

熔体中转变对四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 熔体流变性能的影响*

史观一 乐俊士

潘道成

(中国科学院上海有机化学研究所) (上海有机氟材料研究所)

胡大珠 李定华

(上海合成纤维研究所)

摘 要

用差示扫描量热仪与扭辨分析检出了四氟乙烯-六氟丙烯共聚物熔体中的转变。为了阐明转变的性质,用毛细管流变仪和微型平板粘度计研究了其熔体粘度的温度依赖性。发现,当温度上升到转变温度附近,熔体粘度先升高,然后下降,其粘度行为与热致型小分子液晶相似。但用偏光显微镜观察 FEP 共聚物熔体,未发现双折射现象。根据实验结果对转变的机制提出了解释。

自发现高聚物液晶态纺丝制得高模量高强度的纤维以来,对高聚物液晶态的研究逐渐为人们所重视。刚性链聚合物容易形成液晶态,液晶态既可存在于溶液中,也可存在于熔体中。聚四氟乙烯和四氟乙烯-六氟丙烯共聚物等是一类刚性链聚合物。前文报道在四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)熔体中发现了一级相变。在相变温度上下,熔融结晶的FEP的结晶形态与结晶性质均随熔体温度发生突变^[1,2]。说明FEP熔体中存在着中间相态。本文用微型平板粘度计和毛细管流变仪研究了FEP共聚物的熔融粘度对温度的依赖性以阐明熔体中转变的机制。

实 验 部 分

试样 FEP 100 系美国 Du Pont 公司产品;国产样品由上海有机氟材料研究所提供。

差示扫描量热测试(DSC)采用 Perkin-Elmer DSC-2 型差示扫描量热仪,开温速度为 40°C/分。

扭辨分析(TBA) 扭辨分析仪参照 Gillham^[3] 的设计自制,试样制备采用薄膜热压在玻璃纤维制成的小瓣上的方法。

毛细管流变分析 采用日本岛津制作所的 KOKA 毛细管流变仪。流变仪加热炉经

* 1982年5月24日收到。

重新绕制,用 WZT-761 精密温度自动控制仪控温,控温精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。所用毛细管的长度与孔径之比为 20。

平板法粘度测试 参照 Cessna 等^[4]设计制成微型平板粘变计附件,装在 Perkin-Elmer TMS-2 热机械分析仪上进行平板法粘度测定。

结果与讨论

FEP 在未经热处理前, DSC 和 TBA 均未检出熔体转变峰(图 1a, 2a), 由图可见,在熔融峰后,没有别的峰,待加热到熔融温度以上,转变温度 T_i 以下的温度区间内恒温数分钟,再冷却结晶,重新加热时,才观察到图 1b, 2b 的转变峰。

我们用毛细管流变仪在 290、306 和 320 $^\circ\text{C}$ 测定了 FEP 100 的流动曲线,结果见图 3。流动曲线具有基本相同的特征,当切变速率 $\dot{\gamma}$ 低于 10 秒^{-1} 时, $\log \tau$ (τ 为切变应力)

对 $\log \dot{\gamma}$ 作图,接近直线。 $\dot{\gamma}$ 达到 10 秒^{-1} 以上时,出现熔融破裂,并进入不稳定流动区,这时即使流变仪中的压力保持恒定,切变速率也在 10—200 秒^{-1} 间摆动。当 $\dot{\gamma}$ 达到 200 秒^{-1} , $\log \tau$ 再度随 $\log \dot{\gamma}$ 的增加而上升,进入第二个稳定流动区。与 Trodella^[5] 在 380 $^\circ\text{C}$ 的结果一致。

