

文章编号: 1001- 2486(2009) 06- 0144- 05

聚铝碳硅烷的流变性和纺丝性研究*

赵大方^{1,2}, 王海哲¹, 胡天娇¹, 李效东¹

(1. 国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073; 2. 装备指挥技术学院 航天装备系, 北京 101416)

摘要: 采用单孔纺丝装置对不同铝含量的聚铝碳硅烷(PACS)的流变性和流变性进行研究。结果表明: 随着温度升高, PACS 熔体的流体特性逐渐接近牛顿流体; PACS 熔体粘度对温度有强烈的依赖性, 其软化点在 190℃~ 220℃范围时, 其粘流活化能在 190~ 260kJ/mol 之间; 当 PACS 的粘度在 100Pa·s 左右时可纺性好; 铝含量对 PACS 的流变性能和可纺性有重要的影响, 随着铝含量的增加, PACS 熔体的粘度增大, 因而 PACS 的纺丝温度更高, 可纺性变差。

关键词: 聚铝碳硅烷; 流变性能; 纺丝性能; SiC 纤维; SiC(Al) 纤维

中图分类号: TQ343 **文献标识码:** A

Study on the Rheology and Spinnability of Polyaluminocarbosilane

ZHAO Da-fang^{1,2}, WANG Hai-zhe¹, HU Tian-jiao¹, LI Xiao-dong¹

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

2. Department of Space Equipment, the Academy of Equipment Command and Technology, Beijing 101416, China)

Abstract: The rheology and spinnability of PACS with various aluminum contents were studied by a single-pole spinning equipment. It has been shown that: the melting PACS behaves to be a near-Newton fluid with increasing temperature. The viscosity of PACS strongly depends on the temperature. Its apparent viscosity energy occurs between the range of 190~ 260 kJ/mol when its softening point lies between the range of 190℃~ 220℃. Its spinnability is good when its viscosity is about 100Pa·s. It is revealed that the higher Al content in PACS will increase the viscosity, leading to a higher spinning temperature and poorer spinnability.

Key words: polyaluminocarbosilane; rheology; spinnability; SiC fibers; SiC(Al) fibers

连续 SiC 纤维广泛应用于航空航天、武器系统和核工业等领域^[1], 是我国航空航天以及高科技战略武器必备的关键材料之一。SiC 纤维一般由聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)用先驱体转化法制备。但由此制备的 SiC 纤维在温度高于 1300℃时, 纤维性能就会急剧下降^[2]。而聚铝碳硅烷(Poyaluminocarbosilane, PACS)由于含有少量的铝, 制备的纤维可在 1800℃烧结, 从而可得到耐温性更好的 SiC(Al)纤维^[3-4]。但由于 SiC(Al)纤维研究涉及国防技术, 有关文献基本是纤维性能与结构表征^[4-5], 几乎没有制备工艺的具体报导。作者先期研究表明, PACS 的支化度较大, 多孔熔融纺丝存在一些困难, 常出现不能纺丝的情况, 其纤维成形是制备连续 SiC(Al)纤维的主要瓶颈之一。因此, 需要探索 PACS 熔融纺丝的规律, 提高 PACS 的可纺性。

可纺性、纺丝稳定性及纺丝最佳工艺条件等与其熔体的流变性密切相关, 它影响着纤维的挤出、断裂和成形^[6]。测定和研究 PACS 熔体的流变性是探索熔融纺丝规律的一种有效方法, 也是研究纺丝工艺的前提。对 PCS 的流变性能和纺丝成形工艺已进行了大量的研究^[7-10], 而目前尚未有关于 PACS 流变性能的相关报道。本文对 PACS 的流变性能进行详细的研究, 并提高其纺丝性能, 为 PACS 的多孔熔融纺丝打下基础。

* 收稿日期: 2009- 04- 21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59972042)

