

文章编号 :1001 - 2486(2004)06 - 0021 - 04

聚碳硅烷纤维成形过程的稳定性研究*

王应德¹ 蓝新艳¹ 王 鲁^{1,2} 薛金根¹ 姜勇刚¹

(1. 国防科技大学航天与材料工程学院 湖南 长沙 410073 ; 2. 徐州空军学院航空物资油料系 江苏 徐州 221000)

摘 要 通过改变不同的熔融纺丝工艺研究了聚碳硅烷纤维熔融纺丝时纺丝稳定性的影响因素。研究表明 提高介质温度到 180 ~ 200℃、采用向下的环形吹风、控制成形区气流的大小与流向、纺程控制在 90cm 左右、加强集束与控制外部条件的稳定性等有利于提高纺丝稳定性。

关键词 聚碳硅烷 碳化硅 纤维 成形 纺丝稳定性

中图分类号 :V221 文献标识码 :A

Studies on the Spinning Stabilities of Continuous Polycarbosilane Fibers Formation

WANG Ying-de¹ , LAN Xin-yan¹ , WANG Lu^{1,2} , XUE Jin-gen¹ , JIANG Yong-gang¹

(1. College of Aerospace and Material Engineering , National Univ. of Defense Technology , Changsha 410073 , China ;

2. Supply and Oil Department , Xuzhou Airforce College , Xuzhou 221000 , China)

Abstract A continuous polycarbosilane(PCS) multifilament was melt spun at $\approx 300^{\circ}\text{C}$. Spinning was performed with a laboratory scale extrusion apparatus equipped with a multi-hole spinneret. The filament was drawn down to a diameter of 10 ~ 25 μm , the mechanical stretching being applied to the filament via the take-up reel. The spinning stability was investigated by introducing the ringy spinning channel and mobile take-up reel and changing the melt spinning processing , in order to obtain continuous PCS-derived silicon carbide fiber with fine diameter , lower diameter's dispersion rate and higher tensile strength. The results show that increasing the cooling temperature within the 180 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ range , introducing ringy and downward airflow by a special spinning channel , controlling a proper spinning line of about 90cm in length , enhancing fibers' gathering and controlling the stabilities of spinning conditions can improve the spinning stability availably.

Key words polycarbosilane(PCS) ; silicon carbide fibers ; formation ; spinning stability

连续碳化硅(SiC)纤维不但具有高比强度和高模量 ,而且还具有优异的高温稳定性、抗氧化性和电磁波吸收特性 ,是航天、航空、兵器、能源、核工业与船舶等工业部门中有广泛应用前景的一种新材料^[1-4]。

目前 ,制备连续碳化硅纤维最常用的方法是先驱体转化法 ,即从聚二甲基硅烷出发合成聚碳硅烷(PCS)后 ,熔纺成连续 PCS 纤维 ,再经空气氧化或电子束照射得到不熔化 PCS 纤维 ,最后在惰性气氛保护下经 1200 $^{\circ}\text{C}$ 以上高温处理便得到连续碳化硅纤维^[1,2]。

PCS 纤维成形时 ,希望制备直径小、直径分散小的连续长丝。但由于 PCS 纤维强度低且非常脆 ,其强度为 4 ~ 5MPa(仅为尼龙丝的 0.6% ~ 1.3%) ,比玻璃纤维更脆(其圈强力效率只有玻璃纤维的 10% 左右)^[5] ,而且粘度随温度变化十分敏感等原因 ,造成纤维断头、毛丝、单丝直径在轴向上的波动和一束纤维内纤维直径的波动等 ,一直是生产高性能 PCS 原丝要解决的关键问题。其实 ,从纤维成形原理角度看 ,这些问题都与纤维形成过程中的不稳定性有直接的关系。理想的纤维成形过程中 ,纺丝线上的速度、拉应力、表面张力、丝径和温度等与时间无关。而实际纺丝时 ,要完全实现稳态是不可能的 ,结果有可能造成纤维直径变化、断裂而无法纺丝。造成不稳定性原因是多方面的 ,大体可分

* 收稿日期 2004 - 09 - 05

基金项目 湖南省自然科学基金资助项目(02JJY2083) ;国家自然科学基金资助项目(50082007) ;国家 863 高技术资助项目(2002AA305101)

