

聚碳硅烷流变性能的初步研究

王骥洲

指导教师

张颖

厦门大学

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 19320051301941

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

聚碳硅烷流变性能的初步研究

Preliminary Studies in Rheological Properties of  
Polycarbosilane

王骥洲

指导教师姓名: 张 颖 教授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2008 年 4 月

论文答辩时间: 2008 年 6 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评阅人: \_\_\_\_\_

2008 年 6 月

# **Preliminary Studies in Rheological Properties of Polycarbosilane**

A Thesis Submitted for the Degree of Master of  
Engineering at Xiamen University

by

Wang Ji-zhou

**Supervisor: Zhang Ying**

College of Materials

**Xiamen University**

June 2008

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密 ( )，在 \_\_\_\_\_ 年解密后适用本书授权。
2. 不保密 (  )

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名： \_\_\_\_\_ 日期： \_\_\_\_\_ 年 \_\_\_\_\_ 月 \_\_\_\_\_ 日

导师签名： \_\_\_\_\_ 日期： \_\_\_\_\_ 年 \_\_\_\_\_ 月 \_\_\_\_\_ 日

# 目录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
<b>第一章 前言 .....</b>	<b>1</b>
1.1 聚碳硅烷概述 .....	1
1.1.1 聚碳硅烷性质 .....	1
1.1.2 聚碳硅烷用途 .....	1
1.2 聚合物的流变性能 .....	1
1.2.1 聚合物的粘性流动 .....	2
1.2.2 粘弹性 .....	12
1.3 流变测量 .....	16
1.4 聚碳硅烷的流变性能 .....	19
1.5 存在问题 .....	19
1.6 本课题的研究意义、研究目标及研究内容 .....	20
1.6.1 研究意义 .....	20
1.6.2 研究目标 .....	20
1.6.3 研究内容 .....	20
<b>第二章 实验材料及测试方法 .....</b>	<b>22</b>
2.1 原料.....	22
2.2 预处理 .....	22
2.2.1 高温蒸馏脱泡 .....	22
2.2.2 真空加热脱泡 .....	23
2.3 物理化学性能表征 .....	24
2.3.1 发泡测试 .....	24
2.3.2 软化点的测定 .....	25
2.3.3 分子量及分子量分布的测定 .....	25
2.3.4 红外吸收光谱分析 .....	25
2.3.5 热分析 .....	25
2.4 流变性能表征 .....	25
2.4.1 稳态流变测试 .....	26
2.4.2 动态流变测试 .....	27
<b>第三章 结果与讨论.....</b>	<b>28</b>
3.1 预处理前后PCS的物理化学性能.....	28
3.1.1 发泡情况 .....	28
3.1.2 软化点 .....	37
3.1.3 分子量及分子量分布 .....	37
3.1.4 软化点对分子量及其分布的影响 .....	39
3.1.5 红外光谱分析 .....	40

3.1.6 热稳定性分析 .....	41
3.1.7 本节小结 .....	42
<b>3.2 低剪切速率下PCS的稳态流变性能.....</b>	<b>43</b>
3.2.1 剪切速率对PCS稳态流变性能的影响 .....	43
3.2.2 温度对PCS稳态流变性能的影响 .....	45
3.2.3 分子量对PCS稳态流变性能的影响 .....	48
3.2.4 PCS粘度曲线的拟合及分析 .....	50
3.2.5 PCS的粘流活化能 .....	58
3.2.6 PCS零切粘度与重均分子量的关系 .....	60
3.2.7 本节小结 .....	61
<b>3.3 小振幅振荡下PCS的动态流变性能.....</b>	<b>62</b>
3.3.1 PCS线性粘弹性区域的确定 .....	62
3.3.2 振荡频率对PCS动态流变性能的影响 .....	63
3.3.3 温度对PCS动态流变性能的影响 .....	64
3.3.4 分子量对PCS动态流变性能的影响 .....	68
3.3.5 PCS的模量温度谱 .....	72
3.3.6 PCS粘弹性的时温叠加 .....	75
3.3.7 本节小结 .....	79
<b>第四章 结论 .....</b>	<b>81</b>
<b>第五章 对未来工作的建议.....</b>	<b>82</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>83</b>
<b>致谢 .....</b>	<b>86</b>

