

研究简报

茂金属聚乙烯结构与流变性能的研究

毛立新¹⁾ 李 森²⁾ 武德珍¹⁾ 马 兰¹⁾ 杨明君¹⁾ 王 剑²⁾

(1) 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2) 齐鲁石化股份有限公司, 淄博 255400

摘 要: 借助 GPC、FTIR、Instron 流变仪等仪器对茂金属聚乙烯 (mPE) 的结构与流变性能进行了较为系统的研究, 并将 mPE 的结构与流变性能分别与相应的线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE) 树脂进行了比较, 发现由于 mPE 树脂的分子量分布窄、相对支化度低, 导致其剪切粘度对剪切速率和温度的敏感性比 LDPE 差, 而与 LLDPE 较为接近。实验所得数据为 mPE 的加工应用提供了有价值的基础数据。

关键词: 茂金属; 聚乙烯; 结构; 流变性能

中图分类号: TQ 325.12; TQ 314.242

茂金属聚乙烯 (mPE) 是茂金属催化剂在烯烃聚合应用中工业化最快的品种。由于茂金属催化剂具有活性中心单一、催化活性高等特点, 因此由其催化所得的 mPE 分子量分布十分窄^[1,2], 这一方面有利于提高 mPE 树脂及其制品的力学性能, 另一方面将导致 mPE 树脂的加工性能有所下降。目前, 国内关于茂金属聚乙烯的报导多集中于聚合物的合成方面, 而关于其结构与性能却较少。为此, 本论文以 mPE 的结构及其对流变性能的影响为研究重点, 目的是为开发 mPE 制品提供重要的基础数据。

1 实验部分

1.1 主要原料

茂金属聚乙烯, mPE-1 (ELITE 5100)、mPE-2 (AFFINITY1140), 美国陶氏化学公司; 低密度聚乙烯, LDPE (1F7B), 北京燕山石化公司化工一厂; 线

性低密度聚乙烯, LLDPE (DFDA-7042), 齐鲁石化公司塑料厂。

1.2 性能测试

1.2.1 密度 MDT-500 型密度梯度计, 测试温度 23 。

1.2.2 分子量及其分布 PL210 型凝胶渗透色谱仪, 测试温度 160 。

1.2.3 相对支化度 Nicolet 60 SXB 型傅立叶红外光谱仪, 分辨率为 1 cm^{-1} 。

1.2.4 流变性能 Instron 3211 型毛细管流变仪, 160~240 , 每隔 20 测试。

2 结果与讨论

2.1 茂金属聚乙烯结构的研究

表 1 为聚乙烯树脂的分子量及其分布、相对支化度、密度和流变性能的试验数据。由表中数据可

表 1 聚乙烯树脂结构与流变性能测试结果

Table 1 The structure and rheological results of PE resins

PE	$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	$\rho / (\text{g cm}^{-3})$	相对支化度 *	粘流活化能 $E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
mPE-1	13.2	3.93	3.35	0.918	0.84	36.65
mPE-2	8.1	3.40	2.39	0.900	1.07	50.02
LDPE	13.4	1.28	10.40	0.916	1.23	64.34
LLDPE	10.5	2.46	4.27	0.922	1.13	35.78

* $1\ 378\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\ 368\text{ cm}^{-1}$ 处吸光度的比值。

收稿日期: 1999-03-20

基金项目: 齐鲁石化公司资助项目; 中国石油化工集团总公司资助项目 (499065)

第一作者: 女, 1967 年生, 在职博士生

见:mPE-1 和 mPE-2 的分子量多分散系数明显低于传统聚乙烯(LDPE、LLDPE),说明茂金属聚乙烯的分子量分布较窄;mPE-1 的密度值与 LDPE 接近,mPE-2 的密度值比 LDPE 低,表明用茂金属催化剂可以获得比低密度聚乙烯更低密度的聚乙烯产品;两种茂金属聚乙烯的相对支化度与线性低密度聚乙烯(LLDPE)接近。

2.2 茂金属聚乙烯流变性能的研究

2.2.1 茂金属聚乙烯剪切粘度的剪敏性研究 图 1 所示为聚乙烯的流动曲线。分析图 1 发现,mPE-1 和 mPE-2 的剪切粘度随剪切速率变化的幅度比 LDPE 小,而与 LLDPE 接近。表明茂金属聚乙烯的

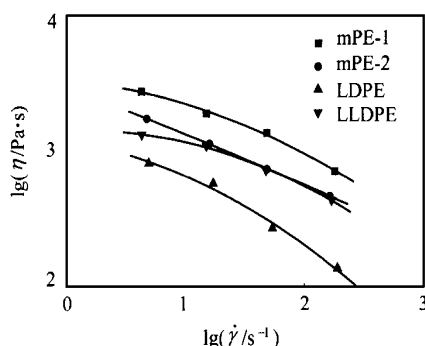


图 1 聚乙烯树脂流动曲线(200)

Fig.1 The rheological curves of PE resins

剪切粘度的剪敏性较低密度聚乙烯差,而与线性低密度聚乙烯接近。这主要因为茂金属聚乙烯的分子量分布窄,且相对支化度低的缘故。

2.2.2 茂金属聚乙烯剪切粘度的温敏性研究 比较表 1 中的粘流活化能的数据发现,mPE-1 和 mPE-2 的粘流活化能比 LDPE 低,而比 LLDPE 高,说明茂金属聚乙烯的剪切粘度对温度的敏感性不如低密度聚乙烯。其中,mPE-2 的粘流活化能较大,可能因为其相对支化度较大的缘故。

3 结 论

(1)与传统聚乙烯相比,茂金属聚乙烯的分子量分布窄,支化度与线性低密度聚乙烯相似。

(2)茂金属聚乙烯树脂的剪切粘度的剪敏性与温敏性比低密度聚乙烯差,而与线性低密度聚乙烯更为接近。

参 考 文 献

- [1] 安江全. 国外聚烯烃工业树脂工艺进展及新产品开发. 高分子通报,1996,31(1):51~62
- [2] 邹盛欧. 茂金属聚乙烯开发近况. 化工新型材料,1997,25(5):3~7

Study on the structure and rheological properties of metallocene polyethylenes

MAO Li-xin¹⁾ LI Miao²⁾ WU De-zhen¹⁾ MA Lan¹⁾ YANG Ming-jun¹⁾ WANG Jian²⁾

(1) College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2) Qi Lu Petro-Chem Ltd. Co., Zibo 255400, China)

Abstract: The structure and rheological properties of metallocene polyethylenes (mPE) were studied systematically by means of GPC, FTIR and Instron rheometer, and were also compared with that of traditional polyethylenes such as LDPE and LLDPE. It was found that the sensitivity of the shear viscosity of mPE to shear rate and temperature was lower than that of LDPE and LLDPE, because of its narrower molecular weight distribution and the lower branching degree. This could imply that the processability of mPE is poorer than that of LDPE and similar to LLDPE. These results would provide valuably basic data to the application study of mPE.

Key words: metallocene; polyethylene; structure; rheological property