

芳香族共聚酯液晶熔体流变学

黄美荣 李新贵*

(天津纺织工学院纺化系, *膜分离工程研究所, 天津, 300160)

提要 较全面综述了热致液晶性芳香族共聚酯(TLCP)熔体流变学的最新研究成就, 指出 TLCP熔体具有许多特征流变行为, 存在屈服应力、低粘度、负第一法向应力差、孔口收缩、长松弛时间及它们显著的剪切速率(振动频率)、温度、时间和热历史的依赖性。

关键词 共聚酯液晶熔体、稳态流变学、动态流变学、瞬态流变学、相变流变学

热致液晶性芳香族共聚酯是近10年来迅速发展起来的一类新颖高分子材料, 因其高强度、高模量、耐高温等优异性能而日益受到人们的重视, TLCP材料的开发应用研究方兴未艾。流变学是联系高聚物的制备与应用之间的重要桥梁, 它既与高聚物产品的制造有关, 同时又对使用性能产生极大影响, 因为液晶态在流动过程中能产生持久的各向异性, 正是这种各向异性决定了产品的性能谱。

与柔性链高聚物熔体相比, TLCP熔体具有许多独特流变行为, 比如显著的剪切变稀特性、高度的热历史依赖性、长的松弛时间、显示屈服应力、负第一法向应力差和孔口收缩。因此有必要系统描述其加工行为、评价其流变特性, 以指导熔体加工工艺, 获取性能优良的最终产品。有关高聚物液晶态流变学已有综述报道^[1~6], 但它们主要侧重液晶溶液, 对液晶熔体的流变性能总结还很不全面。本文拟对TLCP熔体流动曲线及稳态、动态、瞬态和相变流变性能的最新研究成就进行较系统的评述。

一、液晶熔体的流动曲线

TLCP熔体的典型粘度(η)与剪切速率($\dot{\gamma}$)或应力(σ)流动曲线可分为三个明显区域: 区域 I——很低 $\dot{\gamma}$ 下的剪切变稀区; 区域 II—— η 几乎恒定的准牛顿区; 区域 III

——高 $\dot{\gamma}$ 下的第二剪切变稀区, 该三种特征区域的存在是由剪切流动引起液晶态中多区结构逐渐破坏所致(图1)。但并非所有液晶熔体都同时出现三种流动区域, 有的只出现区域 I 和 II 而无区域 III, 有的只出现区域 I。如60对羟基苯甲酸(PHB)/40聚对苯二甲酸乙二酯(PET)即TLCP(I₂)熔体于210℃及 $10^{-2} \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ 范围内呈现剪切变稀区域 I 特征。当然仅从流动曲线本身难以判断区域 I 或 II, 还须考察屈服应力和流动行为

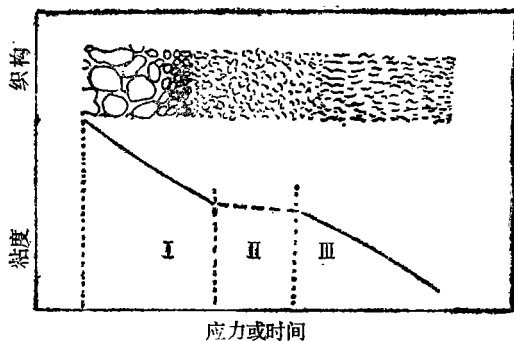


图1 TLCP熔体结构与流动曲线之间的关系



黄美荣 讲师。1963年生, 1985年和1987年毕业于中国纺织大学化纤系先后获学士和硕士学位, 现从事高分子材料研究与教学工作, 已发表论文近10篇。

的历史依赖性来识别其真正所属区域。

1. 区域 I 的流动行为^[7,9~12]

区域 I 的流动行为不仅受液晶态织构的强烈影响,而且受高聚物的制备过程、热历史及应变史的影响,该区域常常出现屈服应力,意味着形变诱发了某种织构的产生,该区域有三种流变机理。

(1) η 对 $\dot{\gamma}$ 的依赖性是由于管壁处的分子取向与剪切场中的分子取向之间的竞争而引起,因为毛细管壁处存在一种取向垂直于管壁且 η 比取向平行于管壁的核心层大的流层,其厚度与毛细管的直径无关,而随 $\dot{\gamma}$ 的加大而减小。

(2) 从液晶织构考虑,认为区域 I 为堆叠区域的塑性流动,屈服应力由液晶态中的无序结构引起,其大小取决于无序结构所占比例,无缺陷试样的屈服应力基本为零。按照该机理,堆叠区域结构仅对应于区域 I 的流动,不产生净取向,单区连续相结构仅对应于相当高的 $\dot{\gamma}$ 。然而实际上不同区域结构的流动行为却难以区分,首先,液晶的光学织构依赖于粘度计的锥角,而 η 却与此无关;其次,有些液晶存在堆叠区域结构时其 η 却是常数,属区域 II 流动;再者,有些液晶在区域 I 就转变成了分散的多区结构。尽管如此,该机理还是为液晶态的流动行为与织态结构之间的关系提供了良好的开端。

