

富碳的含钛碳化硅纤维先驱体的合成*

王亦菲 赵鹏 宋永才 冯春祥

(国防科技大学 长沙 410073)

文 摘 以聚硅烷(PS)、聚氯乙烯(PVC)和钛酸四丁酯[$Ti(OBu)_4$]合成含碳量不同的聚钛碳硅烷(PTC)先驱体,运用 IR、GPC、VPO、TG 等分析手段系统地研究了富碳 PTC 先驱体的合成及其组成结构,讨论了加入 PVC 含量不同对 PTC 合成及其结构、性能的影响。经熔融纺丝、不熔化处理、高温烧成制备出具有较好工艺性能和电阻率为 $10^0 \text{ } \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 的富碳含钛碳化硅纤维(Si-Ti-C-O 纤维)。

关键词 Si-Ti-C-O 纤维,合成,先驱体,富碳

Syntheses of Precursors of Si-Ti-C-O Fibers With Rich Carbon

Wang Yifei Zhao Peng Song Yongcai Feng Chunxiang

(National University of Defense and Technology Changsha 410073)

Abstract Polytitanocarbosilanes(PTC) with different C content are synthesized by polysilane(LPS), polyvinyl chloride(PVC) and $Ti(OBu)_4$. The syntheses, composition and structure of the PTC with rich carbon are studied and the influence of PVC content on the syntheses, composition, structure and properties of PTC is discussed by IR, GPC, VPO, TG. From these precursors, Si-Ti-C-O fibers with specific resistance of $1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ are manufactured by melt spinning, curing in air and sintering at high temperature.

Key words Si-Ti-C-O fibers, Synthesis, Precursors, Rich carbon

随着电子探测技术的发展,军事目标的隐身技术受到世界各国的重视,其主要包括结构隐身和材料隐身。结构吸波材料在隐身材料技术中的地位越来越重要,应用越来越广泛。研究和开发具有良好力学性能、耐高温烧蚀性能和吸收雷达波性能的吸波纤维具有重要的应用前景。据文献报道,通过改变纤维组成和制备工艺,其电阻率在 $10^{-1} \text{ } \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 连续可调,是一种良好的微波吸收剂^[1]。前面 Yamamura 等人的研究表明含钛碳化硅纤维的电阻率调节到 $10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 时可以吸收频

率为 500 Hz ~ 3 000 Hz 的电磁波^[2],是一种具有良好吸波性能而又有高模量和高强度的纤维,是很好的结构吸波材料的增强纤维。通过有机合成,在 SiC 纤维中引入 Ti,通过改变纤维的组成,尤其是含 Ti 量,Si-Ti-C-O 纤维的电阻率从 $10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 $10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 。同时纤维力学性能良好^[2~5]。但 $Ti(OBu)_4$ 的增加,使得 PTC 树脂的分子量急剧长大,分子量分布加宽,纺丝性变差,甚至无法纺丝,此通过增加纤维的 Ti 含量来降低纤维的电阻率有一定的极限性。本研究以 Si-Ti-C-O 纤维电阻率最

收稿日期:1999-09-17

*863 计划项目:715 017 016

王亦菲,1968 年出生,硕士,主要从事陶瓷纤维及陶瓷材料的研究工作

低的 PTC 先驱体的合成为基础, Ti(OBu)₄ 与 PS 的比例为 10% (质量分数, 下同), 通过加入不同量 PVC, 增加纤维含碳量来调低电阻率, 以便得到我们所需要的低电阻率 SiC 纤维, 并通过 TG、DTA、IR 等分析手段研究了 PVC 对 PTC 的合成反应条件、结构与性能的影响。

1 实验方法

1.1 PTC 先驱体的合成

将 Ti(OBu)₄ 与 PS 分别与不同量的 PVC 混合, 在 N₂ 保护下反应, 得到 PTC 树脂。溶解过滤, 减压蒸馏后得到不同含 C 量的 PTC 先驱体。

1.2 PTC 树脂的可纺性测试

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。测定丝条的平均无断头时间作为可纺性的评价。

1.3 分析测试

PTC 数均分子量 (\overline{M}_n) 测定 (VPO): 仪器为 QX—08 型气相渗透仪, 溶剂为甲苯; 分子量分布测定 (GPC): Water—244 型高效液相色谱仪, 溶剂及流动

