

聚王酰胺的熔体粘度*

鄧澧儒 錢人元

熔体粘度是紡絲工艺的一个技术数据。有关高聚物的流动近来已找到一些規律^[1]。如粘度与分子量关系有以下两种表示方式:

$$\log \eta = C \bar{P}_w^{1/2} + A(T) \quad (1)$$

$$\log \eta = 3.4 \log \bar{M}_w + A'(T) \quad (2)$$

式中 η 为熔体粘度, $\bar{P}_w$ 为重均聚合度, $\bar{M}_w$ 为重均分子量, C 和 A , A' 分别为依赖于高聚物种类与温度的常数。粘度与温度的关系在温度范围不大时服从 Andrade 方程,

$$\eta = K e^{E/RT}$$

流动活化能 E 并不依赖于分子量。聚酰胺类高聚物的熔体粘度研究尚不多。Flory^[2] 研究了聚酰胺的熔体粘度与分子量的关系, 結果服从式(1)。Fox^[3] 則认为愈来愈多的結果說明鏈足够长的柔性鏈高聚物熔体粘度, 都服从式(2), 如聚酯, 聚酰胺, 聚苯乙烯, 聚异丁烯, 硅橡胶及有机玻璃等等。星野^[4] 及 Пакшвер^[5] 均以式(1)表示聚己酰胺的熔体粘度—分子量关系, 星野指出聚合体特性粘度 $[\eta] = 0.6 \sim 0.8$, 熔体粘度約 200~1000 泊时, 最适合于熔融紡絲。竹川等^[6] 用式(2)表示聚己酰胺粘度—分子量关系时, 常数 3.4 随分子量不同 ($\bar{M}_w = 1.6-4.0 \times 10^4$) 而改变 (3.36—3.76)。Vergoz^[7] 研究聚十一酰胺的熔体粘度与分子量的关系时同样可用式(1)或(2)表示, 但式(2)中分子量指数为 4.0。Kepes^[8] 的實驗証明聚十一酰胺熔体是牛頓流

* 1960 年 3 月 4 日收到。

动。从粘度—温度关系所得聚酰胺的流动活化能一般在10千卡的数量级，见表 1。

表 1 聚酰胺的流动活化能

品 种	分子量范围, $\times 10^{-4}$	温度范围, $^{\circ}\text{C}$	活化能, 千卡	粘 度 计	作 者
聚己酰胺	0.2—2	235—285	11.7	落 球 式	A. Б. Пакивер ^[5]
”	2.5—6.4	240—283	10.5	”	星野孝平 ^[4]
”	1.6—4.0	200—262	14—16	同軸轉动粘度計	竹川昭夫 ^[6]
”	—	235—270	15.6	压出式金属毛细管 粘度計	邓澧儒 (未发表工 作)
聚壬酰胺	1.1—1.8	200—260	14.3	”	本 工 作
聚十一酰胺	2—4	190—225	14.2	移液管式	R. Vergoz ^[7]
”	—	190—300	9.6	圓錐—平板式	A. Kepes ^[8]

熔体粘度的测定曾有好几种不同方法，比較简单的是用 Flory^[9] 設計的移液管式毛细管粘度計，它的缺点是蒸汽恆溫浴常因保温不好容易产生温度梯度和升落，同时仪器宜于在低的驱动压力或减压下进行，而聚酰胺类聚合物在减压下会产生气泡，不利于粘度的测定。Steffens^[10]等针对这些缺点加以改良使粘度計能在惰性气氛加压下测定聚酰胺的熔体粘度。星野^[4]和 Пакивер^[5] 用落球式粘度計。Kepes^[8] 用圓錐—平板式粘度計在氮气氛下研究聚十一酰胺的粘度—温度依賴性与熔体粘度的切变速度依賴性。竹川^[6] 等用同軸圓筒轉动粘度計，除了测定粘度外，还可以研究熔体的弹性。

我們曾試用 Flory 式粘度計作聚壬酰胺的熔体粘度，发现聚壬酰胺熔体在冷却时往往因收缩使玻璃表面被剝落，后用二甲基二氯硅烷蒸汽在室温下将玻璃表面处理 1~2 天，使玻璃表面成有机硅树脂薄层才避免了玻璃剝落现象，但由于在减压下聚壬酰胺熔体产生大量气泡，不能順利进行测定，因此我們选择了 Nason^[11] 压出式流变計的型式，以細長金属毛细管代替了小孔出口，并在出口处加保温套。熔体粘度的测定在氮压下（6 大气压）进行。研究了在 200~265 $^{\circ}\text{C}$ 間三个不同分子量 ($\bar{M}_n = 1.1\text{—}1.8 \times 10^4$) 聚壬酰胺試样的熔体粘度—温度—分子量的关系，所得結果如表 2。在实验温度范围内聚壬酰胺熔体的对数粘度与绝对温度倒数均成

