

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.020

聚丙烯熔体流动速率测定影响因素的考察

刘实,朱志庆,叶丽红

(中国石化青岛炼化有限责任公司,山东青岛 266500)

摘要:采用意大利 CEAST 7024.000 型熔体流动速率 (MFR) 测定仪,在 2.16 kg 负荷下测定聚丙烯 (PP) 样品的 MFR,考察了口模及料杆清洁情况、加料后样品压实情况、开始切割样品的控制方式、负荷开始加载时间、氮气吹扫等操作因素对测定结果准确度及精密度的影响,得到了加料后样品压实情况对测定结果影响最大的结论,从而规范了操作,保证了 PP MFR 测定结果的准确度及精密度。

关键词:熔体流动速率;影响因素;准确度;精密度

中图分类号: TQ317.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)12-0090-04

Affective Factors on Melt Flow Rate Determination of Polypropylene

Liu Shi, Zhu Zhiqing, Ye Lihong

(Sinopec Qingdao Refining & Chemical Co. Ltd., Qingdao 266500, China)

Abstract: Melt flow rate (MFR) determination of polypropylene (PP) sample was done with a 2.16 kg load on the CEAST 7024.000 type MFR test instrument made in Italy, the influences of operational factors such as the cleaning of the die and piston in the instrument, sample compacting conditions after pouring the sample materials into the instrument, control model of start-cutting sample, the beginning loading time of the load and nitrogen blowing or not before the experiment on the accurate and precise of the determination datas were investigated. The analysis result was performed to find out the reasons and the influence degrees of these factors, and the result is got that the effects of the sample compacting conditions after pouring the sample materials into the instrument play the most important role. Thus, a superior operation is recommended which may provide accurate and precise results.

Keywords: melt flow rate; affective factor; accuracy; precision

熔体流动速率 (MFR) 是评价热塑性塑料特性的重要指标,可参考其测定值对聚合物的交联程度、分子量及其分布等性质进行分析,对于指导生产、选择生产工艺、控制塑料产品质量等有十分重要的意义。ASTM 及 ISO 都有测定 MFR 的相应标准,如: ASTM D 1238-2004 及 ISO 1133:2005(E),我国也有 MFR 测定的标准方法 GB/T 3682-2000,但是这些标准对于测定过程中的一些操作细节条件均无明确的规定。前人虽对聚丙烯 (PP) 的 MFR 影响因素进行了许多研究^[1-7],但研究内容均针对试验温度、抗氧剂用量、产品分子量等技术参数,而对于操作的影响研究甚少。

笔者发现,在基于国家标准的情况下,采用相同的测试条件,对同一样品的不同操作可能会给 MFR 测定结果带来较大影响。笔者在 2.16 kg 负荷下对 PP 的 MFR 进行测定,在满足标准要求条件下,进行多次实验,考察口模及料杆清洁情况、加料后样品压实情况、开始切割样品的控制方式、负荷

开始加载时间、氮气吹扫等操作条件对测定结果准确性及精密度的影响,并且通过对测定结果的实验数据分析,提出了减少测定偏差,提高测定准确度与精密度的操作办法。

1 实验部分

1.1 实验材料

PP: 国家 GSB 标准物质 PP-M, MFR 标准值范围为 2.19 ± 0.11 g/10 min。

1.2 实验仪器

MFR 测定仪: 7024.000 型,支持时间控制和位移控制两种开始切割样品的控制方式,意大利 CEAST 公司。

1.3 实验条件、方法及步骤

实验条件: 实验温度为 230℃; 负荷为 2.16 kg; 测定距离为 30 mm。

实验方法: 采用 GB/T 3682-2000 中的 A 法,

联系人: 刘实,硕士,主要从事石油化工产品性质研究

收稿日期: 2014-10-08

此法等同于 ISO 方法中的 A 法,通过称量切割样品,计算出 10 min 通过标准口模的质量。

实验步骤: (1) 将 MFR 测定仪升温至 230 ℃,恒温至少 15 min 以上; (2) 用托盘天平 (准确至 0.1 g) 称取 4 g 左右样品装入料筒,在加负荷或不加负荷的情况下预热; (3) 装料完成后 4 min,温度应恢复到所选定的温度,然后加载负荷,让活塞在负荷重力作用下下降,直至挤出没有气泡的样条; (4) 逐一收集按一定时间间隔切割的挤出样条,用天平 (准确至 0.1 mg) 称量,计算它们的平均质量,按 GB/T 3682-2000 中的计算公式计算 MFR,同时计算测定结果的平均值 $\overline{\text{MFR}}$ 。

