

聚丙烯-环己烷溶液体系的特性粘数-分子量方程*

谢平 应琦琮 施良和

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

用粘度及凝胶渗透色谱法订定了聚丙烯-环己烷体系 60°C 的特性粘数方程, $[\eta] = 0.123M^{0.61}$.

关键词 聚丙烯、Mark-Houwink 方程、特性粘数、高温粘度

全同立构聚丙烯(PP)是大品种的高分子材料之一,用途很广。虽然对其固体性能和结构研究工作很多,但对它溶液性质的研究较少,因为PP难溶于常温溶剂。以往对PP溶液性质的研究均是在较高的温度下(130—140°C)进行的,溶剂为二氯代苯、四氢萘或十氢萘,其中二氯代苯是凝胶渗透色谱法(GPC)中唯一通用的高温淋洗剂,但它的毒性及强烈的刺激气味给实验造成一定的困难。同时堵柱现象时有发生,减少了GPC柱的使用寿命。而在高温实验中,PP也很容易发生降解。

我们曾报道了一种新的、毒性较小且测定温度不太高的PP溶剂体系环己烷在60°C以上时是聚丙烯的溶剂^[1]。配制聚丙烯-环己烷溶液的方式有两种,第一种方式是先以少量十氢萘在140°C时将PP溶解,再以70°C的环己烷稀释至所需浓度,以备GPC测定用^[1];第二种方式是直接将PP试样置于少量的环己烷中在压力釜中加热至140°C(此时压力约3—4kg/cm²),2—3小时后冷至70°C,加入适量的环己烷(保持在70°C)稀释至所需浓度,以备光散射、粘度和GPC测定用。第二种溶解方式避免了使用混合溶剂体系的复杂性。本工作即用加压方式配制PP-环己烷溶液,以改进的高温粘度计在60°C和70°C下测定其特性粘数,结合以GPC测定的宽分布聚丙烯试样的分子量和分子量分布数据,订定了聚丙烯-环己烷溶液体系在60°C和70°C时的特性粘数-分子量方程。

实 验 部 分

试样

全同立构聚丙烯试样PC966、PC961为Hercules商品树脂, HSS-13、HSS-15为辽阳石化公司生产的PP-树脂, 0230-4、0230-5是北京向阳化工厂生产的PP树脂1300的氧化降解产物。

试样的溶解

把置有PP试样及一定量环己烷的10ml容量并放入耐压容器内,加热至140—150°C

* 1988年7月1日收到;本工作为中国科学院自然科学基金化学(84)210资助项目。

恒温 2—3 小时, 此时压力为 3—4 kg/cm²。降温至 70°C 后将容量瓶移至加热铝块中恒温, 到达所定温度后, 慢慢分多次加入预热的环己烷, 稀释至刻度备用。

粘度测定

环己烷的沸点是 80.4°C, 在 60—70°C 时挥发性很大, 因此, 测定粘度时需要在密闭条件下进行。借鉴以往高温粘度计的设计, 本工作改进的高温粘度计如图 1。用乌氏粘度计及一四通阀, 一个带有两个止逆阀的小注射器构成一个闭合回路, 使液面的上升和下降均在此封闭体系中进行。当四通阀处于位置 1 (图中实线) 时, 轻轻往复抽动小针筒, 使液面缓慢上升, 当液面达至球 2, 即将四通阀转换到位置 2 (虚线), 使粘度计的三个出口相通, 测定流经两刻度间的时间, 粘度计的毛细管直径为 0.45 mm, 以液体石蜡封面的水浴温度控制在 $60 \pm 0.01^\circ\text{C}$ (或 $70 \pm 0.01^\circ\text{C}$)。纯化环己烷在 60°C 时 $t_0 = 119\text{s}$; 70°C 时 $t_0 = 106\text{s}$ 。因此, 粘度测定中的动能改正部分的略去, 估计不会给实验测定值带来不可忽视的误差。测定溶液的浓度范围为 $(3-6) \times 10^{-3}\text{g/ml}$, 采用逐点稀释法, 每次加入 10 ml 溶剂 (溶剂必须在测定温度下预先恒温后), 测定 4—5 个浓度。图 2 为试样 HSS-13 的 η_{sp}/C' 及 $\ln \eta_r/C'$ 对浓度 C' 作图。