作者简介: 赵大方(1981-), 女, 讲师, 博士。

1 实验方法

1.1 PACS 的流变性能研究

采用自制单孔纺丝装置。将 PACS 加入纺丝筒,在高纯 N_2 保护下,按一定的升温速率加热至约高于软化点 150°C 左右,高温静置脱泡 1h,降至合适的温度,用 N_2 加压,使熔体从喷丝孔挤出,在一定的压力下收集一定时间内挤出的 PACS 熔体,用光电天平称重。在一定的温度压力条件下,PACS 熔体挤出时的剪切应力 σ_w 与剪切速率 $\dot{\gamma}_w$ 分别可用以下两式表示^[10]:

$$\sigma_w = \frac{\Delta P \cdot R}{2L} \quad (1)$$

式中, L 、 R 分别为选用喷丝板的长度、半径, ΔP 为所加的 N_2 压力。

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\sigma_w}{\eta} = \frac{4M}{\pi R^3 \rho t} \quad (2)$$

式中, M 为挤出熔体的质量, t 为挤出时间, ρ 为 PACS 熔体的密度(约为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$)。表观粘度 η_a 为:

$$\eta_a = \sigma_w / \dot{\gamma}_w \quad (3)$$

1.2 PACS 的熔融纺丝

将一定量 PACS 装入纺丝筒内,在 N_2 保护下加热至适当温度保温 30min 使先驱体充分熔融、脱泡,再冷却至合适温度后用 N_2 加压。熔体流经过滤网、喷丝板流出,在空气中冷却固化成丝。将丝条缠绕在一个可调速的辊筒上。通过调节温度、气体压力、喷丝板孔径大小及辊筒转速来改变纺丝条件。

2 结果与讨论

2.1 PACS 熔体的流变性能

2.1.1 PACS 熔体的流体类型

在对 PACS 先驱体的流变性研究中发现,熔体流出速率随温度升高而加快。采用剪切速率对数($\lg \dot{\gamma}$)对粘度对数($\lg \eta$)作图,可得到 PACS 在不同温度下的流变曲线,如图 1 所示。从图中可以发现,在各个温度下,随着剪切速率的增加,PACS 的粘度均逐渐降低,表现出剪切变稀,但随着温度增加,剪切变稀变得不明显。这表明 PACS 熔体在温度较低时是假塑性流体,随着温度增加趋近于牛顿流体。

一般认为聚合物熔体的剪切变稀主要有两个原因^[6]:在流动过程中的高分子取向和高分子缠结点的解除。由于 PACS 的数均分子量为 $1000 \sim 3000$,其高分子取向不明显,而其具有较多支化结构^[3]。因此,本文认为 PACS 表现出剪切变稀的主要原因是其缠结点的解除。

假塑性流体的剪切应力和剪切速率的关系,可用式(4)描述^[6]:

$$\lg \sigma = \lg K + n \lg \dot{\gamma} \quad (4)$$

其中, σ 是剪切应力, $\dot{\gamma}$ 是剪切速率, K 是流体的稠度, n 是高聚物熔体流动偏离牛顿流动的数值表示,称作流动指数,也称非牛顿指数。 $n < 1$ 表示高聚物是假塑性流体, n 值越偏离 1,表示流动越偏离牛顿流动。利

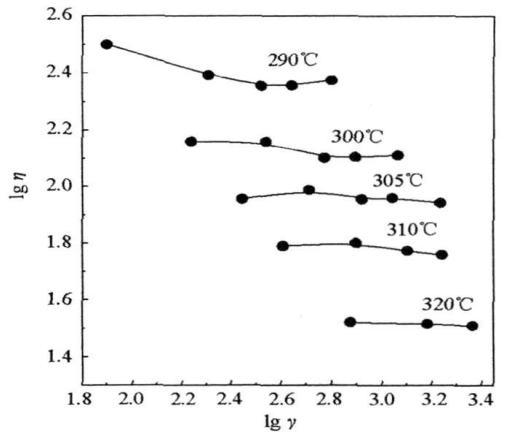


图 1 PACS 熔体在不同温度下的流变曲线
Fig. 1 Rheology curves of melting PACS at elevated temperatures

