

向列液晶相态是一种空间一维有序结构,理论上在 WAXD 图谱上并不能产生尖锐的衍射峰。图 4 中高于液晶相转变温度后仍然在 $d=4.5, 3.3, 2.6\text{ \AA}$ 处保留明显的尖锐衍射峰,且这些峰的位置与 PPHB 的完全相同,说明在发生液晶相转变后,试样中仍然存在未熔融的 PPHB 晶态结构,我们认为这种不熔的 PHB 微晶可能是由共聚酯中较长的 PHB 均聚序列所形成,而较长 PHB 均聚序列的产生可能是以下原因造成的:即聚酯合成过程中聚合反应的不均匀性或试样制备过程中可能发生的酯交换反应。

已有文献报道^[7]熔融过程中的酯交换反应可以促进 PHB 均聚序列形成,如果这种不熔性 PPHB 微晶的产生与熔融过程中的酯交换可能形成的较长 PHB 均聚序列有关,那么延长熔融时间或提高熔融温度,均可促进酯交换反应的进行,从而有利于 PHB 有序结构的发展,较多 PHB 晶体的形成在 WAXD 图谱上应有相应的衍射峰强度的变化。图 5 是 LCP 在 330℃ 熔融不同时间后 WAXD 图谱,发现随熔融时间的增加各衍射峰强度几乎没有变化,这与图 4 中熔融温度的改变对共聚酯的 WAXD 衍射峰强没有影响的结果是一致的,说明酯交换反应并非产生不熔性 PHB 微晶的主要原因,而在 PHB/PET 液晶共聚酯的合成过程中对羟基甲酸在 250~280℃ 可迅速均聚^[13],从而使共聚酯合成过程中,尤其在 PHB 摩尔比较高的共聚反应中,可产生较长的

PHB 均聚嵌段,甚至出现少量的 PHB 均聚物,而 PHB 均聚物是一种不能熔融的结晶聚合物,故可以认为合成过程中聚合反应的不均匀性是产生较长 PHB 均聚嵌段的主要原因。

参考文献

1. S. K. Hong et al., J. Polymer, 1989, 30, 225
2. S. Hanna et al., Polymer, 1988, 29, 207
3. S. Z. D. Cheng, Macromolecules, 1988, 21, 2475
4. A. Biswas et al., Macromolecules, 1988, 21, 3146
5. A. H. Windle et al., Faraday Discuss., Chem. Soc., 1985, 79, 55
6. W. J. Jackson et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976, 14, 2043
7. R. W. Lenz et al., Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym., 1979, 20, 114
8. J. Menczel et al., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980, 18, 1433
9. J. Blackwell et al., Macromolecules, 1983, 16, 1418
10. 马洪涛等, 高分子学报, 待发表
11. G. Geiss et al., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1984, 23, 433
12. G. Leiser et al., Polym. Phys. Ed. 1983, 21, 1611
13. A. E. Zachariades et al., J. Appl. Polym. Sci., 1982, 27, 2009

* * * * *

生产航空航天陶瓷发动机零件的新方法

美国材料科学家研究出一种生产航空航天陶瓷发动机零件的新方法,用这种方法可以制造出便宜的能经受很高温度和压力的陶瓷发动机零件。其关键是借助微波加热和烘烤陶瓷。

新的陶瓷生产法是美国伊利诺州埃文斯顿西北大学的林恩·约翰逊(Lynn Johnson)领导的一个科研小组发明的,他们用微波克服了在另一种比较新的陶瓷生产技术中存在的严重缺点。例如,法国的幻影喷气式发动机的推力导向板曾用比较先进的化学蒸汽渗透法生产。该方法尽管有许多优点,但很不经济,制造一个零件所花费的时间很长,且不容易生产出致密度均匀的零件来。比如一个 1cm 厚的零件用化学蒸汽渗透法制造,必须加热到约 1000℃,并保持两个月,而林恩·约翰逊的方法只需不到一天时间。用化学蒸汽渗透法制造陶瓷时,首先要用陶瓷纤维(通常是用碳化硅纤维)制成和零件最终形状类似的预制件,这种纤维预制件中充满了空隙。然后把预制件放在一个加热炉中,炉中充满了蒸发的陶瓷烟雾(通常是由碳化硅蒸发而成)。当纤维预制放入炉内后,陶瓷烟雾就凝固在预制件的空隙内,填满空隙而

使纤维预制件变成致密的实体零件。因此,这种工艺所花的时间很长,而且零件的致密度一般不太均匀,因为大多数陶瓷烟雾被沉积在靠近零件外附近的空隙中,零件中央相对而言是空心的。这种致密度不均匀零件的强度和可靠性就较差。林恩·约翰逊为了克服这种缺点,将普通的加热炉改成为微波加热炉。在微波炉中,预备件加热到 1000℃,可以得到从里到外均匀一致的温度,从而能使陶瓷烟雾更均匀一致地沉积在预制件的所有空隙中,最终填满预制件中的所有空隙,使零件更加致密。用微波加热,可以生产更厚、强度更高的陶瓷零件。林恩·约翰逊研究出的这一加热工艺目前仍然在继续深入地研究和改进。迄今为止,他们只用 $\phi 16\times 10\text{mm}$ 的小圆柱形陶瓷纤维预制件进行试验。

用林恩·约翰逊的陶瓷生产方法制成的陶瓷零件,比一般的陶瓷强度高得多且性能可靠,因为纤维预制件骨架就象钢筋混凝土中的钢筋一样,可以防止陶瓷零件产生灾难性的脆性破坏。这对航空航天或汽车发动机零件具有重要意义。

(刘先曙)