

茂金属中密度聚乙烯的性能及加工应用^{*}

李朋朋 梁天珍 樊洁 邵月君

(中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心,兰州 730060)

摘要 对茂金属中密度聚乙烯(MDPE)的结构与性能进行表征,并对其挤出和吹膜加工应用进行分析。结果表明,小试聚合得到的MDPE具有较窄的相对分子质量分布、较低的支化度,且拉伸屈服强度、弯曲强度显著高于线性低密度聚乙烯(LLDPE),冲击强度特别是低温冲击强度高于高密度聚乙烯(HDPE);MDPE属于假塑性流体,在低温时容易出现不稳定流动现象,在高剪切速率下可以观察到粘度和压力的异常反转现象;可在现有加工LLDPE的设备上顺利进行挤出、吹膜加工,且得到的薄膜在纵横向具有均匀性屈服强度、撕裂强度方面优于进口高性能LLDPE产品。

关键词 茂金属中密度聚乙烯 流变行为 挤出加工 吹膜 结构与性能

中密度聚乙烯(MDPE)是通过在合成过程中用 α 烯烃与乙烯共聚,控制密度而得。由于其性能介于高密度聚乙烯(HDPE)和低密度聚乙烯(LDPE)之间,既保持了HDPE的刚性,又具有LDPE的柔性、耐蠕变性,受到人们的日益关注,需求量越来越大^[1]。目前国内生产厂商使用MDPE进口原料较少,多数使用HDPE与LDPE共混,或者HDPE与LDPE、线性低密度聚乙烯(LLDPE)三元共混料。

用茂金属催化剂催化 α 烯烃与乙烯共聚可以得到分子量分布较窄、组成分布均匀、性能优异的MDPE,从而有望在高性能薄膜、电线电缆护套料、管材等领域得到广泛应用。笔者对小试聚合得到的茂金属MDPE的结构与性能进行了表征,并对其挤出和吹膜加工进行了分析,评价了薄膜性能,为茂金属MDPE的开发与加工应用提供了实验参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MDPE:自制;

LLDPE:LL1201,熔体流动速率(MFR)0.71 g/10 min,密度为0.925 g/cm³,美国埃克森公司;

LDPE:2426H,大庆石化公司;

HDPE:9455F,吉林石化公司;

抗氧化剂:CD-9,南京淳达公司;

加工助剂PPA:FX 5920 A,3M公司。

1.2 主要仪器及设备

凝胶渗透色谱仪:Alliance GPC V2000型,美国Waters公司;

红外光谱(IR)仪:MAGNA-IR 760型,美国尼高利公司;

MFR仪:6542/000型,意大利CEAST公司;

毛细管流变仪:RT 2000型,德国Gottfert公司;
旋转流变仪:AR-G2型,美国TA公司;
双螺杆挤出机:ZSE 34 GL-30D型,德国Leitritzt公司;

吹膜机:E-40型,日本MODERN公司;

电子拉力机:1121型,英国Instron公司;

雾度计:HGM-2 DP型,日本SUGA实验机株式会社。

1.3 试样制备

将MDPE粉料、质量分数为0.25%的抗氧化剂及0.08%的加工助剂PPA在高速搅拌机中混合均匀后,经双螺杆挤出机挤出、造粒。

1.4 性能测试及保证

采用凝胶渗透色谱仪测定试样的分子量及其分布;

利用IR仪测定1378 cm⁻¹(主链亚甲基)与1368 cm⁻¹(甲基端基)处的吸光度计算聚乙烯中甲基的含量,以每1000个碳中所含的甲基数目表征聚乙烯(PE)的相对支化度^[2];

MFR按GB/T 3682-2000测试;

密度梯度按GB/T 1033-1986测试;

拉伸性能按GB/T 1040.2-2006测试,试样和薄膜的拉伸速率分别为200 mm/min和500 mm/min;

冲击强度按GB/T 1843-1996测试,温度分别为25℃、-20℃;

弯曲强度按GB/T 9341-2000测试;

薄膜直角撕裂性能按GB/T 1130-1991测试,

^{*} 中国石油石油化工研究院创新基金项目(08-YK-01-08)

收稿日期:2010-04-19

拉伸速率为 200 mm/min;

薄膜透光率和雾度按 GB/T 2410-1980 测试;

用毛细管流变仪分析试样 190、210、230℃ 下剪切粘度及剪切压力与剪切速率的关系;

