

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.019

中熔均聚聚丙烯 1100N 流变性能研究

焦旗¹, 田广华¹, 杨坚², 黄河¹, 罗春桃¹, 潘强¹

(1. 神华宁夏煤业集团煤炭化学工业公司研发中心, 银川 750411; 2. 中国科学院化学研究所, 工程塑料院重点实验室, 北京 100190)

摘要:借助旋转流变仪、毛细管流变仪等研究了中熔均聚聚丙烯 (PP1100N) 及 PP1120, PPV30G 的熔体流变性能。结果表明, PP1100N 与对比试样的流变性能略有差异, 3 种试样均具有良好的加工流动性。PP1100N 相对分子量最大; PPV30G 居中; PP1120 相对分子量最小。PP1100N 和 PPV30G 的挤出胀大直径变化相差不大, PP1120 的挤出胀大直径变化相对较小, 3 种试样在挤出胀大实验中均未出现试样熔体破裂现象。

关键词: 中熔均聚聚丙烯; 熔体; 毛细管流变仪; 旋转流变仪

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0078-04

Study on Rheological Behavior of Mid-Melting-Homopolypropylene 1100N

Jiao Qi¹, Tian Guanghua¹, Yang Jian², Huang He¹, Luo Chuntao¹, Pan Qiang¹

(1. R & D Center of Shenhua Ningxia Coal Group Coal Chemical Industry Company, Yinchuan 750411, China; 2. CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The rotary rheometer and capillary rheometer apparatus were used to study the melt rheological behaviors of the mid-melting-homopolypropylene 1100N (PP1100N), PP1120N and PPV30G. The results indicate that there are some differences in the rheological properties of the three samples. The three samples have the good processing flow ability. In them, the molecular weight of PP1100N is biggest, the molecular weight of PPV30G is bigger, and the molecular weight of PP1120 is smallest. The variation of extrusion swell diameters of PP1100N and PPV30G is similar, but PP1120 has a little variation in the extrusion swell diameters. Meanwhile, all of the three samples have no melt-break phenomena in the extrusion swell.

Keywords: mid-melting-homopolypropylene; melt; capillary rheometer; rotary rheometer

聚丙烯 (PP)1100N 是神华宁夏煤业集团煤炭化学工业分公司通过煤制烯烃工艺路线, 采用 NOVOLEN 气相法生产的具有中等流动性的注塑级均聚 PP 牌号。该产品具有力学性能高, 耐磨损, 无毒、无味、无嗅、质轻等特点, 由于该产品流动性较好, 非常适合注塑生产桌椅、整理箱等各种日用品^[1-2]。

由于 PP1100N 是经过煤化工工艺生产的 PP 牌号, 自该产品投放市场以来颇受下游加工市场的青睐, 为该产品在下游加工应用过程提供更好的技术服务和指导。笔者研究了 PP1100N 及其市场对比牌号的产品的流变性能, 以期对 PP1100N 下游加工提供技术支持。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 1100N, 神华宁夏煤业集团煤炭化学工业分公司;

PP: V30G, 中石化海南炼油化工有限公司;

PP: 1120, 台塑聚丙烯 (宁波) 有限公司。

1.2 仪器及设备

旋转流变仪: DHR-2 型, 美国 TA 公司;

毛细管流变仪: RH 7 型, 英国马尔文公司。

1.3 性能测试

毛细管流变仪测试: 料筒温度升到 200℃, 往料筒里加入定量的试样完全熔融, 消除热历史, 等待控制料筒和试样温度稳定在 200℃, 通过活塞将试样挤出, 同步对活塞推力和料筒内压强进行测量。测试过程均采用恒压模式, 设定 8 个试验点, 测定 20 ~ 10 000 s⁻¹ 范围内的剪切速率 ($\dot{\gamma}$) 与黏度的关系, 毛细管测试仪下端口模分别采用 32 mm × 1 mm 毛细管口模和零口模。按此方法, 分别在 210℃ 和 230℃ 下, 对试样进行剪切速率与黏度的关系测试。另外, 在 200℃ 下设置剪切速率分别为 100, 200,

联系人: 焦旗, 工程师, 硕士, 主要从事聚烯烃材料加工与结构性性能研究

收稿日期: 2016-02-20

300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 s^{-1} 和 1 000 s^{-1} , 考察直径 1 mm 的毛细管试样挤出胀大直径和剪切速率的关系。

