

聚醚砜流变性能的研究*

狄英伟 李滨耀** 薄淑琴 魏晓波***

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘 要

用锥板流变仪测试了分子量不同的国产聚醚砜(PES)样品的流变性能。结果表明PES具有剪切变稀的特性, 所得的粘流活化能与文献报道的ICI产品值相近。根据求得的零剪切粘度(η_0)与分子量的关系推断样品的分子量已经接近临界分子量(Mc), 并利用转换因子 $\alpha I = \eta_0 \cdot T / \eta_0(T_R)$ 绘制了样品的叠合曲线, 得到较好的叠加效果, 同时还求得了WLF方程的两个经验常数 C_1 和 C_2 的数值。

关键词 聚醚砜、剪切变稀、粘流活化能、零剪切粘度、临界分子量、叠合曲线

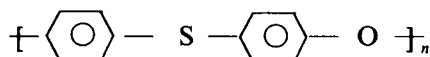
聚醚砜(Poly-ether sulfone)是英国帝国化学工业公司(ICI) 70年代开发的新型特种工程塑料。由于其优良的耐热性能、物理机械性能、电性能和阻燃性能而广泛地应用于电子电器、机械设备、交通运输、医疗器械和航空、航天等领域。此外还可用于防腐涂料、超微过滤膜和反渗透膜等^[1-3]。我国近年来在聚醚砜的合成与应用方面取得很大的发展。

对于一种新型工程塑料, 研究其在可加工温度下的流变性能并探讨其与分子量等结构参数的关系, 对它的加工与应用无疑具有重要意义。本文用锥板流变仪在其加工温度范围内对其流变性能进行了研究, 得到了几种不同分子量的PES在不同温度下的流变特征, 并求出了其分子量与零剪切粘度的关系及表观粘流活化能等。

实 验 部 分

1. 试样及其特性粘数的测定

所用试样是吉林省纺织工业设计院提供的四种不同分子量的PES样品, $T_g \approx 220^\circ\text{C}$, 其化学结构是:



样品经烘干后, 在 300°C 压成1.5mm左右厚的薄片, 用于熔体粘度的测定。

* 1991年12月13日收到; ** 通讯联系人; *** 现在吉林纺织工业设计院工作

用乌氏粘度计稀释法测定试样在二甲基甲酰胺 (DMF) 中的特性粘数, 粘度计的溶剂流出时间大于 140 秒, 因此动能校正项可以忽略不计, 测量温度为 $25 \pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2. 流变性能的测定

用瑞士 Contraves 公司生产的 RM120 型锥板流变仪测定 PES 的熔体粘度, 锥的直径是 20mm, 锥角为 2° . 测试的温度范围是 $300 - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 剪切速率范围 $10^{-2} - 10^2\text{ s}^{-1}$. 测量依国际标准 ISO 3219. PES 是一种耐高温树脂, 其实验的主要困难是熔融温度高和熔体粘度大. 而且测试锥头与样品接触面之间存在“面滑移”, 本实验结果是剔除这类现象的实验值.

结 果 与 讨 论

1. 分子量

图 1 是样品在 DMF 中的 $\eta_{sp}/C - C$ 关系图, 特性粘数利用 Huggins 公式:

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^2 C \quad (1)$$

将 C 延至 $C = 0$ 求得 $[\eta]$, 并将此值代入何曼君等人给出的 PES 在 DMF 中的粘度 - 分子量方程^[5]:

$$[\eta] = 0.0499 M_w^{0.63} \quad (2)$$

求出 PES 试样的分子量值并列于表 1.

Tab. 1 $[\eta]$ and M_w of PES Sample

Sample No.	$[\eta]$	$M_w \times 10^{-4}$
S1	57.40	7.22
S2	41.45	4.31
S3	28.92	2.43
S4	26.79	2.15

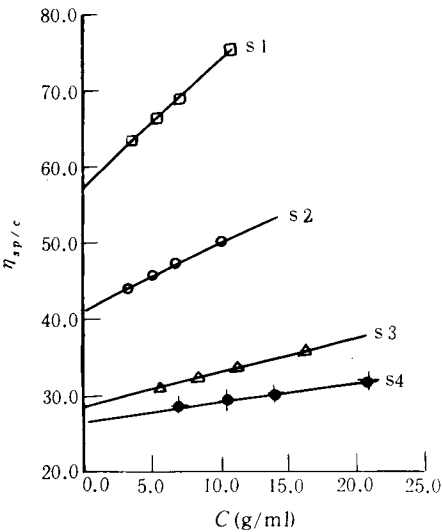


Fig. 1 Viscosity values of PES samples in DMF

2. 零剪切粘度和粘流活化能

图 2 — 图 5 分别是试样在四个温度下的粘度 - 剪切速率的流变曲线.

