

纤维增强热致液晶材料的层状结构 及动态力学性能*

卢锡年 李国耀 蔡忠龙
(中国科学院力学研究所) (香港城市理工学院) (香港理工学院)

摘 要 通过显微观察及 X 射线分子取向测量, 研究了纤维增强热致液晶的分层结构, 实验测定了皮层及芯部材料的动态力学性能, 并用 Takayanaki 模型进行性能预测.

关键词 热致液晶, 纤维增强, 取向, 动态力学性能

注射成型时, 热致液晶在模壁附近及流道中部的流动状况有很大不同, 导致形成笋壳状皮芯结构^[1]. 刚硬的脆性皮层在受力时易于剥离、开裂, 影响材料的性能. 热致液晶材料的分层力学性能已见于报导^[2,3]. 加入短纤维后, 层状结构是否依然存在, 材料内部微观结构状况及其对宏观力学性能影响如何, 是本文关注的问题.

1 实验方法

试验材料为 Vectra A130, 其基体材料为 Vectra A950 热致液晶, 化学成分为 70%HBA (Hydroxybenzoic acid)+30%HNA (2.6Hydroxynaothoic acid). 基体中加入 20%的短切玻璃纤维后即成 A130. 粒料经充分干燥后按文献[4]给出的标准工艺参数注射加工, 成为标准拉伸试样. 试样标距 50mm, 截面尺寸 13.2×3.0mm.

沿拉伸试样中心线纵剖制片, 在 Polyvar-met 光学显微镜上观察. 用于 X 射线分析的设备为 D/Max-III AX 射线衍射仪. 从注射拉伸试样中分层取样, 尺寸为 10×10×0.14mm. 样品粘贴在厚度为 0.06mm 的 Myler 膜上, 然后固定在晶体测角仪上. 入射 X 射线及讯号接收器均与样品表面成 10.2° (即 2θ 固定为 20.4°). 将测角仪的方位角作 180° 变化, 所得衍射图反映了样品中有序结构畴区的取向.

材料的显微观察及基体分子取向实验结果表明, 热致液晶试样具有“三明治”状的夹层结构, 其皮、芯厚度均约为 1mm. 按照该分层原则将试样分层剥离, 制成动态力学性能试样. 动态力学试验在 DuPont DMA983 上进行. 采用固定频率 2Hz.

* 国家自然科学基金资助项目, 5933060-0/2; 香港大学及理工教育资助委员会资助项目, 904-034; 1994年3月22日收到初稿; 1994年9月14日收到修改稿.

本文联系人: 卢锡年, 北京市 100080, 中国科学院力学研究所.

2 实验结果及分析

2.1 显微观察

图1显示了玻璃纤维在不同厚度处的排列特征. 可见除极薄的外皮层外, 玻璃纤维在内皮层中沿试样长度方向排列. 芯层纤维的取向情况与皮层的差异十分明显, 可以很容易地将试样区分为皮层及芯部, 二者厚度大致相等. 由 A130 材料的拉伸断口图象可看到, 芯部短纤维杂乱取向, 断口不具有分层破坏特点. 皮层材料则具有纤维取向排列以及沿纤维分层破坏的特征^[5]. 以上观察表明, A130 材料仍保留一定的分层结构, 但与基体材料 A950 断口图象相比, 典型的笋壳状断口已不存在. 这表明由于纤维的加入, 层化结构已明显弱化.

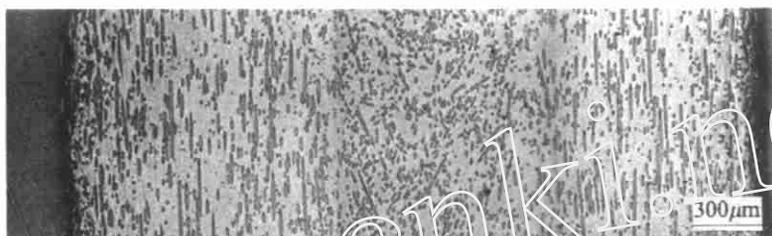


图1 注射试样纵剖面显微照片

Fig.1 Micrograph of vertical cross section for A130 injection moulding specimen

2.2 液晶基体的分子取向

A950 热致液晶没有金属材料那种规则的原子点阵排列, 也没有高分子材料常有的柔性长链构成的折叠链晶片结构, 它含有由液晶中半刚性杆状分子集束排列形成的长程有序化畴区. 由大角 XRD 谱可以看到, 在 $2\theta = 20.4^\circ$ 处存在一个衍射主峰. 图2为不同取样深度材料的 X 射线衍射图. 由图3可见, 材料取向从表面至深度 0.8mm 保持稳定, 在深度 1.0mm 处出现急剧变化.

