

薄膜用聚丙烯树脂熔融态 PVT 行为的研究*

张 颖 袁 强 杨 剑 孙昭艳 姜 伟 安立佳**

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 利用 PVT-100 分析仪对 5 种不同牌号的双向拉伸用聚丙烯(BOPP)树脂的压力-体积-温度(PVT)特性进行了测定,并利用 Tait 方程法得出 BOPP 熔体的热膨胀系数(α)随温度和等温压缩系数(β)随压力的变化关系.研究表明,在相同条件下,牌号为 S28C 的 BOPP 熔体的热膨胀系数、等温压缩系数和结晶熔融温度分别低于其它牌号,因此,我们推断 S28C 在冷片形成过程中的体积形变较小,可避免由于收缩产生的膜片表面缺陷,进而减少在后续双向拉伸过程中的破膜现象.

关键词 PVT-100 分析仪, BOPP 树脂, 热膨胀系数, 等温压缩系数, Tait 方程

双向拉伸用聚丙烯薄膜^[1](BOPP)是一种新型的包装材料,它不仅具有无毒、无味、尺寸稳定性好和较高的拉伸强度、冲击强度、透明性、绝缘性、防湿性及气密性等特点,而且价格低廉,因而在印刷、电子工业、特别是食品包装工业被广泛应用.近年来,BOPP 的生产及应用发展十分迅速,其市场竞争也日趋激烈,但 BOPP 树脂在拉伸成膜的过程中常出现断膜、气泡及膜厚不均等问题.为改进 BOPP 树脂的加工性能,人们从链结构、晶体结构和分子序列与分子量分布^[2,3]等方面开展了研究工作并取得了一定的进展.而本文主要是借助物理方法从热力学角度来研究样品之间 PVT 行为的差异,进而从 PVT 特性的角度为国产聚烯烃树脂的高性能化提供基本的实验数据和科学依据.我们知道对聚合物的生产、加工及应用起着重要指导作用的基本热力学参数有比容、热膨胀系数(α)、等温压缩系数(β)和结晶温度等.在常温常压下这些参数的测试方法很多,大多数已经被人们所熟知,然而,聚合物的加工一般不是在常温常压下进行的,因此,高温高压下这些参数的测定就成为人们普遍关注的一个问题.聚合物体系 PVT 特性的测试就是解决这一问题的一个重要环节.测量 PVT 数据,对实验精度要求很高,特别是体系体积的变化.我们所用的仪器是目前国际上较为先进的 SWO 公司的 PVT-100 分析仪^[4-6].

1 实验部分

1.1 材料

实验所用的 5 种牌号的 BOPP 树脂(S28C: Montell 公司生产, T28C: Montell 公司生产, PD382: 日本 Himont 公司生产, F280: 金山石化公司生产, T36F: 茂名石化公司生产)是由中国石油化工集团公司北京化工研究院提供的,它们的分子量及分子量分布和等规度如表 1 所示.

Table 1 Characterization of BOPP resins

Sample name	$\overline{M}_w$ (kg/mol)	$\overline{M}_n$ (kg/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	Isotacticity ^[7] (% [m])
S28C	453.8	77.5	5.86	93.9%
T28C	387.4	88.1	4.40	93.5%
PD382	346.6	86.3	4.02	93.9%
F280	376.7	76.8	4.90	95.2%
T36F	346.3	85.9	4.03	94.9%

1.2 仪器

本实验所用的 PVT-100 分析仪是德国 SWO 公司生产的,测得比容的误差小于 $0.001 \text{ cm}^3/\text{g}$ ^[6,7].

1.3 条件

主要采用等温-升压-升温测量方式进行测量,因为这种方式在每个测量点都恒定 15 min,这就保证样品基本上处于热力学平衡状态;而且选择升温测量可以减少样品长时间处于高温所产生的降解现象.实验中温度从 313 K 至 543 K,变温

* 2001-08-27 收稿,2001-11-20 修稿;本研究工作由国家重点基础研究发展规划项目(G 1999064800)、国家杰出青年基金项目(项目号 59825113)和国家自然科学基金项目资助(基金号 20074037 和 50073023);** 通讯联系人

