

分子量对酞侧基聚芳醚酮熔体 流变行为的影响*

狄英伟 李滨耀** 陈天禄

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘 要

用锥板流变仪及 DSC 的方法研究了 5 种不同分子量的酞侧基聚芳醚酮 (PEK-C) 在低剪切速率区 ($10^{-2} - 10s^{-1}$) 的流变行为及其分子量与玻璃化转变温度 (T_g) 的关系. 结果表明, 样品的粘流活化能随分子量的增加而增大, T_g 随分子量的变化呈二个线性区, 其交点值与所求的样品的临界分子量 (M_c) 值相对应. 利用测得的零剪切粘度值 (η_0) 首次求得了 PEK-C 的临界分子量 (M_c) 值. 同时也讨论了 M_c 与温度及 η_0 和 T_g 与分子量的关系.

关键词 聚芳醚酮、熔体粘度、玻璃化转变温度、粘流活化能、链缠结、临界分子量

酞侧基聚芳醚酮 (Phenolphthalein Poly-ether ketone)^[1] 具有良好的热稳定性、物理机械强度、断裂伸长率和韧性以及耐化学腐蚀的特性. 已经在复合材料、功能膜材料和工程塑料等方面得到应用. 其产品在机械制造、汽车工业、仪器仪表及医疗器械等方面具有广阔的应用前景. 对其物理性能和断裂力学等方面的研究已有报道^[2, 3]. 进行材料流变性能的研究, 不仅在理论上能从分子运动的角度出发探讨其结构与流变性能的关系, 而且还能为如何提高材料的加工性能提供指导. 材料的流变性能主要包括材料的粘流活化能、粘度的变化等因素, 而与之有关的一个重要结构因子即是分子量的影响. 本文用锥板流变仪及 DSC 的方法着重研究了 PEK-C 的分子量对其零剪切粘度、粘流活化能及玻璃化转变温度 (T_g) 的影响.

实 验 部 分

1. 样品

PEK-C 样品是在实验室用酞酐和 4,4'-二氯二苯酮在无水 K_2CO_3 存在下亲核缩聚一步合成. 通过摩尔比的控制, 得到 5 种不同分子量的样品. 经 DMF- CH_3CH_2OH 体系重沉淀, 沸水煮沸等步骤进行精制, 再真空干燥 ($120^\circ C$) 24h 以上备用.

* 1992 年 2 月 10 日收到; ** 通讯联系人

2. 分子量及分布的测定

试样的分子量及分布用凝胶渗透色谱 (GPC) 与小角激光光散射 (LALLS) 联用的方法在室温以四氢呋喃 (THF) 为溶剂测定. 所用设备是岛津 6 型 GPC 配国产高效 PS 凝胶柱与 KMX-6 型小角激光光散射仪, 光源是波长为 632.8nm 氦氖激光. 结果见表 1.

Tab.1 Molecular weights and glass transition temperatures

Sample	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	T_g (°C)
S1	16.3	2.092	208.4
S2	13.5	1.769	207.8
S3	9.48	2.127	206.6
S4	7.22	1.81	204.3
S5	6.11	1.704	203.3

3. T_g 的测定

干燥后的粉末样品在 300 °C 下压成厚约 1.5mm 的薄片, 用 Perkin-Elmer 公司的 DSC-7 型热分析仪测试, 温度范围 150—400 °C, 升温速度 10 °C/min, 所得的结果也列于表 1.

4. 流变性能

将压好的薄片在瑞士 Contraves 公司的 RM120 锥板流变仪上做平衡粘度测试. 锥角为 2°, 直径 20mm, 温度分别是 320 °C、330 °C 和 340 °C, 温度波动范围 ± 1 °C, 在实验过程中通入一定量 N_2 , 防止氧化反应. 剪切速率范围是 10^{-2} — $10s^{-1}$.

结果与讨论

1. 粘流活化能

聚合物材料在温度很高时 ($> T_g + 100$ °C), 粘度对温度的依赖性符合 Arrhenius 方程^[4]:

$$\eta = A \cdot \exp(E_a/RT)$$

E_0 为粘流活化能, 它主要有三种表示形式^[4]: $E_{\dot{\gamma}}$ 、 E_{τ} 和 E_0 , 分别是在固定剪切速率、固定剪切应力和极低剪切速率 ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$) 下的活化能. 通常 E_0 不依赖于 τ 和 $\dot{\gamma}$ 的变化, 是一有代表性的恒定值^[5], 而且可由 η_0 值容易求得.

