

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.02.021

流变学方法研究共聚甲醛分子量及其分布

冯清正^{1,2}, 姜立忠¹, 杨洪庆², 张英伟¹, 孙长江¹, 潘小君¹

(1. 北京旭阳化工技术研究院有限公司, 北京 100070; 2. 河北省煤化工工程技术研究中心, 河北邢台 054001)

摘要: 针对聚甲醛(POM)分子量及其分布测试较为困难的情况,采用旋转平板流变仪对不同牌号的市售共聚 POM 树脂的流变性能进行了测试,利用复合黏度和角频率的关系曲线得到了零切黏度,然后利用零切黏度与重均分子量的关系式得到了不同牌号 POM 的分子量,同时利用 Vinogradov 模型和 Carreau-Yasuda 模型得到了其分子量分布曲线,并与凝胶渗透色谱(GPC)测试结果进行了对比。结果表明,采用流变学的方法可以快速、准确地测试 POM 树脂的分子量及其分布,其结果与 GPC 测试结果相差不大。另外,流变学法测试结果初步表明,零切黏度大的 POM 树脂的重均分子量较大,熔体流动速率较小的 POM 树脂的分子量分布较宽。

关键词: 流变学; 聚甲醛; 分子量; 分子量分布

中图分类号: O631.6+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)02-0089-03

Study on Molecular Weight and Distribution of Co-Polyoxymethylene by Dynamic Rheological Method

Feng Qingzheng^{1,2}, Jiang Lizhong¹, Yang Hongqing², Zhang Yingwei¹, Sun Changjiang¹, Pan Xiaojun¹

(1. Beijing Risun Chemical Technologies Institute Co. Ltd., Beijing 100070, China; 2. Hebei Coal Chemical Engineering Technology Research Center, Xingtai 054001, China)

Abstract : According to the conditions of the molecular weight and distribution tests of polyoxymethylene (POM) being difficult, rheological properties of several commercial co-POM were tested by means of rotational rheometer, the zero shear viscosity was obtained by the relationship between the complex viscosity and circular frequency, so the molecular weights of different POM were obtained from the relationship between the zero shear viscosity and weight average molecular weight, meanwhile, the molecular weight distributions of different POM were obtained from Vinogradov model and Carreau-Yasuda model. The results show that the molecular weight and distribution of POM can be characterized easily and quickly by rheological method, comparing with the results of GPC, the results obtained from rheological method show that the errors were very low. The results also show preliminarily that POM with larger zero shear viscosity has the bigger weight average molecular weight, and POM with lower melt flow rate has the wider molecular distribution.

Keywords : rheology ; polyoxymethylene ; molecular weight ; molecular weight distribution

聚甲醛(POM)树脂以其独特的力学性能、极好的耐疲劳性、良好的耐磨性、较小的蠕变性和化学稳定性,广泛应用于机械、汽车、精密仪器、传动轴承部件和电子等领域^[1]。POM 的分子量及分子量分布对 POM 的加工性能、力学性能、结晶性能以及耐热性能等有较大的影响,因而对其分子量及其分布的测定十分重要。

凝胶渗透色谱(GPC)法是测试聚合物分子量及分子量分布的有效工具,被广泛应用于实验和实际生产中。但是对于 POM 来说,因其结构特殊性,进行 GPC 测试时所用的常温溶剂仅有六氟丙酮水合物及六氟异丙醇两种^[2],这两种溶剂均价格昂贵且具有较大毒性,不适用于实际生产;而所用的高温溶剂如二甲基甲酰胺和间甲酚等由于开放的测

试环境使得 POM 发生一定程度的降解,从而对实验结果带来较大误差。熔体黏度法也可用来测试 POM 分子量,但只能得到重均分子量^[3],难以获得分子量分布的信息。这一特性致使 POM 树脂的分子量及其分布测定相当困难。

近来,随着流变学的发展,通过研究聚合物的流变特性也可对聚合物的分子量及其分布进行分析,从而建立新的分子量及其分布测试方法^[4-6]。如张晓亚等^[4]采用先进流变扩展系统对聚苯乙烯的分子量和分子量分布进行了测定,并且将所得的结果与 GPC 测试的结果进行了比较,认为采用先进流

联系人: 冯清正,工程师,主要研究方向为聚合物改性、聚合物复合材料开发等

收稿日期: 2013-11-27

变扩展系统可以有效地测定聚合物的分子量及分子量分布;占晓强等^[5]采用动态流变法对乙烯-四氟乙烯共聚物的平均分子量及其分布进行了测试,也获得了较为理想的结果;张慧慧等^[6]采用流变学的方法对纤维素的相对分子量分布进行了测试,并与 GPC 结果进行比较,证实用流变学方法预测的纤维素的相对分子量分布与 GPC 方法测得的结果是对应的。综上所述,采用流变学研究聚合物分子量及其分布的方法具有简单、快速、准确的特点,尤其对于 GPC 法来说具有环保无溶剂、可测难溶性聚合物(如 POM)的优点。

