研究报告(202~ 205)

利用流变仪测定聚苯乙烯的分子量和分子量分布的研究

张晓亚, 郭　健, 宁　强, 吕存斌
(青岛帝科精细化学有限公司, 山东 青岛　266101)

摘　要: 用先进流变扩展系统 ARES(Advanced Rheology Expanded System) 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 的结果进行了比较, 发现误差非常小. 因此认为用 ARES 进行特定聚合物的分子量及分子量分布测定, 是一种快速、准确的测定方法, 对生产的质量控制有一定的帮助.

关键词: 流变仪; 分子量; 分子量分布
中图分类号: O657.7+2　　文献标识码: A　　文章编号: 1006-3757(2007)03-0202-04

目前, 对聚合物的分子量和分子量分布的测定, 首选的仪器为凝胶渗透色谱法(GPC). 它是一门传统的技术, 但是也存在一些缺点, 例如: 对高分子量的聚合物及长链支化度的聚合物的测试不灵敏, 在溶剂中非常难溶聚合物的测定不准确. 而利用先进流变扩展系统 ARES 测定, 具有操作非常简单, 测试周期短等特点. 它是在聚合物熔融过程中直接测量, 对高分子量及长链支化度的聚合物的测定非常灵敏[1]. 目前, 在国内用流变法测定聚合物的分子量及分布的文献还未见报道. 本文对聚苯乙烯 Polystyrene (PS) 的分子量和分子量分布进行了测定, 并和 GPC 的结果进行了比较, 旨在利用该技术对实际生产中产品的质量进行有效的控制.

1　实验部分

1.1　试样

PS: 粒料, 大日本油墨株式会社.

1.2　仪器设备和参数设置

流变仪系美国 TA 公司的产品, 仪器型号: ARES(如图 1 所示). 采用 25 mm 平行板测量系统, 以剪切模式测定样品的储能模量(G')、黏性模量(G''). 动态频率扫描的测试频率范围为 100~ 0.01 r/s, 测量是在 170 ℃下进行的.

GPC 的测试仪器是用 SHIMADZU 公司的 LC-10 ADvp 型凝胶渗透色谱仪. Shodex 柱子: KF-806M, KF-804, 803, 802, 801. 自动进样器为 SIL-10 ADvp, 示差折光检测器: RID-10A, 注温箱为 CTO-10Avp, 流动相: 色谱纯四氢呋喃(THF).

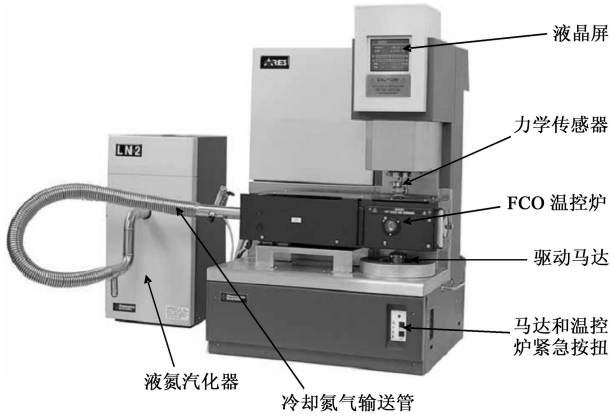

图 1　ARES 流变仪示意图

Fig. 1　Map of the exhibition for ARES

1.3　样品制备

ARES 测试样片在 250 ℃用 CG80NC Ⅱ注塑机注塑成型, 利用制样机制成直径为 25 mm, 厚度为 2 mm 的样片. 在湿度为 50±5 %, 温度为 23±2 ℃的恒温恒湿室中停放 24 h.

GPC 样品的制备是将 50 mg 聚苯乙烯充分溶于 10 mL 四氢呋喃溶液中静置 24 h 后用 0.21 μm

收稿日期: 2007-05-30;　修订日期: 2007-08-02.
作者简介: 张晓亚(1970-), 女, 高级工程师, 从事热分析及流变学分析工作.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

的针头微孔滤膜过滤. 测试温度 40 ℃, 进样量为 250 μL.

