

星形聚苯乙烯本体粘弹性对结构的依赖性*

汪 健 沈家骥 张 延 寿 刘 景 江

(吉林大学化学系, 长春) (中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

用应力松弛法研究了一组4—12支链星形聚苯乙烯本体的粘弹性。从应力松弛主曲线测定了零切变粘度 η_0 、稳态柔量 J_e^0 和其它流变学参数。结果发现, 零切变粘度和最大松弛时间 τ_m 强烈地依赖于聚合物的分子尺寸, 并且可以用无扰特性粘度或折合分子量来描述。 η_0 和 τ_m 随支化度增大而增大。实验还直接证实了支链长度相同的星形聚合物的 J_e^0 与支链数目无关, 但是星形聚合物的稳态柔量比具有和支链间分子量相同的线形聚合物的稳态柔量大。

关键词 星形聚苯乙烯、应力松弛、粘弹性

长链支化效应对高聚物分子的流动性和粘弹性有较大的影响。因此, 研究星形高聚物的粘弹特性一直是热门^[1]。虽然这方面的工作已经研究得较为深入, 但仍然还有许多问题需要进一步探讨。关于控制住支链分子量变化因素, 而探讨改变支化度对粘弹性的影响, 无论从实验上还是从理论上系统的研究, 迄今报道较少。究竟支化度对高聚物的粘弹性有多大影响, 对松弛谱如何影响, 正是本文所记述的内容。

实 验 部 分

星形聚苯乙烯的样品全部自制^[2]。采用应力松弛法测试粘弹数据。试样是用5%二

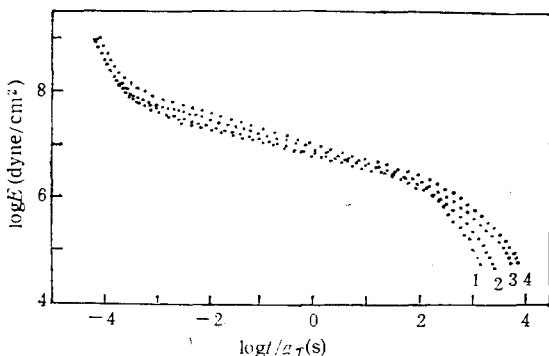


图1 支化链长相同的不同支化度星形聚苯乙烯的应力松弛主曲线(试样的支化度见表1)

$T_r = 140.5^\circ\text{C}$; 1, BS-I4; 2, BS-I6; 3, BS-I8; BS-I12.

* 1987年7月7日收到; 国家自然科学基金资助课题。

氯甲烷的样品溶液于漂浮在水银表面上的玻璃板上铸膜,膜厚约 0.1mm. 在真空烘箱内 80℃ 干燥一周后,室温下放置 3 天,然后用切刀裁成 $30 \times 3.2\text{mm}$ 的试片. 用读数显微镜测量试片的宽度和厚度计算横截面积. 用中国科学院长春应用化学研究所的应力松弛仪,实验温度选择在 108—165℃ 范围内,在拉伸 10% 和 50% 的形变下测定等温应力松弛曲线,再利用时温叠加原理,经过温度和密度校正,组成以 140.5℃ 为参考温度的主曲线(图 1),得到各温度的迁移因子 a_T . 在实验精度范围内,观察到不同支化度的迁移因子 a_T 对温度作图落在同一曲线上(图 2).

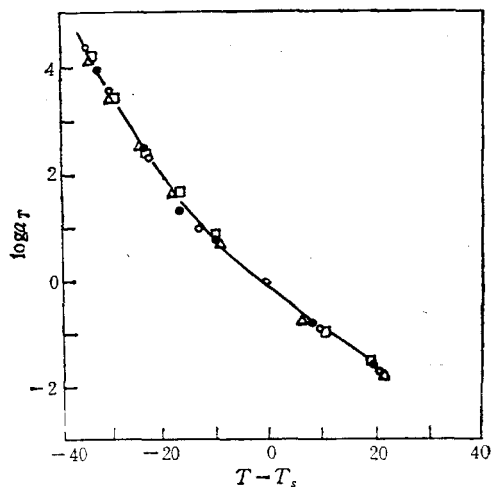


图 2 支链链长相同的不同支化度星形聚苯乙烯迁移因子 a_T 与温度的关系

—□— BS-I4; —●— BS-I6;
—○— BS-I8; —△— BS-I12.