## CONTENTS

<b>ABSTRACT IN CHINESE .....</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT IN ENGLISH .....</b>	<b>II</b>
<b>CHAPTER 1 INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 A brief introduction of polycarbosilane .....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Properties of polycarbosilane .....	1
1.1.2 Applications of polycarbosilane .....	1
<b>1.2 Rheological properties of polymers .....</b>	<b>1</b>
1.2.1 Viscous flow .....	2
1.2.2 Viscoelasticity .....	12
<b>1.3 Rheometry .....</b>	<b>16</b>
<b>1.4 Rheological properties of polycarbosilane .....</b>	<b>19</b>
<b>1.5 Current problems .....</b>	<b>19</b>
<b>1.6 Significance, objects and contents of this work .....</b>	<b>20</b>
1.6.1 Significance .....	20
1.6.2 Objects .....	20
1.6.3 Contents .....	20
<b>CHAPTER 2 EXPERIMENTAL MATERIALS AND METHODS</b>	<b>22</b>
<b>2.1 Materials .....</b>	<b>22</b>
<b>2.2 Pretreatments .....</b>	<b>22</b>
2.2.1 High temperature distillation .....	22
2.2.2 Heating in Vacuum .....	23
<b>2.3 Characterization of the physical and chemical properties .....</b>	<b>24</b>
2.3.1 Foaming tests .....	24
2.3.2 Measurements of softening points .....	25
2.3.3 Measurements of molecular weight and its distribution .....	25
2.3.4 Infrared spectrum analysis .....	25
2.3.5 Thermal analysis .....	25
<b>2.4 Characterization of the rheological properties .....</b>	<b>25</b>
2.4.1 Steady-state rheological tests .....	26
2.4.2 Dynamic rheological tests .....	27
<b>CHAPTER 3 RESULTS AND DISCUSSION .....</b>	<b>28</b>
<b>3.1 Physical and chemical properties of polycarbosilane .....</b>	<b>28</b>
3.1.1 Foaming observations .....	28
3.1.2 Softening points .....	37
3.1.3 Molecular weight and its distribution .....	37
3.1.4 Effects of softening points on molecular weight and its distribution .....	39
3.1.5 Infrared spectrum analysis .....	40

3.1.6 Thermal stability analysis.....	41
3.1.7 Summary.....	42
<b>3.2 Steady-state rheological properties of polycarbosilane under low shear rates</b> .....	<b>43</b>
3.2.1 Effects of shear rate .....	43
3.2.2 Effects of temperature .....	45
3.2.3 Effects of molecular wight .....	48
3.2.4 Viscosity curves fitting and analysis .....	50
3.2.5 Viscous flow activation energy.....	58
3.2.6 Relation of zero shear viscosity and weight average molecular weight.....	60
3.2.7 Summary.....	61
<b>3.3 Dynamic rheological properties of polycarbosilane under small amplitude oscillations.....</b>	<b>62</b>
3.3.1 Determination of linear viscoelasticity region .....	62
3.3.2 Effects of oscillation frequency .....	63
3.3.3 Effects of temperature .....	64
3.3.4 Effects of molecular weight.....	68
3.3.5 The modulus-temperature spectrum .....	72
3.3.6 Time-temperature superposition of viscoelasticity.....	75
3.3.7 Summary.....	79
<b>CHAPTER 4 CONCLUSIONS.....</b>	<b>81</b>
<b>CHAPTER5 SUGGESTIONS FOR FUTURE WORK.....</b>	<b>82</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>83</b>
<b>ACKNOWLEDGEMENTS.....</b>	<b>86</b>



