

磨盘碾磨聚丙烯粒度分布与接枝率的研究*

刘长生 王 琪**

(四川大学高分子研究所高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 用分形几何方法研究了磨盘碾磨中聚丙烯(PP)的粉碎和固相力化学接枝.用粒度分析仪测定经磨盘碾磨聚丙烯的粒度分布,用分形理论处理实验数据.结果表明,PP 粒度分布存在无标度区,具有线性分形特征,磨盘碾磨对 PP 粒子分形行为有较大影响,聚丙烯粒度分布的分维值随碾磨次数的增加而增大.磨盘碾磨中聚丙烯固相力化学接枝的实验结果表明,N-羟甲基丙烯酸酰胺在聚丙烯表面上的接枝率亦随碾磨次数增加而增加,即与聚丙烯粒度分布的分维值相关.因此,可用分数维定量描述聚丙烯粒子在磨盘碾磨中的粉碎规律,揭示了 N-羟甲基丙烯酸酰胺在聚丙烯表面固相力化学接枝反应的本质.

关键词 力化学,聚丙烯,粒度分布,分形,接枝率

高分子力化学是建立在高分子化学和力学基础上的边缘学科,研究聚合物在应力作用下的降解、交联和共聚,可为研制高性能高分子材料提供新的途径^[1].运用高分子在应力作用下化学反应的基本原理,借鉴中国传统石磨的构思和结构所设计制造的磨盘型力化学反应器可以用于聚合物和填料的粉碎、混合及力化学反应^[2,3].在磨盘型力化学反应器强大的挤压剪切作用力下聚丙烯(PP)可被粉碎成形状不规则的微细颗粒.将聚丙烯和极性单体,如马来酸酐(MAH),N-羟甲基丙烯酸酰胺(HMA),共碾磨可以在室温、无引发剂和溶剂的条件下实现在聚丙烯表面上的固相力化学接枝^[4].

分形几何是近年来发展的新学科,它研究具有无特征长度、有自相似性的、形状不规则物体及现象,并以分数维的大小定量表征不规则(或复杂)程度^[5].刘松玉等曾用分形几何方法成功地研究了粘性土的粒度分布^[6].本文采用分形几何方法定量描述磨盘碾磨中 PP 的破碎和固相力化学接枝,揭示复杂的固相力化学反应的规律.

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯(PP, T30s),独山子炼油厂;N-羟甲基丙烯酸酰胺,工业品,经乙酸乙酯重结晶;碘、硫代硫酸钠、氢氧化钠、硫酸和淀粉等均为分析纯试剂.

1.2 碾磨实验

碾磨在自制的磨盘形力化学反应器内进行(室温、通冷却水,压力由螺旋加压系统控制,转速由可调电机和传动系统控制).物料自进料口进料后,经碾磨沿磨盘边沿出料,完成一次碾磨.

1.3 PP 接枝 N-羟甲基丙烯酸酰胺(HMA)及接枝率测定

将 N-羟甲基丙烯酸酰胺和 PP 的混合物在力化学反应器中碾磨一定次数后取出,以水作萃取剂分离未反应的单体,烘干即得接枝共聚物.

准确称取 0.2g 左右精制的上述接枝共聚物于碘量瓶中,加入 25mL 蒸馏水,摇匀,浸泡 5h.加入 30mL 10% 的 NaOH 溶液和 15mL 0.1mol/L 的碘标准溶液,加盖,摇匀,加热回流 1h,冷却,在避光处放置 30min.用 4.5mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中和至碘显棕红色并过量 0.5mL,立即用 0.1mol/L 的 Na₂S₂O₃ 标准溶液滴定至近终点时(即碘的微黄色),加入 1mL 0.5% 的淀粉溶液,继续滴定至兰色消失为终点.同时用已碾磨过的 PP 做空白试验.共聚物中 N-羟甲基丙烯酸酰胺的接枝率由下式计算:

$$\text{接枝率 \%} = \{ C \times (V_{\text{空}} - V_{\text{样}}) \times M \times 100 \} / (4 \times 1000 \times W_{\text{样}}) \quad (1)$$

式中 $V_{\text{空}}$ 和 $V_{\text{样}}$ 分别为空白试验和样品消耗的 Na₂S₂O₃ 标准溶液的体积,单位为 mL; C 为 Na₂S₂O₃ 标准溶液的浓度,单位为 mol/L; M 为 N-羟甲基丙烯酸酰胺的分子量; $W_{\text{样}}$ 为接枝共聚物

的质量.

1.4 聚丙烯颗粒粒度分布的测定

采用 Cilas-1064 粒度仪测量 PP 颗粒的粒度分布.

