

低比电阻 Si-Ti-C-O 纤维先驱体的合成 *

王亦菲 冯春祥 宋永才

(国防科技大学)

摘 要 通过液体聚硅烷 (LPS) 与钛酸四丁酯 $Ti(OBu)_4$ 反应合成了不同钛含量的聚钛碳硅烷先驱体, 经熔融纺丝、不熔化处理及高温烧结等工艺制备出比电阻为 $10^6 \sim 10^3 \Omega \cdot cm$ 的 Si-Ti-C-O 纤维。用 IR、GPC、VPO、TG、DTA 等方法分析研究了聚钛碳硅烷的组成、结构与特性及其与含钛量的关系。

关键词 比电阻 Si-Ti-C-O 纤维, 先驱体合成

分类号 TB332

SYNTHESES OF PRECURSORS OF Si-Ti-C-O FIBERS WITH LOW SPECIFIC RESISTANCE

WANG Yifei** FENG Chunxiang SONG Yongcai

(Department of Material Engineering, National University of Defense and Technology, Changsha 410073)

ABSTRACT Polytitanocarbo-silanes (PTC) with different Ti content were synthesized by liquid polysilane (LPS) and $Ti(OBu)_4$. By using IR, GPC, VPO, TG, DTA, the composition, structure and properties of Polytitanocarbo-silanes and their relation with Ti content were studied. From these precursors, Si-Ti-C-O fibers with $10^6 \sim 10^3 \Omega \cdot cm$ specific resistance were produced after melt spinning, curing in air and sintering in high temperature.

KEY WORDS specific resistance, Si-Ti-C-O fibers, precursors syntheses

Si-Ti-C-O 纤维 (tyranno) 是一种复合材料增强纤维, 具有高强度、高模量、耐高温、抗氧化、与金属有较好兼容性等优异特性, 通过改变纤维的组成或控制纤维的制造工艺, 使 Si-Ti-C-O 纤维的电阻率在 $10^7 \sim 10^{-1} \Omega \cdot cm$ 的范围内连续可调, 具有吸波和透波特性, 可作为结构吸波材料^[1,2]。本文研究了不同含钛量的 PTC 先驱体的合成条件及热性能。

* 863 计划项目。1997 年 11 月 7 日收到初稿; 1999 年 3 月 29 日收到修改稿。

本文联系人: 王亦菲, 长沙市 410073, 国防科技大学五系

** To whom correspondence should be addressed

1 实验方法

将 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 与 LPS 以不同的比例混合, 在 N_2 保护下反应, 得到 PTC 树脂. 溶解过滤, 减压蒸馏后得到不同含 Ti 量的 PTC 先驱体. 将 PTC 置于单孔熔融纺丝装置中, 控制温度、压力及绕丝辊转速, 挤出成丝. 以丝条的平均无断头时间作为可纺性的评价. PTC 数均分子量 (M_n) 的测定 (VPO) 仪器: QX-08 型气相渗透仪, 溶剂为甲苯; 分子量分布的测定 (GPC): Water-244 型高效液相色谱仪, 溶剂及流动相: 甲苯, 流速: 1.0ml/min 走纸速度: 1.0cm/min; 红外光谱 (IR) 分析: 仪器: 日立 270-30 型红外分光光度计, 波数范围: 400~4000(cm^{-1}), KBr 固体压片. TG 和 DTA 测定: 仪器: WRT-1 型微量热天平, 空气中, 升温速度 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 、空气 80ml/min; N_2 之中, 升温速度 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 、氮气流量为 240ml/min.

