

·研究简报·

从聚丙烯流动曲线估算分子量分布*

柯林萍¹ 过梅丽^{1**} 赵得禄²

(¹ 北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100083)

(² 中国科学院化学研究所 分子科学中心 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

关键词 聚丙烯, 流动曲线, 分子量分布

聚丙烯的控制降解技术由于能够带来很好的经济效益,国内外都在进行研究^[1,2].其中分子量分布是一个重要数据,它对于聚丙烯的注塑、纺丝、薄膜等加工过程都有重要的影响.分子量分布一般用重均分子量 M_w 和数均分子量 M_n 之比 $D = M_w/M_n$ 来表征,称为分子量分布指数.它可以用高温凝胶渗透色谱仪(GPC)直接测定,但是这种方法的仪器性能对色谱柱中载体结构、分离时采用的溶剂的化学性质有很高的要求,即使使用这种仪器,分子量分布指数也不易准确测定.因此,发展估算分子量分布的方法是很有实用意义的.由于分子量分布对聚丙烯的熔体流变性质有着重要的影响,因此反过来可以利用熔体流变性质的特征来估算分子量分布指数,为此人们发展了许多方法^[3-9].其中 Mead^[3] 提出了一种方法,根据熔体的动态粘弹性数据,用迭代法计算材料的分子量分布指数 D 和重均分子量 M_w .但是这种方法需要输入大量参数,弛豫时间指数,平台模量,活化能等,而且迭代前还需要材料的 M_w 和 D 的估计值,不易推广使用.其它还有一些利用熔体指数数据和流动曲线的特征估算分子量分布的方法,但是计算都比较复杂.Yamane 和 White 提出了一种非常简单的方法,利用切变应力为 10^5 Pa 下的熔体粘度和零切变粘度之比来表征分子量分布,以说明聚丙烯降解系列纺丝中的现象,取得了很好的效果^[7].本工作的目的就是提出一种从聚丙烯熔体流动性质估算分子量分布指数的简易方法.

1 计算方法

Van Der Vegt^[9] 对 33 个不同分子量(粘均分子量从大约 18 万到 100 万)和不同分子量分布指数(3.5 到 25.0)的聚丙烯试样,在 190 ~ 250℃ 的温度范围内,测定了它们的熔体剪切粘度-应力曲线,发现在不同剪切应力下的熔体粘度 η 和零切变粘度 η_0 之比 η/η_0 与剪切应力 τ 和分布指数 D 的乘积 τD 有很好的对应关系.换言之,如果把 η/η_0 对 τD 作图,所有组分的数据都近似落在同一曲线上.由于他使用的聚丙烯样品的分子量和分子量分布的范围都很宽,可以认为这个结果具有普遍的意义,由此可以看出,如果已知 η/η_0 对 τD 的依赖关系的具体形式,就可以从流动曲线的数据计算出 D 值.至于 η/η_0 对 τD 的函数关系,我们选取最常用的改进幂律形式来表示:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + a(\tau D)^m} \quad (1)$$

其中 a 和 m 为经验常数.显然, τ 很小时, η 就趋向于 η_0 , 当 τ 很大时, 粘度对剪切应力的关系就呈现幂律性.这个公式可以直接从聚丙烯的熔体流动性计算出它的分子量分布指数.

2 实验

原料为商品聚丙烯树脂,分子量分布用 PL-GPC210 测定, GPC 用聚苯乙烯标样标定, 试样溶解在邻二氯苯中, 测量温度 160℃.

聚丙烯熔体的粘度-应力流动曲线可以用 Rheometric ARES II 流变仪测定, 在 190℃ 对聚丙烯熔体进行稳态剪切扫描, 剪切速率 0.04 ~ 1.98 s⁻¹, 由于在剪切速率较大时, 样品熔体容易出现

* 2003-09-23 收稿, 2003-12-25 修稿; 国家重点基础研究专项经费资助项目(项目号 G1999064808)和 863 项目“聚合物加工的科学技术和软件化”资助项目(项目号 2001AA336120); ** 通讯联系人

被甩出现象,导致数据不准确,特别是分子量较小粘度较低的样品更明显.所以剪切速率应选取在 1.98 s^{-1} 以内.聚丙烯零切变粘度的测定用落球粘度计进行,也可以采用流变仪测定的比较准确的外推数据.熔体指数的测定用长春市非金属材料试验机厂生产的XYZ-190型熔体指数仪进行.

