

茂金属聚乙烯与普通聚乙烯共混研究^{*}

吴 涛 袁绍彦 谢长琼 黄 锐 陈 俊

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要 用一种双峰分布茂金属聚乙烯(mPE)与普通聚乙烯(LLDPE或LDPE)共混料吹塑薄膜,测定mPE对薄膜力学性能的影响。结果表明,在LLDPE(LDPE)中加入20% mPE制成共混料,其吹塑薄膜的拉伸强度和撕裂强度均提高20%,穿刺强度提高60%(100%);另外发现,当在LLDPE(LDPE)中加入20%~80% mPE时,薄膜的穿刺强度和撕裂强度几乎没有变化。

关键词 茂金属 双峰分布 聚乙烯 薄膜

20世纪80年代初Kaminshy发现了均相超高活性的茂金属催化体系(MAO),它与Ziegler-Natta催化剂相比,具有以下特点:①超高的催化活性;②单一的活性中心,使聚合物相对分子量分布变窄;③共聚单体的分布更加均匀;④聚烯烃微观结构的立体化控制更好,可以制备具有特殊性能的新型树脂。1991年,EXXON公司实现了茂金属聚乙烯(mPE)的工业化生产。用mPE生产的制品强度高,尤其是具有超高的韧性,透明性好,抗污染能力和耐穿刺能力强,热封温度范围宽。用茂金属催化剂开发新型聚烯烃,实现聚烯烃的高性能化已成为开发热点。

早期的mPE加工性差,主要是由于分子量分布窄,低分子量部分含量低,剪切粘度对剪切速率敏感性差,需要在较高的剪切速率下才出现非牛顿现象。它在低剪切速率时粘度大,而在高剪切速率时熔体强度低,容易出现鲨鱼皮现象甚至熔体破裂,很难单独用于生产吹塑制品。

目前改善茂金属聚烯烃加工性能途径之一是长链支化,或增加分子量分布的多分散性,使分子量分布变宽或呈双峰。双峰分布mPE基本上解决了加工难的问题,使mPE可以在普通LDPE吹膜设备上进行加工^[1]。另外,比较简单的方法是将加工性差的茂金属聚烯烃与普通聚烯烃共混^[2~4],此法不仅简单而且可以降低成本。

目前关于mPE的共混研究多集中在流变性能及共混组分的相容性问题上,对于力学强度的研究较少^[2,5]。笔者从力学性能入手,用一种新型双峰分布mPE分别与两种普通聚乙烯(LLDPE、LDPE)共混后的吹塑膜进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

mPE: SP1520, 日本三井化学公司;

线性低密度聚乙烯(LLDPE): DFDA7042, 天津石油化工公司;

低密度聚乙烯(LDPE): 18D075, 燕山石化公司。

1.2 试样制备

吹膜粒料由不同配比的mPE/LLDPE、mPE/LDPE分别经双螺杆挤出机共混制得,挤出机各段温度分别为150、170、180、190、190℃,加料螺杆转速为12 r/min,同向双螺杆转速为120 r/min。

薄膜在转矩流变仪上用单螺杆挤出机挤出吹塑而成,单螺杆挤出机螺杆直径20 mm,长径比为25。牵引辊转速为30 r/min,吹胀比为2.0。

1.3 性能测试

拉伸强度按GB 13022-91测试,拉伸速率为250 mm/min;

撕裂强度按QB/T 1130-91测试,拉伸速率为100 mm/min;

穿刺强度按SL/T 235-1999测试,环形夹具内径为44.5 mm,采用8 mm平头顶杆,顶杆顶破速率为100 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 拉伸强度及断裂伸长率

mPE分别与LLDPE或LDPE以100/0、80/20、70/30、60/40、40/60、30/70、20/80、0/100的配比共混,其吹塑薄膜的拉伸强度如图1、图2。

图1、图2中两条曲线分别代表拉伸方向和吹胀方向,以下同。从图1、图2可以看出,随着LLDPE和LDPE的加入,薄膜的拉伸强度都降低,但是加入LDPE导致拉伸强度的降低更快,几乎是线性

^{*} 国家自然科学基金重点项目(29934070, 29434010)

