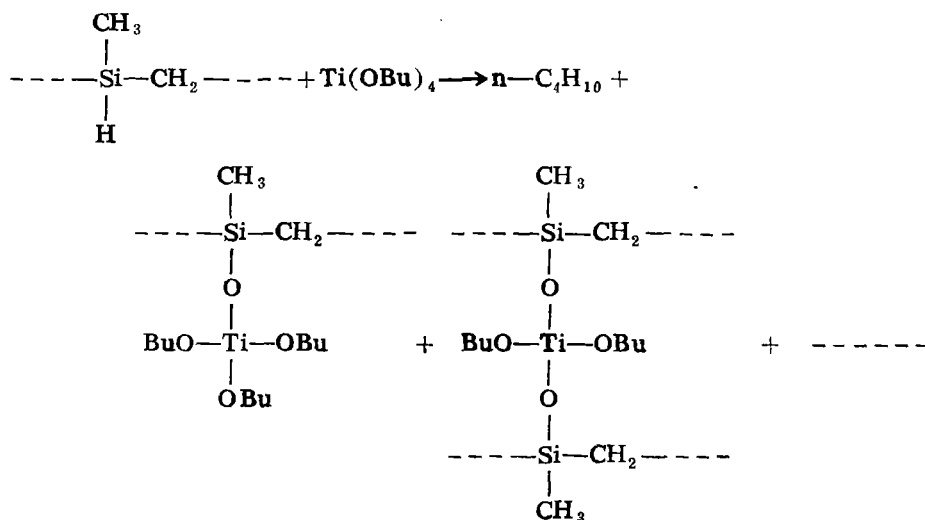


图5 不同温度下反应产物的红外光谱

属于Si—O—Ti键的伸缩振动^[5]。反应中释放出的气体,经IR与GC分析,证明其中含有丁烷与氢气。丁烷的逸出量的变化亦示于图4中。显然, Si—H, Ti—O—C键的减少所伴随的Si—O—Ti键与丁烷的生成与增大,表明在LPS中的Si—H键与Ti(OBu)₄发生了如下缩合反应:



这一反应使Ti以Si—O—Ti键形式进入了分子结构中。随着Ti上OBu基的反应程度不同,将出现各种大小不同的分子,从而表现出分子量分布向高分子量一侧的宽化现

象, 如图1(b)所示。

但是被引入的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 键不能稳定存在。从图6可看出, 当温度超过 260°C 时, 910cm^{-1} 处 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 吸收开始减弱, 380°C 时趋于消失。与此同时, $1020\sim 1080\text{cm}^{-1}$ 处 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的吸收(部分与 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 重叠)增强。这表明生成的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 键在高温下将至少有一部分分解断裂, 结果产生 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键与某种新的结构(可能是 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 键)。

随着温度升高, 与上述反应同时发生着另一类型的反应, 即LPS中的 $\text{Si}-\text{Si}$ 骨架经过裂解重排转化为 $\text{Si}-\text{C}$ 骨架的反应。这一反应在聚碳硅烷的合成中已有较多的了解^[6]。但在 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 参与的情况下, 这种反应在 300°C 以下就开始了。从图3(b)可以看出LPS与 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 在 250°C 反应后, 原来LPS中归属于 $\text{Si}-\text{Si}$ 骨架的吸收明显消失或减弱, 而从图4可以看出, 180°C 以上, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 的吸光度便随温度迅速增大。从图6可以看出在 1020cm^{-1} 处的这一吸收继续增强, 在最后产物 PTC-I 中, $\text{Si}-\text{Si}$ 骨架的转化可提高到70%左右, 如表1结果所示。由于这些反应, 分子量将进一步提高, 分子量分布继续向高分子一侧扩展, 如图1(c)。

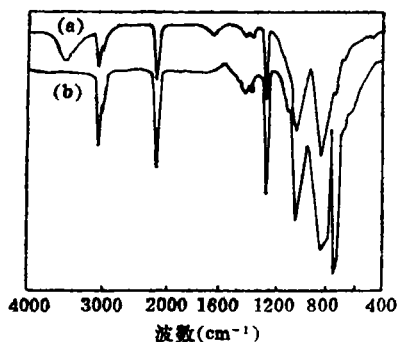
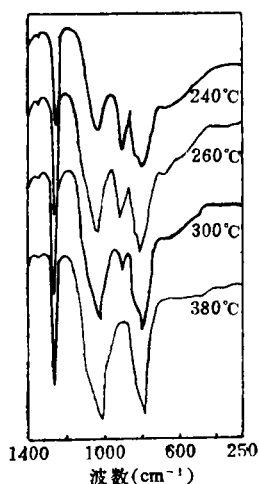


