

• 研究论文 •

聚碳酸酯 Fries 重排与流变行为的关联研究

徐佳鸿, 王新宇, 严圣迪, 林宇, 吴国章*

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海市先进聚合物重点实验室, 上海 200237)

摘要:系统考察了双酚 A 型聚碳酸酯(PC)的分子量、残留单体、端基种类和含量、Fries 重排结构与毛细管流变行为的内在关联。研究发现, 270 °C 下 PC 分子链没有明显的热氧降解, 改变端羟基含量、封端基种类、残留单体含量也不会对降解产生显著影响, 流变测试非常稳定。流变行为呈现典型的剪切变稀效应, 但是在低剪切区没有看到牛顿流体特征, 黏度总是随剪切速率降低而出现不同程度的升高。进一步研究表明, 低剪切区的非牛顿流动指数 n 与 PC 分子量和测试温度没有关系, 但是随 Fries 重排结构含量的增加而线性下降。酯交换法 PC 由于在聚合过程中经历了长时间的高温和高真空环境, Fries 重排结构含量较高, 因此 n 值明显小于光气法 PC, 但前者具有较高的熔体强度和黏流活化能。

关键词:聚碳酸酯; 异质结构; Fries 重排; 流变

Effects of Fries Rearrangement on Rheology of Polycarbonates

XU Jia-hong, WANG Xin-yu, YAN Sheng-di, LIN Yu, WU Guo-zhang*

(Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Material, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The influences of molecular weight, residual monomer, end-group type and content, Fries rearrangement structure on capillary rheology of bisphenol A polycarbonates (PC) were systematically investigated in this study. No obvious thermo-oxidative degradation was observed and changes in the end-hydroxyl content, capping type and residual monomer did not deteriorate the degradation of PC chains, suggesting that rheological tests carried out near to 270 °C are stable and repeatable. A typical shear-thinning effect was found in the viscosity-shear rate curves without accompanying a Newtonian characteristic in the zero-shear-rate region. At the low shear-rate region, the viscosity increases with decreasing the shearing rate to different extents for different PCs. Further studies revealed that the non-Newtonian flow index n in the low shear-rate region remains constant for PC melts with different molecular weights and different testing temperatures. It decreases linearly with the increase of the content of Fries rearrangement structure involved in the PC chains. As PCs fabricated by the melt transesterification have to experience high temperature and high vacuum environment during the long polymerization process, they involve many Fries rearrangement-derived heterogeneous structure. This should be the reason why the n value is significantly lower than that of the phosgene PC, thus leading to higher melt strength and flow activation energy.

Keywords: Polycarbonate; Heterogeneous structures; Fries rearrangement; Rheology

聚碳酸酯(PC)具有优异的抗冲击、耐热和光学透明性, 是一种被广泛应用于汽车、电子设备、

医疗仪器、家具行业的工程塑料^[1,2]。工业上有两种 PC 生产技术^[3], 一种是光气法, 通过光气与双

收稿: 2022-11-24; 修回: 2023-01-31

* 通讯联系人: 吴国章, E-mail: wgz@ecust.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.07.008

酚 A 钠盐在水与二氯甲烷的界面上反应生成 PC, 虽然生产过程中的光气有毒, 还存在严重的挥发性有机化合物(VOC)和废水排放, 但由于反应活性高, 反应可在接近常温常压的温和条件下进行, 因此分子链上异质结构少、封端率高, PC 光学透明性好; 另一种是酯交换法, 通过碳酸二苯酯(DPC)与双酚 A (BPA)在高温(300 °C 左右)高真空环境下熔融缩聚制备 PC, 此技术原料无毒, 制备过程简单环保, 但存在分子链封端难、异质结构多等问题。

PC 异质结构一般源于熔融缩聚阶段分子结构重排或降解反应, 导致 PC 分子链出现微量的支化、交联和共轭黄变结构(部分结构见示意图 1)。Davis 等^[4,5]认为重排支化源于 DPC 的异构化, Oba、McNeill 等^[6~8]发现 PC 在高温降解过程中存在亚甲基交联结构和联苯交联。这些异质结构中, 仅有 Fries 重排引起的支化结构既可以用核磁氢谱(¹H-NMR)也可以用液相色谱(HPLC)表征, 且两者的定量检测结果非常接近, 但其他异质结构至今尚无法采用多种检测手段予以相互印证。

聚合物的支化交联等结构与流变行为存在一定的关联性。Lyu、Cheah 等^[9,10]研究线性 PC 和支化 PC 共混物的流变特性后, 发现随着支化 PC 含量的增加, 熔体的剪切变稀行为更为明显, 熔体

强度随之上升。Liu 等^[11]发现, 支化结构含量越高的 PC 表现出更高的零切黏度和流动活化能, 更强的剪切变稀效应, 并且延长支链长度可提高熔体弹性和储能模量。

本文研究了酯交换法 PC 中 Fries 重排支化结构与流变行为的关联性。流变行为的差异源自分子结构的不同。对于 PC 而言, 这种不同绝不单纯取决于 Fries 重排结构含量, 而是各种支化和交联等异质结构^[12,13]的综合反映。一般来说, 各种异质结构的产生总是伴随着 PC 分子链的 Fries 重排, 假定这些异质结构含量与 Fries 重排结构具有一定的关联性, 那么就有可能避开难以表征的异质结构的干扰, 将流变行为与易于表征的 Fries 重排支化结构关联起来。

必须指出, 酯交换法 PC 中包括 Fries 重排结构在内的异质结构含量非常少, 因此本文重点研究低剪切区的非牛顿流变行为。除了聚合反应过程引入的异质结构, 流变行为还可能与分子链的封端基种类及封端率, 支化结构、长度及含量, 以及毛细管流变测试过程中的热氧降解结构有关。为此, 我们选用国内外不同厂家生产的商品 PC 粒料(5 种光气法, 3 种酯交换法)为原料, 系统地研究了端基、残留单体、温度、分子量等因素对低剪切区非牛顿流动指数的影响, 并构建流变行为与 PC 异质结构含量的定量关系。

