

热致性液晶共聚酯的拉伸流动行为*

李 铭 孙 斌 戴千策**

(华东理工大学聚合物加工研究室 上海 200237)

摘 要 采用入口收缩流动的实验方法研究了改性 PET/80PHB 液晶共聚酯 LCP80 的拉伸流动行为,考察了拉伸速率、温度等对其拉伸粘度、Trouton 比的影响.实验结果表明,LCP80 的入口压降值很大,其中由拉伸引起的入口压降是主要的.在该文实验条件下 LCP80 均表现出拉伸稀化现象,并且 Trouton 比值都远大于 3.根据流动中液晶织态结构的变化解释了实验现象,并对入口收缩流动的实验数据处理方法作了改进,比 Beery 的方法更为合理,也具有更广的适用性.

关键词 热致性液晶共聚酯,流变行为,拉伸,织态结构

热致性液晶共聚酯(TLCP)自八十年代中后期实现了工业化生产以来,研究工作重点转向其加工过程及制品开发,而关键是深入理解 TLCP 的流动行为.对 TLCP 剪切流动行为已有较充分的研究^[1],但有关其拉伸流动行为的研究极为缺乏.已经知道拉伸流动对 TLCP 取向发展有很大的影响^[2],并控制着制品的力学性能.研究高温下运动流体的拉伸流动行为缺乏有效的方法.1972 年 Cogswell^[3]首先得到了收缩口模入口压降的解析解,可用于测量流体的拉伸粘度.在此基础上 Gibson 等^[4,5]进一步完善了采用收缩流动测量拉伸粘度的方法.由于该方法简便实用,因而受到广泛关注^[6,7].Beery 等^[8]采用入口收缩流动方法测量了 Vectra 系液晶共聚酯的拉伸粘度.最近 Pickles 等^[9]采用同样方法研究填充液晶共聚酯的拉伸流动行为.值得注意的是 TLCP 作为结构流体,其拉伸流动行为不同于一般的聚合物,与流动中的织态变化与分子取向有密切关系,目前这方面的研究尚不多见.为此本文采用入口收缩流动的实验方法研究了改性 PET/80PHB 液晶共聚酯(文中以 LCP80 表示)的拉伸流动行为,考察了拉伸速率、温度等对其拉伸粘度、Trouton 比的影响,并根据流动中液晶织态结构的变化解释了实验结果.

1 入口收缩流动方法

1972 年 Cogswell^[3]采用圆柱坐标和微元力平衡方法第一个给出了收缩口模入口压降的解析解,他假设入口压降可分成由剪切和拉伸流动引

起的两部分,它们可以分别计算,剪切粘度采用幂律模型而假设拉伸粘度为常数.由于圆柱坐标只适用于收缩角较小的情况,并且微元力平衡方法用于幂律流体时必须进行数值解,为此 Gibson 等^[4]进一步采用球坐标和能量恒算方法对入口收缩流作了更全面的分析,假设流体剪切及拉伸粘度均服从幂律模型:

$$\eta_E = A\epsilon^{n-1} \quad (1)$$

$$\eta_s = B\dot{\gamma}^{m-1} \quad (2)$$

相应的应力表达式为:

$$\sigma = \eta_E \epsilon = A\epsilon^n \quad (3)$$

$$\tau = \eta_s \dot{\gamma} = B\dot{\gamma}^m \quad (4)$$

其中 A, n, B, m 分别为拉伸与剪切粘度幂律模型参数.

采用能量守恒方法分别得到由剪切和拉伸引起的入口压降 P_s, P_E 的表达式:

$$P_s = \frac{2B\sin^3(\theta/2)}{3m(\theta/2)^{1+3m}} \left(\frac{1+3m}{4m} \right)^m \left(\frac{4Q}{\pi R_1^3} \right)^m \left(1 - \left(\frac{R_1}{R_0} \right) \right)^{3m} \quad (5)$$

$$P_E = \frac{2A}{3n} \epsilon^n \left(1 - \left(\frac{R_1}{R_0} \right) \right)^{3n} \quad (6)$$

$$P_{ent} = P_E + P_s \quad (7)$$

其中 Q 为体积流率, θ 为入口收缩角, R_1 为毛细管直径, R_0 为料筒直径, ϵ 为收缩口模出口处的平均拉伸速率.

