

茂金属聚乙烯分子链流变学模型研究进展

杨晓明, 戴文利^{*}, 姜 娜

(湘潭大学化学学院, 湘潭 411105)

摘要: 茂金属聚乙烯的分子链长支化结构对其流变特性有重要影响, 长支链可以使熔体弹性和剪切变稀效应明显增强。本文介绍了茂金属聚乙烯分子链模型建立的理论依据, 从流变学角度综述了近年来茂金属聚乙烯分子链结构模型的研究进展, 阐述了有关的长链支化结构模型及其与流变性能的关系。

关键词: 茂金属聚乙烯; 长链支化; 流变学; 模型

引言

茂金属催化剂的开发和应用是聚烯烃发展中的一次重要的技术革新, 它可以使聚烯烃的分子结构、性能和品质等发生很大的改变。茂金属催化剂具有独特的单活性中心, 这种单中心催化剂使得合成可控分子结构的新型聚乙烯成为可能^[1~4]。通过控制共聚单体含量及其在主链上的数量分布等, 可以得到满足各种不同用途的要求的聚乙烯产品。

与传统的 Ziegler-Natta 聚乙烯相比, 用茂金属催化剂制备的聚乙烯具有较窄的分子量分布, 且支化时可使支链均匀分布^[5]。茂金属聚乙烯的多分散性较低, 这使其具有优异的物理机械性能, 但同时也使其对剪切不敏感, 加工流变性变差。研究发现, 分子链长支化结构的种类、分布及含量是决定茂金属聚乙烯流变性能的重要因素^[6~9]。

聚合物流变特性能否准确测试和应用, 与对体系分子结构描述的确切程度有密切的关系。因此, 研究茂金属聚乙烯分子链结构与流变性能的关系就显得非常重要, 这有助于我们控制其结构和形态, 从而获得性能更好的聚乙烯产品。

1 茂金属聚乙烯分子链的支化结构

1.1 分子链支化结构的表征

茂金属乙烯共聚物的支化结构包括短链支化(short chain branching, 简称 SCB) 和长链支化(long chain branching, 简称 LCB), Dow 和 Exxon 早期的研究都对茂金属催化剂得到的无规 SCB 分布给材料热、力学性能带来的提高感兴趣, 但 Dow 的研究者们同时也注意到把 LCB 引入到这些新型的聚乙烯中潜在地改善了其加工性能, 少量的 LCB 就能使茂金属聚乙烯熔体的剪切变稀效应明显增强^[10~14]。茂金属聚乙烯长链支化的特别之处在于, 它不但可以使聚合物熔体强度增加, 而且同时增加了聚合物熔体的剪切变稀效应, 因此, 长支链的含量、分布和种类对茂金属聚乙烯的流变性能有重要的影响。

为了方便地表征茂金属聚乙烯的长支链结构, Dow 化学公司采用新的衡量标准 DRI(Dow Rheology Index) 作为描述茂金属聚烯烃结构与加工性能的参数^[15, 16], DRI 是根据支化聚乙烯与线型聚乙烯的粘度曲线的偏移程度来表征茂金属聚乙烯长链支化水平的一种指标, 其值的定义为:

$$DRI = \frac{3.65 \times 10^5 \left[\frac{\tau_0}{\eta_0} \right] - 1}{10} \quad (1)$$

式中 τ_0 为特征松弛时间, η_0 为零切粘度。

作者简介: 杨晓明(1982-), 男, 硕士研究生, 主要从事聚合物材料成型与改性方面的研究;

^{*} 通讯联系人。

如果制备过程控制得很好,限定几何催化剂制备的茂金属聚乙烯的 LCB 含量可以通过 ^{13}C NMR 或 SEC 进行测定^[17, 18],但这些方法所测得的结果随 LCB 含量的减少而变得不准确。这是因为,不同的茂金属聚乙烯的熔体流变特性有很大的不同,但它们在分子量分布或内在粘度上不一定有大的差别。在茂金属聚乙烯中长支链数目较多时,通过流变数据获得的 DRI 与 ^{13}C NMR 谱的结果较吻合,但少量长链支化时 DRI 并不能明确表征茂金属聚乙烯中长支链的含量^[19]。Gabriel 等^[20]的研究表明在 ^{13}C NMR 测量范围之外的极少量长支链的存在也对茂金属聚乙烯的流变特性有明显的影响,与分子量有关的零切粘度对长支链的存在有敏感的指示,但并不能由此得到微量支链的确切含量。因此,精确地定量 LCB 和辨别其种类仍是尚待解决的问题。Vega 等^[21]提出了一个测量茂金属聚乙烯中很少量 LCB 的方法,针对可能含有低量 LCB 的样品提出了“LCB 指数”的概念。