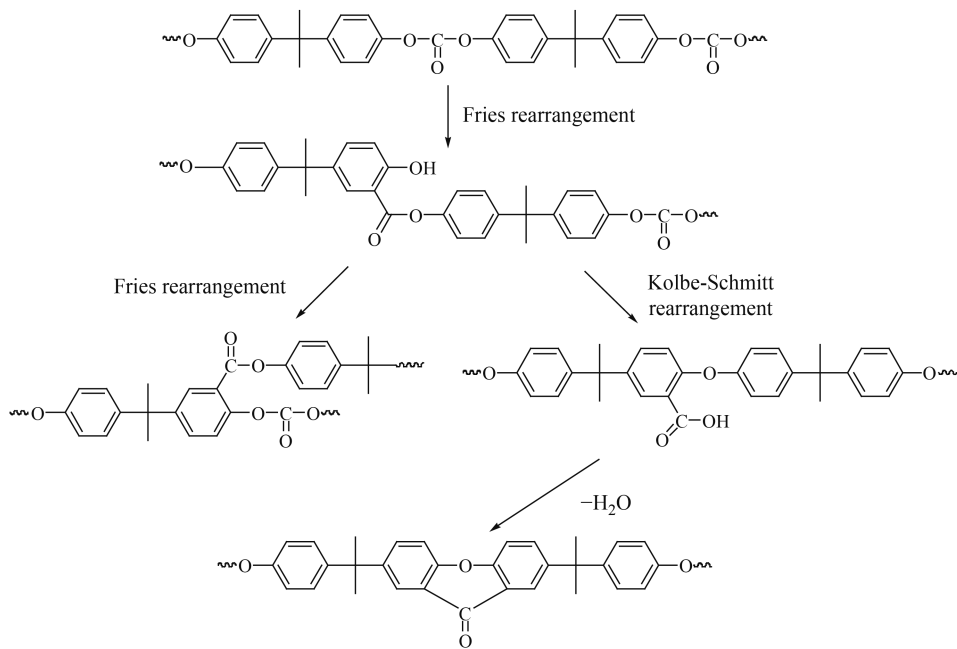


示意图 1 PC 分子链典型异化结构图

Scheme 1 Typical heterogeneous structures in PC molecules

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氘代氯仿 (99.8 D%), 百灵威; 二氯甲烷 (99.5%), 氯仿 (99.0%), 上海泰坦; 甲醇 (99.9%),

Adamas-beta; 乙酸(CH₃COOH, 99.9%), 赛默飞世尔; 四氢呋喃, 氢氧化钾, 苯酚(PhOH, 99.0%), BPA (99.8%), DPC (99.8%), 对叔丁基苯酚 (PTB, 99.8%), 阿拉丁; 5 种光气法 PC 粒料和 3 种酯交换法 PC 粒料, 具体物性数据见表 1。

表 1 不同链结构商品料 PC 的¹H-NMR 表征结果

Table 1 Characterization of different commercial PC molecular chain structures by ¹H-NMR

Sample	<i>M_w</i> (×10 ⁴)	PDI	[OPh] or [PTB] (mol%)	[OH] (mol%)	EC ^c (%)	<i>R</i> ^d (μmol/mol)	Residual monomer ^e		
							BPA	DPC	PhOH
PC-0 ^a	3.33	1.80	2.41	0.33	88.0	0	21	/	/
PC-1 ^a	3.01	1.80	2.91	0.14	95.4	0	33	/	/
PC-2 ^a	2.94	1.86	2.87	0.19	94.0	0	112	2	2
PC-3 ^a	2.37	1.75	4.05	0.21	95.1	0	112	5	5
PC-4 ^a	3.31	1.70	2.45	0.36	87.2	0	32	/	/
PC-5 ^b	3.01	1.87	2.51	0.82	75.1	400	31	90	37
PC-6 ^b	2.98	1.88	1.93	1.89	50.5	710	22	179	37
PC-7 ^b	3.01	1.87	2.34	1.62	59.1	1110	83	63	47

^a The end capping group is [PTB]; ^b The end capping group is [OPh]; ^c The ratio of terminal phenoxy or terminal *p*-tert-butylphenol to total terminal groups; ^d The Fries rearrangement content; ^e The unit is mg/kg.

真空干燥烘箱: 上海精宏, 型号 DAF-6350; 电子天平: 梅特勒-托利多, 型号 EC303; 乌氏黏度计: 华东理工大学玻璃厂, 毛细管径 0.6~0.7 mm; 核磁共振波谱仪: 德国 Bruker 公司, 型号 AVANCE 500; 液相色谱仪: 日本岛津, 型号 SPD-20A; 凝胶渗透色谱(GPC): 岛津公司, 型号 LCD-20AD; 毛细管流变仪: 德国高特福, 型号 RG20。

1.2 性能表征

1.2.1 核磁共振氢谱表征

0.0020 g PC 样品溶解于 4 mL 氘代氯仿中, 溶剂中含有的四甲基硅烷作为内标物, 使用 Bruker DMX-400 NMR 核磁共振谱仪表征分子结构。

光气法 PC 的封端基为 PTB (δ=7.39~7.43), 酯交换法 PC 的封端基为苯氧基(δ=7.35~7.48), 端羟基(δ=6.65~6.75), Fries 支化重排(δ=8.12~8.16)等结构的出峰位置如图 1 所示。因为各个结构的氢原子在不同位置出峰, 因此可以依据峰面积与结构单元峰面积的比值计算相对含量(单位为 μmol/mol), 具体公式如下:

$$[\text{OPh}] = \frac{[\text{端苯氧基数}]}{[\text{结构单元数}]} = \frac{\frac{1}{2}I_b}{\frac{1}{4}I_a + \frac{1}{2}I_c} \times 1.0 \times 10^6$$

(1)

$$[\text{PTB}] = \frac{[\text{对叔丁基苯酚数}]}{[\text{结构单元数}]} = \frac{\frac{1}{2}I_d}{\frac{1}{4}I_a + \frac{1}{2}I_c} \times 1.0 \times 10^6$$

(2)

$$[\text{OH}] = \frac{[\text{端羟基数}]}{[\text{结构单元数}]} = \frac{\frac{1}{2}I_c}{\frac{1}{4}I_a + \frac{1}{2}I_c} \times 1.0 \times 10^6$$

(3)

$$[\text{R}] = \frac{[\text{R 数}]}{[\text{结构单元数}]} = \frac{I_e}{\frac{1}{4}I_a + \frac{1}{2}I_c} \times 1.0 \times 10^6$$

(4)