笔者采用旋转流变仪对 POM 树脂的流变性能进行测试,并在此基础上以动态流变学的方法测试了 POM 的分子量及分子量分布,并与 GPC 法的测试结果进行了比较。

1 实验部分

1.1 原材料

共聚 POM:市售,选用了 7 种 POM,分别编号为 1[#],2[#],3[#],4[#],5[#],6[#] 和 7[#],其中 1[#]~5[#] 为不同厂家生产的 POM,其熔体流动速率(MFR)均在 9.0 g/10 min 左右,5[#],6[#] 及 7[#] 则为同一公司生产的不同 MFR 的 POM,6[#] POM 的 MFR 为 2.5 g/10 min,7[#] POM 的 MFR 为 45 g/10 min。

1.2 主要设备及仪器

旋转平板流变仪:MARS II 型,德国 Hakke 公司。

1.3 流变性能测试

在氮气保护及 170℃ 环境下,采用旋转平板流变仪对不同种类的 POM 树脂进行动态频率扫描及稳态流动剪切测试。

2 结果与讨论

2.1 流变学方法测试 POM 分子量

聚物流变学研究表明,在低剪切速率下,高聚物熔体的零剪切黏度 η_0 与重均分子量 $\overline{M}_w$ 之间存在 $\eta_0 \propto \overline{M}_w^\alpha$ (其中, α 为幂指数,一般为 3.4) 的联系,因此可以由此得到聚合物的 $\overline{M}_w$ 。图 1 示出 2[#]~5[#] POM 熔体复数黏度 η^* 与角频率 ω 的关系曲线。

从图 1 可以看出,随着 ω 的降低,各 POM 熔体的 η^* 均逐渐增大,且趋向平缓。在低频区域,由 η^* 外推可得 η_0 ,并由上述 $\overline{M}_w$ 的关系式计算 $\overline{M}_w$,结果见表 1。

从图 1 及表 1 可以发现,所选市售不同牌号的 POM 树脂的 $\overline{M}_w$ 都非常接近,总体上看, η_0 大的

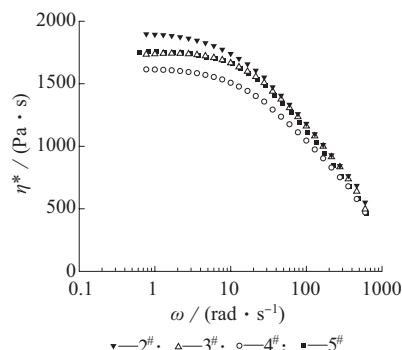


图 1 POM 熔体 η^* 与 ω 关系曲线

表 1 POM 树脂的 η_0 和 $\overline{M}_w$

POM 树脂编号	$\eta_0 / (\text{Pa} \cdot \text{s})$	$\overline{M}_w$
1 [#]	1762	1.66×10^5
2 [#]	1927	1.70×10^5
3 [#]	1767	1.66×10^5
4 [#]	1752	1.65×10^5
5 [#]	1773	1.66×10^5

POM $\overline{M}_w$ 较大,如 2[#] POM 树脂。以上结果可以定量描述 POM 树脂的分子量大小。

为进一步证明采用流变学测试 POM 树脂分子量方法的可行性,亦采用 GPC 的方法对 POM 树脂的 $\overline{M}_w$ 进行了测试,并与流变学法结果进行比较,结果如表 2 所示

表 2 流变学方法与 GPC 法测试的 $\overline{M}_w$ 结果对比

POM 树脂编号	流变学法	GPC 法
1 [#]	1.66×10^5	1.70×10^5
2 [#]	1.70×10^5	1.75×10^5
3 [#]	1.66×10^5	1.69×10^5
4 [#]	1.65×10^5	1.69×10^5
5 [#]	1.66×10^5	1.71×10^5

从表 2 可以看出,流变学法测试的 POM 树脂 $\overline{M}_w$ 结果与 GPC 法测试的结果相比差别很小,测试结果在其误差的允许范围中,这说明采用流变学法测试 POM 树脂的分子量是完全可行的。

2.2 流变学方法研究 POM 分子量分布

由于 POM 是半结晶性聚合物,当温度偏低时,熔体会出现结晶现象,从而限制了由时温叠加方法获得高频时动态黏度数据的方法的应用。为解决这一问题,采用如式 (1) 所示的 Vinogradov 模型对现有实验数据进行拟合,得到高频数据。

$$\frac{\eta_0}{\eta^*} = \sum_{i=0}^N A_i \omega^{i\nu/N} \quad (1)$$

式中: A ——系数;

N ——高频区频率点数目;

ν ——熔体剪切变稀区的斜率。

通过 Carreau-Yasuda 黏度模型求解向低频段拓展数据,获得低频数据;再按式 (2) 计算分子量分布。

$$w(\lg m) = \left(\frac{-\ln 10}{mv^2} \right) \left(\frac{\eta^*}{\eta_0} \right)^{1/\alpha} \left[\alpha \frac{d^2 \ln \eta^*}{d \ln \omega^2} + \frac{v \frac{d \ln \eta^*}{d \ln \omega}}{\left(\frac{d \ln \eta^*}{d \ln \omega} \right)^2} \right] \quad (2)$$