旋转流变仪测试: 利用旋转流变仪, 进行振荡频率扫描和稳态剪切扫描, 考察试样的黏度、储能和损耗模量、剪切角频率之间的关系。测试中使用的试样夹具为平行板夹具, 直径为 25 mm, 板间距为 1 mm, 试验温度分别设为 180℃ 和 200℃。

2 结果与讨论

2.1 3 种试样的旋转流变仪测试

(1) 动态频率扫描。

图 1 为 3 种试样的应变扫描曲线。为了保证高分子材料的旋转流变实验中动态试验的准确性, 需要进行应变扫描确定试样的线性黏弹性区间。从图 1 可以发现, 3 种试样在较宽的应变范围内, 其储能模量 (G') 基本保持不变, 说明 3 种试样的线性黏弹区范围较广。为确保旋转流变仪的动态实验测试的准确性, 在下列的动态扫描中选用的应变均为 5%。

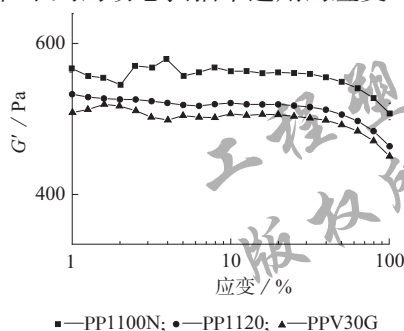


图 1 3 种试样的应变扫描曲线

通常, 材料复数黏度 (η^*) 变化主要是由 G' 和损耗模量 (G'') 的变化引起的^[3-4]。图 2 为试样在不同温度 (180, 200, 220℃) 下模量随角频率 (ω) 的变化曲线。从图 2 可以看出, 在不同温度下 3 种试样的 G' 和 G'' 存在一定程度的差别。一般 G' 与 G'' 交点可以用来判断不同材料的相对分子量及分子量分布的大小情况。以 220℃ 的结果为例, 3 个试样的模量及 η^* 从小到大依次是: PP1100N $\geq$ PP1120 $>$ PPV30G, G' 与 G'' 交点对应的频率从小到大依次是 PP1120 $\leq$ PP1100N $<$ PPV30G, G' 与 G'' 交点对应的模量从小到大依次是 PP1100N $>$ PP1120 $>$ PPV30G。这说明 3 个试样中 PPV30G 的分子量最小, 且分子量分布最宽; 其中 PP1100N 的分子量略大, 分子量分布较窄。