## 摘要<sup>1</sup>

聚碳硅烷 (Polycarbosilane, PCS) 是一种分子量低且多分散的有机聚合物, 广泛应用于先驱体转化法制备复相陶瓷和陶瓷纤维。在先驱体法制备碳化硅纤维过程中, 聚碳硅烷纤维的成型通常采用熔融纺丝工艺, 而聚碳硅烷在熔融状态下的流变性能直接影响聚碳硅烷的纺丝性能。由于常规流变学的研究对象一般是分子量很大的聚合物或小分子, 对低聚物如聚碳硅烷的流变性能的研究及相关理论基本没有, 因此有必要对聚碳硅烷流变性能进行系统研究, 以了解温度、分子量等对聚碳硅烷流变性能的影响。

本论文分别采用高温蒸馏和真空加热两种预处理方法对聚碳硅烷原料进行脱泡预处理, 并制得一系列不同分子量的 PCS。物理化学性能表征表明处理后的 PCS 除分子量发生变化外, 化学组成和物理化学性能并无明显的变化。

小剪切速率下的稳态流变测试结果表明: PCS 熔体为假塑性流体, 具有明显的剪切变稀性质; 表观粘度随温度升高而减小, 随分子量增大而增大; PCS 的粘度和温度的关系不满足经典的 Arrhenius 公式, 表明温度对 PCS 粘度的影响更复杂; 传统的 Fox-Flory 公式对 PCS 也不适用, 表明 PCS 不是典型的线型聚合物。

对 PCS 进行了小振幅的动态流变测试。首次得到了 PCS 熔体的动态粘弹数据。实验结果表明, 与普通高聚物不同, PCS 熔体没有平台区 (高弹态), 这可能是因为 PCS 熔体分子链较短, 缠结点极少。实验结果还表明, PCS 的储能模量和损耗模量受温度和分子量显著影响, 都随温度升高而减小, 随分子量增大而增大。表明温度降低或分子量增大, PCS 的弹性和粘性增大。PCS 的熔体内耗峰值随温度升高或分子量减小而逐渐减小。

**关键词:** 聚碳硅烷; 流变性; 粘弹性

<sup>1</sup> 国家自然科学基金(50532010)和福建省特种先进材料重点实验室基金(2006L2003)共同资助项目

## Abstract<sup>2</sup>

Polycarbosilane (PCS), an oligomer with the low number average molecular weight ( $M_n$ ) and multi-distribution, has been widely applied in preparations of composite ceramics and ceramic fibers by polymer precursor-derived method. During the preparation of SiC fibers using PCS as precursors, melt-spinning process is commonly applied for processing PCS fibers. The melt-spinning performance of PCS is directly linked to the rheological properties of PCS melt. The conventional rheology theories are established based on two extremes in terms of  $M_n$ : polymers with high  $M_n$  or small molecules. Little information is available for such oligomers as PCS.

This work was conducted to study the effects of molecular weight and temperature on the rheological properties of PCS melt. Before each rheological measurement, the high-temperature-distillation and heating-in-vacuum methods were applied for the pretreatments of PCS in order to remove low molecular weight components, by which small bubbles can be eliminated or minimized to improve the accuracy of experimental data and to obtain the PCS samples with different molecular weights. The physical and chemical properties of raw and pretreated PCS samples were examined and compared. The rheological measurements were made by rotation rheometer. It was shown that the pretreatments effectively reduced the bubbles of PCS samples at high temperatures. The molecular weight varied, however, the molecular structure and physical-chemical properties remained unchanged as compared with the raw PCS.

The steady-state rheological testing results revealed that the PCS melt exhibited an obvious shear thinning phenomenon. The apparent viscosity of PCS melt increased with decreasing temperature or increasing molecular weight. The relationship between viscosity and temperature did not obey the Arrhenius equation, implying the more complex influence of temperature in viscosity. The Fox-Flory equation was also not suitable for PCS, indicating that PCS is not typical linear polymers.

---

<sup>2</sup> This work was supported by and the National Natural Science Foundation of China (50532010) and Fujian Key Laboratory of Advanced Materials (Xiamen University) (2006L2003)

The dynamic rheological properties of PCS were investigated first time by the small amplitude oscillatory tests. The dynamic frequency sweep curves suggested that PCS displayed no rubbery plateau region caused by the molecular entanglement, which is the most remarkable feature different from ordinary polymers. The storage modulus and loss modulus decreased with the increasing temperature, and increased with the increasing molecular weight, implying that the elastic and viscous properties are enhanced at lower temperatures or higher molecular weights. The peak values of loss factor decreased gradually with increasing temperature or decreasing molecular weight.

