

聚醚酯嵌段共聚物熔体的流变性能*

兰建武 吴大诚**

(四川大学纺织学院 成都 610065)

摘 要 采用毛细管流变仪测定了组成比、聚醚分子量、熔融时间和熔融温度对嵌段聚醚酯熔体表现粘度的影响. 结果发现在所研究的温度和切变速率范围内, 该结构聚醚酯熔体为假塑性非牛顿流体, 其粘度随聚醚段含量的增加而增加, 随熔融时间增加而降低, 随聚醚分子量的增大而增大. 聚醚酯的零切粘度可由 Spencer-Dillon 公式外推得到, 零切粘度对温度的依赖关系服从 Andrade 公式.

关键词 聚醚酯, 嵌段共聚物, 流变性能, 非牛顿流体, 零切粘度

聚醚酯是由聚酯和聚醚通过熔融缩聚而合成的一种嵌段共聚物. 在熔点(T_m)以下, 聚酯段可以结晶, 能够提供物理交联作用, 相当于硫化橡胶的化学交联点, 而聚醚段的玻璃化温度(T_g)很低, 在常温下处于高弹态, 从而形成一种弹性材料. 其代表产品有美国杜邦公司的 Hytrel 和日本东洋纺公司的 Pelpren. 近年来, 聚醚酯的应用可涉及到一般橡胶制品、热熔胶、人造革、高分子共混改性剂、抗静电剂、弹性纤维等许多领域. 由这种新型聚醚酯弹性材料, 制成了弹性纤维, 其400%定伸长的回弹率达到90%以上, 有很大的应用价值. 但是, 在加工过程中, 发现由于嵌段结构, 引起微观相分离^[1], 其熔融纺丝性能具有不同于一般聚酯的特点, 熔体在一定的温度和剪切速率范围内, 粘度高, 弹性大, 易造成熔体破裂, 不能正常纺丝. 因此, 这类聚醚酯的流变学测定具有重要意义, 而有关这方面的报道甚少^[2]. 本文比较系统地研究了嵌段聚醚酯熔体在毛细管中的流变性能, 为纤维纺丝工艺的确定, 特别是纺丝温度的选择, 提供了依据.

1 实验部分

1.1 样品制备

采用本实验聚合的聚醚酯嵌段聚合物^[3], 聚醚段含量(重量比)分别为30%, 40%, 45%, 65%, 聚醚段分子量分别为1000和2000. 聚合物样品在100℃下经真空干燥24h备用.

1.2 测试条件及数据处理

聚醚酯嵌段聚合物的熔点在偏光显微熔点仪

上测得, 升温速度2℃/min, 以目镜完全变暗时的温度作为熔点.

采用 Instron3211 毛细管流变仪测定流变性能. 实验温度为190℃, 200℃, 210℃, 220℃, 230℃, 毛细管长径比为40/1, 由于采用毛细管长径比较大, 故可忽略末端效应. 对切变速率 $\dot{\gamma}$ 采用 Rabinowitsch 校正方法得到真实切变速率($\dot{\gamma}_w$), 其中校正时采用切应力一切变速率的对数抛物线方程:

$$\ln \tau = A_1 + A_2(\ln \dot{\gamma}) + A_3(\ln \dot{\gamma})^2$$

在数据处理中采用的其他关系式见文献[4].

聚醚酯嵌段聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 以苯酚/四氯乙烷=1/1(重量比)作为溶剂, 在 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下, 用乌氏粘度计分别测定溶剂和溶液的流动时间 t_0 和 t_1 , 然后用一点法计算求得.

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{C}$$

式中 C 为溶液浓度0.5g/dL, $\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t_1/t_0) - 1$.

2 结果与讨论

2.1 流动曲线

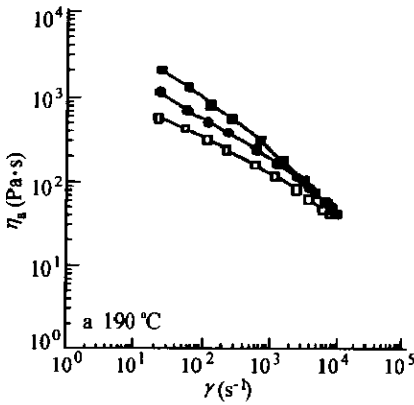
图1为30%, 40%, 45%聚醚酯在190℃和200℃下表现粘度随剪切速率的变化情况.

从图1可以看出, 聚醚酯的表现粘度随剪切速率的增大而下降, 属于假塑性非牛顿流体. 对假塑性流体, 最简单的模型是幂律流体:

$$\eta_a = k\dot{\gamma}^{(n-1)}$$

但是流动曲线经过回归处理, 发现与上述定律偏

离较大,而更好地符合对数抛物线方程:
$$\ln \eta_a = B_0 + B_1 \ln \dot{\gamma} + B_2 (\ln \dot{\gamma})^2.$$



2.2 表观粘度与组成的关系

图 2 列出了 190℃ 和 220℃ 下各组成比聚醚酯在不同剪切速率下的表观粘度.

