

几种聚乙烯毛细管流变性能的研究

阳范文 赵治国 何浏炜
(金发科技股份有限公司产品研发中心, 广州 510520)

摘要 采用高压毛细管流变仪研究了聚乙烯(PE)在 225℃和 250℃下的流变行为。结果表明,PE 的粘度随着剪切速率的增加而降低,相同结构 PE 的粘度随熔体流动速率(MFR)的增加而降低;在同一温度和剪切速率下,当 MFR 相当时茂金属线性低密度聚乙烯(PE-MLLD)的粘度最大、线性低密度聚乙烯(PE-LLD)次之、低密度聚乙烯(PE-LD)最小;MFR 相同的 PE-MLLD,密度越高粘度越大;对于 MFR 相近、密度不同的 PE-LLD,粘度更依赖于 MFR 的大小。

关键词 聚乙烯 毛细管 粘度 流变性能

聚合物熔体的流变行为是成型加工的基础,研究不同温度、不同剪切速率下熔体粘度的变化规律是指导生产和选择工艺的理论依据^[1]。聚乙烯(PE)在毛细管中的流动存在一个临界剪切速率,低于临界剪切速率时,挤出物表面光滑、平整;超出临界剪切速率后,出现不稳定流动,挤出物表面粗糙、起伏不平、呈螺旋状波动、扭曲甚至无规破裂^[2-4]。这种不稳定的流动会影响其加工行为,轻则导致产品外观缺陷,严重时则性能下降,所以研究其流变行为十分必要。通常,采用低密度聚乙烯(PE-LD)与线性低密度聚乙烯(PE-LLD)或茂金属线性低密度聚乙烯(PE-MLLD)共混的方法有效降低熔体粘度,在满足高性能的同时改善加工性能^[5-6]。

笔者选择几种 PE 为研究对象,研究结构、分子量、熔体流动速率(MFR)等因素对流变性能的影响,探讨流变行为与加工和应用的关系。

1 实验部分

1.1 原材料

PE-LD、PE-LLD、PE-MLLD: 市售。

1.2 测试仪器

Haake 高压毛细管流变仪: Rheoflaxer 型,毛细管直径为 1 mm、 $L/D=30/1$,德国布拉本德公司。

1.3 实验方法

将毛细管流变仪的温度设定到 225℃,恒温 20 min 后装料并压实,预热 5 min,在一定的压力下稳定 1 min,剪切速率设定为 100、316、1 000、3 162、10 000 s^{-1} ,分别测定相应的粘度。250℃时的粘度测试方法与 225℃的方法相同。

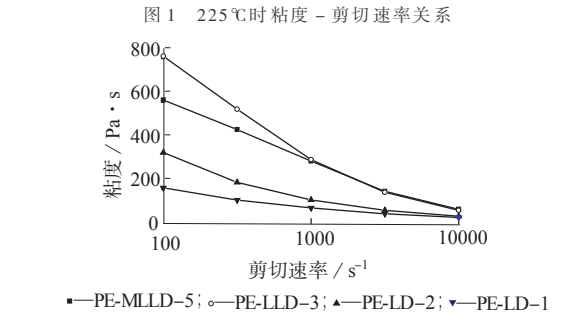
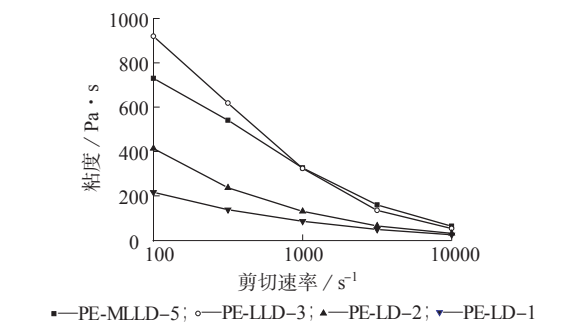
2 结果与讨论

2.1 不同分子结构 PE 流变行为比较

采用 PE-MLLD 吹膜时,膜配方中一般采用 PE-

LD 与 PE-MLLD 进行复配^[6],在此对比 4 种不同 PE 的流变行为,其基本参数见表 1。上述 4 种 PE 分别在 225℃和 250℃测定不同剪切速率下的粘度,结果见图 1、图 2。

表 1 不同分子结构 PE 的基本参数				
项 目	PE-LD-1	PE-LD-2	PE-LLD-3	PE-MLLD-5
MFR/ $g \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	8	2	2	3.5
密度/ $g \cdot cm^{-3}$	0.918	0.926	0.918	0.918
熔点/℃	105	110	121	114
分子链结构	长支链	长支链	短支链, C4	短支链, C6
分子量分布	宽	宽	较窄	很窄(茂金属)