由于熔体的零剪切粘度很难直接测到, 所以多采用将流变曲线的近似平台区外延的方法来获得 η_0 值^[6]. 图 1—5 分别是五个样品在 3 个温度下的流变曲线. 由图可见, PEK-C 与许多聚合物一样具有剪切变稀的特性, 并且在低剪切速率区呈现近似平台区. 本文将此平台区延至 $\dot{\gamma} = 10^{-2}s^{-1}$, 把此时的粘度值做为 η_0 .

从这几个图还可见看出, 各样品虽然都呈现近似平台区, 但其流变曲线的形状却不尽相同, 这是由于分子量分布不一致造成的. 分子量分布宽的样品 (S1 和 S3) 粘度对剪切速率的变化更敏感. 其原因是在分子量分布宽的样品中, 分子量高的部分在 γ 增大

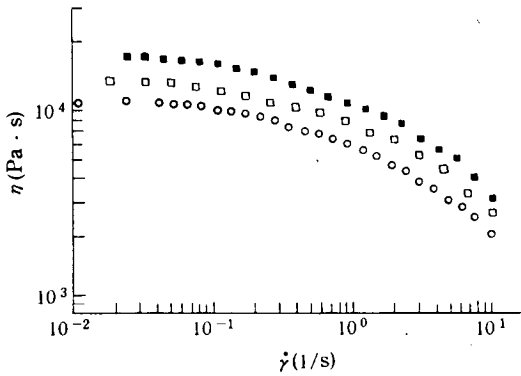


Fig.1 Viscosity vs. shear rate for S1 at three temperatures
($\circ$) 340 °C ; ($\square$) 330 °C ; ($\blacksquare$) 320 °C

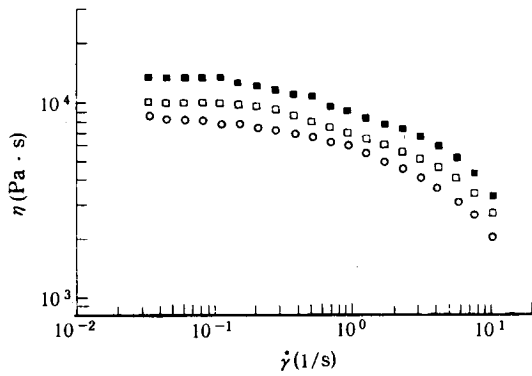


Fig.2 Viscosity vs. shear rate for S2 at three temperatures
($\circ$) 340 °C ; ($\square$) 330 °C ; ($\blacksquare$) 320 °C

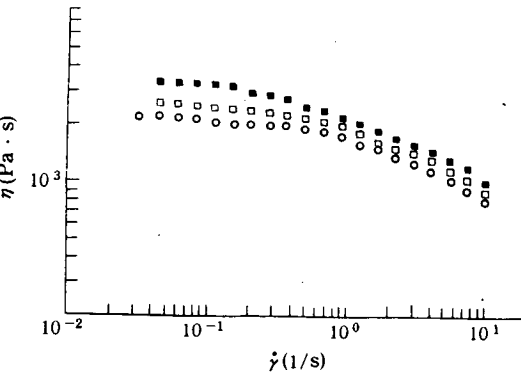


Fig.3 Viscosity vs. shear rate for S3 at three temperatures
($\circ$) 340 °C ; ($\square$) 330 °C ; ($\blacksquare$) 320 °C

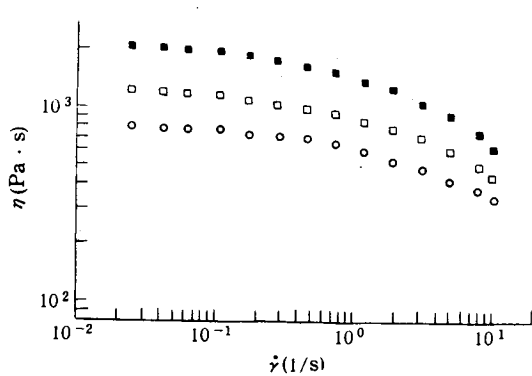


Fig.4 Viscosity vs. shear rate for S4 at three temperatures
($\circ$) 340 °C ; ($\square$) 330 °C ; ($\blacksquare$) 320 °C

