

研究简报

聚丙烯熔体的零切变粘度与粘均分子量的关系*

赵得禄 范庆荣 钱人元 徐端夫**

(中国科学院化学研究所)

零切变粘度 η_0 是聚丙烯熔体流变性能的一个基本物理量。零切变粘度-分子量关系不仅具有理论上的兴趣,而且也有较大的实用意义。在文献中零切变粘度通常都是用毛细管粘度计数据外推求得的^[1,2],但是由于聚丙烯熔体有较强的非牛顿性,即使在毛细管粘度计测量下限测得的粘度仍表现出明显的切变速率依赖性。因此,难于用外推的方法得到正确的零切变粘度数据。本文用落球粘度法测量在很低切变速率 (10^{-1} — 10^{-4} 秒 $^{-1}$) 范围内的聚丙烯熔体粘度,结果表明,在此范围内聚丙烯熔体的粘度已不再表现出切变速率依赖性,因此可以把落球法测得的熔体粘度看作是它的零切变粘度。在此基础上研究了不同类型分子量分布聚丙烯试样的零切变粘度和粘均分子量之间的关系。

实 验 方 法

实验所用的聚丙烯试样按分子量分布类型不同可分为三组。A组为分子量分布较宽的商品聚丙烯树脂, B组是将商品聚丙烯树脂经过适当降解而得的分子量分布较窄的试样, C组是将A、B两类树脂按一定比例混合造粒而得的试样。按 Kinsinger 公式测定试样的粘均分子量^[3]。

试样的落球粘度在试管中进行测定,用盐浴作为加热载体,用市售滚珠(钢珠)、玻璃小球和密度梯度管用小球作为投入小球。根据流体力学分析^[4],对于牛顿流体,小球附近流体的最大切变速率为:

$$\dot{\gamma}_{\max} = 3\nu/d$$

其中 ν 为小球的下降速度, d 为小球的直径。本文以这个量作为落球粘度法测试中切变速率的表征量。考虑到试管壁的影响,采用(1)式或(2)式计算粘度^{[5][6]}:

$$\eta = \eta_s \left[1 - 2.104 \frac{d}{D} + 2.09 \left(\frac{d}{D} \right)^3 - 0.95 \left(\frac{d}{D} \right)^5 \right] \quad (1)$$

$$\eta = \eta_s \left[\frac{1 - (d/D)}{1 - 0.475(d/D)} \right]^4 \quad (2)$$

其中 $\eta_s = \frac{1}{18} \frac{d^2(\rho_s - \rho)g}{\nu}$ 为 Stokes 粘度, D 为试管的内径, ρ_s 和 ρ 分别为小球和聚丙烯熔体的密度, g 为重力加速度。但是用已知粘度的标准硅油进行的校正试验结果表明:当

* 1980 年 10 月 10 日收到。

** 中国科技大学 80 年毕业实践生马凤玲、邓正华、常志英参加部分工作。

$(d/D) > 0.2$ 时, (1) 式的计算值比标准值偏低较多, 而采用 (2) 式较为适宜。当 (d/D) 较小时, 按上述两式计算的粘度值和标准值都符合较好, 误差在 $\pm 2\%$ 以内。校正试验还表明: 当小球距离底面 2 厘米以上 (即大于试管内径时), 不必另作末端改正。小球和聚丙烯熔体的密度用比重瓶法测定。根据小球和聚丙烯熔体的密度计算其直径。用岛津 IS-5000 型毛细管粘度计测定了切变速率为 10^1 — 10^4 秒 $^{-1}$ 时聚丙烯熔体的粘度。测试时毛细管的孔径为 0.1 厘米, 长径比为 40:1, 入口角为 90° , 对测定的数据进行了非牛顿性改正。

实验结果和讨论

1. 聚丙烯熔体的零切变粘度

用落球粘度法测定了四种聚丙烯试样在低切变速率下的熔体粘度。随着试样分子量、测试温度和投入小球密度的不同, 落球法测定的切变速率范围为 10^0 — 10^{-1} 秒 $^{-1}$ 。对于同一聚丙烯熔体, 改变投入小球的密度可使切变速率改变一个多数量级。随着熔体粘度的增加, 落球粘度法的测试范围向低切变速率方向移动。测定的结果表明 (表 1): 在落球粘度计测试的切变速率变化范围内, 聚丙烯的熔体粘度没有可察觉的切变速率依赖性, 测得的数据只在误差 (约为 $\pm 5\%$) 范围内波动。因此落球法测得的熔体粘度可当作它的零切变粘度。图 1 绘出了试样 A_4 和 B_1 粘度切变速率依赖性的总曲线。由图可见, 在毛细管粘度计测定的部分, 粘度有显著的切变速率依赖性, 而落球法测得的低切变速率部分的数据则可反映聚丙烯熔体的零切变粘度。

