

茂金属聚乙烯的流变性与加工性*

曾继军 李育英 何嘉松**

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 研究了丁烯-1 共聚的茂金属聚乙烯(mPE)的流变性,发现茂金属聚乙烯的窄分子量分布导致它在挤出加工剪切速率范围里熔体粘度高、对剪切敏感性差以及熔体从牛顿型转为非牛顿型所需的剪切速率、转变应力高,在挤出加工条件下流动性差,加工困难.对茂金属聚乙烯(mPE)进行改性制得 MmPE, MmPE 熔体对温度、剪切速率的敏感性提高,在加工温度、加工剪切速率范围里的表观粘度降低,加工流动性得到了显著的改进,可在普通聚乙烯加工设备,制备性能优良的茂金属聚乙烯薄膜制品.

关键词 茂金属聚乙烯,流变性,改性,加工,薄膜

自从 1991 年 Exxon 公司首先实现了茂金属聚乙烯的工业化生产,茂金属催化剂的工业化以及使用茂金属催化剂实现聚烯烃的高性能化和开发新型聚烯烃已成为聚烯烃技术的开发热点^[1]. 与传统的聚烯烃工业用催化剂相比,茂金属催化体系具有以下特点,1) 较高的催化活性;2) 单一的活性中心,使聚合物分子量分布变窄,共聚单体的分布更加均匀;3) 可以制备具有特殊性能的新型树脂;4) 可以生产出分子结构满足应用要求的聚合物.已经工业化的茂金属聚乙烯,分子量分布和组成分布窄,薄膜强度、热封性、己烷萃取率等比传统固体催化剂有大幅度的改进.还有一些产品具有超常规的透明性和柔软性.但是,茂金属聚烯烃因分子量分布窄,存在着熔融粘度高、加工性差的问题.目前,能否在普通聚烯烃加工设备上顺利加工是影响茂金属聚烯烃发展的一个重要因素^[2].

我国茂金属催化剂和聚烯烃的研究和开发始于 80 年代中期.目前,不仅研究论文数量少,而且更多的研究工作都集中于催化剂与聚合方面,较少延伸到对茂金属催化树脂的加工和应用.与国际上茂金属聚烯烃的研究和开发工作存在很大的差距.

本文以不含加工助剂的国产茂金属聚乙烯作为研究对象,并选用传统聚合工艺制备的薄膜级聚乙烯作为参比;用旋转流变仪研究了它们流变性能的差异,对加工性差的茂金属聚乙烯进行了有针对性的改进,使用改性材料制备了性能优良

的茂金属聚乙烯膜制品.

1 实验部分

1.1 材料

两种原料分别是国产乙烯与丁烯-1 共聚的茂金属聚乙烯,中国石化总公司石油科学研究院中试产品,记为 mPE;作为对比,选用国内普遍采用的薄膜级,同样是乙烯与丁烯-1 共聚的聚乙烯,燕山石化公司的低密度聚乙烯 1F7B,简称为 PE1F7B.原料的基本性质参见表 1.

Table 1 Characteristics of materials used

Code	Density* (g/cm ³)	MI* (g/10min)	Branch degree**	M _n ***	M _w ***	M _w *** /M _n ***
mPE	0.938	1.69	27.4	21473	45769	2.1
PE 1F7B	0.92	7	55	15049	101958	6.8

*obtained from supplier; ** measured by FTIR; *** measured by PL-210 GPC

1.2 流变测试

流变实验是用 Rheometric Scientifics 公司的 DSR-200 型平行板流变仪进行.平行板直径 2mm,间距 1mm.实验步骤为 1) 实验样品的制备,样品的粒料在 180℃ 下加入 Mini-Max Molder CS-183 MMX 小型注塑机的料筒中加热 5min 熔融,然后挤出到厚 2mm 的片状模具中制成薄片;2) 应力扫描实验,在一定温度下,选定频率为 1Hz,在应力 1~5000Pa 范围里进行扫描,确定材料的线性粘弹性范围;3) 线性粘弹性测量,在材料表观动态粘弹性的应力范围里选定应力,在一