1.4　测试

1.4.1　流变仪测试理论

流变测试是建立在线性黏弹性理论的基础之上的. 聚合物只要是在它的线性黏弹区域中, 就可以用流变数据推算出其分子量, 流变测试得到的主要数据是样品的模量和松弛时间的长短, 分子缠结和分子量对其的影响非常大.

$$\eta_0 = K\ (M_W)^{\alpha[2]} \qquad (1)$$

η_0: 零剪切黏度(Pa/s).

K_λ: 分子量与(最大)松弛时间的关系方程中的比例因子.

M_w: 重均分子量(g/mol).

α: 松弛时间指数.

1.4.2　试验过程

如图 2 所示, 当重均分子量 M_W 小于临界分子量 M_c 时, 零剪切黏度 η_0 与分子量 M_W 成正比, 即公式(1)中, α= 1. 当 M_W 大于 M_c 时, 零剪切黏度 η_0 与分子量 M_W 的 3.4 次方成正比[3], 即公式(1)中, α = 3.4.

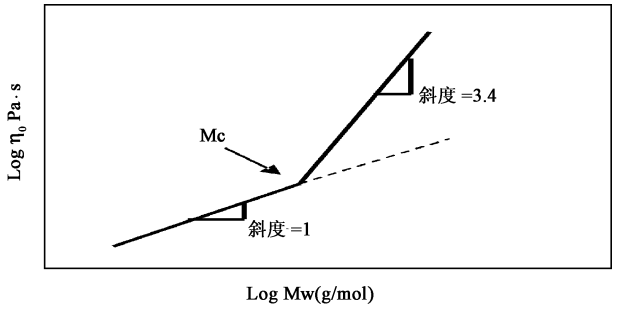

图 2　分子量与零剪切黏度的关系曲线

Fig. 2　Relationship between Mw and η0

如图 3 所示, 在玻璃化转变温度 Tg 以下时, 分子量对模量没有影响. 如果分子量较高而且材料的力学性能很重要时, 在玻璃化转变温度 Tg 时的模量下降基本上也与分子量无关. 除了极低的分子量的情况(分子量低于缠结分子量), 在橡胶平台的模量与分子量的依存性非常明显. 在没有真正的交联情况下, 橡胶态的模量由缠结所决定. 橡胶平台的长度与分子链的缠结数成函数关系[3].

缠结分子量(M_e): 缠结点间的分子量. 通过平台模量以及橡胶弹性的 Gaussian 理论就可以计算.

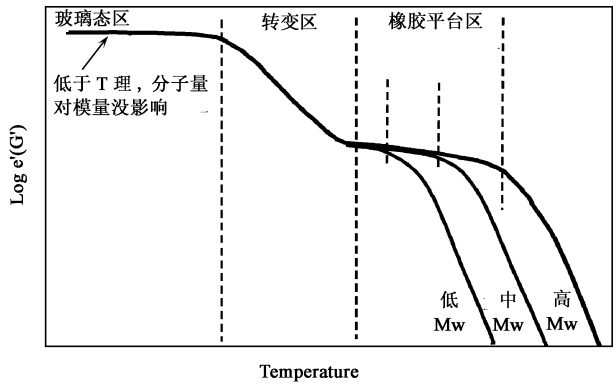

图 3　分子量与弹性模量的关系曲线

Fig. 3　Relationship between Mw and E′

$$Me = \rho RT / G_N[4] \qquad (2)$$

其中: G_N: 平台模量;

ρ: 材料的密度.

分子量大小不同, 对剪切速率的反应也不同, 分子量愈大, 对剪切速率愈敏感, 剪切引起的黏度降低愈大, 从第一牛顿区进入假塑区也愈早, 即在更低的剪切速率下便发生黏度随剪切速率增加而降低. 分子量愈低, 其黏度在较高的剪切速率下才开始下降, 偏离牛顿区. 因此流变给出的数据低频对应的是大分子, 高频对应小分子.

TA 公司软件首先计算一个连续的松弛谱, 这种谱图是物质固有的一种性质, 不能直接测量其分子量, 而需要事先了解 MWD 的相关知识(单峰、双峰, 正态分布或 Schulz-Flory 分布), 必须知道相应的活化能、橡胶平台的模量、松弛时间、临界分子量、交叉点后要有一个足够宽的频率范围去得到平台模量和终端区域. 在软件中将这些相关参数输入进去, 以作为标准曲线, 再将测试得到的曲线进行数学拟合.