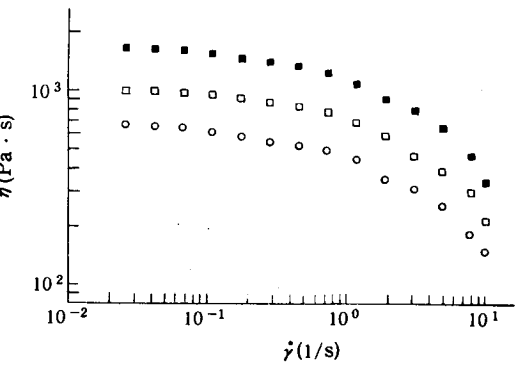


Fig.5 Viscosity vs. shear rate for S5 at three temperatures
($\circ$) 340 °C ; ($\square$) 330 °C ; ($\blacksquare$) 320 °C

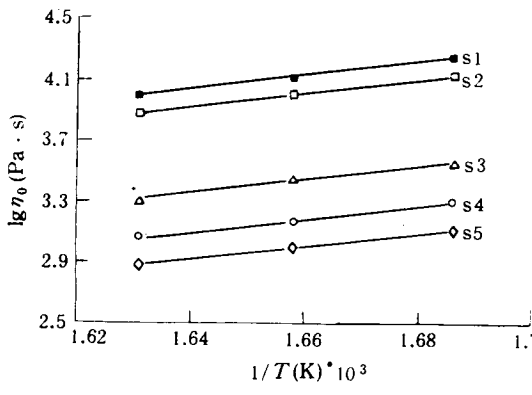


Fig.6 Zero-shear viscosity as a function of the inverse of absolute temperature for all the samples

时形变较大, 对粘度下降的贡献较多; 而分子量比较均一的分子, 粘度的变化就比较小^[7].

将各试样的 $\lg \eta_0$ 值对 $1/T$ 做图, 得到 5 条直线 (图 6). 根据斜率计算出各自的 E_0 值, 列于表 2.

Tab.2 Activation energy of melt flow

Sample	S1	S2	S3	S4	S5
E_0 (KJ/mol)	90.1	88.8	87.4	85.3	84.1

聚芳醚酮 (PEEK, Poly-aryl ether ether ketone) 是与 PEK-C 相类似的高性能树脂, 但与 PEK-C 相比其粘流活化能值 (大约 50KJ/mol 左右)^[8] 要小得多. 这是由于 PEK-C 主链上存在庞大、僵硬的侧基使 PEK-C 链的刚性强于 PEEK 的结果.

随分子量的增加, PEK-C 的 E_0 值逐渐增大, 但增加的幅度逐渐变小, 其值在逐渐接近 (表 2). 粘流活化能是分子链运动时用于克服分子间作用力所需要的能量. 在分子量较低时, 聚合物熔体的流动是分子链的整体运动; 当分子量增加时, 分子链难于独立运动, 熔体的流动是链段通过协同运动来实现的, 于是使活化能增加. 定性描述分子间这种作用的参数是链段之间的摩擦系数 ζ , Berry^[9] 等人得出 ζ 与链段数 Z_n 的关系: $\lg \zeta = f(1/Z_n)$, 当 Z_n 很大时, Z_n 对 $\lg \zeta$ 的影响可以忽略, 于是活化能逐渐接近常数. 由于 Z_n 与分子量对应, 所以随分子量增加, 分子量对活化能的影响变小. 如果分子量足够大, 粘流活化能保持不变^[5].

2. 分子量对 T_g 和 η_0 的影响

图 7 是 PEK-C 样品的 T_g 与其 M_w 的关系图. 这种变化关系与李滨耀^[2] 等人得到的 PEK-C 的 T_g 随 η_w 的变化趋势一致. Claudy 和 Couie 在研究了聚苯乙烯 (PS) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等聚合物之后, 认为随分子量增加, T_g 与 M_w 的关系可依次分三个线性区^[10, 11]. 在本实验所用样品的分子量范围内 T_g 对分子量的依赖性可用两条直线来描述 (图 7). 这可能是分子量范围较小, 尚未达到高分子量所对应的 T_g 平台区. 两直线的交点对应的特征分子量 M_g (依 Turrer^[12] 的定义) 值是 8.1×10^4 g/mol. 该值与由熔体零剪切粘度求得的临界分子量 M_c 值相对应 (见以下的讨论).