从图 1、图 2 可知,随着剪切速率的增加,粘度呈下降趋势,说明 PE 具有切力变稀效应。从具体

应用的角度分析,提高剪切速率可有效降低粘度,对加工有利。

对于PE-LD,在相同温度和剪切速率下,PE-LD-2的粘度高于PE-LD-1,其原因是其分子量较大、相互缠绕的程度较高、分子链的运动难度较大。

PE-LD-2和PE-LLD-3的MFR相同,同一温度和剪切速率下PE-LLD-3的粘度高于PE-LD-2;说明分子量分布较宽、支链较长时,低分子量组分起到润滑剂的作用,相互缠绕的几率相对低,熔体粘度相对较小。同一温度下,随着剪切速率增加,PE-LLD-3粘度下降速度更快,其粘度对剪切速率比PE-LD-2敏感。

PE-LLD-3和PE-MLLD-5具有相似的短支链分子结构和较窄的分子量分布,但茂金属催化制备的PE-MLLD-5分子量分布更窄,PE-LLD-3的MFR低于PE-MLLD-5。同一温度下,当剪切速率低于 1000 s^{-1} 时,PE-LLD-3的粘度大于PE-MLLD-5,其粘度对剪切速率更为敏感,此时分子链解缠可能是阻碍分子运动的主要因素;继续提高剪切速率,两种PE的粘度-剪切速率曲线几乎重叠,说明剪切速率超过 1000 s^{-1} 时,分子链已充分解缠,阻碍运动的主要因素可能变为分子链与毛细管壁之间的摩擦力。

将同一剪切速率下 225°C 的粘度减去 250°C 的粘度得出粘度差值-剪切速率曲线,结果见图3。

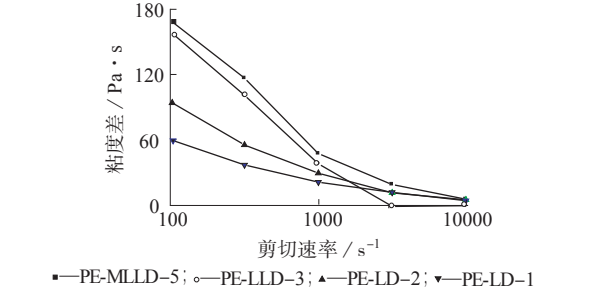


图3 粘度差值-剪切速率关系

由图3可看出,随着剪切速率的增加,粘度差值逐渐减小。在同一剪切速率下,与PE-LD-1相比,PE-LD-2的MFR较低,其粘度差值较大。MFR相同的PE-LD-2和LPE-LD-3相比,当剪切速率小于 1000 s^{-1} 时,PE-LLD-3的粘度差值大于PE-LD-2;继续提高剪切速率,PE-LLD-3的粘度差值小于PE-LD-2。

PE-MLLD-5的MFR大于PE-LLD-3,粘度差值反而大于PE-LLD-3,说明分子量分布越窄,粘度对剪切速率更加敏感。

2.2 4种PE-MLLD毛细管流变行为比较

采用不同的聚合工艺,通过控制共聚单体的种类和用量,可制备性能不同的牌号。笔者选择4种密度不同的PE-MLLD进行流变行为分析,其基本参数见表2。对这4种PE-MLLD分别在 225°C 和 250°C 测定不同剪切速率下的粘度,其结果见图4、图5。

表2 4种茂金属催化PE-MLLD的基本参数

项 目	PE-MLLD-5	PE-MLLD-6	PE-MLLD-7	PE-MLLD-8
MFR / $\text{g} \cdot (10\text{ min})^{-1}$	3.5	3.5	3.5	4.5
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.918	0.927	0.915	0.917
熔点 / $^{\circ}\text{C}$	114	121	123	120
分子链结构	短支链, C6	短支链, C6	短支链, C8	短支链, C6
分子量分布	很窄	很窄	很窄	很窄

