

研究简报

经不同程度降解聚丙烯的熔体流变性质*

许元泽 徐振森 杜雪 钱人元

(中国科学院化学研究所, 北京)

聚丙烯(PP)的热降解和化学控制降解法七十年代开始应用于聚合物工业加工过程^[1-3]。聚丙烯在高温下热降解,一般认为服从无规断链机理^[4,5]。随降解过程进行,分子量变小,分子量分布变窄,由定向聚合反应产生的特征性高分子量尾端降解最为显著。该过程往往可显著改善PP熔体加工性,因此研究降解过程对PP熔体流变性质的影响殊属必要。本工作选择一组经过反复造粒降解,分子量及其分布系统递降的PP试样,在不同流动方式下测定流变性质。并着重讨论高分子量尾端对流变性质的影响。

聚丙烯树脂采用北京向阳化工厂出产之S701纺丝级树脂。其全同立构等规度为95.2%。该树脂(S₀)在螺杆挤出造粒机中反复进行造粒。控制挤出温度为250℃。分别经2、4、6、8次造粒降解得到的降解系列S₂、S₄、S₆、S₈其粘均分子量 $\bar{M}_v$,零切粘度 η_0 和熔体流动指数MI的测定值列于表1。

表1 聚丙烯降解系列的一些性能*

试 样	S ₀	S ₂	S ₄	S ₆	S ₈
降解次数	0	2	4	6	8
$\bar{M}_v \times 10^{-5}$	2.44	2.01	1.94	1.60	1.55
η_0 (泊)	24,000	14,600	10,000	7,500	6,300
熔体流动指数 MI	12	18	19	25.7	29.0
$\tau_{1/2} \times 10^{-4}$ (达因/cm ²)	4.3	5.8	7.0	8.8	8.8
$H = \frac{(\tau_{1/2})_{\infty} - \tau_{1/2}}{(\tau_{1/2})_{\infty}}$	0.51	0.34	0.21	0	0

* 特性粘数测定在135℃的十氢萘中进行。粘均分子量计算采用Kinsinger公式: $[\eta] = 1.10 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.80}$, 其余数值皆在230℃下测定。

采用毛细管挤出式流变仪测定熔体流变性质。选择一组直径为1mm,长径比L/D分别为1,2,5,10,20,40的毛细管,配以60°、90°、120°入口角。实验方法可参阅已发表的工作^[6,7]。主要测定的流变性质为:(1)流动曲线或表观粘度。按常规进行非牛顿性改正和入口改正。L/D ≥ 40时可不进行Bagley改正^[6]。(2)入口压力降。采用直接测定法可得与Bagley作图外推一致的结果^[7]。本文中测定入口压力降 ΔP_0 时,单独采用入口角,后不继以毛细管。(3)挤出胀大比B = d/D。采用切取定长挤出物称重法计算

* 1984年2月13日收到。

挤出物直径 d 。其中比容值采用下式计算^[8]:

$$\bar{V} = 1.145 + 9.03 \times 10^{-4} T(^{\circ}\text{C}).$$

零切粘度的测定采用自制落球粘度计^[9],其原理是在恒温盐浴里的试管中紧密填料,得到透明熔体,测定熔体中的落球速度 v 。当切速率很小时,熔体粘度为常数,称为零切粘度 η_0 。考虑到管壁效应,采用 Faxén 式作管壁校正:

$$\eta_0 = \eta_s [1 - 2.104\gamma + 2.09\gamma^3 - 0.95\gamma^5]$$

其中 $\eta_s = \frac{1}{18} \frac{d_s^2}{v} (\rho_s - \rho_F)g$ 。式中钢球直径为 $d_s = 3\text{mm}$; γ 为球径与试管直径之比,采用 $\gamma = 0.167$; ρ_s 与 ρ_F 分别为球和液体的密度; g 为重力加速度。