* 1998-10-30 收稿,1999-03-25 修稿; ** 通讯联系人

定温度下测量复数粘度随动态频率的变化. 实验选择的频率范围是 $0.1 \sim 400 \text{ rad/s}$; 4) 稳态剪切表观粘度的测量, 改变应力, 对材料进行连续剪切的切速率扫描, 测定表观粘度随切速率的变化. 实验中选用的应力范围是 $1 \sim 5000 \text{ Pa}$.

1.3 薄膜制品性能测试

膜制品拉伸强度、撕裂强度和断裂伸长率分别按 GB1040-92 和 QB/T1130-91 测试.

2 结果与讨论

2.1 流变实验数据处理方法

通常的聚物流变性能测试仪器测量的剪切速率范围有限, 可以通过时温叠加原理来得到较宽剪切速率范围里的粘度变化曲线. 聚乙烯由于分子链比较柔顺, 熔体流动活化能小, 粘度随温度的变化不大, 因此在很宽的温度范围里的测试结果也很难叠出剪切速率范围比较大的粘度变化曲线^[3]. 本文用 Cox-Merz 经验规则对平行板流变仪测定的实验数据进行了处理, 得到较宽剪切速率范围里的流变特性, 再将结果用改进 Cross 模型进行了拟合, 得到了表征聚乙烯熔体流变特性的参数以及在加工剪切速率范围里的粘度变化趋势.

2.1.1 Cox-Merz 规则^[4] 由动态小振幅剪切振荡实验得到复数粘度 η^* 随频率 ω 变化的关系 $\eta^*(\omega)$, 可以反映聚合物的分子结构特征; 利用平行板流变仪进行连续剪切的切速率扫描实验, 可以测定低到中等剪切速率范围 ($10^{-2} \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$) 的表观粘度 η 随切速率 γ 的变化关系 $\eta(\gamma)$, 稳切流动性质反映材料的非线性响应. Cox 和 Merz 发现, 如果稳态剪切中的切速率 γ 和动态小振幅振

荡中的振荡频率 ω 值相等, 则在跨越几个数量级的剪切速率范围里, 有:

$$\eta(\gamma) = |\eta^*(\omega)| \quad (\omega = \gamma) \quad (1)$$

Cox-Merz 规则虽然只是个经验关系, 但经多年的实验验证, 发现它对各种聚合物熔体完全适用. 应用这个规则, 可以将小振幅线性粘弹性数据和大应变稳切数据相关联, 得出较宽剪切速率范围里的粘度变化规律.

2.1.2 改进 Cross 模型^[5] 改进 Cross 模型是从非线性本构模型出发, 描述聚合物熔体表观粘度在更宽剪切速率范围变化的模型. 它的表达式如下:

$$\eta = \eta_0 \left/ \left[1 + \left(\frac{\eta_0}{\tau^*} \gamma \right)^{(1-n)} \right] \right. \quad (2)$$

式中 η_0 是零切粘度, 和聚合物的分子链结构有关; τ^* 是聚物流体从牛顿型转变为幂律型时的剪切应力; n 是非牛顿指数. 该模型可以得到聚合物熔体流变性和分子链结构信息. 许多实验结果表明, 该模型对高、低密度聚乙烯都适用^[6].

2.2 茂金属聚乙烯的流变性及其与传统聚乙烯的差异

图 1a)、b) 分别是 mPE、PE1F7B 在加工温度范围内, 小振幅线性粘弹性数据和大应变稳切数据用 Cox-Merz 规则相关联的实验结果. 图中实线是用改进 Cross 模型对实验点的拟合线, 虚线用来标明熔体从牛顿型向非牛顿型转变起始的剪切速率. 表 2 给出了根据拟合线得到的模型参数值及两种聚乙烯在加工剪切速率范围 ($\sim 100 \text{ s}^{-1}$) 的表观粘度及流动活化能 ΔE , 表中表观粘度是由图 1 上实验点直接读出的, ΔE 根据 Arrhenius 方程计算.