作者简介 王应德(1964—)男 教授 博士。

为 PCS 熔体本身可纺性不好,流体力学的不稳定,即成形线上的任何扰动(如振动、温度波动等)会自发地增大,外部条件波动。本文讨论了 PCS 纤维熔融纺丝时纺丝稳定性的影响因素。

1 实验方法

1.1 聚碳硅烷长丝熔融纺丝

纺丝设备为自制的单孔陶瓷先驱体纤维熔融纺丝机。将 PCS 加入到纺丝筒中,在高纯 N_2 保护下按一定的升温速率加热至一定温度,加压将熔体从喷丝孔挤出,流出的丝条缠绕于转动的收丝筒上,收丝筒转速通过变频调速器调节。

1.2 纺程

将纺程定义为喷丝板到收丝筒中部的距离。在其他纺丝条件不变的情况下,调整纺程距离,测量不同纺程下纤维平均无断头时间和纤维直径。

1.3 纤维固化区环境温度

在喷丝板下装上保护套以改变固化区环境温度。对不同的 PCS 原料纺丝,改变保护套温度,用热电偶分别测定喷丝板的板面温度、板下外圈温度和离板 3~5mm 处温度,保留不同固化区温度下所纺制的纤维,再按 1.5 节的方法测定其纤维直径。

1.4 收丝筒转动所引起的气流测定

开动收丝筒,用风速测量仪(热球式电风速仪 QDF-28)测定不同转速下,离筒面 8mm 处的风速。再在收丝筒下方 2cm 处加负压气嘴,测量离筒面 8mm 处的风速。

1.5 纤维直径测量

对纺成的 PCS 纤维进行不熔化处理和高温烧成后,采用精度为 0.1 μ m 的螺旋测微仪测量纤维直径。样本数为 50。

2 结果与讨论

2.1 聚碳硅烷流体力学不稳定性分析

所谓 PCS 可纺性好,是指其可以形成细而连续不断的细流,当然,这是纺丝必备的起码条件,但是,仅仅要求纤维不断是不够的,纤维直径在轴向上的波动的控制也很重要。试验表明,因纺丝工艺控制不当,纺丝线轴向上丝径的变化最大可达到 50% 以上。这种直径的变化,当然与泵供量的波动、熔体粘度的波动等有关,但更本质上是与熔体的流体力学不稳定有关。这点已在一般化纤成形中得到了理论和实验证明^[6]。聚碳硅烷纤维成形,尽管它有脆性、固化快等特点,但与一般的熔融纺丝有许多共性的地方,其流体力学不稳定性对纤维直径的影响显然也是存在的,且机理也一样。因为聚碳硅烷纤维成形过程中,控制成形过程的连续方程、运动方程和能量方程的形式与一般高聚物纤维成形是一致的。

一般认为,当牵伸比超过临界牵伸比 Ψ_{crit} ,则出现流体力学不稳定现象,如前所述,PCS 纤维成形时,只能用一次牵伸得到小的丝径,则牵伸比一般很大(250~350)。在这种条件下,要保持成形线是流体力学稳定的,则应控制一些关键工艺参数。

对牛顿流体的等温纺丝时,有^[7]:

$$\Psi_{crit}^{1/2} = f[KSt e^{-st}] \quad (1)$$

式中, St 称为 stanton 数, $St = 2\alpha_{x=0}^* L / CpR_0 V_0$, 无因次粘温系数 $K = -(T_0 - T_\infty) \int d(\ln \eta^*) / dT$ 。

虽然聚碳硅烷熔体不是牛顿流体,其纺丝过程也不是等温纺丝,但用以上的公式来定性讨论流体力学不稳定的因素应是可行的。可见,决定纺丝线上流体力学稳定与否的主要参数是粘度温度系数(K)、Stanton 数(St)、对流传热系数(α^*)、介质温度(T_∞)和气流的稳定性。选用的原料一经确定,决定流体力学稳定性的工艺参数主要就是介质温度(T_∞)和气流的稳定性。

表 1 是在其他条件相同的情况下,纤维固化区介质温度变化时,纤维直径的波动情况。由表可见,介质温度 T_∞ 提高,纤维直径波动减小,纺丝过程趋于稳定。但是,实验表明,介质温度 T_∞ 并非越高越好,温度太高时,容易出现断丝而无法纺丝。在保证可纺性的前提下,纺丝时纤维固化区温度越

