

研究简报

聚丙烯分子量分布的一种简易流变性质表征法*

赵得禄 徐端夫 俞义珊** 范庆荣 钱人元

(中国科学院化学研究所)

分子量分布是聚丙烯的一个重要参数,它对纺丝过程中的织构形成、卷绕丝的不均匀性和牵伸性能都有很大的影响^[1-4],但是它的表征和测量却不容易。目前最常见的方法是用凝胶透过色谱法(GPC)测量试样的分子量分布曲线,并用其重均与数均分子量之比($D = \bar{M}_w/\bar{M}_n$)作为分子量分布宽窄的表征量。可是聚丙烯的高温 GPC 测定需要昂贵的设备和细致的实验技巧,由于难于精确测量高分子量尾端的含量等实验技术上的原因, D 值不易准确测定。本文根据聚丙烯熔体的流变行为,提出采用落球粘度计和熔体指数仪两种简单仪器,测定聚丙烯熔体的零切变粘度 η_0 和熔体指数 MI ,并将 η_0 和 MI 所对应的表观粘度 η_r 之比 Q 来表征试样的分子量分布的宽度。

实验方法

本工作所用的聚丙烯树脂分为4组(表1)。A组为分子量分布较宽的商品聚丙烯树脂。B和C组分别为商品树脂 A_1 和 A_2 经过控制降解得到的降解产物系列。D组为商品聚丙烯树脂和分子量较小的控制降解产物的混合物,将这两种树脂按一定比例掺合,用螺杆

表1 各种聚丙烯试样的来源

编号	试样来源	编号	试样来源
A_1	美国商品聚丙烯树脂	D_1	20% A_1 + 80% 控制降解聚丙烯 ($\bar{M}_n = 11 \times 10^4$)
A_2	辽阳化纤公司 5004 树脂	D_2	50% A_1 + 50% 控制降解聚丙烯 ($\bar{M}_n = 10 \times 10^4$)
A_3	日本 Y113 树脂	D_3	70% A_1 + 30% 控制降解聚丙烯 ($\bar{M}_n = 4 \times 10^4$)
A_4	北京向阳化工厂 S701 树脂	D_4	30% A_1 + 70% 控制降解聚丙烯 ($\bar{M}_n = 10 \times 10^4$), 并反复挤出造粒 5 次
A_5	北京向阳化工厂 3702 树脂	E_1	文献[7]数据, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 7.7$; $Q > 4.33^*$
A_6	北京向阳化工厂 S701 树脂粉料, 放置时间较长	E_2	文献[7]数据, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 6.4$; $Q = 1.60$
A_7	辽阳化纤公司 5028 树脂	E_3	文献[7]数据, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 9.0$; $Q > 3.76^*$
A_8	辽阳化纤公司 5028 树脂	E_4	文献[7]数据, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 9.0$; $Q = 3.85$
A_9	北京向阳化工厂、聚丙烯小装置生产	E_5	文献[7]数据, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 4.7$; $Q = 2.05$
$B_1 - B_9$	由 A_1 试样经不同程度的控制降解	E_6	文献[7]数据, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 7.8$; $Q = 4.00$
$C_1 - C_9$	由 A_2 试样经不同程度的控制降解	E_7	文献[7]数据, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 6.7$; $Q = 2.02$
D_1	30% A_1 + 70% 控制降解聚丙烯 ($\bar{M}_n = 13 \times 10^4$)	E_8	文献[7]数据, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 4.6$; $Q = 1.59$
D_2	20% A_1 + 80% 控制降解聚丙烯 ($\bar{M}_n = 13 \times 10^4$)		

* 此试样的实测粘度最高值 $< \eta_0$ 。

* 1982年8月30日收到。

** 成都科学技术大学 1982 年毕业生, 现为该校研究生。

挤出机在 200℃ 以下造粒两次,在造粒过程中,树脂分子量虽稍有降解,但一般说来其分子量分布较宽。

聚丙烯熔体的零切变粘度用落球粘度计测定^[5]。熔体指数 MI 用长春市非金属材料试验机厂生产的 XYZ-190 型熔体指数仪测定。熔体的流动曲线用 Instron 3211 型毛细管流变仪测定,所用的毛细管直径为 0.03 英寸,长径比为 100:1,进行了非牛顿改正。各种测定都在 230℃ 下进行。

