

用经验特性粘度方程研究聚苯乙烯热降解行为

张先禹 浦鸿汀 邹 婷

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 采用经验特性粘度方程表征聚苯乙烯(PS) 的热降解可以大大简化试验过程。该方法只需测定一个溶液浓度下的增比粘度(η_p)、相对粘度(η) 值就可以计算 PS 溶液的特性粘度 $[\eta]$, 再用 $[\eta]$ 求出其分子量, 从而得出 PS 在热降解过程中分子量与温度、时间的关系。研究结果表明, PS 的分子量随温度的升高、时间的加长呈线性关系降低; 降解速度随温度的升高呈对数关系增大; 当温度高于 300℃ 时, 热降解显著加快。这一结果与 TG 分析等方法的结论一致, 说明用经验特性粘度方程来研究 PS 的热降解过程方法简便可行。

关键词 聚苯乙烯 热降解 经验特性粘度方程 分子量

聚苯乙烯(PS) 的热降解包括引发、解聚、链转移和终止反应。但主要是解聚和链转移反应。研究表征其热降解通常采用热重(TG) 法、流变法、特性粘度、颜色变化等方法, 这些方法有的需要贵重的仪器, 如流变法、TG 法; 有的试验过程较为复杂, 如特性粘度法, 需要测出一系列浓度(c) 下的增比粘度(η_p)、相对粘度(η) 值, 然后绘制出 $\eta_p/c \sim c$ 和 $\ln \eta/c \sim c$ 的关系曲线, 利用外推法来确定 $[\eta]$, 显得较为麻烦且费工费时。为此笔者采用经验特性粘度方程来研究 PS 的热降解, 相比之下, 这种方法大大简化了试验过程, 因为它只需测定一个溶液浓度下的 η_p 、 η 值就可以计算出特性粘度, 其经验方程为^[1]:

$$[\eta] = \eta_p^{1.02} \ln \eta / c^{1.01} (3 \eta_p - \ln \eta) \quad (1)$$

式中: $[\eta]$ ——特性粘度;

c ——溶液浓度;

η_p ——增比粘度;

η ——相对粘度。

将(1) 式代入 Mark - Houwink 方程^[2], $[\eta] = Km^\alpha$ (式中, K 、 α 为常数, 其值与聚合物、溶剂、温度有关。当上述几个条件确定后, K 和 α 值可从有关手册中查到。PS 在 25℃ 用甲苯作溶剂时, $K = 9.2 \times 10^{-3}$, $\alpha = 0.72^{[3]}$)。这样即可求出 PS 的分子量 m 。笔者主要用测算出的 $[\eta]$ 确定 PS 在不同温度、不同时间的分子量来研究 PS 的热降解行为。

经过热处理后有一定程度降解的 PS 可在甲苯溶剂中溶解。通过测量 PS 稀溶液的粘度, 用方程 $[\eta] = Km^\alpha$ 求得其粘均分子量。采用乌氏粘度计测定聚合物溶液的粘度时, η 和 η_p 可分别用 $\eta = t/t_0$ 和 $\eta_p = (t - t_0)/t_0$ 来表征。式中, t 和 t_0 分别为聚合物溶液和纯溶剂的流出时间。

1 实验部分

1.1 原料

PS: 工业纯, BASF 公司;

甲苯: 分析纯, 上海化学试剂公司。

1.2 仪器设备

箱式电阻式马弗炉: SPJX - 1000 型, 上海人民电炉厂;

恒温水浴: 上海玻璃仪器厂;

乌氏粘度计: $d = 0.96$, 上海玻璃仪器厂;

电光分析天平: TG328A 型, 上海天平仪器厂;

秒表、陶瓷坩锅、容量瓶: 均为市售。

1.3 试验过程

PS 热降解的试验过程见图 1。



图1 PS 热降解试验过程

将约 0.5 g 的 PS 放入陶瓷坩锅中, 待马弗炉的温度达到并恒定在所设定的温度后将装有 PS 的陶瓷坩锅放入马弗炉中并恒温至所确定的各个时段取出冷却。然后精确称取陶瓷坩锅内热处理过的 PS 与甲苯一起制成一定浓度的稀溶液备用。在 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 温度下用乌氏粘度计测定各种备用溶液的流出时间, 重复 5 次, 误差不超过 0.2 s, 取平均值为流出时间 t 。

1.4 数据计算处理

将试验测得的 t 代入相应的计算公式, 分别计算出 η 和 η_p 。将 η 和 η_p 代入方程(1) 求得 PS 的 $[\eta]$ 值。然后用 $[\eta] = Km^\alpha$ 求出 m , 此即为所测得的 PS 在热降解过程中不同温度、时间下的分子量。

