

· 研究简报 ·

## 一个热致液晶高分子-高聚物复合体系的粘度函数\*

益小苏 赵高明 王惠民

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

**关键词** 热致液晶高分子, 原位复合, 流动模型, 粘度函数

国内外对热致液晶高分子材料 (TLCP) 的研究均发现, 将少量 TLCP 加入到树脂基体中能有效地降低其粘度, 同时能在一定条件下提高复合材料的力学性能, 具有所谓原位增强作用。目前的研究工作主要集中在热塑性塑料 (TP) 与 TLCP 原位复合的工艺定性研究方面, 如[1]。相当多流变性能研究<sup>[2,3]</sup>的结果表明, 一些 TP/TLCP 原位复合体系的剪切粘度不符合线性加和法则, 甚至比同样条件下两纯组分的粘度小得多, 从而能够有效地改善高粘度聚合物的加工性能。本文引入若干假设, 提出并用实验数据验证了一个可用于表征 TP/TLCP 原位复合体系粘度变化规律的函数。

### 1 材料与实验

1.1 原材料 TLCP 为 Bayer 公司的挤出粒料 KU9231。TP 为吉林大学的聚醚砜 (PES)。TLCP 和 PES 按重量比 10:90 和 30:70 共混。共混前, 将物料在 115°C 下干燥 24h 以上。在一台  $\phi 35$  高温型双螺杆挤出机上共混挤出并造粒。

1.2 流变实验 PES/TLCP 体系的流变曲线在 Instron 3211 型毛细管流变仪上测试。实验前物料在 125°C 下真空干燥 4 小时。

### 2 粘度方程的推导

可以认为高聚物熔体在毛细管中近似稳态的剪切粘性流动, 为了考查 TP/TLCP 复合体系粘度与组分含量的关系, 先引入两个基本参数:

临界界面剪切力  $\tau_c$  (Pa): 指当 TP/TLCP 两相界面(或两层之间)刚好发生相对滑移时的界面剪切力;

相对运动阻尼系数  $\alpha$  ( $m^{-1}$ ): 当两相在界面发生滑移时的不等速剪切运动的粘滞系数。

若  $\phi$  为复合体系中 TLCP 的体积百分含量, 再假设  $\alpha$  与  $\phi$  有下述关系:

$$\alpha = \alpha_0 \times \phi^{-\varepsilon} / (1 - \phi) \quad (1)$$

式中  $\varepsilon$  为一个反映 TLCP 浓度对促进流动的效果系数,  $\alpha_0$  为一个只与体系组分及分散结构有关、而与组分含量无关的反映体系由于界面滑移所造成的剪粘作用的参数。

在毛细管流动达到稳态平衡时, 又设剪切力的分布不受纤维存在的影响, 则有:

$$\Delta V \alpha \eta_0 = \tau_w \times 2r / D_0 - \tau_c \quad (2)$$

式中  $\Delta V$  为界面相对滑移速度 (m/s),  $\eta_0$  为基体粘度 (Pas),  $r$  为液晶微区离毛细管中心距离 (m),  $D_0$  为毛细管直径 (m),  $\tau_w$  为管壁剪切应力 (Pa)。实验发现剪切流动

\* 1993-05-14 收稿; 国家自然科学基金和国家高技术新材料领域专家委员会资助项目

诱导而原位生成的液晶微区的直径  $d$  在  $1\text{nm}$  到  $10\mu\text{m}$  不等,远小于  $D_0$ ,故可被看作均匀分布在基体中的微元来处理。当基体相为连续相,而液晶相为不连续的分散相时,上述流动模型的条件成立。

两界面发生相对滑移的条件是界面剪切力大于临界界面剪切力  $\tau_c$ ,因而存在一个不出现滑移现象的临界半径  $r_c = D_0/2 \times \tau_c/\tau_w$ 。在对 TP/TLCP 体系流变行为的研究中,曾观察到复合体系的“降粘”现象以及 TLCP 相在近毛细管壁处的富集现象和皮芯结构,这个观察结果支持了本模型中“临界半径”的假定条件。