动态流变性能测试: 用旋转流变仪在线性粘弹区范围内测量, 频率扫描范围 0.01~100 Hz, 设定应变 0.25%, 测试温度 190℃。

2 结果与讨论

2.1 挤出造粒

聚合得到的 PE 粉料一般需加入抗氧剂等助剂经挤出机造粒后提供给用户使用, 工业生产要求 PE 粉料在机器中能承受的负荷下塑化良好。因此首先对 MDPE 粉料进行加助剂挤出造粒实验, 实验中电流为 16 A, 转速为 100 r/min, 熔体温度为 263℃。具体工艺条件见表 1。

表 1 MDPE 挤出造粒工艺条件										℃
项目	1 段	2 段	3 段	4 段	5 段	6 段	7 段	8 段	9 段	
设定温度	190	210	220	230	240	240	240	230	230	
实际温度	145	195	220	230	240	240	240	230	230	

由表 1 可知, 茂金属 MDPE 的挤出温度比通常的 LDPE 及 LLDPE 高, 这归因于茂金属 PE 极窄的分子量分布。实验过程中发现, 在此助剂配方和工艺条件下, 挤出试样表面光滑。表明此挤出造粒条件对此试样适用。

2.2 结构与性能表征结果

相对分子质量及分布和支化程度是影响 PE 性能重要的结构因素, MFR 和密度是工业生产及用户关注的基本性能, 前者在一定程度上反映了 PE 的相对分子质量大小, 不同用途的 PE 具有不同的 MFR 范围, 后者反映了 PE 的结晶程度, 直接影响制品的物理、力学性能。茂金属 MDPE 的结构与性能参数见表 2。

表 2 茂金属 MDPE 的结构与性能参数					
$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	支化度	MFR/ $g \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	密度/ $g \cdot \text{cm}^{-3}$
3.42	9.02	2.63	2.8	0.88	0.939

从表 2 可以看出, 与 LDPE 与 LLDPE 相比, 茂金属 MDPE 具有较窄的相对分子质量分布、较低的支化度, 密度介于 HDPE 和 LLDPE 之间, 从 MFR 看可以用于高性能薄膜加工。对其物理、力学性能进行测试, 结果见表 3。从表 3 可以看出, 茂金属 MDPE 的拉伸屈服强度、弯曲强度显著高于 LLDPE, 说明其刚性较高。茂金属 MDPE 与 HDPE 相比, 冲击强度特别是低温冲击强度高, 说明其韧性较好, 特

别是低温韧性较好。

表 3 茂金属 MDPE 的物理、力学性能			
项目	数值	项目	数值
拉伸屈服强度 / MPa	20.8	弯曲强度 / MPa	11.0
拉伸断裂强度 / MPa	28.3	缺口冲击强度 ¹⁾ / $J \cdot m^{-1}$	541.3
断裂伸长率 / %	606	缺口冲击强度 ²⁾ / $J \cdot m^{-1}$	260.6