1.2 分子链长支化结构对流变性能的影响

Chum 等^[22]的研究表明,Dow 化学公司用限定几何催化剂制备的乙烯/ α -辛烯共聚物,与用 Ziegler-Natta 催化剂制备的同类共聚物相比,有更好的加工性能,如挤出稳定性、平滑性和熔体抗破裂能力。在这种乙烯/ α -辛烯共聚物中可以观测到,剪切变稀效应的增加和熔体强度的提高,与链转移产生的末端含双键的分子参与聚合而形成的较长支链有关,且取决于长链支化的程度,LCB 含量的增加使聚合物熔体的剪切变稀效应增强。聚乙烯分子的长链支化也有助于改善材料的挤出稳定性,例如可以避免熔体出现“鲨鱼皮症”和其它形式的表面粗糙。Chum 等认为这种作用是由于分子链上的长支链可以缩短熔体在口模中剪切作用下的松弛时间,从而有助于减少熔体出现“突变(snap back)”,这与熔体的弹性回复有关。

Yan 等^[23]通过测量熔体流动指数的比值 I_{10}/I_2 表明,LCB 的含量对茂金属聚乙烯熔体的剪切变稀特性有很大的影响。与相同分子量的线形聚乙烯相比,长链支化的茂金属聚乙烯在低剪切速率下的熔体粘度较高,而在高剪切速率时具有更低的熔体粘度。主链上每 10000 个碳含 0.44 个长支链的茂金属聚乙烯的 I_{10}/I_2 为 25.7,而具有相似分子量的线型窄分子量分布聚乙烯的 I_{10}/I_2 为 6~8。随长链支化含量的增加,损耗模量与贮能模量的比值 E''/E' 显著减小,这表明聚合物弹性增加,并使其熔体显示出更长的松弛时间和更大的挤出膨胀。

2 茂金属聚乙烯分子链流变学模型

2.1 分子链流变学模型的理论基础

以 Soares 和 Hamielec^[24]提出的长支链形成的化学反应为基础,Read 和 McLeish^[25]提出了如下控制成长链支化茂金属聚乙烯的反应式:

- (1) 单体加聚反应, $\text{P} + \text{M} \rightarrow \text{P} \quad k_p$;
- (2) 向双键的链转移, $\text{P} \rightarrow \text{D}^- + \text{P}_{1,0} \quad k_b$;
- (3) 向非活性链的链转移, $\text{P} + \text{CTA} \rightarrow \text{D}^- + \text{P}_{1,0} \quad k_{\text{CTA}}$;
- (4) 长链支化的形成, $\text{P} + \text{D}^- \rightarrow \text{P} + \text{B} \quad k_{\mu\text{LCB}}$.

其中单体(M)以一定的速率常数 k_i 与链转移剂(CTA)一起加到活性链的催化点(P)上,支化能力可以通过这些活性点的反应浓度预测。这种茂金属催化生成长链支化聚乙烯的反应机理如图 1 所示。链引发和链转移等化学反应对反应体系中组分的浓度有影响,但不影响所形成分子链的结构。由此反应机理得到的聚合物分子链结构如图 2 所示,其中(a)中的箭头表示支化聚合物的生长方向,(b)中的标记分别为“引发”(I)、“支化”(B)和“终止”(P, D, or Dd)。

由图可见,每个分子链只含有与催化点(P链)、双键(D^- 链)或是非活性端(D链)相连的独特自由端,而其它自由端是通过链引发步骤生成的;生成长链支化聚合物有“UP”和“DOWN”两种方式,这两种支化方式对聚乙烯的形态也有影响,并可通过缠结分子量 M_e 的相关计算预测其流变特征。

