

聚丙烯熔体流动中结构化的流变学研究*

许元泽 杜雪

(中国科学院化学研究所, 北京)

各种流场对高分子流体流变性质的不同影响及其分子机理的探索是当今流变学中引人注目的课题。本文提供一个有兴趣的例子: 聚丙烯熔体在入口收敛流中发生结构化, 又在随后的毛细管切流动中消除。

全同立构聚丙烯在约 210°C 以下挤出会发生熔体流变性质和加工性质的特征性变化^[1,2,3], 一些作者不恰当地将流动曲线和粘度-温度关系的反常笼统归结为切力诱导结晶和熔化时剩余的有序结构。要弄清这一问题应进行更细致的实验, 尤其应分析入口收敛流场和毛细管中剪切场起的不同作用。

采用一组分子量及分子量分布差别较大的全同立构聚丙烯树脂, 其有规立构度为 95—96%。一些表征数据参见表 1。

表 1 实验用聚丙烯树脂性能

试样	牌 号	粘均分子量 M_v	熔体流动指数 (230°C)	熔体落球粘度 η_0 (泊)(230°C)
A ₁	向阳 3702	244,000	12.4	24,000
A ₂	A ₁ 经 6 次挤出降解	166,000	25.7	75,00
B	向阳 1300	350,000	1.9	86,000

在 Instron 毛细管流变计中以一组不同长径比的毛细管来区别入口流和毛细管剪切流的贡献。毛细管入口角为 90°, 长径比分别为 $L/D = 0, 6.4, 40, 100$ 。为获得准确数据要预先仔细进行温度校正, 并注意避免由于活塞与筒壁摩擦引起入口压力降测定误差。

以自制落球粘度计测定剪切速率约为 $\leq 10^{-2}$ 秒⁻¹ 时试样的粘度。经检验, 测定值在牛顿区, 因此为零切粘度。以 Haake-RV3 高温锥板粘度计测定 A₁ 在 $\dot{\gamma} = 5 \times 10^{-2} - 2 \times 10^0$ 秒⁻¹ 范围内的切粘度, 整个系统充氮以防止聚丙烯熔体热氧降解。

1. 毛细管挤出流

在上一工作中^[4]已证明, 虽然 A₁, A₂, B 的分子量及其分布宽度差别很大, 但在通过 L/D 为 40 的毛细管挤出时; 在类似的切速率以下 ($\dot{\gamma} \leq 5 \times 10^2$ 秒⁻¹) 流动曲线在 208°C 以下偏向高应力, 在高切速率下熔体流动特性回复“正常”, 即符合时温叠加原理。对于长毛细管 ($L/D = 100$), 在大部分切速率下以切应力对温度倒数作图 (图 1), 都不存在 208°C 的转折, 应力或粘度的温度依赖性满足 Arrhenius 方程, 其低速粘流活化能近似为

* 中国科学院科学基金项目; 本文大部分内容曾在高分子学术论文报告会 (1983, 11, 杭州) 上报告。本刊于 1984 年 2 月 13 日收到。

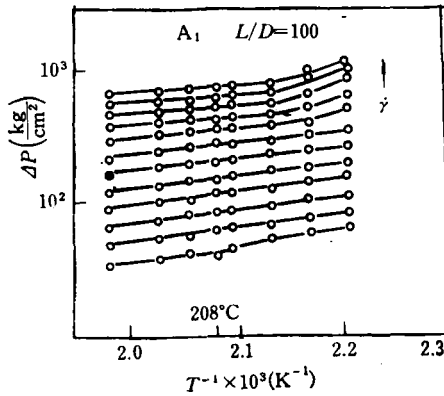


图 1 PP 试样 A₁ 在各挤出速率下挤出压力降的温度依赖性(毛细管长径比 $L/D = 100$)

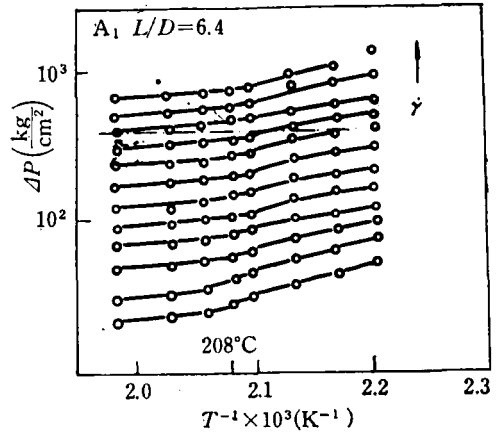


图 2 试样 A₁ 在各挤出速率下挤出压力降的温度依赖性 ($L/D = 6.4$)

