

熔融纺丝态下聚碳硅烷的流变特性

蓝新艳 王应德 薛金根 王 鲁

(国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室,长沙 410073)

摘 要 采用自制单孔熔融纺丝系统,对熔融纺丝状态时聚碳硅烷(PCS)的流变特性展开了研究。结果表明:PCS熔融纺丝时,喷丝板孔道中的剪切速率在 $10^2 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ 之间;PCS熔体为切力变稀流体;非牛顿指数 n 为 $0.6 \sim 0.95$;黏流活化能 E 约为 $190 \sim 230 \text{ kJ/mol}$,是一般成纤高聚物的 $2 \sim 5$ 倍。表观黏度为 $20 \sim 60 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,对温度变化非常敏感,可纺温区很窄。

关键词 聚碳硅烷,流变性,熔融纺丝

Study on Rheological Property of Polycarbosilane Spinning Melt

Lan Xinyan Wang Yingde Xue Jingen Wang Lu

(Key Lab of National Defense Technology, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract The rheological property of polycarbosilane (PCS) spinning melt is studied with self-made single-orifice melt spinning system. The results show that the shear rate of PCS melt in the orifice is 10^2 to 10^4 s^{-1} . PCS melt is a typical shear stress diluting fluid and its flow index is about 0.6 to 0.95 . The viscous flow activation energy of PCS is about 190 to 230 kJ/mol , 2 to 5 times to general fibre-forming polymer. The apparent viscosity is about 20 to $60 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ and is hypersensitive to the fluctuation of temperature. Therefore, the range of spinning temperature is narrow and the spinning technological parameter must be strictly controlled.

Key words Polycarbosilane, Rheological property, Melt spinning

1 前言

碳化硅纤维具有高强、高模、耐高温和独特的电磁波吸收特性,是一种综合性能优异的纤维增强材料,在国防、航空航天、能源等领域有着广阔的应用前景^[1~4]。在先驱体法制备碳化硅纤维的生产实践中,先驱体聚碳硅烷(PCS)的流变性能对碳化硅纤维的成形起着决定性的作用,PCS的可纺性、纺丝稳定性、纺丝最佳工艺条件等都与PCS熔体的流变性能密切相关;并且,PCS数均分子量仅为 1500 左右,支化度大,性脆,原丝强度为 4 MPa 左右,约为尼龙丝的 $1/200$,其流变性能与一般成纤高聚物有明

显的不同。因此,研究PCS熔体的流变性以及影响因素,是探索纺丝熔体结构、了解其变化规律的一种简便而有效的方法,也是纺丝工艺研究的必要前提。刘辉等^[5]曾用英制 Inston3211 毛细管流变仪对PCS流变性进行过研究,但所得流动曲线剪切速率较低 ($< 10^2 / \text{s}$),不能真实反映PCS纺丝熔体的流变性能(PCS熔体在喷丝板孔道中流动时,剪切速率的范围通常在 $10^2 \sim 10^4 / \text{s}$ 之间)。因此,从制备工艺的实际需要出发,必须研究PCS熔体在此特定流动条件下的流动曲线。本文采用自制的单孔熔融纺丝系统来研究PCS的流变性,更为真实地反映PCS

收稿日期:2004-02-17;修回日期:2004-03-10

基金项目:国家自然科学基金(50082007)、863计划(2002AA305101)和湖南省自然科学基金(02JJY2083)资助

作者简介:蓝新艳,1971年生,硕士,主要从事纤维成形与陶瓷纤维的研究工作

熔体在喷丝板孔道中流动的实际情况,以便对选择碳化硅纤维制备工艺参数具有现实的理论指导意义。

2 实验

2.1 原料

PCS自制,分子量 1 500 ~ 2 000。

2.2 仪器和设备

WRS - 1A型数字熔点仪(上海物理光学仪器厂),自制单孔熔融纺丝系统,MC 00000032湘仪光电天平。

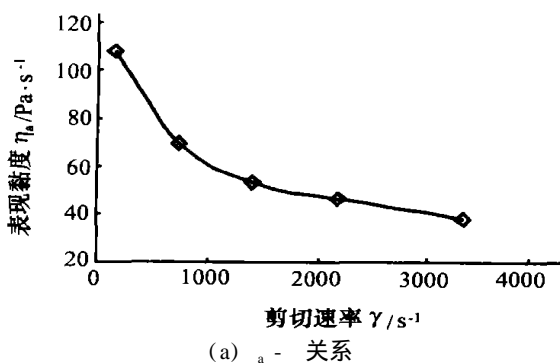
2.3 实验方法

用数字熔点仪测定 PCS软化点 T_s ,将 20 g PCS 装入自制单孔熔融纺丝机中,在 N_2 保护下加热到纺丝温度熔融,在不同的压力条件下,收集一定时间内挤出的纤维,用光电天平称其质量。按下列公式可以计算出 PCS熔体流经喷丝板孔道的剪切应力和剪切速率,由此可得出 PCS的流动曲线^[6]。孔道中的剪切应力:

