

· 研究简报 ·

热致液晶高分子微纤的形貌特征和一个模量分析的方法*

益小苏 沈 烈

(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、弹性模量、注塑

由于主链型热致液晶高分子(LCP)的高模量、高强度、易取向、低粘度等特性,当将这种高分子以较低体积含量掺入其它高分子基体熔融后,分散相的LCP将流动诱导原位成纤,生成增强相纤维。原位复合材料因此得名^[1]。LCP本身及其共混母料都可以熔融纺丝,其纤维性能与纺丝及牵伸工艺的关系与一般高分子纤维的规律相同。原位生成的LCP纤维一般为短纤维,它包埋在基体相之中,在随基体相一起的熔态流动中形成,其成纤规律与增强机制不同于纯LCP的纺丝^[2]。

本工作研究了在给定的注塑流动条件下,原位生成的LCP纤维增强相的分布规律,以及原位形成的LCP纤维的弹性模量估算,其目的在于为先进的原位复合增强材料提供基础分析方法。

试验步骤

试验前所有物料均在120℃经4小时真空干燥,尔后以PC:LCP重量配比80:20干燥混合。熔融混合挤出造粒在一台同向旋转双向螺杆捏合机(ZSK, Werner & Pfleiderer公司)上完成。螺杆

Tab.1 Properties of the polymers tested^[3]

	PC Sinvet 303	LCP Vectra A 950
Density ρ (g/cm ³)	1.20	1.40
Young's modulus E (MPa)	2500	13000
Tensile strength σ_B (MPa)	65	156
HDT/ A (℃)	130	168
Elongation at break (%)	>150	2.6

直径30 mm,长径比例34.03。混合成的熔料经水浴后切粒。共混母料经过注塑制备成拉伸试样。注塑机(Arburg Allrounde 700-23/305 ECO)的螺杆直径30 mm,长径比为23.70。自1区开始各区温度分别为:270℃、280℃、290℃、295℃。口模温度为变量,模具壁温为90℃。注塑压力1000 bar,保压500 bar。注塑拉伸试样的尺寸参照DIN 53455形状3(测试段截面积10×4 mm²)。衣架式浇口,单向注入,每次注塑得到平行的两个试样。为创造不同的流动效果,注塑制样在以上参数恒定的条件下,改

* 1993年9月20日收到;本工作获国家自然科学基金,国家高技术新材料专家委员会和联邦德国DAAD基金会的资助

变注射体积流量及口模处熔体温度, 共制备了四批样品 (表 2)。

Tab.2 Injection molding conditions

No. of the samples	1	2	3	4
Flux volume (cm ³ /s)	8	8	80	80
Melt temperature (°C)	280	320	280	320

为了分析注塑试样的显微结构, 先将试样沿流向切开, 用类似金相制样的方法磨平、抛光, 暴露其内部。然后经过适当刻蚀处理, 制成光学显微照片。对所有 4 批试样的侧剖面显微照片进行放大和光学图像处理, 并依靠 LCP 与基

体的光学图像反差, 测出 LCP 纤维的长径比及面积含量。反复重复以上工作, 并根据 4 批不同的注塑工艺分类, 可获得统计上的比较可靠的关于 LCP 分散状况、纤维形貌及分布的信息。就实验方法本身, 这是一个比较费力费时的处理方法, 还有待进一步改进。拉伸试验执行标准 DIN 53455。试验在恒应变速率条件下进行, 应变速率为 1000%/ 小时。本文给出的数据均为 5 个以上试样的平均值, 各试样数据之间的分散性很小。

理论模型

LCP 在加工过程中原位成纤, 其纤维分布是不均匀的。由显微结构分析结果可以看出, 按其纤维分布的不均匀特征, 可将试样截面大致地分成三个区域, 即芯层、剪过渡层和皮层。这个结构与许多文献如 [3]、[4] 等一致。在力学处理上, 可将这 3 层模拟为在流动和力作用方向上的等应变并联模型。以 E_1 、 E_2 、 E_3 分别表示试样中芯层、过渡层和皮层的材料弹性模量; A_1 、 A_2 、 A_3 分别表示相应区域垂直于力作用方向的截面积, 则有试样总模量和总面积的公式为

$$A_{\text{total}} = \sum_{i=1}^3 A_i;$$

$$E_{\text{total}} = \sum_{i=1}^3 E_i \times \frac{A_i}{A_{\text{total}}} \quad (1)$$