(3) 第三种机理与液晶特性无关,主要由于高聚物液晶在某些过程中发生相分离或缔合现象而引起屈服应力,并出现剪切变稀区域 I。热历史是多相结构破坏的原因之一,因此高聚物液晶的 η 对热历史相当敏感。

2. 区域 II 的流动行为^[2,12]

对高聚物液晶熔体,区域 II 是很窄的。比如6-羟基-2-萘甲酸/对氨基苯酚-对苯二甲酸(75/25)共聚酰胺酯 TLCP(II)在350~355℃温度区域呈现区域 II 行为,其非牛顿指数 $n=0.90\sim0.92$ 。与小分子相比,高聚物液晶织构在外加力场下要稳定得多,该区域

的流变行为主要与液晶织构有关。目前对于 TLCP 在该区域的流变行为了解得相当少。

3. 区域 III 的流动行为^[12~16]

有关区域 III 的流动行为还未获得任何概括性结论。研究得较为广泛的是 TLCP(I)(表1),Jerman等指出,该 TLCP 熔体不仅具有比各向同性 PET 熔体低得多的区域 III 粘度,而且在低得多的 $\dot{\gamma}$ 下显示剪切变稀特征,其分子链松弛时间约为 PET 的1000倍,其它 TLCP 也具有类似特征,只是目前还难以确定剪切变稀区到底属于区域 I 还是区域 III。

4. 通用流动曲线的建立^[12,16~19]

通常的高聚物流动曲线是 η 与 $\dot{\gamma}$ 或 σ 的关系曲线,随熔体温度不同,流动曲线也不同。如能将温度消去,建立一条在十分宽广的 $\dot{\gamma}$ 范围内与温度无关的通用流动曲线,不仅具有重要理论意义,而且将指导加工设备设计及过程优化等。Shenoy 等提出了利用熔体流动指数(MFI)建立通用流动曲线的简便方法,他们导出了下列公式:

$$\eta \cdot \text{MFI} = 4.98 \times 10^4 \rho L, \quad \frac{\dot{\gamma}}{\text{MFI}} = \frac{1.83}{\rho}$$

式中 ρ 为高聚物密度, g/cm³; L 为测试负荷, kg。可见 η 和 $\dot{\gamma}$ 经 MFI 修正后与温度无关,这意味着如果将 $\eta \cdot \text{MFI}$ 与 $\frac{\dot{\gamma}}{\text{MFI}}$ 作图可得到独立于熔体温度的通用流动曲线,其中 MFI 可通过熔融指数仪测得,当温度不适宜而无法直接测得时,可通过 $\eta \sim \dot{\gamma}$ 流动曲线获得。这样可将原来若干条 $\eta \sim \dot{\gamma}$ 曲线转换成一条 $\eta \cdot \text{MFI} \sim \frac{\dot{\gamma}}{\text{MFI}}$ 通用流动曲线。Gonzalez 等提出了另一种建立通用流动曲线的更简便的方法,他们以 $\left[\frac{\dot{\gamma}(T_R)}{\dot{\gamma}(T)} \right]$ (T_R 为参考温度)为移动因子,从数条 $\eta \sim \dot{\gamma}$ 曲线获得了一条 $\eta \sim (\log \dot{\gamma}) \cdot \left[\frac{\dot{\gamma}(T_R)}{\dot{\gamma}(T)} \right]$ 通用流动曲线。这样他们分别以这两种不同方法建立了多种配比的 TLCP(I)和(II)在宽广温度范围内的

通用流动曲线, 且拟合得很好, 由它们可导出任何温度时的流变性能。

二、液晶熔体的稳态流变学

1. 屈服应力^[16, 20~26]

TLCP熔体存在屈服应力, 其 σ 和第一法向应力差(N_1)均不能回复到零。屈服应力的产生表明熔体内部存在某种结构, 这种结构会随测试而变, 且改变的时间将超过测试的时间尺度, 表现出长时间的瞬变状态和形变历史的依赖性。但并非所有的液晶熔体都存在屈服应力, 在很宽广的 $\dot{\gamma}$ 范围内, 液晶熔体一般为假塑性流体。TLCP(I_a)熔体的屈服应力随温度从190℃上升到350℃而从20kPa较快地降为100Pa。TLCP(III)熔体的屈服应力也随温度上升而下降, 以TLCP(III_b)在270℃时具有最大屈服应力为4kPa。不仅如此, 液晶熔体的假塑性度也随 $\dot{\gamma}$ 增大而下降。

