

# 聚砜低聚物改性 PPES 流变性能的研究<sup>\*</sup>

王桂梅 廖功雄 蹇锡高 何 伟

(大连理工大学高分子材料系,大连 116012)

**摘要** 通过熔融挤出制备了不同比例的二氮杂萘联苯聚醚砜(PPES)和聚砜低聚物(O-PSU)的共混物,并用毛细管流变仪对该共混物的流变性能进行了研究。结果表明,共混物熔体在所测定的温度和剪切速率范围内呈现出典型的假塑性流体特性;共混体系的表观粘度随 O-PSU 用量的增加、温度的升高和剪切速率的增加而降低;O-PSU 的加入明显地改善了 PPES 的熔融加工性能。

**关键词** 聚醚砜 聚砜低聚物 共混物 流变性能

二氮杂萘联苯聚醚砜(PPES)是一种新型耐热性极好的无定型聚合物,耐高温( $T_g = 305\text{ }^\circ\text{C}$ ),可溶解,综合性能优异,但熔体粘度高、流动性差,这给其加工及其复合材料的制备带来了困难,限制了其应用<sup>[1]</sup>。共混改性是改善高分子材料性能以满足需要的一种最为经济、快捷的方式<sup>[2]</sup>,用低聚物同难加工的特种工程塑料进行共混是改善后者加工性能的有效途径<sup>[3~4]</sup>。聚砜(PSU)是一种耐热性较好的无定型聚合物,笔者选用 PSU 低聚物(O-PSU)与 PPES 共混来改善后者的熔融加工性能,并对此共混物的流变性能进行研究,以期对实际生产起到一定的理论指导作用。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

PPES: 8020, 特性粘度 0.58 dL/g (25 °C, 氯仿中), 大连宝力摩新材料公司;

O-PSU: 特性粘度 0.16 dL/g (25 °C, 氯仿中), 大连宝力摩新材料公司。

### 1.2 仪器与设备

同向双螺杆挤出机: TSSJ-25/33 型, 晨光塑料机械研究所;

真空烘箱: 101-1 型, 天津市台斯特仪器公司;

毛细管流变仪: AG-2000A 型, 日本岛津公司。

### 1.3 共混物的制备

将 PPES 和 O-PSU 两种聚合物在 150 °C 下干燥 12 h, 按不同配比粗混后, 通过同向双螺杆挤出机进行挤出、造粒, 料粒干燥后作流变试验。

### 1.4 流变性能测试

共混物流变性能在毛细管流变仪上测得。所用的流变仪毛细管直径为 2 mm, 长径比为 10 : 1, 柱塞直径为 10 mm。

数据按以下公式处理:

$$\tau = DF / \pi d^2 L \quad (1)$$

$$\gamma = d^2 V / R^3 \quad (2)$$

$$n = d \lg \tau / d \lg \gamma \quad (3)$$

$$\gamma = (3n + 1) \gamma / 4n \quad (4)$$

$$\eta = \tau / \gamma \quad (5)$$

式中:  $\tau$ ——管壁处剪切应力, Pa;

$D$ ——毛细管直径,  $D = 2\text{ mm}$ ;

$F$ ——柱塞所受负荷实测值, N;

$d$ ——柱塞直径,  $d = 10\text{ mm}$ ;

$L$ ——毛细管长度,  $L = 20\text{ mm}$ ;

$\gamma$ ——表观剪切速率,  $\text{s}^{-1}$ ;

$V$ ——柱塞下降速度,  $\text{mm/s}$ ;

$R$ ——毛细管半径,  $R = 1\text{ mm}$ ;

$n$ ——非牛顿指数;

$\dot{\gamma}$ ——管壁处切变速率,  $\text{s}^{-1}$ ;

$\eta$ ——表观粘度,  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共混物的流变曲线

图 1 是 340 °C 下 PPES/O-PSU 共混物的流变曲线。从图 1 可见, PPES/O-PSU 共混物的流变曲线

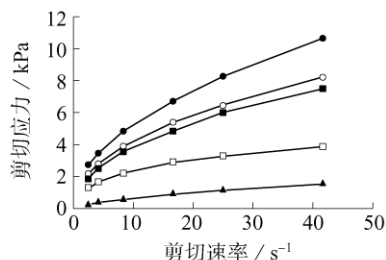


图 1 PPES/O-PSU 共混物的流变曲线

\* 国家自然科学基金资助项目(59473901)

收稿日期: 2003-10-17

在所测定的剪切速率范围内呈现出典型的假塑性流体特性。共混物熔体在很小的剪切速率下就开始流动,且随着剪切速率的增加,剪切应力增加的速率有所下降,即存在剪切变稀的现象。其原因主要是当剪切速率增加时,流动时间比松弛时间短,分子链来不及松弛收缩或已取向的分子链只收缩了一部分,减少了收缩所需要的阻力,故表观粘度降低。此外,剪切速率增加使聚合物解缠和分子链彼此分离,导致大分子间的相对运动更容易,也是表观粘度降低的原因之一。这可用“幂律定律”的经验方程来表示<sup>[5]</sup>:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \tag{6}$$