速率为 3 K/min,压力从 20 MPa、30 MPa 到100 MPa (外推可得到 0.1 MPa 的数据)。

1.4 热膨胀系数 α 和等温压缩系数 β 的计算方法

1.4.1 定义法 热膨胀系数 α 和等温压缩系数 β 分别定义为:

$$\alpha = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{1}$$

$$\beta = - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{2}$$

而 $V_{sp} = V/m \tag{3}$

式中, V_{sp} : 比容; m : 质量; V : 体积。

将(3)式代入(1),(2)两式中,可得:

$$\alpha = \left(\frac{\partial \ln V_{sp}}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V_{sp}} \left(\frac{\partial V_{sp}}{\partial T}\right)_P \tag{4}$$

$$\beta = - \left(\frac{\partial \ln V_{sp}}{\partial P}\right)_T = - \frac{1}{V_{sp}} \left(\frac{\partial V_{sp}}{\partial P}\right)_T \tag{5}$$

这样就可以根据上述公式及由实验测得的 PVT 数据得到 α 和 β 值。通过坐标变换,很容易将 V_{sp} - T (或 P)变为 $\ln V_{sp}$ - T (或 P)的曲线,那么曲线的一阶导数即为热膨胀系数 α (或等温压缩系数 β)。

1.4.2 Tait 方程法 Tait 方程是对一般高聚物体系都普通适用的状态方程^[18],它的形式为:

$$V_{sp}(P,T) = V_{sp0} \cdot \left[1 - C \cdot \ln\left(1 + \frac{P}{K}\right)\right] \tag{6}$$

其中, V_{sp} : 比容; V_{sp0} : 常压下的比容; C : 常数; P : 压力; K : 与温度有关的常数。

Quach^[9]、Hamada^[7]等^[10-12]认为 V_{sp0} 和 K 与温度有如下关系:

$$V_{sp0} = b_1 + b_2 \cdot (T - T_u) \tag{7}$$

$$K = b_3 \cdot \exp[-b_4 \cdot (T - T_u)] \tag{8}$$

式中, b_i ($i = 1 \sim 4$): 常数; T_u : 常压下结晶转变温度。

利用公式(4)~(8),可以得到 α 和 β 的表达式,分别为:

$$\alpha = \frac{b_2}{V_{sp0}} = -P \times \beta \times b_4 \tag{9}$$

$$\beta = \frac{C}{P + K} \times \frac{1}{1 - C \times \ln(1 + P/K)} \tag{10}$$

其中的参数通过拟合 PVT 实验数据即可确定。

2 结果与讨论

2.1 利用 Tait 方程拟合 BOPP 熔体的热膨胀系数和等温压缩系数对温度和压力的依赖关系

图 1 为牌号为 F280 的 BOPP 树脂(在等温-升温-升温测量过程中)在不同压力下,比容和温度的变化关系图。由图可知,BOPP 的比容在熔点处有一个明显的转变,该转变对应的是结晶态到熔融态的转变,表明 BOPP 是一种结晶型的高分子。

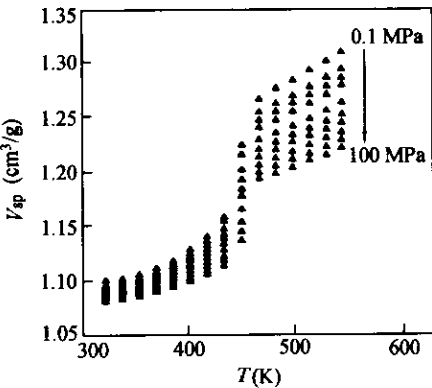


Fig. 1 P-V-T data of BOPP resin(F280)(isothermal heating)

由 Tait 方程的拟合结果,系统地分析了 5 种 BOPP 树脂熔融状态下热膨胀系数随温度和等温压缩系数随压力的变化关系(见图 2 和图 3),拟合时求得的参数如表 2 所示。由图 2 可见,在不同压力下,随着温度($T > T_m$)的升高,5 种 BOPP 熔体的热膨胀系数皆线性下降,这说明加压使 BOPP 的自由体积变小,链段运动受到了限制;尽管温度逐渐升高,但自由体积随温度变化的增量(热膨胀系数)还是在减少。由图 3 可以看出,在不同温度下,随着压力的升高,5 种 BOPP 熔体的等温压缩系数亦呈下降趋势。