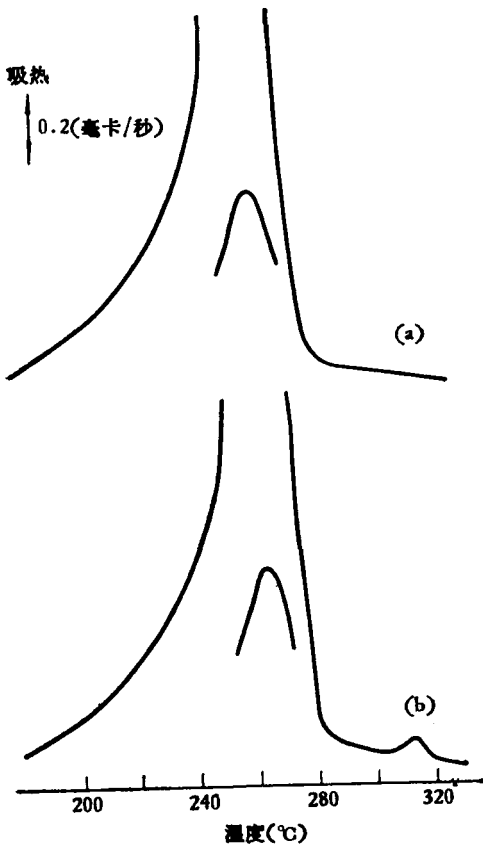


图 1 FEP 共聚物的 DSC 谱
(a) 试样未经热处理; (b) 试样经热处理。

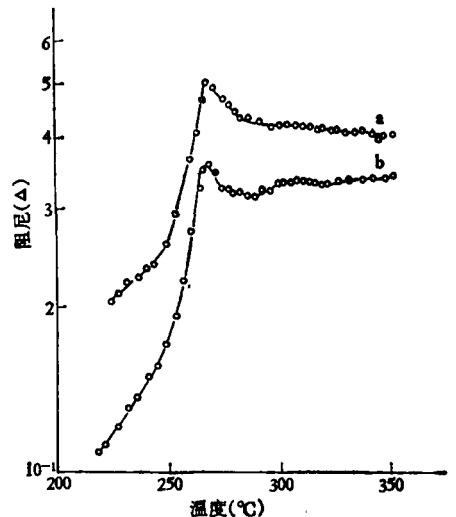


图 2 FEP 共聚物的 TBA 谱
(a) 试样未经热处理; (b) 试样经热处理。

由于高分子熔体一般是非牛顿流体,其粘度通常随着切变速率或切变应力的增加而减小,因此,在研究 FEP 的熔融粘度对温度的依赖性时,我们采用恒切变速率或恒切变应力下的粘度数据。

在低的切变速率下聚合物熔体的粘度一般随温度的上升而下降,其粘度温度关系式

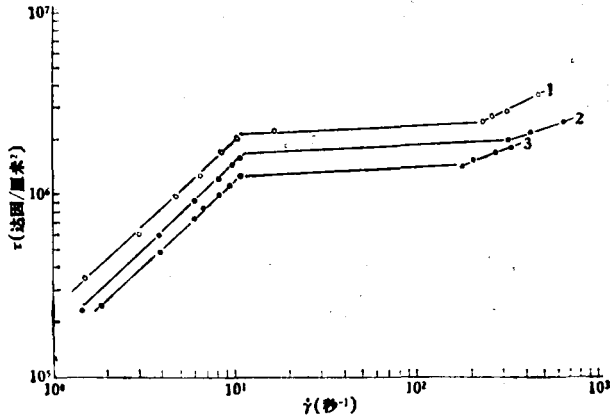


图 3 FEP 共聚物在不同温度下的流动曲线
1— 290°C; 2— 306°C; 3— 320°C.

为:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad (1)$$

式中 A 为常数, E_η 为粘流活化能, T 是绝对温度, R 是气体常数. 式 (1) 预示, 若以 $\ln \eta$

对 $1/T$ 作图, 应为一一直线. 如果熔体中存在液晶态, 则当熔体从液晶态向液态转变时, 其粘度将会反常地增高. 因此, 研究熔体的粘度-温度关系, 可帮助阐明熔体中转变的性质.