表 2 聚壬酰胺熔体粘度—温度—分子量数据

試 样	$\bar{M}_n$		$t, ^{\circ}\text{C}$	ρ , 克/毫升	η , 泊
1	11400, 12500*		205.5	0.929	674
			214.8	0.924	477
			228.8	0.917	320
			239.0	0.912	240
2	16100, 17400*		222.8	0.921	7110
			238.4	0.911	4240
			250.2	0.906	3080
			261.8	0.901	2450
3	17700, 19500*		231.7	0.915	11900
			244.5	0.908	8690
			262.8	0.900	5550

* 从試样經熔体粘度測定后測定溶液粘度計算之值。

直綫关系(见图 1)，从直綫斜率計算得到的流动活化能是 14.3 千卡与分子量无关，符合于高分

子鏈分段位移的粘流理論。結果与 Vergoz^[7]所得聚十一酰胺的流动活化能 14.2 千卡极接近, 至于粘度与分子量的关系服从式 (1) (图 2), 若用式 (2) 表示则分子量指数为 8.2 (图 2)。但是由于实验的分子量范围太小, 可靠的分子量依赖关系, 还待继续研究。在实验中每个试样均从熔融开始逐渐升至恒定温度后进行测定, 共历时约 7—8 小时, 从实验前后所测 $\bar{M}_n$ 值的改变来看, 试样虽加有分子量稳定剂, 但在熔融状态时仍有缩聚反应在进行。