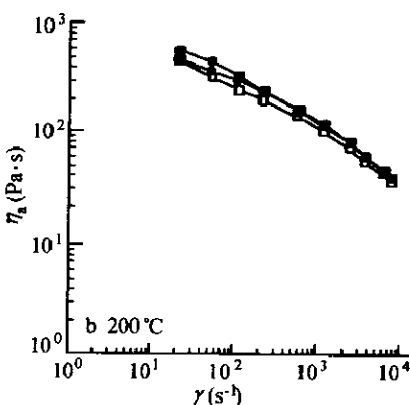


Fig.1 Variation of apparent viscosity with shear rate for poly(ether/ester) block copolymers polyester content
□) 30 % ; ●) 40 % ; ■) 45 %

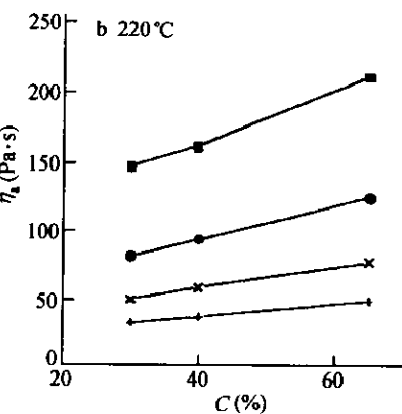
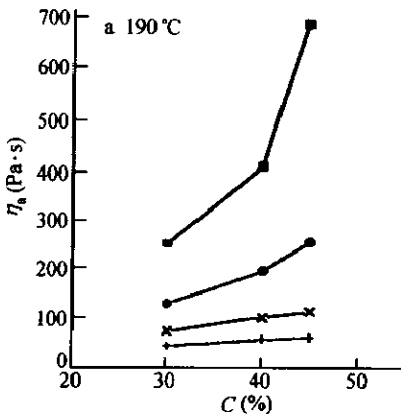


Fig.2 Dependence of apparent viscosity on polyester content at different shear rates for poly (ether/ester) block copolymers
shear rate ■) 200s⁻¹; ●) 1000s⁻¹; ×) 3000s⁻¹; +) 7000s⁻¹

从图 2 可以看出,随着聚酯含量的增加,嵌段聚醚酯的表观粘度增大.众所周知,分子量相当的聚合物,刚性链的粘度比柔性链的高;柔性链分子间作用力小,玻璃化温度 T_g 低,链段活动性大,粘度也小.由文献[5]可知随聚酯含量的提高,共聚物刚性增大,玻璃化温度 T_g 提高,所以聚醚酯的表观粘度增大.

另一方面,随着剪切速率的提高,表观粘度迅速下降,当 $\dot{\gamma}$ 达到 $1000s^{-1}$ 以上时,同一温度和剪切速率下,不同组成比的嵌段共聚物的表观粘度差值减小.原因可以解释如下:由于实验温度均高于聚合物的熔点,因此可以排除聚合物未完全熔融造成的影响,此时嵌段聚醚酯的粘度与熔体中

两相结构有密切的关系^[7],熔体中残存的两相形态,使熔体保留了部分网状结构,流经毛细管时阻力更大,粘度就大.在低剪切速率下,聚酯含量高的聚醚酯熔体中残留的两相形态多,因此粘度相差大.以图 2a(190℃)为例, $\dot{\gamma}$ 为 $200s^{-1}$ 时,45% 聚醚酯的表观粘度为 $685Pa \cdot s$,而 30% 聚醚酯的表观粘度为 $250Pa \cdot s$,相差达 $435Pa \cdot s$;而随着剪切速率的提高,由于大分子受到剪切取向作用,熔体的两相形态逐渐消失,失去牵制交联作用,故嵌段聚醚酯的表观粘度受聚酯含量的影响程度逐渐减少,差值减少.在 $\dot{\gamma}$ 为 $7000s^{-1}$ 时,45% 聚醚酯表观粘度为 $50Pa \cdot s$,而 30% 聚醚酯为 $40Pa \cdot s$,相差仅仅 $10Pa \cdot s$.图 2b(220℃)时也表现出同样的

变化规律。

2.3 零切粘度和表观粘度的切应力依赖性

零切粘度是聚合物体系流变性的重要表征量。本文选用 Spencer-Dillon^[6]的经验公式：

$$\eta_a = \eta_0 \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{b}\right)$$

图 3 为聚酯含量为 30% 的聚醚酯在不同温度下 $\ln \eta_a$ 对 τ 的作图, 由图可以看出 $\ln \eta_a$ 对切应力 τ 有很好的线性关系, 符合这一公式, 其它样品也有较好的直线性。