注: 1) 25℃ 下测得; 2) -20℃ 下测得。

2.3 流变行为分析

茂金属 MDPE 在不同温度下剪切粘度和剪切压力随剪切速率的变化关系见图 1。

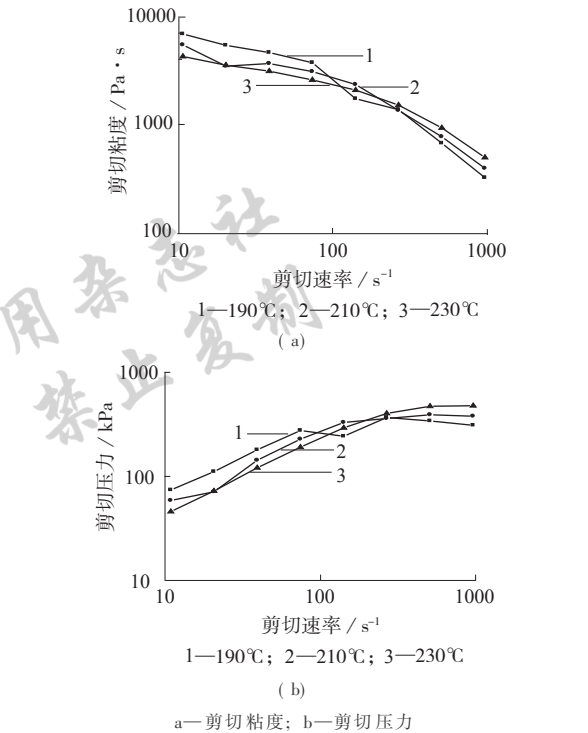


图 1 茂金属 MDPE 剪切粘度和剪切压力随剪切速率的变化

从图 1a 可以看出, 茂金属 MDPE 属于假塑性流体, 即粘度随剪切速率的增大而降低, 出现剪切变稀现象。从图 1 还可以看出, 茂金属 MDPE 在不同剪切速率下均出现一定程度的不稳定流动, 或称为压力振荡, 表现为曲线中的“拐点”。不同温度下不稳定流动程度不同: 在 190℃ 时表现明显, 随着温度升高有所改善, 而在 230℃ 下流变曲线光滑, 说明升高温度有利于消除不稳定流动。同时在流变曲线上还可以观察到粘度和压力反转现象, 即在较高剪切速率下, 温度高时其剪切粘度和剪切压力反而高于温度低时剪切粘度和剪切压力, 这使得在正常的剪切速率下通过提高温度来大幅度降低熔体粘度的设想受到限制。这种现象在一般高分子试样中很少出现, 而文献[3]报道茂金属 LLDPE 同样具有这种流变性能。这是因为茂金属催化 PE 比传统 LLDPE 分

子量分布窄、共聚单体在主链上分布均匀,所以易产生明显的压力振荡和粘度反转现象。

茂金属 MDPE 与不同类型吹膜级 PE 树脂 (HDPE、LLDPE、LDPE)^[4] 在 190℃ 时的动态流变行为对比见图 2。由图 2 可知,与常见的 3 种吹膜级 PE 树脂相比,茂金属 MDPE 在高频区和低频区的粘度都接近 LDPE,而剪切变稀行为比 LLDPE 更明显。剪切变稀使其在挤出过程中容易塑化,低频率下较高的粘度使其具有较高的熔体强度,在吹膜过程中能够保持膜泡稳定。因此茂金属 MDPE 可以顺利进行吹膜成型,且在加工性能方面不存在问题。

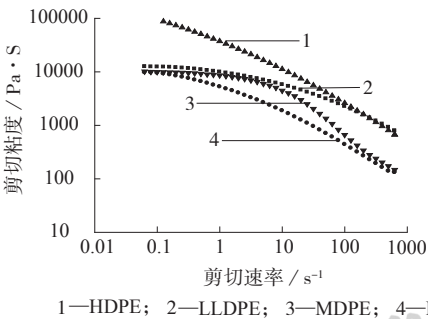


图 2 190℃ 时不同 PE 树脂剪切粘度随频率变化曲线

2.4 吹膜加工行为与薄膜性能

MDPE 与 LLDPE 的吹膜工艺条件对比见表 4。

表 4 MDPE 与 LLDPE 吹膜工艺条件对比

试样	温度 /℃					电流 / A	转速 / r · min ⁻¹	牵引速度 / m · min ⁻¹
	口模	熔体	机身					
MDPE	193	200	210	221	222	8	50	9
LLDPE	195	201	225	222	222	8	50	9

从表 4 可以看出,茂金属 MDPE 与 MFR 接近的 LLDPE 吹膜工艺条件接近,并且熔体温度低于 LLDPE,原因在于其具有比 LLDPE 更明显的剪切变稀现象,因此在挤出塑化时粘度低,熔体摩擦生热少。这表明,茂金属 MDPE 可以使用现有加工 LLDPE 的设备顺利进行加工成型。茂金属 MDPE 和 LLDPE 薄膜试样性质对比见表 5。由表 5 可知,用茂金属催化剂制得的 MDPE 薄膜拉伸性能的横、纵向均匀性优于用常规催化剂制得的 LLDPE 薄膜,显示了茂金属催化剂的优点。茂金属 MDPE 和 LLDPE 吹制的薄膜相比,横、纵向撕裂强度,拉伸屈服强度、断裂

表 5 MDPE 和 LLDPE 薄膜性质对比

项目	方向	MDPE	LLDPE
拉伸屈服强度 /MPa	横	22.0	16.3
	纵	20.1	19.8
拉伸断裂强度 /MPa	横	33.5	31.4
	纵	37.4	46.8
断裂伸长率 /%	横	712	693
	纵	546	504
直角撕裂强度 /N · mm ⁻¹	横	182	159
	纵	129	112
透光率 /%		94.7	94.4
雾度 /%		17.8	9.2