由这些图可以看出, 所有样品都具有大多数高分子材料所特有的剪切变稀的特性, 而且在较低的速率下呈现牛顿区. 对于多数聚合物熔体, 零剪切粘度很难测到^[6], 尤其是象 PES 这样的特种工程塑料. 故本文利用将其牛顿区延至 $\dot{\gamma} = 10^{-2}\text{ s}^{-1}$, 求得四个 PES 试样在不同温度下的粘度值, 并把它们做为各自的 η_0 . 这是文献中常用的方法^[9].

材料的粘流活化能有三种表示形式^[7], 即在固定剪切速率下的活化能 E_f :

$$\eta = A \cdot \exp(E_f / RT) \quad (3)$$

在恒定剪切应力下的活化能 E_{τ} :

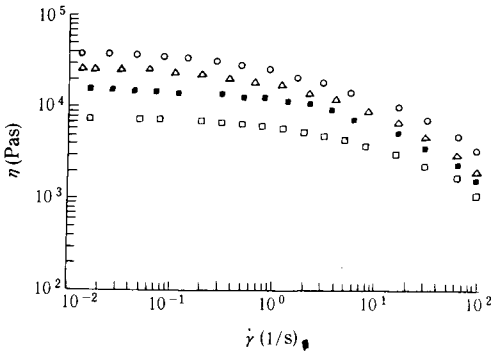


Fig. 2 Flow curves for S1 at varies temperature
(□) 350 °C ; (■) 330 °C ; (Δ) 320 °C ; (○) 310 °C

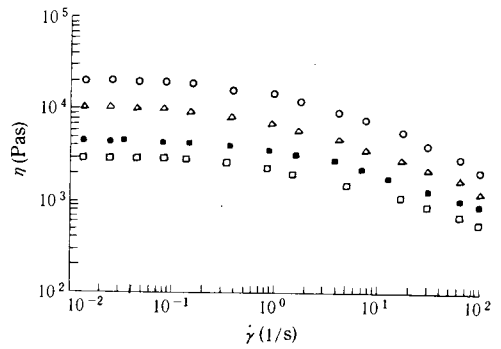


Fig. 3 Flow curves for S2 at varies temperature
(□) 340 °C ; (■) 330 °C ; (Δ) 320 °C ; (○) 310 °C

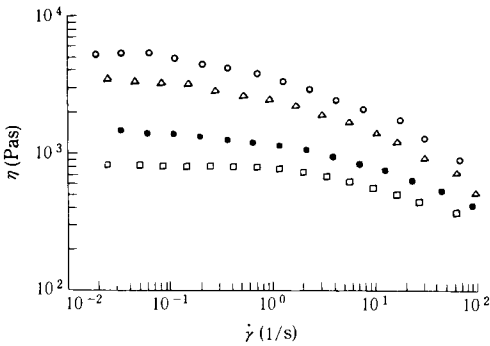


Fig. 4 Flow curves for S3 at varies temperature
(□) 340 °C ; (■) 330 °C ; (Δ) 320 °C ; (○) 310 °C

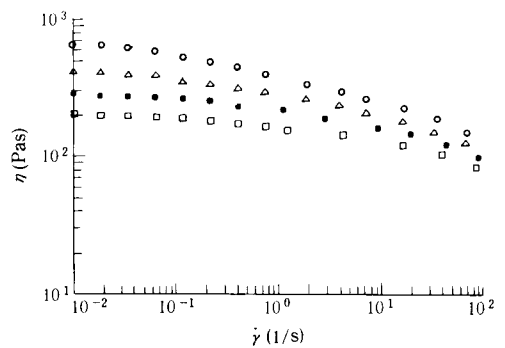


Fig. 5 Flow curves for S4 at varies temperature
(□) 330 °C ; (■) 320 °C ; (Δ) 310 °C ; (○) 300 °C

$$\eta = A \cdot \exp (E_{\tau} / RT) \quad (4)$$

在低速率牛顿区的活化能 E_0 :

$$\eta_0 = A \cdot \exp (E_0 / RT) \quad \eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta \quad (5)$$

通常 E_{τ} 值不依赖 τ 的变化, 并与 E_0 值接近, 而 E_{τ} 随 $\dot{\gamma}$ 的增加而降低^[8]. 所以 E_0 值较有代表性.