上述测定可使我们对切流动场和锥形入口收敛场中的流变性质随降解过程的变化进行讨论。

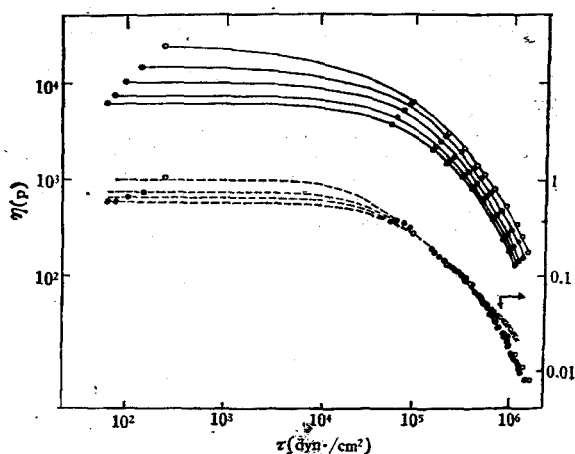


图1 S701降解系列的表现粘度对切应力作图和其总曲线与 Ellis 模型的比较。

—— Ellis, 230°C, ○S₀, ●S₁; ●S₂; ●S₃; ●S₄

1. 切粘度的剪切变稀

图1为降解系列表现粘度对切应力作图。这种作图方法的优点在于:分子量分布相近而分子量不同的试样的相应曲线应能按定应力方向,即垂直方向平移而叠合成一条总曲线。^[10]但对降解系列,若较高切速率部分曲线间有最大的叠合,则在低切应力部分出现分散,见图1。图中以 S_0 的零切粘度 $(\eta_0)_0$ 为参考值。 a 为垂直平移因子。按照高聚物流动的分子概念^[11],粘度的剪切变稀与高分子链的松弛运动相联系,粘度开始下降的区域约对应于最长松弛时间。对于分子高度缠结的体系如熔体,最高分子量部分对缠结网的长程松弛运动起主要作用。未曾降解的 S_0 , 含有较多的高分子量部分,表现出零切粘度偏高和发生粘度切力变稀的切应力(或切速率)较小,这方面已有一些实验报道。^[12]

在整个切变速率范围内完整描述 PP 熔体切力变稀现象尚缺乏简便适切的流变模型。 $\eta/\eta_0 \sim \tau$ 类型的函数表示方法,由于基本上无分子量依赖性,对反映分布的影响更有其优点。一个常用的模型即 Ellis 模型:

$$\eta_0/\eta = 1 + (\tau/\tau_{1/2})^{a-1}$$

对于描述粘度切力变稀至 $\eta_0/20$, 还是适切的。其中 $\tau_{1/2}$ 为粘度降至零切粘度的二分之一处的切应力。图 1 虚线为 Ellis 模型予测值, 取 $\alpha = 2.2$, $\tau_{1/2}$ 值见表 1。由表可见, 随降解次数增加, $\tau_{1/2}$ 增加并趋向平衡值 $(\tau_{1/2})_\infty$ 。对一般较窄分布, $(\tau_{1/2})_\infty$ 是不依赖于分子量的常数, 因此 $\tau_{1/2}$ 偏离 $(\tau_{1/2})_\infty$ 的程度可用来表征高分子量部分分数。于是可以定义一个高分子量部分因子 H , 其定义及其数值随降解的变化也见表 1。

在本工作成文时, 作者很高兴地得到 White 教授赠送的工作报告^[13], 其中对 PP 降解系列流变性质作了较全面的实验研究。该文提出以 η/η_0 对 $\eta_0\dot{\gamma}$ 作图, 而将 $\eta_0\dot{\gamma} = 10^6$ 达因/cm² 时的 η/η_0 与 M_w/M_n 相联系, 以表征分子量分布。本文鉴于对加工性有重要影响的往往是高于 $\bar{M}_w$ 的部分这一事实, 建议用 $\tau_{1/2}$ 值或 H 值更宜于反映高分子量尾端的存在状况。该量可用落球粘度计和毛细管挤出试验的结果得到。

2. 入口压力降(入口弹性参数)。

在进入收缩口时, 聚合物熔体有很高的入口压力降是它区别于牛顿流体的重要特征。Philliporff 和 Gaskin^[14] 认为粘弹流体的入口压力降由粘性和弹性两部分的贡献组成:

$$e = \frac{\Delta p_0}{2\tau_w} = n_c + \frac{S_R}{2}$$

这里 n_c 为粘性贡献。对牛顿流体, 其值为 0.854, 对聚合物熔体, n_c 值为变化范围不大的常数 (0.5—1.7)^[15,16], S_R 为可回复弹性应变。按照 Cogswell^[17] 的近似分析, e 值反映了拉伸粘度和切粘度的比例。由他的结果不难导出:

$$e = \frac{2\sqrt{2}}{3(n+1)} (\eta_E/\eta)^{1/2}.$$

这里 n 为非牛顿性指数, η_E 为拉伸粘度。上述两式联系起来, 暗示拉伸粘度和切粘度的比例随挤出速率的增高是一种弹性效应。在此基础上, Huang 和 Shroff^[18] 基于更好的近似, 提出用收敛流 Weissenberg 数 $w_c = \frac{\sigma_{rr}}{2\tau_w}$ 来代替 e 值。式中 σ_{rr} 为收敛流径向正应力。实验数据表明, w_c 与 e 值的变化趋势大致一致, 本文讨论中采用 e 值。