2. 剪切变稀特性^[24~35]

液晶熔体在十分宽广的 σ 或 $\dot{\gamma}$ 内都具有明显而持续的剪切变稀特性(表1), 比较TLCP(I_a)和275℃时PET熔体流动曲线发现, 当 $\dot{\gamma}$ 较低时, (I_a)的粘度约为PET的一半, 且随 $\dot{\gamma}$ 加大, (I_a)的粘度显著下降, 而PET粘度几乎不变, 一直持续到 $\dot{\gamma}=10^2\text{s}^{-1}$ 时才略有下降。实际上该液晶熔体在 $\dot{\gamma}$ 低于 10^{-2}s^{-1} 时就已发生剪切变稀, 只是 $\dot{\gamma}$ 太低难以测定而已。

液晶熔体具有明显剪切变稀特性的原因为液晶熔体在流动过程中是以液晶态中的无数各自有序区域作为流动单元的, $\dot{\gamma}$ 的加大将使这些有序区域及其内部的刚性分子链沿流动方向发生大范围定向排列, 从而大大减弱了流动过程中分子链间的牵曳力, 导致熔体 η 大幅度下降。当 $\dot{\gamma}$ 继续增至很大时, 由于这种有序的定向排列已全部完成, 因此其 η 基本恒定。也有人认为是由于高聚物的不完全熔融导致假塑性熔体, 使 η 随 $\dot{\gamma}$ 的增大而下降。

3. 影响液晶熔体粘度的主要因素^[12, 14, 29, 30, 33, 34, 36, 37]

(1) 化学结构 TLCP的化学结构对 η 的影响通常来自于它对熔体液晶性能的影响。对于TLCP(I)在PHB摩尔含量从0到80%时, 熔体 η 呈现先上升后下降最后又上升的三个变化阶段, 第一阶段对应于各向同性熔体; 第二、三阶段对应于液晶熔体, 只是当PHB含量增至80%时, 聚合物熔点高于测试温度而使 η 上升。另外, PHB含量加大会使 η 对 $\dot{\gamma}$ 的敏感性加大, 以60PHB/PET最为明显。因为该熔体液晶性强, 在较低的 $\dot{\gamma}$ 下即可发生很好的定向排列。在含萘环的TLCP(V)中也观察到了类似现象。

(2) 温度 在不太宽广的温度范围内, TLCP熔体符合Arrhenius方程, 其粘流活化能一般为70~170kJ/mol。表2列出了TLCP(V_a)的活化能。可见比PET的(E_a) $\dot{\gamma}_w=54.47\sim83.80\text{kJ/mol}$ 大得多, 说明液晶熔体粘度具有较大的温度依赖性。也有少数TLCP具有异常大的粘流活化能, 如TLCP(II)在240~270℃时(E_a) $\dot{\gamma}_w$ 为377kJ/mol, 在280~355℃时降为184kJ/mol, 在360~380℃时回升到222kJ/mol。

4. 结构粘度^[29, 34]

液晶熔体的流动行为与熔体内部结构化程度即结构粘度指数 $\Delta\eta$ 密切相关, $\Delta\eta$ 越小, 可纺性越好。TLCP(V_a)在253℃和 $\dot{\gamma}_w$ 为 100s^{-1} 时具有最大的 $\Delta\eta$ 为3.67。温度升高, 熔体易于流动并逐渐拆散分子间作用造成的结构而使 $\Delta\eta$ 变小, 因此TLCP(V_a)在270℃和 $\dot{\gamma}_w$ 为 1000s^{-1} 时具有最小的 $\Delta\eta$ 为0.90。当然 $\dot{\gamma}$ 的加大也将有利于分子链的流动取向而使 $\Delta\eta$ 变小。

必须指出, 至今对TLCP熔体的内部结构了解甚少, 还有待于借助X射线衍射仪、电子显微镜及流变光学技术来研究与熔体流变性能密切相关的熔体结构。

5. 第一法向应力差^[16, 20, 27, 31, 33~41]