2 结果与讨论

为保证考察的准确性,在考察过程中,仅改变被考察项的操作方法,其它操作步骤均相同并参照以下方法进行: ①使用前深度清洁口模及料杆; ②加料前用氮气吹扫料筒内部; ③加料后立即压实样品; ④加料后,无负荷预热 240 s 后加载 2.16 kg 负荷; ⑤以位置控制作为开始切割样品的方式,位移传感器显示移动 50 mm 时开始切割。

2.1 口模及料杆清洁程度对 MFR 测定结果的影响

按照标准 GB/T 3682-2000 中的要求,实验用的仪器应保证清洁,作者对口模及料杆进行了简单清洁和深度清洁 (用专用清洁膏清洁),在未压实样品的情况下测定了两种清洁程度下样品的 MFR,结果列于表 1。

表 1 不同清洁程度对 MFR 测定结果的影响

项 目	清洁程度		
	简单清洁	深度清洁 1 ¹⁾	深度清洁 4 ²⁾
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	2.418	2.687	2.427
	2.452	2.715	2.451
	2.411	2.544	2.491
	2.502	2.480	2.499
	2.565	2.466	2.494
	2.539	2.459	2.469
$\overline{\text{MFR}}/[g·(10 min)^{-1}]$	2.481	2.558	2.472
实验标准偏差 / %	6.400	11.500	2.800

注: 1) 深度清洁 1 是指用专用清洁膏清洁后,被测材料 MFR 的第 1 次实验测定结果; 2) 深度清洁 4 是指用专用清洁膏清洁后,被测材料 MFR 的第 4 次实验测定结果。

从表 1 可以看出,3 组测定结果都超出标准物质的 MFR 标准值要求的范围,这是因为 3 组实验都是在加料后没有压实料筒中材料的情况下进行的,这有可能造成样品氧化降解,从而使测定结果偏大。此外,还可以看出简单清洁的条件下,测定结果的精密度远低于深度清洁 4 下的精密度,但深度清洁 1 下的精密度却要高于简单清洁下的精密度,由

此可以知道,对口模及料杆的清洁情况可以影响测定结果的精密度。以上的数据结果表明,进行深度清洁后,残留于口模及料杆的清洁膏对测定结果有较大的影响,因此,为消除掉残留清洁膏对测定结果的影响,应在使用清洁膏进行深度清洁后,应用被测材料再进行几次实验,待测定结果稳定再保留所测定的结果。

2.2 氮气吹扫对 MFR 测定结果的影响

在加入样品前向料筒中吹扫氮气,可以驱赶料筒中的氧气,避免样品在实验过程中氧化降解。在标准操作条件下,对氮气吹扫前后的实验结果进行了考察,如表 2 所示。

表 2 氮气吹扫对 MFR 测定结果的影响

项 目	采用氮气吹扫	不采用氮气吹扫
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	2.109	2.145
	2.117	2.151
	2.134	2.177
	2.144	2.203
	2.135	2.224
	2.150	2.248
$\overline{\text{MFR}}/[g·(10 min)^{-1}]$	2.135	2.202
实验标准偏差 / %	1.600	4.700

由表 2 可见,无论是否采用氮气吹扫,测定结果都能够满足标准值的准确度要求。但是受到料筒中空气的影响,在不用氮气吹扫的情况下,测定结果不仅稍稍偏高,同时在实验过程中各数据的增加程度也更明显,相邻数据的变化量约为 0.02,大于采用氮气吹扫实验中所测数据的变化量。这说明氮气吹扫在 MFR 测定过程中比较重要。这一点在测定热敏性样品和较易氧化的粉末状样品时表现更为明显。