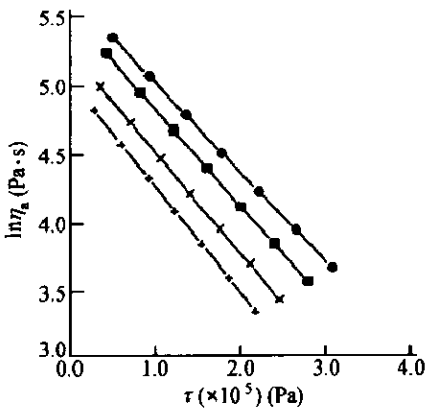


Fig. 3 Logarithmic viscosity $\ln \eta_a$ to shear stress τ at different temperatures
temperature (●) 190°C; (■) 200°C; (×) 210°C; (+) 220°C

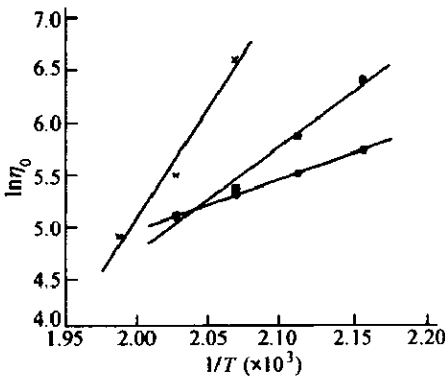


Fig. 4 Temperature dependence of zero-shear viscosity for poly(ether/ester) block copolymers
polyester content (●) 30%; (■) 45%; (×) 65%

2.4 零切粘度对温度的依赖性

用所求得零切粘度取对数对温度的倒数作图 (见图 4), 发现 $\ln \eta_0$ 与 $1/T$ 有较好的直线关系, 符合 Andrade 公式:

$$\eta_0 = B \cdot \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right)$$

式中 R 为气体常数, E_η 为粘流活化能, 可根据直

线斜率求得。各样品的粘流活化能见表 1。

Table 1 Influence of polyester content on activation energy for poly (ether/ester) block copolymers

Polyester content (%)	30	45	65
Activation energy (kJ/mol)	39.4	84.2	169.3

由表 1 可知, 随聚酯含量的增加, 粘流活化能 E_η 增大。由于 E_η 比较大, 温度对粘度的影响大, 因此, 对需要具有良好流动性的熔融纺丝来说, 纺丝温度的设定非常重要。针对聚醚酯粘度对温度的依赖性强烈这一特点, 在纺丝时, 为了保证良好的可纺性, 纺丝温度应设在 220°C 以上, 若低于这一温度, 由于粘度很大, 挤出丝条表面凹凸不平, 呈不规则状, 不能正常纺丝, 这些实验结果与文献报道一致^[7]。

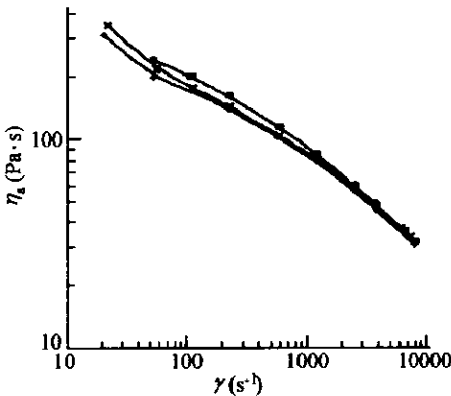


Fig. 5 Apparent viscosity versus shear rate at different melting times
(■) 3min; (×) 5min; (+) 10min

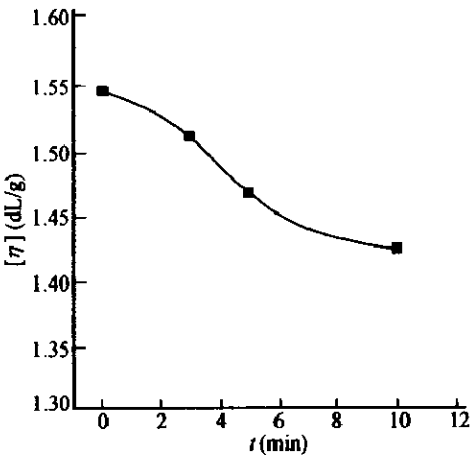


Fig. 6 Influence of melting time on intrinsic viscosity for poly(ether/ester) block copolymers

2.5 熔融时间对表观粘度的影响

由于聚醚酯中存在醚键和酯键, 在高温熔融

时大分子会发生降解,因此随着熔融时间的增长,降解加剧,表观粘度下降,图 5 列出了熔融时间为 3、5、10min 后的表观粘度随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的变化,实验温度为 220℃. 由图 5 可以看出随着时间的增长,粘度下降. 此外,由图 6 所示聚醚酯特性粘数的下降,可以更加明显看出这种变化规律.