$$\epsilon = \frac{Q}{\pi R_1^3} \sin(\theta/2) (1 + \cos(\theta/2)) \quad (8)$$

根据毛细管流变仪测得流体的剪切粘度参数和入口压降值,可计算其拉伸粘度.具体步骤归纳为:(1)在毛细管流变测量中采用 Bagley 方法得到入口压降值 P_{ent} ; (2)经入口压力校正计算剪切粘度的幂律模型参数 B 、 m ; (3)根据式(5)计算由剪切流动引起的入口压降值 P_s , 并得到 $P_E = P_{\text{ent}} - P_s$; (4)根据式(6),将 $P_E - \dot{\epsilon}$ 在双对数坐标纸上作图,直线斜率为 n ,由截距计算 A ,得到拉伸粘度的幂律模型参数,再由 A , n 计算拉伸粘度.

根据上述方法可直接获得拉伸粘度的模型参数,而无需如文献[8]中假定 $m = n$ 再计算拉伸粘度.这对于不同物系均能适用,而且如表 1、2 所示,对于 LCP80, m 与 n 并不相等.

Table 1 Power law constant of shear viscosity at different temperatures

	$B(\text{Pa} \cdot \text{s}^m)$	m
290℃	1054	0.61
300℃	500	0.61
320℃	278	0.64

Table 2 Power law constant of extensional viscosity at different temperatures

	$A(\text{Pa} \cdot \text{s}^n)$	n	r
290℃	2.7×10^5	0.44	0.99
300℃	9.0×10^4	0.54	0.99
320℃	7.6×10^4	0.28	0.98

2 实验部分

2.1 原料

实验中所用的热致性液晶聚合物 LCP80 是由国家受力结构材料工程塑料中心提供的 PET/PHB 系共聚酯,其中对羟基苯甲酸(PHB)的摩尔含量约为 80%,并经第三组分改性,非常接近无规共聚酯.DSC 曲线显示,LCP80 在 285℃ 附近有一较弱的熔融峰,结晶度小于 10%^[1].

由于 LCP80 是共聚酯,高温含水容易发生降解,因此每次实验前 LCP80 粒料均在 110℃ 的真空烘箱中干燥 48h.

2.2 流变测量

所有流变测量均在 Instron 3211 毛细管流变仪上进行.料筒直径 9.53mm,毛细管直径 1.55mm,长径比分别为 16.7、40 和 50,入口收缩角均为 90°.

测量前料筒中的物料预热 5min,温度控制的精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$.

将压杆速率换算成表观剪切速率并经 Rabinowitsch 校正;根据记录的压力值计算总压降,按 Bagley 方法将压降对毛细管长径比作图并外推至 $L/D = 0$,以确定毛细管入口压降值.再按上述方法计算拉伸粘度值.

2.3 织态结构

采用德国产 Leitz-Wetzler 偏光显微镜(POM)配以热台观察 LCP80 的织态及拉伸流动对织态的影响,用于观察的样品是直接由经拉伸流动后的样条或纤维表面上撕下或切下的薄膜.将薄膜浸在载玻片上的折射油中,在偏光显微镜下直接观察和拍摄.

3 结果与讨论

3.1 入口压降

根据 Bagley 方法得到不同温度下入口压降与体积流率的关系,如图 1 所示,温度上升 P_{ent} 下降,在相同温度下 P_{ent} 随剪切速率而增加,但在 320℃ 时上升趋势变小.

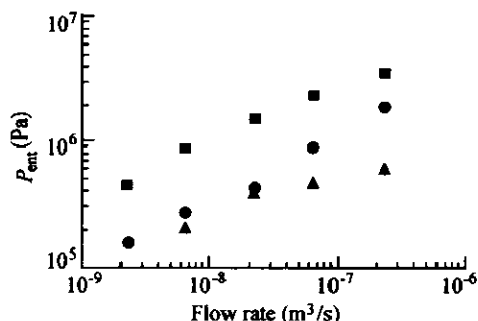


Fig. 1 The effect of flow rate on the entry pressure loss at different temperatures

■ 280℃; ● 300℃; ▲ 320℃

图 2 是 300℃ 时 LCP80 的入口压降与总压降的比值随剪切速率的变化.在 L/D 为 16.7 和 50 时, $P_{\text{ent}}/P_{\text{total}}$ 的平均值分别为 0.52 和 0.3,且几乎不随剪切速率变化.这一数值明显高于一般的聚合物,在 Vectra 系液晶共聚酯中也存在类似现象^[8].上述结果表明在 LCP80 的毛细管流变测量中,即使毛细管长径比较大,也有必要进行 Bagley 校正.

