第 12 卷 第 3 期 复 合 材 料 学 报 Vol. 12 No. 3
1995 年 9 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Sept. 1995

SiC-C 纤维有机先驱体流变可纺性研究

欧阳国恩 刘心慰 岳曼君
(国防科技大学，长沙 410073)

摘 要 用 SiC 纤维的先驱体聚碳硅烷与碳纤维先驱体沥青共混得到可制备 SiC-C 纤维的先驱体 PC-P 共混物。它的流变纺丝性与组份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叠合，才可以得到可纺性好的 PC-P 共混先驱体。此研究结果对 SiC-C 纤维选择聚碳硅烷和沥青组份及共混工艺有指导意义。

关键词 SiC-C 纤维先驱体，流变，可纺丝性

1 引 言

聚碳硅烷(PC)与沥青(P)可以共聚也可以共混，制备成 SiC－C 纤维的有机先驱体，经熔融纺丝，烧结定型成一种新型无机纤维 SiC－C 纤维。它综合了 SiC 纤维和沥青基碳纤维的性能，具有良好的吸收雷达波性能。制备这种纤维的关键技术是合成出可纺性好的聚碳硅烷和沥青的共混先驱体(简称 PC－P)。PC 纺丝制备 SiC 纤维[1,2]和沥青纺丝制备碳纤维[3]均有报导。其中对沥青流变性能和可纺丝性作过不少研究[4~6]但对 PC 尤其是 PC－P 共聚物体和共混物的流变性能还未见公开报导。本文拟研究聚碳硅烷与沥青共混体的流变可纺丝性，并初步进行了表征。

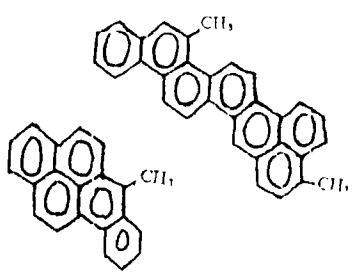

图 1 沥青的分子结构式

PC 是由聚二甲基硅烷在高温裂解下重排而成的一种脆性玻璃状物质，分子式$+HSi(CH_3)-CH_2)+_n$。沥青是由多种稠环化合物组成的复杂混合物，分子结构模型如图 1 所示。由于 PC 与 P 分子结构和元素组成的差异，它们之间相容性并不很好。为了得到可纺丝性好的 PC－P 共混物，必须精制两组份并寻找它们流变性能相近的条件。纺丝实验证明，研究流变性能指导 PC－P 纺丝是一条重要途径。

2 实验部分

2.1 实验程序

(1) 将合成的聚碳硅烷与燕山化工厂的沥青分别精制并测定各自的流变性能；

(2) 将 PC 与 P 在无氧条件下共混，并分别测定几种 PC－P 的流变性能；

(3) PC、P 和 PC－P 进行纺丝试验；

本文于 1994 年 6 月 4 日收到修改稿，1993 年 11 月 28 日收到初稿。国家自然科学基金资助项目

使用仪器:Instron 3211 笔细管流变仪,旋转式粘度计,单孔熔筒式纺丝机。

2.2 数据处理方法

按常规流变流方程处理实验数据,虽不很严密,但足以说清研究的问题。

$$\tau = \eta_a \dot{\gamma} \tag{1}$$

式中 τ 为剪切应力,η_a 为表观粘度,$\dot{\gamma}$ 为切应变速率。由于式(1)中 η_a 与 $\dot{\gamma}$ 相关,表明非牛顿流体性质,用指数方程处理即

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \tag{2}$$

式中 K 为常数,n 为流动指数。

PC、P 和 PC－P 熔融纺丝,其表现粘度与温度相关,亦用含有流动活化能的 Arrhenius 公式表达。在恒切变速率下表达为

$$\eta_a = A \exp(\frac{E_\gamma}{RT}) \tag{3}$$

式中 E_γ 为恒变速率下的流动活化能,A 为常数,R 为气体常数,T 为绝对温标温度。

用毛细管流变仪测量时,切变速率需用如下公式修正。

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}' \frac{3n+1}{4n} \tag{4}$$