式中[OPh]、[PTB]、[OH]、[R]分别是端苯氧基、端对叔丁基苯酚、端羟基、Fries 支化重排结构 R 相对于 BPA 单元的摩尔含量(μmol/mol); *I_b*、*I_d*、*I_c*、*I_e* 则是端苯氧基、端对叔丁基苯酚基、端羟基和 Fries 重排结构 R 的峰面积。

1.2.2 凝胶渗透色谱测试

由岛津 LC-20AD 测试数均相对分子质量(*M_n*)和重均相对分子质量(*M_w*)。氯仿作为流动相, 流动速率为 1 mL/min, 环境温度保持为 40 ℃。

1.2.3 液相色谱测试

HPLC 测定 PC 残留单体含量: 将 3 g 样品溶

于 50 mL 的二氯甲烷中,而后缓慢滴加于 200 mL 乙醇中,析出固体后抽滤除去,保留滤液。40 ℃蒸发滤液后用甲醇滴定至 5 mL,得到 HPLC 残留单体测试样品。

1.2.4 毛细管流变测试

PC 样品粒料在 120 ℃下真空干燥 12 h 以彻底除水。采用毛细管流变仪表征 PC 流变特性,测量温度为 260~280 ℃。毛细管直径为 1.0 mm,长径比 $L/D=30$,柱塞速率为 0.0083~0.5556 mm/s,对应剪切速率 15~1000 s^{-1} 。测试过程如下:待毛细管流变仪达到设定温度后,在料筒中加入 40 g PC 粒料,熔融后压实,并矫正压力为 0 MPa;预压(20 MPa)、预热(实验温度)处理 300 s,确保料筒中的样品达到热平衡。表观黏度(η_a)由剪切应力(τ)和表观剪切速率($\dot{\gamma}_w$)计算得出;真实黏度(η_r)由剪切应力(τ)和真实剪切速率($\dot{\gamma}'_w$)计算得到。实验中末端效应极小,可忽略^[14],数据仅作 Rabinowitsch 校正。

2 结果与讨论

2.1 PC 的结构表征

表 1 给出了 GPC 测定的 5 种光气法 PC(PC-0~PC-4)和 3 种酯交换法 PC(PC-5~PC-7)的重均分子量 M_w 和分子量分布 PDI。可以看到,

PC-3 的分子量最小,只有 2.37×10^4 ,其他 PC 的分子量比较接近,在 3.0×10^4 左右;所有 PC 的 PDI 在 1.80 ± 0.10 范围内,较为接近。表 1 还列出了 HPLC 测定的残留单体量,显然酯交换法 PC 存在较多的 DPC 和苯酚 PhOH 残留物,而光气法 PC 几乎测不到;两类 PC 均存在浓度各不相同的 BPA 残留物。

图 1 显示了各种 PC 的 ^1H -NMR 谱图。图中标出了端苯氧基(b, $\delta=7.35 \sim 7.48$),端羟基(c, $\delta=6.65 \sim 6.75$),端对叔丁基苯氧基(d, $\delta=7.39 \sim 7.43$),Fries 支化重排(e, $\delta=8.12 \sim 8.16$)结构的出峰位置。图 1 中光气法 PC(PC-0~PC-4)端羟基峰面积明显小于酯交换法 PC(PC-5~PC-7),这是因为光气法制备过程中通常添加对叔丁基苯酚实现封端(这可以从高大的 d 峰得到证明),而酯交换法一般不另加封端基作封端处理(相对矮小的 b 峰),故封端率较低。从 e 峰大小可以初步判断,光气法 PC 分子链内基本无重排支化 R 结构,这是因为光气法 PC 通常在低温常压的温和条件下聚合;反观酯交换法 PC,重排支化结构的含量较多,这源于其在高温真空并含有碱性催化剂的环境下聚合,易发生 Fries 重排反应。因此,从可检测的异构化分子结构看,两类 PC 的主要不同在于重排支化结构 R 的含量差异。表 1

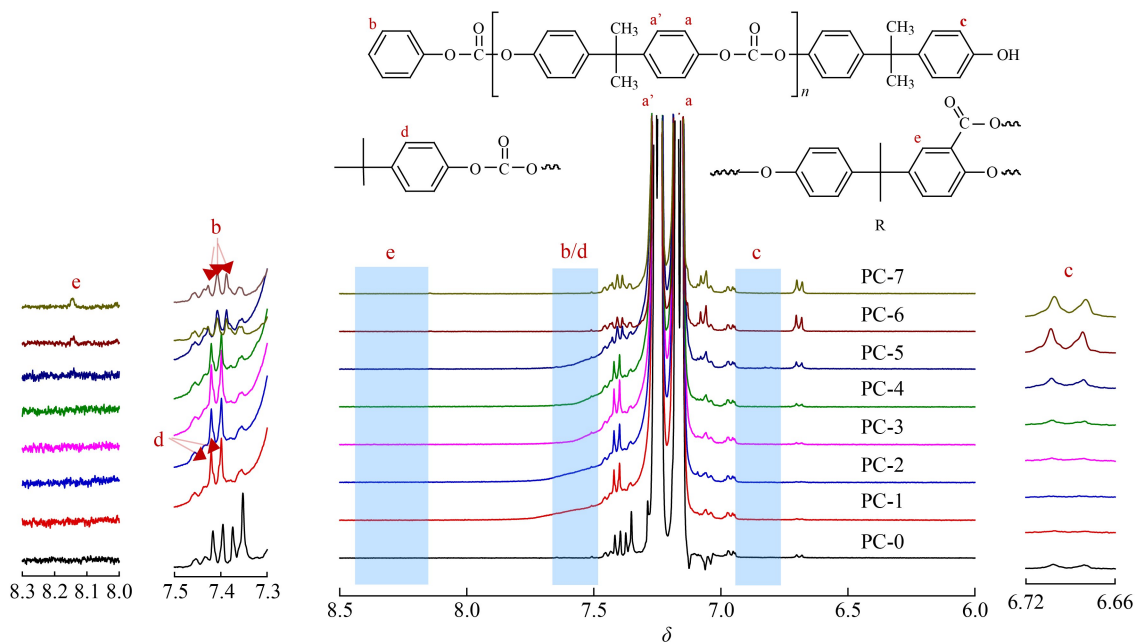


图 1 不同 PC 的核磁氢谱图

Figure 1 ^1H -NMR spectra of various PCs

列出了端苯氧基 OPh 或端对叔丁基苯氧基 PTB、端羟基、Fries 重排支化结构 R 根据公式(1)~(4)计算的相对于 BPA 单元的摩尔百分含量,同时列出了所有 PC 的封端率 EC 百分比。