结果与讨论

聚丙烯熔体的流动行为与分子量分布有密切的关系。分子量分布宽的试样熔体粘度切变速率依赖性较大,而分子量分布窄的试样熔体粘度切变速率依赖性较小。所以,原则上可以用这个现象估算试样的分子量分布。潮村等曾提出过利用分子量和熔体流动指数来估算聚丙烯分子量分布的建议^[6],但未能引起人们的注意。

熔体指数 MI 虽然能表征聚丙烯树脂的规格,可是有时 MI 相同的树脂,加工性能差别较大,为此需表征这些树脂的分子量分布,以便研究它与材料的结构、性能的关系。本文提出一个表征相同 MI 规格聚丙烯树脂分子量分布的相对宽窄的表征量——分子量分布指数 Q 。

$$Q = \eta_0 / \eta_r$$

其中 η_0 为 230℃ 时聚丙烯熔体的零切变速率粘度, η_r 指该熔体在同一温度下切应力为 2.0×10^5 达因/厘米²(即测定 MI 时的切应力)时,未经非牛顿改正的表观粘度。假如聚丙烯熔体在 $\tau = 2.0 \times 10^5$ 达因/厘米² 时仍表现为牛顿流体,则 $Q=1$, 因此可用 Q 的数值衡量聚丙烯熔体偏离牛顿流体的程度,亦可用来表征分子量不太小的聚丙烯的分子量分布。

图 1、2 分别为两组 MI 值基本相同而分子量分布宽度不同试样的粘度-切应力曲线。

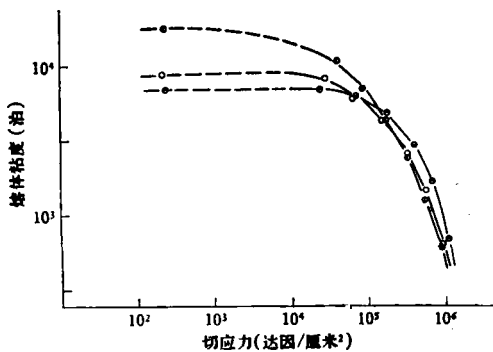


图 1 三种 MI 基本相同,分子量分布不同试样的流动曲线比较 $T = 230^\circ\text{C}$

● A_1 ($MI = 13.6$); ○ B_1 ($MI = 13.5$); ⊖ C_1 ($MI = 13.9$)

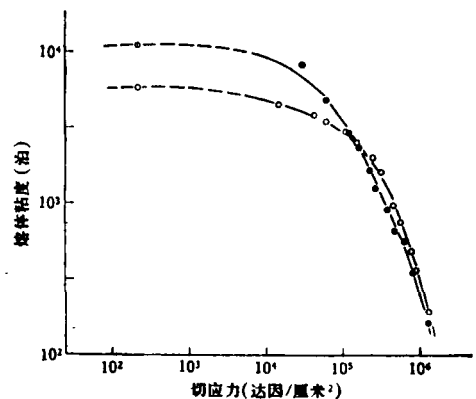


图 2 两种 MI 相同,分子量分布不同试样的流动曲线比较 $T = 230^\circ\text{C}$

● A_2 ($MI = 18.8$) ○ B_2 ($MI = 18.6$)

曲线在实验误差范围内都相交于切应力为 2.0×10^5 达因/厘米²处,但其零切变粘度 η_0 却有很大差别:分子量分布较宽的 A_1 、 A_2 的 η_0 值较大;而经过控制降解,分子量分布较窄

的 B_0 和 B_{15} 的 η_0 值较小; 降解程度较大, 分子量分布更窄的试样 C_5 的 η_0 最小。

图 3 为所有试样的 η_0 对 MI 的双对数图。图中曲线 3 为牛顿流体的 $\eta_0(\eta_0 - \eta_r)$ 对 MI 依赖关系, 它可以表示为 $\eta_0 = 7.9 \times 10^4 / MI$ 。因此, 当测得树脂的 MI 后, 便可在图中读出 η_r , 并根据测得的 η_0 值便可得到 Q 。为了比较, 表 1 中还将 Minoshima 等^[7]报道的数据编为 E 组, 并求出 Q 值 (按活化能为 11.0 千卡/克分子将 180°C 时的零切变粘度换算成 230°C 的 η_0 值)。

