

## 聚碳硅烷——沥青共混体流 变性与纺丝研究\*

欧阳国恩 刘心慰 岳曼君

(材料工程与应用化学系 长沙 410073)

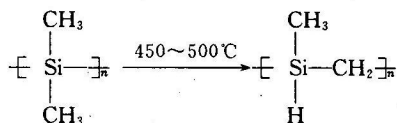
**摘要** 聚碳硅烷和沥青分别是转化 SiC 纤维和碳纤维的先驱体,两者共混或共聚可以得到一种新功能纤维——SiC—C 纤维的先驱体。该先驱体的可纺丝性直接与聚碳硅烷和沥青的性质相关,只有两组份的可纺丝温度区间交叉才可能得到可纺性好的聚碳硅烷——沥青共混先驱体。该研究结果对于制备 SiC—C 纤维时选择组份材料和共混工艺有指导意义。

**关键词** 先驱体, 共混体, 流变, 可纺丝性

**分类号** V250;TQ343.6

近十多年来,新材料研究开辟了一条新的技术路线,这就是从有机先驱体向无机材料转化技术。由此使多种耐高温陶瓷纤维问世。SiC—C 纤维就是其中既具有较高强度又具有新功能的新型纤维,在制造吸收雷达波材料和部件中有良好应用前景<sup>[1]</sup>。制备可纺丝性好的有机先驱体是制备 SiC—C 长纤维的关键技术之一。目前,对沥青(P)的流变性能曾作过一些研究<sup>[2][3][4]</sup>,但对聚碳硅烷(PC)流变性能研究甚少<sup>[5]</sup>,国内外还未见聚碳硅烷与沥青共混体流变性能研究报告。本文拟研究 PC 与 P 共混体(简称 PC—P)的流变性能与可纺丝性之间的关系,并初步进行了可纺丝性表征。

聚碳硅烷是聚二甲基硅烷高温裂解重排而成,分子式方程为:



按此技术路线合成的聚碳硅烷,它的分子量一般不超过 5000,分子量超过 3000 时,PC 的支化度偏高,可纺丝性很差。初步研究表明它的分子形状是一个铁饼状的扁球体,支化度高时趋向于椭球体形<sup>[5]</sup>。

沥青是由多种稠环化合物组成的复杂混合物,结构模型如图 1 所示。目前对沥青的分子形状认识还不一致<sup>[6]</sup>,有的认为是缩合多环平面分子形状,另一种认为是由多个缩合六环形成的平面分子呈 2~3 层重叠而成的三维形状。分子大小的差别是缩合环数的多少。

由于 PC 和 P 分子结构的复杂性,所以它们的流变性能与一般线形高分子有着本质的差别。PC—P 则是比 PC 和 P 更复杂的一种物质,研究它的流变性质和可纺丝性几乎没有可靠的资料与之比较对照,因此只能按经典的流变学本构方程来处理数据;妥当否,还待深入研究。

\* 自然科学基金资助项目  
1993 年 11 月 25 日收稿

# 1 实验部分

## 1.1 样品

选取我室合成的纺丝级 PC, 与北京燕山化工厂的沥青 P<sub>1</sub><sup>#</sup> 和 P<sub>2</sub><sup>#</sup>, 为了说明问题, P<sub>1</sub><sup>#</sup> 和 P<sub>2</sub><sup>#</sup> 均具有良好的可纺丝性, 但软化点相差较大, 可纺丝温度区间也相差较远。又配制了 PC 和 P 不同比例的共混体。见表 1。

表 1 实验样品的基本性质

样品	软化点 ℃	流动 E <sub>r</sub> KJ/mol	n	可纺丝温度 区间℃	可纺丝粘度 区间 Pa·S	可纺丝速度 区间 m/min
PC	157-162	210-22	0.90	200-230	5-40	60-720
P <sub>1</sub> <sup>#</sup>	175-180	180	0.89	215-255	5-140	60-480
P <sub>2</sub> <sup>#</sup>	215-220	190	0.87	275-290	10-30	60-300
PC-P <sub>1</sub> <sup>#</sup> 20	170-175	每 100 份 PC 与 20 份 P <sub>1</sub> <sup>#</sup> 共混				
PC-P <sub>2</sub> <sup>#</sup> 20	190-195	每 100 份 PC 与 20 份 P <sub>2</sub> <sup>#</sup> 共混				
PC-P <sub>2</sub> <sup>#</sup> 30	175-180	每 100 份 PC 与 30 份 P <sub>2</sub> <sup>#</sup> 共混				

注: n 为流动指数, 参看方程(2)