3 利用公式(1)拟合熔体流动曲线计算分子量分布指数

首先选取商品聚丙烯树脂2401,利用ARES II流变仪测定了它的熔体流动曲线,利用公式(1)和它进行拟合.图1是190℃时2401熔体剪切粘度-应力实验曲线与计算曲线的比较图.选取该曲线剪切应力为 $10^2\sim 10^4\text{ Pa}$ 出现剪切变稀的部分作为计算曲线的自变量剪切应力的变化范围.2401在190℃时的零切粘度是 $1.63\times 10^4\text{ Pa}\cdot\text{s}$,分子量分布指数GPC测量值 D 为6.01.选用文献^[9]中的值 $m=1.5$,在190℃下 a 取值 $7.5\times 10^{-8}\text{ Pa}^{-1.5}$.将这些值代入(1)式,对应于每一个剪切应力自变量均有一个粘度计算值与其相对应,由此得到一组粘度计算值,作出剪切应力-粘度的计算曲线,这些计算曲线在图中用虚线表示.可以看到,实验曲线与计算曲线符合良好.所以公式(1)可以很好地表述聚丙烯190℃时熔体的流动性性质.

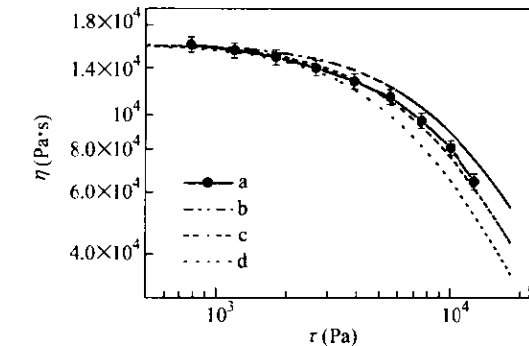


Fig.1 Experimental and calculated steady shear viscosity-stress curves for PP 2401 melt at 190℃
a) Experimental curve; b) Calculated curve, $D = D_{\text{measurement}} \times (1 - 20\%)$; c) Calculated curve, $D = D_{\text{measurement}}(\text{GPC})$; d) Calculated curve, $D = D_{\text{measurement}} \times (1 + 20\%)$

为了考察公式(1)对 D 值变化的敏感性,在其它参数不变的条件下,选取 D 值偏离了 $\pm 20\%$,即 D 取值4.8和7.2,代入公式(1)进行了计算,得到两条曲线同时绘在图1中作为补充.以观察 D 值变化对计算曲线带来的影响.从图可

以看出,这两条新的曲线和实验曲线发生了明显的偏离.实验曲线用公式(1)拟合以后可以得到唯一的、准确的分子量分布指数的数值.

综上,可以通过公式(1)从聚丙烯熔体的粘度-剪切应力曲线来计算出该样品的分子量分布指数.由此2401分子量分布指数计算值为5.9,与GPC测得的实验值6.01符合的很好.

图2是另一个样品F280树脂190℃下剪切粘度-应力实验曲线和计算曲线的比较图.可以看到公式(1)也可以很好地拟合流动曲线,可以从中得到分子量分布 D 的数值为6.3,这和GPC得到的实验值5.9符合也很好.

表1列出了几种聚丙烯样品的分子量分布指数测量值 $D_{\text{测量}}$ 、分子量分布指数的计算值 $D_{\text{计算}}$.

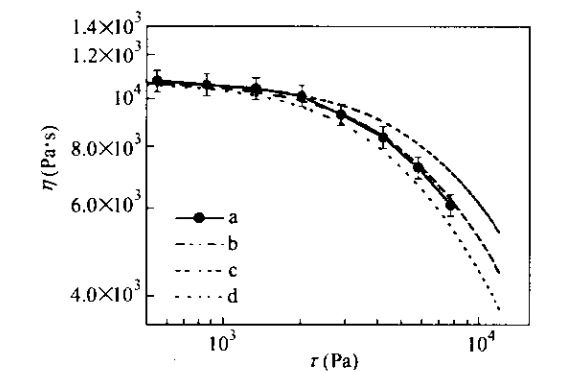


Fig. 2 Experimental and calculated steady shear viscosity-stress curves for PP F280 melt at 190℃
a) Experimental curve; b) Calculated curve, $D = D_{\text{measurement}}$
 $\times (1 - 20\%)$; c) Calculated curve, $D = D_{\text{measurement}}(\text{GPC})$; d) Calculated curve, $D = D_{\text{measurement}} \times (1 + 20\%)$