$$\tau = P \cdot R / (2L_c) \quad (1)$$

式中, R 为板孔半径, L_c 为板孔长度, P 为流体流过孔道时的压力降(可近似处理为所加的压力)。孔道壁上的剪切速率(即 Rabinowitch修正方程):

$$\dot{\gamma} = \frac{3n+1}{4n} \cdot \frac{4M}{R^3 t} \quad (2)$$



式中: M 为挤出纤维的质量, t 为挤出时间, ρ 为纤维密度, n 为非牛顿指数。

对于非牛顿指数 n ,可先假定 PCS流体为牛顿型,用式(1)计算出 τ ,再用(2)式计算表观剪切速率 $\dot{\gamma}$,作 $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$ 流动曲线,直线的斜率即为 n 。

$$n = \frac{4M}{R^3 \rho t} \quad (3)$$

3 结果与讨论

3.1 PCS流动曲线

研究某牌号 PCS在纺温时的流变特性,得出图 1所示的 PCS熔体流动曲线。从图 1可以看出,PCS 属于切力变稀流体,表观黏度 η_a 随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 增大而不断下降。图 1(b)表明,在实验的 $\dot{\gamma}$ 范围内,流体一直处于非牛顿区,非牛顿指数 $n = 0.66$, $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$ 的线性拟合系数达 0.998,说明 PCS流体为典型的切力变稀流体。PCS流体切力变稀的原因可用传统的大分子链间的缠结理论来解释^[6]。值得注意的是,刘辉等在低剪切速率范围($< 10^2 / s$)的研究显示,当 $\dot{\gamma}$ 为 $10^{-1} \sim 10^0 / s$ 时,PCS流体有明显的从第一牛顿区进入非牛顿区的转折点^[5];而在本文所研究的剪切速率范围内($10^2 \sim 10^4 / s$),流体均处在非牛顿区,无转折点。因此,我们可以说,当 $\dot{\gamma} < 10^0 / s$ 时,PCS流体为牛顿流动;当 $\dot{\gamma}$ 为 $10^1 \sim 10^4 / s$ 时,为非牛顿流动。

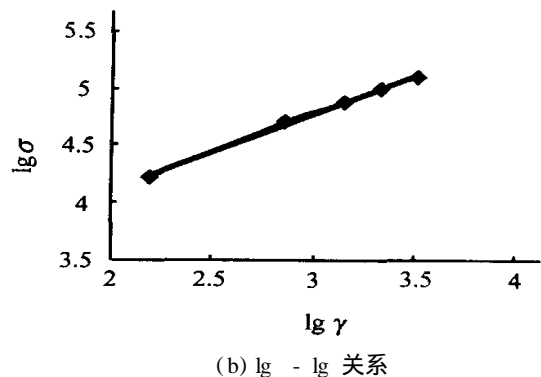


图 1 PCS熔体的流动曲线

Fig 1 Flow curves of PCS spinning melt

3.2 PCS非牛顿指数 n

非牛顿指数 n 表征流体偏离牛顿流动的程度^[6]。 n 越偏离 1,流体越偏离牛顿流动,即随着的增加,表观黏度 η_a 下降越大。 n 对温度、分子量

和剪切速率有依赖性。

几种不同的 PCS样品在各自的熔融纺丝条件时喷丝孔道内流体的非牛顿指数的实验结果显示,在实际制备过程中 PCS流体的 n 值通常在 0.60 ~

0.95间。选用合适的温度,使 n 值愈接近 1, PCS 原料可纺性就愈好。研究了 n 对温度的依赖性,图 2 是两种软化点不同的 PCS 样品非牛顿指数 n 随温度变化的关系。从图 2 看出,不论软化点高低,随着温度的升高,非牛顿指数 n 总体上均呈下降趋势,这与一般化纤高聚物的规律相反;说明 PCS 熔体具有某些特殊的性质,有待进一步研究。

另外, n 对分子量有依赖性。通常用软化点来初步反映 PCS 的分子量及其分布的大小。随软化点提高, PCS 数均分子量同步提高,分子量分布随之宽化(分散系数 M_w/M_n) 提高。图 2 显示,在相同的温度条件下, PCS 分子量越高(软化点高), n 值越小。说明相同温度时,高分子量的 PCS 其非牛顿性比低分子量 PCS 更强。还应注意到,低软化点 PCS 的 n 值较接近 1,其可纺性比高软化点 PCS 要好,实际制备中的实践也证实了这一点。