表 1 PACS 在不同温度下的流动指数

Temperature($^\circ\text{C}$)	290	300	305	310
n	0.85	0.92	0.97	0.95
R^{2*}	0.991	0.997	0.998	0.998

* R^2 是决定系数

用图1的结果作图求 $\lg \dot{\gamma} - \lg \sigma$ 的斜率, 可得 PACS 在不同温度下的流动指数, 列于表1。由表可知, 随着温度升高, n 逐渐趋近于1, 说明其剪切变稀现象变得不明显。这是因为 PACS 的支化度比较大, 其熔体在高温下的缠结点比较多, 随着温度升高更容易产生新的缠结点, 抵消了一部分剪切作用, 使得剪切变稀逐渐不明显, 从而其流体性质更接近于牛顿流体。

2.1.2 温度对 PACS 流变性能的影响

观察图1可以发现, 随着温度的升高, PACS 的表观粘度逐渐降低, 其随温度的变化关系如图2(a)所示。对于牛顿流体以及温度远高于玻璃化温度或软化点的高聚物流体, 它们的表观粘度近似地符合 Andrade 方程^[6]:

$$\ln \eta = \ln A + E_n / RT \quad (5)$$

式中, E_n 为粘流活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度, A 为常数。以 $\ln \eta$ 对 $1/T$ 作图, 如图2(b)所示。可以看出, 二者在一定的温度范围内可视为直线关系, 根据直线的斜率可求得粘流活化能 E_n 。它的大小反映聚合物熔体粘度对温度的依赖性。 E_n 越大, 表示熔体粘度对温度越敏感。

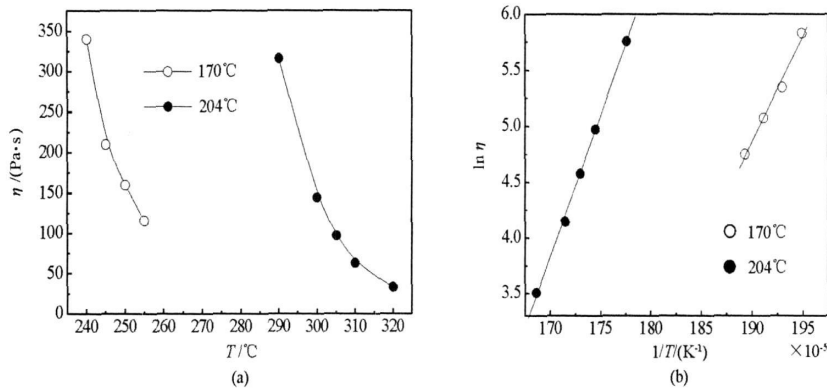


图2 不同软化点 PACS 的温度粘度关系

Fig. 2 Dependence of melt viscosity on temperature of PACS with various softening points

软化点为 170 °C 和 204 °C 的 PACS 的 E_n 分别为 158 kJ/mol 和 231 kJ/mol, 远比一般成纤高聚物如聚丙烯 (41.8 ~ 60.1 kJ/mol^[6]) 的粘流活化能大。说明对于 PACS 而言, 温度对其粘度的影响比一般高聚物要大得多。

2.1.3 铝含量对 PACS 流变性能的影响

铝含量是 PACS 的重要指标。为了解其对 PACS 流变性能的影响, 将 PACS 的软化点控制在 207 °C ± 3 °C 的范围内。不同铝含量的 PACS 在 305 °C 的流变曲线如图3所示。由图可知, 在同样的切变速率下, 随着铝含量的降低, 其粘度降低; 当 PACS 铝含量为 0 时 (即为 PCS 时), 其粘度大大降低, 并表现出明显的剪切变稀, 而不同铝含量的 PACS 纤维的剪切变稀均不明显。由图3求出不同铝含量的 PACS 的流动指数, 列于表2。从表中可以发现, 随着铝含量的增加, PACS 的流动指数趋近于1。这可能是 PACS 的支化度随铝含量增加而增加, 从而剪切速率对 PACS 的缠结点解除作用减弱。随着铝含量的升高, 温度相同时 PACS 的粘度增加。