图 3 为 3 种试样在不同温度下 $\eta^*-\omega$ 的关系。由于高分子材料在剪切速率增加的过程中, 分子之

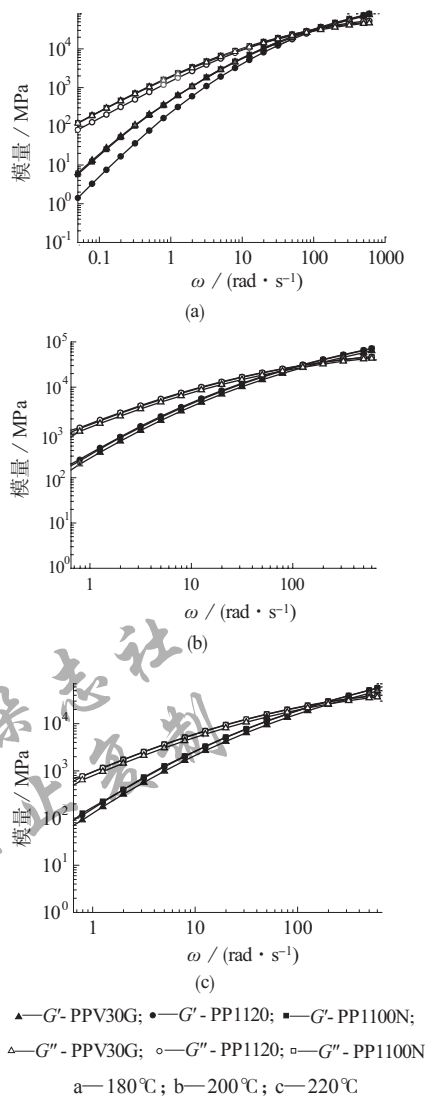
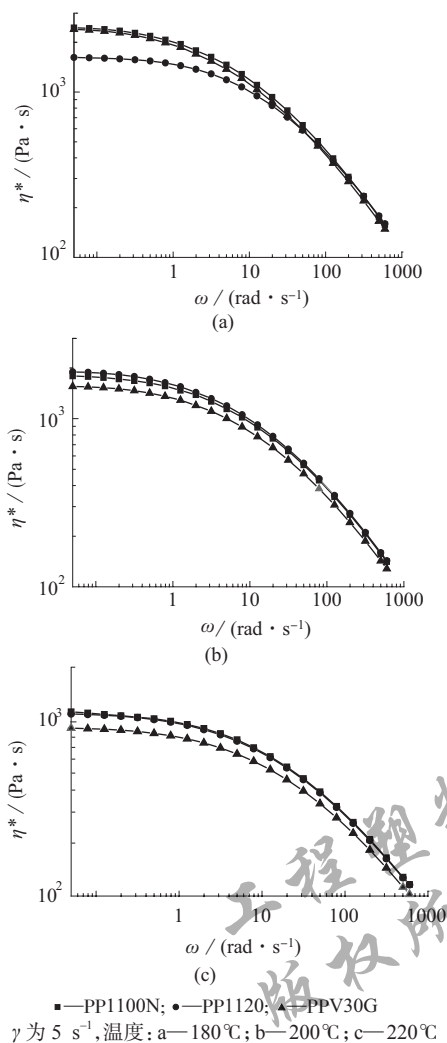


图 2 3 种试样在不同温度下模量随 ω 的变化曲线

间的缠结将会逐步打开, 熔体流动性得到改善, 导致分子黏度降低。从图 3 可以发现, 在不同温度下 3 种试样的 η^* 均随 ω 的增加而降低, 变化趋势一致, 剪切变稀现象明显, 理论与实验预期相符, 说明 3 种试样分子结构缠结的差异对其加工应用影响差别不大^[5]。

(2) 稳态剪切扫描。

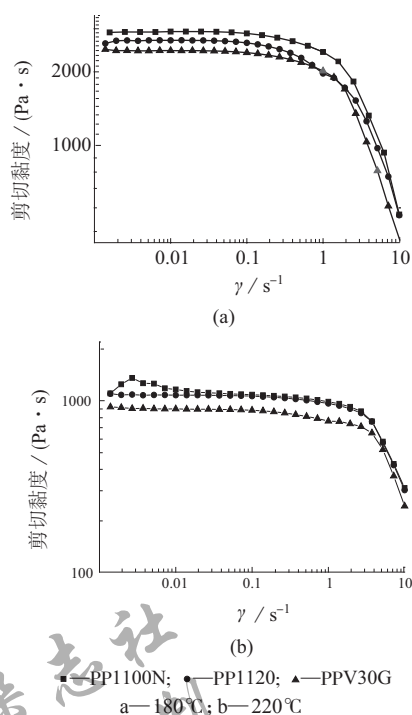
图 4 给出了 3 个试样在不同温度下的剪切黏度随剪切速率 ($\dot{\gamma}$) 的变化曲线 (低 $\dot{\gamma}$ 下)。3 种试样的剪切黏度随 $\dot{\gamma}$ 的变化趋势一致, 略有差异。通常, 当稳态 $\dot{\gamma}$ 足够低时, 获得的剪切黏度可以看作是零剪切黏度, 通过对比不同试样零剪切黏度的大小, 可以粗略判断试样相对分子量的大小, 一般而言, 剪切黏度较大对应着较高的相对分子量^[6-7]。从图 4 选取初始 $\dot{\gamma}$ (小于 0.01 s^{-1}) 可以推断出: 在 180℃, 起始剪切黏度对应的 3 种试样相对分子量的大小依次是

图3 3种试样在不同温度下 η^* - ω 的关系

PP1100N, PP1120, PPV30G; 在 220°C, 对应的 3 种试样相对分子量的大小依次是 PP1100N $\geq$ PP1120 $>$ PPV30G。由此说明 3 种试样中, PP1100N 相对分子量最大, PP1120 的相对分子量次之, PPV30G 的分子量相对最小。这与前面推断的试样相对分子量大小的次序是一致的, 说明通过高分子流变性能的测试定性推断高分子材料相对分子量大小是有效的。