伸长率和横向断裂强度稍大,但纵向断裂强度稍低,雾度较高。因此若茂金属 MDPE 应用于高挺括度透明包装还需要提高其光学性能。

3 结论

(1) 茂金属 MDPE 可以顺利地在现有加工 LLDPE 的设备上进行造粒挤出,吹膜加工,且无需对设备进行改进。

(2) 茂金属 MDPE 的拉伸屈服强度、弯曲强度显著高于 LLDPE,冲击强度特别是低温冲击强度高于 HDPE,是一种刚韧平衡性良好的 PE 树脂。

(3) 小试聚合得到的茂金属 MDPE 属于假塑性流体,即剪切粘度随剪切速率的增大而降低,出现剪切变稀现象;在低温时容易出现不稳定流动现象,同时在流变曲线上还可以观察到粘度和压力的异常反转现象,即较高剪切速率下,温度高时其粘度和剪切压力反而高于温度低时粘度和剪切压力。

(4) 小试聚合得到的茂金属 MDPE 比 MFR 相近的 LLDPE 更容易进行薄膜加工,且得到的薄膜在纵、横向拉伸屈服强度和纵、横向撕裂强度方面优于进口高性能 LLDPE 产品。

参考文献

[1] 周媛,谢雁,刘新民,等.微晶粉增强中密度聚乙烯的研究[J].合成树脂及塑料,2004,21(6):23-25.
[2] 谢侃,陈冬梅,蔡霞,等. PE 微观结构的红外光谱实用表征[J].合成树脂及塑料,2005,22(1):48-52.
[3] 杨继萍,李丽.茂金属低密度聚乙烯的流变性能[J].高分子材料科学与工程,2008,24(7):129-135.
[4] 李朋朋,王美玲,邵月君,等.不同类型吹膜级聚乙烯树脂结构与性能研究[J].塑料科技,2009,37(8):56-60.

PROPERTIES AND APPLICATION OF METALLOCENE MEDIUM DENSITY POLYETHYLENE

Li Pengpeng, Liang Tianzhen, Fan Jie, Shao Yuejun

(Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina, Lanzhou 730060, China)

ABSTRACT The structure and properties of metallocene medium density polyethylene(MDPE) was characterized and process in extrusion and film blowing were investigated. Results showed that the MDPE had narrow molecular weight distribution, low branch degree, and its yield strength in tensile, bend strength were distinctly higher than LLDPE, its impact strength was higher than HDPE,

especially at low temperature. The MDPE belongs to pseudoplastic fluid, and unstable flow at low temperature was observed. The abnormal reversal of viscosity and press at high shear rates was also observed. MDPE could be extruded and used for film blowing on machines for LLDPE, and the film obtained had higher yield strength and tearing strength compared with imported high performance LLDPE.

KEYWORDS metallocene medium density polyethylene, rheological behavior, extrusion processing, film blowing, structure and property

朗盛新型 PA6 材料应用于汽车工业新领域

德国朗盛公司在汽车备用轮胎安置槽的生产中应用了杜尔桑 DPBKV60H2.0EF 材料。这种高增强聚酰胺(PA)6 材料出色的硬度和强度为它汽车工业中的新应用打开了一扇大门,成为常见钢板、铝合金和玻璃纤维增强塑料(GMT)的新生替代品。这个配件被应用在新型 AudiA8 中,是由荷兰普特市的 voestalpine Plastic Solutions 公司制作完成的。

新型 PA6 材料——杜尔桑 DPBKV60H2.0EF 含有 60% 的玻璃纤维。奥迪公司的大客户经理 MartinKlocke 先生介绍说:这种材料成为我们的最终选择是因为它能够用注射成型工艺将复杂几何形状制件精确注射成型。一般来说,在有限的空间用金属片材来生产这种部件非常困难,使用金属制件做这种部件,需要先进行各个不同功能区部位的生产然后再将其一一装配,这增加了生产成本。如果使用玻纤毡增强塑料制作,在注射成型后还要对这种有着复杂精细槽位的部件进行许多修正工作。而 PA6 材料通过注射成型工艺可以将许多不同功能区部位一次性制作完成。”