图 4 是在恒定的切变应力下测得的 $\log \eta$ 对 T 的图, 未经热处理的试样的熔融粘度随温度的增加而下降, 但经过热处理的试样, 当温度上升到一定值时, 粘度反常地增加, 温度继续升高时, 粘度又下降, 这种粘度温度关系与熔致型液晶极为相似^[6]. 值得指出的是, 粘度-温度曲线上的峰值与 DSC 曲线上峰的位置完全对应, 图上的 b、c 是经 290、295 和 300°C 热处理的 FEP 100 试样, 它们用 DSC 测得小峰的温度分别为 304、307 和 315°C, 而粘温曲线的峰值温度则为

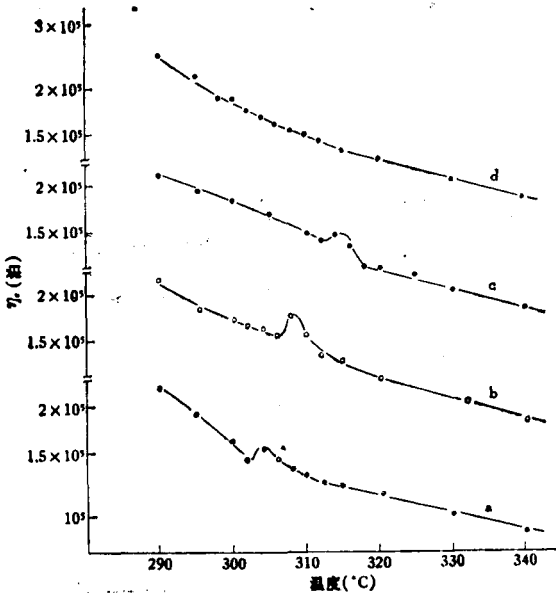


图 4 毛细管流变仪测得的 FEP 100 试样的粘温关系图
切应力 2.45×10^3 (达因/厘米²); a、b、c 试样分别经 290、295、300°C 热处理, d 试样未经热处理.

304、308 和 315°C.

若以恒切变速率下的 $\log \eta$ 对温度作图, 得到与图 4 相似的曲线, 见图 5. 当切变速率低时, 粘度反常增高现象较为明显.

在更低的切变速率下测 FEP 的熔体粘度, 我们采用粘性液体未充满平板法进行测

试,粘度的计算采用下列公式:

$$\eta = \frac{8\pi F}{3V^2} \left(\frac{d}{dt} \frac{1}{h^4} \right)^{-1} \quad (2)$$

式中, F -加在平板上的力,达因; h -平板间距(厘米); V -待测流体的体积(厘米³),可从试样的重量和密度算得; t -时间(秒); η -粘度(泊)。

实测数据如图 6 所示, $1/h^4$ 对 t 呈直线关系, 因此可从式(2)计算 η 值。对高压聚乙烯进行了测定, 发现用微型平板粘度计测得的 $\ln \eta$ 对 $1/T$ 呈直线关系, 与式(1)符合。但测定经 290℃ 热处理的高分子量的国产 FEP 试样的粘温关系时, 发现在高于 310℃ 时, 粘度也是随温度的上升而增高(图 7), 从图可见, 在低的切变速率(约 10^{-2} 秒⁻¹) 条件下, 粘度的增加更为显著。我们同时用两种方法测定了 FEP 的粘温关系, 得到一致的结果, 虽可说明 FEP 熔体中的转变是液晶相转变, 但在高温下用偏光显微镜观察 FEP 熔体, 未发现明显的双折射现象。这可能是因为 FEP 熔体中有序微区的尺寸小、数量少不足以形成液晶相之故。

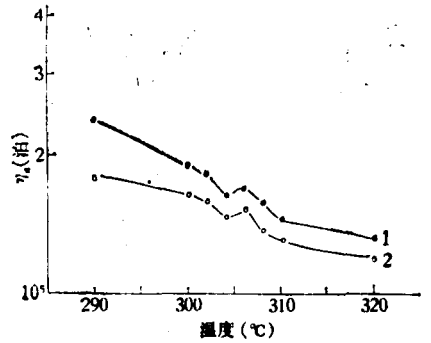


图 5 FEP 共聚物在恒切变速率下的粘温关系
1- $\dot{\gamma} = 1.6$ 秒⁻¹; 2- $\dot{\gamma} = 7.9$ 秒⁻¹。