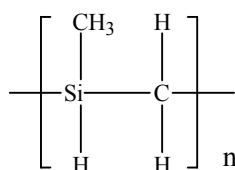
**Key words:** polycarbosilane; rheological properties; viscoelastic properties

## 第一章 前言

### 1.1 聚碳硅烷概述

#### 1.1.1 聚碳硅烷性质

聚碳硅烷(PCS)是一种分子量低,多分散且结构复杂的有机聚合物,其理想的线性结构式表示为<sup>[1]</sup>:



但实际上,PCS中含有大量的支化和环化结构,使其结构变得十分复杂,至今尚未研究清楚。聚碳硅烷分子排列紧密,适合熔融纺丝的聚碳硅烷的数均分子量一般在 $1000\sim 2000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ <sup>[2]</sup>。通常认为数均分子量在 $10^4\sim 10^6\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间的为高聚物,又叫高分子;数均分子量在 $10^3\sim 10^4\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间的称为低聚物;数均分子量小于 $10^3\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的是小分子<sup>[3]</sup>。熔融纺丝用聚碳硅烷属于低聚物的范畴。

#### 1.1.2 聚碳硅烷用途

聚碳硅烷<sup>[4]</sup>广泛应用于先驱体转化法制备复相陶瓷和陶瓷纤维。在先驱体法制备碳化硅纤维过程中,纤维的成型通常采用熔融纺丝工艺<sup>[5]</sup>。通过熔融纺丝所得到的聚碳硅烷原丝强度很低,容易断裂,是一种脆性纤维<sup>[6]</sup>。这给连续纺丝、丝条控制、连续收丝及后续工艺都带来了极大困难。如何获得优质的聚碳硅烷原丝成为连续碳化硅纤维制备技术研究中的难点,日益受到人们的重视<sup>[7]</sup>。而聚碳硅烷在熔融状态下的流变性能直接影响聚碳硅烷的纺丝性能<sup>[8]</sup>。

### 1.2 聚合物的流变性能

聚合物的流变性能决定了它的加工成型性能。通常对聚物流变性能的研究集中于高聚物,而对低聚物的研究很少,往往认为研究低聚物熔体的流动行为可以用研究高聚物稀溶液的流动行为来代替<sup>[9]</sup>。因此,以下对聚物流变性能研究

进展的综述主要是有关高聚物的。

## 1.2.1 聚合物的粘性流动

### 1.2.1.1 粘度

描述聚合物粘性流动性能的主要物理参数是粘度<sup>[10]</sup>。粘度是熔体流动时，由于大分子相互摩擦引起的阻力。

对于简单剪切流场，可以设想有无数个流动的液层，由于熔体分子间内摩擦的存在，各液层的流速不同。设两液层的面积都为 $A$ ，相距 $ds$ ，两者的流速之差为 $dv$ ，令 $\dot{\gamma} = dv/ds$ ，称为流速梯度（或剪切速率）。当内摩擦力与驱动熔体流动的外加切应力相等时，即为完全发展的流动，称为层流。此时，熔体对流动的阻力 $F$ 与液层面积 $A$ 以及流速梯度 $\dot{\gamma}$ 成正比，即<sup>[11]</sup>：

$$F = \eta A \dot{\gamma} \quad (1-1)$$

若用 $\sigma$ 表示单位面积液体的粘滞阻力（ $\sigma = F/A$ ）， $\sigma$ 是一种剪切应力。由此可得：

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1-2)$$

此即为牛顿粘度定律的表示形式。式中 $\eta$ 为比例常数，称为牛顿流体的粘度，单位为 Pa·s。

对于拉伸流场，通过测量拉伸速率和拉伸应力，可以定义拉伸粘度 $\eta_e$ 。如考虑稳态单轴拉伸，则拉伸速率 $\dot{\gamma}_e$ 为恒定值，设 $T$ 为拉伸方向的总法向应力，则体系的稳态单轴拉伸粘度 $\eta_e$ 定义为<sup>[11]</sup>：