收稿日期:2003-03-16

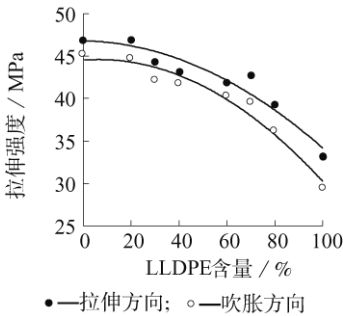


图 1 薄膜拉伸强度与共混物中 LLDPE 含量的关系

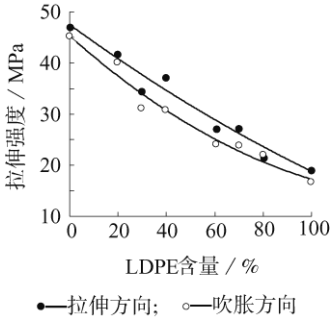


图 2 薄膜拉伸强度与共混物中 LDPE 含量的关系

降低;而加入 LLDPE 的拉伸强度虽有降低,但是降低并不多,甚至加入 20% LLDPE,拉伸强度也降低不大。出现这种现象的原因可能是由于 LLDPE 与 mPE 具有更相似的分子结构。

表 1 为薄膜断裂伸长率与共混物中 mPE 含量的关系。

表 1 薄膜断裂伸长率与共混物中 mPE 含量的关系 %

共混树脂	mPE 含量 / %							
	0	20	30	40	60	70	80	100
LLDPE	>1300	>1300	>1300	>1400	>1500	>1500	>1500	>1600
LDPE	>500	>900	>1100	>1200	>1300	>1300	>1400	>1600

从表 1 可以看出,薄膜的断裂伸长率与拉伸强度具有相似的变化趋势,即随着 mPE 含量的增加,断裂伸长率增大。但 LLDPE 本身断裂伸长率很大,所以其共混薄膜断裂伸长率变化较小。而 LDPE 自身断裂伸长率相对较小,加入 20% mPE 使断裂伸长率增加很多,随后变化相对平缓。

2.2 撕裂强度

图 3 和图 4 分别是 mPE 与 LLDPE 或 LDPE 共混后吹塑薄膜撕裂强度与各自含量的关系。从图 3、图 4 可以看出,薄膜撕裂强度和拉伸强度一样,随着 LLDPE 或 LDPE 含量的增加而降低。然而不同的是,撕裂强度的降低并没有随着 LLDPE 或 LDPE 的增加而迅速降低,甚至在 LLDPE 或 LDPE 的含量为 20% ~80% 的时候,撕裂强度几乎没有太大变

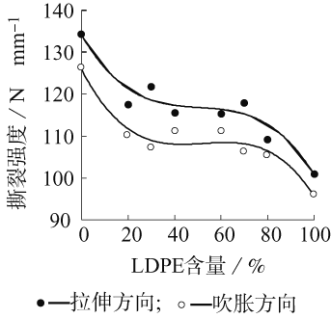


图 3 薄膜撕裂强度与共混物中 LLDPE 含量的关系

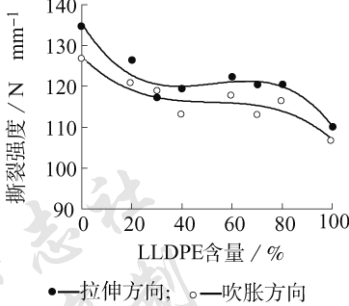


图 4 薄膜撕裂强度与共混物中 LDPE 含量的关系

化,出现了一个平台期。

2.3 穿刺强度

图 5 是 mPE 与 LLDPE 或 LDPE 共混后吹塑薄膜的穿刺强度与各自含量的关系。由于薄膜厚度不均匀,图 5 中穿刺强度采用刺破力 (N) 除以厚度 (mm) 表征。从图 5 可以看出,穿刺强度与撕裂强度具有相似的变化趋势,即在 LLDPE (LDPE) 含量为 20% ~80% 时,穿刺强度并没有随着 LLDPE (LDPE) 的加入而降低,而是也出现了一个平台期。更为有趣的是,在 LLDPE 的含量为 20% ~80% 时,mPE 与 LLDPE 共混后吹塑薄膜的穿刺强度反而高于纯 mPE。当 LLDPE (LDPE) 的含量超过 80% 时,穿刺强度才迅速降低,一直降到纯 LLDPE (LDPE) 的强度。