2.2 流变数据的可重复性

高温下 PC 容易发生降解,产生异质结构^[15,16],有可能导致流变测试缺乏重复性,因此选择合适的温度和测试程序对于获取具有高重复稳定的流变数据十分关键。我们以剪切速率从低到高的方式考察测试温度对数据重复性的影响。图 2 展示了 PC-0 在不同温度下重复 5 次的表观黏度(η_a)与剪切速率($\dot{\gamma}_w$)关系图,可以发现在 280 °C 下测得的表观黏度存在波动,但在 270 和 260 °C 测得的表观黏度可重复性良好,说明 PC-0 在 270 °C 以上存在微弱的、不确定的氧化降解等问题。图 2 还给出了酯交换法 PC-5 在 270 °C 下测试结果。与光气法 PC-0 一样,在 270 °C 下毛细管流变仪测定的黏度数据重复稳定性良好。

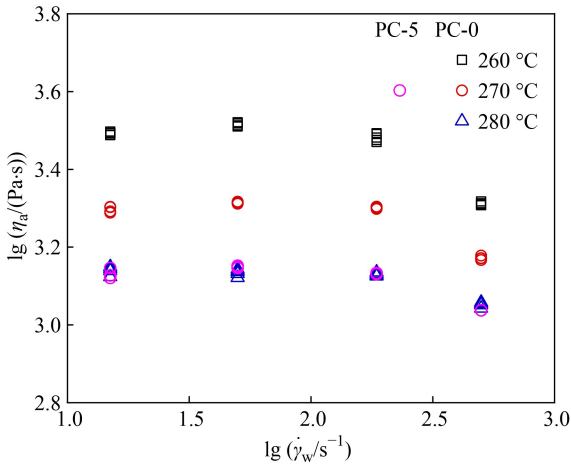


图 2 PC-0 在 260 °C, 270 °C, 280 °C 下和 PC-5 在 270 °C 下表观黏度与剪切速率关系的重复测试图

Figure 2 Repeatable tests of apparent viscosity versus shearing rate for PC-0 at 260 °C, 270 °C, 280 °C and PC-5 at 270 °C

图 2 中所有黏度-剪切速率数据存在一个反常现象:15 s⁻¹ 下的表观黏度低于 50 s⁻¹ 的数据。出现这种情况有两种可能,一是 PC 熔体在测试中出现了凝胶化效应,导致测试初期黏度上升^[17];另一种则是物料未被压实,熔体中存在气泡,使得测试初期黏度偏小。我们发现,当流变测试转变为从高剪切到低剪切顺序时,这个反常现象就会消失,如果延长 15 s⁻¹ 的测试时间,待表观黏度稳定后再进行其余剪切速率测试,那么也能消除这种

影响。因此,低剪切区黏度随剪切速率上升现象的原因在于物料没有压实。后续的流变实验中,将初始等待时间从 300 s 延长至 1200 s。

2.3 测试时间对黏度的影响

姜雷和 Park 等^[17,18] 在 300 或 320 °C 下流变测试过程中发现,PC 熔体易发生支化交联,导致黏度逐渐上升,PC 的端羟基含量越多,这种上升趋势越明显。图 3 展示了 PC-1~PC-7 在 270 °C、15 s⁻¹ 下表观黏度随时间的变化。在实验时间范围内,各 PC 都有表观黏度先上升后下降的趋势,并且光气法 PC 黏度上升的大小与酯交换法基本相同。流变测试初期表观黏度上升的原因应该与 2.2 节中提到的熔体压实不够有关,而后续表观黏度随时间降低的现象则可归因于 PC 在高温下发生了微弱的降解,这些现象不单发生在光气法 PC 中,酯交换法 PC 也存在相同规律。总体而言,当测试温度从 300 或 320 °C 降低至 270 °C 左右,流变实验过程中 PC 熔体的稳定性较好,表观黏度变化较小。通常分子量与黏度呈正相关,PC 分子量越大,黏度越大,且相同分子量下,支化结构含量越多,零剪切黏度越大。但是图 3 中黏度于恒定 15 s⁻¹ 下测得,PC 出现不同程度的剪切变稀现象,因此分子量中等的 5 种 PC 黏度与分子量不对应。总体上仍是 PC-4>PC-1, PC-2, PC-5~PC-7 >PC-3,符合分子量越大,黏度越大的规律。

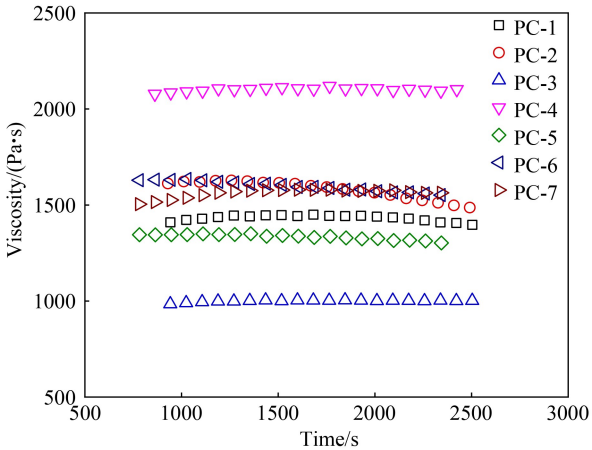


图 3 270 °C, 15 s⁻¹ 下不同 PC 的黏度随时间变化图
Figure 3 Viscosity of PCs as a function of time at 270 °C and 15 s⁻¹

实验结果还表明,在 270 °C 测试温度下,端羟基含量的大小不会对 PC 热降解产生较大影响。酯交换法 PC 的端羟基含量一般高于光气法 PC,例如 PC-7 中含有 1.62 mol% 的端羟基,而 PC-1 中仅有