2.2 分子链支化结构的流变学建模

通过建立聚乙烯分子链结构的模型,并联系其流变学方程,是研究茂金属聚乙烯链结构与流变性能

关系的有效方法。McLeish 和 Larson^[26] 提出的“pom-pom”模型是分析长链支化聚合物熔体非线性行为的基础。该模型以“管(tube)”理论为基础,扩展到了“星-星”型和“星-线”型聚合物。这种模型可以预测在分子的最大伸展状态时聚合物熔体拉伸流变行为的突变。Blackwell 等^[27] 提出了改进的 pom-pom 模型, 这种改进的模型允许支化点以二次重置的方式松弛, 从而使熔体流动突变平滑化。

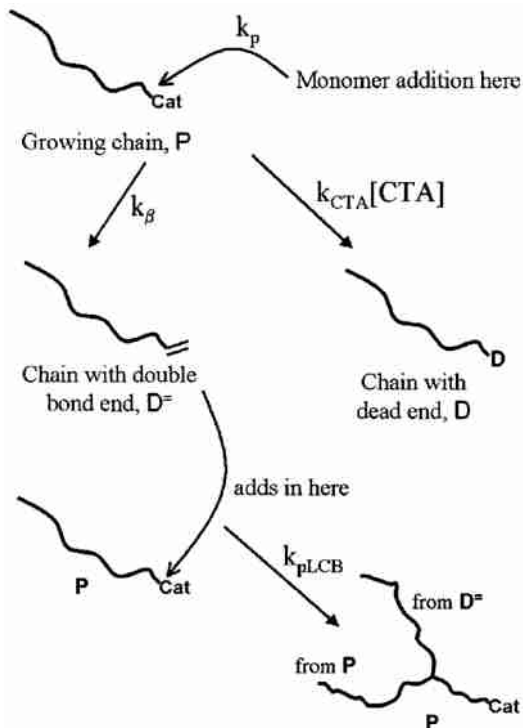


图 1 茂金属单点催化剂催化形成长链支化的机理
Figure 1 The reaction mechanism for long chain branch formation with single-site metallocene catalysts

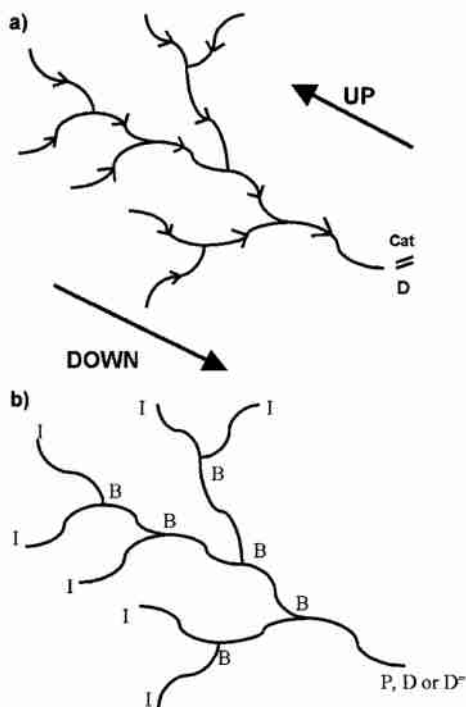


图 2 通过图 1 的机理得到的长链支化聚合物的典型结构
Figure 2 Typical shapes of long chain branched polymers made via the mechanism of Figure 1

Read 和 McLeish^[29] 提出了一个有关长链支化对线型聚烯烃流变性影响的二参数模型, 他们建立此模型的目的是讨论如下两个关键点: (1) 长支化聚合物熔体流动时分子链缠结的方式; (2) 长链支化的茂金属聚烯烃的分子流变学及其统计。前者对聚合物熔体的流变特性有显著的影响, 后者在长支化茂金属聚烯烃分子链形成的动力学模型和他们所观测到的流变特性结果之间建立了桥梁。

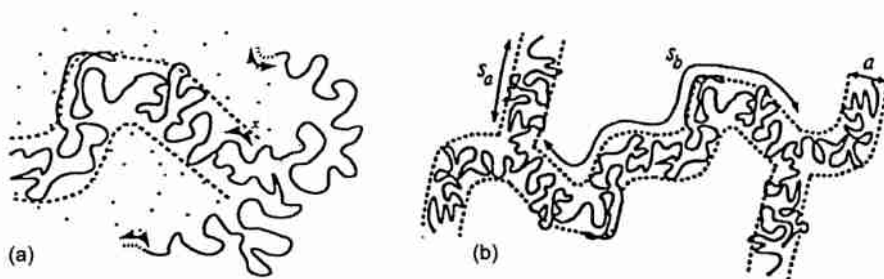


图 3 (a) 分子链回缩形成管状 pom-pom 模型的示意图; (b) 图示为管道的支臂长度 S_a 、主干长度 S_b 和管径 a
Figure 3 (a) Schematic of pom-pom molecule withdrawing into its tube; (b) The dimensionless path lengths of the arms S_a and backbone S_b are shown with the tube diameter a