2 结果与讨论

2.1 PTC 先驱体的合成

从表 1 可知, 随着 PTC 中 Ti 含量的增高, 合成反应温度降低, 原因是 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 与 Si-H 键的缩合反应及其对 Si-Si 键转化为 Si- CH_2 -Si 键的催化作用使得分子量在低温时就迅速增大^[3]. 因此, 为了制备分子量适中, 分子量分布均匀的不同含 Ti 量的 PTC 先驱体, 随 $\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{LPS}$ 比例增加要相应降低合成反应温度. 表 VPO 测定结果表明 PTC 的数均分子量基本接近, 在 1400~1560 之间, 随其熔点变化而略有变化. 而不含钛的聚碳硅烷 (PC) 熔点虽然与 PTC 接近, 但由于其合成反应是先热解重排后发生缩合反应, 其分子量增长不如 PTC 快, 因此其合成温度虽然比 PTC 高而分子量却比 PTC 小.

表 1 PTC 的合成条件、熔点和数均分子量
Table 1 Syntheses condition and number average molecular of PTC

Sample	Ti(OBU) ₄ /LPS /(%mass ratio)	Temperature / $^\circ\text{C}$	Time /h	First melt point / $^\circ\text{C}$	Last melt point / $^\circ\text{C}$	Number average molecular
PC	0	460	4	110~120	180~190	1153
PTC-1	4	440	4	120~130	180~187	1469
PTC-2	8	430	4	120~130	180~195	1422
PTC-3	12	420	4	110~120	185~195	1504
PTC-4	16	410	4	110~120	170~180	1560

由表 2 可以看出, 随着 $\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{LPS}$ 比例的增加, PTC 中的 Ti 含量也明显增大, 与 PC 相比, PTC 的 Si 含量明显增加而 C 含量明显减少; 各 PTC 之间相比, Si、C 含量基本接近, 与其含 Ti 量无明显的关系.

2.2 PTC 的结构、特性及其与 Ti 含量的关系

由于 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 的量不同, PTC 先驱体的结构发生了变化. 由 IR 谱图可知, Si-H 键 (2100cm^{-1} , 伸缩振动)、Si- CH_2 -Si 键 (1350cm^{-1} , C-H 的弯曲振动)、Si- CH_3 键 (1400cm^{-1} , CH_2 对称弯曲振动) 都发生了变化, C-H 键 (2950cm^{-1} , 伸缩振动) 在反应过程中不发生反应, 吸收峰比较稳定, 用 A_{2100}/A_{2950} 、 A_{1350}/A_{2950} 、 A_{1400}/A_{2950} 表征反应基团的变化 (表 3).

表 2 PTC 树脂元素组成

Table 2 Element composition of PTC precursor(in mass ratio)

Sample	Si	Ti	C	H
PC	39.53	0	40.70	7.95
PTC-1	41.46	1.04	36.82	7.42
PTC-2	41.94	2.25	37.35	7.87
PTC-3	39.59	2.46	37.34	7.97
PTC-4	40.99	2.75	34.54	7.93

表 3 PTC 树脂红外光谱吸光度比值

Table 3 Ratio of IR absorbance of PTC precursor

Sample	A_{2100}/A_{2950}	A_{1400}/A_{2950}	A_{1350}/A_{2950}
PC	1.5533	0.3429	0.3561
PTC-1	1.4912	0.2983	0.3120
PTC-2	1.2083	0.2800	0.2579
PTC-3	1.1800	0.2818	0.2483
PTC-4	1.0400	0.2809	0.2436

从表 3 看出, 随着 Ti 含量的增大, A_{2100}/A_{2950} 值递减, 说明 PTC 先驱体 Si-H 键的减少, Ti 含量越大, Si-H 键减少越多. 原因是 PC 的合成是 Si-Si 键热解重排后发生缩合反应, 而 PTC 的合成是活泼的 Si-H 键先与 $Ti(OBu)_4$ 发生缩合反应再热解重排, 因此将消耗一部分 Si-H 键. A_{1350}/A_{2950} 值随 Ti 含量增加而减少, 而 A_{1400}/A_{2950} 随 Ti 含量的增大而基本不变. 这是由于 Ti 含量越大, 合成反应温度越低, Si-Si 键转化为 Si-CH₂-Si 键的重排反应被抑制, Si-CH₂-Si 键减少, 而 Si-CH₃ 键变化不大.