2. 零切变粘度和分子量的关系

图 2 是三组试样在 230°C 下熔体零切变粘度对粘均分子量的双对数作图。由图可见, 这些试样的实验点几乎都落在用下式表示的直线上:

$$\lg \eta_0 = 3.72 \lg \bar{M}_n - 15.569 \quad (3)$$

其线性相关系数为 0.9976。需要指出, 通常的理论认为高聚物的熔体粘度 η_0 与分子量的

3.4 次方成正比^[7], 但是由于 η_0 难于准确地直接测定, 目前此类公式尚缺乏较好的实验数据的验证。本文的结果表明 η_0 和 $\bar{M}_n$ 的 3.7 次方成正比, 略高于文献值^[8,9] 和 3.4 的理论值。作为对照图 2 还画出了用外推法求得的零切变粘度-分子量的关系^[1]。可以看到, 文献中 η_0 的外推值约比本文的实测值高三倍, 这样大的偏差 (显然超出实验误差) 可能是由于外推引起的。由图 2 可见, 不同分子量聚丙烯试样的零切变粘度差别较为显著, 随着切变速率 (或切应力 τ) 的增加, 流动曲线逐渐收敛, 粘度的差别变小, 因此我们认为零切变粘度比目前工业生产中通常采用的熔体流动指数 MI (它反映 $T = 230^\circ\text{C}$, $\tau = 2 \times 10^5$ 达因/厘米 ^{2} 时聚丙烯熔体的流量) 能更好地表征聚丙烯树脂的加工性能。大量的纺丝实验^[11,12] 表明: 零切变粘度是表明卷绕丝结

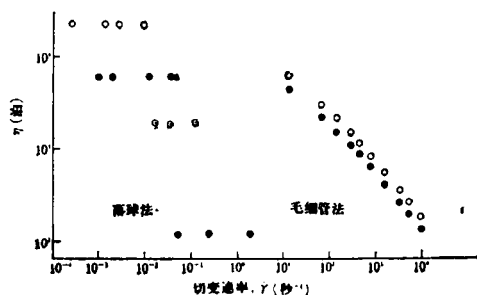


图 1 四种试样的粘度切变速率依赖性

○——试样 A_4 ; ●——试样 B_1 ;
○——试样 B_2 ; ⊕——试样 B_{15} 。

渐收敛, 粘度的差别变小, 因此我们认为零切变粘度比目前工业生产中通常采用的熔体流动指数 MI (它反映 $T = 230^\circ\text{C}$, $\tau = 2 \times 10^5$ 达因/厘米 ^{2} 时聚丙烯熔体的流量) 能更好地表征聚丙烯树脂的加工性能。大量的纺丝实验^[11,12] 表明: 零切变粘度是表明卷绕丝结

构和均匀性的重要因素。由于落球粘度的测定比粘均分子量的测定更为迅速、简便,因而落球粘度法是一个值得推荐的表征聚丙烯树脂的好方法。

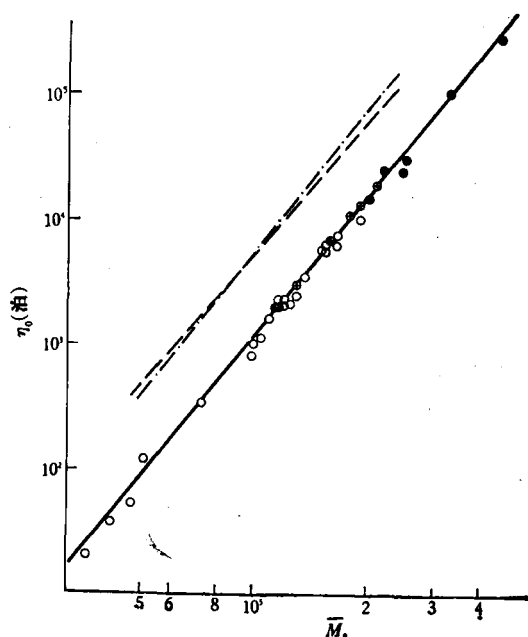


图2 零切变粘度和粘均分子量的关系

——本工作的数据。●——A组试样；○——B组试样；⊕——C组试样；
 - - - - - 上出健二等用外推法得到的数据,符合公式 $\lg \eta_0 = 3.36 \lg \bar{M}_w - 13.4$ (250℃)
 — — — 上出健二等用外推法得到的数据,符合公式 $\lg \eta_0 = 3.12 \lg \bar{M}_w - 12.2$ (250℃)
 按流动活化能为 11 千卡/克分子将 η_0 换算到 230℃ 时的数据。

参 考 文 献

- [1] 上出健二等, 高分子化学(日本), **22**, 530(1965).
- [2] Frank, H. P., *Rheol. Acta*, **5**, 89(1966).
- [3] Kinsinger, J. B., Hughes R. E., *J. Phys. Chem.*, **63**, 2002 (1959).
- [4] Van Wazer, J. R., et al., *Viscosity and Flow Measurements*, Interscience, New York, 1963.
- [5] Faxén, H. *Arkiv. Mat.-Astron. Fysik*, **17**(27), 1 (1922—1923).
- [6] Francis, A. W., *Physics*, **4**, 403 (1933).
- [7] Bueche F., *Physical Properties of Polymers*, Interscience, 1962. Chapter 3.
- [8] Fujiyama M., Awaya N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 275 (1962).
- [9] Poller, D., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, **1**, 381 (1963).
- [10] 徐端夫、范庆荣、赵得禄、钱入元, 科学通报, 待发表。
- [11] 范庆荣, 赵得禄、徐端夫、钱入元, 聚丙烯纺丝不均匀性的研究, 在全国高分子学术会议上的报告, 1980年4月苏州。

RELATIONSHIP BETWEEN THE ZERO SHEAR RATE VISCOSITIES OF PP MELT AND ITS VISCOSITY AVERAGE MOLECULAR WEIGHTS

Zhao Delu, Fan Qingrong, Qian Renyuan, Xiu Duanfu

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The viscosity of PP melt in very low shear rate region was measured by the falling ball viscometer at 230°C. It is shown that the falling ball viscosity can be regarded as its zero shear rate viscosity. A relationship between the zero shear rate viscosities of PP melt and its viscosity average molecular weights was found as

$$\log \eta_0 = 3.72 \log \bar{M}_\eta - 15.569(230^\circ\text{C})$$