## 1.2 使用仪器

软化点显微镜测定仪, Instron-3211 毛细管流变仪, 单孔纺丝机。单孔纺丝机示意图如图 2。

## 1.3 数据处理方法

仍按如下公式, 求到表观粘度  $\eta_a$ 、流动活化能  $E_f$ 、流动指数  $n$ :

$$\tau = \eta_a \dot{\gamma} \quad \text{或} \quad \eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

$$\eta_a = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

$$\lg \eta_a = \lg K + (n-1) \lg \dot{\gamma} \quad (3)$$

$$\ln \eta_a = \ln A + \frac{E_f}{RT} \quad (4)$$

式中  $\tau$ ——剪切应力,  $R$ ——气体常数,  $\dot{\gamma}$ ——剪切速率,  $T$ ——绝对温标的温度,  $K$  和  $A$  是两个常数,  $n$ ——表示流体偏离牛顿流体的程度。

由此, 通过实验测定  $\tau$ 、 $T$ 、 $\dot{\gamma}$  的对应数值, 可推算出  $\eta_a$ 、 $n$ 、 $E_f$  等参数, 进而判断熔体的流变性与可纺丝性之间的关系。

# 2 实验结果和分析

## 2.1 流变性能测定结果

毛细管流变仪测量, 对于非牛顿流体所记录的切变速率  $\dot{\gamma}'$  是表观切变速率, 还需要用修正公式  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}' \cdot \frac{3n+1}{4n}$  修正, 计算过程中含有隐函数关系, 采用计算机逼近法解决。其测试数据列入表 2, 由此给出  $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$  曲线和  $\lg \eta_a - \frac{1}{T}$  曲线, 参看图 3—图 6。PC-P<sub>2</sub><sup>#</sup>30 只作纺丝实验, 起验证作用。

## 2.2 纺丝实验结果

PC-P 的可纺丝性能好坏首先是决定于 PC 和 P 的可纺丝性。实验证实, 所选样品组分 PC 和 P 可

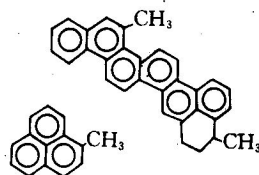


图 1 沥青分子结构式

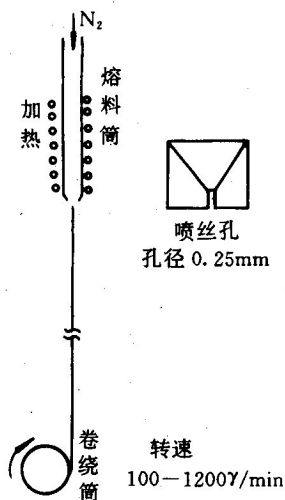


图 2 单孔纺丝机示意图

纺丝性均良好才被定为共混原料。如果有一种原料不可纺，则共混物一定不可纺。共混物 PC-P 的纺丝结果如表 3。

表 2 PC-P<sub>1</sub><sup>#</sup>20 和 PC-P<sub>2</sub><sup>#</sup>20 的流变性能测试数据

样品	T (K)	r' (S <sup>-1</sup> )	15.4	46.1	153.7	461.0	1536.6	7210
PC-P <sub>1</sub> <sup>#</sup> 20	493	T η <sub>a</sub>	8.9×10 <sup>3</sup> Pa 556Pa·S	2.5×10 <sup>4</sup> 531	5.2×10 <sup>4</sup> 325	1.4×10 <sup>5</sup> 297	3.5×10 <sup>5</sup> 221	7.4×10 <sup>5</sup> 101
	503	η <sub>a</sub>	—	7.3×10 <sup>3</sup> 156	1.9×10 <sup>4</sup> 121	4.1×10 <sup>4</sup> 85.3	9.7×10 <sup>4</sup> 63.0	3.7×10 <sup>5</sup> 52.7
	513	τ η <sup>o</sup>	—	4.0×10 <sup>3</sup> 86.4	9.6×10 <sup>3</sup> 61.3	2.6×10 <sup>4</sup> 54.1	7.4×10 <sup>4</sup> 47.7	3.3×10 <sup>5</sup> 44.2
	523	τ η <sub>a</sub>	—	2.1×10 <sup>3</sup> 46.3	4.9×10 <sup>3</sup> 31.4	8.9×10 <sup>3</sup> 19.2	1.7×10 <sup>4</sup> 11.2	7.2×10 <sup>4</sup> 9.81
PC-P <sub>2</sub> <sup>#</sup> 20	533	τ η <sup>o</sup>	7.1×10 <sup>3</sup> 441	1.3×10 <sup>4</sup> 277	3.2×10 <sup>4</sup> 211	8.8×10 <sup>4</sup> 187	2.1×10 <sup>5</sup> 132	6.6×10 <sup>5</sup> 89.2
	543	τ η <sub>a</sub>	5.3×10 <sup>3</sup> 334	1.1×10 <sup>4</sup> 234	2.8×10 <sup>4</sup> 178	6.8×10 <sup>4</sup> 145	1.7×10 <sup>5</sup> 112	5.9×10 <sup>5</sup> 80.0
	553	τ η <sub>a</sub>	3.2×10 <sup>3</sup> 201	8.7×10 <sup>3</sup> 185	2.3×10 <sup>4</sup> 149	5.9×10 <sup>4</sup> 127	1.4×10 <sup>5</sup> 88.6	5.0×10 <sup>5</sup> 67.6
	563	τ η <sub>a</sub>	1.9×10 <sup>3</sup> 119	4.3×10 <sup>3</sup> 91.2	1.2×10 <sup>4</sup> 75.9	2.8×10 <sup>4</sup> 59.4	6.0×10 <sup>4</sup> 38.0	1.8×10 <sup>5</sup> 24.3