Table 2 The constants of the modified Cross model for mPE and PE1F7B

Code	T(℃)	η_0 (Pa s)	τ^* (Pa)	n	η_a at 10 s^{-1} (Pa s)	η_a at 100 s^{-1} (Pa s)	ΔE at 100 s^{-1} (kJ/mol)
mPE	160	2818	82527	0.49	1789	990	23
	180	1644	105971	0.46	1221	719	
	200	1344	71068	0.54	908	570	
PE1F7B	160	6535	10712	0.28	1450	500	29
	180	3829	9691	0.35	1073	380	
	200	2397	2809	0.54	653	250	

从图 1 可以看出随温度升高, 两种聚乙烯的粘度都在下降. 这是由于随温度的升高, 熔体的自由体积增加, 链段的活动能力增强, 分子间相互作用减弱, 流动性增大. 但由于流动活化能小, 其粘

度随温度变化幅度不大. 这是因为聚乙烯是柔性链高分子, 分子间作用力比较小, 因而粘度对温度变化不敏感.

两种聚乙烯在低剪切速率区($<10^{-1}\text{s}^{-1}$)粘度不随剪切速率改变,出现第一牛顿区;随剪切速率增加,粘度开始降低,偏离牛顿行为,出现转变区和假塑性区(图 1)。但它们变化的趋势是有差别的。在相同温度下,第一牛顿区,mPE 的零切粘度小于 PE1F7B;在转变区,mPE 的转变应力 τ^* 、进入假塑性区的剪切速率(图 1 中虚线所示)较大;在假塑性区,mPE 的表观粘度大于 PE1F7B(表 2)。

聚合物的剪切粘度受分子结构影响。通常认为,剪切的主要效应是破坏由链缠结产生的分子间相互作用,而链缠结是分子尺寸和分子数目的函数,所以对同种聚合物,分子量及其分布是决定材料粘度的关键因素。研究表明,对于各种直链聚合物,当其重均分子量超过缠结分子量 M_c 时,零切粘度与重均分子量的 3.4 次方成正比^[7]。而在转变区和假塑性区,聚合物的粘度变化则强烈地依赖于它的分子量分布^[8]。由于 mPE 的重均分子量比 PE1F7B 小,因此在相同温度下,其零切粘度小于 PE1F7B(表 1 和 2)。

聚合物从牛顿流体向假塑性流体转变时的剪切应力和剪切速率、非牛顿指数、较高剪切速率下粘度-剪切速率曲线的形状都与其分子量分布密切相关^[8,9]。重均分子量相同时,随着分子量分布的加宽,聚合物熔体的流动开始出现非牛顿性的剪切速率降低、所需的转变应力较小,进入假塑性区后熔体的粘度随剪切速率增加下降得也较快,即非牛顿指数 n 较小,粘度对剪切敏感性增大。这是由于对分子量分布较宽的聚合物,其中分子量高的部分由于分子量越大,缠结点也越多,受剪切作用时的解缠结效应也越显著。因而,对剪切作用比较敏感。另外,聚合物中分子量低的部分可以起到内增塑作用,降低熔体的表观粘度。对 mPE 和 PE1F7B 而言,虽然 PE1F7B 的重均分子量较大,零切粘度较高,但是它的分子量分布比 mPE 宽(表 2),因此它的转变应力、出现非牛顿性的剪切速率都普遍地比对应温度下分子量分布窄的茂金属聚乙烯 mPE 低一个数量级;在假塑性区(如 10s^{-1} 以上剪切速率范围)的熔体表观粘度也比 mPE 低(表 2);非牛顿指数在较低温度时也比较小(表 2)。茂金属聚乙烯 mPE 的分子量分布窄、缺乏高分子量部分使得它对剪切作用不敏感,因而转变应力高、进入假塑性区的剪切速率也较大,非牛顿指数较大,熔体在假塑性区的表观粘度比较高。