Table 1 A comparison of calculated results of molecular weight distribution index $D_{\text{calculation}}$ with the GPC measurement results $D_{\text{measurement}}$ (GPC) for several PP resins

PP resins	$D_{\text{measurement}}(\text{GPC})$	$D_{\text{calculation}}$
2401	6.01	5.9
F280	5.90	6.3
PD382	5.58	6.0
T36FM	5.18	5.4

4 用熔体指数和零切变粘度计算分子量分布指数

由于在实践中经常使用零切变粘度 η_0 和熔体指数MI的数据来表征树脂,我们还可以提出另一种更简易的方法,只需由 η_0 和MI两个数据点就可以估算分子量分布指数 D .但是,熔体指数MI的数据没有进行非牛顿改正.由于聚丙烯熔体是一种典型的非牛顿流体,必须进行非牛顿改正,

否则误差会非常大.下面提出非牛顿改正的计算方法.

根据高分子熔体流变学的基本原理,非牛顿流体的改正公式如下:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_* = \frac{3n+1}{4n} \quad (2)$$

其中 $\dot{\gamma}$ 和 $\dot{\gamma}_*$ 分别是已经经过和未经过非牛顿改正的管壁剪切速率, $n = d \ln \tau / d \ln \dot{\gamma}_*$. 如果 η 用(1)式表示,把 n 写成 $n = (\dot{\gamma}_* / \tau)(d\tau / d\dot{\gamma}_*)$, (1)式便成为:

$$\tau = \frac{\eta_0 \dot{\gamma}_*}{1 + a(\tau D)^m} \frac{3 + (\tau / \dot{\gamma}_*) d\dot{\gamma}_* / d\tau}{4} \quad (3)$$

这是 $\dot{\gamma}_*$ (作为 τ 的函数)的一阶非齐次性常微分方程,很容易积分,当边界条件为 $\tau = 0$ 时, $\dot{\gamma}_* = 0$ (即没有挤出压力时流量为零),我们得到(3)式的解为:

$$\dot{\gamma}_* = \frac{\tau}{\eta_0} \left[1 + \frac{4a}{4+m} (\tau D)^m \right] \quad (4)$$

这个公式可改写为:

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{\tau} \left\{ \frac{4+m}{4a} \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}_*}{\tau} - 1 \right) \right\}^{1/m} \\ &= \frac{1}{\tau} \left\{ \frac{4+m}{4a} \left(\frac{\eta_0}{\eta_*} - 1 \right) \right\}^{1/m} \end{aligned} \quad (5)$$

其中 η_* 是未经过非牛顿改正的熔体粘度. (5)式考虑到了非牛顿改正. 我们可以利用它从 η_0 和 η_* 估算分子量分布指数 D .

根据聚合物流变学原理,未经过非牛顿改正的切变速率为:

$$\dot{\gamma}_* = \frac{32Q}{\pi d^3} \quad (6)$$

其中 Q 是经过毛细管的体积流速(单位时间流过的体积), $d = 0.2095 \text{ cm}$ 是熔体指数仪毛细管的直径. 在测定熔体指数 MI 的条件下,我们计算得到

$$\dot{\gamma}_* = \frac{4MI}{75\pi d^3 \rho} \quad (7)$$

其中熔体指数 MI 用每 10 min 从规定直径和长度的标准毛细管中挤出物的重量(克数)表示, ρ 为测试温度的聚丙烯熔体密度, 230°C 下它等于 0.738 g/cm^3 . 在测试条件下的剪切应力 $\tau = 1.97 \times 10^4 \text{ Pa}$. 我们仍然取 $m = 1.5$, 在 230°C 下 a 取值 $4.0 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1.5}$. 将这些数据代入(7)和(5)式,我们最后得到

$$D = 5.4 \left\{ \frac{\eta_0}{\eta_*} - 1 \right\}^{0.67} = 5.4 \left\{ \frac{\eta_0 \cdot \text{MI}}{7.9 \times 10^3} - 1 \right\}^{0.67} \quad (8)$$

其中 η_0 用 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 表示. 利用这个公式可以直接从 η_0 和 MI 的数据计算出 D . 由于熔体指数是 230°C 下测定的,注意 η_0 也要同时采用 230°C 下的数据.