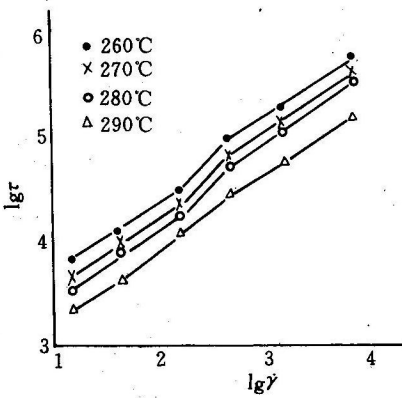


图 3 PC-P<sub>1</sub><sup>#</sup>20 log r' - log γ̇ 曲线

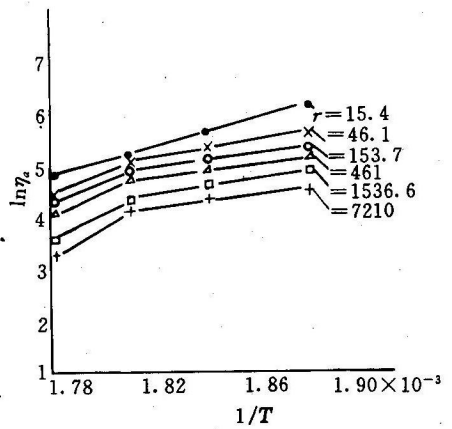


图 4 PC-P<sub>1</sub><sup>#</sup>20 ln η<sub>a</sub> - 1/T 曲线

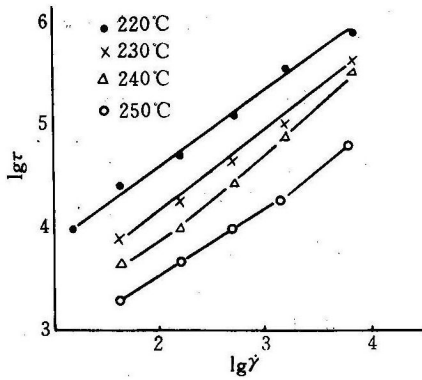


图 5 PC-P#20  $\lg\gamma - \lg\dot{\gamma}$  曲线

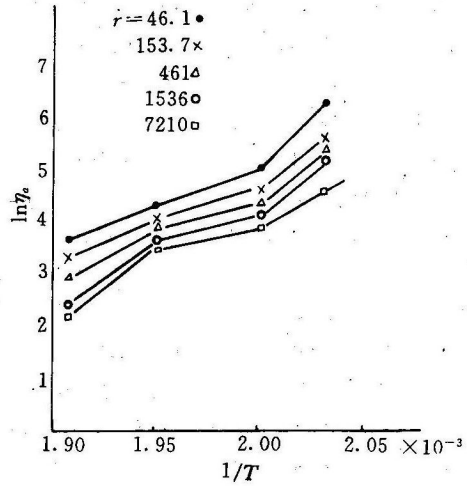


图 6 PC-P#20  $\ln\eta_a - \frac{1}{T}$

表 3 PC-C 纺丝试验情况

样品	软化点 °C	可纺丝温度 °C	可纺丝粘度 Pa·S	可纺丝速度 M/min	丝质量 简评
PC-P#20	165-170	223-245	10-90	60-480	丝粗细均匀, 平均直径 14μm
PC-P#30	170-175	230-250	推测值 30-100	60-360	单根丝粗细均 匀,平均直径 15.3μm
PC-P#20	190-195	280°C可流出 粗丝,不能卷纺	/	一纺即断	挤出粗条,滤网 上有黑渣