Fox 和 Flory^[13] 首先证明, 对于聚合物浓溶液和线形聚合物熔体, 当分子量 M_w 低于某一临界值 M_c 时, 零剪切粘度 η_0 正比于 M_w ; M_w 高于 M_c 时, η_0 正比于 $M_w^{3.4}$. 即:

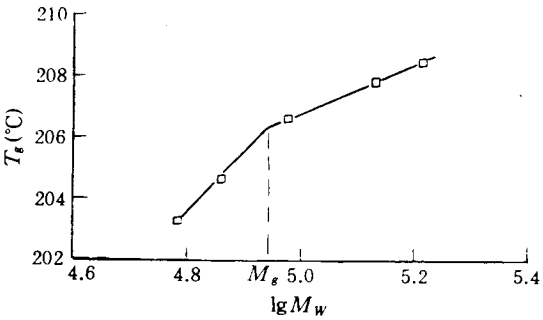


Fig.7 Variation of the glass transition temperature vs. molecular weight for all samples.
The key symbols from up to down are S1, S2, S3, S4, S5 respectively

$$\eta_0 = \begin{cases} kM_w & M_w < M_c \\ kM_w^{3.4} & M_w > M_c \end{cases}$$

M_c 即是临界分子量. 当聚合物分子量高于 M_c 时, 分子链开始缠结, 链缠结成为控制流动的阻力.

分析五个 PEK-C 样品的 $\lg \eta_0 - \lg M_w$ 数值, 可将它们分成两组, 对 S1、S2 和 S3 有如下关系:

$$\eta_0 \propto M_w^{3.58} \quad T = 320^\circ\text{C}$$

$$\eta_0 \propto M_w^{3.41} \quad T = 330^\circ\text{C}$$

$$\eta_0 \propto M_w^{3.39} \quad T = 340^\circ\text{C}$$

对 S4 和 S5 则是:

$$\eta_0 \propto M_w^{1.21} \quad T = 320^\circ\text{C}$$

$$\eta_0 \propto M_w^{1.63} \quad T = 330^\circ\text{C}$$

$$\eta_0 \propto M_w^{1.72} \quad T = 340^\circ\text{C}$$

不同温度下两组样品的直线分别相交 (图 8), 其交点对应的 M_w 值分别是:

$$M_w = 8.4 \times 10^4 \quad T = 320^\circ\text{C}$$

$$M_w = 8.1 \times 10^4 \quad T = 330^\circ\text{C}$$

$$M_w = 7.6 \times 10^4 \quad T = 340^\circ\text{C}$$

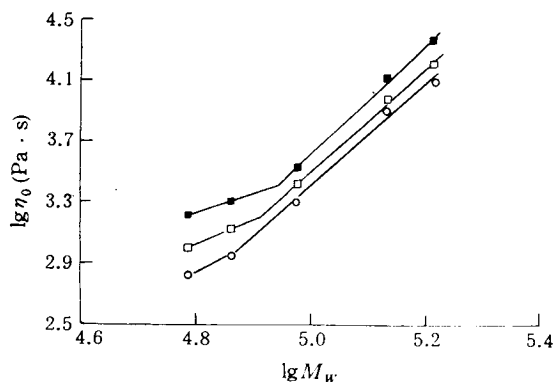


Fig.8 Zero-shear viscosity vs. molecular weight at three temperatures

(●) 340°C; (□) 330°C; (■) 320°C

Graessley^[14] 认为 η_0 对分子量依赖性的转变发生在一定的分子量范围内, 但 M_c 值主要是根据二直线的交点来确定的. 因此以上三个分子量值可以被看做 PEK-C 在不同温度下的 M_c 值. 这一结果与前面得到的 M_g 值相对应. Turner^[4] 对 PMMA 和 Tadlaoui^[15] 对调聚物 MMA 的研究都得到了相同的结果. 这说明 η_0 和 T_g 都遵循同样的随分子量变化规律.