表 1 几种典型TLCP熔体的剪切变稀特性

编号	TLCP 链 结 构	温度, °C	$\dot{\gamma}$, s ⁻¹ 或 σ , kPa	n 或 η , Pa·s
I	$\text{f O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{f}_m\text{f OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{f}_n$ (a) $m/n=60/40$ (b) $m/n=80/20$	190~340 275~340	$0.01 < \dot{\gamma} < 1000$ $0.1 < \dot{\gamma} < 8000$	0.33~0.67 2000降至5
II	$\text{f O}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}_2\text{f}_{75}\text{f HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{f}_{25}$	240~300 310~380	$5 < \dot{\gamma} < 5000$ $10 < \dot{\gamma} < 10000$	0.19~0.35 0.69~0.92
III	$\text{f O}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}_2\text{f}_m\text{f O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{f}_n$ (a) $m/n=25/75$ (b) $m/n=42/58$	330~350 280~310	$5 < \sigma < 500$ $2 < \sigma < 500$	1000降至10 5000降至10
IV	$\text{f O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}_2\text{f}_{100}\text{f OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{f}_{85}$ $\text{f OC}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{f}_{13}$	290~325	$0.1 < \dot{\gamma} < 1000$	0.30~0.85
V	$\text{f O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{f}_6\text{f O}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{O}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{f}_m$ (a) $l/m/n=69/25/6$ $\text{f OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{OC}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}_2\text{f}_n$ (b) $l/m/n=67/27/6$	250~285 230~280	$3 < \dot{\gamma} < 1000$	0.30~0.80 0.40~0.90
VI	$\text{f O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}_2\text{f}_m\text{f O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}_2\text{f}_n\text{f OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{f}_{100}$ (a) $m/n=97.5/2.5$ (b) $m/n=100/0$	276~290 282~355	$100 < \dot{\gamma} < 10000$	0.34 0.55
VII	$\text{f O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}_2\text{f}_{100}\text{f OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{f}_{80}\text{f OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{f}_{20}$	302~320	$100 < \dot{\gamma} < 10000$	0.41

表 2 TLCP(V_a)的两种粘流活化能,
温度范围 253~280 °C

σ	$\dot{\gamma}_w$, s ⁻¹	$(E_\eta)_{\dot{\gamma}_w}$ kJ/mol	σ_w , kPa	$(E_\eta)_{\sigma_w}$ kJ/mol
0.9	10	137.8	1	162.1
0.7	100	116.9	10	166.9
0.6	500	88.74	30	155.7
0.4	1000	77.10	50	175.3

法向应力是熔体弹性的表现之一, TLCP熔体的第一法向应力差 N_1 呈现负值。如

TLCP(I_b) 在较小的剪切应力范围内显示负 N_1 值, 先经过一个负极大值后减小到零, 随后变为正值并随 $\dot{\gamma}$ 而增加。 N_1 值还随流变仪间隙宽度减小而增大。 N_1 为零时的临界剪切速率 $\dot{\gamma}_c$ 随温度增加呈直线下降, 如果将该直线外推至 $\dot{\gamma}_c$ 为零, 发现当温度大于 332 °C 时就不再存在负 N_1 值, 实验的确证明了这一点。实际上 332 °C 正是 TLCP(I_b) 中富 PHB 相开始熔融的温度。看来负 N_1 值是由于体系的两相结构所起来, 然而 TLCP(I_a) 在软化点附近却未能测得任何负 N_1 值。

负 N_1 值受间隙宽度影响也令人费解, 然

而在较高的 $\dot{\gamma}$ 下正 N_1 值却与间隙宽度无关。虽然边界效应、扫描电子显微镜织态观察、屈服应力等都难以圆满解释负 N_1 的存在,但基于连续理论方程可得出负 N_1 是完全可以存在的。

6. 乳口收缩现象^[13, 24, 27, 29, 31, 34, 42]

TLCP的胀大比 D_e/D 都较小,有的甚至小于1而发生乳口收缩现象。TLCP(IV)在295℃时随 $\dot{\gamma}$ 从50增大到1000s⁻¹,其 D_e/D 先迅速从1.0下降至最小值0.75后又上升至0.85。TLCP(I)和(III)的 D_e/D 亦小于1,且随 $\dot{\gamma}$ 增大而下降。TLCP(I_b)₂在260℃时 D_e/D 为1左右,且随 $\dot{\gamma}$ 增大或毛细管长径比加大而略微下降,而285℃时却随 $\dot{\gamma}$ 增加有所上升。

液晶熔体胀大比小于1可能有许多原因,首先,屈服应力的存在会阻碍弹性回复;其次,液晶熔体在毛细管中的流动基本属柱塞流动,这种流动是不会发生弹性回复的。负 N_1 值也许与较小的 D_e/D 值有关,然而TLCP(I_a)只存在正 N_1 值,TLCP(I_b)虽显示负 N_1 值,但其 D_e/D 又大于1。所以导致液晶高聚物胀大比小于1的真正原因还难以定论。然而可以想象,液晶流体是由具有一定形状和尺寸的有序区域组成的,由于刚性链的存在,它们在流动过程中并不发生太大的改变,流动停止后仅产生很小的弹性回复。从这一意义上来说,液晶高聚物很象高填充高聚物。当然这种解释有待显微镜观察结果的证实。