式中 $\dot{\gamma}'$ 为压出柱移动量计算的切变速率。

由于式(2)和式(4)含隐函数关系,可采用计算机逼近法解决。通过实验测定 τ、T、$\dot{\gamma}'$ 则可推知 η_a,n, E_γ 等参数,进而判断熔体的流变性能与纺丝性能之间的关系。

3 实验结果和分析

3.1 样品的基本情况

选取样品的元素组成及性质列于表 1 中,其中 PC－P 的元素组成数据纯系计算而得。

表 1　样品的元素组成及性能

项目 / 样品号	Si(%)	C(%)	H(%)	O(S+N)(%)	软化点(℃)	二甲苯可溶物(%)
PC	49.8	42.1	6.4	1.7	157～162	100
P_1#	——	91.3	5.2	3.5	175～180	75～80
P_2#	——	94.6	5.3	0.12	215～220	48～53
PC-P_1#$_{20}$	41.5	50.2	6.2	2.0	170～175	～94
PC-P_1#$_{30}$	38.3	53.5	6.1	2.1	175～180	～90
PC-P_2#$_{20}$	41.5	50.85	6.2	1.5	190～195	～89

* PC-P_1#$_{20}$后面的 20 表示每百份 PC 与 20 份 P 共混物,余者相似。

图 2 是 P、PC 和 PC－P 各自的红外光谱图,从中可知,P 具较强吸收的是 3030cm^{-1}Ar－H 键,2940cm^{-1}饱和 C－H 键,1600cm^{-1}C＝C 键,1445cm^{-1}稠环状平面结构,665－910cm^{-1}为环状上氢向外弯曲振动吸收。PC 具较强吸收的是 2100cm^{-1}Si－H 键,1250cm^{-1}Si－CH_3 键,1020cm^{-1}Si－CH_2－Si 键,1000－1100cm^{-1}Si－O－Si 键,690－860cm^{-1}Si－C 键。PC－P 的图谱是 PC 和 P 谱图的迭加,各自的特异吸收峰仍然保存着。

图 3 是 PC－P_{25}的断面显微结构,PC 与 P 两相之间具有明显的界面,相间分布均匀。说明 PC－P 处于共混状态,没有达到分子级混溶状态。

$= 1.10^{-3}K^{-1}$ $\quad$ $100 <$

线4 图6的PC-的曲线—$\frac{1}{T}$关系曲

变性3与2方2丝 讽骑（P）的流

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]能和纷丝试PC—P流变性

[illegible]

种共混物分别称为 PC－$P_{1}^{\#}{}_{20}$、PC－$P_{2}^{\#}{}_{20}$。按测量 PC 同样方法求 PC－$P_{1}^{\#}$和 PC－$P_{2}^{\#}$的流变

表 2　聚碳硅烷(PC)的流变测试数据

T(K) \ $\dot{\gamma}'$(s^{-1})		15.4	46.1	153.7	461.0	1536.6	7210	18570
443	$\dot{\gamma}$	16.1	49.7	170.3	522.5	——	——	——
	τ	7.97×10^{4}	1.93×10^{5}	4.78×10^{5}	1.01×10^{6}			
	η_a	4941	3887	2809	1935			
	n	0.834	0.760	0.698	0.652			
448	$\dot{\gamma}$	16.0	48.6	166.9	503.9	1671	7824	19926
	τ	3.05×10^{4}	7.80×10^{4}	2.04×10^{5}	4.58×10^{5}	1.11×10^{6}	3.85×10^{6}	9.02×10^{6}
	η_a	1909	1604	1219	909.0	664.0	492.0	452.7
	n	0.860	0.819	0.744	0.729	0.741	0.746	0.774
453	$\dot{\gamma}$	——	48.2	162.7	492.5	1633	7630	19554
	τ		3.68×10^{4}	1.02×10^{5}	2.44×10^{5}	6.34×10^{5}	1.61×10^{6}	3.78×10^{6}
	η_a		764.3	625.3	495.9	388.3	210.0	193.3
	n		0.849	0.809	0.785	0.799	0.811	0.825
458	$\dot{\gamma}$	——	47.8	161.4	483.9	1604	7493	19161
	τ		2.04×10^{4}	5.77×10^{4}	1.42×10^{5}	3.90×10^{5}	9.31×10^{5}	2.02×10^{6}
	η_a		425.3	357.3	298.4	243.1	125.0	105.1
	n		0.868	0.833	0.834	0.850	0.881	0.887
468	$\dot{\gamma}$	——	47.5	160.2	480.5	1590	7419	19034
	τ		1.10×10^{4}	1.58×10^{4}	3.74×10^{4}	9.70×10^{4}	3.03×10^{5}	7.68×10^{5}
	η_a		244.8	99.5	77.5	61.3	41.4	40.3
	n		0.894	0.856	0.855	0.879	0.896	0.909
478	$\dot{\gamma}$	——	——	158.6	475.1	1580	7382	18968
	τ			5.24×10^{4}	1.43×10^{4}	3.51×10^{4}	1.28×10^{5}	3.58×10^{5}
	η_a			33.1	30.4	22.2	16.5	18.9
	n			0.887	0.891	0.899	0.913	0.921
488	$\dot{\gamma}$	——	——	157.6	472.2	1573	7352	18851
	τ			1.73×10^{3}	4.72×10^{3}	1.42×10^{4}	4.93×10^{4}	1.36×10^{5}
	η_a			11.4	10.0	9.02	6.70	7.21
	n			0.908	0.911	0.913	0.927	0.943