0.14 mol%，但是两者的黏度随测试时间的延长都没有发生明显变化，所有 PC 样品在测试时间内表面黏度的变化值都在 60 Pa·s 以内(图 3)。

有文献报道^[19],PC 中残留单体也有可能影响流变测试。PC-3 含有较多的 BPA 残留(112 mg/kg),而 PC-4 的 BPA 残留最少(32 mg/kg),但是两者在流变测试范围内黏度基本不变,这说明在 270 ℃测试温度下,羟基化合物残留含量对 PC 热降解的促进作用极小,苯酚本身羟基基数小于 BPA,在 PC 中的含量也更少,因此其影响更小。这些结果与文献^[19]报道羟基化合物增多、流变测试黏度变大的实验结果不同,其原因也是由于文献中测试温度高达 320 ℃。

2.4 PC 分子量的影响

图 4(a)给出了四种光气法 PC 在 270 ℃下的黏度-剪切速率关系曲线。必须提醒的是,这里以及下文所说的黏度都是经过 Rabinowitsch 校正处理的真实黏度。可以看到,随着剪切速率的提高,黏度逐渐下降,呈现典型的剪切变稀效应。所有

流变曲线都存在一个临界转变点,在低剪切区,黏度随剪切速率升高而降低的程度很小,一旦超过临界剪切速率,黏度就急剧下降,而且随着分子量的提高(表 1),PC 熔体黏度明显上升,同时临界剪切速率下降。我们认为,低剪切区黏度更多地反映了整条分子链的长程弛豫,对于没有异质结构的线性分子链来说,这个区域的黏度应该接近零切黏度,其数值不会随着剪切速率的变化而明显变化^[10,20,21]。因此,我们猜测低剪切速率区间的剪切速率-黏度变化程度与分子链支链有着密切而直接的关系。

聚合物熔体的黏度 η 和剪切速率 $\dot{\gamma}$ 之间的关系一般符合幂律方程:

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \tag{5}$$

其中, K 是指稠度, n 是指非牛顿流动指数。以临界剪切速率为界限,根据公式(5)分段拟合得到的结果见表 2(具体地说,本文所说的低剪切区一般是指 15 s⁻¹~186 s⁻¹ 范围,因为这个范围一般低于临界剪切速率,又可以确保测试数据的稳定性)。从表 2 看到,在低剪切区,具有最小分子量、

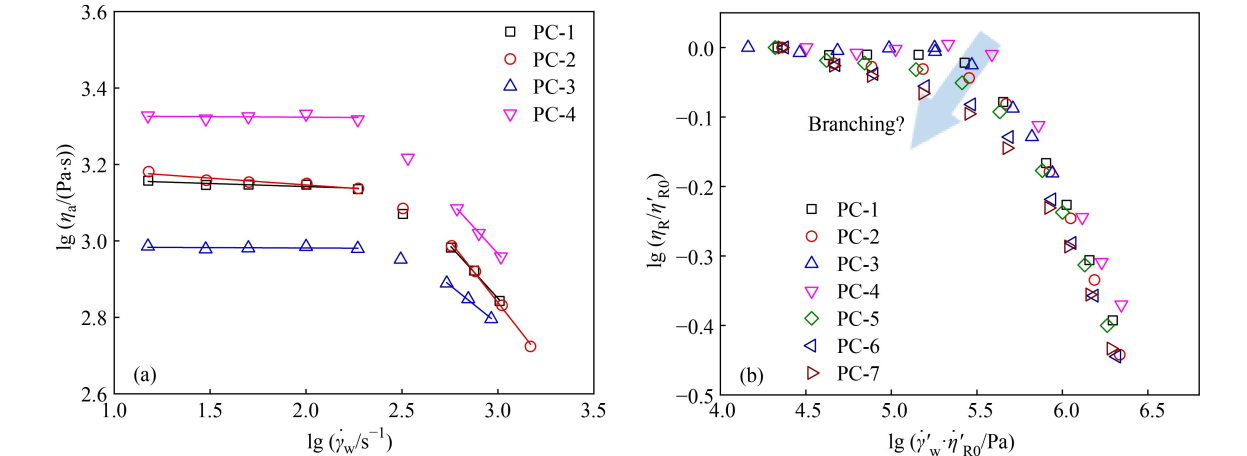


图 4 (a) 270 ℃下不同 PC 的流变曲线,(b) 270 ℃下不同 PC 的约化黏度-剪切速率曲线
Figure 4 (a) Rheological curves and (b) normalized viscosity-shear rate curves for PCs at 270 ℃

表 2 各 PC 在低剪切速率区的 n 和 K

Table 2 n and K of various PCs at low-shear-rate region

Sample	260 ℃		265 ℃		270 ℃		275 ℃		280 ℃	
	n	K	n	K	n	K	n	K	n	K
PC-1	0.979	2219	0.980	1834	0.984	1494	0.979	1281	0.982	1037
PC-2	—	—	—	—	0.964	1651	—	—	—	—
PC-3	—	—	—	—	0.998	968	—	—	—	—
PC-4	—	—	—	—	0.997	2133	—	—	—	—
PC-5	0.962	2208	0.961	1792	0.955	1541	0.959	1240	0.962	1015
PC-6	0.930	2759	0.928	2316	0.929	1897	0.931	1548	0.922	1278
PC-7	0.907	2856	0.912	2266	0.915	1883	0.919	1549	0.919	1274

最低黏度的 PC-3 体系的非牛顿指数 n 与分子量最高、黏度最大的 PC-4 的非牛顿指数 n 十分接近,两者均非常接近 1,说明改变 PC 分子量或改变熔体黏度本身不会影响低剪切区非牛顿流动指数。但是我们发现,同样是光气法 PC,分子量居中的 PC-1 和 PC-2 在低剪切区的 n 值却分别降低至 0.984 和 0.964,明显偏离 1。

流变行为的差异应该源自分子结构的不同。这种不同可以是封端剂种类及封端率^[17],支化剂官能度、含量及支链长度^[12,13],也可以是聚合反应过程引入的异质结构^[22]或者是后续高温加工过程因氧化降解反应引入的歧变结构^[23,24]。四种光气法 PC 的封端基团均为对叔丁基苯酚,封端率非常接近(表 1),而且光气法聚合在低温常压下实施,从表 1 看到聚合反应过程引入的异质结构也非常少,因此,相对于具有完全线形 PC 分子结构的 PC-3 和 PC-4,PC-1 的非牛顿指数降低到 0.984(表 2),很有可能源于聚合反应过程中添加了少量的支化剂^[25,26],而 PC-2 进一步降低到 0.964 则可能是由加工稳定性较差引起。后者在图 3 的实验结果中有所体现,PC-2 在较长时间测试过程中出现了明显的黏度下降现象,其降幅甚至超过了所有酯交换法 PC。