若把短纤维看作孤立地埋藏在复合材料基体中, 略去了纤维间的相互作用, 则根据 Cox 模型^[5], 试样中各层的弹性模量分别为:

$$E_i = E_f \Phi_i \eta_i + E_m (1 - \Phi_i) \quad i = 1, 2, 3 \quad (2)$$

其中 E_f 、 E_m 分别为纤维和基体的弹性模量, Φ_i 为各层中纤维的体积分数, η_i 为纤维长度修正因子, 它是纤维长径比和纤维体积分数的函数;

$$\eta_i = 1 - \frac{\tan h x}{x}; \quad x = \sqrt{\frac{2}{\ln\left(\frac{2}{\Phi_i} \times \frac{\pi}{\sqrt{3}}\right)}} \times \frac{E_m/E_f}{1 - \nu_m} \times \left(\frac{1}{d}\right)_i$$

其中 $1/d$ 为纤维的长径比, ν_m 为基体的泊松比。这里取 $\nu_m = 0.3$ 。

结果与讨论

力学性能测试得到如下数据:

$E_{PC}=2500\text{ MPa}; E_{LCP}=13000\text{ MPa};$
基体截面收缩系数 $\nu_{PC}=0.35$. 20%LCP
含量共混物的模量 E_B , 依表 2 中 1、2、3、
4 四种工艺条件的不同分别为: $E_B=4922;$
4648; 4092 和 3704 MPa. 将这些模量
值对 LCP 含量作图成图 1, 发现它们大
致地都落在线性关系的理论曲线上.

从注塑试样沿流向 (Y -轴) 的剖面
上看, 试样内明显存在着垂直于 Y -轴
的沿试样宽变方向 (X -轴, $B=10\text{ mm}$)
和沿厚度方向 (Z -轴, $d=4\text{ mm}$) 的结
构不均匀现象. 尽管这种不均匀是连续变

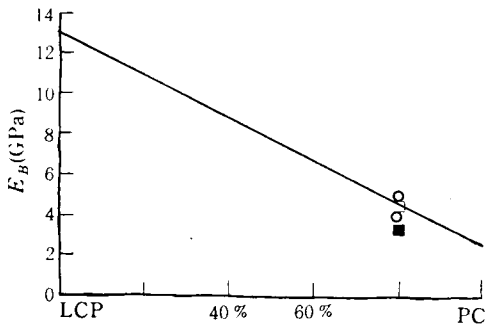


Fig.1 Comparison of Young's modulus E_B of the tested samples containing 20% LCP with the theoretical values according to the mixing rule
○ samples 1; □ samples 2;
● samples 3; ■ samples 4.

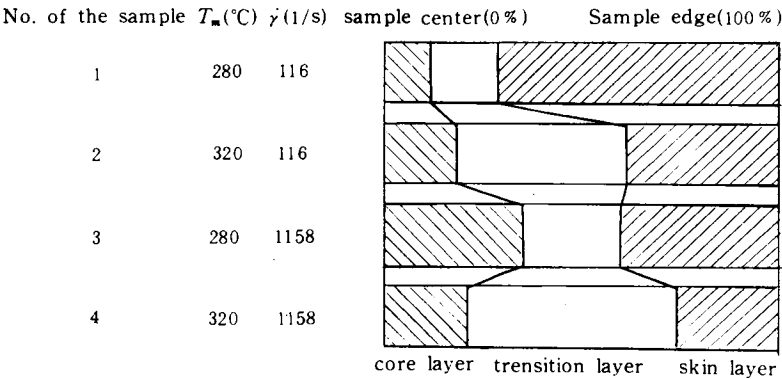


Fig.2 Distribution of layer thickness in dependence upon melt temperature and shear rate

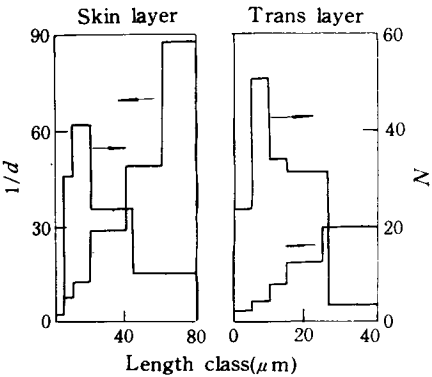


Fig.3 Characteristic distributions of the aspect ratio and the LCP-fibers content in the skin- and transition layer of the samples 1

化的, 但为了定量分析, 仍能大致区分出极薄的表皮, 表皮中几乎没有 LCP 含量; 皮下边界层, 其中有双向延展的 LCP 微区; 高剪切层, 其中含高长径比的沿 Y 轴的定向 LCP 微纤; 过渡区, 含小长径比的定向 LCP 微纤; 核心区, 含类似于颗粒体的 LCP. 为简化分析起见, 可将表皮、皮下边界层与高剪切层合并为皮层, 估计分析误差很小. 表 2 中 4 批试样的层厚分布规律测量结果见图 2.