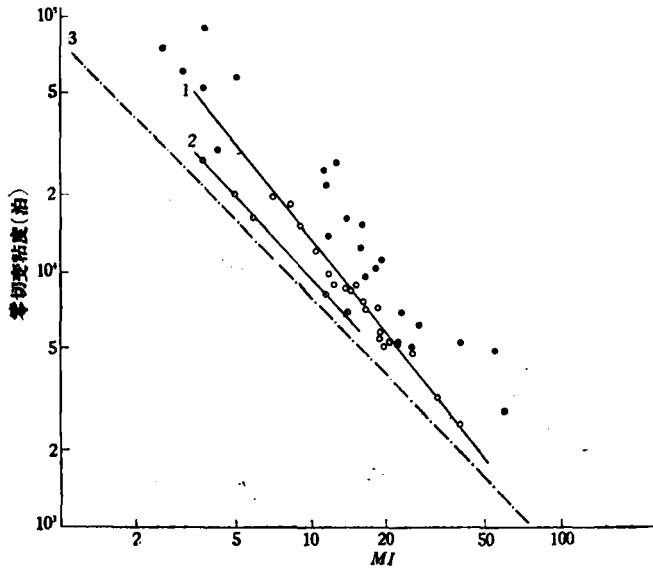


图 3 聚丙烯熔体的零切变粘度 η_0 对熔体指数 MI 的双对数图
 $T = 230^\circ\text{C}$ ● A组试样; ○ B组试样; ⊙ C组试样; ● D组试样; ● E组试样

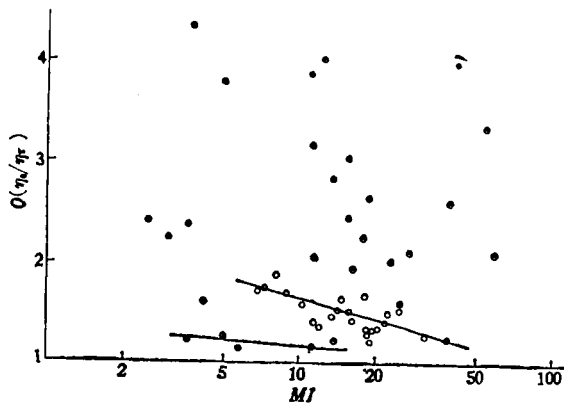


图 4 各种聚丙烯试样的分子量分布指数 Q 对 $\lg MI$ 图
 ● A组试样; ○ B组试样; ⊙ C组试样; ● D组试样; ● E组试样

图 4 为聚丙烯试样 Q 值对 $\lg MI$ 的关系。由图可见, 分子量分布较宽的 A 组和 D 组试样 Q 值都较大, B 组和 C 组试样的 Q 值较小。降解程度愈大 (即分子量分布愈窄) 的

试样 Q 值愈小。这意味着 Q 值不仅可以用于表征相同 MI 试样的分子量分布宽窄, 还有可能比较降解系列试样的分子量分布。与文献[7]比较的结果表明, E 组 Q 值的顺序与 GPC 测得的 \bar{M}_w/\bar{M}_n 顺序基本一致。

上述结果表明, 采用 η_0 和 Q 值表征聚丙烯树脂的分子量和分子量分布的方法简单易行并较为可靠。该法最适宜用于比较同一 MI 规格的聚丙烯树脂的分子量与分子量分布的差异。但该法对于在切应力为 2.0×10^5 达因/厘米² 时已接近牛顿流体的试样是不灵敏的。

参 考 文 献

- [1] Minoshima, W., White, J. L., Spruiell, J. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1980**, *25*, 287.
- [2] 徐端夫, 范庆荣, 赵得禄, 钱人元, 科学通报, **1981**, *17*, 1046.
- [3] 范庆荣, 赵得禄, 徐端夫, 钱人元, 化工学报, **1981**, (4), 359.
- [4] 范庆荣, 徐端夫, 赵得禄, 钱人元, 即将发表.
- [5] 赵得禄, 范庆荣, 钱人元, 徐端夫, 高分子通讯, **1981**, (5), 385.
- [6] 潮村哲之助, 岩尾徹也, 高分子化学, **1973**, *30*, 496.
- [7] Minoshima, W., White, J. L., Spruiell, J. E., *Polym. Eng. Sci.*, **1980**, *20*, 1166.

A SIMPLE RHEOLOGICAL METHOD CHARACTERIZING MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYPROPYLENE

Zhao Delu, Xu Duanfu, Yu Yishan, Fan Qingrong and Qian Renyuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The ratio of the zero shear viscosity of PP to its viscosity corresponding to the melt index at same temperature as a new parameter characterizing molecular weight distribution was suggested. The experimental results manifest itself a good regularity between this parameter and molecular weight distribution.