式中:——稠度系数,是一种材料常数;  
 $n$ ——流动指数或非牛顿指数。

根据式(6)求得表征熔体非牛顿性的非牛顿指数列于表1。从表1可以看出,共混物的非牛顿指数 $n$ 均小于1,表明共混物为假塑性流体。且随着O-PSU用量的增加, $n$ 值增大,表明共混物的流动行为与牛顿流体流动行为的偏离程度减小。

表1 PPES/O-PSU 共混物在 340℃时的非牛顿指数

| 项目  | O-PSU 用量 / % |        |        |        |        |
|-----|--------------|--------|--------|--------|--------|
|     | 5            | 10     | 15     | 20     | 30     |
| $n$ | 0.4838       | 0.4702 | 0.4872 | 0.4967 | 0.6387 |

2.2 O-PSU 用量对共混物流变性能的影响

图2为O-PSU用量对共混物流变性能的影响。从图2可见,O-PSU的加入明显降低了PPES的熔体粘度。随着O-PSU用量的增加,共混物的表观粘度相应地降低,而且随着O-PSU用量增加,共混物的表观粘度降低幅度增加。当O-PSU用量小于15%时,共混物的表观粘度相差不大;当O-PSU用量为30%时,共混物的表观粘度较20%时降低幅度更大。

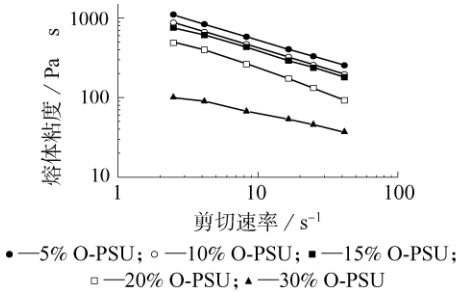


图2 O-PSU 用量对共混物流变性能的影响

PPES属无定型聚合物,其分子链中存有庞大的侧基及链扭曲结构,在熔融加工时,熔体粘度很大,在340℃时难以流动,O-PSU的加入改善了它的加

工流动性。这是由于O-PSU小分子能穿插于PPES分子链间,在一定程度上削弱了PPES分子间的相互吸引力并破坏大分子链间的相互缠结,使得聚合物在变形时,分子链间仍能相互滑移和旋转,分子间摩擦力小,从而使熔体粘度降低。

2.3 温度对共混物流变性能的影响

由于温度是分子无规则热运动激烈程度的反映,分子间的相互作用,如内摩擦、扩散、分子链取向、缠结等直接影响粘度大小,多数高聚物的粘度均随温度发生变化,因此温度是影响聚合物流变性能的一个重要因素。

图3为不同温度下共混物熔体粘度随剪切速率变化曲线,共混物配比为PPES/O-PSU=80/20。从图3可以看出,共混物的表观粘度随温度的升高而降低。这是因为温度升高,聚合物分子链活动性增强,分子间距离变大,摩擦力减弱,流动阻力变小,粘度降低。

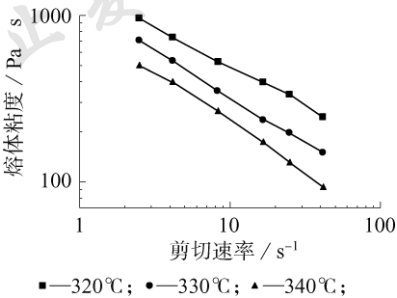


图3 不同温度下共混物熔体粘度随剪切速率变化曲线

在粘流温度至分解温度之间,一般聚合物的熔体粘度与温度的关系适用Arrhenius方程<sup>[5]</sup>:

$$\eta = A \exp(E_\eta / RT) \tag{7}$$

式中: $A$ ——常数;  
 $E_\eta$ ——流动活化能, kJ/mol;  
 $R$ ——气体常数;  
 $T$ ——绝对温度, K。

式(7)可写成:

$$\ln \eta = \ln A + E_\eta / RT \tag{8}$$

由式(8)可知,温度升高,粘度降低。因为温度上升,分子热运动加剧,分子间距离增加,较多的能量使材料内部形成更多的“孔穴”(自由体积),因而链段更易于运动。流动活化能是分子链流动时用于克服分子间作用力以便更换位置所需要的能量,它表征粘度对温度的依赖性。流动活化能可在恒定剪切速率或恒定剪切应力下得到。表2是O-PSU用量为20%时共混物在不同剪切速率下的表观活化能。从表2活化能数值可知,随着剪切速率的提高,

共混物的粘流活化能增加,即剪切速率越高,PPES/O-PSU 共混物对温度的依赖性越强。

表 2 O-PSU 用量为 20% 时共混物在不同剪切速率下的表观活化能

| 项目                                  | $\gamma/\text{s}^{-1}$ |        |        |        |        |
|-------------------------------------|------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                                     | 4.16                   | 8.33   | 16.66  | 25.00  | 41.66  |
| $E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 92.89                  | 103.24 | 124.87 | 142.12 | 145.57 |