表 3　两种沥青样品的流变性能

样品	软化点 ℃	E_γ kJ/mol	$n(T)$	可纺丝温度 ℃	可纺丝粘度 Pa·s	可纺丝速度 m/min
$P_{1}^{\#}$	175～180	180 ($\dot{\gamma}=40s^{-1}$)	0.89 (245℃)	215～255	5～140	60～480
$P_{2}^{\#}$	215～220	190 ($\dot{\gamma}=40s^{-1}$)	0.87 (280℃)	275～290	10～30	60～300

性能，所得结果列入表 4，并绘成图 6～图 9。同时并行共混一个 PC－P_1#$_{30}$样品只进行纺丝验证，与 PC－P_1#$_{20}$和 PC－P_2#$_{20}$做纺丝对比。纺线试验情况列于表 5 中。

表 4 PC－P_1#$_{20}$和 PC－PC_2#$_{20}$的流变性能测试数据

样品	T (K)	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	15.4	46.1	153.7	461.0	1536.6	7210
PC－P_1#$_{20}$	493	τ	8.9×10^3Pa	2.5×10^4	5.2×10^4	1.4×10^5	3.5×10^5	7.4×10^5
		η_a	556 Pa·s	531	325	297	221	101
	503	τ	——	7.3×10^3	1.9×10^4	4.1×10^4	9.7×10^4	3.7×10^5
		η_a		156	121	85.3	63.0	52.7
	513	τ	——	4.0×10^3	9.6×10^3	2.6×10^4	7.4×10^4	3.3×10^5
		η_a		86.4	61.3	54.1	47.4	44.2
	523	τ	——	2.1×10^3	4.9×10^3	8.9×10^4	1.7×10^4	7.2×10^4
		η_a		46.3	31.4	19.2	11.2	9.81
PC－P_2#$_{20}$	533	τ	7.1×10^3	1.3×10^4	3.2×10^4	8.8×10^4	2.1×10^5	6.6×10^5
		η_a	441	277	211	187	132	89.2
	543	τ	5.3×10^3	1.1×10^4	2.8×10^4	6.8×10^4	1.7×10^5	5.9×10^5
		η_a	331	234	178	145	112	80.0
	553	τ	3.2×10^3	8.7×10^3	2.3×10^4	5.9×10^4	1.4×10^5	5.0×10^5
		η_a	201	185	149	127	88.6	67.6
	563	τ	1.9×10^3	4.3×10^3	1.2×10^4	2.8×10^4	6.0×10^4	1.8×10^5
		η_a	119	91.2	75.9	59.4	38.0	24.3

表 5 PC－P 纺丝试验情况

项目 / 样品	软化点 ℃	可纺丝温度 ℃	可纺丝粘度 Pa·s	可纺丝速度 m/min	丝质量简评
PC－P_1#$_{20}$	165－170	225～245	10～90	60～480	丝粗细均匀，平均直径 14μm
PC－P_1#$_{30}$	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_2#$_{20}$	190－195	280℃可流出粗丝，不能卷纺	——	一纺即断	不可纺丝