将各试样的 η_0 值做 $\log \eta_0 - 1/T$ 图, 均得到好的线性关系, 其相关系数都大于 0.99, 由斜率求得的 E_0 值均在 168 KJ/mol (40 Kcal) 左右, 此值与英国 ICI 公司 PES 产品 Victrex 的报道值 150 KJ/mol (36 Kcal/mol) 相近^[9].

活化能的大小反映了粘度对温度的依赖性, E 值越大, 粘度受温度的影响越大, 反之则小. 在成型加工中, 对 E 值较大的原料通常采用提高温度的办法来降低物料的粘度. PES 的粘流活化能较高, 所以可用提高注射温度的方法来改善其加工性能.

3. 零剪切粘度的分子量依赖性

HAN 认为剪切的主要效应是破坏链缠结所产生的分子相互作用, 而且链缠结是分子尺寸和分子数目二者的函数, 所以分子量等结构参数是确定材料粘度的关键因素^[10].

对于大多数聚合物熔体, 当分子量低于某一临界值 M_c 时, 零剪切粘度 η_0 正比于 M_w , 高于 M_c 时, η_0 迅速增加, 而且正比于 $M_w^{3.4}$ [11, 12] 即:

$$\eta_0 = \begin{cases} KM_w (M_w < M_c) \\ K \cdot M_w^{3.4} (M_w > M_c) \end{cases} \quad (6)$$

用实验所得的零剪切粘度值计算其与分子量的关系, 得到结果如下:

$$\eta_0 = K \cdot M_w^{1.78} (T = 310^\circ\text{C}) \quad (7)$$

$$\eta_0 = K \cdot M_w^{1.85} (T = 320^\circ\text{C}) \quad (8)$$

$$\eta_0 = K \cdot M_w^{2.32} (T = 330^\circ\text{C}) \quad (9)$$

以上三式的指数均低于 3.4 但都大于 1.0, 这不仅说明样品的分子量尚未达到 M_c 值, 而且随着温度升高, 各式的指数也增大, 这意味着温度升高 PES 熔体的零剪切粘度对分子量的变化更敏感. Mckenna^[15] 等人对聚苯乙烯(PS)的研究也给出指数值随温度变化的结果.

在恒定的单体摩擦系数下, 聚合物熔体的零剪切粘度对分子量的依赖性主要由两种机制^[15] 控制, 一个是 Rouse^[16] 机制, 一个是幂律机制. 当链段的活动性一定时, 粘度与分子量的关系可用下式来描述:

$$\eta_0 = AM + CM^S \text{ 或 } \lg \eta_0 = \lg (AM + CM^S) \quad (10)$$

A 表示低分子量时 η_0 对 Rouse 模型依赖性的大小; C 和 S 是表示较高分子量时 η_0 对幂律机制依赖性大小的参数, S 通常近似为 3.4. 因此 (7)—(9) 式中的指数都小于 3.4 却又大于 1.0 的现象可能是由于样品的分子量处于接近 M_c 值的较变区内, 高分子量部分的 3.4 幂律机制和低分子量部分的 Rouse 机制对零剪切粘度都有所贡献的结果. Mckenna^[15] 测定了 PS 的零剪切粘度, 在 $M_w < 3.5 \times 10^4 \text{ kg/mol}$ (PS 的 M_c 值约为 $3.5 \times 10^4 \text{ kg/mol}$) 时也得到类似的结果即 $\eta_0 \propto M_w^{1.5}$.

4. 叠合曲线

一种很有代表性的描述粘度对温度依赖性的方法是剪切速率—温度叠加法^[13]. 这种方法是通过转换因子 α_T 的作用, 将不同温度下的粘度—剪切速率数据叠合成某一参考温度(T_R)下的“叠合曲线”(master curve).

α_T 的求法有多种形式^[7-8], 本文采用下式:

$$\alpha_T = \eta_0(T) / \eta_0(T_R) \quad (11)$$

$\eta_0(T)$: 任一温度下的零剪切粘度.

$\eta_0(T_R)$: 参考温度下的零剪切粘度.

图 6 是样品 S1 和 S2 在 $T_R = 320^\circ\text{C}$ 下的叠合曲线, 可以看出各样品在所测量的剪切速率范围内得到较好的“叠加”效果.