图 1 表明, 各种 PTC 先驱体的分子量分布都比较均匀, 但相对 PC 来说, PTC 的分子量分布比 PC 宽, GPC 曲线的起始部分出现明显的肩峰. 随着 PTC 先驱体中 Ti 含量的增加, 过高分子量分子增多, 导致 PTC 先驱体分子量分布加宽, 必然引起分子中支化、交联结构增多, 影响 PTC 先驱体的线性, 可纺性变差.

从表 4 可看出, PC 及 PTC-1、PTC-2、PTC-3 四种先驱体的无断头时间均在 15min 以上, 说明都有较好的纺丝性, 而 PTC-4 的无断头时间在 5min 以下, 纤维直径大于 40mm, 说明其可纺性差, 不能纺出连续的 PTC 纤维.

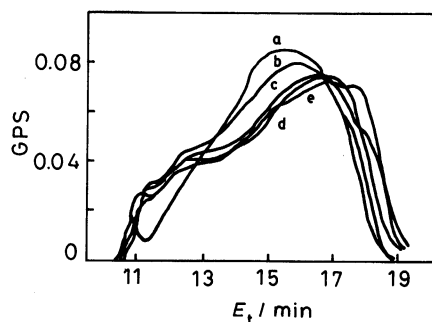


图 1 PTC 树脂的 GPC 图

Fig.1 GPC of PTC precursors
(a)PC; (b)PTC-1; (c)PTC-2;
(d)PTC-3; (e)PTC-4

表 4 PTC 先驱体纺丝条件及可纺性
Table 4 Condition and property of PTC precursor

Sample	Melting point / °C	Temperature / °C	Round speed /r·min ⁻¹	<i>p</i> /kg·cm ⁻¹	Continue time	Diameter /nm	Spinning property
PC	180~190	250	1000~1125	0.3	60	12~14	good
PTC-1	180~187	250	1000~1125	0.2	60	12~14	good
PTC-2	180~195	270	500~750	0.3	30	15~18	good
PTC-3	185~195	260	900~1000	0.2	30	12~16	good
PTC-4	170~180	240	150~200	0.3	/	/	bad

图 2 表明, PTC 先驱体在氧气中热处理是一个增重的过程. 在低温区, PC 有明显的增重, 而 PTC 几乎没有增重; 随着温度升高, PC 与 PTC 的增重都加大, 但 PTC 增重始终小于 PC, PTC 中含 Ti 量越多, 增重越小, 原因是 Si-H 键随 PTC 中 Ti 含量增大而减少, 由 Si-H 键氧化为 Si-O-Si 键而引起的增重也相应减少, 这与表 3 中得出的结论相符.

图 3 表明, 在低温区 PTC 和 PC 热失重差不多, 都比较小. 在高温区, PTC 的热解残存率比 PC 要大, 而且随着 PTC 中 Ti 含量的增加热解残存率增大. 原因是 PTC 中高分子量分子比 PC 中多, Ti 含量增加高分子量分子增多, 热解残存率增大, 这与 GPC 图中得出的结论相符. 高分子量分子越多, 热解残存率越大.

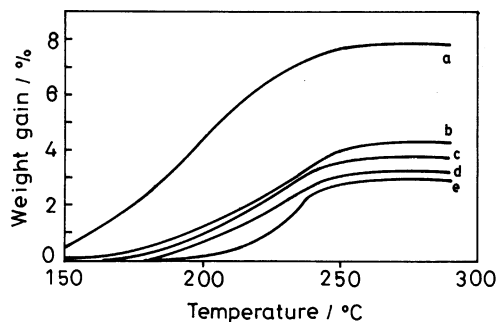


图 2 PTC 树脂在氧气中热增重

Fig.2 Weight gain curves of PTC precursors in O₂
(a)PC; (b)PTC-1; (c)PTC-2;
(d)PTC-3; (e)PTC-4