综上所述,茂金属聚乙烯 mPE 的分子量分布窄导致它在挤出加工剪切速率范围里熔体粘度高、对剪切敏感性差以及由熔体从牛顿型转为非牛顿型所需的剪切速率、转变应力高。这将使得 mPE 在挤出加工条件下流动性差,加工困难。

2.3 茂金属聚乙烯加工性能的改善

在 mPE 流变性研究的基础上,通过改性制备了改性茂金属聚乙烯 MmPE。图 2 是 MmPE 在加工温度下的流变曲线。表 3 给出了根据拟合线得到的模型参数值。

从图 2 和表 3 可以看出,MmPE 的熔体流动性比 mPE 有了明显的改善,主要表现在以下几个方面,1) 虽然改性剂的加入使得 MmPE 的零切粘度比相同温度下 mPE 的增加(表 2 和表 3 中第三列),但是 MmPE 在加工剪切速率下的流动活化能却有了显著提高,是 mPE 的 3 倍(表 2 和表 3 第八列),因此改性 MmPE 材料比 mPE 具有更大的温度敏感性;2) 在相同温度下,MmPE 由牛

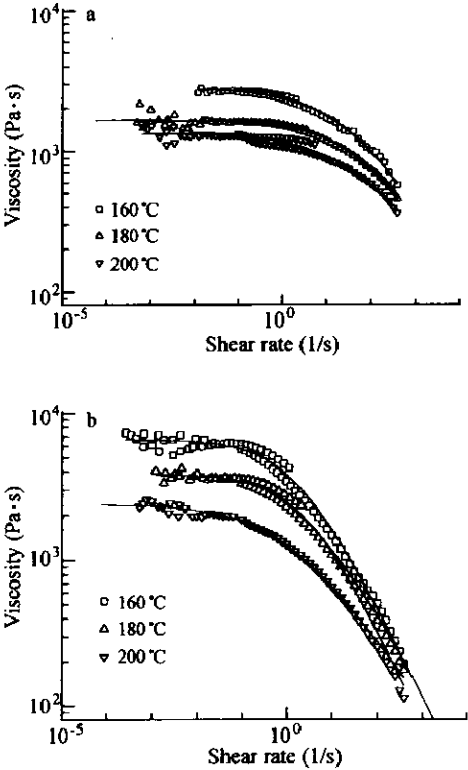


Fig.1 Viscosity versus shear rate curves for mPE (a) and PE 1F7B (b) at different temperatures
Solid curve are the modified cross model fit lines, dot line indicates the shear rate at the start of transition zone

Table 3 The constants of the modified cross model for MmPE

Code	T(℃)	η_0 (Pa s)	τ^* (Pa)	n	η_a at $10s^{-1}$ (Pa s)	η_a at $100s^{-1}$ (Pa s)	ΔE at $100s^{-1}$ (kJ/mol)
MmPE	160	5307	29344	0.50	2406	1054	70
	180	2784	6422	0.51	937	395	
	200	1815	2178	0.48	473	205	

顿流体转变为假塑性流体时对应的转变剪切速率比 mPE 小一个数量级(图 2 和图 1), 转变应力低 3(160℃)到 35 倍(200℃), 因此 MmPE 比 mPE 具有更大的剪切敏感性; 3) 在假塑性区, 虽然 MmPE 的非牛顿指数和 mPE 的相差不大(表 2 和表 3 的第五列), 但 MmPE 在较低的冷却速率下就开始出现非牛顿性, 因此它的表观粘度随温度的升高, 从比 mPE 的略高变化到小很多(表 2 和表 3 的第六和第七列). 聚乙烯挤出加工温度通

常在 200℃ 左右, MmPE 在较高温度下熔体粘度的降低有助于在挤出加工成型中降低能耗和减小剪切生热. 而且由于改性剂用量较低(~10%), 可在改善加工性的同时, 尽可能保持茂金属聚乙烯优良的力学性能. 表 4 为改性茂金属聚乙烯和 PE1F7B 膜制品的性能对比.

