

文章编号 :1001 - 2486(2004)04 - 0068 - 04

聚碳硅烷表面张力的测定及其对纤维异形度的影响机理^{*}

薛金根, 肖加余, 王应德, 蓝新艳

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要 采用改进的滴重法测定了先驱体聚碳硅烷(PCS)的表面张力,并探讨了表面张力对三叶形聚碳硅烷原丝异形度的影响机理。通过对纤维截面形貌的扫描电镜分析,发现表面张力对三叶形 PCS 纤维异形截面的形成有着较大的影响,它和粘滞阻力相互竞争的共同作用决定了三叶形 PCS 纤维异形度的大小。研究表明,先驱体 PCS 的表面张力与温度基本上呈线性关系,温度越高,PCS 的表面张力就越小。

关键词 聚碳硅烷;表面张力;纤维;异形度

中图分类号:TQ343 文献标识码:A

Measurement of the Surface Tension of Polycarbosilane and the Influence Mechanism on the Profile Degree of PCS Fiber

XUE Jin-gen, XIAO Jia-yu, WANG Ying-de, LAN Xin-yan

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

Abstract By the improved suspending drop instrument, the surface tension of precursor polycarbosilane(PCS) is measured besides the influence mechanism of surface tension on the profile-degree of trilobal section PCS fiber is discussed. Through research by SEM, we discovered that the surface tension influences greatly on the formation of the profile-degree of trilobal section PCS fiber, the competitive action between it and the agglutination resistance decides the size of the profile-degree of trilobal section PCS fiber. We also discovered that the relation between the surface tension of PCS and the temperature is basically linear. The higher the temperature, the smaller the surface tension of PCS.

Key words polycarbosilane; surface tension; fiber; profile-degree

先驱体聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)是制备 SiC 纤维的主要原料,它是由硅-碳-氢等元素形成的高分子量、多支链的有机硅聚合物^[1]。作为先驱体^[2-4],它应具有以下性能:好的流变性和热稳定性、分子中应含有一定的化学反应活性基团、聚合物中杂质少、合成成本低及陶瓷收率高。迄今为止,应用聚碳硅烷来熔融纺丝,从而制备陶瓷纤维,是 PCS 用量最多也是最有效的途径^[5-10]。

我们知道,体系的能量越低就越稳定。由于液体表面的分子具有较高的表面自由能,所以其处于一种不稳定的状态;当液体表面受到物质内部分子作用时,具有缩小表面的趋势。表面张力的大小就反映了这种液体表面自动收缩的趋势大小。

在纺制圆形 PCS 纤维时,一般不考虑先驱体 PCS 的表面张力的影响。这是因为,从表面张力的定义中就可知道,表面张力的存在对圆形 PCS 纤维的成形是有利的。然而,在纺制异形纤维,特别是在纺制三叶形 PCS 纤维时,表面张力的存在对三叶形 PCS 纤维的异形度是有不利影响的。因此,研究清楚先驱体 PCS 的表面张力的情况及其对纤维异形度的影响机理,对研制三叶形等异形 PCS 纤维过程中喷丝板和纤维成形工艺的设计有着重要的意义。

* 收稿日期:2004-03-10

基金项目:国家 863 计划资助项目(2002AA305101)湖南省自然科学基金资助项目(02JJY2083)

作者简介:薛金根(1970—),男,助理研究员,硕士。

1 实验与分析

1.1 表面张力测定方法^[11,12]

采用熔体滴重法测定先驱体聚碳硅烷的表面张力。液体表面张力的测定方法有很多,如有毛细管法、最大泡压法、圆环法和滴重法等等。但是,这些方法一般都不能用来直接测定固体聚合物的表面张力。尤其是先驱体 PCS 具有与一般固体聚合物不同的性质,其在熔融状态下遇到空气就会燃烧、爆炸。因此,测定先驱体 PCS 的表面张力需要考虑在密闭无空气的装置中进行(如图 1 所示)。

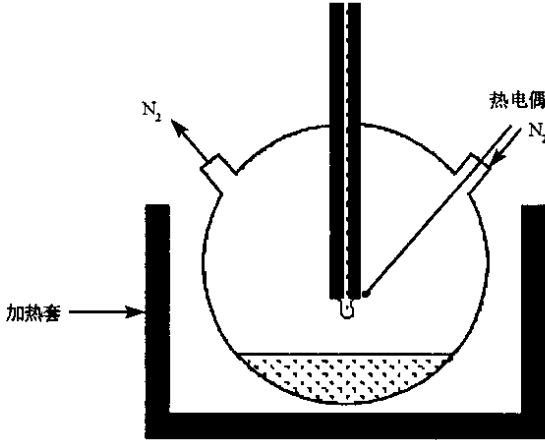


图 1 PCS 熔体悬滴法表面张力测量装置

Fig.1 Suspending drop instrument of measuring surface tension of PCS melting

为了便于观察与计数,容器与加热装置都采用玻璃制品。整个实验在 N_2 保护气氛下进行。为了相对精确地控温,将热电偶尽可能地接近毛细管的滴尖位置。

1.2 表面张力的计算方法

让 PCS 熔体通过毛细管滴尖(滴尖半径 R)流出,落入一个容器内,待积聚至足够重量后,计算出每滴熔体液滴的平均重量 W 。根据 Tate 定律^[11]表面张力 F_γ 为:

$$F_\gamma = W / (2\pi R)$$

1.3 纤维异形度的表征

异形纤维的异形度是指纤维的非圆截面形状凹凸程度的大小,也反映了其偏离圆形截面的长度。异形度越大,表明截面形状越曲折,异形度越小,纤维截面越接近于圆形纤维。三叶形 PCS 纤维的异形度的表征方法如图 2 所示。

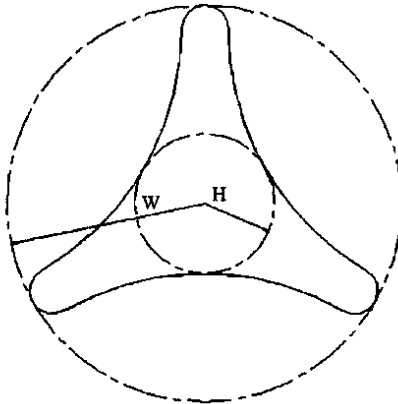


图 2 三叶形 PCS 纤维异形度的表征示意图

Fig.2 Token sketch map of the profile-degree of trilobal section PCS fiber

在图2中, H 为三叶形纤维的内切圆半径, W 为三叶形纤维的外接圆半径(H 、 W 可通过对三叶形PCS纤维截面扫描电镜照片进行处理得到)。则三叶形纤维的异形度 P 为^[13]:

$$P = 2 \times (W - H) / (W + H)$$

1.4 扫描电镜(SEM)分析

采用日本电子光学公司的JSM-5600LV型扫描电镜对三叶形PCS纤维进行截面的形貌分析,放大倍数1500~3000倍。

2 结果与讨论

2.1 温度对PCS表面张力的影响

先驱体PCS的流变性能对温度非常敏感^[14],其表面张力也是如此。温度与PCS表面张力的关系如图3所示。

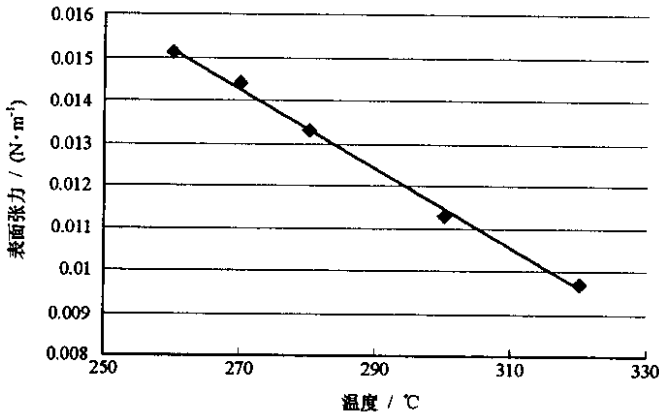


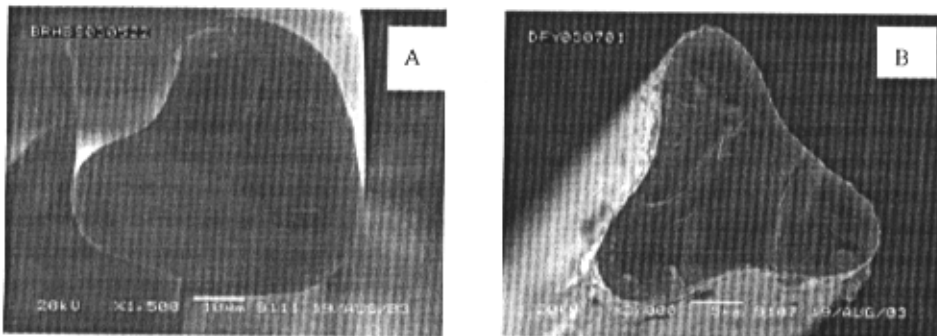
图3 PCS表面张力与温度的关系

Fig.3 The relation between temperature and surface tension of polycarbosilane

由图3看出,同大多数的液体一样^[11],PCS的表面张力与温度基本上呈线性关系,且PCS熔体的表面张力一般在0.01~0.015N/m。温度越高,PCS的表面张力就越小。

2.2 表面张力影响三叶形PCS纤维异形度的机理探讨

图4反映了PCS表面张力对三叶形异形纤维成形的影响。



(a)变形的三叶形PCS纤维截面

(b)正常三叶形PCS纤维截面

图4 三叶形PCS纤维截面的SEM照片

Fig.4 SEM of the section of trilobal section PCS fiber

在图4中,照片B为正常成形的三叶形PCS纤维截面,照片A为三叶形变钝的PCS纤维截面。产生的差异主要是由于PCS表面张力不同的缘故。对图4中纤维截面进行处理即可得到纤维的异形度大小。纤维A的异形度为0.33;纤维B的异形度为0.67,是纤维A异形度的2倍。比较它们的异形度数