TLCP的胀大比还具有明显的温度依赖性,随温度升高 D_e/D 值加大。TLCP(I)在温度升到310℃以上时其 D_e/D 与PET接近。这是因为温度升高会导致液晶有序性下降,促使各向同性相生成,另外高温下可能发生热降解,在挤出物中形成气泡,这都将使 D_e/D 变大。

7. 末端效应^[12, 13, 23, 35]

TLCP熔体的入口压力损失与 σ_w 之比

($\Delta P_{ent}/\sigma_w$)较大,而且随 $\dot{\gamma}$ 增大或温度下降而线性增大。比如TLCP(I)的 $\Delta P_{ent}/\sigma_w$ 最大为20, TLCP(I_b)₂的 $\Delta P_{ent}/\sigma_w$ 最大可达60,比非液晶熔体要大得多。可认为是由于刚性分子链在毛细管中取向所引起,刚性分子链相当长的松弛时间又使得这些能量在出口处难以回复,液晶熔体的许多初生纤维和注模件具有高度取向结构即是有力证据。

三、液晶熔体的动态流变学

液晶熔体动态粘弹性与流动机理密切相关,它可较好地解释一些稳态剪切流动的结果。

1. 温度及时间对液晶熔体粘弹性的影响^[25, 43~48]

Graziano等研究了氯代氢醌/对苯二甲酸/1,2-二(对羧基苯氧基)乙烷(50/25/25)共聚酯TLCP(VII)在 ω 为0.1~100s⁻¹的频率范围内的动态粘弹性,其复数粘度 η^* 随频率增加几乎直线下降,储能模量 G' 和损耗模量 G'' 随频率增加几乎直线上升,并且在不同的温度下, η^* 、 G' 、 G'' 与频率的关系曲线均呈类似形状,说明该TLCP体系适合于时间-温度迭合规律,其动态粘流活化能约为300kJ/mol。

TLCP(I_b)熔体的动态振荡剪切流动研究表明,305℃时 G' 在较低的频率下显示平台,表明熔体内存在着高度限制的分子链,随 ω 加大 G' 上升则意味着分子链的柔性和活动性加大。熔体温度升至315℃时, G' 不再出现平台。Done等发现TLCP(I)和(III)熔体的 η^* 、 G' 和 G'' 随着温度下降均先缓慢上升而后快速上升,直至熔体固化,说明该TLCP适宜于吹塑和吹膜成形。

随着高温下持续时间的延长,TLCP熔体的 η^* 、 G' 和 G'' 将快速加大,这反映出熔体粘弹性有所加大。对苯二甲酸/氯代氢醌/间苯二酚/4,4'-联苯二酚(50/30/15/5)共聚酯TLCP(IX)熔体持续13分钟后, η^* 约增

大了5倍,并且增加趋势贯穿于整个实验,当持续时间从25分钟增至78分钟时,非牛顿行为有所发展,即 η^* 随频率加大而快速下降。78分钟以后均显示非牛顿行为。 $\omega = 0.159\text{s}^{-1}$ 时,持续时间从0增至78分钟将导致 η^* 增大50倍。时间延长还将使 G' 、 G'' 下降,这些现象可能是由于熔体相结构变化所引起。

2. 热历史对液晶熔体粘弹性的影响^[43]

液晶熔体的粘弹性在很大程度上受热历史的影响,Done等分别将TLCP(I_a)和(I_b)加热到275℃和340℃保留数分钟后再降至240℃和285℃测试,发现它们的 η^* 比直接于240℃和285℃下测得的要低,尤其以TLCP(I_a)的 η^* 下降更为显著。必须指出该TLCP在高温下并未发生降解,故这不是由于热降解导致的,而是由于高温形成的向列相过冷现象造成的。但有些液晶熔体的 η^* 并不受热历史的影响,比如Vectran(LCP 2000)则无上述现象。

3. 动态与稳态流变性能比较^[16]

Wissbrun发现大多数TLCP的 N_1 值比 $2G'$ 值大5~100倍,但 η^* 与 η 的关系依赖于TLCP的种类和测试温度。TLCP(I_a)在240~280℃之间 η^* 约为 η 相等,当温度为210℃时, $\eta^* \gg \eta$ 。

4. 应力松弛及弹性回复^[27,28,32,42,43,49~51]

液晶熔体的应力松弛行为强烈地依赖于输入应变循环里的剪切停止位置。对于TLCP(VIII)熔体应变停止在0 rad比 $\pi/2$ rad有快得多的应力松弛速度,应力松弛速度也随测试频率的加大而加快,温度升高只使应力松弛速度略有加快。应用线性粘弹模型可预言振荡剪切停止后的应力松弛行为。