2 分形几何理论与粒度分布的分维

2.1 分形几何理论简介

在经典几何学中,确定一个点的空间位置所需要的独立坐标数目就是普通意义上的维的概念.而分形几何理论认为^[5],维的变化是连续的,它不仅是整数,也可以是分数.其中的线性分形理论是目前应用较为广泛的一种分形理论,其意义是指局部是整体按比例的小,定量描述这种性质的参数就是分形理论提出的分维.由于自然界的复杂性和混沌性,并非所有的研究对象都为分形,而区别研究对象为分形的准则就是无标度性.

分维有许多不同的定义^[6],但通常人们所指的分维是立足于自相似性的,可用下式表示

$$D = - \lim_{\epsilon \rightarrow 0} (\ln N(\epsilon) / \ln \epsilon) \quad (2)$$

式中 ϵ 为标度, $N(\epsilon)$ 为在该标度下所得到的量度值,这实质上是容量维.如果在双对数坐标上, $N(\epsilon)$ 与 ϵ 成直线关系,说明研究对象具有线性分形特征,直线的斜率就是其分维值 D ,而 $N(\epsilon) \sim \epsilon$ 成直线关系的部分就称为无标度区,这一性质称为无标度性.

2.2 聚丙烯颗粒粒度分布的分维值的确定

我们采用文献[6]的方法确定聚丙烯颗粒粒度分布的分维值.

设 PP 颗粒的直径为 r , 直径大于 r 的 PP 颗粒数目为 $N(\geq r)$, 若

$$N(\geq r) / N_{\Sigma} = \int_r^{\infty} P(r) dr \propto r^{-D} \quad (3)$$

则 D 就是上面所说的分维,式中 $P(r)$ 为直径 r 的分布密度函数.

我们不直接考察直径大于 r 的颗粒数目,而用相应的质量关系来讨论粒度分布的分维.

设 $M(r)$ 、 $V(r)$ 分别为直径小于 r 的颗粒累计质量和累计体积, M 、 V 分别为总质量和总体积,如果

$$M(r) / M \propto r^b \quad (b \text{ 为常数}) \quad (4)$$

则 $dM \propto r^{b-1} dr$.

对(3)式求得: $dN \propto r^{-D-1} dr$, 考虑到 $dM \propto r^3 dN$, 则 $r^{b-1} dr \propto r^3 (r^{-D-1} dr)$, $r^{b-1} \propto r^{3-D-1}$.

所以分维 D 与 b 之关系为 $b = 3 - D$, 即:

$$D = 3 - b \quad (5)$$

因此,只要在双对数坐标下 $(M(r)/M) \sim r$ 存在直线段,就表明 PP 颗粒粒度分布具有分形特征,据其斜率 b 就可以由(5)式求得粒度分布的分维 D . 由于 $V(r)/V = M(r)/M$ ^[7], 所以在下面的处理中我们将以 $V(r)/V$ 代 $M(r)/M$ 进行数据处理,其效果是一样的.

3 结果与讨论

3.1 碾磨不同次数的 PP 颗粒粒度分布的分维特征

碾磨不同次数的 PP 颗粒的累计体积分布如图 1 所示. 根据图 1 的分布曲线,按实测点数据以 $\ln(V(r)/V \times 100)$ 为纵坐标, $\ln(r/10)$ 为横坐标作图得图 2. 图 2 中每条曲线都存在直线段,并且直线段对应的粒子累计体积百分数均达到 85%. 因此可以说,经过力化学反应器碾磨的 PP 粒子分布存在着无标度区,具有自相似性. 对这些直线段部分进行最小二乘法直线拟合,所得直线方程中的各系数,相关系数以及由斜率 b 求出的分维值列于表 1.

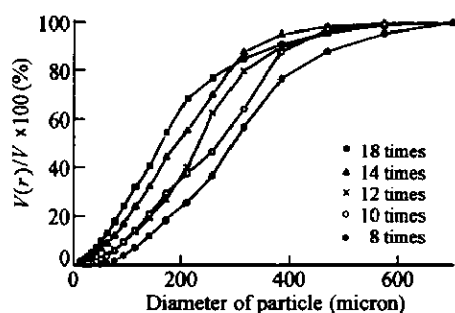


Fig. 1 The cumulative volume distribution of milled PP particles

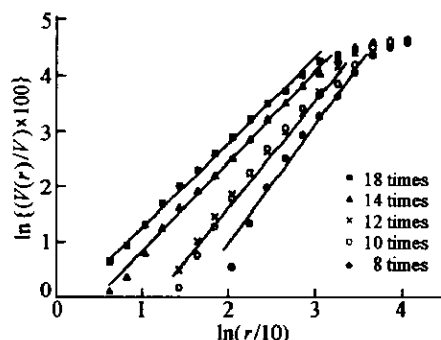


Fig. 2 The relation between $\ln\{(V(r)/V) \times 100\}$ and $\ln(r/10)$

Table 1 Fractal dimension value of milled PP particles size distribution

Number of milling cycles(<i>N</i>)	Slope <i>b</i>	Intercept	Coefficient of correlation(<i>r</i>)	Fractal dimension(<i>D_n</i>)
8	2.0763	- 3.1140	0.9938	0.9237
10	1.8984	- 2.3030	0.9892	1.1016
12	1.9119	- 2.1041	0.9985	1.0881
14	1.5858	- 0.7877	0.9973	1.4142
18	1.4547	- 0.1557	0.9970	1.5453