为了解释 FEP 熔体中转变的性质, 我们同时考虑了两种机制: I. 分子链从刚性的螺旋构象向无规线团构象的转变。一般认为聚四氟乙烯 (PTFE) 这样的刚性链分子, 当熔融时分子链不能卷曲, 故可能仍采取螺旋构象, 达到一定温度时, 分子得以卷曲, 形成无规线团, 发生了螺旋向线团的转变, 如果这种机制成立, 可以预期在 PTFE 中应该也能检出转变, 在 FEP 中则由于 C_2F_6 的引入, 增加了链的柔性, 转变温度下降, 但该转变温度应

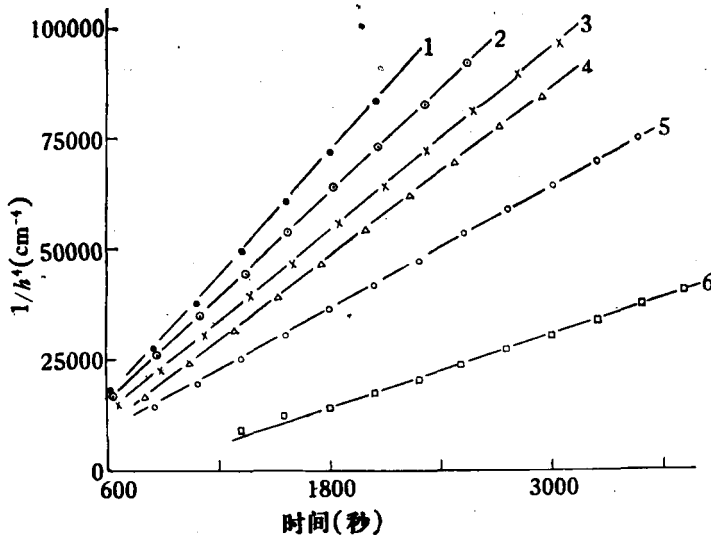


图 6 平板法实测的 FEP 共聚物熔体的 $1/h^4 - t$ 图
图中数字表示熔体温度 °C (1) 328.8; (2) 318; (3) 307; (4) 314.2; (5) 296.8; (6) 285.2。