聚合物不同, M_c 值也应不同. 而且对相同的聚合物如研究得比较深入的聚苯乙烯 (PS), 文献中报道的 M_c 值也不尽相同^[16, 17]. PS M_c 值的范围是 $3.5 \times 10^4 - 4.0 \times 10^4$ g/mol, 造成这些差异的原因很多^[17]. PEK-C 的 M_c 值报道较少, 用不同方法得到的 M_c 也会存在差异, 但根据本文 DSC 和锥板流变仪所得结果的一致性, 说明它们是有一定代表性的.

前面所得的 3 个温度下的 M_c 值呈现出随温度升高而降低的趋势. McKenna^[17] 等人

对 PS 的研究也得到类似的结果. 这说明 M_c 与温度有关. M_c 是一个与高分子链缠结有关的物理量, 对每一聚合物来说是确定的, 但由于对链缠结的概念及本质的理解不同, 得到的 M_c 对温度依赖性的结论也不同. 按 Doi-Edwards 的理论模型^[15] M_c 与温度无关. 这主要由于在这一模型中只考虑了熔体在流动过程中的蠕动机理和体系的单分散性, 而忽视了其它机制对熔体流动的贡献和分子量分布的影响, 结果出现了与实验结果的差异. Graessley 在后来的文章^[18] 中也列举了许多证据说明蠕动只是非网络体系中起作用的机制之一. 可见进一步的理论研究还有待深入.

参 考 文 献

- [1] 张海春 陈天禄. 中国专利. 申请号 85108751, 1985
- [2] 李滨耀 陈天禄, “全国高分子学术论文报告会预印集”, 武汉, 1987, P882
- [3] 何天白 周 江, 应用化学, 1990, 7(3), 72
- [4] Andrea, M., *Rheologica Acta*, 1990, 29, 469
- [5] 许元泽, “结构流变学”, 四川教育出版社, 1988, 第三章
- [6] Kino, F. A., *Polym. Eng. Sci.*, 1990, 30(7), 394
- [7] 金日光, “高聚物流变学及其在加工的应用”, 化学工业出版社, 1986, 第一章
- [8] Saini, D. R., Shenoy, A. V., *J. Elastomers Plastics*, 1985, 17, 189
- [9] Berry, G. C., Fox, T. G., *Adv. Polym. Sci.*, 1968, 5, 261
- [10] Claudy, P., *Polymer Bulletin*, 1983, 9, 208
- [11] Cowie, J. M. G., *Eur. Polym. J.*, 1975, 11, 297
- [12] Turner, D. T., *Polymer*, 1978, 19, 789
- [13] Han, C. D., “Rheology in Polymer Processing” Academic Press, INC. 1976, Chapter 4
- [14] Graessley, W. W., *Adv. Polym. Sci.*, 1974, 16, 1
- [15] Tadlaoui, K., *Polymer*, 1991, 32(2), 2234
- [16] Ferry J. D., “Viscoelastic Properties of Polymers”, John Wiley and Sons, Inc., 3rd Edition, 1980, Chapter 11
- [17] McKenna, G. B., *Macromolecules*, 1987, 20, 498
- [18] Graessley, W. W., *Adv. Polym. Sci.*, 1982, 47, 67

THE INFLUENCES OF MOLECULAR WEIGHT ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PHENOLPHTHALEIN POLY (ETHER – ETHER – KETONE)

DI Yingwei, LI Binyao, CHEN Tianlu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

ABSTRACT

The rheological properties at a low shear rate range ($10^{-2} - 10\text{s}^{-1}$) and the glass transition temperatures for PEK-C with different molecular weights have been studied by using a cone/plate rheometer and DSC. The activation energy for melt flow increases with M_w . The dependence of T_g on molecular weight exhibits two linear range and the value of intersect agrees with the critical molecular weight, M_c , which is first reported for PEK-C. M_c value obtained according to η_0 is about 8×10^4 g/mol and the relation between M_c and temperature was discussed.

Key words Poly-ether-ether-ketone, Melts viscosity, Glass transition temperature, Activation energy for melt flow, Chain entanglement, Critical molecular weight