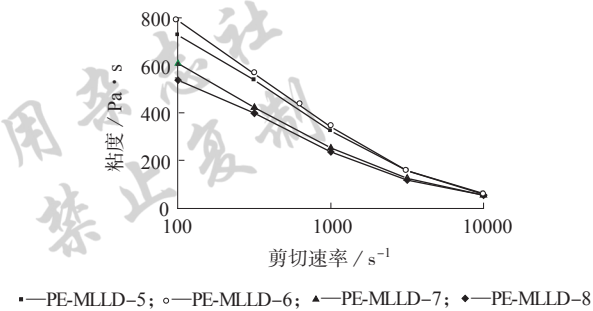


图4 225°C 时PE-MLLD粘度-剪切速率关系

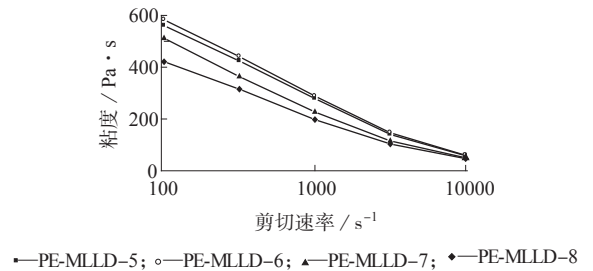


图5 250°C 时PE-MLLD粘度-剪切速率关系

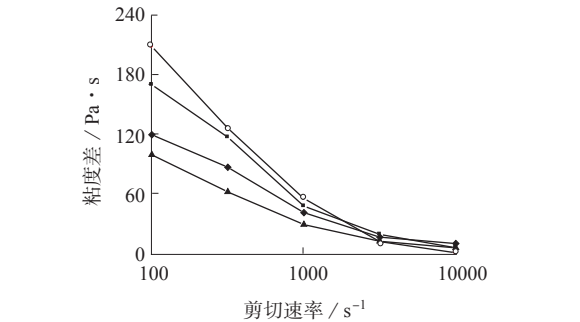
从图4、图5可知,剪切速率增加,粘度呈下降趋势,说明PE-MLLD具有切力变稀效应。

对于前3种PE-MLLD,其MFR相同,密度依次降低,当温度和剪切速率相同时,粘度也依次降低,其原因在于结晶度较高时,分子链排列比较规整,空穴或自由体积较小,分子链运动时难度相对较大。

PE-MLLD-8的MFR较大,其相对分子量较小,当温度和剪切速率相同时,粘度也相对较小。

将各种PE-MLLD在同一剪切速率下 225°C 的粘度减去 250°C 的粘度得出粘度差值-剪切速率曲线,结果见图6。

在低剪切速率区域,粘度差值随着结晶度降低而降低,分子量较小的粘度差值也较小;随着剪切速



—PE-MLLD-5; ○—PE-MLLD-6; ▲—PE-MLLD-7; ◆—PE-MLLD-8
图 6 PE-MLLD 粘度差值 - 剪切速率关系

率的增加, 粘度差值逐渐减小; 当剪切速率超过 $3\,162\text{ s}^{-1}$ 时, 各种 PE-MLLD 粘度差值相差不大。

2.3 PE-LLD 毛细管流变行为比较

与 PE-MLLD 相比, PE-LLD 价格相对便宜, 生产过程中相对容易控制。因此, 研究 PE-LLD 的粘度差值对温度和剪切速率的敏感性具有现实意义。

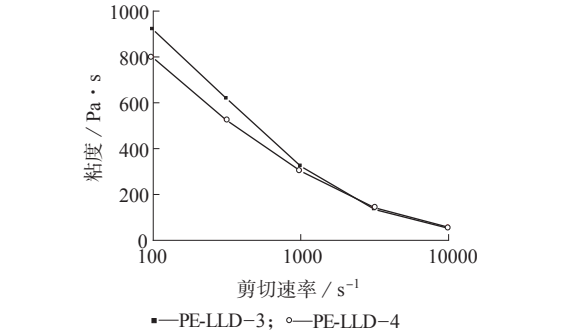
笔者选择 2 种 MFR 相近、密度不同的 PE-LLD 进行研究, 其基本参数见表 3。上述 2 种 PE-LLD 分别在 $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 测定剪切速率与粘度的关系, 结果见图 7、图 8。

表 3 2 种 PE-LLD 的基本参数		
项 目	PE-LLD-3	PE-LLD-4
MFR/g · (10 min) ⁻¹	2	2.5
密度/g · cm ⁻³	0.918	0.935
熔点/℃	121	124
分子链结构	短支链, C4	短支链, C6
分子量分布	较窄	较窄