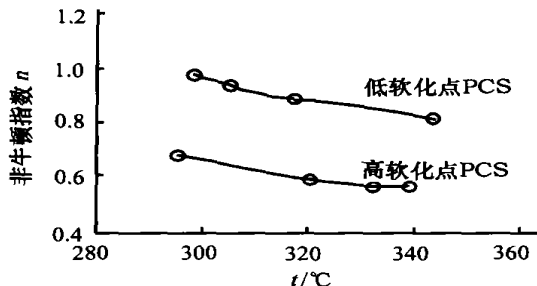


图 2 非牛顿指数 n 随温度变化的关系

Fig 2 Relationship of flow index and temperature

3.3 温度对 PCS 流变性的影响

3.3.1 温度对表观黏度的影响

研究了儿种不同的 PCS 样品在熔融纺丝时的表观黏度,结果得出, PCS 熔融纺丝时,熔体在喷丝孔内的 η_a 通常为 $20 \sim 60 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。当剪切速率较低时,流体处于第一牛顿区,为牛顿流动,此时其黏度为一个恒定值,我们称为零切黏度 η_0 , PCS 的 η_0 约在 $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{[5]}$ 。即在实际喷丝孔流动中, PCS 熔体的表观黏度仅为零切黏度的 $1/50 \sim 1/15$ 。

图 3 为 PCS 在不同温度下的流动曲线。从图 3 看出: PCS 熔体温度升高,非牛顿指数 n 下降,流动曲线下移, η_a 降低;但熔体升至更高温度时,则 η_a 随剪切速率增加而下降的幅度趋于平缓。这是因为以下两种原因。

宇航材料工艺 2005年 第1期

(1) PCS 纺丝熔体的流动主要是分子链重心沿流动方向发生了位移和链间的相互滑移。温度升高,为大分子链段的滑移提供更充足的能量,同时增加了分子链的柔性,使之易于沿剪切方向进行链段向空穴的跃迁扩散运动。所以,在相同的剪切速率时,随熔体温度的升高, η_a 急剧降低,流动曲线下移。

(2) 当温度更高时,一方面, PCS 大分子链段运动剧烈,大分子链间的缠结受到剪切应力作用很容易被破坏,使缠结点浓度降低;另一方面,分子链同时受热运动影响而又迅速产生新的缠结点,抵消了部分剪切作用,所以表观黏度对剪切速率的敏感性随温度的升高而减弱。

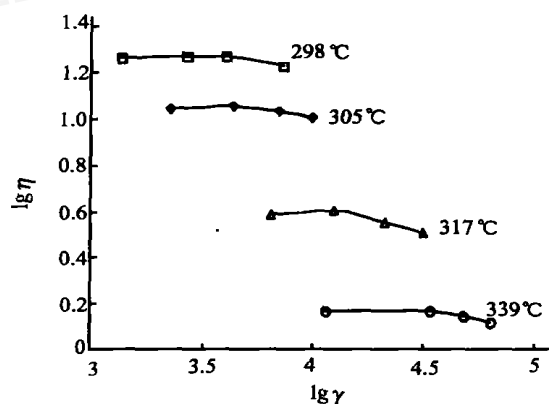


图 3 不同温度下 PCS 熔体的流动曲线

Fig 3 Flow curves of PCS with different temperatures

3.3.2 PCS 的黏流活化能

黏流活化能 E 是判断黏度对温度敏感程度的另一标准。根据 Arrhenius 方程式^[7]:

$$\eta = A \cdot \exp(E/RT) \quad (4)$$

得到如图 4 所示的 PCS 黏流活化能的求解情况。从图 4 看出 PCS 熔体的黏温关系较好地满足了 Arrhenius 方程。

表 1 是由图 4 得到的 PCS 熔体黏流活化能 E 。从表 1 看出 PCS 的黏流活化能约为 $190 \sim 230 \text{ kJ/mol}$, 是一般成纤高聚物如丙纶 (41.7 kJ/mol)、PET (79.2 kJ/mol) 等^[8]的 2~5 倍,且 E 随软化点升高而增大。 E 越大,熔体黏度对温度的变化越敏感,所以,与一般高聚物相比, PCS 的表观黏度对温度有着

更强的依赖性。这表明,在 PCS 纺丝工艺参数的调整中,温度是用来改变熔体黏度的最有效的手段;也反映出 PCS 的可纺温区很窄,纺丝时必须更严格地控制温度,使 PCS 熔融纺丝非常困难。