2　结果与讨论

2.1　ARES 曲线的分子量及分子量分布测试结果

图 4 是由 ARES 测得的动态频率扫描测试曲线与标准曲线的拟合, 图 5 是通过 TA 仪器软件处理后的分子量分布曲线, 表 1 为同一批次聚苯乙烯中随机抽取的 7 个样品, 进行了流变动态频率扫描测试. 表中的误差系测试曲线与软件内存的标准曲线之间的差值.

2.2　与 GPC 测试结果的对比分析

将随机抽取的聚苯乙烯的 7 个样品的余料进行

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

了 GPC 测试, 测试结果见表 2.

对比表 1 和表 2 中的结果可以看出, 用流变仪进行分子量及分子量分布的测试结果在其误差的允许范围中.

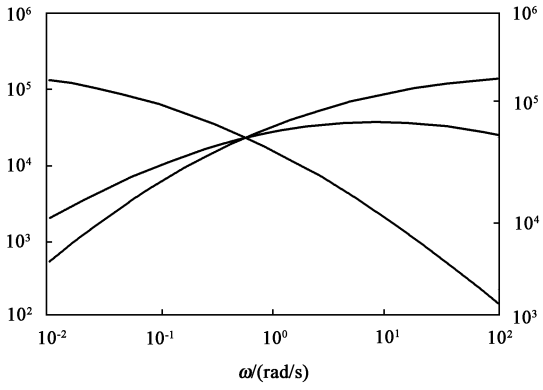

图 4 动态测试数据

Fig. 4 Dynamic data

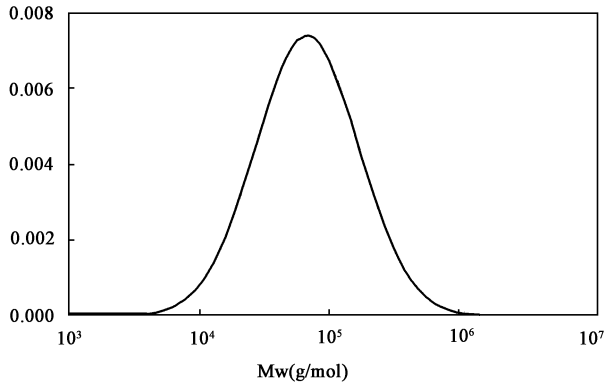

图 5 分子量分布曲线

Fig. 5 MWD curve

表 1 聚苯乙烯流变测试结果

Table 1 Results of Rheological testing for PS

	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
数均分子量 Mn	0.968× 10^5	1.151× 10^5	0.961× 10^5	1.03× 10^5	1.103× 10^5	1.123× 10^5	1.074× 10^5
重均分子量 Mw	2.167× 10^5	2.313× 10^5	2.138× 10^5	2.211× 10^5	2.288× 10^5	2.336× 10^5	2.288× 10^5
Z 均分子量 Mz	4.839× 10^5	4.639× 10^5	4.748× 10^5	4.737× 10^5	4.743× 10^5	4.85× 10^5	4.866× 10^5
Mw/Mn	2.237	2.0085	2.2253	2.146	2.0756	2.0799	2.1304
Error	0.07963	0.2789	0.07477	0.1405	0.1858	0.2243	0.1468

表 2 聚苯乙烯 GPC 测试结果

Table 2 Results of GPC testing for PS

	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
数均分子量 Mn	1.01× 10^5	1.21× 10^5	1.05× 10^5	1.15× 10^5	1.31× 10^5	1.13× 10^5	1.07× 10^5
重均分子量 Mw	2.23× 10^5	2.55× 10^5	2.74× 10^5	2.42× 10^5	2.67× 10^5	2.37× 10^5	2.17× 10^5
Z 均分子量 Mz	4.92× 10^5	4.84× 10^5	4.91× 10^5	4.61× 10^5	4.88× 10^5	4.74× 10^5	4.54× 10^5
Mw/Mn	2.21	2.06	2.19	2.09	2.02	2.12	2.11

3 结论

高分子物理是非常复杂的理论, 通常可利用的仅仅是近似的关系, 有相当的推测过程. 目前只有少数几种的聚合物才能进行该种测试, 而且影响流变测试结果的因素较多, 有时很微小的误差就能对 MWD 的排列产生较大的影响, 使样品的 MWD 和标准值在测试过程中发生一定偏离. 因此流变学理论不能代替体积排阻理论(SEC), 目前它被看作是对 SEC 理论的一种补充技术.