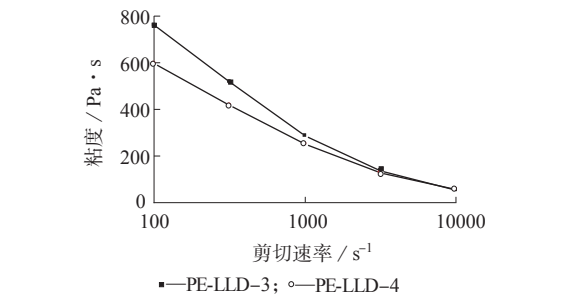
从图 7、图 8 可知, 2 种 PE-LLD 的粘度随着剪切速率增加而下降, 说明 PE-LLD 同样具有切力变稀效应。

当温度和剪切速率相同时, PE-LLD-3 的粘度大于 PE-LLD-4, 前者的 MFR 略低于后者, 后者的结晶度远高于前者。对于 PE-LLD, 粘度更依赖于分子量的大小。

将 2 种 PE-LLD 在同一剪切速率下 $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的粘



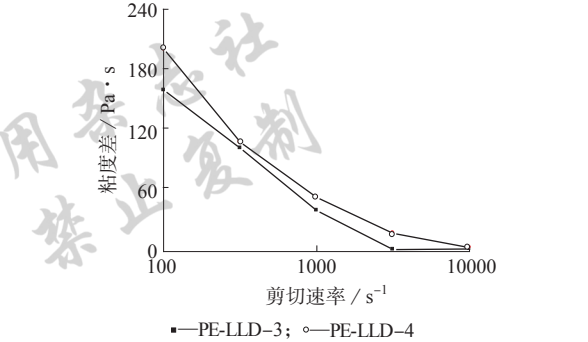
—PE-LLD-3; ○—PE-LLD-4
图 7 $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 PE-LLD 粘度 - 剪切速率关系



—PE-LLD-3; ○—PE-LLD-4
图 8 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 PE-LLD 粘度 - 剪切速率关系

度减去 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的粘度得出粘度差值 - 剪切速率曲线, 结果见图 9。

从图 9 可知, 同一剪切速率下, PE-LLD-4 的粘度差值略大于 PE-LLD-3; 当剪切速率超过 316 s^{-1} 时, 2 种 PE-LLD 粘度差值的差别不大。



—PE-LLD-3; ○—PE-LLD-4
图 9 PE-LLD 粘度差值 - 剪切速率关系

从实际经验看, 粘度是对温度和剪切速率不太敏感的配方, 吹膜时外观质量和稳定性相对较好。因此, 在对耐穿刺性能无特别要求时, 选择密度较高、MFR 较大的 PE-LLD 有利于生产稳定和改善外观质量。

3 结论

(1) PE 的毛细管粘度随着剪切速率的增加而降低, 相同结构 PE 的粘度随 MFR 的增加而降低。

(2) 在一定剪切速率范围内, 当 MFR 相当时, 同一剪切速率下 PE-MLLD 的粘度差值 ($225\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的粘度相减) 最大, PE-LLD 次之, PE-LD 最小。

(3) 对于 MFR 相同的 PE-MLLD 而言, 当温度和剪切速率相同时, 密度越高、粘度越大、粘度差也越大, 其原因在于结晶度较高时分子链排列比较规整, 空穴或自由体积较小, 分子链运动时难度较大。

(4) 对于 MFR 相近、密度不同的 PE-LLD, 粘度差对分子量的依赖程度大。

参考文献

[1] 何天白, 胡汉杰. 海外高分子科学的新进展[M]. 北京: 化学工

业出版社,1997.

- [2] 陈晓媛,王港,黄锐.毛细管中聚合物熔体不稳定流动的研究进展[J].工程塑料应用,2003,31(3):58-62.
- [3] Wong A C Y, Cheung V H K. Elongational strength of polyethylene melt[J]. Journal of Material Processing Technology, 1997, 67(6): 117-120.

- [4] 闰明涛,高俊刚,李志庭,等. MPE/LLDPE/LDPE 共混熔体的流变学[J]. 高分子材料科学与工程,2003,19(1):175-178.
- [5] 李海东,庞洪宝,程凤梅,等. mLLDPE 结构及流变性能研究[J]. 弹性体,2007,17(2):63-65.
- [6] 李冬霞,张绪华,方宏,等. LDPE 与 mLLDPE 共混改善 mLLDPE 的流变性能[J]. 合成树脂及塑料,2009,26(5):81-84.