10 千卡/克分子。随速率增高活化能减低。在低温高切速率区域直线上翘，这对应于发生应力诱导结晶及其有关的不稳定流动。在最低切速率的线上于 208℃ 有一小转折，随毛细管变短，这种低速率下转折的现象大大增强。图 2 为在 L/D 为 6.4 的毛细管中 A₁ 挤出的压力降的 Arrhenius 作图。在大部分切速率下都在 208℃ 附近发生曲线转折。图 3 为在无后继毛细管的收缩为 1/10 的入口中 A₁ 压力降的温度依赖性。曾以 60°, 90°, 120°, 180° 等不同入口角测定其压力降特性，发现其差别甚小^[4]，这说明在收敛场中主要的压力消耗是在靠近中轴的拉伸流动部分。在图 3 中采用 90° 入口，在高于 208℃ 区域压力降近似服从 Arrhenius 式，其粘流活化能较切流动中稍大些，其值随挤出速率增高变化不大。而在 208℃ 以下，表观活化能有显著的温度依赖性，这反映着流动单元的变化，即在入口收敛流中熔体发生结构化，不同挤出速率下的曲线近似平行，反映结构化程度对

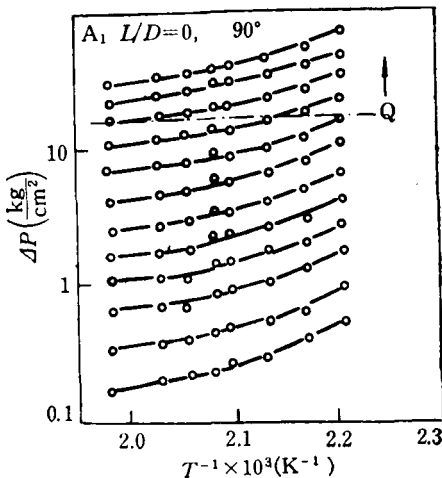


图 3 试样 A₁ 在各挤出速率下从锥孔挤出时入口压力降的温度依赖性 ($L/D = 0$, 入口角=90°)

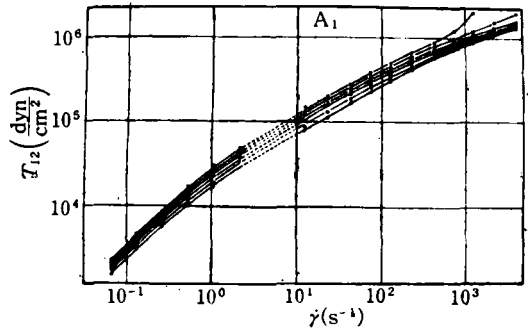


图 4 从锥板粘度计(左)和毛细管粘度计(右)得到的 A₁ 的流动曲线的比较

流率不敏感。这里值得强调的是,若在收敛流后继以毛细管切流动,随着切速率增高和毛细管长径比增加,这种结构会减弱,直至流变量中不表现出来,这时熔体流动特性恢复“正常”。

这里我们清楚地看到在挤出流动中两种不同的结构化现象:在高速率、低温区域的阻力反常增大,这是“应力诱导结晶”及其有关的流动不稳定引起的;如以前作者所提出的^[1,2,3];但在低速率范围的在 208°C 以下的流变性转变与之不同,两者发生在不同速率范围,并且后者不象前者,没有显著的分子量及其分布依赖性,也不明显受流率影响,它在入口拉伸流中产生,在切流动中被消除。

2. 低速纯剪切流

为验证上述结论,进行了锥板粘度计试验,测定的流动曲线与长径比为 100 的毛细管中测定的流动曲线(图 4 右半部)衔接良好。同样也可以各切速率下的切应力进行 Arrhenius 作图,得到良好的直线,在 208°C 上下未观察到任何转折。(见图 5)。在更低切速率下的用落球法测定的切粘度特性上也未发现任何偏离 Arrhenius 方程的行为^[4]。因此,在纯剪切流动的整个速率范围中,在 208°C 上下,全同立构聚丙烯未表现出可从流变性质觉察到的结构化倾向。在挤出流动中在 208°C 以下可觉察到的流动中结构化效应仅仅由入口区拉伸流产生,后继的切流动对此反而有消除作用。