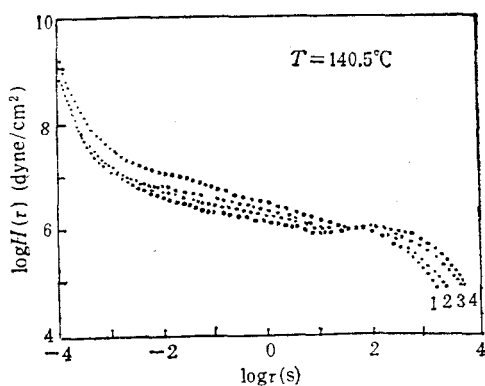


图 3 支链链长相同的不同支化度星形聚苯乙烯松弛谱

曲线编号意义同图 1, $T_i = 140.5^\circ\text{C}$.

结 果 与 讨 论

1. 松弛谱和松弛活化能

松弛谱从本质上反映了高聚物的粘弹性质. 从图 1 看到, 不同支化度的星形高聚物在粘弹特性上是有明显差异的. 反映出星形高聚物的超分子结构-链缠结网络受其支化度影响而呈现不同的微观状态. 为了探讨这种结构特性, 用一级近似方法^[3]

$$H(\tau) = - \left[\frac{dE(\tau)}{d \ln \tau} \right]_{\tau=\tau} \quad (1)$$

从应力松弛主曲线计算松弛谱(用自编计算机程序进行)结果示于图 3. 从松弛谱可看到两个峰, 而且当支化度增大时, 橡胶流动终区的峰越明显. 表明分子内的运动和分子运动已经明显可分, 而与其支链分子量相同的线形聚合物尚不能分开^[4]. 这可能预示着在此条件下, 星形聚合物已经形成亚网络结构. 以迁移因子的对数对温度的倒数作图, 由下式

$$\Delta E = R d \ln a_T / d \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

求出星形聚苯乙烯的松弛活化能为 350.2 kJ/mol. 与线形聚苯乙烯的松弛活化能 352.7

$\text{KJ/mol}^{[5]}$ 是基本相同的。这一现象可能表明,在松弛谱终区以前的行为,星形和线形、不同支化度的样品的松弛过程,差别是很小的,只有在橡胶平台以后的松弛行为表现出较大的差异。以迁移因子的倒数对 $1/(T - T_g)$ 作图,求出星形聚苯乙烯的 WLF 方程:

$$\log a_T = -\frac{10.0(T - T_g)}{102.9 + (T - T_g)} \quad T_g = 140.5^\circ\text{C} \quad (3)$$

零切变粘度 η_0 、稳态柔量 J_e^0 和最大松弛时间主要由松弛谱的终区决定。根据定义:

$$\eta_0 = \frac{1}{3} \int_{-\infty}^{\infty} t E(t) d(\ln t) \quad (4)$$

$$J_e^0 = \frac{1}{3\eta_0^2} \int_{-\infty}^{\infty} t^2 E(t) d \ln t \quad (5)$$

$$\tau_m = -1 / \lim [d \ln E(t) / dt] \quad t \rightarrow \infty \quad (6)$$

从模量松弛主曲线分别计算出零切变粘度 η_0 、稳态柔量 J_e^0 和最大松弛时间 τ_m (用自编计算机程序进行),结果列于表 1。

表 1 星形聚苯乙烯的结构参数和粘弹性质

样 品	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	支化度 f	$[\eta]_{\theta, l}^1$ (dl g^{-1})	$[\eta]_{\theta, l}^*$ (dl g^{-1})	$\eta_0 \times 10^{-8}$ (poise)	$J_{e, ob}^0 \times 10^6$ ($\text{cm}^2 \text{dyne}^{-1}$)	$J_{e, cal}^0 \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{dyne}^{-1}$)	$\tau_m \times 10^{-3}$ (s)
BS-I4	1.22	3.8	0.217	0.297	2.26	1.11	6.66	1.26
BS-I6	1.80	5.6	0.226	0.360	3.02	1.28	6.35	1.80
BS-I8	2.49	7.8	0.237	0.416	4.73	1.23	6.47	2.51
BS-I12	3.80	11.9	0.250	0.524	7.06	1.19	6.50	5.05
线形 PS**	0.64	—	—	—	—	0.630	7.60	—