2.3 加料后样品压实情况对 MFR 测定结果的影响

压实预热的样品对于测定结果有十分明显的影响,不仅影响到分析结果的精密度,也影响到了结果的准确性。对同一种样品在压实和不压实的情况下的 MFR 测定结果进行了对比,结果见表 3,为考察不压实情况下的测量值波动情况,进行了两组试验,每组测定 6 次。

由表 3 可以看出,预热样品被压实后,得到的测定结果处于标准值所要求的范围内,准确度较高,而且标准偏差也很小,精密度十分高。而未经压实的样品测定结果不仅超出了标准值的限定范围,两组数据各自的标准偏差都比较大,数据离散度也较高。同时,未经压实的两次实验测定结果也存在较大的差异。

在将样品装入料筒后,将样品压实的操作可以

表3 样品压实情况对 MFR 测定结果的影响

项 目	样品压实情况		
	压实样品	未压实样品 1	未压实样品 2
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	2.125	2.418	2.281
	2.121	2.452	2.338
	2.169	2.411	2.393
	2.174	2.502	2.513
	2.174	2.565	2.471
	2.179	2.539	2.460
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	2.157	2.481	2.410
实验标准偏差 / %	2.600	6.400	8.900

驱赶出存在于样品颗粒之间的空气,使样品在无氧条件下预热,有效地避免了样品在预热过程中的氧化降解。在不经压实的测定过程中,在样品颗粒之间空气的氧化作用下,被测样品在高温下降解,导致流出速度过快,测定结果远远高出样品的标准结果,同时,在不同的实验中,样品的降解程度不同,是导致测定结果不平均和结果离散度高的主要原因。

2.4 负荷开始加载时间对 MFR 测定结果的影响

对样品加载负荷的大小在国标中有明确的规定,但是负荷的开始加载时间却没有明确说明。因此,测定了将加入的样品预热 240 s 后开始加载负荷和加入样品时就立即加载负荷(即负荷开始加载时间分别为 240 s 和 0 s)这两种情况下的 MFR,在每种情况下均测试了两组数据,记为 1[#] 和 2[#],结果见表 4。

表4 负荷开始加载时间对 MFR 测定结果的影响

项 目	负荷开始加载时间 / s			
	240		0	
	1 [#]	2 [#]	1 [#]	2 [#]
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	2.109	2.125	2.158	2.173
	2.117	2.121	2.164	2.194
	2.134	2.169	2.18	2.216
	2.144	2.174	2.169	2.234
	2.135	2.174	2.179	2.240
	2.150	2.179	2.198	2.242
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	2.132	2.157	2.175	2.216
实验标准偏差 / %	1.600	2.600	1.400	2.800

从表 4 对比的结果看出,不同负荷开始加载时间对 MFR 测定结果的影响不大,各自的标准偏差也都比较小。和 240 s 开始加载负荷所测得的结果相比较,0 s 开始加载负荷所测的两组结果差值稍大,这可能是由于加载负荷的时间较长,样品在料筒中受力情况较前者更复杂引起的。对于 MFR 较大的样品而言,为避免样品在预热过程中的流失,应在 240 s 时开始加载负荷进行实验。

2.5 开始切割样品的控制方式对 MFR 测定结果的影响

样品开始切割的控制方式对于测定结果有一

定程度的影响。GSB 标准物质操作规程中要求总预热时间达到 360 s 时开始切割样品,因此在时间控制方式中采用上述操作规程;同时采用位移控制方式进行实验,在位移传感器显示移动 50 mm 时开始切割样品。两种方式下 MFR 测定结果列于表 5。

表5 开始切割的控制方式对 MFR 测定结果的影响

项 目	控制方式	
	时间控制方式	位移控制方式
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	2.109	2.094
	2.117	2.118
	2.134	2.131
	2.144	2.167
	2.135	2.181
	2.150	2.196
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	2.132	2.148
实验标准偏差 / %	1.600	4.000