液晶熔体对小振幅振荡将产生高弹响应,在低剪切应力下其弹性响应非常大,弹性模量(约400Pa)至少比非液晶熔体低两个数量级。但当应力增大到1kPa时,非液

晶熔体便开始显示弹性回复,而TLCP的高弹性却开始衰退。

四、液晶熔体的瞬态

流变学^[9,18,22,52]

瞬态流动特性是指突然施加剪切时应力的增长和剪切突然停止后应力的衰减。比起稳态性质来说,它可提供更多的液晶熔体结构变化的信息,图2给出了TLCP(I_a) 275℃时典型的 σ 增长及衰减情形。 σ 达到稳态前,在很短的时间和应变值小于1的范围内出现了一个尖锐的过溢峰,其峰形随 $\dot{\gamma}$ 的加大而更加尖锐。当 $\dot{\gamma} > 10\text{s}^{-1}$ 时, σ 在50~60应变值范围内还会出现第二个过溢峰。第一个过溢峰很可能是由于起始液晶态里的多区结

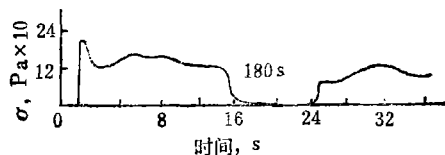


图2 TLCP(I_a)熔体的应力增长
锥板粘度计,测试 $\dot{\gamma} = 10\text{s}^{-1}$,温度为275℃

构被剪切破坏所引起;第二个峰一般是由于熔体中非液晶部分所引起。芳香族聚酰亚胺液晶溶液不出现第二个应力过溢峰就是一个证据,另外还可能与液晶熔体本身的特性有关。

剪切一旦停止, σ 便迅速衰减至零(图2),此时即使让 σ 进行长达3分钟的松弛,无论再对熔体进行正方向还是相反方向的剪切,第一过溢峰都不再出现,说明要在已受剪切作用的熔体中重新形成起初的多区结构需要很长的时间。当然有些液晶熔体由于存在屈服应力在剪切停止后 σ 并不会衰减至零。

瞬态流动过程中 N_1 表现较为复杂,比如TLCP(I_a)的 N_1 值并不产生双峰现象,而是在某一值附近随时间发生周期性变化,而TLCP(I_b)在流动一开始, N_1 便出现一个更高的正过溢峰,最后围绕某一正的平衡值周

期变化, 停止剪切, N_1 便衰减至负值, 大小与正过溢峰相当。

波动不定的 N_1 值很难说是由于液晶熔体的区域结构或链结构引起的, 真正原因有待进一步探讨。

五、液晶熔体的相变流

变学^[12, 53~55]

与非液晶熔体完全不同的是, 液晶熔体在适当温度下将发生液晶相到各向同性相的转变, 并伴随着特异的流变行为。如TLCP(VI₂) (T_m 、 T_{N1} 和 T_i 分别为276℃、359℃和390℃) 随 $\dot{\gamma}$ 加大, η 呈幂律规律下降, 表3列举了该熔体的 n 值, 它们均属于非牛顿流体, 而且在未完全熔融及两相共存时 n 值都较小, 此时偏离牛顿流动的程度都较小。表3还指出向列相熔体的 n 值几乎与各向同性相的 n 值相等, 这可认为是由于刚性分子链具有较长的松弛时间所致。然而该TLCP在相转变温度(340~380℃)附近处于两相共存区域时, 粘度却随温度升高而增大, 这一反常行为是由于非均相体系中 η 比各向异性相大的各向同性相的体积分数随温度升高不断增加的缘故。上述规律随 $\dot{\gamma}$ 提高而逐渐

表 3 TLCP(VI₂)的相变流变行为

温度, °C	270~290	300~340	360~380	400
相态	部分熔融固体	向列液晶熔体	两相共存熔体	各向同性熔体
n	0.17~0.34	0.48~0.58	0.21~0.30	0.51

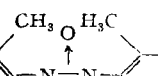
减弱, 主要因为高 $\dot{\gamma}$ 亦能迫使无序的各向同性相沿剪切方向取向, 导致各向同性相与各向异性相之间的差异趋于消失的缘故。

表4给出了几种反常 η 与温度关系的TLCP, 这种反常关系均因熔体发生了液晶相到各向同性相的转变而引起。

六、结 束 语

TLCP熔体流变学的研究相当活跃, 已取得很大进展, 然而, 该领域还面临许多重要课题: 诸如液晶熔体流变状态方程、粘度各向异性、孔口收缩及负 N_1 值的根本原因、孔口收缩与高弹响应之间的矛盾等。由于TLCP熔体流变性能与织构密切相关, 因此流变光学技术已成为更有力的研究手段。只有在深入细致的流变学研究基础上, 才可能进一步研究TLCP的特殊加工技术, 使其产品性能接近理论极限。