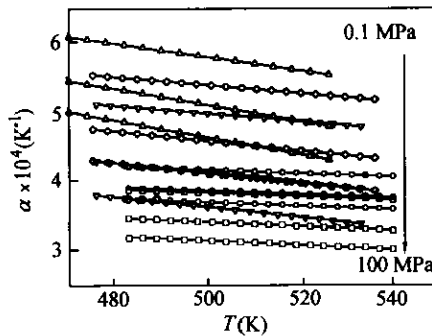


Fig. 2 Thermal expansion coefficient (α) of BOPP melts versus temperature T ($T > T_m$)

—△— F280; —◇— T36F; —○— T28C; —■— PD382; —□— S28C

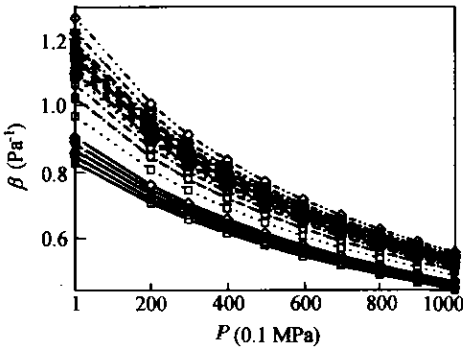


Fig. 3 Isothermal compressibility (β) of BOPP melts versus pressure P ($T > T_m$)
□ 190℃; ○ 200℃; △ 210℃; ▽ 220℃; ◇ 230℃
——S28C; ----T28C; PD382; - - - - F280;
- · - · - · T36F

2.2 Tait 方程法与定义法计算结果的比较

为了验证 Tait 方程是否适用于计算高聚物在流体状态下的热膨胀系数和等温压缩系数,我们利用实验数据计算出BOPP树脂在各个温度和压

Table 2 The essential parameters in fitting with Tait equation					
Parameters	b_1	b_2	b_3	b_4	T_u (K)
S28C	1.2639	0.00054	1120.186	0.00220	410.27
T28C	1.2821	0.00058	816.1474	0.00133	449.78
PD382	1.2626	0.00085	988.5610	0.00572	451.11
F280	1.2787	0.00075	910.3816	0.00380	452.65
T36F	1.2758	0.00080	848.6453	0.00349	450.89

$C = 0.0895^{[13]}$

力范围下的热膨胀系数 α 和等温压缩系数 β , 来进行比较.具体作法为:将实验曲线($V_{sp} = f(t)$, P 恒定)进行坐标变换,变为 $\ln V_{sp} - T$ 的曲线,并作出它们的拟合曲线,那么,曲线的一阶导数即为 α ,这里我们得到 BOPP 的 α 与 T 呈线性关系;由实验测出 PVT 数据的等温线作出比容与压力的关系曲线,其拟合曲线一阶导数的负值就是 β , β 随压力作线性变化.表 3 就是分别利用定义法和 Tait 方程法得到的熔融状态下的 α 和 β 值.由相对偏差可以看出,两种方法所得到的结果除少数相

Table 3 Thermal expansion coefficients and isothermal compressibility of BOPP melts obtained by two methods ($T > T_m$)

		$\alpha/(10^{-4}\text{K}^{-1})$					
		$T = 483\text{ K}$ $P = 20\text{ MPa}$	Relative deviation (%)	$T = 503\text{ K}$ $P = 40\text{ MPa}$	Relative deviation (%)	$T = 523\text{ K}$ $P = 60\text{ MPa}$	Relative deviation (%)
S28C	Definition	3.7242	4.33	3.9237	8.46	3.3452	0.14
	Tait equation	3.8854		3.5916		3.3500	
T28C	Definition	3.7852	11.2	3.9680	0.73	4.0843	6.53
	Tait equation	4.2109		3.9970		3.8177	
PD382	Definition	4.9618	19.7	3.7777	31.9	3.1689	46.9
	Tait equation	5.9425		4.9834		4.6552	
F280	Definition	5.5551	8.60	4.3085	2.40	3.4666	15.4
	Tait equation	5.0769		4.4120		4.0011	
T36F	Definition	5.0622	8.33	4.6255	7.83	3.9294	12.7
	Tait equation	5.4841		4.9878		4.4308	
		$\beta/(10^{-10}\text{Pa}^{-1})$					
		$T = 483\text{ K}$ $P = 20\text{ MPa}$	Relative deviation (%)	$T = 503\text{ K}$ $P = 40\text{ MPa}$	Relative deviation (%)	$T = 523\text{ K}$ $P = 60\text{ MPa}$	Relative deviation (%)
S28C	Definition	6.5258	9.34	6.7233	1.60	6.9768	13.7
	Tait equation	7.1356		6.6157		6.0170	
T28C	Definition	9.2296	3.05	7.5075	6.62	6.0670	15.1
	Tait equation	9.5107		8.0042		6.9817	
PD382	Definition	9.2200	0.21	7.4688	9.55	6.4961	19.3
	Tait equation	9.2396		8.1819		7.7540	
F280	Definition	9.5481	2.71	8.1817	1.38	7.1609	1.85
	Tait equation	9.2893		8.0684		7.2931	
T36F	Definition	9.7666	0.96	8.1673	2.80	6.9378	8.46
	Tait equation	9.6730		8.3962		7.5145	