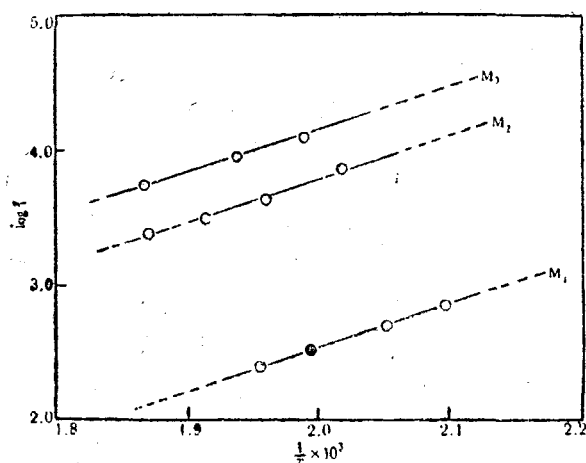


图 1 聚壬酰胺粘度的温度依赖性

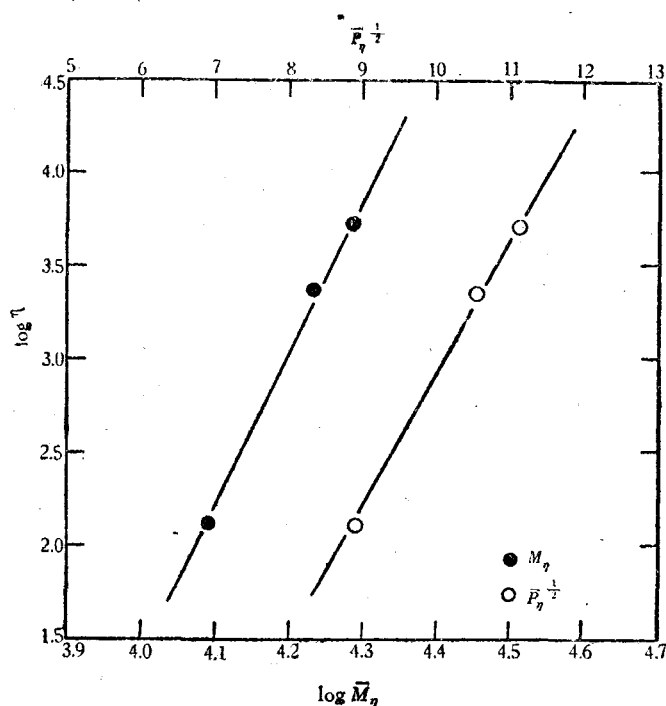


图 2 聚壬酰胺粘度的分子量依赖性(260°C), 分子量按实验后所测 $\bar{M}_n$ 计算

实 验 部 分

粘度计 所设计的压出式金属毛细管粘度计是利用氮压挤出熔体, 测定在一定时间内的

流出量，按 Poiseuille 式 $\frac{\eta}{\rho} = \frac{\pi p r^4 t}{8 l w}$ 计算粘度。方法比较简便，但设计时要估计测定粘度范围所用毛细管的尺寸。由于聚酰胺类聚合物在减压或常压下均有再行缩聚的可能，产生气泡，大大影响测定的可靠性。一般认为压力在 5 公斤/厘米² 左右就可避免气泡产生。粘度计(图3)主体是黄铜制，镀铬以避免腐蚀作用，毛细管是一根不锈钢注射针头，直径 0.54 毫米，长 29.3 毫米，用机械方法镶嵌于主体内部。以电热丝绕于铜块上加热，其中有云母片作绝缘。控制用珠式热敏电阻夹于云母片内，温度指示则用镍铬—镍铝热电偶，用石棉绳及石棉布使整个系统保温，注入硅油(DC-703)于粘度计空腔中作温度校验，其时用附于毛细管出口保温套上的螺纹塞子把毛细管口塞紧。这样的设计能控制温度在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。粘度测量范围在 10^2 — 10^5 泊左右。

驱动压力 将经由本体重量压力计校正的国产 1.5 级压力表接于氮钢瓶的减压阀之后见图 4，从软铜管出来的氮应经干燥与预热，压力可稳定在 0.1 公斤/厘米² 左右。

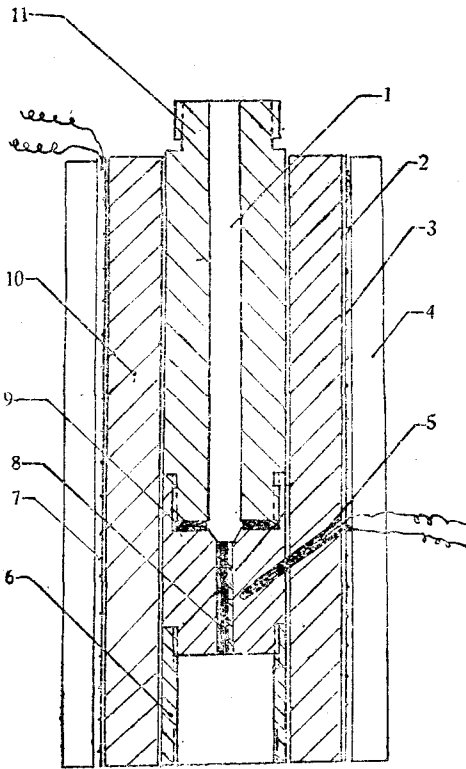


图 3 压出式金属毛细管粘度计

1. 黄铜镀铬的圆筒；2. 电热丝；3. 云母片；4. 保温套；
 5. 热电偶；6. 毛细管出口处保温套；7. 热敏电阻珠；
 8. 不锈钢毛细管；9. 聚四氟乙烯垫圈；10. 铜块；11. 通
- 往驱动压力来源的软铜管。