表 4 TLCP熔体随温度升高时的粘度反常变化规律

TLCP 链 结 构	温度, °C	粘度变化
$\text{f-O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{f}_{75}\text{f-NH-C}_6\text{H}_4\text{-O-OC-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{f}_{25}$	355~362	增大2倍
$\text{f-O-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{f}_{52}\text{f-O-C}_6\text{H}_4\text{-O-OC-C}_6\text{H}_3\text{-CO}_2\text{f}_{48}$	330~370	增大10倍
$\text{f-O-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O}_2\text{f}_{50}\text{f-OC-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{f}_{40}\text{f-OC-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{f}_{10}$	310~370	增大10倍
$\text{f-O-C}_6\text{H}_4\text{-O(CH}_2\text{)}_{10}\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-O}_2\text{f}_{50}\text{f-OC-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{f}_{45}\text{f-OC-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{f}_5$	260~300	增大
$\text{f-O-C}_6\text{H}_3\text{-N=N-C}_6\text{H}_3\text{-O-OC(CH}_2\text{)}_{10}\text{CO}_2\text{f}_n$ 	148~160	快速增大

参 考 文 献

- [1] Baird, D. G., "Liq. Cryst. Order in Polym.", Academic, NY, 1978, p237.
- [2] Wissbrun, K. F., *J. Rheol.*, 1981, 25, 619.
- [3] Kulichikhin, V. G., Malkin, A. Y. and Papkov, S. P., *Polym. Sci., USSR*, 1984, 26, 499.
- [4] White, J. L., *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 1985, 41, 241.
- [5] 升田利史郎、藤原健一, 高分子, 1987, 36, 106.
- [6] 许元泽、钱人元、章其忠、陈寿曦, 全国第二届高分子液晶学术会议预印集, 郑州, 1989, 50.
- [7] Onogi, S. and Asada, T., "Rheology, Plenum Press", New York, 1980, p127.
- [8] Cogswell, F. N., "Recent Adv. in Liq. Cryst. Polym.", "Elsevier Appl. Sci.", Publ., London., 1985.
- [9] Tseng, H. C., Silver, D. L. and Finayson, B. A., *Phys. Fluids.*, 1976, 15, 1213.
- [10] Ericksen, J. L., "Mech. of Visco. Fluids", ASEM, NY, 1977, p22.
- [11] Nielsen, L. E., "Polym. Rheol.", Marcel Dekker., NY, 1977.
- [12] Gonzalez, J. M., Munoz, M. E., Cortazar, M., Santamaria, A. and Pena, J. J., *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 1990, 28, 1533.
- [13] Jerman, R. E. and Baird, D. G., *J. Rheol.*, 1981, 25, 275.
- [14] Jackson, W. J. and Kubfuss, H. F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, 1976, 14, 2043.
- [15] Griffin, A. C. and Havens, S. J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1979, 49, 239.
- [16] Wissbrun, K. F., *Bri. Polym. J.*, 1980, 163.
- [17] Shenoy, A. V., Saini, D. R. and Nadkarni, V. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27, 4399.
- [18] Shenoy, A. V. and Saini, D. R., *Rheol. Acta.*, 1984, 23, 368.
- [19] Shenoy, A. V. and Saini, D. R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1986, 135, 343.
- [20] Parasadarao, M., Pearce, E. M. and Han, C. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27, 1343.
- [21] Baird, D. G., *IUPAC 28th Macromolecular Symp.*, 1982, 753.
- [22] Baird, D. G., *Polym. Prepr., ACS*, 1983, 24(2), 292.
- [23] Casson, N., "Rheol. of Disperse Systems", C. C. Mill. Edn., Pergaman., 1959, 24.
- [24] Sugiyama, H., Lewis, D. N., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, 30, 2329.
- [25] Yang, D. K. and Krigbaum, W. R., *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 1989, 27, 819.
- [26] Bhattercharga, S. K. and Misra, A., *Polym. Eng. Sci.*, 1990, 30, 124.
- [27] Gotsis, A. V. and Baird, D. G., *J. Rheol.*, 1985, 29, 539.
- [28] La Martia, F. P. and Valenza, A., *Polym. Eng. Sci.*, 1989, 29, 625.
- [29] 李新贵, 硕士学位论文, 中国纺织大学, 上海, 1986年1月.
- [30] Bickel, A., Shaw, M. T. and Samulski, E. T., *J. Rheol.*, 1984, 28, 647.
- [31] Simoff, D. A. and Porter, R. S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1984, 110, 1.
- [32] Kiss, G., *J. Rheol.*, 1986, 30, 585.
- [33] 周征龙、武秀阁、黄美荣, *Polym. Eng. Sci.*, 1988, 136.
- [34] 孙桐、李新贵、周征龙、武秀阁, 中国纺织大学学报, 1989, 15(5), 29.
- [35] Ide, Y. and Ophir, Z., *Polym. Eng. Sci.*, 1983, 23, 261.
- [36] 黄美荣、李新贵, 液晶高分子材料科学, 天津纺织工学院, 天津, 1990年6月.
- [37] Ciferri, A., Krigbaum, W. R. and Meyer, R. B., "Polym. Liq. Cryst.", Academic Press, New York, 1982.
- [38] Ericksen, J. L., *Koll. Zeit.*, 1960, 173, 117.
- [39] 升田利史郎、高桥雅兴、藤原健一, 日本第34回高分子讨论会预稿集, 1985, 34, 1060; 2209.
- [40] Gotsis, A. D. and Baird, D. G., *Rheol. Acta*, 1986, 25, 275.
- [41] Marrucci, G., *Pure. Appl. Chem.*, 1985, 57, 1545.
- [42] Wissbrun, K. F., Paper Presented at Symp. on Liq. Cryst. Polym., Leeds, 1980, 6.
- [43] Graziano, D. J., Mackley, M. R. and Wissbrun, K. F., *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 1983, 13, 243.
- [44] Ferry, J. D., "Viscoelastic Properties of Polym.", 3rd, Edn., John Wiley, New York, 1980.
- [45] Baird, D. G., et al., *Polym. Prepr., ACS*, 1981, 22(2), 357.
- [46] Gochanour, C. R. and Weinberg, M., *J. Rheol.*, 1986, 30, 101.
- [47] Done, D. and Baird, D. G., *Polym. Eng. Sci.*, 1990, 30, 989.
- [48] Kalika, D. S., Noel, L. and Denn, M. M., *J. Rheol.*, 1989, 33, 1059.
- [49] Done, D. and Baird, D. G., *Polym. Eng. Sci.*, 1987, 27, 816.
- [50] Matheson, R. R., *Macromolecules*, 1990, 13, 643.
- [51] Ericksen, J. L., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1969, 7, 153.
- [52] Viola, G. G. and Baird, D. G., *J. Rheol.*, 1986, 30, 601.