* 相同分子量的线形聚合物特性粘度 $[\eta]_{\theta, l} = 8.5 \times 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0.563}$

** 文献[7]

2. 零切变粘度与结构的关系

线型聚合物零切变粘度与分子量的关系可表示为:

$$\log \eta_0 = A + 3.4 \log \bar{M}_w \quad (7)$$

大量的实验都发现,星形聚合物并不服从这一关系。理论上预测零切变粘度,实质上是依赖于旋转半径的变化^[8]

$$\eta_0 = K \langle S^2 \rangle_\theta^a = K' ([\eta]_\theta^1)^a \quad (8)$$

式中, $\langle S^2 \rangle_\theta$ 为聚合物的无扰旋转半径, $[\eta]_\theta$ 为 θ 溶剂中的特性粘度。当分子量小于 M_c 时, $a = 1$, 大于 M_c 时, $a = 3.4$ 。对于规则窄分布的星形聚合物,在自由排除条件下,分子尺寸的收缩因子近似为

$$g = \frac{\langle S^2 \rangle_{\theta, s}}{\langle S^2 \rangle_{\theta, l}} = \frac{3f - 2}{f^2} \quad (9)$$

$$G = \frac{[\eta]_{\theta, s}}{[\eta]_{\theta, l}} \quad (10)$$

式中收缩因子 g 和支化因子 G 的关系,通过(9)式和表 1 的数据,以 $\log G$ 对 $\log g$ 作图,得到

$$G = g^{0.45} \quad (11)$$

在 θ 条件下, 线形聚合物的特性粘度服从下式

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{1/2} \quad (12)$$

综合(8)、(10)、(11)、(12)式, 用折合分子量 $Mg^{0.9}$ 代替 $\bar{M}_w$, 得到与线形聚合物类似的关系式:

$$\log \eta_0 = K_{\eta} + a \log (Mg^{0.9}) \quad (13)$$

从(8)和(13)式可以预测, 以 $\log \eta_0$ 对 $\log [\eta]_{\theta}^2$ 或 $\log (Mg^{0.9})$ 作图应得到直线关系。结果示于图 4、5。

图 4、5 中直线的斜率分别为 4.01 和 4.23。这一结果不同于线形聚合物的 3.4 次方的指数关系。至此, 从图 5 的斜率和截距我们得到 η_0 与星形聚苯乙烯分子量的经验关系式:

$$\log \eta_0 = -12.37 + 4.23 \log (Mg^{0.9}) \quad (14)$$

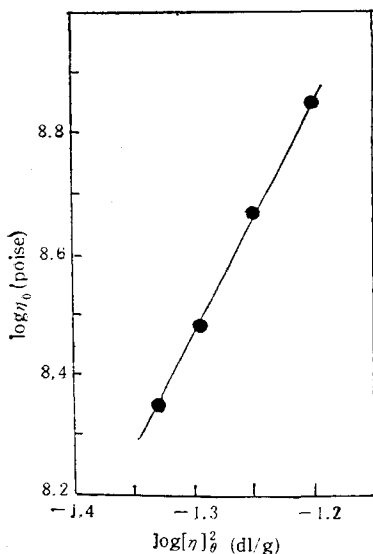


图 4 星形聚苯乙烯零切变粘度与特性粘度的关系

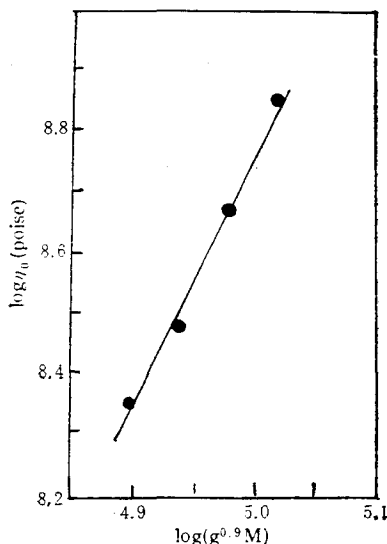


图 5 星形聚苯乙烯零切变粘度与折合分子量的关系

本实验样品分子量分布很窄, 数均分子量和重均分子量仅差一个 1.1 左右的系数, 因此, 用数均分子量代替重均分子量是可以的。类似地我们也可以得到零切变粘度与支化度的关系:

$$\log \eta_0 = 6.13 + 5.22 \log (fg^{0.9}) \quad (15)$$

以上看到, 星形聚合物的本体粘度依赖于分子的尺寸, 仅用分子量来表征其流变学性质是不行的, 要同时考虑到支化效应引起分子尺寸变小这一特性, 但可以用折合分子量表征零切变粘度, 从而得到与线形聚合物具有同样形式的关系式。