式中: $w(\lg m)$ ——分子量分布函数;

m ——约化分子量。

图2示出1[#]~5[#] POM树脂的分子量分布。

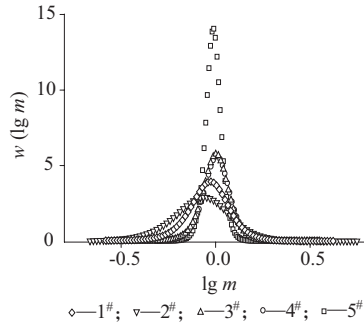


图2 不同牌号市售 POM 的分子量分布曲线

从图2可以看出,对于MFR相近的POM树脂,5[#]树脂的分子量分布较窄;而4[#]和3[#]树脂分子量分布比较接近,但比1[#]树脂宽些;相对于其它POM,1[#]和2[#]树脂分子量分布均较宽,尤其是1[#]树脂的分子量分布最宽。

将所得到的分子量分布指数与GPC测试结果相比较,结果如表3所示。

表3 流变学方法与GPC法测试的分子量分布指数对比

POM 树脂编号	流变学法	GPC 法
1 [#]	2.976	2.99
2 [#]	2.905	2.90
3 [#]	2.839	2.81
4 [#]	2.806	2.82
5 [#]	2.703	2.68

从表3可以看出,虽然流变学法测试的分子量分布指数与GPC法测试结果略有差异,但基本保持一致。

图3示出不同MFR的POM的分子量分布曲线。

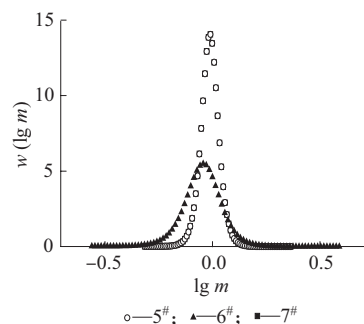


图3 不同MFR的POM树脂分子量分布曲线

从图3可以看出,当POM的MFR较小时,如

6[#]树脂,其分子量分布较宽;当POM的MFR较大时,如5[#]与7[#]树脂,两者的分子量分布曲线相对6[#]树脂较窄且几乎一致。

4 结论

(1) 通过旋转平板流变仪对市售共聚POM树脂的流变性能进行了研究,然后利用 η^* 与 ω 的关系曲线得到了 η_0 ,并利用 η_0 与 $\overline{M}_w$ 的关系式得到了 $\overline{M}_w$,其与GPC测试的 $\overline{M}_w$ 相差不大,表明采用流变学法测试POM树脂的分子量及其分布是可行的。

(2) 利用流变学方法测试各牌号POM树脂分子量及其分布所得到的结果初步表明: η_0 大的POM树脂 $\overline{M}_w$ 较大;MFR小的POM分子量分布较宽。

参考文献

- [1] 钱知勉. 聚甲醛的改性方向及其应用[J]. 上海塑料, 2005, 9(3): 31-33.
Qian Zhimian. Modified direction and application of POM[J]. Shanghai Plastics, 2005, 9(3): 31-33.
- [2] 苏诚伟, 张德震, 徐种德, 等. 国内外聚甲醛产品的分析研究[J]. 绝缘材料, 2012, 45(2): 70-74.
Su Chengwei, Zhang Dezhen, Xu Zhongde, et al. Progress in POM product industry at home and abroad[J]. Insulating Materials, 2012, 45(2): 70-74.
- [3] 于建. 聚甲醛的制备、特性及应用[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(3): 41-44.
Yu Jian. The preparation, characteristics and application of polyacetal[J]. Engineering Plastics Application, 2001, 29(3): 41-44.
- [4] 张晓亚, 郭健, 宁强, 等. 利用流变仪测定聚苯乙烯的分子量和分子量分布的研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2007, 13(3): 202-205.
Zhang Xiaoya, Guo Jian, Ning Qiang, et al. Study on molecular weight & distribution of polystyrene by means of advanced rheology expanded system[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2007, 13(3): 202-205.
- [5] 占晓强, 包永忠, 黄志明, 等. 乙烯-四氟乙烯共聚物平均分子量及其分布的动态流变法测定[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(2): 122-125.
Zhan Xiaoqiang, Bao Yongzhong, Huang Zhiming, et al. Determinations of mean molecular weight and molecular weight distribution of ethylene-tetrafluoroethylene copolymers by dynamic rheological method[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(2): 122-125.
- [6] 张慧慧, 张松洁, 邵惠丽, 等. 流变学方法预测纤维素相对分子量分布的可行性验证[J]. 东华大学学报, 2004, 30(5): 82-86.
Zhang Huihui, Zhang Songjie, Shao Huili, et al. Validate the feasibility of predicting the molecular weight distribution of cellulose by using rheological method[J]. Journal of Donghua University, 2004, 30(5): 82-86.