根据(5)式计算不同流率时由剪切流动引起的入口压降值 P_s .其中 LCP80 剪切粘度的幂律模型参数如表 1 所示.将测得的 P_{ent} 减去 P_s 得到不同流率时由拉伸流动引起的入口压降 P_E .

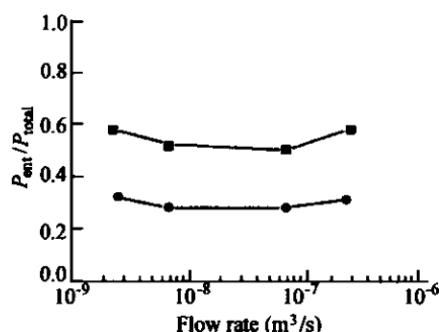


Fig. 2 The effect of flow rate on the entry/total pressure loss at 300°C at various L/D
■ 16.6; ● 50

P_E/P_S 比值与流率关系如图 3 所示. 可见在入口收缩流中由拉伸流动所引起的压降是主要的, 在所有情况下由剪切流动引起的入口压降值都小于总入口压降的 4%. 同时随流率增加, 温度上升, P_E/P_S 值下降.

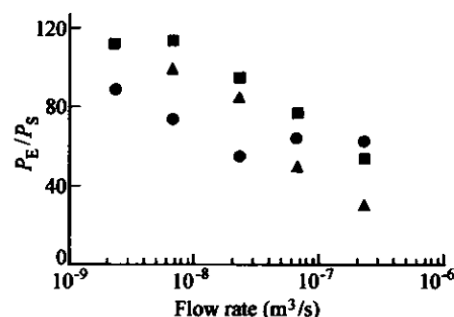


Fig. 3 The effect of flow rate on the extensional/shear pressure drop ratio at different temperature
■ 290°C; ● 300°C; ▲ 320°C

3.2 拉伸粘度

将不同温度下 P_E 对 ϵ 在双对数坐标中作图, 如图 4 所示, 图中直线由最小二乘法关联得到. 根据式(6)由直线的斜率和截距可分别计算不同温度下拉伸粘度的幂律模型参数, 结果如表 2

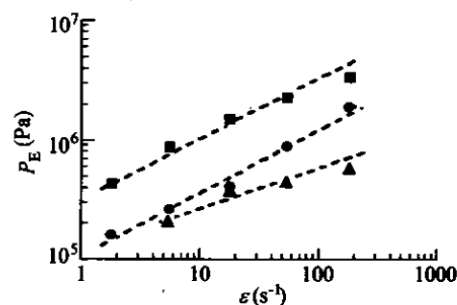


Fig. 4 The extensional pressure drop vs. extensional rate at different temperatures
■ 290°C; ● 300°C; ▲ 320°C

所示, 由相关系数 r 可知数据线性较好, 说明在拉伸速率 1 到 100s^{-1} 之间 LCP80 的拉伸粘度符合幂律模型.

由式(2)计算不同温度下 LCP80 的拉伸粘度随拉伸速率的变化, 如图 5 所示, 在本实验的温度和拉伸速率范围内 LCP80 均表现出拉伸稀化现象.

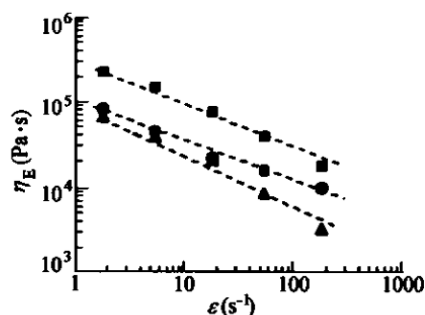


Fig. 5 The effect of extensional rate on the extensional viscosity at different temperatures
■ 290°C; ● 300°C; ▲ 320°C

TLCP 是结构流体, 它的拉伸流动行为与织态结构有密切关系. 图 6 比较了拉伸流动前后液

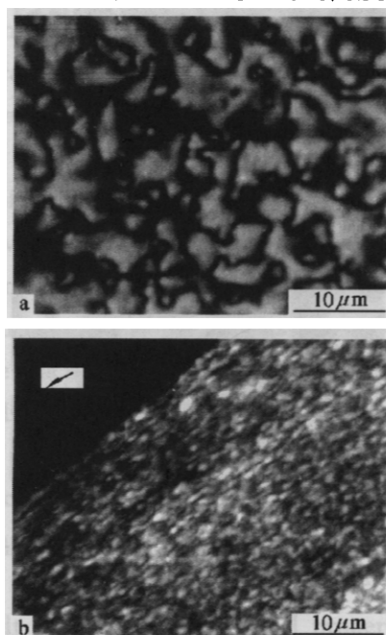


Fig. 6 Nematic texture of LCP80
a) Before extensional flow at 300°C
b) After extensional flow on the direction of the arrow when $DR = 23$ at 300°C