由显微结构分析发现, 根据 4 种工艺条件不同, 试样中不同层厚各层中的 LCP 含量及 LCP 分散相的长径比均显著不同, 图 3 作为例子, 给出试样 1 (Samples 1) 中皮层和过渡层内 LCP

微纤的长径比分布及含量分布。图 4 给出根据这批测试结果所做的对 4 批不同工艺条件试样的平均的定量结果。比较表 2 可以发现, 较低熔体温度的注塑促进增强效果, 这时的皮层厚度较大, 长径比亦较大; 而提高体积流量将削弱增强效果, 其原因也许是高速注塑造成的紊流及高剪切对 LCP 微区的强力分散与切断。

将实测的材料常数和实测的 LCP 含量及其微区的长径比等数据代入改进的 Cox 模型方程 (1), 则方程简化为复合体的模量 E_{total} 与 LCP 微区模量 E_f 之间的函数 $E_{\text{total}} = f(E_f)$, 其理论计算结果见图 5。高 E_f 值总造成 E_{total} 曲线的单调上升, 而 LCP 微纤的含量越多, 长径比越大, 则 E_{total} 的绝对值越高。试验的 4 种注塑条件依次递减。

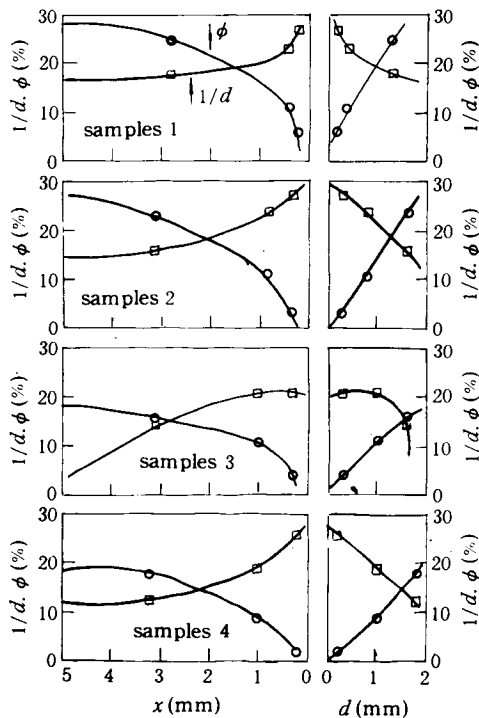


Fig.4 Distribution of the content ϕ and aspect ratio l/d of the LCP fibers in width (x) and thick (d) direction for 4 processing conditions of the samples according to Tab.2

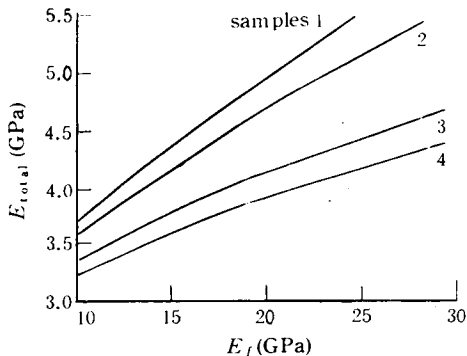


Fig.5 Total Young's modulus E_{total} as function of LCP-modulus E_f calculated by experimental results and using the modified Cox-equation

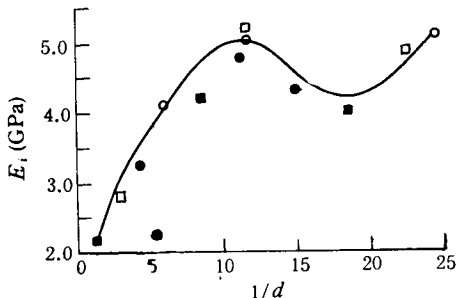


Fig.6 Influence of aspect ratio of LCP fibers on the theoretical Young's modulus E_i of the every layers
○ samples 1; □ samples 2; ● samples 3; ■ samples 4

再将实测的 4 个试样宏观模量 E_B 代入函数, 或利用图 5 的曲线反求出对应的 E_f 值, 则发现这 4 种工艺条件下所算出的 E_f 值几乎相等: $E_f \approx 19 \text{ GPa}$ 。这个关键的结果表明, 尽管试样的制备工艺条件不同, 4 批试样中各 3 层的 LCP 微纤长径比及含量均不相同, 试样的宏观模量也不同, 但原位形成的 LCP 微纤的模量按改进的 Cox 模型估算, 却是一个材料常数。这表明, 使长径比改变的那些流变因素并不能象正应力下喷丝或牵伸

那样改变纤维的刚性, 或者说, 剪切流动诱导成纤在这种情况下仅仅是分散相几何形状的变化, 而没有物理性质的变化, 不能造成纤维刚性随长径比增加而增加。

根据短纤维增强理论^[6], 增强体长径比的变化是一个调节力学性能的敏感因素。图 6 的结果为根据改进的模型 (方程 (2)) 在实测数据的基础上取 $E_f = 19 \text{ GPa}$ 时算得的。由图可见, 随 LCP 长径比增加, 复合体的模量 E_i 也增加, 但在 $l/d > 10$ 之后, E_i 值出现一些波动。