差较多外,大多数还是比较吻合,因此,我们认为在熔融状态下,可以直接用 Tait 方程来计算 α 和 β 的值.

2.3 由 Tait 方程拟合曲线反推得到的比容值与实验值的比较

以牌号为 F280 的 BOPP 树脂为例,图 4 给出了由 Tait 方程拟合曲线反推得到的比容值与实验值的比较,由图中可以看出,反推得到的结果与体系的真实比容值符合得较好.这样,进一步证实了前面所提出的熔融状态下,可以直接用 Tait 方程来计算 α 和 β 的值.

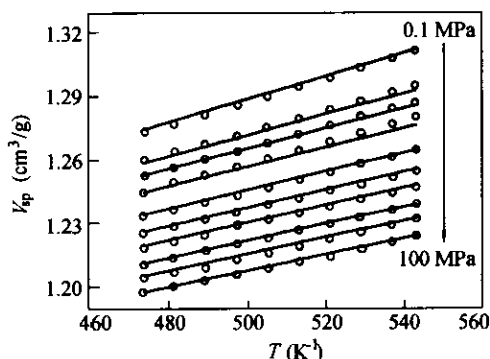


Fig. 4 Comparison between V_{sp} calculated from Tait equation and experimental data ($T > T_m$)

○ Experimental data of F280; — Fitted curve with Tait equation

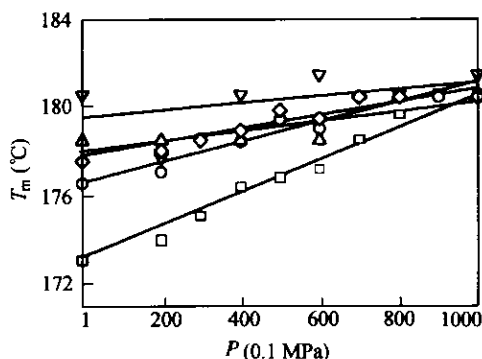


Fig. 5 Melting temperatures of BOPP resins versus pressures ($T > T_m$)

□ S28C; ○ T28C; △ PD382; ▽ F280; ◇ T36F

2.4 BOPP 树脂熔融温度对压力的依赖关系

5 种 BOPP 树脂结晶熔融温度和压力的依赖关系如图 5 所示,由图可见,随着压力的增加,BOPP 树脂的结晶熔融温度逐渐升高(在低压时变

化较小);牌号为 S28C 的样品的结晶熔融温度随压力的变化比较明显,而且其结晶熔融温度在不同压力下,尤其在较低压力下明显低于其它样品.

2.5 S28C-BOPP 树脂的特殊加工性

通过对 5 种不同牌号 BOPP 熔体热膨胀系数和等温压缩系数的分析发现,牌号为 S28C 的 BOPP 树脂各项指标都明显有别于其它牌号,即:在相同条件下,热膨胀系数、等温压缩系数和结晶熔融温度都分别低于其它牌号.由上述信息可以推断,牌号为 S28C 的 BOPP 树脂在冷片形成过程中的体积形变较小,可避免由于收缩产生的膜片表面缺陷,进而减少在后续双向拉伸过程中的破膜现象.的确,评价树脂加工性能优劣的因素有很多,需要综合考虑各种因素的影响;例如,等规度较低,但又具有较小的热焓值,这对减少冷片在后续双向拉伸过程中的破膜现象起着十分重要的作用;而且,研究发现表 1 中 S28C 的分子量及分子量分布情况也是使其加工性能优越的重要因素;此外,材料的力学性能和热学性能等也会影响树脂的加工性能.上述有关工作同样得出,S28C 具有优越的加工性能,而本文则是从材料 PVT 特性的角度来进行研究的,所得到的结论与之相符.此外,S28C 优越的加工性能在生产过程中也得到了体现.