据可以明显地看出,表面张力对三叶形异型纤维的成形有较大的影响。因此,在喷丝板和异形纤维成形工艺参数的设计中必须考虑 PCS 表面张力的影响。

图 5 为三叶形 PCS 熔体细流横截面上表面张力的分布示意图。由图 5 可以看出,在三叶形 PCS 熔体突出的曲面上,表面张力的方向指向中心,在熔体的凹面,表面张力的方向向外。方向相反的两种表面张力的共同作用使熔体截面形状倾向于三叶形变钝,引起表面趋圆化。随着截面形状变钝,表面张力逐步减小。

但是,在纺制异形纤维时,并不是 PCS 的表面张力越小,PCS 纤维的异形度就越好。如在图 4 中,在三叶形变钝纤维的纺丝条件下的表面张力(表面张力为 0.0119 N/m)就比三叶形截面形状不变钝(表面张力为 0.0125 N/m)的小。这是由于在三叶形 PCS 纤维的成形过程中,异形纤维的截面不仅受到表面张力一个作用力的影响,其还受到其它力的影响。熔体从异形喷丝孔出来后,受到表面张力、空气摩擦力、粘滞阻力和卷绕张力等作用。卷绕张力的作用主要使熔体细流产生纵向速度梯度而细化。表面张力垂直于纤维的周边,而粘滞阻力的作用方向与表面张力相反。在纺丝过程中,随着 PCS 熔体细流的冷却,熔体粘度不断增加,粘滞阻力不断增加,粘滞阻力力图保持纤维的异形状态。相反,表面张力却使纤维的三叶形截面变钝、趋圆。由此可见,表面张力和粘滞阻力相互竞争的共同作用决定了三叶形 PCS 纤维异形度的大小。

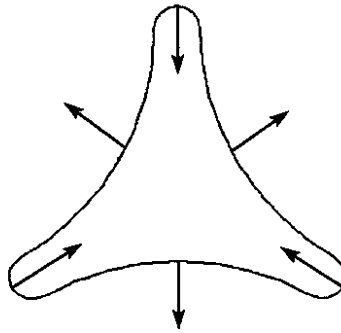


图 5 表面张力在三叶形 PCS 熔体细流横截面上的分布

Fig.5 Distribution of surface tension in the trilobal section PCS melting

3 结论

研究表明,先驱体 PCS 的表面张力与温度基本上呈线性关系,温度越高,PCS 的表面张力就越小,表面张力对三叶形 PCS 纤维的异形截面的形成有着较大的影响,它和粘滞阻力相互竞争的共同作用决定了三叶形 PCS 纤维异形度的大小。

参考文献:

- [1] 薛金根, 楚增勇, 冯春祥, 等. PDMS 直接裂解重排合成 PCS[J]. 国防科技大学学报, 2001, 23(5): 36.
- [2] 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J. 材料科学与技术丛书第 13 卷[M]. 北京: 中国科技出版社, 1999.
- [3] Takeda. Current Status and Future Directions of Nippon Carbon company[A]. Fiber Technology National Materials Advisory Board, National Research Council, Cocoa Beach, Florida, 1997.
- [4] 宋永才, 王岭, 冯春祥. 聚碳硅烷的合成与特性研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(4): 30.
- [5] Hasegawa Y, Okamura K. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre[J]. J. Mater. Sci., 1983, 18: 363.
- [6] Ichikawa H, Okamura K, Hasegawa Y. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre[J]. J. Mater. Sci., 1986, 21: 4352.
- [7] Toreki W, Barch C D. Polymer Derived SiC Fiber with Improved Thermomechanical Stability[J]. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1992: 271.
- [8] 冯春祥, 刘欣慰, 杨一明, 等. 连续碳化硅纤维的研究[J]. 国防科技大学学报, 1993, 15(1): 31.
- [9] 薛金根, 龙剑峰, 宋永才, 等. 碳化硅纤维制备技术研究进展[J]. 合成纤维工业, 2001, 24(3): 41.
- [10] 冯春祥, 薛金根, 宋永才. SiC 纤维研究进展[J]. 高科技纤维与应用, 2003, 28(1): 15.
- [11] 谈慕华, 黄蕴元. 表面物理化学[M]. 北京: 中国建筑出版社, 1985.
- [12] 吴爱民, 孙载坚. 确定固体聚合物表面张力方法的研究[J]. 中国塑料, 1999, 13(4): 87.
- [13] 袁翔, 于伟东. 纤维异形度的测量方法[J]. 合成纤维, 1992(4): 46.
- [14] 刘辉, 王应德, 冯春祥. 聚碳硅烷流变性能的研究[J]. 合成纤维工业, 2001, 24(5): 23.