3.2 碾磨次数与分形维数之间的关系

以表 1 中碾磨次数的对数为横坐标,相应粒子分布的分维值为纵坐标作图得图 3。(碾磨 12 次所得 PP 颗粒的累计分布与碾磨 10 次的累计分布几乎重合,可能是碾磨中返混造成的,故略去).图 3 表明 D_n 与 $\ln(N)$ 之间有很好的线性关系(相关系数 0.9949),即:

$$D_n = 0.7891\ln(N) - 0.7092 \tag{6}$$

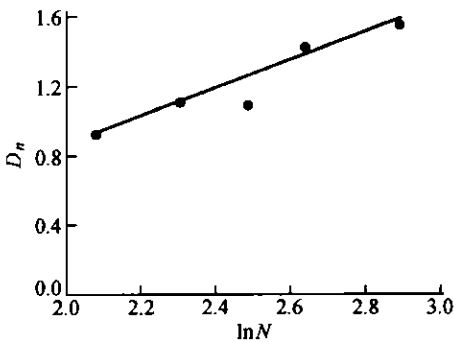


Fig. 3 The effect of number of milling cycles on fractal dimension value of PP particles milled

由表 1 和图 3 可以看出,随着碾磨次数的增加,所得到的 PP 粒子体系的分形维数越大,体系越复杂.这说明磨盘碾磨对 PP 粒子分形行为有较大影响.

3.3 碾磨次数对 PP 大粒子数目的影响

按照分形理论,经过碾磨的 PP 粒子体系满足如下关系:

$$N(\geq r)/N_{\text{总}} \propto r^{-D_n} \tag{7}$$

式中 D_n 为碾磨 n 次后所得 PP 粒子分布的分维值, $N(\geq r)$ 为碾磨 n 次后所得 PP 粒子中直径大于 $r\mu\text{m}$ 的粒子数目.类似地,碾磨 n 次后粒径大于 $50\mu\text{m}$ 的 PP 粒子数目满足如下关系:

$$N(\geq 50)/N_{\text{总}} \propto 50^{-D_n} \tag{8}$$

令 $r > 50$,由(7)式除以(8)式得到:

$$\begin{aligned} Q_n &= N(\geq r)/N(\geq 50) = (r^{-D_n})/(50^{-D_n}) \\ &= (50/r)^{D_n} \end{aligned} \tag{9}$$

式中 Q_n 表示碾磨 n 次后所得 PP 粒子中直径大于 r 的粒子数在直径大于 $50\mu\text{m}$ 的粒子总数中所占有的比例.由(9)式得到:

$$D_n = \ln(Q_n)/\ln(50/r) \tag{10}$$

(6)式代入(10)式得到:

$$\begin{aligned} \ln(Q_n) &= 0.7891\ln(50/r) \ln(N) - \\ &\quad 0.7092\ln(50/r) \\ \ln(Q_n) &= A(r)\ln(N) + C(r) \end{aligned} \tag{11}$$

其中 $A(r) = 0.7891\ln(50/r)$, $C(r) = -0.7092\ln(50/r)$

当 r 分别为 $100, 200, 300\mu\text{m}$ 时,以 $\ln(Q_n)$ 为纵坐标, $\ln(N)$ 为横坐标作图(图 4).由图 4 可以看出,随着碾磨次数的增加,粒度较大的 PP 粒子所对应的 Q_n 值减少的速度较快.这表明 PP 粒子粒径越大,随着碾磨次数的增加其数目减少的速度越快,即粒子大的 PP 易于磨碎.

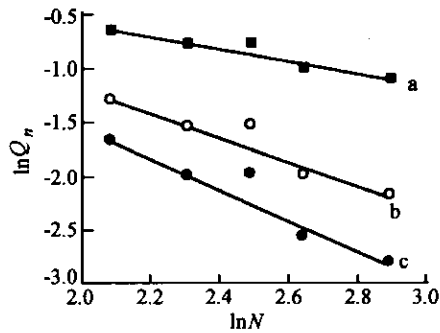


Fig. 4 Effect of milling cycles on number of larger PP particles

a) $r = 100\mu\text{m}$, b) $r = 200\mu\text{m}$, c) $r = 300\mu\text{m}$; a), b) and c) $\ln Q_n$ was calculated according to equation (11). Q_n was calculated according to equation (9) with the D_n in Table 1.