图 7 是四个不同加工条件的试样在其宽度 x 方向与厚度 d 方向上的弹性模量理论预报值 (圆点)、理论分布曲线 (实线) 及与实测的宏观模量值 (虚线) 的比较。从图中可以看到, 在试样的宽度 (X 轴) 及厚度 (Z 轴, d) 方向上, 弹性模量总是在过渡层达到最大值, 而在芯层最小。由显微结构分析的实验结果知, 在试样的外层, 纤维长径比大, 但含量低; 芯层纤维含量高, 但长径比小。因此在具有较高的纤维含量及较大的纤维长径比的中间层, 弹性模量达到最大值。此外, 预报模量分布的面积平均大致与实测的宏观模量值相等。其次, 比较表 2 的注塑条件可以发现, 较高熔体温度下的注塑, 也许是由于与模具壁温的温差较大的缘故, 一般导致出现较大的模量变化梯度, 特别是在过渡层与芯层之间。较低的 280°C 料温及较小的注射体积流量 ($8\text{cm}^3/\text{s}$), 即试样 1, 对应了较均匀的模量分布及相对较高的模量绝对值。

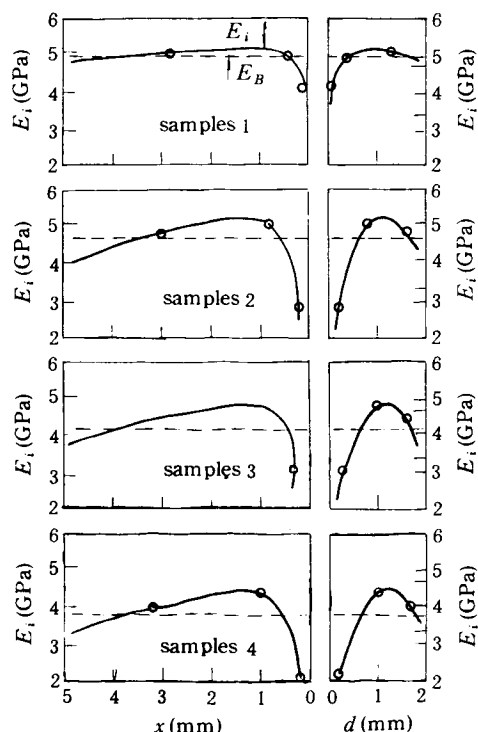


Fig. 7 Theoretical modulus distribution E_i in width (x) and thick (d) direction for 4 processing conditions of the samples in comparison with the measured values E_B

参 考 文 献

- [1] Kiss. G., *Poly. Eng. Sci.*, **1987**, 27 (6), 410
- [2] Kenig. S., *Poly. Eng. Sci.*, **1987**, 27 (12), 887
- [3] Brinkmann. Th., *Herstellung und Weiterverarbeitung fluessigkristalliner Polymerblends*, Diss. RWTH Aachen, **1992**, 40 and 115
- [4] Menges. G., *Intern. Poly. Processing*, **1987**, 2 (2), 77
- [5] Cox. H. L., *Brit. J. Appl. Phys.*, **1952**, 3, 72
- [6] Troost. A., *Einfuehrung in die allgemeine Werkstoffkunde metallischer Werkstoffe I*, B. J. -Wissenschaftsverlag, Zuerich, **1984**, 260

MORPHOLOGICAL CHARACTERISTIC OF LIQUID CRYSTALLINE POLYMER FIBERS AND A STUDY ON ITS MODULUS

YI Xiaosu, SHEN Lie

(Dept. of Polymer Sci. & Eng., Zhejiang University, Hangzhou. 310027)

ABSTRACT

The morphological characteristic such as layer structure, layer thickness and the content as well as the aspect ratio of the in-situ formed liquid crystalline polymer fibers by injection molding was investigated and quantitatively measured. According to the inhomogeneous distribution of the fibers, a three-layer-model was set up. It's very difficult to determine the mechanical properties of the LCP fibers because they were in-situ formed and always embedded in the matrix. In this paper, a micromechanical model based on Cox model has been established to determine the Young's modulus of the fibers. It has been shown that all the shear induced in-situ fibers seem to have same Young's modulus as material related constant, independent upon the processing conditions, even though the different processing conditions result in significant change of the fiber content and the aspect ratio. Therefore, for in-situ formation of the LCP fibers, shear condition may only influence the geometric structure, but not the mechanical characteristics.

Key words Thermotropic liquid crystalline polymer, In-situ composites, Injection molding, Young's modulus