星形聚合物零切变粘度与分子量的关系的指数大于线形聚合物的指数 3.4, 也就是说, 在协同的分子尺寸下, 星形聚合物的零切变粘度表现出增强的趋势。我们认为: 缠结网络状态的差异是导致 η_0 增强的一个因素。另外一个因素可能是星形聚合物在支化程

度很高时,分子支化点附近链段密度较大,呈现非高斯分布,引起分子尺寸的扩张。总之,尽管在支链长度相同情况下,当 $M > M_c$ 时,支化度越高,分子的尺寸、无扰状态下的特性粘度。本体零切变粘度越大。

3. 稳态柔量与结构的关系

Ham^[9] 在 Rouse^[10] 理论上,提出了星形聚合物在稀溶液中的稳态柔量理论。假定流体力学相互作用和缠结偶联可以忽略,则给出下述关系:

$$J_e^0 = \frac{0.4g_2M}{CRT} \quad \eta_0 \gg \eta, \quad (16)$$

式中 η_0 为溶剂粘度, C 为聚合物浓度, R 气体常数, T 绝对温度, 并且

$$g_2 = \frac{15f - 14}{(3f - 2)^2} \quad (17)$$

利用这一理论计算支链分子量相同支化度不同的星形聚苯乙烯稳态柔量数值列于表 1。

计算的结果和实验数据比较,理论计算值偏低,这可能是由于这一理论忽略了缠结效应和流体力学的相互作用而引起偏差。因为它本质上是稀溶液理论。尽管如此,理论值和实验值还是比较接近的。另一方面,理论上计算的结果和实验数据都表明,稳态柔量受支化度的影响很小。有人曾间接地用实验数据推测,星形聚合物稳态柔量当支链等长时,不受其支化度大小影响,本实验直接证实了这一结论基本上是正确的。从表中也看到,星形聚合物与其链端间分子量相同的线形聚合物相比,它的稳态柔量较大,显然这是由于增加了偶联缠结引起的。

4. 最大松弛时间与结构的关系

星形聚苯乙烯的应力松弛谱(图 1)随着支化度的增大,橡胶流动区变宽,最大松弛时间也变大。对于线形聚合物,最大松弛时间与重均分子量成 β 幂次方的关系^[11]:

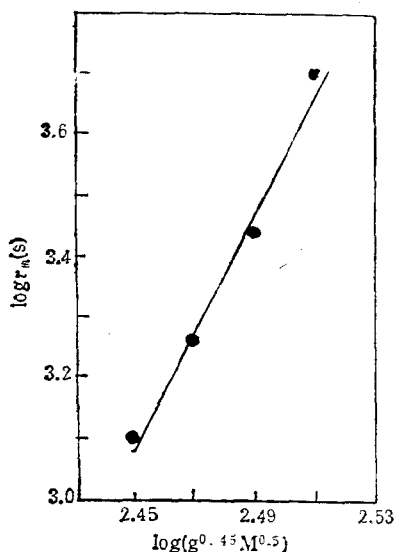
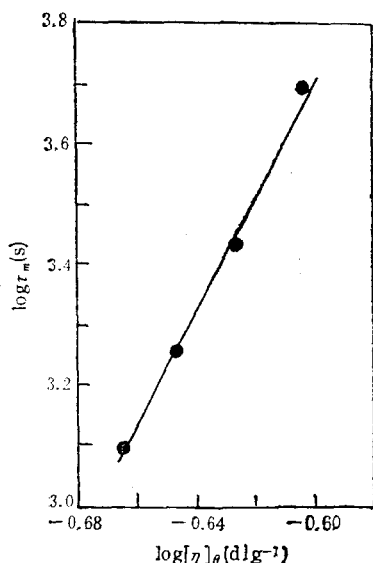