$$\eta_e = \frac{T}{\dot{\gamma}_e} \quad (1-3)$$

对粘度为常数的流体，拉伸粘度又称为Trouton粘度 $\eta_T$ ，它与剪切粘度 $\eta$ 的关系为<sup>[11]</sup>：

$$\eta_T = 3\eta \quad (\text{单轴拉伸}) \quad (1-4)$$

$$\eta_T = 6\eta \quad (\text{双轴拉伸}) \quad (1-5)$$

### 1.2.1.2 粘性流动特点

(1) 聚合物熔体的流动是通过链段的位移运动来完成的<sup>[12]</sup>

对于小分子液体，因为液体中存在着许多与分子尺寸相当的孔穴。当没有外力存在时，靠分子的热运动，孔穴周围的分子向孔穴跃迁的几率是相等的，这时孔穴与分子不断交换位置的结果只是分子扩散运动；外力存在使分子沿作用力方向跃迁的几率比其他方向大。分子向前跃迁后，分子原来占有的位置成了新的孔穴，又让后面的分子向前跃迁。分子在外力方向上的从优跃迁，使分子通过分子间的孔穴相继向某一方向移动，形成液体的宏观流动现象。

对于聚合物熔体，其流动不是简单的整个分子的迁移，而是通过链段的相继跃迁来实现的。这种流动类似于蚯蚓的蠕动。这种流动不需在聚合物熔体中产生整个分子链那样大小的孔穴，而只要如链段大小的孔穴就可以了。这里的链段也称为流动单元，尺寸大小约含几十个主链。

(2) 聚合物熔体流动不符合牛顿流体的流动规律<sup>[12]</sup>

粘度  $\eta$  不随剪切应力  $\sigma$  和剪切速率  $\dot{\gamma}$  的大小而改变，始终保持常数的流体，通称为牛顿流体，其流动行为可用牛顿流体公式来描述。低分子液体和高分子的稀溶液属于这一类。

凡是不符合牛顿流体公式的流体，被称为非牛顿流体。其中流变行为与时间无关的有假塑性流体、胀塑性流体和宾汉流体，它们的流动曲线如图 1-1 所示，粘度曲线如图 1-2 所示。