3.3 实验结果分析

从流变性能分析，PC 是一种非牛顿流体，P 也是非牛顿流体，PC－P 是一种更复杂的非牛顿流体。PC 和 P 的 $\ln\eta_a-\frac{1}{T}$图均是直线，表明它们在流动中流动单元单一、结构稳定。PC－P 的图 7 和图 9 不是直线，在不同温度下流动活化能变化，这一点说明 PC－P 流体结构复杂，在流动中流体结构发生了一些变化。PC 包裹着 P 微粒，PC 先熔化，P 是刚性粒子，随着温度升高，P 粒子微区熔化，此时在流动中 P 粒子变形消耗一部分能量，消耗能量随粒子变形和粘度大小而变化。

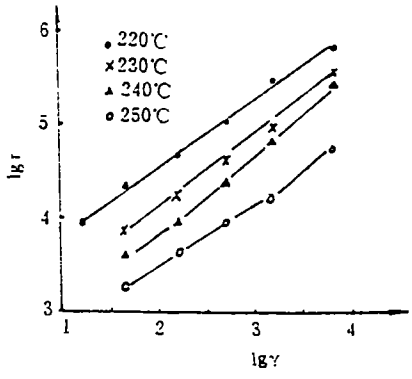

图 6　PC－$P_1^{\#}{}_{20}$　$\lg\tau-\lg\dot{\gamma}$ 曲线

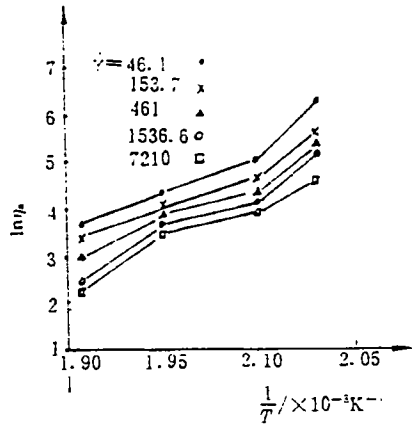

图 7　PC－$P_1^{\#}{}_{20}$　$\ln\eta_a-\frac{1}{T}$图

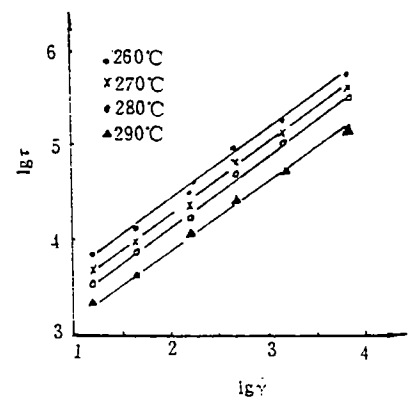

图 8　PC－$P_2^{\#}{}_{20}$　$\lg\tau-\lg\dot{\gamma}$ 曲线

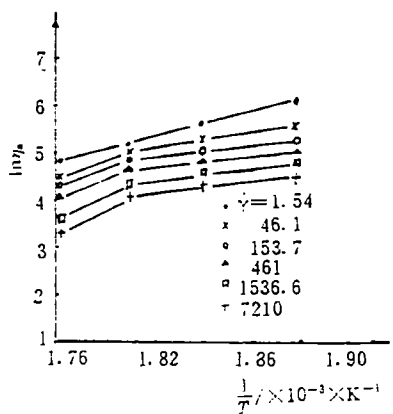

图 9　PC－$P_2^{\#}{}_{20}$　$\ln\eta_a-\frac{1}{T}$图

目前的研究[7]对沥青分子形状认识不一致,有的认为是缩合多环性平板分子,有的认为是由多个缩合环形成的平板分子呈 2～3 层重叠而成的三维形状。聚碳硅烷是出现仅十多年的合成物,分子量只有几千,它的形状类似于铁饼形[8],支化度高时趋于椭球形。PC 和 P 来源不同,性状也不同。在纺丝过程中首先熔体由气压从熔筒的喷丝孔挤出,然后牵伸力使之变细变长。前一部分与毛细管流变仪有相似之处,图 5 与图 7 的差别表明 PC－P 从喷丝孔流出过程与 PC 和 P 有差异。PC 和 P 流出是稳定流动,而图 7 和图 9 反映 PC－P 是不稳定流动,是 PC 裹挟着 P 微粒流出,流出不稳定也直接影响着下一步的牵伸。因此,单独不可纺的 PC 和 P 组成的 PC－P 一定不好纺丝。只有好纺的 PC 和 P 组成的 PC－P 才可能好纺,且还要具备 PC 与 P 微粒同时协调地变形的条件,宏观上看即是 PC 与 P 具有迭合的可纺温度区间。PC－$P_1^{\#}$因为 PC 和 $P_1^{\#}$有一共同可纺温度区间,在此温度范围 PC 和 $P_1^{\#}$容易受牵伸力协调地变细变长,才成可纺共混物。反之 PC 和 $P_2^{\#}$虽然都可纺,但二者可纺温度相差较大,PC 可纺时 P 微粒是橡胶强性状,当 P 可纺时,PC 早已成汤滴出,两者粘度不相匹配,不能产生协调地流动变形。

PC 和 P 流动活化能很高,PC－P 亦然,比一般高聚物(如聚丙烯 $E_\gamma=40$kJ/mol 高很多,因此熔体粘度受温度影响更甚。可纺丝温度区间小,温度玻动将使丝忽粗忽细,由此知温度是该类物质纺丝时应特别注意控制的因素。

图 9 与图 7 有较大差别，PC—$P_{2}^{\#}$流体流动活化能与 PC 和 $P_{2}^{\#}$相差很大。分析原因是在某温度以上界面产生了进一步反应所致，一方面温度升高粘度变小，而反应使分子量变大，粘度变大，两者相互抵消了一部分。此时按上述方法求得的 E_{γ} 其物理意义已很不明确。