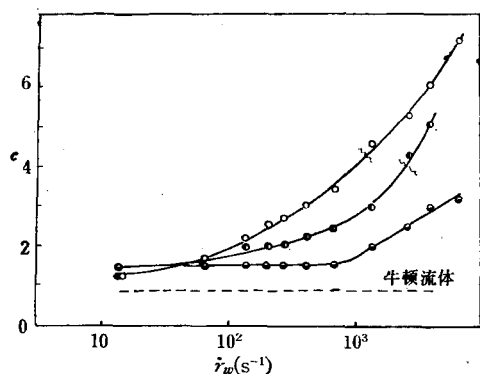


图 2. 三种典型聚丙烯试样 S_A, S_0, S_6 的 e 值随切速率的变化 (230°C)。

0 S_A ; $\bullet$ S_0 ; $\circ$ S_6 ; S_A 为注塑级树脂, $MI = 1.89$, $\eta_0 = 69,000$, $\bar{M}_w = 350,000$ 。

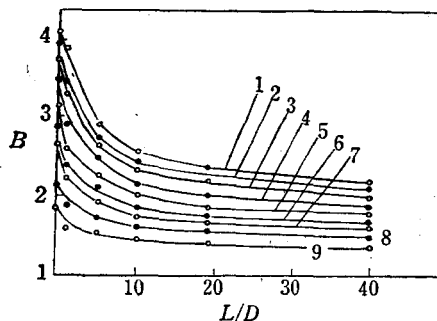


图 3 挤出胀大比 B 在不同挤出切速率下的毛细管长径比依赖性(试样 S_0 , 230°C)。各曲线对应的切速率 $\dot{\gamma}$ (S⁻¹) 数值如下:

1. $1.9.8 \times 10^3$; 2. $2.5.6 \times 10^3$; 3. $3.3.7 \times 10^3$; 4. $4.1.8 \times 10^3$;
5. $5.8.6 \times 10^3$; 6. $6.5.1 \times 10^3$; 7. $7.3.5 \times 10^3$; 8. $8.1.7 \times 10^3$;
9. $9.8.5 \times 10^4$ 。

图3为三种典型PP试样的 e 值对靠壁切速率 $\dot{\gamma}_w$ 的作图。由图可见, S_A 和 S_0 的 e 值都在 $\dot{\gamma} > 10 s^{-1}$ 时逐步上升,而经过多次造粒去除高分子量尾端的 S_6 , e 值开始上升的 $\dot{\gamma}$ 值却迟至约 $10^3 s^{-1}$ 。为此显著的差别表明 $e-\dot{\gamma}_w$ 关系对表征高分子量部分的存在,对判别在加工中是否有显著的弹性形变可望是一种有用的方法。入口压力降与拉伸弹性形变的密切关系从挤出胀大数据也得到证实。 e 值既然是反映了入口流中的拉伸弹性,我们称之为入口弹性参数。

3. 挤出胀大比B

B 值随毛细管长径比 L/D 的变化见图3。图中曲线清楚表明,在入口收敛流动区产生最大的弹性形变,该形变在切流动场中逐渐消除,而趋向于毛细管切流动中弹性形变所产生的挤出胀大平衡值。如所预料,挤出胀大随挤出速率增高。而有趣的是拉伸弹性消除的时间随切速率约成指数式上升,这说明在毛细管切流动中入口拉伸弹性的消除不是自由松弛过程,而看出切力场对拉伸场中的弹性形变的消除有“强迫”消除的作用。因此就拉伸弹性形变的研究,我们的兴趣集中于未受毛细管剪切场干扰的挤出胀大上。

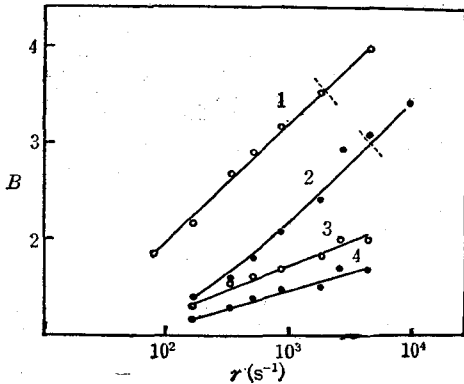


图4 S_0 和 S_6 的挤出胀大比 B 与切速率 $\dot{\gamma}$ 的关系。
(230°C, 入口角60°)。

○ S_0 , ● S_6 , 曲线1,2采用 $L/D=0$; 曲线3,4采用 $L/D=40$ 。

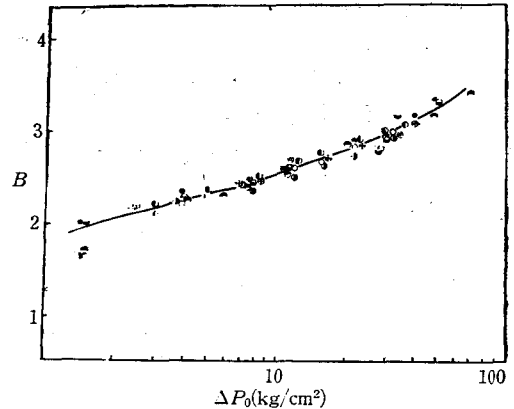


图5 S_A 在不同温度和不同入口角下的挤出胀大比 B 与入口压力降的依赖关系。(L/D=1)