为便于进一步分析,以牛顿流体为例。设液晶相粘度  $\eta_1$ ,粘度比  $\delta = \eta_1/\eta_0$ ,纯基体定压力降的流量为  $Q = \pi D_0^3 \tau_w / (32\eta_0)$ ,并定义  $\lambda = \tau_c/\tau_w$  为无量纲的归一化临界半径。忽略毛细管入口流动及暂态流动,并考虑到在临界半径  $r_c$  内的液晶微区对复合体系的流量没比线性加和法则有更多或更少的贡献,显然当  $\lambda > 1$  即  $\tau_c > \tau_w$  时,液晶相对体系流量不会导致额外的贡献,而当  $\lambda \leq 1$  时在等压力降下稳态层流时,因界面上的滑移作用所产生的对体流量的额外贡献  $\Delta Q$  分析如下:

设在近壁处有一薄层,其厚度与其中的液晶微区直径  $d$  相等,并设所有的液晶相都已纤维化,则在该层的液晶纤维数  $n$ :

$$n = 4\phi D_0/d \quad (3)$$

设一根液晶纤维因界面上的滑移作用对复合体系中液晶流量的贡献为  $\Delta Q_1$ ,则根据质量守恒,基体流量也有相应的贡献  $\Delta Q_1(1-\phi)/\phi$ ,则上述薄层中因界面上的滑移作用所导致的  $\Delta Q_n$  为:

$$\begin{aligned} \Delta Q_n &= n\Delta Q_1/\phi = 4\Delta Q_1 D_0/d = 4\Delta V \pi d D_0 \\ &= 4\pi d D_0 (\tau_w - \tau_c) / (\alpha_0 \eta_0) \\ &= 4\pi d D_0 \tau_w (1 - \lambda) \phi^\epsilon (1 - \phi) / (\alpha_0 \eta_0) \\ &= Q (128 d \phi^\epsilon (1 - \phi) (1 - \lambda) / \alpha_0 / D_0^2) \end{aligned} \quad (4)$$

设共有薄层数  $m = k D_0/d$ ,  $k$  为线性系数。根据(4),可以认为所有滑移层对体流量的额外总贡献  $\Delta Q$  为:

$$\Delta Q = 128 k Q \phi^\epsilon (1 - \phi) (1 - \lambda) / \alpha_0 / D_0$$

定义:

$$\Delta Q = K Q \phi^\epsilon (1 - \phi) (1 - \lambda) \quad (5)$$

式中  $K = 128 k / (\alpha_0 D_0)$ 。则等压力降或等管壁剪切力条件下复合体系的粘度  $\eta_c$  为:

$$\eta_0/\eta_c = 1 - \phi + \phi/\delta + K \phi^\epsilon (1 - \phi) (1 - \lambda) \quad (6)$$

注意模型的适用条件为:  $\lambda \leq 1$ ; 液晶体积含量不太高,因为液晶含量  $\phi$  的增大,液晶微区直径可能会增大,甚至发生相反转 (TLCP 变为连续相);此外也不考虑弹性效应;还要求液晶滴小尺寸均匀混合,液晶相非连续分散,等剪切力或等压力降流动而不是等剪切速率流动等。

由于体积含量不仅不易准确测定而且随温度而变化,为了方便,本文用重量百分比代替来讨论。

### 3 实验验证

图 1 是  $310^\circ\text{C}$  下 PES/TLCP 复合体系的熔体流变曲线。除 PES 外, TLCP 及其

复合体系熔体较符合幂律定律,其幂律指数分别为 0.41、0.49。PES/TLCP 复合物流变曲线与纯液晶的相似,只是粘度大幅度减小,低于两纯组分的粘度,不符合通常的线性加和法则。随液晶重量百分含量的增加,复合物粘度也继续减小,从而能够改善 PES 的流动性能。一般认为,是毛细管入口流动使液晶微区取向,并起到润滑作用从而使粘度降低。

图 2 中的数据由流变曲线插值得到,实线为方程(6)的拟合曲线。表 1 给出了相应的拟合结果。体系的粘度比  $\delta$  随剪切应力  $\tau$  的增大而减小,而  $K(1-\lambda)$  值则反之,但参数  $\epsilon$  变化不大,都在 1 附近。PES/TLCP 体系中  $K(1-\lambda)$  值随剪切应力增大的趋势与复合体系挤出复合丝内的液晶纤维分布(皮芯结构及近皮层的液晶成纤度高)相一致,也跟粘度比与成纤度的关系相一致,意味着  $K$  值的大小表明了纤维化程度的大小。又由  $K$  与  $D_0$  的关系可进一步推论,小的挤出口模直径  $D_0$ 。较容易使液晶成纤度提高。