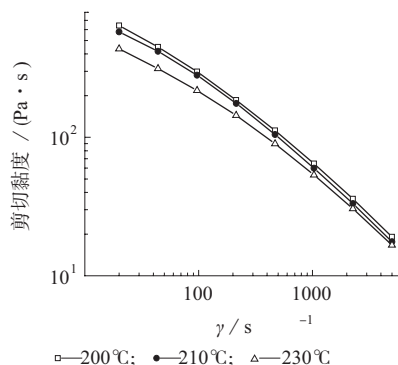
2.2 3 种试样毛细管流变仪测试

毛细管流变仪具有多种功能和宽广范围的 γ , 既可测定熔体在毛细管中的剪切应力和 γ 的关系; 还可根据挤出物的直径和外观, 在恒定应力下通过改变毛细管的长径比来研究熔体的弹性和不稳定流动 (包括熔体破裂) 现象。通过对试样进行毛细管流变测试, 可筛选共混物配方、确定高分子材料最佳加工成型工艺条件和提供相应的产品质量控制依据, 同时还可辅助成型模具和塑料机械设计提供

图4 3种试样在不同温度下剪切黏度- γ 的变化曲线(低 γ 下)基本数据, 用作聚合物分子结构表征研究。

(1) PP1100N 试样在不同温度下的剪切黏度与 γ 的关系。

图 5 为 PP1100N 在 200, 210, 230 °C 剪切黏度- γ 的关系。由图 5 可知, 在不同温度下, PP1100N 熔体随 γ 的增加, 其剪切黏度几乎呈线性下降, 出现剪切变稀现象, 说明该试样的熔体状态具有典型的假塑性流体特征。同一 γ 下, 随着温度的逐渐升高, PP1100N 熔体黏度呈下降趋势, 说明 PP1100N 在较低的温度下具有高的熔体剪切黏度, 在注塑加工时可以通过调节注塑压力、螺杆转速和提高熔体加工温度来改善熔体的流动性。

图5 PP1100N 试样在 200, 210, 230 °C 下剪切黏度- γ 的关系

(2) PP1100N 及对比试样在不同温度下的剪切黏度与 γ 的关系。

图 6 为 PP1100N 及对比试样在不同温度下剪切黏度随 $\dot{\gamma}$ 变化曲线(高 $\dot{\gamma}$ 下)。3 种试样的熔体均表现出典型的假塑性流体特征,即剪切变稀现象。随着熔体加工温度的升高,3 种试样的剪切黏度均有一定程度的降低,但下降幅度不大,由此可见,3 种试样具有较宽的加工温度范围。在不同温度下的剪切黏度- $\dot{\gamma}$ 关系曲线中高 $\dot{\gamma}$ 范围内熔体剪切黏度越低加工性越好,从图 6 可以发现,PP1100N 及对比试样的加工性能略有差异,加工性能难易程度相近。

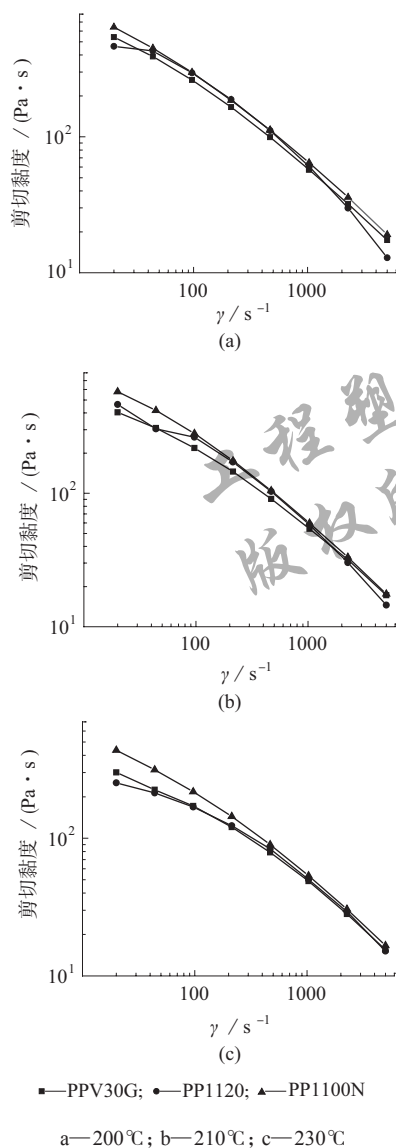


图 6 3 种试样在不同温度下剪切黏度- $\dot{\gamma}$ 的关系(高 $\dot{\gamma}$ 下)