利用 PVT-100 分析仪得到了 5 种牌号的 BOPP 树脂在不同温度和不同压力下的比容,进而利用 Tait 方程拟合得到了 BOPP 熔体的热膨胀系数和等温压缩系数与温度或压力的关系,并与定义法得到的结果进行了比较.结果表明,当温度高于熔点时,BOPP 熔体的热膨胀系数随温度的增加而线性降低,等温压缩系数也随压力的增加而降低;利用定义法和 Tait 方程法得到的结果基本上是一致的,因此,我们认为在熔融状态下,可以直接用 Tait 方程来计算体系的热膨胀系数和等温压缩系数;同时得出由 Tait 方程拟合曲线反推得到的比容值与实验数据吻合得较好,这样就进一步证实了前面所得到的结论;随着压力的增加,BOPP 树脂的结晶熔融温度逐渐升高;发现在 5 种牌号的 BOPP 样品中,S28C 的热膨胀系数、等温压缩系数和熔融温度均低于其它牌号,这就从 PVT 特性的角度证实 S28C 具有良好的加工性能.

REFERENCES

- 1 Yin Y P(尹燕平), Wang D Q(王德全), Liu Y S(刘镭声), Liu S P(刘苏鹏), Li Y B(李英葆). Biaxially Oriented Plastics Film(双向拉伸塑料薄膜). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1999. 1 ~ 7
- 2 Pandurang M, Kamath, Leslie W. Polymer Engineering and Science, 1966, 6: 213 ~ 216
- 3 Janimak J J, Cheng S Z D, Guisti P A, Hseih E T. Macromolecules, 1991, 24: 2253 ~ 2260
- 4 Yang J(杨剑), Sun Z Y(孙昭艳), An L J(安立佳). China Plastics(中国塑料), 1999, 13: 90 ~ 97
- 5 Sun Z S(孙昭艳), Yang J(杨剑), An L J(安立佳), Jiang Z H(姜振华). Application of Engineering Plastics(工程塑料应用), 1999, 27: 21 ~ 25
- 6 The Users' Manual for PVT100; SWO Polymertechnik GmbH, 1997
- 7 Shiomi T, Hamada F, Nasako T, Yoneda K, Imai K, Nakajima A. Macromolecules, 1990, 23: 229 ~ 233
- 8 Zoller R. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1982, 20: 1453 ~ 1464
- 9 Quach A, Simha R, J Appl Phys, 1971, 42: 4592 ~ 4606
- 10 Spain I L, Panuwe H. High Pressure Technology, 1977, 485
- 11 Olabisi O. J Appl Polym Sci, 1977, 21: 149 ~ 163
- 12 Warfield R W. Makromol Chem, 1974, 176: 3285 ~ 3297
- 13 Nada V S, Simha R. J Chem Phys, 1964, 41: 3870 ~ 3878

STUDY OF PVT BEHAVIOR OF BIAXIALLY ORIENTED POLYPROPYLENE RESINS IN THE MELTING STATE

ZHANG Ying, YUAN Qiang, YANG Jian, SUN Zhaoyan, JIANG Wei, AN Lijia

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The PVT data of five kinds of biaxially oriented polypropylene (BOPP) Resins was measured by the PVT-100 apparatus. Thermal expansion coefficients (α) and isothermal compressibility (β) were evaluated from Tait equation in the melting state and then compared with those fitted with the value of experiment. The results showed that it was reasonable to calculate α and β with Tait equation in the melting state. At the same time, it was found that thermal expansion coefficients, isothermal compressibility and the melting temperature (T_m) of one of BOPP melts (S28C) were lower than those of the others in the same test conditions, indicating that the volume deformation of S28C resin is less so that it could be realized to avoid arising surface defects of the film (biaxially oriented polypropylene film) due to contracting, thereby decrease damage to the film in the subsequence process. Accordingly superior processing properties of S28C resin are confirmed from PVT speciality.

Key words PVT-100 apparatus, Biaxially oriented polypropylene (BOPP) resin, Thermal expansion coefficient, Isothermal compressibility, Tait equation