刘林谦^[4] 等对切样位置进行了考察,认为切样位置对于测定结果有较大影响,但从表 5 中可以看出,两种控制方式的测定结果均满足标准值所要求的限定范围,两组测定结果的标准偏差也都比较理想。这是因为,在以位移控制的实验中,发现开始切割的时间为 309 s。由于本实验中两种控制方式的开始切割时间差少于 1 min,差别较小,从而未能导致测定结果出现明显不同。

2.6 PP 的 MFR 测定实验中的操作规范

塑料的物化性质较复杂,对不同材料 MFR 的测定方法还需要进一步考察。但对于 MFR 较小的 PP 材料来说,测定其 MFR 时的操作应以氮气吹扫 5~10 s 后将 4 g 样品装入料筒并压实,无负荷预热 240 s 后开始加载负荷,加载负荷后 360 s 时开始切样(330 s 时料杆下刻线大致位于仪器料筒上表面水平),切样时间间隔 60 s 为宜。

3 结论

样品加入料筒后的压实情况对 PP 的 MFR 测定结果影响最大,而口模及料杆的清洁情况,以及氮气吹扫对测定结果的影响也较明显。相比之下,开始切割的控制方式在开始切割时间相差较小的情况下对于测定结果的影响也较小,而负荷开始加载的时间对 MFR 较小的样品影响也不很明显。

参考文献

- [1] 刘林谦,朱晓晶,王吉钰,等. 21.6 kg 负荷熔体流动速率的测定及其影响因素[J]. 化工科技,2008,16(4):41-43.
Liu Linqian, Zhu Xiaojing, Wang Jiyu, et al. Determination of the 21.6 kg load weight melt flow rate and affective factors[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2008, 16(4):41-43.
- [2] 夏文兵. 聚丙烯熔体流动速率的测定及相关参数的研究[J]. 现代仪器,2003(2):31-33.

- Xia Wenbing. Melt flow rate (MFR) determination of polypropylene (PP) and study on its relationship parameters[J]. Modern Instruments, 2003(2):31-33.
- [3] 汪浩. 熔体流动速率的测定及其影响因素[J]. 齐鲁石油化工, 1997, 25(4):299-301.
- Wan Hao. Melt flow rate (MFR) determination and studies on influences[J]. Qilu Petrochemical Technology, 1997, 25(4):299-301.
- [4] 丁雪佳, 余鼎声, 张琦, 等. 熔体流动速率与温度关系的初步探讨[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(5):157-160.
- Ding Xuejia, Yu Dingsheng, Zhang Qi, et al. The preliminary studies on the relation between melt flow rate and temperature[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2003, 19(5):157-160.
- [5] 舒焦. 影响聚丙烯熔体流动速率测试因素的探讨[J]. 安庆石化, 2000, 22(4):58-59, 62.
- Shu Jiao. Studies on polypropylene melt flow rate infectors[J]. Anqing Petrochemical Technology, 2000, 22(4):58-59, 62.
- [6] 陆峰, 刘红军, 于红. 影响聚丙烯熔体流动速率的因素[J]. 炼油与化工, 2003, 14(1):18-20.
- Lu Feng, Liu Hongjun, Yu Hong. Factors influencing on polypropylene melt flow rate[J]. Refining Chemical Industry, 2003, 14(1):18-20.
- [7] 魏瑶, 王千予. 影响熔体流动速率测试精密度和因素[J]. 化学工程与装备, 2011(12):71-73.
- Wei Yao, Wang Qianyu. Influencing factors on polypropylene melt flow rate precision[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2011(12):71-73.