这个部件外形尺寸设计为 100 cm ×85 cm ×32 cm,对于注射成型加工工艺来说有点大,完成后的部件重约 9 kg,是通过粘合或螺栓固定在车身上的。构件结构设计中包括两条长约 2 m 的增强管材,这样该结构件还可以对汽车尾部结构起到加固的作用。在这个制件中,PA6 是主要的整体性硬度提供者,常温下它的张力模量大约在 19 GPa(调节后可以达到 13 GPa),强度是采用 30% 的玻璃纤维强化后形成的标准 PA6 的两倍。另外,它还能在高温下保持刚性,因此能够满足奥迪公司对于汽车排气系统周围安装配件的要求。这种材料所能提供的出色的硬度和强度也极为重要,因为这个凹槽型制件中会装入许多汽车配件工具及附件,包括备用轮胎、空气弹性悬架用压缩机、千斤顶、工具、蓄电池及控件装置等,这些内容物的总重量达到约 70 kg(蓄电池也附在这个凹槽座的一层铝金属片上,这样可以防止在车尾部碰撞的情况下脱落)。

整个构件的制作只通过一道工序:注射成型。对于制作过程特别具有挑战性的是这个制件偏大的尺寸及其空间复杂性。制作过程显示:将 PA6 注入模具后(原料重约 12 kg),含有 60% 玻璃纤维比例的 PA6 有着非常好的流动性——近似于 30% 玻璃纤维的 PA6 材料。在气体喷射工序中,多余熔融物会外流至溢出式模腔内。朗盛公司的注塑成型技术专家 Markus Hildebrandt 先生解释说:“用这种 PA6 材料制作的构件壁较薄,渗出的液体可以回流到机器中,回收

比例为 30%。”流出的材料可以回收被再次用于该工序。另外一个使用 PA6 的好处是其流动性与标准 PA6 相当,因此只需两处喷孔即可充分满足工艺需要,而且模具的寿命也与标准 PA6 相当。

朗盛公司提供汽车备用轮胎槽生产的一系列服务,包括使用制模流体分析来优化槽壁厚度和减小变形度,帮助客户制作模具架,进行模具移除和试生产。另外,朗盛公司还提供注塑成型工艺原料的回收性开发,并利用整体模拟软件来得出模具设计结构的震动特性等。

(复)

“纤维增强热塑性复合材料”获国家专利

由华东理工大学研究开发、具有自主知识产权的汽车车顶绿色环保材料——“纤维增强热塑性复合材料”近日获得中国国家专利以及国际专利。产品线正式投产后可年产 10 万辆车顶内衬材料板。

车顶内饰件是汽车中的重要部件,大多数车顶内饰件的骨架材料由聚氨酯发泡、聚苯乙烯发泡、玻璃棉加酚醛树脂等制造,但是这些材料的共同缺点就是质量较大,且如果处理不当,会有甲醛或者含苯气体的挥发。如何使车的内饰既环保又轻便,一直是汽车制造企业在不断改进的技术问题。

国外车企已经研发成功了轻质热塑性复合片材,这一新材料不仅质量轻、成本低、可回收重复使用,并且没有挥发性,也符合汽车隔音、隔热的要求。但国内的车内饰生产企业一直未能解决这一材料的研发和生产问题。华东理工大学华昌聚合物有限公司复合材料事业部戴于策教授的团队,十多年来从实验室、中试线到工业装置,终于形成了具有完全自主知识产权的产品——纤维增强热塑性复合材料以及相关的技术。

该复合材料的工业试验线已经安装调试完毕。这一生产线的成功运行,可以带动提高同类高性能复合材料的自主研发能力。

(工塑)

扬子石化投产汽车内饰件聚丙烯专用料

扬子石化研究开发的汽车内饰件用聚丙烯专用料工业化生产日前取得成功。经过科研部门的初步测试及配方试验,产品各项性能达到预期目标。这标志着扬子石化成为国内首家自主研发生产汽车内饰件专用料的企业。

内饰件是汽车上使用塑料最多的地方之一,包括仪表板、座椅、方向盘、车门内板、杂物箱等,但此前国内汽车内饰件加工大都采用洗衣机内桶料作为基料。扬子石化通过技术攻关,终于完成工业化试生产,成功生产了 1600 t 汽车内饰件用聚丙烯专用料,产品性能符合预定指标。

(中化网)