2 结果与讨论

2.1 温度、时间对 PS 热降解的影响

试验测得温度在 200、250、300、325、350、400℃ 的 PS 分子量 m 与时间 t 的关系曲线如图 2。

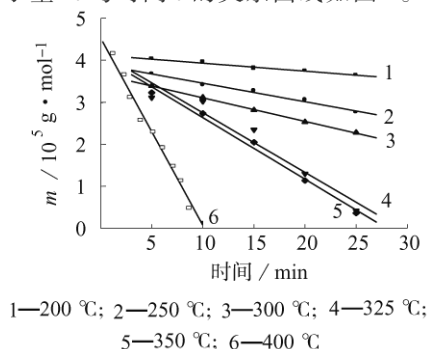


图 2 不同温度下 PS 分子量与时间的关系

从图 2 可以看出,随着时间的延长,PS 的分子量不断减小,PS 的热降解程度随着时间的延长、温度的提高而逐渐增大。在热降解过程中,PS 在 200 ~ 400℃ 分子量 m 与时间 t 的关系和变化趋势可近似为:

$$m_{200^\circ\text{C}} = -1888t + 412162, \quad K_{200^\circ\text{C}} = 1888 \quad (2)$$

$$m_{250^\circ\text{C}} = -4688t + 3930, \quad K_{250^\circ\text{C}} = 4688 \quad (3)$$

$$m_{300^\circ\text{C}} = -5560t + 366260, \quad K_{300^\circ\text{C}} = 5560 \quad (4)$$

$$m_{325^\circ\text{C}} = -14325t + 413964, \quad K_{325^\circ\text{C}} = 14325 \quad (5)$$

$$m_{350^\circ\text{C}} = -14331t + 401078, \quad K_{350^\circ\text{C}} = 14331 \quad (6)$$

$$m_{400^\circ\text{C}} = -44951t + 457758, \quad K_{400^\circ\text{C}} = 44951 \quad (7)$$

综合 (2) ~ (7) 式,在 200 ~ 400℃ 温度范围内,PS 的分子量一般可表示为:

$$m_T = -K_\theta t + m_0 \quad (8)$$

式中, K_θ 由 (10) 式求得,符号“-”表示分子量降低; m_0 为 $t=0$ 时的 m_θ ,在不同温度下, m_0 不同, m_0 由试验确定。根据国外文献报道^[4],通过 TG 分析,PS 在温度 < 300℃ 时的热降解(降解度 α) 对加热时间的依赖关系为 $\alpha = \beta + Kt$, 其中 $\alpha = 1/DP_t - 1/DP_0$, DP 为聚合度, β, K 为常数。可见,对于 PS 经验特性粘度方程与 TG 分析方法结果相同。

2.2 温度对 PS 热降解速率的影响

试验得出的 PS 分子量随着温度、时间变化的趋势 K_θ 值即为 PS 热降解速率。将不同温度下的 K_θ 值取对数对温度 θ 作图如图 3。

由图 3 可见,温度越高,PS 的热降解速率越大。

$\ln K_\theta$ 与温度 θ 的变化关系可近似为:

$$\ln K_\theta = 0.0159\theta + 4.2867 \quad (9)$$

$$\text{由 (9) 式得: } K_\theta = e^{a\theta + b} \quad (10)$$

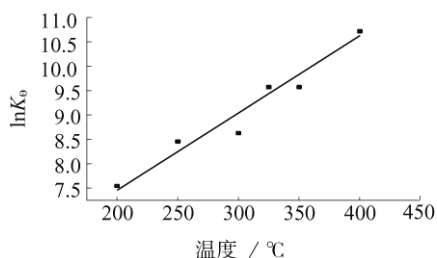


图 3 PS 热降解速率与温度的关系

式中, a 和 b 为常数,在 200 ~ 400℃ 温度范围内, a 为 0.0159, b 为 4.2867。

2.3 恒温时间、温度对 PS 热降解的影响

笔者也对不同恒温时间、不同温度 PS 的分子量进行了测量,结果如图 4。

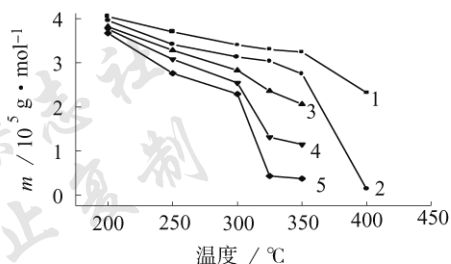


图 4 不同恒温时间 PS 分子量与温度的关系

从图 4 可看出,PS 分子量一般随着温度升高而减小,减小的幅度随恒温时间的延长而增大,并且在 300 ~ 350℃ 温度范围内出现突减现象。随着恒温时间的延长,PS 分子量突减的温度点提前,从恒温时间 5 min 的 350℃ 左右提前到恒温时间 25 min 的 300℃ 左右。从这一组不同恒温时间下 PS 分子量随温度变化的曲线在 300 ~ 350℃ 间发生突变的现象说明,PS 的最大热降解速率产生在温度为 300 ~ 350℃。

3 结论

用经验特性粘度方程研究 PS 的热降解行为,其结果与 TG 分析方法分析结果相一致。即 PS 的热降解程度主要受温度和时间的影响,其分子量随温度、时间呈线性关系变化,温度越高、时间越长,热降解程度越大;PS 热降解的速率则随热降解温度的升高而增大,两者之间呈现对数关系;另外,PS 在温度达到 300 ~ 350℃ 时,热降解显著加快。用经验特性粘度方程来研究 PS 的热降解过程方法简便可行,可以推广应用于研究其它高聚物的热降解行为。

参考文献

- 1 李新法,沈百栓.高聚物特性粘度的快速测定.特种橡胶制品,1991,12(2):54
- 2 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理.上海:复旦大学出版社,

1990.