PBT 基础树脂进军海外汽车领域

近期, 蓝星 Starester™ Xtrem VOC 系列低挥发型 PBT 基础树脂在南通星辰 6 万 t PBT 基础树脂装置上批量生产, 产品覆盖了 PBT 主要常规特性黏度等级 (0.79 ~ 1.15 dL/g)。目前, 产品已交付某国际知名的改性工程塑料企业, 正式进入海外汽车应用领域。该产品保持了 PBT 工程塑料优异的物理力学性能和外观品质, 同时有机可挥发物 (VOC) 含量低, 热稳定性优异。

Starester™ Xtrem VOC 系列 PBT 基础树脂系列产品的 VOC 含量仅为通用级 PBT 基础树脂的 50%, 该产品空气条件下在熔融温度范围内的热损失质量低于普通 PBT 树脂在氮气氛围下的热损失质量, 呈现良好的热稳定性和极低的 VOC 含量。经国内外同行业产品对标检测分析, Starester™ Xtrem VOC 系列 PBT 树脂的 VOC 总含量位于国际领先水平。

该新型 PBT 基础树脂主要面向汽车和高端电子电气领域, 应用于对 VOC 含量有较苛刻要求的领域, 如汽车内饰部和零部件、汽车前大灯饰框、高端电子电器等。

据悉, 采用蓝星低挥发型 PBT 基础树脂改性生产的车灯饰框用免喷涂型改性 PBT 工程塑料产品, 经全球领先的汽车车灯供应商全面评价, 雾度值低至 2.9%(160℃, 24 h), 产品综合性能指标位于行业领先水平。(慧聪塑料网)

常州石墨烯大规模产业化, 第六元素上市新三板

常州第六元素材料科技股份有限公司 (以下简称“第六元素”) 上市新三板, 并签订石墨烯防腐涂料、改性高分子材料等多项研发生产协议

近日, “第六元素”在北京产权交易所举行新三板挂牌仪式暨新闻发布会。常州市委书记阎立、副市长王成斌和国务院参事、中国产学研合作促进会常务副会长石定寰、中国石墨烯产业联盟秘书长李义春等到场祝贺, 并与公司董事长瞿研共同敲响开市宝钟。

“第六元素”成为国内石墨烯行业首家新三板挂牌企业, 这标志着常州石墨烯进入大规模产业化阶段。

新闻发布会上, “第六元素”与江苏海力风电设备科技

有限公司、江苏道森新材料有限公司签订石墨烯防腐涂料战略合作框架协议, 与四川大学高分子材料工程国家重点实验室签订战略合作协议, 进一步推进石墨烯改性高分子材料的开发应用。

“第六元素”专业从事粉体石墨烯研发、生产和营销, 成立于 2011 年 11 月, 注册资本 5 000 万元。作为江苏省石墨烯产业技术创新战略联盟理事长单位, 公司与江南石墨烯研究院、中国科技大学等开展产学研合作, 2013 年建成大规模制备、全自动控制的粉体石墨烯生产线。公司在新三板上市后通过融资将扩大产能, 预计 2016 年可年产 1 000 t 粉体石墨烯, 销售收入超 6 亿元。

石墨烯粉体是涂料、复合材料、锂电池及超级电容器的核心材料, 属国家重点支持新材料领域。今年 1~8 月, 常州市碳材料产业实现产值 16.71 亿元, 同比增长 21%。碳元科技、二维碳素等石墨烯企业也正积极争取登陆海内外资本市场。未来两年, 常州市预计新实施产业项目总投资超过 10 亿元。(中国常州网)

欧盟拟立法减少轻型塑料购物袋使用

欧盟常驻代表委员会与欧洲议会近日达成了一项法律草案, 拟采取措施在欧盟范围内减少轻型塑料购物袋的使用。

草案规定各成员国可在两种措施中做出选择: 一种是逐步减少每人每年使用轻型塑料购物袋的数量, 到 2019 年减至 90 个, 到 2025 年减至 40 个; 另一种是到 2018 年, 不再向消费者免费提供轻型塑料购物袋。

此项草案预计将于 2015 年初完成审批流程, 此后欧盟各成员国将有 18 个月的时间把它纳入本国立法。

轻型塑料购物袋指厚度小于 50 μm 的塑料袋, 这是欧盟范围内目前使用量最多的塑料袋。与较厚一些的塑料袋相比, 这类塑料袋往往很难回收再利用, 因此容易造成浪费, 对环境危害也更大。

欧盟相关统计数据显示, 2010 年, 每个欧盟公民年均使用 198 个塑料袋, 其中 90% 属于轻型塑料袋, 如果不加以控制, 其用量还将进一步增加。(科技日报)