将两个样品的 α_T 值分别代入著名的 WLF

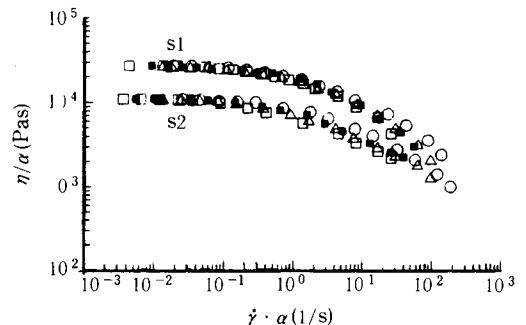


Fig. 6 The master curve for S1 and S2 at $T_R 320^\circ\text{C}$
S1: (□) 350 °C (■) 330 °C (Δ) 320 °C (○) 310 °C
S2: (□) 340 °C (■) 330 °C (Δ) 320 °C (○) 310 °C

方程:

$$\lg \alpha_T = - \frac{C_1 (T - T_R)}{C_2 + T - T_R} \quad (12)$$

得到平均的 C_1 和 C_2 值是.

$$C_1 = 6.6 \quad C_2 = 242.9$$

WLF 方程是自由体积理论的结果^[14], C_1 , C_2 是分别和参考温度下的自由体积分数和材料的自由体积膨胀系数有关的常数, 其表达式是:

$$C_1 = B / 2.303 f_a \quad C_2 = f_R / \alpha_f$$

B 为常数, f_R 是参考温度下的自由体积分数, α_f 是参考温度下自由体积膨胀系数. $T_R = T_g$ 时, $C_1 = 17.44$, $C_2 = 51.6$, 这两个常数值已被证明适用于多数聚合物体系; 当 $T_R \approx T_g + 50^\circ\text{C}$ 时, $C_1 = 8.86$, $C_2 = 101.6$, 这两个常数值也较具有代表性^[14]. 本文所取的参考温度 $T_R = 320^\circ\text{C}$, 约高于 PES 的 T_g 100°C , 与 $T_R = T_g$ 和 $T_R = T_g + 50^\circ\text{C}$ 的 C_1 , C_2 值比较, 可见 C_1 随 $T_R - T_g$ 的增大而减小, 而 C_2 则随 $T_R - T_g$ 的增大而增加. 而且将在这三个 T_R 值下的 C_1 和 C_2 值分别用最小二乘法拟合相关性. 相关系数均在 0.95 以上. 因此在 $T_R = T_g + 100^\circ\text{C}$ 下求得的 C_1 和 C_2 数值也应适用其它聚合物体系, 虽然此结论还有待于进一步验证. 我们可用这两个常数得到任一温度下的转换因子 α_T , 因此即可进一步求得任一温度下的零剪切粘度值.

参 考 文 献

- [1] Kopietz M., *Kunststoffe*, **1987**, 77, 10
- [2] 张振英, 工程塑料应用, **1990**, 2, 56
- [3] 张忠义, 中国塑料, **1990**, 2(4), 48
- [4] 吴忠文, 第九届长春夏季化学讨论会论文摘要汇集, **1990**
- [5] 何曼君, 功能高分子学报, **1988**, 1, 46
- [6] Kino, F. A., *Polym. Eng. Sci.* **1990**, 30 (7), 394
- [7] Andrea, M., Dezzin, G., Pilati, F., *Rheologica Acta* **1990**, 29, 469
- [8] 许元泽, “高分子结构流变学”, 四川教育出版社, 成都, **1986**
- [9] Saini, D. R., *J. Elastomers Plastics*, **1985**, 17, 189
- [10] Han, C. D., “Rheology in Polymer Processing”, Academic Press, New York, **1976**
- [11] 金日光, “高聚物流变学及其在加工中的应用”, 化学工业出版社, 北京, **1986**
- [12] Lenk, R. S., “Polymer Rheology”, Applied Science Publishers LTD., London, Chapter 4 **1978**
- [13] Robert, A. M., *J. Rheology*, **1980**, 24 (6), 765
- [14] Ferry, J. D., “Viscoelastic Properties of Polymers”, John Wiley and Sons, Inc., New York, 3rd edition, Chapter 11 **1980**.
- [15] McKenna, G. B., *Macromolecules*, **1987**, 20 (3), 498
- [16] Rouse, P. E., *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 1272

STUDY ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLY (ETHER SULFONE)

DI Yingwei, LI Binyao, BO Shuqin, WEI Xiaobo

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

ABSTRACT

The rheological properties of poly (ether Sulfone) with different molecular weight have been measured using cone/plate rheometer. All the samples showed shear-thinning behavior and the flow activation energy for melts were obtained which were consistent with that reported by ICI. The correlations between zero shear viscosity (η_0) and molecular weight at various temperatures were established and concluded that the M_w of samples were close to M_c . The master curve with good superposition was plotted and the two empirical constants of WLF equation were obtained and discussed.

Key words Poly (ether sulfone), Shear-thinning, Flow activation energy
Zero shear viscosity, Critical molecular weight (M_c), Master curve, WLF equation