3 结论

(1) PPES/O-PSU 共混物熔体为假塑性流体,其表观粘度随剪切速率的增加而降低。

(2) O-PSU 的加入有利于改善 PPES 的熔融加工性能,且随着 O-PSU 用量的增加,共混物的流动性增强。

(3) PPES/O-PSU 共混物的熔体粘度随着温度的升高而下降,流动活化能具有剪切速率依赖性,随

着剪切速率的增加,熔体的流动活化能增加,共混物熔体对温度的依赖性增强。

参考文献

1 Meng Y Z, Hay A S, Jian X G, et al. Synthesis and properties of poly(aryl ether sulfone)s containing the phthalazinone moiety. J Appl Polym Sci, 1998, 68( 1) : 137

2 Jaffe M, Chen P, Choe E W, et al. High performance polymer blends. Adv Polym Sci, 1994, 117: 297

3 Robertson J E, Ward T C, Hill A J. Thermal, mechanical, physical, and transport properties of blends of novel oligomer and thermoplastic polysulfone. Polymer, 2000, 41: 6 251

4 Meng Y Z, Hay A S, Jian X G, et al. Synthesis of novel poly( phthalazinone ether sulfone ketone)s and improvement of their melt flow properties. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 1425

5 周彦豪. 聚合物加工流变学基础. 西安: 西安交通大学出版社, 1988.

STUDY ON THE RHEOLOGICAL PROPERTY OF PPES MODIFIED WITH OLIGOMER PSU

Wang Guimei, Liao Gongxiong, Jian Xigao, He Wei

( Department of Polymer Material, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

**ABSTRACT** By the capillary rheometer, the rheological property of the poly( phthalazinone ether sulphone) ( PPES) and polysulfone oligomer( O-PSU) blends was studied. The results showed that within the studied temperature and shear rates the blends were pseudoplastic fluid. The melt viscosity was decreased with the increase of O-PSU content and its visco-flow activation energy is dependent on the shear rate.

**KEYWORDS** poly( phthalazinone ether sulphone) ( PPES) , oligomer polysulfone, blend, rheological property

天津推出快装型塑料管接头

目前,一种获得国家专利、采用高密度聚乙烯和交联聚乙烯材料制作的“快装型塑料管接头”,在天津创元高科技开发公司研制成功。

该产品经国家有关检测部门测试,技术性能指标已达到有关标准,而且符合生活供水环保指标要求,其连接件的成本和内径的流量都优于铜制接头,并且无锈蚀、无结垢,使用寿命可长达 30 ~50 年,是铜制上下水管、供气管连接件的理想换代产品。

快装型塑料管接头最大的特点是可与铝塑管、交联聚乙烯管、无规共聚聚丙烯管、聚乙烯管,以及镀锌金属管等配套使用。安装十分快捷方便、无需专业人员和使用专业工具,只要按照配件的排列顺序装在应连接的管道上,用手用力拧紧连接头螺母,即可达到抗拉脱力的要求。如果安装好的管道需维修、拆移,此管接头的连接部位可任意拆卸、再连接,反复使用不会损失抗拉脱力。在测试中,管接头与铝塑管连接抗拉脱力大于 1 100 N,用于冷水接头液压密封强度大于 2.5 MPa,热水接头温度高于 95℃ 时其液压密封强度大于 0.8 MPa。( 张文英)

拜耳推出新型塑料着色技术

在刚刚闭幕不久的 2003 年上海第五届复制技术博览会上,拜耳推出了最新开发的为客户度身定做的塑料着色技术——Fantasis TM 和 Milena TM。该技术为设计师在色彩上

提供更广阔的设计空间,使塑料的世界不再灰暗。用于光盘着色的技术称为 Milena TM,它能提供一系列特殊色彩的母料,使产品颜色更为丰富。Milena TM 色母料被计量送进成型机的进料口,可使以透明热塑性聚碳酸酯为原料的 CD、DVD 光盘快速、有效地改变颜色,并能保证质量稳定。目前世界上 1/3 的光盘是由拜耳的透明热塑性聚碳酸酯制造的,而全球 2/3 的光盘在亚太地区生产,因此中国市场的重要性十分突出。拜耳在亚太市场负责光学数据存储业务的人士说:“我们的目标是贴近和了解各个市场,在每一个地区实施本土化服务。”( 孙德华)

北美电子用塑料将有较大增长

据美国商务通信公司最新预测,北美市场用于电子电器元件的树脂消费量在未来几年将有较大增长,将由 2001 年的 18.8 万 t 增至 2006 年的 22.8 万 t,年均增长率达 3.9%。

该公司认为,其中热塑性塑料的表现将会较热固性塑料好得多。至 2006 年,热塑性塑料的用量将增至 15.5 万 t,年均增长率为 4.8%;而热固性塑料的需求量则以年均 2.2% 的速度增长,至 2006 年将达 7.3 万 t。

专家特别指出,该地区高性能热塑性树脂的需求增势将最为强劲,聚酰亚胺类树脂需求量将以年均 12.0% 的速度增长,液晶聚合物增长速率为 7.1%,聚苯硫醚为 7.1%,聚酰胺类为 4.2%,聚对苯二甲酸丁二酯为 3.8%,聚对苯二甲酸乙二酯为 2.5%。( 刘华)