2.3 材料的分层力学性能

由图4,5看出, 加入玻璃纤维后, 弛豫峰位大致不变, 皮层与芯部的 E' 及 E'' 值有明显差异. 对于反映静态刚度的贮能模量 E' 而言, 皮层明显高于芯部, 而对于反映粘弹特征的损耗模量 E'' 及 $\tan\delta$ 值而言, 芯部材料又远远高于皮层.

Takayanaki 提出了层状高分子材料模量预测模型^[6]. 对于本文讨论的材料而言, 可以使用简单的并联模型, 相应方程为

$$E'_c = V_1 E'_1 + V_2 E'_2, \quad E''_c = V_1 E''_1 + V_2 E''_2$$

其中 V 为某层材料的体积百分比. 下标 c, 1, 2 分别代表总体材料、皮层材料及芯部材料. 图6给出根据并联模型计算得到的总体材料模量与实验值的比较. 从结果看, 二者 E' 值符合十分理想, E'' 则在低温及室温区间二者大致符合, 在高温区段内计算值结果偏高.

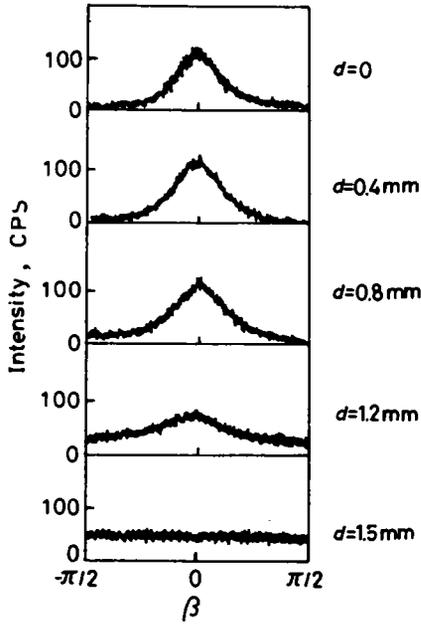


图 2 不同取样深度材料的X射线衍射图
 Fig.2 X-ray diffraction diagrams in different depth. d : distance of the sample to the surface β : azimuthal angle

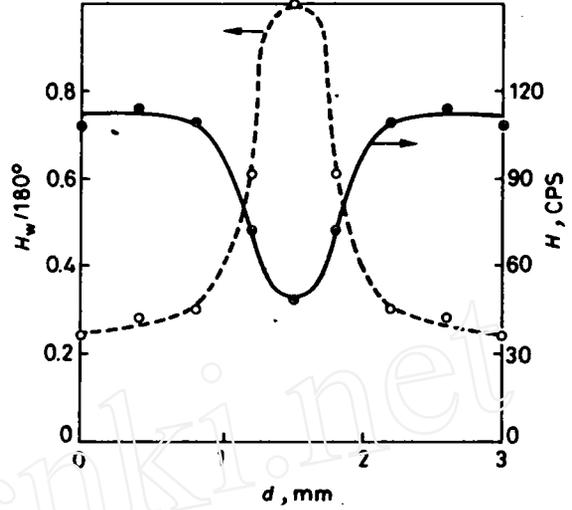


图 3 衍射峰半高宽 H_w 及峰高 H 沿试样厚度变化
 Fig.3 H (peak height) and H_w (peak width at half peak height) in different depth