晶织态的变化. 可见在拉伸流动中液晶织态中的“微区”沿流动方向伸展, 长径比增加, 出现“微纤”织态, 并沿拉伸方向高度取向, 表现出不同于液晶

纹影织态的宏观取向有序织态.同时分子沿拉伸方向取向,取向度显著提高.LCP80 的拉伸稀化现象与拉伸流动中分子高度取向及取向有序织态的出现有关,随着拉伸应变速率的增加,更多的分子链段沿流动方向取向,微区发展成伸展的微纤维织态,使得拉伸流动的阻力明显下降,拉伸粘度不断减小.此外在入口收缩流中 LCP80 表现出很大的入口压降,这与在拉伸流动中的分子取向和伸展微纤维织态的出现也有密切关系.

同时如表 2 所示,在 $T=320^{\circ}\text{C}$ 时拉伸粘度的幂律指数明显降低,说明拉伸稀化现象更加显著,这与不同温度下 LCP80 的织态结构有关.图 7 是 290°C 和 320°C 时液晶织态的偏光显微镜照片.由图可见,在 320°C 下向列相纹影织态更加粗大,向错密度明显低于 290°C 下的情况,这使向错周围分子取向能力上升.同时在 320°C 时残余结晶全部熔融,也使分子取向能力提高,从而在拉伸流动中表现出更加明显的拉伸稀化现象.

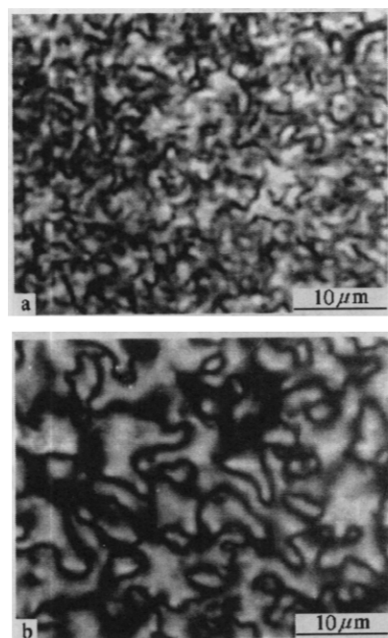


Fig. 7 Polarized optical micrographs of LCP80 films
a) 290°C ; b) 320°C

3.3 Trouton 比

为了进一步了解 LCP80 流体的粘弹性,将拉伸粘度与相应的剪切粘度作比较是十分有益的,通常定义 Trouton 比为:

$$T_R(\epsilon) = \frac{\eta_E(\epsilon)}{\eta_S(\gamma)} \quad (9)$$

由于难以确定式中 ϵ 与 γ 的一一对应关系,运用式(9)计算 Trouton 比时存在一定的模糊性, Jones

等^[10]基于对无弹性非牛顿流体的简单分析,定义了单轴拉伸时修正的 Trouton 比:

$$T_R(\epsilon) = \frac{\eta_E(\epsilon)}{\eta_S(\sqrt{3}\epsilon)} \quad (10)$$

即在分母中用数值等于 $\sqrt{3}\epsilon$ 的剪切速率值求取剪切粘度.对于无弹性流体, T_R 值为 3;对于一般流体, T_R 值偏离 3 的程度则表明流体的弹性对流动影响的强烈程度.

图 8 是不同温度下 LCP80 的修正 Trouton 比值随平均拉伸速率的变化.可见在所有情况下 LCP80 的 Trouton 比值均远大于 3,随温度上升, T_R 值下降,并且在同一温度下 T_R 值随拉伸速率上升而下降.