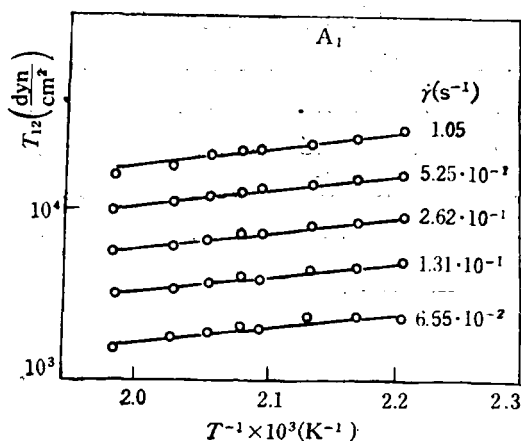


图 5 锥板剪切流得到试样 A₁ 的切应力的温度依赖性。

3. 关于结构化机理的讨论

有关聚丙烯在 208°C 的转变,曾有膨胀计测定比容的工作为结构依据^[5]。在升温或降温过程中都观察到在 200—220°C 之间发生较小体积跃变,为热力学一级相变,虽然堆砌紧密程度变化不大。上述实验倾向于支持在熔点以上 40 多度范围内聚丙烯中存在着微弱的液晶结构。在红外光谱的灵敏度范围内测定表明在熔点以上即不存在长程(四周期以上)的螺旋链结构,但不排除短程有序的不完善螺旋链形成的有序结构。曾有 X-衍射法测定拉伸后两端固定的 PP 熔体试样的报导^[6],认为衍射花样属于近晶相(Smectic)结构。流动中的结构化尚无直接结构测定的论据。

综合上述流变性质和结构测定的论据, 可以提出关于流动中结构化的下述机理: 聚丙烯熔体在静态降温至 210°C 左右会发生微弱液晶堆砌, 但不足以在流变性质上反映出来。纵向的拉伸或横向压缩(如在收敛场中)使高分子链中有序部分取向排列促进液晶构造的增强, 影响到熔体缠结网的流变性质, 而剪切场中流动单元的旋转特性对已形成的有序排列结构起破坏作用, 因而在纯剪切流中观察不到结构化, 而且在毛细管中还能使入口收敛流中形成的结构消除。这种特性可望在其他带不对称碳原子的有规立构柔性链高分子中也有所表现, 它对熔体加工成形的影响也是值得注意的。

致谢 感谢钱人元、沈德言、史观一等同志的有益讨论。

参 考 文 献

- [1] Hanson, D. E., Cogswell, F. N., "Polymer Rheology and Plastics Processing" Ed. by P. I. Clegg, et al., 1975, 244.
- [2] Van der Vegt, A. K., Smit, P. P. A., *Adv. in Polymer Sci. and Tech. SCI Monograph 26*, 1967, 313.
- [3] Sieglaff, C. L., O'leary, K. J., *Trans. Soc. Rheol.*, 14: 1, 1970, 49.
- [4] 许元泽, 赵得禄, 范庆荣, 徐振森, 杜雪等, *塑料*, 1979, (3), 84.
- [5] Beck, D. L., Hiltz, A. A., *SPE Transactions*, 1965, 5, No. 1, 15.
- [6] В. И. Лоддубный, В. К. Лаврентьев, А. В. Сиборовиг, В. Т. Баранов, *Физика твёрдого тела*, том 1982, 24, 881.

.RHEOLOGICAL INVESTIGATION ON THE STRUCTURING IN THE FLOW OF POLYPROPYLENE MELTS

XU Yuanze DU Xue

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Rheological measurements for PP melts with different M & MWD have been made in a capillary rheometer with length/diameter ratio 0, 6.4, 40, 100 as well as in cone/plate and falling sphere viscometers. Melt transition in entrance converging flow was observed under about 208°C which causes the increase of flow drag. The successive capillary could eliminate this structuring effect. This phenomenon was not observed in pure shear flow which should be distinguished from the stress induced crystallization of melt. A mechanism was suggested by assuming the existence of weak mesomorphic state under 208°C which can be strengthened in converging flow.