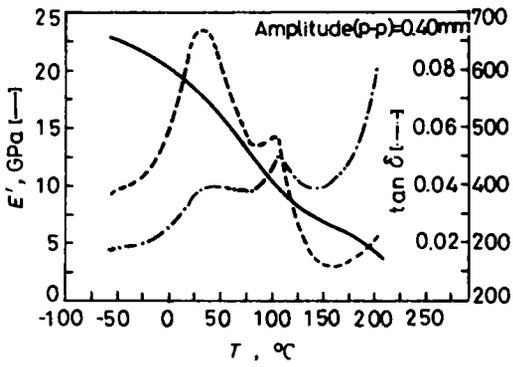


图 4 试样皮层的动态力学性能
 Fig.4 DMA results of A130 skin

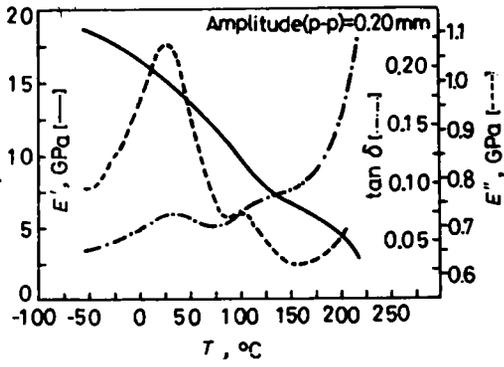


图 5 试样芯部的动态力学性能
 Fig.5 DMA results of A130 core

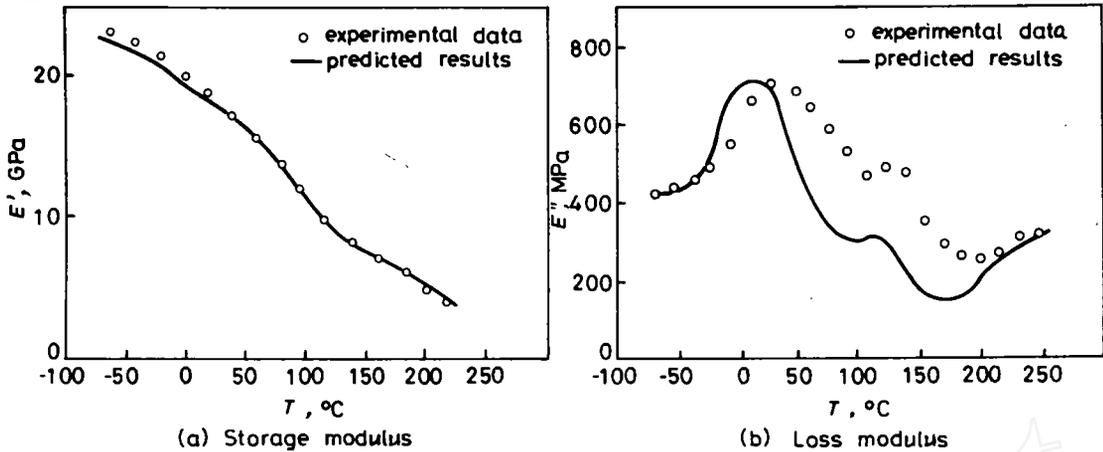


图6 动态力学性能实验值与计算预测值的比较

Fig.6 Comparison between predicted and experimental DMA results

a. storage modulus; b. loss modulus

3 结 论

玻纤增强热致液晶材料在注射成型过程中产生层状结构. 皮、芯材料中纤维取向及基体分子取向均有较大差异. 由于纤维的加入, 注射成型热致液晶的层化特征已有所减弱. 用 Takayanaki 并联模型描述材料的粘弹行为是合理的. 通过该模型可以对整体材料的贮能模量作出准确的预测, 损耗模量预测结果亦可认为定性合理.

本文工作中, 香港理工学院 Dr.C.McCall 协助完成试件加工, 清华大学陶昆教授承担 X 射线分析, 谨致深切谢意.

参 考 文 献

- 1 Weng T, Hiltner A, Baer E. J Mat Sci. 1986; 21(3):744
- 2 Ziille B, Demarmels A, Plummer C, Kaus H H. Paper of 8th International Deformation. Yield and Fracture of Polymers Cambridge UK. 1991, 87-3
- 3 卢锡年, Li R K Y. 92 秋季中国材料研究研讨会论文集, 中国广州 1992:657
- 4 Vectra Liquid Crystal Polymer, Design Manual (VC-10)Hoechst-Celanese Company
- 5 Li R K Y, Lu S N, Choy C L, McCall C. Advanced Composite '93 Australia. 1993:855
- 6 Takayanaki M, Harima H, Iwata Y. J Soc Mater Sci Japan 1963; 12: 389

THE HIERARCHIAL STRUCTURE AND DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES ON GLASS FIBER REINFORCED THERMOTROPIC LIQUID-CRYSTALLINE COPOLYESTER

LU Xinian

(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences)

LI Guoyao

(City Polytechnic of Hong Kong)

CAI Zhonglong

(Hong Kong Polytechnic)

ABSTRACT In this paper, the hierarchical structure in glass fiber reinforced thermotropic liquid-crystalline copolyester was studied by microscopic observation and wide angle X-ray diffraction. Data of dynamic mechanical behaviour were obtained, and Takayanaki's parallel model was used to predict the viscoelastic properties of experimental material.

KEY WORDS thermotropic liquid-crystalline, fiber reinforced material, orientation, dynamic mechanical properties

Correspondent: LU Xinian, Professor, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080