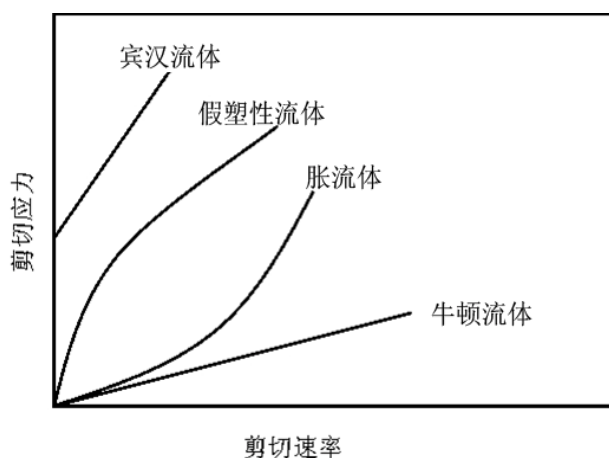


图 1-1 各种流体的流动曲线

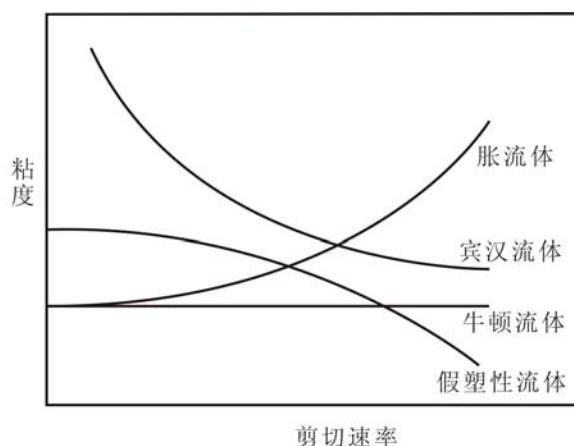


图 1-2 各种流体的表观粘度与剪切速率的关系

### ①假塑性流体

大多数聚合物熔体和浓溶液属假塑性流体，其粘度随剪切速率的增大而减小，即所谓“剪切变稀”。这是因为高分子在流动时各液层间总存在一定的速度梯度，细而长的大分子若同时穿过几个流速不等的液层时，同一个大分子的各个部分就要以不同的速度前进，这种情况显然是不能持久的。因此，在流动时，每个长链分子总是力图使自己全部进入同一流速的液层，不同流速液层的平行分布就导致了大分子在流动方向上的取向，聚合物在流动过程中随剪切速率或剪切应力的增加，其粘度会因大分子链的取向排列而降低。

### ②膨胀性流体

膨胀性流体（又称胀流体），随剪切速率增大，粘度升高，即发生了“剪切变稠”，这与假塑性流体正好相反。这类流动行为常发生于各种分散体系，如聚合物悬浮液、胶乳和聚合物—填料体系等。

假塑性流体和膨胀性流体的流动曲线都是非线性的，一般用指数关系来描述其剪切应力和剪切速率的关系，即所谓幂律公式：

$$\sigma_s = K\dot{\gamma}^n \quad (1-6)$$

式中， $K$  为比例常数， $n$  为非牛顿指数，常用于表征偏离牛顿流动的程度。 $n < 1$ ，假塑性流体； $n = 1$ ，牛顿流体，此时  $K = \eta$ ； $n > 1$ ，膨胀性流体。

### ③宾汉流体

宾汉流体，或称塑性流体，具有名副其实的塑性行为，即在受到的剪切应力小于某一临界值时不发生流动，相当于虎克固体，而超过后，则可像牛顿流体一

样流动。即：

$$\sigma_s = G\gamma \quad (\sigma_s < \sigma_y) \quad (1-7)$$

$$\sigma_s - \sigma_y = \eta_p \dot{\gamma} \quad (\sigma_s \geq \sigma_y) \quad (1-8)$$

式中， $\sigma_y$  为屈服应力，Pa， $\eta_p$  为塑性粘度，Pa·s， $G$  为剪切模量，Pa。

宾汉流体的塑性行为通常认为是由体系中分子缔合的分解或某种有序结构的破坏引起的。呈现这种行为的物质有泥浆、牙膏和油脂等，涂料特别需要具有这种塑性。

### (3) 聚合物流动时伴有高弹形变<sup>[12]</sup>

小分子液体流动时产生的形变是完全不可逆的，而聚合物在流动过程中所发生的形变中一部分是可逆的。因而聚合物的流动并不是高分子链之间简单的相对滑移的结果，而是各个链段分段运动的总结果。在外力作用下，高分子链不可避免地要向外力方向伸展。这就是说，在聚合物进行粘性流动时，必然会伴随一定量的高弹形变，这部分高弹形变是可逆的。外力消失后，高分子链又要卷曲起来，整个形变要恢复一部分。

#### 1.2.1.3 假塑性流体

聚合物熔体大多属于假塑性流体<sup>[13]</sup>，其粘度曲线如图 1-3 所示。在低剪切速率下典型聚合物熔体会出现一个粘度平台 $\eta_0$ ，而在高剪切速率下会出现另一个粘度平台 $\eta_\infty$ ，这两个平台分别是“第一牛顿区”和“第二牛顿区”。两个粘度平台由剪切变稀区连接在一起。聚合物熔体在低剪切速率下的粘度（零切粘度）与聚合物分子量有关，分子量越高，零切粘度越大。虽然目前关于聚合物的剪切粘度对剪切速率依赖性的实验数据已有很多，但是尚缺乏一种与实验数据良好吻合的非牛顿性理论。人们广泛采用经验模型来描述聚合物体系的非牛顿粘度，常见的聚物流变模型有：

#### (1) 幂律模型<sup>[14]</sup>：

剪切粘度函数可表示为：

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (1-9)$$



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库