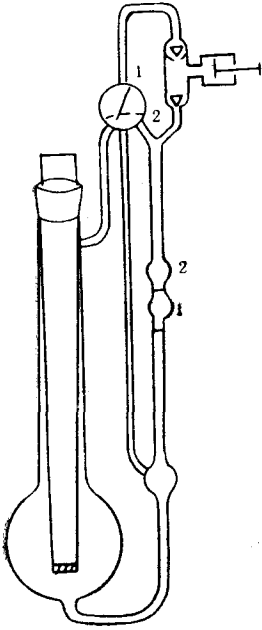


图 1 粘度计

分子量和分子量分布测定

用美国 Waters 公司 150°C 高温 GPC 仪, 在 70°C 以环己烷为淋洗剂进行测定。色谱柱为 KF-80M (日本 Shodex)

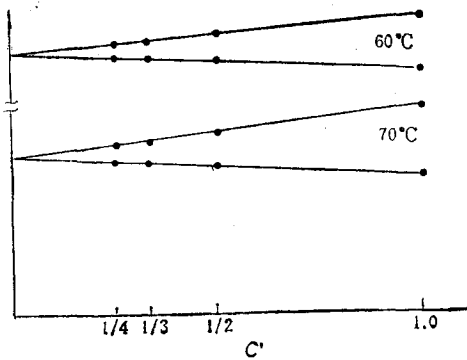


图 2 HSS-15 样品的 η_{sp}/C' 和

$\ln \eta_r/C'$ 对浓度 C' 作图

纵坐标为 $\frac{\eta_{sp}}{C'}$ 或 $\frac{\ln \eta_r}{C'}$

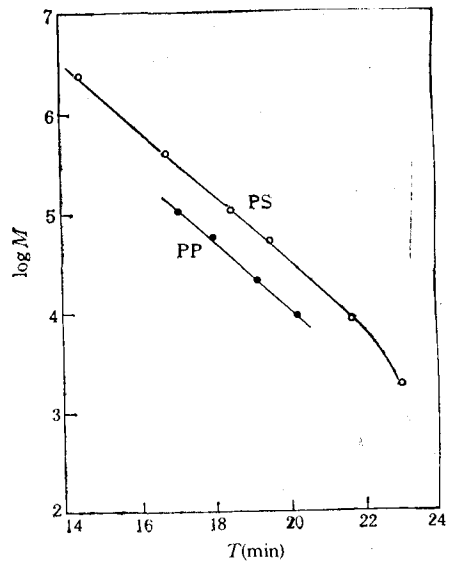


图 3 GPC 工作曲线

两根串联,理论塔板数 20,000/60cm,淋洗流速为 1.0ml/min,聚苯乙烯标样的分子量范围为 $1.8 \times 10^3 - 2.3 \times 10^6$ (Waters 标样),聚丙烯标样的分子量范围为 $8.9 \times 10^3 - 1.03 \times 10^5$ (英国国家物理实验室提供), GPC 的标定曲线见图 3。

GPC 的数据改由计算机 Apple II 进行采集。采集速度为 7 次/s, 原始数据经计算机加和平均、平滑、基线校正后计算出相应的分子量参数和分子量分布曲线。

结果与讨论

溶液的稳定性

把浓度为 1.0×10^{-2} g/ml 的聚丙烯-环己烷溶液在 60°C 下保存两周后,溶液无沉淀出现,经 GPC 测定的 \bar{M}_w 及分子量分布结果均无明显变化。证实聚丙烯在 60°C 环己烷中经两周的时间,其分子链没有发生降解,溶液是稳定的。