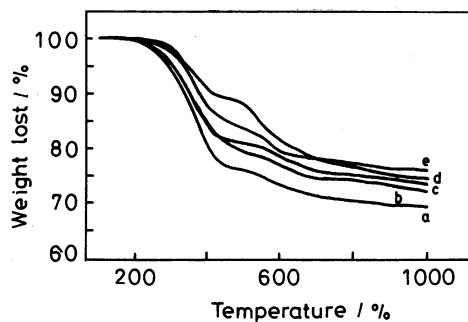


图 3 PTC 空气中的热失重图

Fig.3 Weight lost curves of PTC precursor in N₂
(a)PC; (b)PTC-1; (c)PTC-2;
(d)PTC-3; (e)PTC-4

2.3 纤维比电阻与 Ti 含量的关系

各种 PTC 及 PC 经熔融纺丝、不熔化处理、高温烧结后制备出含 Ti 量不同的 Si-Ti-C-O 和 SiC 纤维, 其相应的纤维中 Ti 含量、力学性能和比电阻测定结果见表 5. 由于纤维在高温烧结过程中有一个有机物裂解转化为无机物的过程, 纤维中 Ti 含量比相应的 PTC 先驱体中 Ti 含量高^[4].

表 5 Si-Ti-C-O 纤维的 Ti 含量与性能
Table 5 Ti content and property of Si-Ti-C-O fibers

Sample	Ti content	Tensile strength	Specific resistance
	In mass ratio	/GPa	/Ω·cm
SiC	0	1.8~2.0	1.0×10^6
Si-Ti-C-O-1	1.35	1.5~2.0	1.96×10^5
Si-Ti-C-O-2	3.5	1.5~2.0	4.35×10^3
Si-Ti-C-O-3	4.0	1.5~2.0	2.98×10^3

从表 5 还可以看出, PTC 先驱体中 Ti 含量越高, 纤维中的 Ti 含量越高, 相应的 Si-Ti-C-O 纤维的比电阻越低^[5,6,7]. 纤维中 Ti 含量控制在 0%~4.0% 之间可制备出强度为 1.5~2.0GPa、比电阻为 $10^6 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 Si-Ti-C-O 纤维. 说明通过有机合成的方法改变纤维的组成可以制备出不同比电阻的 Si-Ti-C-O 纤维, 达到降低纤维比电阻的目的.

3 结 论

在 PTC 先驱体的合成过程中, 随着 PTC 中 Ti 含量的增加, 反应温度要相应地降低. Si-H 键明显减少, 导致其在空气中氧化增重减少. PTC 先驱体在 N_2 中的热解残存率随 Ti 含量的增加而增大. Si-Ti-C-O 纤维的比电阻随纤维中 Ti 含量的增大而降低.

参 考 文 献

- 1 T.Yamamura, Y.Waku, T.Ishikawa, J.Mater.Sci., **23**, 2589(1988)
- 2 T.Yamamura, T.Ishikawa, Y.Waku, J.Mater.Sci., **23**, 2589(1988)
- 3 Y.C.SONG, C.X.FENG, Y.L.LIU, Y.LU, Z.L.TAN, J.Mater.Sci., **11**, 899(1992)
- 4 王亦菲, 冯春祥, 宋永才, 聚钛碳硅烷的合成及其结构、性能研究, 第九届全国有机硅学术会议 (杭州, 国际科技大学出版社, 1998)
- 5 王亦菲, 冯春祥, 宋永才, 王应德, 邹治春, 功能材料 增刊, **29**, 217(1998)
- 6 王亦菲, 冯春祥, 宋永才, 宇航材料工艺, **1**(29), 28(1999)
- 7 王 军, 含过渡金属的碳化硅纤维的制备及其电磁性能研究, 国防科技大学博士学位论文, (1997)