表 2 列出了测定的几种聚丙烯样品的熔体指数、零切变粘度和分子量分布指数测量值及其计算值. 可以看到,数据符合比较好,相对偏差在 $\pm 20\%$ 以内. 结果还是令人满意的.

Table 2 Melt index (MI), zero shear viscosity (η_0), and the comparison of calculated results of molecular weight distribution index $D_{\text{calculation}}$ with the GPC measurement results $D_{\text{measurement}}$ for several PP resins

PP resins	MI(g/10 min)	η_0 (Pa·s)	$D_{\text{measurement}}$ (GPC)	$D_{\text{calculation}}$
2401	2.50	7600	6.01	6.8
F280	3.22	5000	5.90	5.5
PD382	3.31	4700	5.58	5.3
T36FM	3.35	4400	5.18	4.9

比较用拟合流动曲线计算分子量分布指数的方法和用零切粘度和熔体指数的两点估算分子量分布指数方法. 前者需要用流变仪测量出熔体的流动曲线,将整条流动曲线的实验数据代入既定程序计算 D . 这种方法考虑到每个实验点对计算结果的影响,实验点越多, D 值的计算结果与实际值越接近. 后一方法比较简单,只需要两个实验数据,零切变粘度和熔体指数,带入公式(8)即得到 D . 但是该方法使用的实验数据少,因此计算结果不如前者结果精确,只是一个对 D 值的粗略的估计值. 考虑到采用 GPC 测定聚丙烯分子量分布指数,高分子量尾端不容易测定难于得到准确的分子量分布数据;使用熔体指数仪时,在熔体指数很低时易造成测量误差,分子量很大时的零切变粘度也不易准确测定等因素,认为这样的结果还是可以接受的. 而前者,即用整条流动曲线拟合分子量分布指数的方法,准确度要好得多,可以推广应用. 特别是,控制降解方法在目前在聚丙烯细旦丝、薄膜和其它聚丙烯产品的生产中得到了大量的应用,经常需要分子量分布的数据,本方法具有重要的实用意义.

REFERENCES

- 1 Tzoganakis C, Vlachopoulos J, Hamielec A E. *Polym Eng Sci*, 1988, 28: 170 ~ 180
- 2 Berzin F, Vergnas B, Dufosse P F, Delamare L. *Polym Eng Sci*, 2000, 40: 344 ~ 356
- 3 Mead D. *J Rheology*, 1994, 38: 1797 ~ 1827
- 4 Bremner T, Rudin A, Cook D G. *J Appl Polym Sci*, 1990, 41: 1617 ~ 1627
- 5 Minoshima W, White J L, Spruiell J E. *J Appl Polym Sci*, 1980, 25: 287 ~ 306
- 6 Minoshima W, White J L, Spruiell J E. *Polym Eng Sci*, 1980, 20: 1166 ~ 1176
- 7 Yamane H, White J L. *Polym Eng Sci*, 1983, 23: 516 ~ 520
- 8 Tuminello W H, Curde-Mauroux N. *Polym Eng Sci*, 1991, 311: 1496 ~ 1507
- 9 Van Der Vegt A K. *Transactions of the Plastics Institute*, 1964, 32: 165 ~ 169

DETERMINING MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION INDEX FROM FLOW CURVES FOR POLYPROPYLENE

KE Linping¹, GUO Meili¹, ZHAO Delu²*(¹ Beijing University of Aeronautics and Astronautics, School of Material Science and Engineering, Beijing 100083)**(² State Key Laboratory of Polymer Physics & Chemistry, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)*

Abstract A method determining molecular weight distribution index D (MWD) from viscosity versus shear stress flow curves for polypropylene has been presented. Based on the experimental data, the correlation between the viscosity η of molten polypropylene and its MWD can be expressed as $\eta/\eta_0 = \{1 + a(\tau D)^m\}^{-1}$, where η_0 is the zero shear viscosity, τ is the shear stress, a and m are empirical parameters. Furthermore, a simpler method to estimate the MWD from only two experimental data, i. e. the melt index (MI) and the zero shear viscosity has also been presented, the calculated results are in good agreement with the data from GPC measurements.

Key words Polypropylene, Flow curves, Molecular weight distribution