相为甲苯, 流速为 1.0 mL/min, 走纸速度为 1.0 cm/min; 红外光谱 (IR) 分析: 仪器为日立 270—30 型红外分光光度计, 波数范围为 400 cm⁻¹ ~ 4 000 cm⁻¹, KBr 固体压片。TG 和 DTA 测定: 仪器为 WRT—1 型微量热天平, 空气中, 升温速度 10 /min、空气流速为 80 mL/min; N₂ 中, 升温速度 10 /min、N₂ 流速为 40 mL/min。

1.4 Si-Ti-C-O 纤维体积电阻率测定

采用日本工业标准 JIS 中 R7601—1680 碳纤维体积电阻率的测定方法, 美国 4329A 型高阻表。体积电阻率公式如下:

$$S_f = (d^2 R_f) / 4L$$

式中: S_f 为体积电阻, R_f 为试样电阻, L 为试样的长度, d 为试样的直径。从同一束中取 5 根以上单丝作试片进行测试, 取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 不同 PVC 加入量的 PTC 先驱体合成

PTC 是由 PVC、Ti(OBu)₄ 和 PS 在一起发生裂解重排后制备而成的。其反应条件如表 1 所示。

表 1 PTC 的合成条件及其熔点

Tab. 1 Synthetic condition and melt-point of PTC

样品	PS/g	Ti(OBu) ₄ /g	PVC/g	合成温度/	合成时间/h	熔点/	数均分子量(\overline{M}_n)
PTC—1	90	10	0	420	4	185 ~ 195	1 504
PTC—2	90	10	5	420	4	204 ~ 214	1 629
PTC—3	90	10	10	420	4	225 ~ 235	1 745

从表 1 可以看出在 Ti(OBu)₄ 和 PS 的含量固定不变, 在相同的合成温度和保温时间下, 通过改变 PVC 的含量, 得到不同的 PTC 先驱体。加入 PVC 的量不同, PTC 的熔点发生变化。原因可能是加入 PVC 后, 随着反应温度的升高, PVC 分解形成 —CH₂—CH₂— 自由基, 而 —Si—CH₂—Si— 链上的 Si—H 键上的 H 比较活泼, 易断键形成 Si· 自由基, 与 —CH₂—CH₂— 自由基发生反应, 在 PTC 先驱体引入了许多 —CH₂—CH₂— 链, 有可能在 PTC 上形成支链, 随着 PVC 含量增加, 使 PTC 的分子量增大, 分子量分布加宽, 熔点也随之变高。

2.2 加入 PVC 含量对 PTC 的结构、特性的影响

表 2 是各种 PTC 先驱体的元素组成。从表中看出, 加入了 PVC, PTC 的组成也随之发生变化。加入

PVC 的含量越多, 引入的 —CH₂—CH₂— 键就越多, 使得 C 含量随之增加, 同时 H 的量略有增加, Si、Ti 的含量则随 PVC 的含量增多而呈下降趋势, 原因是加入 PVC 的含量越多, PTC 先驱体含碳量越高, C 的质量分数越大, 所以, 虽然在合成时加入的 Ti(OBu)₄ 与 PS 的比例不变, 但 C 的质量分数越大, Si、Ti 的质量分数相对就下降了, 但 Si/Ti 大致相近。通过合成过程中加入 PVC 制备出富碳的 PTC 先驱体。

表 2 PTC 树脂元素组成

Tab. 2 Element constitution of PTC resins % (质量分数)

样品	Si	Ti	C	H
PTC—1	43.16	2.75	34.54	7.93
PTC—2	42.28	2.67	35.5	7.97
PTC—3	40.99	1.77	39	8.18

由于 PVC 的量不同,PTC 先驱体的结构发生了变化。从 IR 谱图可以发现, Si—H 键(2100 cm^{-1} , 伸缩振动)、Si—CH₂—Si 键(1350 cm^{-1} , C—H 的弯曲振动)、Si—CH₃ 键(1400 cm^{-1} , CH₂ 对称弯曲振动)都发生了变化, C—H 键(2950 cm^{-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, 结果如表 3。从表 3 中我们发现了, 随着加入 PVC 的增大, A_{2100}/A_{2950} 值是递减的, 加入 PVC 的量越大, PTC 先驱体的 Si—H 键越少。而 A_{1350}/A_{2950} 和 A_{1400}/A_{2950} 是递增的, 是随着加入 PVC 量的增大, Si—CH₂ 和 Si—CH₃ 键增大, 原因可能是 Si—H 键很活泼, 有可能与 PVC 的分解产物反应, Si—CH₂—Si 链上引入了—CH₂—CH₂—键。所以使得 Si—H 键随加入 PVC 的增加而减少, 而 Si—CH₂—和 Si—CH₃ 结构随着加入 PVC 量的增加而增加。