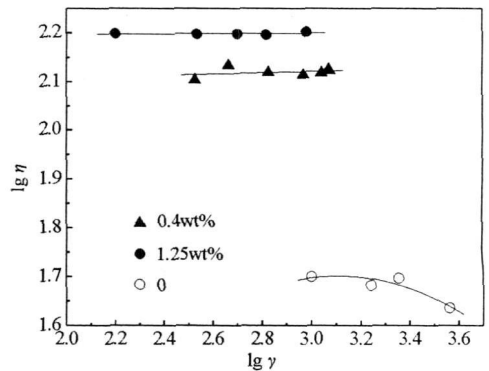


图3 不同铝含量的 PACS 熔体在 305 °C 流变曲线
Fig. 3 Rheology curves of melting PACS with various aluminum contents at 305 °C

2.2 PACS 可纺性与流变性能

合成纤维的可纺性评价没有明确的指标。一般认为, 在一定条件下, 如果熔体细流能连续不断地伸长, 不发生任何形式的断裂, 则认为该熔体是可纺的^[9]。可以用连续无断头长度^[11]来评价熔体的可纺性。

温度对 PACS(铝含量 0.4wt%) 的粘度和无断头长度的影响如图 4 所示。从图中可以发现, 温度对 PACS 可纺性的影响非常大, 在 300℃ 的无断头长度比 310℃ 时短得多; PACS 的粘度在 200Pa·s 以下可以纺丝, 在 100Pa·s 以下其可纺性好, 因为温度主要通过改变粘度变化影响可纺性。值得提出的是, 在温度高于 335℃ 时在喷丝板的出口处熔体容易断裂, 这可能是由于挤出熔体的粘度太小, 细流自由表面的表面张力相对较大, 可能发生与表面张力有关的毛细断裂, PACS 变得不可纺。由此可见, 当粘流活化能比较大, 即粘度随温度变化过快时, PACS 的可纺温度范围会变窄。

图 5 是在不同温度下剪切速率对 PACS 无断头长度的影响。从图中可以发现, 在温度较低(即粘度比较大)时, 提高剪切速率可以提高可纺性。这是因为 PACS 的熔体粘度随着剪切速率的增加而变小, 并且在相同时间内挤出 PACS 的物料也增加, 因而在相同牵伸条件下不易断裂。在温度比较高(310℃)时粘度较低, 剪切速率变化对可纺性影响较小。

表 2 不同铝含量 PACS 在 305℃ 的流动指数

Tab. 2 The flow index of PACS with various aluminum contents at 305℃

Aluminum content, wt%	0	0.4	1.25
n	0.85	0.92	0.97
R ²	0.991	0.997	0.998

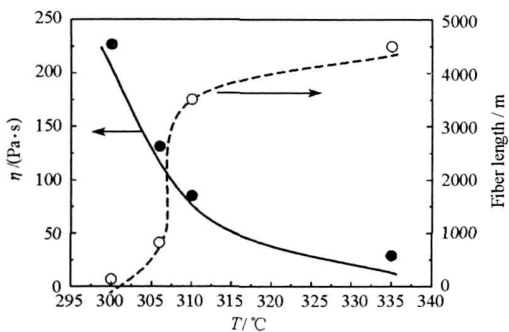


图 4 温度对 PACS 的粘度和无断头长度的影响
Fig. 4 Influence of temperature on the continuous fiber length and the corresponding viscosity