3.4 碾磨次数对 PP 固相力化学接枝 HMA 接枝率的影响

以碾磨次数对数 $\ln(N)$ 为横坐标,接枝率(Grafting rate, 以 $Gr\%$ 表示)为纵坐标作图(图

5), 可以看出, 接枝率与碾磨次数的对数之间有很好的线性关系. 对其拟合的直线方程为:

$$Gr\% = 0.7366\ln(N) - 0.4106 \quad (13)$$

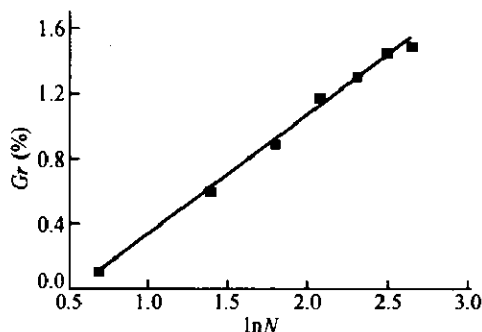


Fig. 5 Effect of milling cycles on grafting rate of HMA onto PP
PP/HMA: 100/14, rotation speed: 30rpm

图 3 和图 5 的结果表明, PP 粒度分布的分维值和 HMA 在 PP 上的接枝率均随 $\ln(N)$ 增加而线性增加. 分维值和接枝率与碾磨次数的关系有

相似性, 因而两者密切相关, 分维值越大接枝率越高. 比较(11)式和(13)式以及图 4 和图 5, 可以看出, 随着碾磨次数的增加, 体系中大粒子数目减少, HMA 在 PP 上的接枝率增加. $\ln(Q_n)$ 和接枝率均与 $\ln(N)$ 成线性关系. 这充分说明在碾磨过程中 HMA 在 PP 上的固相力化学接枝反应与 PP 粒子在碾磨过程中的破碎有密切关系. 从力化学角度看, 在碾磨过程中, PP 粒子破碎伴随着 PP 大分子链断裂, 产生大分子自由基, 可引发单体 (HMA) 聚合. 产生的自由基越多, 接枝率越高. 由此可见, 应用分形几何理论处理经磨盘碾磨的 PP 粒子体系的结果与高分子力化学基本理论分析的结果是一致的.

综上所述, 经过磨盘型力化学反应器碾磨的聚丙烯粒子粒度分布可用分形理论处理, 用分数维的变化可在更深层次上定量描述 HMA 在 PP 上固相力化学接枝规律. 分形几何理论可用于高分子固相力化学的研究.

REFERENCES

- 1 Casale A, Porter R S. Polymer Stress Reactions. New York: Academic Press Inc, 1978. 1~5
- 2 Wang Qi (王琪), Xu Xi (徐僖). Chemical Journal of Chinese University (高等学校化学学报), 1997, 18(7): 1197~1201
- 3 Xu Xi, Wang Qi. Polymer Processing Society European Meeting, Stuttgart, Germany, 1995. 3: 11
- 4 Wang Qi, Liu Cailin. 14th Meeting of Polymer Processing Society, Yokohama, Japan, June 8~12, 1998. 633
- 5 Zhang Jizhong (张济忠). Fractal Dimension (分形). Beijing: Tsinghua University Press, 1995. 7~54
- 6 Liu Songyu, Fang Lei. Geotechnical Investigation and Surveying, 1992, 2: 1~4
- 7 Liu Changli, Wang Xiuyan. Geotechnical Investigation and Surveying, 1993, 5: 6~11

STUDY ON PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF POLYPROPYLENE AND GRAFTING RATE DURING PAN-MILLING

LIU Changsheng, WANG Qi

(*State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065*)

Abstract The pulverizing of polypropylene (PP) and the solid phase grafting of hydroxymethyl-acrylamide (HMA) onto PP during pan-milling were studied by means of fractal geometry. The particle size distribution of milled PP was determined by particle size analyzer, and the obtained data were analyzed by fractal theory. The results showed that there was a non-scaling region in PP particle size distribution, a feature of linear fractal. Pan-milling affected the fractal behavior of PP particle size distribution quite a lot. The fractal dimension value of PP particles increased with increase of milling cycles, and the size reduction of PP particles became more pronounced with the larger particles. Also the experimental results of the solid phase grafting of hydroxymethyl-acrylamide (HMA) onto PP revealed that the grafting rate increased with increase of milling cycles and was, therefore, related with the change of the fractal dimension value. Obviously, fractal geometry is useful for study of the quite complicated process of solid state mechanochemical reactions of polymers such as pulverization of PP particles and solid phase grafting of HMA onto PP during pan-milling.

Key words Mechanochemistry, Polypropylene, Particle size distribution, Fractal geometry, Grafting rate