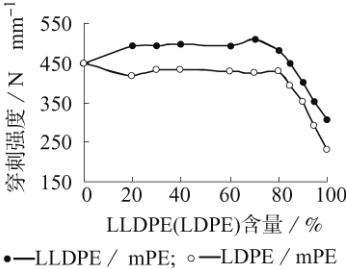


图 5 薄膜穿刺强度与共混物中 LLDPE (LDPE) 含量的关系

3 结论

(1) 在纯 LLDPE 或 LDPE 中加入 mPE,其共混薄膜的强度均有提高,当 mPE 添加量达 20% 以上

时,薄膜的穿刺强度和撕裂强度均有一个稳定期,即两种强度并不随着 mPE 添加量的增加而继续提高。考虑到纯 mPE 同时具有高的结晶度及良好的透明性,是由于结晶部分晶粒尺寸较小而均匀。因此 mPE 与 LLDPE 和 LDPE 共混薄膜出现上述现象应该与其内部晶粒尺寸有较大的关系。

(2) 由于 mPE 成本较 LLDPE、LDPE 高出较多,因此上述现象在工业生产中具有很重要的指导意义。利用这种性质,可以只加入 20% 的 mPE,保证薄膜成本略微增加而使强度提高很多。

(3) 加入 20% mPE 共混,可使 LLDPE 薄膜穿刺强度提高 60% 以上,LDPE 薄膜提高近 100%;对于撕裂强度和拉伸强度,无论 LLDPE 或 LDPE,其薄膜

拉伸方向和吹胀方向都提高大约 20%。对韧性要求较高的场合,例如重包装膜,LDPE 尤其是 LLDPE 与 mPE 共混具有广阔的应用前景。

参考文献

- 1 Anon. Metallocenes made easy. European Plastics News, 1997, 24 (5): 23
- 2 Rana D, Lee C H, Cho K, et al. Thermal and mechanical properties for binary blends of metallocene polyethylene with conventional polyolefins. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69 (12): 2441
- 3 高俊刚,阎明涛,李志庭,等.茂金属聚乙烯(mPE)/线性低密度聚乙烯(LLDPE)共混熔体的流变学.中国塑料,2001,15(7):26
- 4 祝景云,丁艳芬,刘芳,等.mLLDPE及mLLDPE/LDPE共混物挤出加工性能的研究.中国塑料,2000,14(4):34
- 5 王港,陈晓媛,黄锐.茂金属聚乙烯共混改性研究.塑料科技,2002(3):1

RESEARCH OF BLENDING METALLOCENE POLYETHYLENE WITH CONVENTIONAL POLYETHYLENES

Wu Tao, Yuan Shaoyan, Xie Changqiong, Huang Rui, Chen Jun

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT A kind of bimodal metallocene PE (mPE) was blended with two conventional PE (LLDPE or LDPE). After blowing films with the blend, the effect of metallocene PE on the mechanical properties of films was investigated. The result showed that the tensile strength and tear strength of the film were improved by 20% when 20% mPE was added into LLDPE (LDPE), and the puncture strength increased by 60% (100%). Additionally, when mPE was added from 20% to 80%, the puncture strength and tear strength remained almost constant.

KEYWORDS metallocene, bimodal distribution, polyethylene, film

南京沪江复合材料有限公司

隆重推出

——特大型铝塑复合真空包装袋

我公司生产特大型铝塑复合真空包装袋,适合于硅烷交联聚乙烯、尼龙、PBT 等化工原料及医药、食品饮料、高纯金属、金属粉末、精密机械、电子原器件等产品的真空包装或一般包装用,具有防潮、避光、保质期长、强度高、美观等优点。

产品规格为三层复合 (BOPET / Al / LLDPE) 或四层复合 (BOPET / Al / BOPA / LLDPE),尺寸、厚度、容量按用户要求制作,可耐高温,可套色彩印。

本公司产品质量优、价格低、品种全、交货快、服务好,畅销全国各地。产品深受用户信赖。

欢迎前来考察,光临指导!

地址:南京市江宁区东山镇
电话:025-2194141(兼传真)

邮编:211100
13809007334

联系人:章育骏 秦文萍