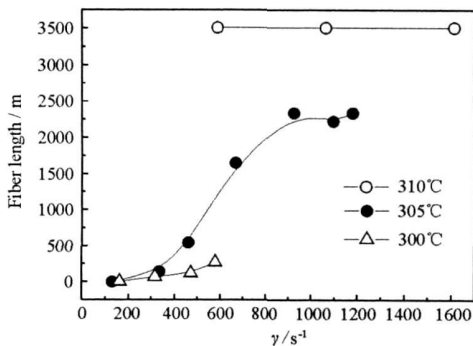


图 5 剪切速率对无断头长度的影响
Fig. 5 Influence of shearing rates on the continuous fiber length

2.3 PACS 的熔融纺丝研究

PACS 纤维的成形不仅与其本身的分子结构、分子量分布有关, 且与纺丝工艺有密切的关系。在流变性研究的基础上, 进一步研究其熔融纺丝工艺。

PACS 的软化点对其可纺性有重要影响。表 3 列出了不同软化点 PACS(铝含量为 0.4wt%) 的熔融纺丝工艺参数。从表 3 中可以看出, 当软化点 T_s 低于 210℃ 时, 在所列的条件下 PACS 均可纺。当软化点高于 215℃ 时, 其可纺性变差, 甚至不可纺。而对不含铝的 PCS, 软化点高于 220℃ 时可纺性依然良好, 且纺丝温度一般比软化点高 80℃ 左右^[11]。从表 3 可以发现, PACS 的纺丝温度高于此值。因为在相同的温度下, PACS 的粘度比 PCS 大得多, 需在更高温度下才能达到纺丝要求的粘度范围。

表 3 不同软化点 PACS 的熔融纺丝工艺参数

Tab. 3 Melting spinning conditions of PACS with various softening points

T_s (°C)	Spinning Temp. (°C)	Pressure (MPa)	Taking-up Speed (r/min)	Fiber Length (m)	Spinnability
178	280	0.8	150	2250	good
192	308	0.8	300	4500	good
202	306	0.5	400	4000	good
206	323	0.6	400	1800	good
208	311	0.5	400	4000	good
215	332	0.6	200	1000	moderate
230	-	-	-	-	-
250	392	0.8	100	75	bad

提高收丝辊筒卷绕速率可降低纺出纤维的直径^[11], 但 PACS 的成丝性能不如一般的成纤高聚物, 其原纤维比较脆, 强度非常低, 辊筒的卷绕速率过快, 纤维容易断裂。因此, 收丝筒卷绕速率的控制非常重要。图 6 是收丝筒卷绕速率对纤维无断头长度的影响。使用的 PACS 铝含量为 0.4wt%, 软化点 205℃, 纺丝压力为 0.4MPa。由图可知, 纤维的可纺性随卷绕速率的增加而变差。

PACS 的铝含量主要由合成原料乙酰丙酮铝 (Al(AcAc)₃) 和聚硅碳硅烷 (PSCS) 的配比决定, 所以在此用 Al(AcAc)₃/PSCS 比表示 PACS 的铝含量。在 PACS 的软化点变化在 ±10℃ 以内, 纺丝温度变化在 ±20℃ 以内, 纺丝压力变化在 ±0.2MPa 以内时, 不同铝含量 PACS 的可纺性如表 4 所示。

表 4 不同 Al(AcAc)₃/PSCS 比例制备的 PACS 的可纺性

Tab. 4 Spinnability of PACS obtained from various Al(AcAc)₃/PSCS ratios

Al(AcAc) ₃ /PSCS (wt%)	T _s (℃)	Spinning Temp. (℃)	Pressure (MPa)	Winding Speed r (min)	Fiber Length(m)	Spinnability
2	193	313	0.8	300	4500	good
4	192	308	0.8	300	4500	good
5	186	285	1.0	200	2000	good
6	211	335	1.2	100	250	moderate
7	207	323	0.8	-	-	bad
10	204	330	0.8	480	1200	Moderate
20	-	-	-	-	-	-