### 2.3 实验结果分析

从流变性能看,以往文[2~5]研究表明,PC和P的  $\ln\eta_a - \frac{1}{T}$  图均是直线,说明在流动过程中PC和P的流体结构单一、均匀。按公式(4)可有  $\ln\eta_a, -\ln\eta_a = \frac{E_j}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ , 根据图4和图6,取最低温度和最高温度分别为  $T_1$  和  $T_2$ , 则计算的流动活化能均很高(如表1所示),比一般高聚物流体高很多,如聚丙烯的  $E_j = 40\text{kg/mol}$ , 因此粘度受温度影响很明显,温度高10度,流体粘度变化几倍,这就影响纺丝的稳定,并且可纺丝温度区间小。PC-P流体的  $\ln\eta_a - \frac{1}{T}$  图不是直线,说明流体在流动中有附加的能量损耗。当温度在P软化点附近,P微粒区是刚性点,流动中不变形,类似于填充  $\text{CaCO}_3$  粉的高聚物;当温度升高,P微粒粘度变化,起初是产生粘弹变形,继而微粒沿纤维轴向随着熔体被拉伸而变细长。这个过程中不同的时刻损耗的能量不同,所以反映出  $E_j$  在不同的温度时有所变化。图4和图6都不是直线,PC-P#20和PC-P#20都反映了它们流体结构远比PC和P复杂。

从图4和图6可以计算出PC-P#20和PC-P#20的平均活化能相差甚远。

PC-P<sub>1</sub><sup>\*</sup> 20  $\dot{\gamma}=7210s^{-1}$  平均  $E_r=225kg/mol$

PC-P<sub>2</sub><sup>\*</sup> 20  $\dot{\gamma}=7210s^{-1}$  平均  $E_r=110kg/mol$

可以认为这是由于PC和P的基本性质不同组合的结果。对于PC-P<sub>1</sub><sup>\*</sup> 被所测温度区间正好是PC和P<sub>1</sub><sup>\*</sup> 可纺丝温度区间附近,因此两者的粘度比较相近,流动活化能基本上与PC相近。而PC-P<sub>2</sub><sup>\*</sup> 在所测温度区间对于PC单独而言,粘度很低,而对于P<sub>2</sub><sup>\*</sup> 粘度适中,两者不相协调,表现出泥石流状的易流动式的低流动活化能。正因为这样一种流体结构,所以,虽然整体表现粘度值并不偏离可纺丝的粘度很多,但不能成丝。只从粘度值大小来判断流体可纺丝否还不全面,真正的本质在于共混体流体结构是否在牵伸中协调地变细长。PC-P<sub>1</sub><sup>\*</sup> 20 共混体两相在可纺温度区粘度相近,PC-P<sub>2</sub><sup>\*</sup> 20 则不是。

对于无化学反应情况下  $E_r$  与分子形状相关,它表征分子流动的活性大小。在超过 260°C 后,PC 仍存在热裂产生自由基,而 P 形成  $\alpha$ -氢活性点。因此在共混体界面发生局部交联反应。一方面温度升高  $\eta_r$  降低,另一方面交联又使分子量上升  $\eta_r$  上升,两者相互抵消一部分,表现上图 4 给出的  $E_r$  偏低。因此在有化学反应情况下求到的  $E_r$  其物理意义很不明确了。这种共混体相界面发生的化学反应已有不少佐证,例如差热曲线,共混时不可逆的物理现象,其机理还有待深入研究。

从图 8 PC-P 的显微断面看,PC-P 有明显的相界面,黑相为沥青,白相为聚碳硅烷,不论界面有否化学反应,该物质具备共混体的典型结构。从图 7 PC、P 和 PC-P 的红外光谱看,混合物光谱完全是 PC (1) 和 P (2) 光谱的叠加,没有观察到新键吸收峰的产生,也没旧键吸收峰的消失,界面上的物理和化学效应没有形成足够的强度从红外光谱中反映出来。因此仍然认为 PC-P 是一种共混物。但从表 1 中软化点数据分析,PC-P 的软化点比 PC 高了 10 度左右,而且 PC-P 的可纺丝温度区间也比 PC 升高了 10~15 度。这一方面是由于沥青熔体与 PC 熔体存在着较好的界面连接,相互作用的结果,两组份不是简单地机械式相加;另一方面也是 PC 和 P<sub>1</sub><sup>\*</sup> 各自可纺丝温度区间迭合部分影响的。当 P<sub>2</sub><sup>\*</sup> 与 PC 没有可纺丝温度区间的迭合部分,尽管两者都可纺,但 PC-P<sub>2</sub><sup>\*</sup> 不可纺。照此分析,如果 PC 与 P 原料的可纺丝温度区间完全叠合,那将可以得到可纺丝性良好的 PC-P 共混体。