STUDY ON THE CAPILLARY RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE

Yang Fanwen, Zhao Zhiguo, He Liuwei

(Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510520, China)

ABSTRACT The rheological properties of polyethylene were studied by Haake rheological tester, the difference of apparent viscosity for different polyethylene between 225 °C and 250 °C were discussed. The results showed that the apparent viscosity decreased with increase of shear rate, the apparent viscosity of polyethylene with same structure decreased with increase of MFR. When the temperature and shear rate remained unchanged, the apparent viscosity of PE-MLLD was higher than that of PE-LLD, PE-LLD was higher than that of PE-LD. For PE-MLLD with nearly MFR, the apparent viscosity of PE-MLLD increased with increase of density. For PE-LLD with nearly MFR and different density, the apparent viscosity of PE-LLD had more influence than MFR.

KEYWORDS polyethylene, capillary, viscosity, rheological properties

高铁建设形成复合材料巨大产业链

高铁建设为新材料行业带来重大机会。未来3年高速铁路投资额度将达到9000亿元以上,年均投资将超过3000亿元,为高速铁路系统配套的化工材料将扮演越来越重要的角色,中国的高速铁路建设不仅仅给新材料企业带来了发展机会,同时也给新材料产业提出了更高的要求。

车体材料方面,目前使用不锈钢和铝合金,由于车辆轻量化要求越来越高,复合材料日渐受到关注。意大利ETR500高速列车的车头前突部分采用的是芳纶纤维增强环氧树脂(EP),法国国营铁路公司(SNCF)的TGV高速列车采用碳和玻璃纤维强化环氧树脂包覆发泡蜂窝材料芯。

转向架方面,转向架必须满足安全、运行舒适度及耐磨损、易检修等要求。多采用优质碳素钢、低合金低碳高强度钢、耐候钢制造的构架。近来研究热点为高分子复合材料和铝合金制造的构架。德国开发了世界上第一个纤维复合材料的转向架构架。

车辆内装及设备方面,车辆内装及设备主要有装饰板、厕所、盥洗室、座椅及水箱等,应以铝合金和高分子材料为主,如装饰板采用铝合金上叠合一层不燃性的纤维增强塑料,厕所、盥洗室、座椅及水箱还要考虑到卫生和耐腐蚀性,也以不燃性的为佳。

高铁铁轨所用的高分子减振、降噪材料多达十几种。聚氨酯(PUR)、碳纤维复合材料、热塑性弹性体、聚氯乙烯、硅橡胶、EP、丁基橡胶、丁苯橡胶、三元乙丙橡胶等。凸形挡台填充使用PUR树脂,具有粘度小,易于施工,防沉降效果好,承载强度及韧性较高,抗冲击性能优秀,粘结强度良好,抗疲劳性优异、耐热老化性及耐腐蚀性良好等优点。

用于高速铁路路基和轨道之间的减振材料聚酯聚醚弹性体,目前国内生产企业还不能满足需求,主要从国外进口。

而美国杜邦公司的售价在10万元/t左右甚至更高。如果该材料实现国产化,价格可以降低一半。(中网)

塑料活塞使 SPR4 更轻、更稳定

美国天合汽车集团是全球领先的汽车安全系统供应商,该集团的产品包括集成化车辆控制系统、驾驶辅助系统、制动系统、转向系统、悬架系统、乘员安全系统(包括安全气囊、座椅安全带和方向盘)、安全电子、发动机部件、工程紧固系统和零部件售后配换及技术服务。

近日TRW汽车控股公司向市场推出最新一代安全带预紧器,为全球的客户提供更轻量及组装优势。蛇形预紧器卷收器(SPR4)利用塑料活塞代替传统的金属部件使设计显得更轻,组装也更紧凑。

近30年烟火式安全带预紧技术已经成熟,但SPR4以产量大、久经考验的安全带卷收器ESA4为基础,概念更新使设计更简化,且新型的张紧概念在传递动力时不会限制产品的功能。SPR4工作时,传感器触发安全带系统,烟火气体发生器将点燃并释放出绿色气体,气体膨胀并在导管中形成压力。压力作用于蛇形塑料活塞上,活塞被强制推入一个小齿轮中(而非一般的钢球)。然后小齿轮将相当大的扭矩传递至安全带卷收器卷轴,以预紧安全带。整个过程仅用时10ms,迅速、准确并可靠。

这种新型设计优势为:轻便的塑料材料使张紧力得以更快形成;SPR4仅由4个主要部件(活塞、气体发生器、导管和小齿轮)组成,其中导管被弯入卷收器的范围内,不仅不会对安全带织带形成约束,而且优化了组装空间。另外,代替传统系统中两个硬钢件的碰撞,蛇形塑料的减振习性降低了齿碰撞时的初始峰值,并减少SPR4部件的磨损;此外,绿色气体温差变异性低使其能在不同的环境下稳定地工作。新型SPR4将于2013年投产。(雅网)