从表 4 可以看出, 当 Al(AcAc)₃/PSCS 小于 6wt% 时, 合成的 PACS 可纺性好。当铝含量继续增加时, PACS 可纺性开始下降。因为随着 Al(AcAc)₃/PSCS 比例增加, 合成的 PACS 的支化结构也增加。当支化度增加到一定程度时, 在先驱体中形成不连续相, 成纤难度增大, 导致可纺性降低。Al(AcAc)₃/PSCS 为 20wt% 时, 制备的 PACS 已无法熔融, 无法纺丝。

3 结论

在温度较低时(一般高于软化点 80℃), PACS 熔体表现为假塑性流体, 但随着温度升高, 其流动指数逐渐接近于 1, 其流体特性更接近于牛顿流体。PACS 熔体粘度对温度有强烈的依赖性。随着 PACS 软化点升高, 其粘流活化能大幅度增加。一般而言, PACS 软化点在 190℃~220℃ 时, 其粘流活化能在 190~260kJ/mol 之间, 可纺范围比较窄。当 PACS 的粘度低于 200Pa·s 时, 可以纺丝; 在 100Pa·s 左右时, 可纺性好。增加剪切速率在一定温度范围内有助于提高纤维的可纺性。铝含量对 PACS 的流变性和可纺性有重要的影响。随着铝含量的增加, PACS 熔体的流动指数趋近 1, 粘度增大, 因而 PACS 的纺丝温度更高, 可纺性变差。

参考文献:

- [1] Johnson D W, Evans A G, Goettler R W, Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for the Twenty-first Century[M]. Washington D. C.: National Academy Press, 1998.
- [2] Cao F, Li X D, Peng P, et al. Structural Evolution and Associated Properties on Conversion from Si-G-O-Al Ceramic Fibers to Si-G-Al Fibers by Sintering[J]. J. Mater. Chem., 2002, 12: 606-610.
- [3] 赵大方, 李效东, 郑春满, 等. 采用聚硅碳硅烷与乙酰丙酮铝合成聚铝碳硅烷的机理[J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(2): 130-134.
- [4] Morishita K, Ochiai S, Okuda H, et al. Fracture Toughness of a Crystalline Silicon Carbide Fiber(Tyranno-SA3)[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89(8): 2571-2576.
- [5] Ishikawa T, Kohzoku Y, Kumagawa K, et al. High-strength Alkali-resistant Sintered SiC Fibre Stable to 2200℃[J]. Nature, 1998, 391: 773-775.
- [6] 徐佩弦. 高聚物流变学及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [7] 刘辉. 聚碳硅烷纤维成型的基础研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2002.
- [8] 王应德, 蓝新艳, 王鲁, 等. 聚碳硅烷纤维成型过程的稳定性研究[J]. 国防科技大学学报, 2004, 26(6): 21-24.
- [9] 王应德, 薛金根, 蓝新艳, 等. 连续聚碳硅烷纤维的断裂机理与可纺性研究[J]. 高技术通讯, 2004(8): 47-50.
- [10] 蓝新艳. 聚碳硅烷纤维成型过程研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2004.
- [11] 程祥珍. 聚碳硅烷的高温高压合成与碳化硅纤维制备研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2004.

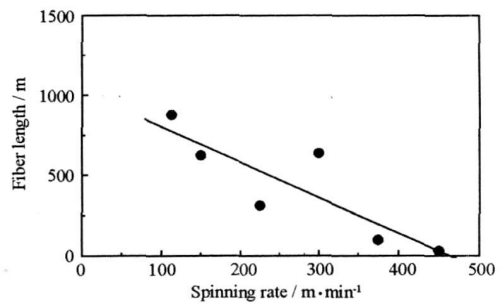


图 6 卷绕速率对 PACS 纤维无断头长度的影响

Fig. 6 Influence of take-up speed on continuous fiber length of PACS