图 4(b)给出了光气法和酯交换法 PC 的黏度-剪切速率数据。为了更为清晰地表征两类 PC 黏度的不同,将各 PC 流变曲线作归一化处理。由于真实零切黏度在毛细管流变实验中无法获取,因此将各 PC 中剪切速率为 15 s^{-1} (η'_{R0})作为零切黏度的代替计算约化黏度和约化剪切速率。可以发现,在高剪切区,所有数据都进入了同一条约化曲线,黏度变化规律大致相同。但是在低剪切区,各种 PC 的黏度变化各不相同。熔融酯交换法 PC-5、PC-6 和 PC-7 在低剪切速率区间内约化黏度随约化剪切速率的变化率显著大于光气法 PC,由此推测低剪切区间的黏度变化与发生支化交联的异质结构有着密切的关联。

2.5 温度对非牛顿指数的影响

图 5(a)、5(c)、5(e)和 5(g)分别展示了 PC-1、PC-5、PC-6 和 PC-7 在不同温度下黏度随剪切速率的变化。可以看到,随着测试温度的提高,黏度逐渐下降,从低剪切区向黏度急剧下降的高剪切区转变的临界点逐渐提高,图中实线是公式(5)分别在低剪切区和高剪切区的拟合结果,实线斜率

实际上代表了幂律方程(5)的非牛顿指数 n 。相对于高剪切区斜率随温度升高而发生明显变化,在低剪切区,同一种 PC 在不同温度下的流变曲线基本平行,表 2 给出了低剪切区拟合得到的非牛顿流动指数 n 和 K 值。我们看到 PC-1、PC-5、PC-6 和 PC-7 在低剪切区的非牛顿流动指数分别为 0.981 ± 0.002 、 0.960 ± 0.002 、 0.929 ± 0.002 和 0.915 ± 0.004 ,这些结果说明低剪切区的非牛顿指数不会随测试温度而变。

利用时温等效原理将不同温度下的流变数据叠加到 260 °C 的参考温度曲线上如图 5(b)、5(d)、5(f)和 5(h)所示,各数据的平移距离取决于平移因子 a_T ,定义为

$$a_T = \frac{\dot{\gamma}(T_s)}{\dot{\gamma}(T)} \quad (6)$$

式中, $\dot{\gamma}(T_s)$ 和 $\dot{\gamma}(T)$ 分别代表参考温度曲线和测试温度曲线上对应于同一剪切应力下的剪切速率。可以看到,同一种 PC 在不同温度下测定的流变数据均构成一条平滑的流变总曲线,进一步证明测试数据没有受到热降解的明显影响。另外,在低剪切区,PC-1、PC-5、PC-6 和 PC-7 在低剪切区的非牛顿流动指数分别为 0.985、0.962、0.930 和 0.912,与表 2 列出的数据非常接近,进一步说明低剪切区的非牛顿指数不会随测试温度而变。从表 2 还可以发现,酯交换法 PC 在低剪切区的非牛顿流动指数远小于光气法 PC,说明该非牛顿流动指数可以反映 PC 中支化、交联等异质结构的变化。

PC 分子链上异质结构含量的变化有可能同样反映在黏流活化能的变化。对平移因子 a_T 进行 Arrhenius 作图,得到图 6,根据 Arrhenius 公式

$$a_T = \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (7)$$

得到黏流活化能 E_a 。式中, R 代表气体常数, T 是测量温度, T_0 是参考温度。从图 6 和式(7)计算得到,PC-1、PC-5、PC-6 和 PC-7 的黏流活化能分别为 99 ± 2 、 104 ± 1 、 111 ± 2 和 $116 \pm 3 \text{ kJ/mol}$,这些结果虽然与文献^[27,28]报道的 PC 黏流活化能 (106 kJ/mol)非常接近,但是很显然,不同品种的 PC 黏流活化能存在差异。黏流活化能不受分子量、分子量分布的影响,因此这种差异应该与 PC 分子链上的异质结构有关。