表 3 PTC 树脂红外光谱吸光度比值
Tab. 3 IR absorbance ratio of PTC resins

样品	A_{1350}/A_{2950}	A_{1400}/A_{2950}	A_{2100}/A_{2950}
PTC—1	0.2483	0.2818	1.180
PTC—2	0.2545	0.3132	1.078
PTC—3	0.2667	0.3927	1.008

不同含 C 量的 PTC 先驱体的 GPC 图(凝胶色谱图)见图 1。从图中可看出, 各种 PTC 先驱体的分子量分布都比较均匀, 随着 PTC 先驱体中 C 含量的增加, 高分子量的分子含量增大, 分子中支化、交联结构增多, 导致 PTC 先驱体分子量分布加宽, 必然影响 PTC 先驱体的线性, 可纺性变差。各种 PTC 的可纺性见表 4。

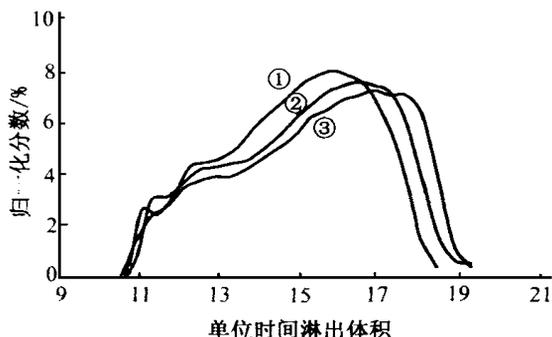


图 1 PTC 树脂的 GPC 图

Fig. 1 GPC curves of PTC resins
为 PTC—1; 为 PTC—2; 为 PTC—3。

表 4 PTC 先驱体纺丝条件及可纺性评价

Tab. 4 Spinning condition and spinnability estimation of PTC precursors

样品	熔点 /	纺温 /	压力 / kPa	直径 / μm	可纺性评价
PTC—1	185 ~ 195	260	196	12 ~ 16	好
PTC—2	204 ~ 214	315	294	12 ~ 18	好
PTC—3	225 ~ 235	345	392	12 ~ 18	好

由表 4 可见, 随着 PVC 加入量增加, PTC 的熔点越来越高, PTC 的纺丝温度越来越高, 纺丝压力越来越大, 丝径也越来越粗, 通过控制合适的纺丝条件制备出成丝性较好的 PTC 原丝纤维。

图 2 为 PTC 先驱体在 N₂ 中的热失重图, 由图 2 可看出: 当在 N₂ 的保护下, 随温度 T 的逐渐升高, 加入 PVC 量为 10% 的 PTC—3 比加入 PVC 量为 5% 的 PTC—2 的热失重更多一些。原因是随着加入 PVC 量的增加, 引入了更多的—CH₂—或—CH₃, 使先驱体中—CH₂—CH₂—链越多, 在高温下, —CH₂—CH₂—链不稳定, 分解反应越剧烈, 所以 PVC 量为 10% 的先驱体的热失重比 PVC 含量为 5% 的先驱体的热失重大。

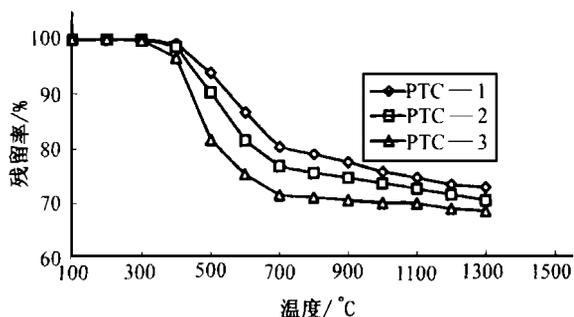


图 2 PTC 在 N₂ 中的失重

Fig. 2 Weight loss of PTC in N₂

图 3 为 PTC 先驱体在 O₂ 中的热增重图, 由图 3 可看出: 在 O₂ 中, 随着温度 T 的升高, 先驱体 PVC 含量为 5% 的热增重大于 10% 的热增重。原因是 PVC 含量为 10% 的先驱体引入的—CH₂—CH₂—链多。在 O₂ 中容易与 O 结合, 发生氧化反应, 先驱体 PVC 含量为 5% 比 10% 的热增重大。这说明 PVC 含
宇航材料工艺 2001 年 第 2 期