低, 纺丝线上速度梯度越大。速度梯度越大, 则固化稳定性越差, 纤维直径波动的幅度越大。因此, 只有适当提高纤维固化区温度, 才能提高纺丝稳定性。

表 1 介质温度对纤维直径稳定性的影响

Tab. 1 Effect of medium temperature on PCS fiber diameter stability

Ex. No.	Height of heat preservation area (mm)	Medium temp. T_a (°C)	Varying of fiber diameter (%)
1	0	158	11.4
2	2.5	178	7.1
3	3.0	195	6.0

2.2 收丝筒转动引起的向上气流对纺丝稳定性的影响

为获得小直径纤维, 要求有高的卷绕速度。但是, 转速太高, 卷绕牵引力就大, 在纤维缺陷处就更容易引起断头, 降低连续纺丝时间。除此以外, 转筒转速高, 转动引起的向上的气流产生的扰动就越大。

纤维以很高速度在运动, 周围气体介质必然对它有摩擦阻力, 这种摩擦阻力以附加在纤维上的张力形式出现。显然, 为克服气体摩擦阻力而造成的纤维张力的直接和气流的状态有关。气流不稳定, 将造成这种张力的不稳定, 轻则造成纤维直径粗细不均, 重则造成断头。

从纤维成形稳定角度看, 希望气流总是以有规律而恒定的速度从上而下贯穿整个纤维成形区, 其目的是要让丝条下部的负压增大, 以形成一种下面对上面有相当引力的环境。为此, 在喷丝板下方不远处和卷绕筒下方加一个能产生负压的气嘴 (gas spile), 用风速测量仪测量离筒面 8mm 左右处的风速, 风速与卷筒卷绕速度的关系如图 1 所示。由图可见, 卷绕速度从 500r/min 升高到 1200r/min, 风速也相应从 0.9m/s 直线上升到 2.1m/s。可见, 加负压气嘴后, 可以有效地减小上升气流的速度, 并且, 卷绕转速越高, 加气嘴对减小风速的效果越明显。

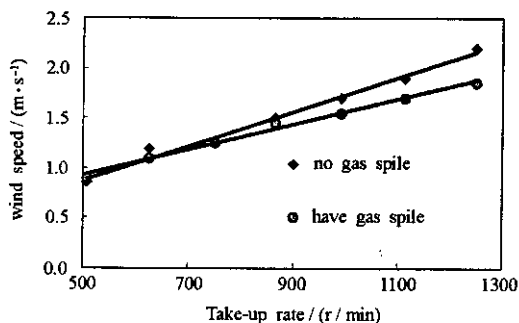


图 1 不同牵伸速度下的风速

Fig. 1 The wind speed with different take-up rate

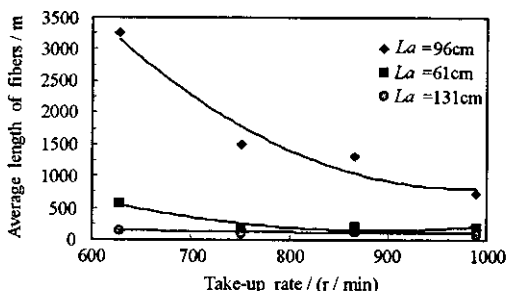


图 2 纺程对 PCS 纤维可纺性的影响

Fig. 2 Effect of length of spinning line on PCS fibers

对某批号 PCS 在不同速度下进行纺丝, 在高转速下加负压气嘴前后的纺丝效果对比如表 2 所示。由表可见, 在收丝筒转速高时, 加气嘴后纤维平均连续长度明显增加, 可见, 在收丝筒下方加负压气嘴可一定程度上改变纺丝线周围气流的大小与方向的分布, 有利于提高纺丝稳定性。

表 2 加负压气嘴前后的纺丝效果对比

Tab. 2 Effect of gas spile on PCS fiber diameter stability

Take-up rate (r/min)	624	751	866	990	990
Gas spile (Yes/No)	N	N	N	N	Y
Average length of continuous fibers (m)	3224	1520	1313	718	1700
Wind speed (m/s)	1.2	1.25	1.5	1.7	1.55