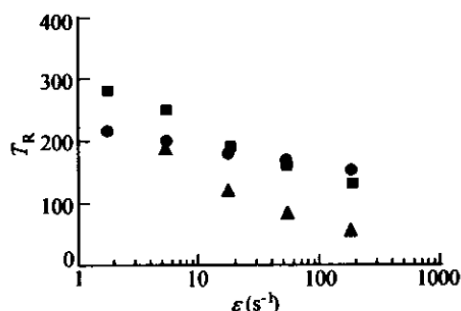


Fig. 8 Modified Trouton ratio versus extensional rate at different temperatures

■ 290°C ; ● 300°C ; ▲ 320°C

高 Trouton 比值既说明 LCP80 是高弹性熔体,同时也反映了拉伸粘度在分析加工过程中的流动状况时的重要作用.

综上所述,采用收缩流动方法测量拉伸粘度,在处理数据时可通过最小二乘法关联 P_E 与 ϵ 的关系直接得到拉伸粘度的幂律模型参数.

LCP80 的入口压降很大,在毛细管长径比为 50 时约占总压降的 30%.其中由拉伸引起的入口压降是主要的,在本实验条件下由剪切引起的入口压降均小于 4%.

在本文研究的拉伸速率和温度范围内 LCP80 均表现出拉伸稀化现象. Trouton 比值随温度和平均拉伸速率的上升而下降,但在所有情况下都远大于 3.

LCP80 的拉伸稀化现象及大入口压降值与其在拉伸流动中的分子高度取向和出现宏观取向有序织态结构有密切关系.

致谢 在本文成稿过程中,蒙韩哲文、吴平平教授提出宝贵意见,作者在此向他们表示诚挚的感谢.

REFERENCES

- 1 Li Ming(李铭), Dai Gance(戴干策). *Journal of Functional Polymers*(功能高分子学报), 1997, 10(2): 143~148
- 2 Kenig S. *Polym Eng Sci*, 1987, 27: 887~892
- 3 Cogswell F N. *Polym Eng Sci*, 1972, 12: 64~73
- 4 Gibson A G, Williamson G A. *Polym Eng Sci*, 1985, 25: 968~979
- 5 Gibson A G. *Converging Dies*. In: Collyer A A, Clegg, D W, eds. *Rheological Measurement*. London: Elsevier Applied Science, 1988. 49~93
- 6 Macosco Christopher W. *Rheology: Principle, Measurement and Applications*. New York: VCH Publishers, 1994. 326~332
- 7 Binding D M. *Contraction flows and new theories for estimating extensional viscosity*. In: Collyer A A, eds. *Techniques in Rheological Measurement*. London: Chapman & Hall, 1993. 1~32
- 8 Beery D, Kenig S, Siegmann A. *Polym Eng Sci*, 1992, 32: 14~19
- 9 Pickles A P, Gibson A G. *Polym Eng Sci*, 1996, 36: 23~33
- 10 Jones D M, Walters K, Williams P R. *Rheol Acta*, 1987, 26: 20~30

EXTENSIONAL FLOW BEHAVIOR OF A THERMOTROPIC LIQUID CRYSTAL COPOLYESTER

LI Ming, SUN Bin, DAI Gance

(Polymer Processing Lab, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The extensional flow behavior of a modified PET/PHB type thermotropic liquid crystal copolyester (LCP80) was studied by using the contraction flow method with a capillary rheometer. The investigation focused on the effects of the extensional strain rate and temperature on the extensional viscosity and Trouton ratio through experimental measurements. The nematic texture variation and molecular orientation during extensional flow at various temperatures were also observed. Experimental results have shown that the entrance pressure losses, which decreased with temperature and increased with the flow rate, were particularly large. The entrance pressure loss reached about 30% of the total pressure drop even at $L/D = 50$, which was significantly larger than that of conventional polymers. It meant that the end correction in the capillary rheometer could not be omitted even when a long capillary is used. In the entrance pressure loss the extensional component was dominant and the shear component was less than 4% in all cases. This was attributed to the orientation development due to extensional flow as the polymer flew through the converging entry section, which was confirmed by the macroscopic ordered texture development after extension. At extensional strain rates from 1 to 100 s^{-1} , LCP80 exhibited extension thinning, this phenomenon was more obvious at temperatures above 300°C due to the increased orientation ability of the rigid molecule chains. The extensional viscosity and the shear viscosity both could be empirically described by the power law model at various temperatures, but the model parameters were quite different. Besides, the Trouton ratios, decreasing with the temperature and extensional rate, were always much greater than the Newtonian values, indicating a high elasticity of the LCP80 melt. The above rheological properties were explained according to the texture observation.

Key words Thermotropic liquid crystal copolyester, Contraction flow, Extensional flow, Texture, Molecule orientation