2.6 低剪切区非牛顿流动指数与 Fries 重排结构含量的关联

图 7 将 $^1\text{H-NMR}$ 测定的 Fries 重排结构含量

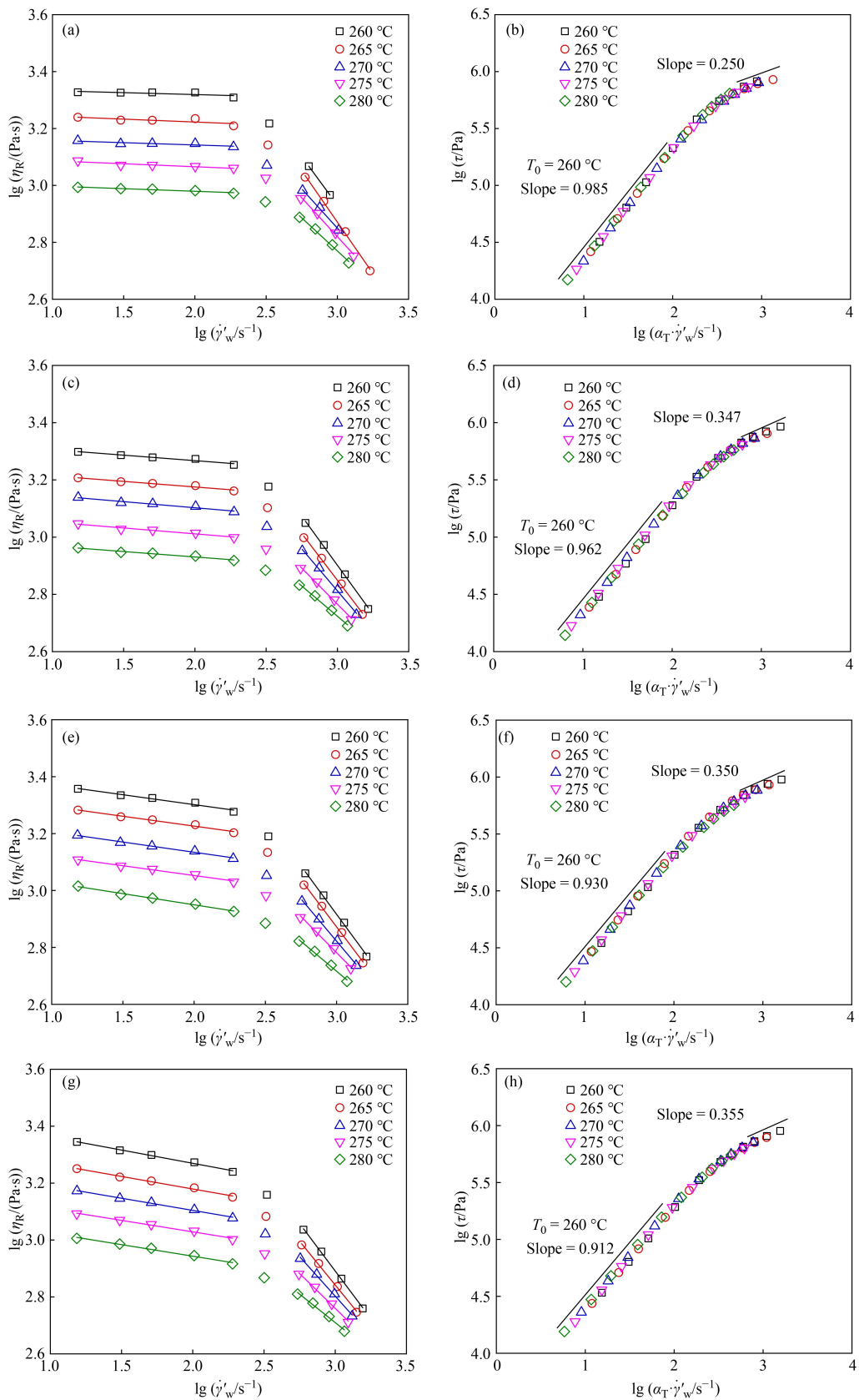


图 5 (a) PC-1, (c) PC-5, (e) PC-6, (g) PC-7 在不同温度下的流变曲线; (b) PC-1, (d) PC-5, (f) PC-6, (h) PC-7 时温等效叠加曲线

Figure 5 Rheology curves of (a) PC-1, (c) PC-5, (e) PC-6 and (g) PC-7 at different temperatures and time temperature superposition curves for (b) PC-1, (d) PC-5, (f) PC-6 and (h) PC-7

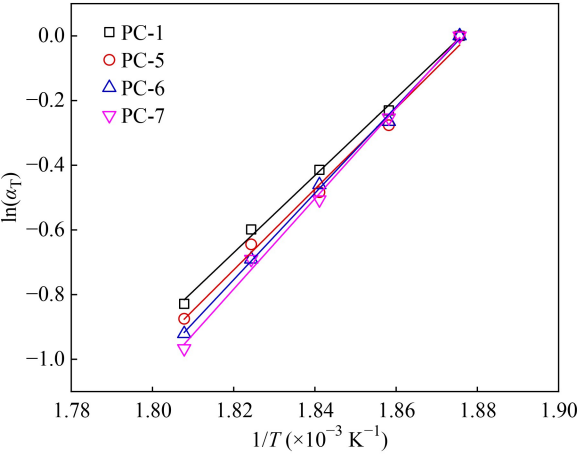


图 6 由 PC-1, PC-5, PC-6, PC-7 α_T 得到的 Arrhenius 图

Figure 6 Arrhenius-plots with α_T of PC-1, PC-5, PC-6, PC-7

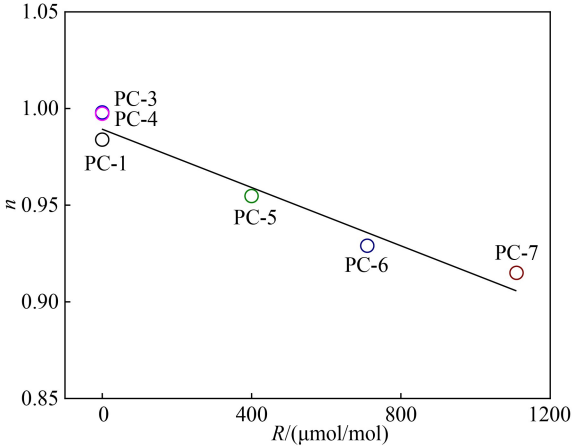


图 7 270 °C 下 n 与 Fries 重排结构含量 R 的关系图

Figure 7 The relationship between n and Fries rearrangement contents (R) at 270 °C

(R)与低剪切区非牛顿流动指数 n 关联起来。结果发现,随着 Fries 重排结构含量的上升, n 值几乎呈线性下降,这个结果有力地证明了支化重排结构的差异体现在低剪切速率范围内,说明这段范围内的黏度变化率实际上反映了异质结构的多少。

在酯交换法 PC 中随着支化重排结构含量的增加,非牛顿流动指数下降,黏流活化能上升,这些结果与通过改变 PC 支链长度和含量的模型实验是一致的^[11]。必须指出,尽管光气法 PC 一般不含 Fries 重排结构,但生产厂家为了改善 PC 的熔体强度,有可能在聚合过程中添加了少量支化剂,这就是为什么图 4 中光气法 PC 的非牛顿流动指数因厂家不同而各不相同的原因。

前面已经提到,低剪切区的黏度变化综合反映了整条分子链的长程弛豫,因此不仅与 Fries 重排结构含量有关,还与分子链的支化结构、长度及含量,聚合反应过程以及后续高温加工过程引入的交联、氧化降解等所有异质结构有关。 n 值与 Fries 重排结构含量的直接关联说明各种异质结构的产生总是伴随着 PC 分子链的 Fries 重排,异质结构的含量与 Fries 重排结构也有内在关联。

3 结论

(1)在 270 °C 下开展毛细管流变实验时,PC 分子链十分稳定,没有明显的热氧降解,而且改变 PC 端羟基和残留单体含量也不会引起 PC 分子链产生不同的降解程度,测试结果重复稳定性良好。对于同一种 PC,改变测试温度不会改变低剪切区的非牛顿流动指数 n 。

(2)PC 的黏度-剪切速率曲线呈现典型的剪切变稀效应,但是在低剪切区无法获取零切黏度,因为在该区域黏度总是随剪切速率降低而出现不同程度的升高,这种升降幅度与 PC 分子量无关。

(3)低剪切区的非牛顿流动指数 n 随 Fries 重排结构含量的增加而线性下降。酯交换法 PC 由于在聚合过程中经历了长时间的高温 and 真空环境,Fries 重排结构含量较高,因此 n 值明显小于光气法 PC,但酯交换法 PC 一般具有较高的熔体强度和黏流活化能。

参考文献:

[1] Pham, H. T.; Weckle, C. L.; Ceraso, J. M. Rheology enhancement in PC/ABS blends. *Adv. Mater.*, **2000**, 12(23), 1881-1885.