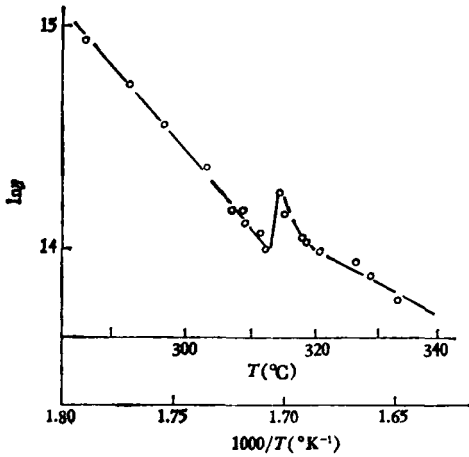


图7 微型平板粘度计测得的 FEP 共聚物熔体的粘度-温度关系曲线

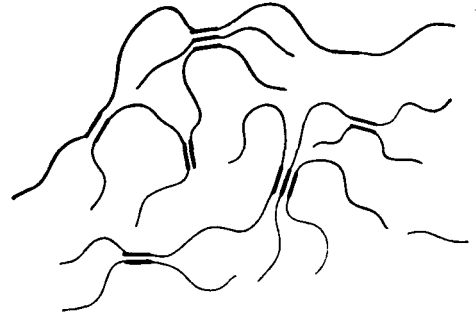


图8 FEP 共聚物的中间相模型

≡ 表示较长的 C_2F_4 链段组成的微晶粒；~ 表示较短的 C_2F_4 链段和 C_2F_2 链节。

与组成有关, C_2F_4 含量高的, 转变温度高, 且可以超过 PTFE 的熔点; II. 与 FEP 熔融后, 分子链上较长的四氟乙烯链段结晶成微晶粒的熔融有关。由于 FEP 具有一定的组成分布, 分子中有相当量的较长的 C_2F_4 链段, 在结晶熔融后, 这些链段仍以晶核形式存在, 而热处理促进了它的发展与成长, 在接近 PTFE 熔点时, 这些晶粒再熔融。由于晶粒比 PTFE 小, 故其熔点稍低于 PTFE 的熔点。按照这种观点, FEP 的转变温度不可能超过 PTFE 的熔点, 且 PTFE 熔体中不一定有转变。

我们系统地研究了 PTFE 结晶形态随熔体温度的变化, 发现 PTFE 的形态也随熔体温度变化, 但这种变化是由于化学降解而不是物理转变^[7]。同时, 研究了 C_2F_4 含量极少的 FEP, 未发现高于 PTFE 熔点的转变。因此, 我们认为第二种机制最为可能, 并提出如图 8 所示的模型表示 FEP 的中间相。

上述模型可以较圆满地解释实验现象。当共聚物受热熔融后, 由 C_2F_4 与 $-(CF_2- CF_2)_n-$ 构成的晶片 (C_2F_4 以缺陷形式参加晶格) 破坏了, 但分子中较长的 $-(CF_2- CF_2)_n-$ ($n > 10$) 仍有可能结晶、PTFE 的结晶温度与其分子量有关, 我们测得, 当冷却速度为 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 时, 分子量 10^4 的 PTFE, DSC 结晶峰温度为 316°C , 分子量 10^4-10^5 则为 311°C ^[7]。在 FEP 共聚物中, $-(CF_2- CF_2)_n-$ 的分子量约为 10^3 , 它的结晶温度自然更低, 因此, 选择的热处理温度 ($295-300^\circ\text{C}$) 实际上就是它的结晶温度。根据聚合物结晶的规律, 结晶温度愈高, 形成晶片的尺寸愈大, 其熔点就愈高, 这与 DSC 测得的规律是一致的。

参 考 文 献

- [1] 史观一、张国光、乐俊士, 高分子通讯, 1981, (5), 355.
- [2] 史观一、乐俊士, 科学通报, 1982, (3), 168.
- [3] Gillham, J. K., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" Mark, H. F., ed., Wiley, New York, 1971, Vol. 14, p. 76.
- [4] Cessna, L. C., Jr., and Jabloner, H., J. Elastomers Plastics, 1974, 6, 103,

- [5] Tordella, J. P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1963**, *7*, 215.
[6] Portor, R. C., and Johnson, J. F., *J. Appl. Phys.*, **1963**, *34*, 51.
[7] 史观一、金禾生、乐俊士, 高分子通讯, **1983**, (4), 247.

INFLUENCE OF THE TRANSITION IN THE MELT ON THE RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF FLUORINATED ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMER

Shi Guanyi, Yue Junshi

(*Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica*)

Pan Daocheng

(*Shanghai Institute of Organic Fluorine Material*)

Hu Dazhu and Li Dinghua

(*Shanghai Institute of Synthetic Fiber*)

ABSTRACT

The transition in the melt of FEP copolymer was detected by differential scanning calorimeter and torsional braid analysis techniques. In order to clarify the nature of the transition, the changes of melt viscosity with temperature and shear rate were investigated by capillary rheometer and micro-parallel type rheometer. The result obtained shows that, the plot of $\ln \eta$ vs. $1/T$ of FEP copolymer at constant shear rate or shearing stress does not show a linear relationship as usually observed in the conventional polymer melt but an anomalous increase of η , when the temperature increases above the transition temperature. This rheological behavior is similar to that of low molecular liquid crystal. But no birefringence in the melt can be perceived under crossed polarizing microscope. Based on these experimental facts, a model was presented to explain this transition.