量为 5% 的先驱体比 PVC 含量为 10% 的先驱体可能更容易预氧化。

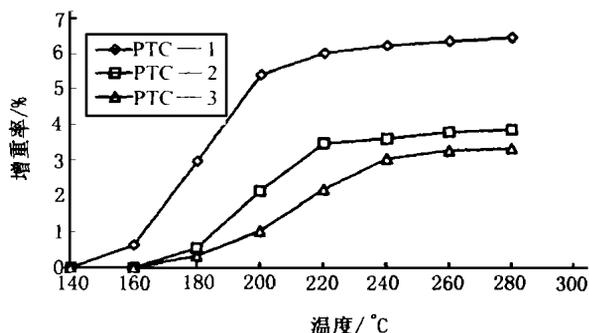


图 3 PTC 在空气中的增重
Fig. 3 Weight gain of PTC in air

2.3 Si - Ti - C - O 纤维的含碳量及其对电阻率的影响

从表 5 中看出,加入 PVC 的含量越大, Si - Ti - C - O 纤维的含碳量越高,电阻率越低。纤维的含碳量由 33.95% 增加到 41.34% 时,则 Si - Ti - C - O 纤维的电阻率从 2.98×10^3 cm 降低至 8.2×10^0 cm。达到吸波材料电阻率在 10^3 cm ~ 10^0 cm 范围内的要求。这是由于碳的电阻率很低,为 10^{-2} cm,纤维中的富余的游离碳经高温烧成,结构逐渐完整,从而导致纤维电阻率的进一步降低。说明通过有机合成调节纤维的含碳量,可以达到有效降低电阻率的目的。

表 5 Si - Ti - C - O 纤维的元素组成及性能

Tab. 5 Element constitution and properties of Si-Ti-C-O fibers

样品	C/ % (质量分数)	H/ % (质量分数)	强度 / GPa	电阻率 / cm
PTC-1	33.95	0.22	1.79	2.98×10^3
PTC-2	35.07	0.05	1.55	2.9×10^1
PTC-3	41.34	0.09	0.82	8.2×10^0

3 结论

在 PTC 先驱体的合成过程中,通过改变 PVC 的含量,可以制备含碳量不同的 PTC 先驱体。随着 PVC 量的增加,PTC 的含碳量由 33.95% 增加到了 41.34%,熔点从 185 ~ 195 升高到 225 ~ 235, Si-H 键减少,在 N_2 中的热失重增大,在空气中的热增重减少。通过有机合成调节纤维的含碳量,可以有效降低电阻率。

参考文献

- 1 Yamamura T, Waku Y, Ishikawa T. J. Mater. Sci., 1988; 23: 2 589 ~ 2 594
- 2 王亦菲. 电阻率可调的 Si - Ti - C - O 纤维的制备及其结构、性能研究. 国防科技大学硕士学位论文, 1998
- 3 王亦菲, 冯春祥, 宋永才. 电阻率可调的含钛碳化硅纤维的制备与性能研究. 宇航材料工艺, 1999; 29(1): 28 ~ 31
- 4 王亦菲, 冯春祥, 宋永才. 电阻率可调的 Si - Ti - C - O 纤维的研制. 高技术通讯, 1999; 9(5): 45 ~ 49
- 5 王亦菲, 冯春祥, 宋永才, 王应德, 邹治春. 低电阻的 Si - Ti - C - O 纤维性能研究. 功能材料, 增刊第 29 卷, 1998: 217 ~ 219

带材张力控制技术

被加工的带材或丝材总是成卷地放在机器上,再把带材提到加工处进行连续加工。

在加工过程中,带材上的张力对加工质量和精度的影响极大。本项技术就是专门控制这类加工机器收放卷端的张力的,它可以使张力稳定在所选定的数值上,从而确保加工高质量进行。已研制出带材加工张力控制系统。

本成果由张力测量机构、磁粉致动器和控制器三部分组成。采用了先进的测量控制、电子技术和先进的磁粉制动技术,达到较高的控制精度。

本系统张力自动稳定误差一般不超过 0.5 kg,可稳定范围为 1 kg ~ 40 kg,并可根据需要改变。可广泛应用于纸品加工、印染、印刷、覆膜、塑粉、绝缘材料、拉丝等各行业。