PP 的分子量大小对熔体黏度影响很大,分子量越大熔体黏度越大,熔体流动速率下降。图 6 中从起始的剪切黏度推算试样的分子量,3 种试样中 PP1100N 的相对分子量最大。

(3) PP1100N 及对比试样在不同 $\dot{\gamma}$ 下挤出胀大直径对比。

PP 熔体的挤出胀大特性的研究可以反映出试样的熔体弹性特征,对于指导 PP 的加工应用具有十分重要的意义^[8-9]。表 1 为 PP1100N 及对比试样在相同的熔融挤出条件下,试样经毛细管流变仪挤出胀大直径。由表 1 可以看出,PP1100N 和 PPV30G 的挤出胀大直径变化相差不大,PP1120 的挤出胀大直径变化相对较小,说明 PP1120 的熔体的弹性形变相对较小,这更有利于高分子材料的稳定挤出。当剪切速率从 100 s^{-1} 增加到 1000 s^{-1} 时,3 种试样均未出现试样熔体破裂现象,说明 3 种试样均具有良好的加工稳定性^[10]。

表 1 3 种试样在不同 $\dot{\gamma}$ 下的挤出胀大直径 mm

$\dot{\gamma} / \text{s}^{-1}$	PP 种类		
	PP1100N	PPV30G	PP1120
100	1.33	1.34	1.10
200	1.40	1.36	1.26
300	1.47	1.46	1.31
400	1.46	1.47	1.42
500	1.47	1.50	1.42
600	1.52	1.52	1.38
700	1.55	1.54	1.52
800	1.56	1.55	1.51
900	1.60	1.61	1.41
1000	1.53	1.60	1.55

3 结论

(1) 综合考虑,3 种试样的流变性能存在一定的差异,主要是由于 3 种试样的微观结构的差异,相对分子量及分布不同等原因造成。

(2) 3 种试样中 PP1100N 的相对分子量最大,PP1120 相对分子量最小,PPV30G 居中。

(3) PP1100N 和 PPV30G 的挤出胀大直径变化相差不大,PP1120 的挤出胀大直径变化相对较小,3 种试样均未出现样品熔体破裂现象,说明 3 种试样均具有良好的加工稳定性。

(4) PP1100N 可以在其对比试样的下游加工应用领域进行应用。

参考文献

- [1] 曹迪. 煤制烯烃发展前景探析[J]. 石油化工设计, 2010, 27(4): 62-64.
Cao Di. Development prospects of coal to olefin technology[J]. Petrochemical Design, 2010, 27(4): 62-64.
- [2] 杨丽坤, 罗发亮, 黄河, 等. 煤基均聚丙烯 1100N 与市场同类石油基产品链结构组成与性能对比分析研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(10): 85-89.

(下转第 111 页)

3 结论

(1) 动态流变结果显示, PCL 低含量 (质量分数 <15%) 时, PCL 与 PLA 是相容的, 达到 15% 时 PCL 与 PLA 表现出明显的相分离行为。

(2) 随着 PCL 含量的增加, PCL 相的尺寸变大; PLA/L-PCL 共混物的相尺寸明显大于 PLA/H-PCL 共混物, 而且相形态不是规则的球状。

(3) 随着 PCL 含量的增加, 共混物的拉伸强度下降, 而断裂伸长率增加。在相同 PCL 含量下, 相对高分子质量与相对低分子质量 PCL 增韧体系相比, 其拉伸强度更高; 低含量 (质量分数 <8%) 时, PLA/H-PCL 共混物与 PLA/L-PCL 共混物的断裂伸长率值相近; 当 PCL 的质量分数为 15% 时, PLA/H-PCL 的断裂伸长率高达 232.76%, PLA/L-PCL 共混物的断裂伸长率也达到 195%。