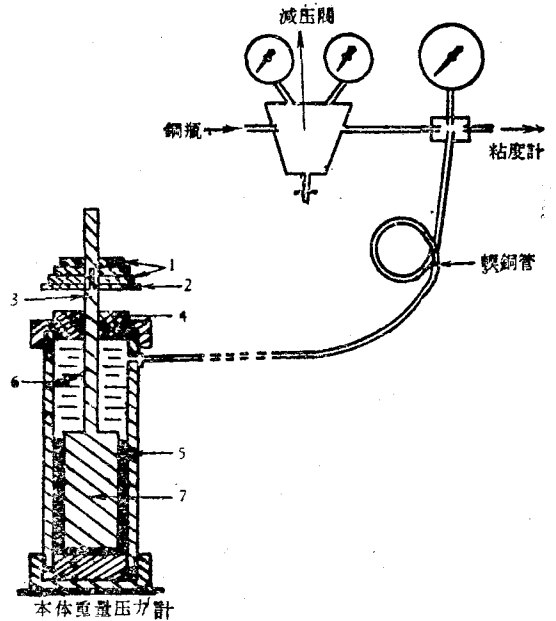


图 4 压力装置

1. 砝码；2. 托盘；3. 活塞；4. 铜块；5. 水银；6. 汽缸
- 油；7. 生铁。

高粘度标准 粘度计的仪器常数用标准液体校正。由于熔体粘度一般在 10^2 泊以上，必须有一高粘度液体作标准。我们取八乙酰蔗糖^[12]用 Höppler 落球式粘度计在 68°C 下测出其绝对粘度，然后在同温度分别以此校正移液管式粘度计及压出式金属毛细管粘度计的仪器常数。八乙酰蔗糖很易纯化，溶于无水乙醇然后用活性炭脱色后过滤再结晶二三次，可以得到很好的

針狀結晶。熔体粘度的温度依赖性极大(图5),在40—80°C間为 10^7 — 10^2 泊,这与Clegg^[12]的結果40°C为 1.2×10^7 泊,50°C为 2.4×10^5 泊相近。八乙酰蔗糖作为一个高粘度绝对标准的精确数据还在继续研究中。

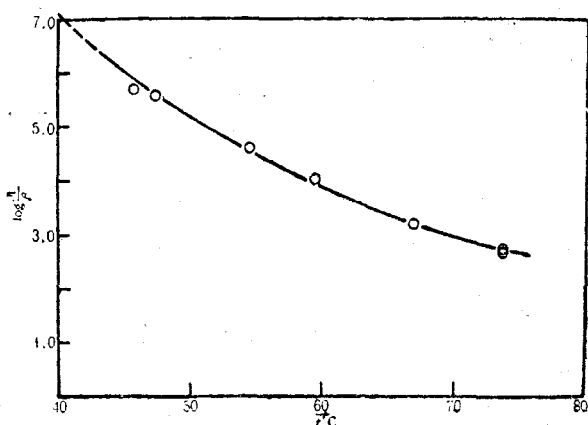


图 5 八乙酰蔗糖粘度的温度依赖性

試样 聚壬酰胺是由9-氨基壬酸于常压下180—260°C縮聚3.5小时得到,用癸二酸作分子量稳定剂,它在熔融时产生气泡,为了避免这现象要求样品绝对干燥,本实验样品是在180°C硅氧油(DC-703)内热处理8—9小时来脱水的,若时间充裕最好在80—90°C真空干燥一周左右直至恒重后使用,由于所用氮不够干燥,本工作是在硅氧油保护下进行的。熔体密度按下式^[13]計算:

$$\frac{1}{\rho} = 1.074 + 0.61 \times 10^{-3}(t - 200) -$$

試样分子量 $\bar{M}_n$ 是在苯酚-乙酸混合溶剂(2:1)中測定粘度^[14]按下式

$$[\eta] = \frac{4}{C} (\eta_r^{1/4} - 1)$$

$$\bar{M}_n = 200[\eta] - 360$$

計算而得。

志謝: 葛大吟, 彭明淵同志参加了这项工作, 敬致謝意。

参 考 文 献

- [1] 高柳素夫, 高分子(日本) **7**, 106 (1958).
- [2] P. J. Flory, J. R. Schaefgen, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2713 (1948).
- [3] T. G. Fox and S. Loshaek, J. Appl. Phys. **26**, No. 9, 1080 (1955).
- [4] 星野孝平, 藤居新一, 高分子化学(日本) **1**, 14 (1944).
- [5] T. K. Кохомская и А. Б. Пакшвер, Колл. ж., **18**, 188 (1956).
- [6] 向山銳次, 竹川昭夫, 高分子化学(日本) **13**, 323 (1956).
- [7] R. Vergoz, Ann. Chim. **8**, 101 (1953).
- [8] A. Kepes, J. Polymer Sci., **22**, 409 (1956).
- [9] T. G. Fox, S. Gratch and S. Loshaek, 見 F. R. Eirich 編 "Rheology, Theory and Applications" Academic Press Inc., Vol. 1, 1956, 436 頁.
- [10] H. Steffens und F. Sauerwald, Kolloid-Z. **148**, 144 (1956).
- [11] H. K. Nason, J. Appl. Phys. **16**, 338 (1945).
- [12] P. L. Clegg 見 P. Mason, N. Wookey 編 "The Rheology of Elastomers", Pergamon Press, 1958, 179 頁.
- [13] 徐端夫, 潘振华, 錢人元, 待发表工作.
- [14] 施良和等, 化学学报, **26**, 42 (1960).