粘度测定

表 1 聚丙烯-环己烷体系,不同测定日期特性粘度数据(60°C)

样 品 日 期	[η]				
	PC961	PC966	HSS-13	HSS-15	0230-5
6 月(86)	164.67	188.30			
	166.00				
8 月(86)		187.10			133.60
10月(86)	165.23	187.45	220.21	183.07	134.10
	164.97	189.65	222.88	180.83	135.20
11月(86)	164.00	192.00		186.05	134.50
				182.31	135.10
				181.96	136.50
4 月(87)	164.50	189.34	222.74	180.01	136.00
	168.00	191.78	224.30	182.00	

表 2 聚丙烯-环己烷体系,不同测定日期特性粘度数据(70°C)

样 品 日 期	[η]	
	PC961	HSS-15
4 月(87)	155.00	175.20
	157.00	176.00
	150.30	173.78
	153.10	169.00
	160.00	170.90

表 1 和表 2 列出了不同日期测定的特性粘数的结果,数据的重复性在可允许的实验误差范围内(最大的差值在 3% 以内)。由于在 60°C 下测定粘度在操作上比在 70°C 下测定更方便,所以本实验选择了 60°C 为测定温度,表 3 列出了六个试样的 [η] 及其 Huggins 参数。

特性粘数-分子量方程的订定

由于 GPC 方法获得的各级分的分子量讯息 (M_i 、 W_i) 来订定特性粘数-分子量方程的 K 、 α 值, 在原则上应比由一般分级试样订定的结果合理^[2], 特别是对一些分级困难的聚合物更有意义, 可以免去许多困难的实验工作。表 4 中列出了所采用的六个试样的分子量及其多分散指数。图 4 示出五个试样的分子量覆盖范围是比较宽的, 以 $M(10\%)$ 及 $M(90\%)$ 为估计, 其分子量范围从 $1.75 \times 10^4 - 7.31 \times 10^5$ 。

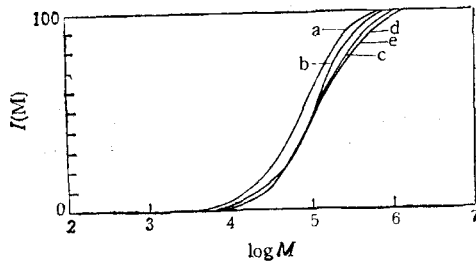


图 4 五个试样的分子量分布

表 3 在不同温度下, PP 特性粘度和 HUGGINGS 常数 (溶剂: 环己烷)

样 品	60(°C)			70(°C)		
	$[\eta]$	K'	$K' + K''$	$[\eta]$	K'	$K' + K''$
HSS-13	222	0.381	0.49	211	0.361	0.51
PC966	190	0.386	0.51	180	0.364	0.50
HSS-15	182	0.385	0.51	173	0.386	0.49
PC961	166	0.357	0.50	155	0.347	0.50
0230-4	155	0.348	0.49			
0230-5	135	0.370	0.50			

表 4 聚丙烯的分子量和分子量多分散指数(由 GPC 方法的 MWD 计算)

样 品	M_n	M_w	M_z	DIS	$M(10)$	$M(50)$	$M(90)$
		$\times 10^{-4}$				$\times 10^{-4}$	
HSS-13	7.69	28.60	74.23	3.72	3.18	16.60	73.16
PC966	4.46	24.52	71.95	5.49	2.01	13.07	62.57
HSS-15	4.93	21.50	62.05	4.36	2.30	12.64	52.24
PC961	6.46	16.57	33.48	2.56	2.96	11.70	38.11
0230-4	3.90	15.81	34.90	4.06	1.92	10.53	38.30
0230-5	3.61	13.13	27.73	3.64	1.75	9.10	30.96

目前从 GPC 数据计算 K 、 α 值已有许多计算方式^[2], 本工作采用了类似的叠代方法得到了比较满意的结果(计算原则见附录)。所得特性粘数-分子量方程如下:

聚丙烯-环己烷体系

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-1} M^{0.61} \quad 60^\circ\text{C}$$

$$[\eta] = 9.20 \times 10^{-2} M^{0.63} \quad 70^\circ\text{C}$$

本工作比较了采用六个试样和三个试样的计算 K 、 α 结果很接近, 见表 5, 计算时所采用的样品的分子量覆盖区域是一样的, 因此, 如所用试样的分子量覆盖区尽量宽, 则无

表 5 HOUWINK 常数的计算结果

样 品 数	60(°C)		70(°C)	
	$K \times 10^2$	α	$K \times 10^2$	α
全 部	12.31	0.61	9.20	0.63
3 个	11.77	0.61	9.25	0.63

需用三个以上的试样计算。

附录:

特性粘数可写成

$$[\eta] = KM^\alpha = K \sum_i W_i M_i^\alpha \quad (1)$$

(1) 式中 W_i 及 M_i 可从 GPC 数据得出, $[\eta]$ 则用粘度法测定。若采用两个试样 (1 及 2), 则(1)式可写成

$$T = \left(\frac{[\eta]_1}{[\eta]_2} - \frac{\sum W_{i1} M_{i1}^\alpha}{\sum W_{i2} M_{i2}^\alpha} \right) \frac{[\eta]_2}{[\eta]_1} \times 100\% \quad (2)$$

T 为拟合计算的误差。首先设 α 值在 0.5—0.91 范围内取一定步长进行计算。若取数个样品计算, 则取两两组合, 对每一种组合可得 $T = T_{\min}$ 时的 α 值, 对于 n 个组合则可得 n 个 α 值, 而其中必可找出 α_{\max} 及 α_{\min} 。

式(1)可改写成

$$K = [\eta] / \sum_i W_i M_i^\alpha \quad (3)$$

对于给定试样, 取 α 值 ($\alpha_{\min} < \alpha < \alpha_{\max}$) 代入(3)式计算 K 值, 可得到相应于 α 值的一组 K 值。取 $K_{\min} < K < K_{\max}$ 及 $\alpha_{\min} < \alpha < \alpha_{\max}$ 以一定的步长变化按式 (1) 计算 $[\eta]_c$ 值。以各个试样的实测值与计算值 $[\eta]_c$ 之均方差(σ)最小为判据。

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n ([\eta]_i - [\eta]_c)^2 / n} \quad (4)$$

式(4)中 n 为试样数目。以计算出 σ 值为最小的一组 K 、 α 值为最后结果。

参 考 文 献

- [1] 应琦琮, 谢平, 叶美玲, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **1985** 6, 105—112.
 [2] 王克强, 石油化工, **1986**, 15(10), 627—632.

DETERMINATION OF THE COEFFICIENT OF MARK-HOUWINK EQUATION FOR POLYPROPYLENE-CYCLOHEXANE SYSTEM

XIE Ping, YING Qicong and SHI Lianghe
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

A new way of dissolving isotactic polypropylene (PP) in cyclohexane, by putting the samples in cyclohexane under a pressure of 3—4 atm. at 140°C for 2—3 hrs is introduced. By using a specially designed hermetic viscometer, intrinsic viscosities $[\eta]$ of PP samples were measured at 60°C and 70°C. The data viscosity are reproducible and show that PP samples were not degraded even without antioxidant added and cyclohexane is a good solvent of PP at this measuring condition. The values of Huggin's constant are within the range of 0.36 ± 0.02 .

Mark-Houwink equations $[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.61} (60^\circ\text{C})$ and $[\eta] = 9.20 \times 10^{-2} M^{0.63} (70^\circ\text{C})$ are obtained. Molar mass distributions of six PP samples are measured by GPC by using an Apple II personal computer and iterative technique.

Key words Polypropylene, Mark-Houwink equation, Intrinsic, viscosity, Molecular weight