图 6 星形聚苯乙烯最大松弛时间与特性粘度的关系 图 7 星形聚苯乙烯的最大松弛时间与折合分子量的关系

$$\tau_m = K_\beta \bar{M}_w^\beta \quad (18)$$

当 $\bar{M}_w$ 达到某一临界值时, 高分子间即能发生缠结, 表现为 β 值从 1 跃变到 3.4。但是表 1 中星形聚苯乙烯的最大松弛时间并不服从这一关系。这是因为最大松弛时间受分子流动性或分子尺寸的影响很大, 所以, 以无扰条件下的特殊粘度 $[\eta]_0$ 代替上式中 $\bar{M}_w$, 作 τ_m 和 $[\eta]_0$ 的双对数图(图 6), 最大松弛时间 τ_m 与 $[\eta]_0$ 明显地成指数变化, 用一元线性回归容易求出经验式

$$\log \tau_m = K_r + r \log [\eta]_0 \quad (19)$$

的斜率 $r = 9.59$, 截距 $K_r = 9.46$ 。采用和讨论零切变粘度类似的方法, 以折合分子量代替上式中 $[\eta]_0$, 得到最大松弛时间与分子量和支化度的关系

$$\tau_m = K_r \cdot K'_r (g^{0.45} M^{0.5})^{r'} \quad (20)$$

将上式作双对数图(图 7), τ_m 随折合分子量增大而成指数变化。用一元线性回归求得 $r' = 9.9$, 复合常数 $\lg(K_r K'_r) = -21.18$ 。求出的 r' 值与 3.4 相比大得很多, 这说明星形聚合物支化点附近链段的 reptation 运动很慢, 支化度越大越明显。 τ_m 不仅受分子尺寸的影响, 而且受到分子重心、即支化点附近链段较慢松弛过程的影响。

参 考 文 献

- [1] Fetters, L. J. and Hadjichristidis, N., Proceedings of China- U. S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics, Beijing, Oct. 5—10, 1979, 249.
- [2] 汪健、汪勤慰、杨梅林、沈家骢, 高等学校化学学报, 1985, 5, 675.
- [3] Ferry, J. D., "Viscoelastic Properties of Polymers" 2nd ed., Wiley, New York, 1970.
- [4] Isono, Y., Fujimoto, T., Takeno, N., Kajiura, H. and Nagasawa, M., *Macromolecules*, 1978, 11, 888.
- [5] 钱保功、许观藩、余赋生等, "高聚物的转变与松弛", 科学出版社, 1986.
- [6] Masuda, T., Ohta, Y. and Onogi, S., *Macromolecules*, 1971, 4, 763.
- [7] Plazek, D. J., *J. Polym. Sci.*, A2, 1968, 6, 621.
- [8] Bueche, F., *J. Chem. Phys.*, 1964, 40, 484.
- [9] Ham, J. S., *J. Chem. Phys.*, 1957, 26, 625.
- [10] Rouse, P. E., *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 1272.
- [11] Tobolsky, A. V., "Properties and Structure of Polymers", Appl. J., Wiley, New York, 1960.

STRUCTURE DEPENDENCE OF VISCOELASTIC PROPERTIES OF STAR-SHAPED POLYSTYRENES IN BULK

WANG Jian, SHEN Jiacong

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun)

ZHANG Yanshou and LIU Jingjiang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

The viscoelastic properties of a set of star-shaped polystyrenes with 4—12 arms were studied in bulk by the tensile stress relaxation method. The zero-shear viscosity η_0 , the steady-state compliance J_e^0 and other rheological parameters were determined from the relaxation modulus master curves. It was found that the zero-shear viscosity and the maximum relaxation time τ_m were strongly dependent on the size of polymeric molecules and could be described with the unperturbed specific viscosity or with the reduced molecular weight, η_0 and τ_{1n} increased with branch degree. It was directly proved that J_e^0 of star polymers, whose arms are of same length, is independent of the number of arms. The J_e^0 's of star polymers seem to be greater than those of linear polymers having the same molecular weight as span molecular weight of star.

Key words Star-shaped polystyrene, Stress relaxation, Viscoelasticity