但是, 用流变仪进行分子量及分子量分布的测试作为监控实际生产的一种手段, 的确能快速的得到的数据, 在测试过程中容易操作控制.

参考文献:

[1] EI Mabrouk K, Bousmina M. Effect of molecular weight and shear on phase diagram of PS/PVME blend[J]. Rheologica Acta, 2006, 45(6): 959.

[2] WU Qi-ye, WU Jin-gan. Polymer Rheology[J]. Higher Education Press, 2002, 10: 133.

[3] XU Pei-xuan. Rheology of polymer and applications [J]. The Chemical Industry Press, 2003.7: 57.

[4] WU Qi-ye, WU Jin-gan. Polymer rheology[J]. Higher Education Press, 2002.10: 136.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Study on Molecular Weight& Distribution of Polystyrene by Means of Advanced Rheology Expanded System

ZHANG Xiao-ya, GUO Jian, NING Qiang, LU Cun-bin
(QingDao DIC Fine chemicals Co LTD, Qingdao, 266101, China)

Abstract: Molecular weight and distribution of Polystyrene were tested by means of Advanced Rheology Expanded System(ARES), comparing with the results of GPC. The results showed that errors were lower. This method was very easy and quick, some helpful guidance on quality control of process has been provided.

Key words: advanced rheology expanded system; molecular weight; molecular weight distribution
Classifying number: O657.7^{+}2

仪器行业专门的在线技术交流平台- 仪器论坛

仪器论坛(http://bbs.instrument.com.cn)是由仪器信息网(http://www.instrument.com.cn)与中国分析测试协会、北京大学化学系、清华大学分析中心等多个单位共同建设,也是仪器行业内有影响力的技术交流平台,每天都有 2 万多人访问论坛,每日发帖量超过 1500 篇. 仪器论坛有着良好的互助氛围,只要有人在论坛提出自己的问题和疑惑,总会有很多热心的同行积极地帮忙寻找答案,从而通常提问者都能得到满意的专业答复,同时还有可能在交流的同时找到真正志同道合的朋友

论坛由具有丰富仪器行业工作经验的工作人员和专家根据仪器种类和应用领域划分为 150 余个版块,如最热门的液相色谱、气相色谱、原子吸收光谱、质谱、物性测试、RoHS/WEEE 指令等版块.

仪器论坛还最新推出"厂商论坛"和"产品论坛",让仪器厂商以公司名义在仪器论坛开设专门版面,充分利用仪器论坛这个平台为广大用户提供方便的在线售前售后服务和咨询,同时也方便使用同一公司仪器的用户们能够更有针对性的进行技术交流. 仪器论坛中的厂商论坛都由厂商指定的销售和技术支持人员担任版主为大家服务,所提供的信息和技术资料都是官方正式的、值得信赖的信息. 目前已有江苏汉邦、上海伍丰、岛津、安捷伦四家仪器公司开设了厂商论坛或产品论坛,欢迎这些厂商的用户及对这两家公司的产品感兴趣的用户前往相应版面参加讨论.

为更好地建设仪器论坛,我们衷心希望更多的用户能加入到版主队伍中来,和我们一起共同建设这个仪器行业难得的技术交流平台. 目前已经有 100 多位热心用户在论坛中担任版主为大家服务,其中既有经验丰富的仪器操作人员,也不乏行业内著名的分析专家. 做版主是一个义务性质的工作,在为大家服务的同时,自己也可以得到提高并结交新朋友. 论坛每半年会评选一次优秀版主,获奖版主将得到 1000- 3000 元不等的奖金. 申请版主者必须是仪器信息网已注册的认证 VIP 用户,有一定的专业技术背景和空闲时间,原则上注册时间超过 3 个月,论坛发贴量超过 50 篇.

版主在线申请: http://www.instrument.com.cn/resume/bm.asp
论坛客服电话: 010- 51299927- 104
E- Mail: xiaoyu@instrument.com.cn; 4077@instrument.com.cn

(仪器信息网 www.instrument.com.cn 供稿)

2007- 6- 11

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net