[2] Zhai, W. T.; Yu, J.; Ma, W. M.; He, J. S. Influence of long-chain branching on the crystallization and melting behavior of polycarbonates in supercritical CO₂. *Macromolecules*, **2007**, 40(1), 73-80.

[3] Wang, Z. Q.; Yang, X. G.; Liu, S. Y.; Zhang, H.; Wang, G. Y. Magnesium acetate used as an effective catalyst for synthesizing aliphatic polycarbonates via melt transesterification process. *Chem. Res. Chinese Univ.*, **2016**, 32(3), 512-518.

[4] Davis, A.; Golden, J. H. Competition between scission and cross-linking processes in the thermal degradation of a polycarbonate. *Nature*, **1965**, 206 (4982), 397.

[5] Davis, A.; Golden, J. H. Thermal degradation of

- polycarbonate. *J. Chem. Soc. B*, **1968**, 45-47.
- [6] McNeill, I. C.; Rincon, A. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—8. Bisphenol A polycarbonate. *Polym. Degrad. Stabil.*, **1991**, 31(2), 163-180.
- [7] McNeill, I. C.; Rincon, A. Thermal degradation of polycarbonates: reaction conditions and reaction mechanisms. *Polym. Degrad. Stabil.*, **1993**, 39(1), 13-19.
- [8] Oba, K.; Ishida, Y.; Ito, Y.; Ohtani, H.; Tsuge, S. Characterization of branching and/or cross-linking structures in polycarbonate by reactive pyrolysis-gas chromatography in the presence of organic alkali. *Macromolecules*, **2000**, 33(22), 8173-8183.
- [9] Lyu, M. Y.; Lee, J. S.; Pae, Y. Study of mechanical and rheological behaviors of linear and branched polycarbonates blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 80(10), 1814-1824.
- [10] Cheah, K.; Cook, W. D. Structure-property relationships of blends of polycarbonate. *Polym. Eng. Sci.*, **2003**, 43(11), 1727-1739.
- [11] Liu, C. Y.; Li, C. X.; Chen, P.; He, J. S.; Fan, Q. R. Influence of long-chain branching on linear viscoelastic flow properties and dielectric relaxation of polycarbonates. *Polymer*, **2004**, 45(8), 2803-2812.
- [12] Gell, C. B.; Graessley, W. W.; Efstratiadis, V.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N. Viscoelasticity and self-diffusion in melts of entangled asymmetric star polymers. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1997**, 35(12), 1943-1954.
- [13] Wood-Adams, P. M.; Dealy, J. M.; de Groot, A. W.; Redwine, O. D. Effect of molecular structure on the linear viscoelastic behavior of polyethylene. *Macromolecules*, **2000**, 33(20), 7489-7499.
- [14] Dees, M.; Mangnus, M.; Hermans, N.; Thaens, W.; Hanot, A. S.; van Puyvelde, P. On the pressure correction of capillary melt rheology data. *Rheol. Acta*, **2011**, 50(2), 117-124.
- [15] 张巍,高峡,王朝晖,姜晓妍,许华. 食品级聚碳酸酯的热释放成分和热分解机理研究. 高分子学报, **2009**, (12), 1282-1286
- [16] Gedler, G.; Antunes, M.; Realinho, V.; Velasco, J. I. Thermal stability of polycarbonate-graphene nanocomposite foams. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2012**, 97(8), 1297-1304.
- [17] 姜雷,严圣迪,林宇,吴国章. 聚碳酸酯熔体在氮气环境中的增黏效应及其机理研究. 高等学校化学学报, **2021**, 42(3), 884-893.
- [18] Lim, B. H.; Yi, J. W.; Park, O. O. Effect of the monomer ratio on the properties of melt-polymerized polycarbonate. *Macromol. Res.*, **2019**, 27(12), 1221-1228.
- [19] 姜雷. 双酚 A 型聚碳酸酯的凝胶化及黄变机理研究. 上海:华东理工大学, **2020**.
- [20] Li, X. H.; Meng, Y. Z.; Chen, G. Q.; Li, R. K. Y. Thermal properties and rheological behavior of biodegradable aliphatic polycarbonate derived from carbon dioxide and propylene oxide. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 94(2), 711-716.
- [21] 杨乐,魏江涛,罗筑,郑强,梁晓坤. 高密度聚乙烯的熔融支化及其对性能的影响. 高分子学报, **2017**, (8), 1339-1349.
- [22] Baick, I. H.; Ye, Y. S.; Luciani, C. V.; Ahn, Y. G.; Song, K. H.; Choi, K. Y. Ultrahigh molecular weight nonlinear polycarbonates synthesized in microlayers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52(49), 17419-17431.
- [23] Montaudo, G.; Carroccio, S.; Puglisi, C. Thermal and thermoxidative degradation processes in poly(bisphenol A carbonate). *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2002**, 64(2), 229-247.
- [24] Jang, B. N.; Wilkie, C. A. A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2004**, 86(3), 419-430.
- [25] Ishikawa, Y.; Okamoto, M. Branched polycarbonate resin, US Patent, B1, US6222004B1, 2001-04-21.
- [26] Kunishi, N.; Sekiguchi, K.; Nagao, Y.; Takahashi, M.; Sasaki, K. Branched polycarbonate production method. US Patent, B2, US10030101B2, 2018-04-24.
- [27] Baumann, G. F.; Steingiser, S. Rheological measurements on polycarbonate. *J. Polym. Sci. A Gen. Pap.*, **1963**, 1(11), 3395-3406.
- [28] Wang, J. S.; Porter, R. S. On the viscosity-temperature behavior of polymer melts. *Rheol. Acta*, **1995**, 34(5), 496-503.