从 PC、$P_{1}^{\#}$和 PC－$P_{1}^{\#}$的粘温关系以及表 5 数据可知，在可纺温区，PC 粘度小，$P_{1}^{\#}$次之，而 PC－$P_{1}^{\#}$粘度最大，且 PC－$P_{1}^{\#}$软化点高出连续相 PC 10 度，可纺温区也高 10 多度，说明 PC 和 $P_{1}^{\#}$界面有较好连接，不是简单地机械迭合。PC－P 纺丝过程中还有很多现象解释不清，例如在可纺温度区间、PC、P 和 PC－P 的粘度不一致问题。我们的工作还很肤浅，在本文中还有不少说不透的内容，我们将在以后的研究论文中逐一讨论。

4 结 论

通过本文所选用的 PC 和 P，并经共混得到 PC－P 的流变可纺丝性研究，可以作如下结论。

(1) PC 和 P 是非牛顿流体，PC－P 是更复杂的非牛顿流体。它们的流动活化能很高，温度变化对熔体粘度影响很大，可稳定纺丝的温度区间比较小。温度是纺丝的主要工艺参数。

(2) 组成 PC－P 的组份物质 PC 和 P 必须是可纺性好的样品，并且 PC 的可纺丝温度区间与 P 的可纺丝温度区间有叠合或交叉区才有可能使该 PC－P 共混物可纺性好。

参 考 文 献

1 YAJiMA S. J Mater Sci, 1981; 16: 1349
2 杨一明等. 宇航材料工艺,1988;(2):36
3 孙丕俊. 新型碳材料,1990;(1): 64
4 阮湘泉. 碳素,1991; (2):18
5 刘心慰. 碳素,1990; (3):1
6 卢时林等. 碳素,1992; (2):37
7 逆井基次(日). 新型碳材料,1989; (2):15
8 刘心慰等. 用 IR－NMR 表征聚碳硅烷的结构.

STUDY ON RHEOLOGICAL BEHAVIOUR AND SPINABILITY OF ORGANIC PRECURSORS FOR SiC-C FIBERS

Ouyang Guoen Liu Xinwei Yue Manjun
(University of the National Defence Science and Technology, Changsha 410073)

Abstract The precursor PC-P blenders that can be used to prepare SiC-C fibers were obtained by blending the precursor polycarbosilane of SiC fibers and the precursor pitch of carbon fibers. The rheological and spinning behaviour of blenders is related to these two components. So long as the spinability temperature regions of polycarbosilane and pitch coincide with each other, there can be a good spinable PC-P blender. This research will be of value to the selection of components and to the blending process in manufacturing SiC-C fibers.

Key words silicon carbide fiber precursor, rheology, spinability