图例: ○190°C<60° ●230°C<90° ●190°C<90°
●190°C<180° ●230°C<180° ⊕230°C<60°
◎230°C<120°

图4中 S_0 和 S_6 在 $L/D=0$ 条件下挤出胀大比的差别比 $L/D=40$ 的场合要显著得多。图5表明在入口后经极短毛细管后的挤出胀大比与入口压力降的相关性很好。在实验范围内,不受温度、入口张角和挤出速率的影响。这再次证明了入口压力降和入口弹性形变的密切关系。这两者的定量关系至今尚有待建立。作为以入口收敛流中的弹性形变来表征高分子量尾端的又一方法,建议采用零长度入口角以测定挤出胀大比的简便方法。该方法的结果与 e 值方法的结果是相对应的。

致谢 赵得禄,范庆荣,吴德珍等同志曾参加部分实验工作。

参 考 文 献

- [1] Kowalski, R. C., Harrison, J. W., Staton, J. C., and Keller, J. P., U. S. Patent, 1971, 3,608,001.

- [2] (日)特許公報, 1976, 51—48196.
- [3] Kowalski, R. C., U. S. Patent 3, 563,977 1971.
- [4] Iring, M., et al., *J. Polym. Sci. Symp.*, 1976, 57, 55.
- [5] Jellinek, H. H. G., "Aspects of Degr. and Stabilization of Polymers", Chapter 1, Elsevier, 1978.
- [6] 许元泽, 范庆荣, 吴德珍, 刘津琨等, 塑料, 1976, (1), 1.
- [7] 许元泽, 赵得禄, 范庆荣, 徐振森, 杜雪等, 塑料, 1979, (3), 84.
- [8] Danusso, F., *La Chimica eL'Industria*, 1959, 41, 748.
- [9] 许元泽, 赵得禄, 朱琴琴, 塑料, 1977, (4), 1.
- [10] Van Der Vegt, A. K., *The Plastic Inst. Trans. and J.*, 1964, 32(97), 165.
- [11] Graessley, W. W., in "Adv. in Polym. Sci." Vol. 16, ed. by Ferry, J. D., et al., Springer, Berlin, 1974.
- [12] Kataoka, T., *J. Polym. Sci., Part B*, 1976, 1063.
- [13] Yamane, H., White, J. L., *PATRA Report No. 185*, Univ. Tennessee, 1982.
- [14] Phillipoff, W., and Gaskin, F. H., *Trans. Soc. Rheol.*, 1958, 2, 263.
- [15] Bagley, E. B., and Schreiber, H. P., in "Rheology", Vol. 5, by Erich, F. R., Academic, New York, 1974.
- [16] Boger, D. V., and Binnington, R., *Trans. Soc. Rheol.*, 1977, 21, 515.
- [17] Cogswell, F. N., *Trans. Soc. Rheol.*, 1972, 16, 383.
- [18] Huang, D. C., and Shroff, R. N., *J. Rheol.*, 1981, 25, 605.

PHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF EXTRUSION-DEGRADED POLYPROPYLENE SERIES

XU Yuanze, XU Zhengmiao, DU Xue and QIAN Renyuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Experimental studies were performed on a series of degraded PP resins obtained by repeated extrusion for 0 to 8 times at 250°C. By means of a capillary extrusion rheometer with various entry angles and length/diameter ratios ($L/D=1, 2, 5, 10, 20, 40$) of the capillaries as well as a falling sphere viscometer, the following rheological quantities were measured: zero shear rate viscosity η_0 , apparent viscosity η , entrance pressure loss ΔP_0 and extrudate swell.

Both the narrowing of the molecular weight distribution and the lowering of the molecular weight during the degradation process have profound effects on the previous flow behaviours. It is suggested that stress $\tau_{1/2}$ (where $\eta=\eta_0/2$), the value e ($e=\Delta P_0/2\tau$) and the die swell from a very short die can be used to characterize the existence of high molecular tail of MWD, which greatly influences the processability of the melts.