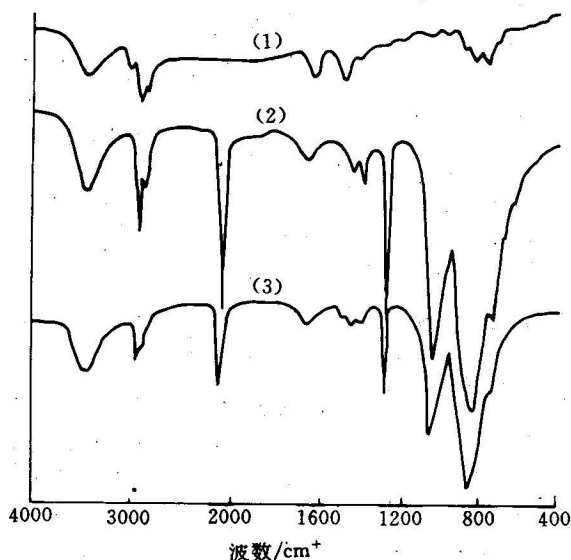


图 7 P (1)、PC (2) 和 PC-P (3) 的红外光谱图

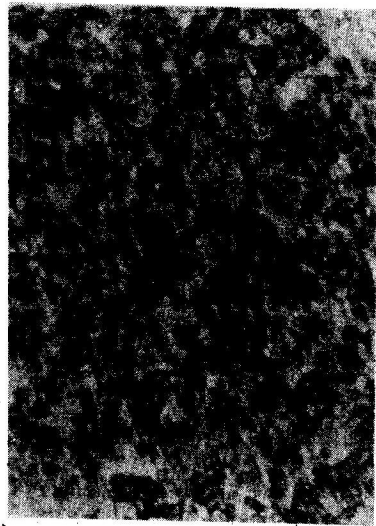


图 8 PC-P 显微断面图

最后要说明,纺丝过程前部分即熔体从熔筒中被  $N_2$  压出喷丝孔与毛细管流变仪很相似,但流出后马上被拉伸成丝,由孔径粗细变成 10~15 $\mu m$  细的过程无法用流变仪测试的结果说明,PC-P 丝很脆,且流动活化能很高,成丝的牵伸过程很短,不存在高聚物纺丝中的后牵伸现象。纺丝实验在研究中起验

证作用,但纺丝条件又与流变性能相关,例如  $E_1$  很高说明纺丝中牵伸过程很短,纺丝速度过慢则丝粗,过快则易断,可纺温度区间小等,因此,要想完全用流变性能参数来表征这类脆性丝的纺丝过程还不是一件易事。

### 3 结论

通过本文所选用的 PC 和 P 进行熔融共混所得共混物的流变性能与可纺丝性能研究表明:

(1) PC 和 P 是非牛顿流体,PC-P 是熔体结构更复杂的两相非牛顿流体。PC-P 可纺性好的条件是在纺丝时两相的粘度应相近并发生协调的变形,在通过喷丝孔过滤网时不发生粘度小者先通过粘度大者后通过的相分离。

(2) 组成 PC-P 的组份物质 PC 和 P 必须是各自可纺丝性好的物质,且它们的可纺丝温度区间有叠合或交叉区才有可能使 PC-P 共混物具备良好的可纺丝性。

### 参 考 文 献

- 1 长谷川良雄等(日). 窑业协会志. 1987, 95 [1]: 99
- 2 阮湘泉等. 碳素, 1991, 2: 182
- 3 刘心慰等. 碳素, 1990, 3: 1
- 4 卢时林等. 碳素, 1992, 2: 37
- 5 逆井基次等. 新型碳材料. 1988, 2, 15

## A Study on Rheological Behaviour and Spinning of PC-P Blenders

Ouyang Guoen Liu Xinwei Yue Manjun

(Department of Materials Science and Applied Chemistry)

### Abstract

Polycarbosilane and pitch are the precursors of SiC fiber and carbon fiber Separately. They can be blended into a precursor of a new type of SiC-C fiber. The spinningability of this precursor is related to the properties of poly carbosilane and pitch. So long as spinningability temperature regions of polycarbosilane and pitch cross each other, there can be a good spinning PC-P blender. It is valuable to the selection of components and blending process.

**Key words** Precursor, blender, rheology, spinningable.