- [53] Wunder, S. L., Ramachandran, S., et al.,
Macromolecules, 1986, 19, 1696.
[54] Tuttle, J. R., Rarkony, H. E. and Lenz,
R. W., *Polym. Eng. Sci.*, 1987, 27, 1156.

- [55] Blumslein, A., Thomas, O. and Kamar,
S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*,
1986, 24, 27.

Rheology of Aromatic Copolyesters in the Liquid Crystalline Melts

Huang Meirong and Li Xingui*

(Department of Textile Chemical Science and Technology, Institute of Membrane Separation
Engineering, Tianjin Institute of Textile Science and Technology, Tianjin 300160)

Summary New results and the frontier problems of the rheology of aromatic copolyesters in the liquid crystalline melts are reviewed. It is demonstrated that the copolyester liquid crystalline melts possess a lot of characteristic rheological behaviour: exhibiting yield stress, lower viscosity, negative primary normal-stress difference, extrudate contraction and longer relaxation time which markedly depend on shear rate (oscillatory frequency), temperature, time and thermal history.

Key words Copolyester liquid crystalline melt, steady state rheology, dynamic rheology, transient rheology, rheology of phase transition

(上接封三)

- 第62届流变学学会年会在美国举行…… 梁基照 (2-123)
国际会议消息…… 郑 平 (2-123)
中国化学会1991年国内学术活动计划
…… 《高分子通报》编辑部 (2-125)
1991年在我国召开的国际会议
…… 《高分子通报》编辑部 (2-126)
会议报道…… 《高分子通报》编辑部 (2-128)
第三次全国高分子液晶态学术论文报告会在
济南举行…… 李预枝 (3-191)
中日碳资源有效利用学术会议1991年5月26~
29日在广州举行…… 潘江庆 (3-192)
第四次亚洲化学大会在京举行…… 叶 成 (4-254)
意大利高分子学会第三次高分子科学学术会议
将在Garda Lake举行…… (4-254)

新 书 介 绍

- 《合成橡胶工业手册》、《胶体与表面化学》、《塑料
制品生产工艺手册》…… (2-封三)

其 它

- KH-L11、KH-L12硅橡胶防水涂料介绍
…… 黄晓兰 (3-封三)
中国化学会青年化学奖金试行条例
…… 《高分子通报》编辑部 (3-封三)
中国化学会高分子基础研究王葆仁奖金条例
…… 《高分子通报》编辑部 (4-255)
《高分子通报》1991年总目录
…… 《高分子通报》编辑部 (4-封三)
著名化学家柳大纲教授逝世
…… 《高分子通报》编辑部 (4-封四)