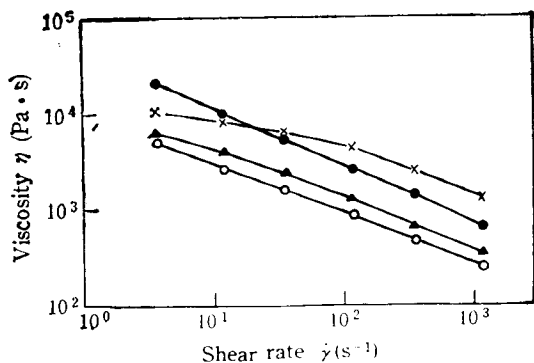


Fig. 1 Viscosity curve of PES/TLCP blends  
PES/TLCP  $\times 100/0$   $\blacktriangle 90/10$   $\circ 70/30$   $\bullet 0/100$

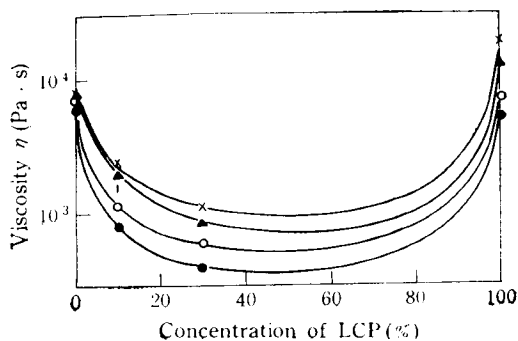


Fig. 2 Viscosity as a function of LCP concentration for PES/TLCP blends  
 $\tau$ (kPa)  $\times 80$   $\blacktriangle 100$   $\circ 125$   $\bullet 200$

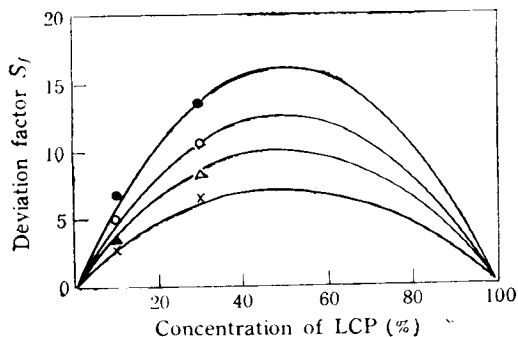


Fig. 3 Deviation factor from blending regularity as a function of LCP concentration (PES/TLCP)  
 $\tau$ (kPa)  $\times 80$   $\blacktriangle 100$   $\circ 125$   $\bullet 200$

Tab. 1 Parameters of PES/TLCP2

$\tau$ (kPa)	$K(1-\lambda)$	$\epsilon$	$\delta$
80	32.13	1.03	2.259
100	43.43	1.14	1.583
125	45.94	0.90	0.962
200	55.78	0.88	0.838

Tab. 2 Parameters of viscosity function

$K$	$\epsilon$	$\tau_c$ (kPa)
87.058	0.988	53.95

在上述粘度比范围内,若将  $K$ 、 $\tau_c$  及  $\varepsilon$  当作平均效应来看,则由方程(6)拟合得到图 3 中实线所表示的结果,其拟合参数见表 2。由图可见, PES/TLCP 体系实验结果与方程曲线符合得较好。图中纵坐标为复合体系粘度对线性加和法则的偏离因子:

$$S_f = \eta_0/\eta_c - (1 - \phi) - \phi/\delta \quad (7)$$

### 参 考 文 献

- [1] Dutta D, Fruitwala H, Kohli A, Weiss R A. *Polym Eng Sci*, 1990, **30**(17): 1005  
 [2] Carfagna C. *J Appl Polym Sci*, 1991, **43**: 839  
 [3] Blizard K G, Federici C, Federico O, Chapuy L L. *Polym Eng Sci*, 1990, **30**(22): 1442

## VISCOSITY CHARACTER AND EXPRESSION OF THERMO-TROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYMER-POLYMER IN-SITU COMPOSITE

YI Xiaosu, ZHAO Gaoming, WANG Huimin

(Department of Polymers Science and Engineering Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** On the basis of the steady state flow model in the capillary, the viscosity of the blends of the thermotropic liquid crystalline polymer (TLCP) and the thermoplastics (TP) were studied. In this paper, several assumptions were brought up to derive a function of viscosity as a function of the volume percent of the TLCP. By compared with the experimental results, this formula was confirmed to be useful to express the viscosity of TP/TLCP blends.

**Key words** Liquid crystalline polymer, In-situ blending, Flow model, Viscosity function