参考文献

- [1] Rasal R M, Janorkar A V, Hirt D E. Poly(lactic acid) modifications[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3):338–356.
- [2] 张昌辉, 刘冬梅, 王佳. 脂肪族聚酯降解材料的研究进展 [J]. 塑料工业, 2010(11):1–3.
Zhang Changhui, Liu Dongmei, Wang Jia. The Study progress of aliphatic degradation Materials[J]. China Plastic Industry, 2010(11):1–3.
- [3] Zhao H, Zhao G. Mechanical and thermal properties of conventional and microcellular injection molded poly (lactic acid)/poly (ϵ -caprolactone) blends[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2016, 53:59–67.
- [4] Douglas P, Albadarin A B, Ala' a H, et al. Thermo-mechanical properties of poly ϵ -caprolactone/poly l-lactic acid blends: addition of nalidixic acid and polyethylene glycol additives[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2015, 45:154–165.
- [5] Ko S W, Gupta R K, Bhattacharya S N, et al. Rheology and physical characteristics of synthetic biodegradable aliphatic polymer blends dispersed with MWNTs[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2010, 295(4):320–328.
- [6] Ahmed J, Varshney S K, Auras R. Rheological and thermal properties of polylactide/silicate nanocomposites films.[J]. Journal of Food Science, 2010, 75(2):17–24.
- [7] Palierne J F. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension[J]. Rheologica Acta, 1990, 29(3):204–214.
- [8] Wu Defeng, Zhang Yisheng, Zhang Ming. Phase behavior and its viscoelastic response of polylactide / poly (ϵ -caprolactone) blend[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(7):2171–2183.
- [9] Dell' erba R. Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: Thermal properties and phase morphology analysis of PLLA / PCL blends[J]. Polymer, 2001, 42(18):7831–7840.
- [10] Zhao H, Zhao G. Mechanical and thermal properties of conventional and microcellular injection molded poly (lactic acid)/poly (ϵ -caprolactone) blends[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2016, 53:59–67.

(上接第 81 页)

- Yang Likun, Luo Faliang, Huang He, et al. Comparative analysis on chain structure and properties of coal-based homo-polypropylene 1100n and the corresponding commercial petroleum-based products[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(10):85–89.
- [3] 方芳, 常振军, 张清华, 等. 碳纳米管 / 聚苯乙烯复合材料的制备及流变行为 [J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(1):10–12.
Fang Fang, Chang Zhenjun, Zhang Qinghua, et al. The preparation and rheological behavior of carbon nanotubes / polystyrene nanocomposites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(1):10–12.
 - [4] 宋剑斌, 杨文斌, 陈丽红, 等. ABS/PETG 双连续相形态及流变性能研究 [J]. 塑料工业, 2013, 41(5):101–104.
Song Jianbin, Yang Wenbin, Chen Lihong, et al. Study of co-continuous phase and rheological behavior of ABS / PETG composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(5):101–104.
 - [5] 胡琳, 郑鹏程, 张彩霞, 等. 煤基均聚聚丙烯 1100N 性能研究 [J]. 石化技术, 2014, 21(2):13–15.
Hu Lin, Zheng Pengcheng, Zhang Caixia, et al. Study on properties of the coal-based homo-polypropylene 1100N[J]. Petrochemical Industry Technology, 2014, 21(2):13–15.
 - [6] Graessly W W. Viscosity of entangling polydisperse polymers[J]. Journal of Chemical Physics, 1967, 47(6):1942–1954.
 - [7] Graessly W W. Linear Viscoelasticity in entangling polymer systems [J]. Journal of Chemical Physics, 1971, 54(12):5143–5157.
 - [8] Uhland E D. anormale fließverhalten von polyae theylen hoher dichte[J]. Rheol Acta, 1979, 18(1):1–24.
 - [9] 吴其晔, 温学明, 王新, 等. 聚乙烯及其共聚物熔体有规挤出畸变的定量描述 [J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2004, 24(4):318–322.
Wu Qiye, Wen Xueming, Wang Xin, et al. Quantitative description of the regular extrusion distortion of PE and its copolymer melts[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2004, 24(4):318–322.
 - [10] Wang Shiqing. Molecular transitions and dynamics at polymer wall interfaces: origins of flow instabilities and wall slip[J]. Advances in Polymer Science, 1999, 138:227–275.