2.3 纺程对稳定性的影响

对某批号 PCS 在其他条件相同、仅变化纺程的情况下进行纺丝,考察纤维断头和纤维直径的波动情况,结果示于表 3 和图 2。由此可见,纺程太大与太小都对纤维的可纺性与纤维直径的稳定性不利。其原因有三:其一,PCS 熔体从喷丝孔中喷出,在喷丝板下部存在着一段固化区域。纺程越短,收丝筒的高速转动产生的气流对熔体的固化产生的影响就越大,因此,纺程不能太短。其二,PCS 熔融纺丝中断头的出现,很大程度上是由于所形成的纤维内部的缺陷在受到外力的拉伸或扰动时,引起纤维断裂。不难想象,纺程越长,在这段区域内出现缺陷的概率就越大。其三,在相同的外力扰动下,纺程越长,则由外力所引起的振动的幅值就越大,试验表明:成形线上有幅值不到 1% 的扰动,就足以使直径的变化幅度达到 10% ~ 20% 甚至更多。可见,纺丝线长短,即喷丝板与卷绕头之间的距离,不是一个简单的工艺布置问题,在满足方便操作和避免卷绕轮的转动产生的上升气流的影响的前提下,应尽量取小值。结果表明,纺程长度控制在 90cm 左右比较合适。

2.4 外部条件变化的影响

在纺丝实际过程中,往往有一些外部条件的变化影响纤维的稳定,这些外部条件主要有(1)PCS 熔体本身的不均质(2)成形工艺参数随时间而变化(3)喷丝孔道内流体不稳定(4)喷丝孔的形状与位置误差。熔体中有异相的杂质,必然造成喷丝孔的堵塞、纺丝压力增长过快、纤维中形成粗节、丝条疵点增多,严重时会造成断头,由此制得的 SiC 纤维性能下降。纺丝用聚碳硅烷必须经过净化处理,实验表明,在聚碳硅烷合成中采用石英砂、滤纸与适当目数的金属网的组合过滤,在纺丝过程中 PCS 熔体经规定目数的金属网过滤,能达到较好的净化效果。在 PCS 的熔纺中,气泡也是产生原丝断头和影响最终碳化硅纤维性能的主要原因之一。由于 PCS 分子量分布有一定宽度,低分子量挥发组分在纺丝温度下汽化,形成微细气泡,会引起纺丝的断头现象,并且纤维中残留的气泡和固形物造成纤维结构缺陷,显著地降低 SiC 纤维的力学性能。此外,泵供量的波动^[7]、喷丝孔道内流体不稳定与喷丝孔径尺寸的波动等对 PCS 纤维成形稳定性的影响显然是存在的,其中喷丝孔径波动的影响主要表现在多孔纺丝时。

3 结论

PCS 纤维成形时,牵伸比大,纺丝稳定性的控制非常重要。提高介质温度 T_c 。采用向下的环形吹风,控制成形区气流的大小与流向,纺程控制在 90cm 左右等措施有利于提高稳定性。同时,加强集束与控制外部条件的稳定性也有利于提高纺丝稳定性。

参考文献:

- [1] Yajima S, Hayashi J, Omori M, et al. Development of a Silicon Carbide Fiber with High Tensile Strength[J]. Nature, 1976, 261 (5562): 683 - 685.
- [2] Wang Y D, Song Y C, Feng C X. Melt Spun of Continuous Polycarbosilane Fibers[J]. Science and Engineering of Composite Materials, 2000, 9(3): 159 - 162.
- [3] Youngblood G E et al. Radiation Response of SiC-based Fibers[J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 258 - 263: 1551 - 1556.
- [4] Youngblood G E, Lewinsohn C, Jones R H et al. Fabrication and Properties of SiC Composites and Other Ceramics: Tensile Strength and Fracture Surface Characterization of Hi-Nicalon^(TM) SiC Fibers[J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 289(1-2): 1 - 90.
- [5] 王应德, 薛金根, 蓝新艳, 等. 连续聚碳硅烷断裂机理与可纺性研究[J]. 高技术通讯, 2004(14): 8 - 47.
- [6] 戴干策. 聚合物加工中的传递现象[M]. 北京: 中国石化出版社, 1999.
- [7] 张碧栋, 吴正明. 连续玻璃纤维工艺基础[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1988.

表 3 纺程长度对纤维直径稳定性的影响

Tab. 3 Effect of spinning line length (L_s) on PCS fiber diameters stabilities

No.	L_s (cm)	Varying of fiber diameter(%)
1	61	10.4
2	81	8.1
3	91	5.0
4	131	13.0

* Spinning temp. 277°C, take-up rate: 750r/min