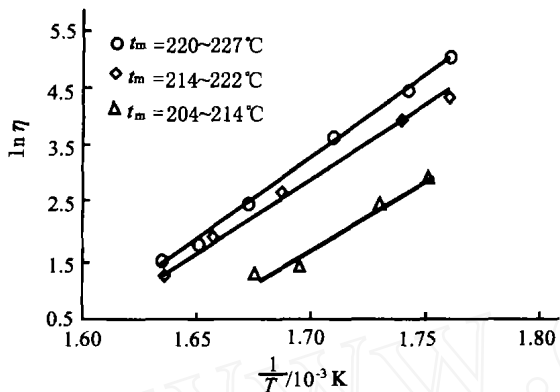


图 4 PCS 熔体的黏流活化能

Fig 4 Viscous active energy of different PCS melt

表 1 不同 PCS 熔体的黏流活化能 E

Tab 1 Viscous active energy of different PCS melt

PCS 软化点 /	黏流活化能 E / kJ · mol ⁻¹
204 ~ 214	196
214 ~ 222	221
220 ~ 227	236

3.4 PCS 分子量对 PCS 流变性的影响

图 5 是相同温度时不同分子量的 PCS 表观黏度 η_a 随变化的情况。

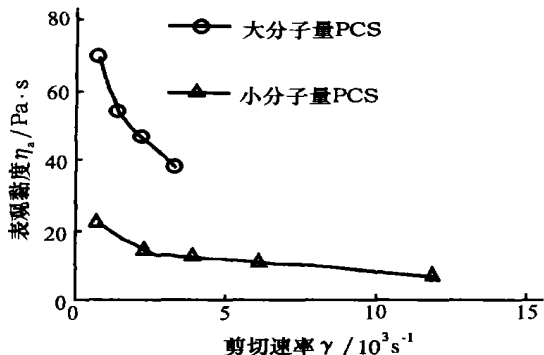


图 5 分子量对 PCS 熔体 η_a — 关系的影响

Fig 5 Effect of molecular weight on rheological property of PCS melt

从图 5 看出,当熔体分子量较高时, η_a — 曲线上移,相同 γ 下的 η_a 较大,且表观黏度 η_a 随 γ 增大而降低更剧烈。这是因为,当 PCS 分子量相对较高时,其支链较多,这不仅使分子间作用力增大,且使熔体分子间的瞬间缠结比例增加,对分子运动有阻碍作用,造成高软化点 PCS 熔体的流动性较差。这也与前述表 1 的结论一致。因此,在采用较高分子量的 PCS 进行纺丝难度更大,工艺参数必须保证高的控制精度,否则微小的变化就会造成较大的黏度波动,而不利于成形的稳定。

4 结论

(1) 在 $\dot{\gamma}$ 为 $10^2 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ 范围时,PCS 熔体为切力变稀流体。

(2) PCS 熔融纺丝时,非牛顿指数 n 的范围为 $0.6 \sim 0.95$,且 n 随温度、软化点的增加而逐渐降低。

(3) PCS 熔体黏流活化能 E 约为 $190 \sim 230 \text{ kJ/mol}$,是一般成纤高聚物的 $2 \sim 5$ 倍,且 E 随软化点增加而逐渐增大。

(4) PCS 熔体喷丝孔内表观黏度 η_a 为 $20 \sim 60 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,对温度变化非常敏感。

(5) 分子量高的 PCS 熔体,其流动性较差,且 η_a 对 $\dot{\gamma}$ 的变化也更敏感,其纺丝难度也更大。

参考文献

- 1 Kamitz M A, Craig D F, Richlen S L. Continuous fiber ceramic composite program. Ceram. Bull, 1991; 70 (3): 430 ~ 435
- 2 Shiget N. The application of SiC fiber reinforced composites to aero-engines. Ceramic Japan, 1999; 34 (4): 58 ~ 62
- 3 崔东辉,朱绪宝. 雷达吸收材料发展趋势. 飞航导弹, 2000; (11): 54 ~ 57
- 4 吴人洁. 复合材料. 天津:天津大学出版社,2000: 64
- 5 刘辉. 聚碳硅烷流变性能的研究. 合成纤维工业, 2001; 24 (5): 23
- 6 董纪震,孙桐,古大治等. 合成纤维生产工艺学. 北京:纺织工业出版社,1987: 151 ~ 155, 108
- 7 王贵恒. 高分子材料成形加工原理. 北京:化学工业出版社,1982: 146
- 8 何曼君,陈维孝,董西侠等. 高分子物理. 上海:复旦大学出版社,1990: 277

(编辑 任涛)