Table 4 Physical properties of blow film of MmPE and 1F7B

	1F7B	MmPE
MD		
Tensile strength(MPa)	19	37
Elongation at break(%)	488	277
Tear strength(N/mm)	116	145
Transmittancy		91
TD		
Tensile strength(MPa)	14	28
Elongation at break(%)	484	808
Tear strength(N/mm)	152	238

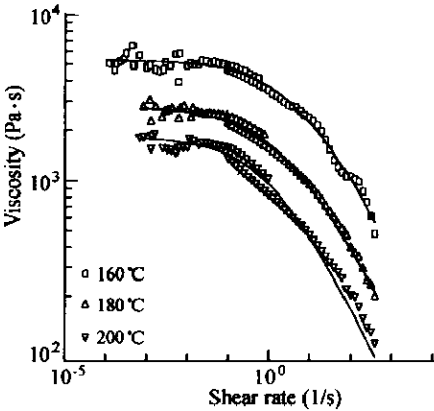


Fig. 2 Viscosity versus shear rate curves for MmPE at different temperatures
Solid curves are the modified cross model fit lines, dot line indicates the shear rate at the start of transition zone

总之, 茂金属聚乙烯 mPE 在加入改性剂制得 MmPE 材料之后, 熔体对温度、剪切速率的敏感性提高, 在加工温度下、加工剪切速率范围里的表观粘度降低, 加工流动性得到了显著的改进. 从而在普通聚乙烯加工设备上, 制备了性能优良的茂金属聚乙烯吹膜制品.

REFERENCES

1 Howard R B. Single-Site Materials Redefining the Polymer Industry. In: Metcon'97: "Polymers In Transition". Houston, TX, USA, 1997. June, 4~5
2 Guan Zhaoji(关肇基), Jiang Bin(姜斌). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂与塑料), 1996, 13: 1~6
3 White J L, Tokita N. J Appl Polym Sci, 1965, 9: 1929~1946
4 Cox W P, Merz E H. J Polym Sci, 1958, 28: 619~622
5 Han C D, Kim K U, Drexler L H, Charles M. Rheol Acta, 1975, 14: 533~556
6 Hieber C A, Chiang H H. Rheol Acta, 1989, 28: 321~347
7 Fox T G, Flory P J. J Amer Chem Soc, 1948, 70: 2384~2395
8 Dealy J M, Wissbrun K F. Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989. 365~386
9 Han C D. Rheology in Polymer Processing. New York: Academic Press, 1976. 132~138

RHEOLOGY AND PROCESSABILITY OF METALLOCENE POLYETHYLENE

ZENG Jijun, LI Yuying, HE Jiasong

(*State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract The rheological property of metallocene polyethylene MPE(ethylene and 1-butene copolymer) and conventional LDPE has been studied in detail by using a Rheometrics Scientifics DSR-200 rheometer with parallel plate geometry. Measurements include steady-state viscosity, dynamic viscoelasticity, followed by linear fitted with the modified cross model. MPE has poor processability due to its narrow MWD. Compared with conventional LDPE, MPE has higher apparent viscosity in middle shear rate range, low sensitivity to shearing, and higher values of shear rate and shear stress in the transition region from Newtonian to power-law behavior. In order to improve its processability, MMPE modified from MPE has been produced. MMPE has all the advantages of metallocene polyethylene, and also has good processability: lower apparent viscosity, higher sensitivity to shearing, and lower values of shear rate and shear stress in the transition region from Newtonian to power-law behavior. The blown film with good mechanical properties has been made from MMPE.

Key words Metallocene polyethylene, Rheology, Modification, Processing, Film