2.6 聚醚分子量对表观粘度的影响

图 7 列出了聚醚分子量分别为 1000 和 2000

的聚醚酯表观粘度随剪切速率的变化. 该样品聚酯含量为 40%.

从图 7a(190℃)可以看出随聚醚分子量提高,表观粘度增大. 因为随着聚醚分子量的增大,在相同聚酯含量的条件下,导致大分子链中聚酯的平均链节数增大,聚合物熔点升高,从而在相同温度下两者存在较大的粘度差. 经测定上述样品聚醚分子量为 2000 的熔点比聚醚分子量

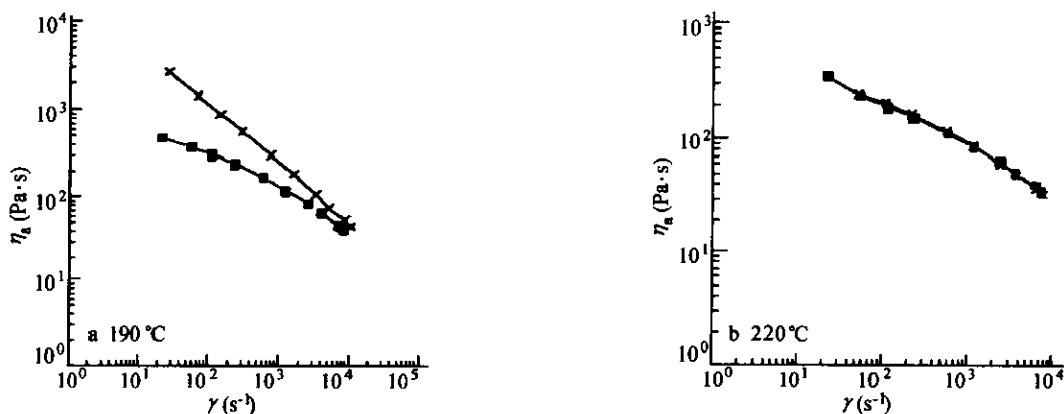


Fig. 7 Dependence of apparent viscosity on molecular weight of polyether for poly(ether/ester) block copolymers
molecular weight of polyether (■) 1000; (×) 2000

1000 的熔点高约 10℃. 此外,在图 7b 中(220℃),随熔融温度提高,两样品的粘度相差越来越小,这

与此时高的熔体温度使两样品中聚酯段都具有足够的活动性有关.

REFERENCES

- 1 Allport D C, Janes W H. Block Copolymers. London: Applied Science Publishers Ltd, 1973. 363~408
- 2 Brown M, Witsiepe W K. Rubber Age, 1972, 104(3): 35~42
- 3 Lan Jianwu(兰建武), Liu Bijun(刘碧君), Luo Honglie(罗鸿烈). ChengDu Textile Science and Technology(成都纺织科技), 1995, 1: 1~4
- 4 Chen Xi(陈稀), Huang Xiangan(黄象安). Chemical Fiber Laboratory Course(化学纤维实验教程). Beijing(北京): Textile Industry Press (纺织工业出版社), 1988. 87~95
- 5 Cella R J. J Polym Sci, Symp, 1973, 42: 727~740
- 6 Spencer R S, Dillon R E. J Colloid Sci, 1949, 4: 241~255
- 7 Fan Yuxiang(樊宇祥), Wang Shuren(王叔仁), Qi Meifen(齐梅芬), Chen yali(陈亚丽), Wu Meiyang(吴美瑛). Synthetic Fiber Communication(合成纤维通讯), 1979, 5: 1~6

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLY(ETHER/ESTER) BLOCK COPOLYMERS

LAN Jianwu, WU Dacheng

(*Textile College, Sichuan University, Chengdu 610065*)

Abstract The influences of temperature, melting time, polyester content and molecular weight on the apparent viscosity for the melt of poly(ether/ester) block copolymers were studied by means of Instron 3211 capillary rheometer. It was shown in experimental results that the melt was a pseudoplastic and non-Newtonian fluid, but the variation of apparent viscosity for the copolymers with the shear rate was not in agreement with the power law model. The apparent viscosity of the poly(ether/ester) melts increased with the content and the molecular weight of the polyether segments. It was shown that the relationship between the zero-shear viscosity obtained according to Spencer-Dillon equation and temperature obeys Andrade equation. The activation energies of viscous flow for the poly(ether/ester) block copolymers were 39.4, 84.2 and 169.3 kJ/mol, as the contents of polyester segments were 30%, 45% and 65%, respectively.

Key words Poly(ether/ester), Block copolymer, Rheological property, Non-Newtonian fluid, Zero-shear viscosity