3 王国建,肖丽.高分子基础实验.上海:同济大学出版社,1999.

4 W 施纳贝尔.聚合物降解原理及应用.北京:化学工业出版社,1988.

STUDY ON THE THERMAL DECOMPOSITION OF POLYSTYRENE BY USING THE EXPERIENTIAL INTRINSIC VISCOSITY EQUATION

Zhang Xianyu, Pu Hongding, Zou Ting

(College of Materials Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

ABSTRACT The thermal decomposition of polystyrene was characterized with the experiential intrinsic viscosity equation, and this method could greatly simplify the experiment process. With this method, the intrinsic viscosity of polystyrene solution could be measurable using only a solution concentration of the polymer, and the polymer molecular weight calculated from the intrinsic viscosity of polystyrene, and the relation of the molecular weight of the polystyrene with temperature and time obtained in the process of thermal decomposition. The experimental result showed that the molecular weight of polystyrene was decreased linearly with temperature and time, and the decomposition rate increased in the order of logarithm with temperature; while the temperature exceeded 300 °C, the decomposition rate increased greatly. This result is consistent with that of the TG analysis. It is concluded that the study of the thermal decomposition of polystyrene by using experiential intrinsic viscosity equation is feasible and convenient method.

KEYWORDS polystyrene, thermal decomposition, experiential intrinsic viscosity equation, molecular weight

湿法脱硫全塑大型反应器试制成功

二氧化硫对人体和农作物生长危害很大,环保部门要求产生这一废气的企业必须净化处理,而湿法脱硫是一种有效方法,但在处理过程中产生的硫酸等腐蚀设备的问题非常突出。国内有关单位曾用普通钢、耐酸不锈钢、碳钢内衬塑料等材质的设备处理均未获成功。若选进口设备,一套处理 200 万 m³/h 的设备需花数亿人民币。浙江宁波江能环保科

技公司选用全塑材料设计了处理 20 万 m³/h 的反应器,解决了以下问题:(1)特大塑料件的成型(其中一件直径、高度均接近 4 m、壁厚 4 cm,单重 2 t 多);(2)一些不规则曲面的制品成型;(3)大型件的装配;(4)满足 -20 ~ 110 °C 使用要求的强度等。选用旋转成型、塑料改性、补强装配等方案,完成了任务。开创了采用全塑反应器的先河。经测试其使用寿命在 20 年以上,而费用是进口设备的 1/3。(孙绍灿)

高薪诚聘改性塑料精英

诚聘长期有效

深圳市现代宝实业有限公司自 90 年代初创立后,以纯熟的技术,优良的品质,实惠的价格赢得广大客户的信赖和支持,经过多年的努力和开拓,公司规模不断发展,现拥有厂房 8000 多平方米,员工 150 多名,高级工程师、技师数十名,调色用注塑机 10 台,塑胶抽粒机 15 台,其中先进双螺杆制粒机 6 台,送货汽车 8 辆,公司荣获美国 UL 认证和 ISO9001:2000 国际认证,是深圳市规模较大的工程塑料改性、色粉、色母、染色抽粒的生产企业。现诚征各地贸易商和行业精英加盟,共同发展。

公司品质方针:科技创新、以人为本、提升管理、精益求精。

诚征各地代理商

要求:公司有一定规模,有多年塑料贸易经验,讲信誉的贸易商。

改性工程塑料精英

要求:有高分子专业硕士或博士学位,有多年从事改性工程塑料的工作经验和研究经验,有大型改性工程塑料企业工作经验者优先录用。

业务推销员

要求:中专以上学历,有多年从事塑料销售经验,有上进心,能吃苦耐劳;有较强的组织能力和表达能力,外型佳,男女不限,熟悉东莞、深圳塑料市场者优先录用。

应聘者试用合格待遇从优,底薪加提成,有意者请将个人资料 FAX 或寄到本公司,合则约见。



深圳市现代宝实业有限公司

SHENZHEN MODERN PEARL INDUSTRIAL CO., LTD.

总公司地址:深圳市宝安区沙井镇新二工业区(新富豪酒店对面)

TEL: 0755-27294113 27291020

FAX: 0755-27292326

http://www.szxdb.com E-mail: szxdb@sina.com

总经理:梁先生 人事部:梁小姐

销售一部:东莞市樟木头塑料市场 P 栋 2-4 号

销售二部:南海市盐步镇上白坭村 5 号

销售三部:顺德市乐从镇德富塑料城 C5 栋 11 号