图6 不同温度下反应产物的红外光谱 图7 聚钛碳硅烷PTC-I(a)与PTC-II(b)的红外光谱

2.2 两种合成法的比较

由前所述, 从聚硅烷与钛酸丁酯合成聚钛碳硅烷的反应, 是聚硅烷在裂解为低分子聚硅烷后, 低分子聚硅烷中的 $\text{Si}-\text{H}$ 键和 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 的反应与其自身的 $\text{Si}-\text{Si}$ 骨架裂解重排为 $\text{Si}-\text{C}$ 骨架的反应同时进行的过程。与前述 I 法, 即首先由聚硅烷裂解转化为聚碳硅烷再利用聚碳硅烷结构中的 $\text{Si}-\text{H}$ 键与 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 反应的方法相比, 都涉及到相同的两类反应。但 I 法为分步进行, 而 II 法为同时进行。因此能够在缩短一步合成步骤之后仍能得到相同的产物。从图7可看出两种方法所得产物具有几乎完全相同的红外光谱。从红外光谱可求出两种产物具有大致相同的 $\text{Si}-\text{Si}$ 骨架转化度, 表明两者具有基本相同的结构与组成, 即主要由 $\text{Si}-\text{C}$ 构成骨架并含少量 $\text{Si}-\text{Si}$ 骨架的聚碳硅烷。但钛的存在形式稍有不同。在 PTC-I 中, Ti 以 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 键的形式存在于分子结构中, 并残留少量的 OBu 基^[11], 而在 PTC-II 中, 由于反应温度高, OBu 残留很少。由于部分 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 键的

断裂, 将可能有Si—O—Ti与部分Ti—O—Ti结构共存于产物中。

2.3 含钛SiC纤维的合成与性能

用新法合成的聚钛碳硅烷PTC-Ⅱ, 比起PTC-Ⅰ来, 虽然有较宽的分子量分布(如图1(c)所示), 但仍具有良好的成丝性, 可以用熔融纺丝法连续纺成聚钛碳硅烷原丝, 将原丝经过类似于聚碳硅烷的不熔化处理, 再置入高温炉中, 在高纯N₂气氛中热处理至1250℃保温1小时后冷却, 便制得了含钛碳化硅纤维。

目前用两种方法制得的PTC-Ⅱ与PTC-Ⅰ为先驱体制得的含钛碳化硅纤维的特性如表2所示。

表2 含钛SiC纤维的力学特性

纤维	先驱体	直径(μm)	抗张强度(kg/mm ²)	模量(ton/mm ²)
SiC(Ti)-I	PTC-I	9~12	180~240	17
SiC(Ti)-II	PTC-II	8~12	200~260	17

SiC(Ti)-Ⅱ型纤维比SiC(Ti)-Ⅰ型更柔软, 更适于制备纤维编织物, 两种纤维在空气中1000℃以上的强度维持率都大于SiC纤维, 表明两种纤维都具有优异的耐高温氧化性。实验还表明, SiC(Ti)-Ⅱ型纤维与日本宇部兴产公司的Tyranno纤维具有同样良好的与金属铝的复合性。

3 结论

不用反应促进剂可以直接由聚硅烷与钛酸丁酯合成聚钛碳硅烷。聚硅烷与钛酸丁酯的反应, 是在聚硅烷裂解为带有Si—C骨架与Si—H键的低分子聚硅烷之后, 由1. Si—H键与Ti(OBu)₄的反应(伴随着Si—O—Ti键的生成与转化)和2. Si—Si骨架经裂解重排转化为Si—C骨架的两种同时发生的反应所组成。虽然使合成减少了一步, 但用此法得到的聚钛碳硅烷的结构和组成与旧法(即Ⅰ法)基本相同。以它为先驱体制得的含钛SiC纤维表现出优良的力学特性。

参 考 文 献

- [1] 李爱平, 宋永才. 聚钛碳硅烷的结构与性能研究. 国防科技大学学报, 1991, 13(1): 25~30
- [2] Yamamura T, et al. J Mater Sci, 1988, 23, 2589
- [3] Hasegawa Y, Okamura K. J Mater Sci, 1986, 21, 312
- [4] Hasegawa Y, Okamura K. J Mater Sci, 1988, 18, 3638
- [5] Bradley D C. Inorganic Polymers. London: ACADEMIC PRESS INC, 1962, 443
- [6] Yajima S, et al. J Mater Sci, 1978, 13, 2569

Study on a New Synthesis Method of Polytitanocarbosilanes

Song Yongcai Feng Chunxiang Lu Yi Tan Zilie
(Department of Materials Science and Applied Chemistry)

Abstract

Polytitanocarbosilane (PTC), the precursor of SiC fiber containing Ti, has been synthesized directly from polysilane (PS) and titanium tetrabutoxide ($\text{Ti}(\text{OBU})_4$) without using any reaction promoter. In this reaction, PS was decomposed into polysilane of low molecular weight (LPS) containing Si—C skeleton and Si—H bonds. Then PTC was obtained by the reaction of Si—H bonds in LPS with $\text{Ti}(\text{OBU})_4$, accompanied by the conversion of Si—Si skeleton in LPS into Si—C skeleton. In this paper, the synthesis process and structure of PTC-Ⅰ prepared by this new method, compared with PTC-Ⅱ obtained by old method, and the properties of SiC fiber containing Ti using PTC-Ⅰ as the precursor were examined and discussed.

Key words composite, SiC fiber, precursor/polytitanocarbosilanes, polysilane