H-型分子结构的 pom-pom 模型如图 3 所示, 这种改进使模型更适合于研究低密度聚乙烯的非线性拉伸粘度特性。对于模型中“管”内缠结的线型分子链, 其主要的松弛方式是滑移, 但是长链支化的引入限制了分子链间的滑移, 从而使流变性能发生变化。支链结构也阻碍了主链沿管向的运动, 并因此使作用在主链上的牵伸力(F_e)增加, 如果发生原位的支化, 长支链便排列形成管子的新的部分, 这比缠结的支臂

有更少的拖拉效应在支化度很大时($x \gg a$), 便出现最大的牵拉力 $3qkT/a$, 其中 a 是管径, q 为支链数(H-型分子 pom-pom 模型的 q 值为 2)。牵伸力和牵拉力之和为 0($F_d + F_e = 0$)。支化点间距离与管径 a 相近时牵拉力最小, 但随着支化点分布距离的增加, 牵拉力呈现线性变化趋势并达其最大值。

在一定时间范围内的稳定流动条件下, 所有链段都有一个值为 m 的松弛, 这些链段不再受相应的聚合物“管”的限制, 统计学计算时把它看作是模型里的“自由端”。通过统计计算出未松弛的链段的浓度 $s(m)$, 可以估计松弛时间的分布 τ :

$$\tau(m+1) = \tau(m) \exp\left\{(15/8)(M_x/M_e)[s(m)]^x\right\} \quad (2)$$

上式最初是以星型聚合物为基础得到的, 其中 M_x 是支化点间的分子量, M_e 是有效的缠结分子量。

2.3 分子链支化结构模型与流变性能的关系

Blackwell 等^[27] 认为, 低支化以平和的方式通过布朗运动服从高斯分布, 可用如下二次方程表示:

$$U(x)/kT = qk^*(x/a)^2 \quad (3)$$

式中 k^* 为常数。这种平和的方式与支化间距大于 a 时的线性回复动力学($U/kT = 3q/a + \text{常数}$)相符。

按与尺寸无关的牵伸参数 $\lambda(t) = L(t)/L_0$ 的方式, 可以得到 McLeish 和 Larson^[27] “pom-pom” 模型的(分子)伸展方程:

$$\frac{D\lambda}{Dt}(t) = \lambda(t)K[S - (1/\tau_s)[\lambda(t) - 1]] \quad (4)$$

式中 K 是张量斜率, S 是完全伸展时的张量, τ_s 是伸展松弛时间。分子链沿伸展方向运动的形式 $K:S$ 可以用来描述拉伸流动的几何形态。伸展松弛时间 τ_s 是 S_a 和 v' 的函数, 而与尺寸无关的臂长 $S_a = M_a + M_e$, 其中 M_a 每个臂的分子量, M_e 是缠结分子量, v' 是 $M_a, M_b, \beta = 7/3$ 和 q 的函数, 其中 M_b 为主链的分子量, β 和 q 分别为 Cobbs 和 Rubinstein^[28] 衡量参数。

为计算小支化点取代, Blackwell 等认为臂长 $L_a = 5/4(S_a a)$, 因此, 间距为 x 的支化点回复使尺寸无关的路径长度降低,

$$\Delta S_a a = -(4/5)(x/a) = -(6/5)(1/qk^*)(\lambda - 1) \quad (5)$$

这种臂长的变化就可减少松弛时间 τ_s , 即:

$$\tau_s = \tau_s e^{v'(S_a a + \Delta S_a a)} \rightarrow \tau_s e^{-v^*(\lambda - 1)} \quad (6)$$

式中 v' 和 v^* 的关系与式(1)中的二次趋势成比例:

$$v^* = v'(6/5qk^*) \quad (7)$$

这使伸展的式(4)可以改进成:

$$\frac{D\lambda}{Dt}(t) = \lambda(t)K[S - (1/\tau_s)[\lambda(t) - 1]] e^{-v^*(\lambda(t) - 1)} \quad (8)$$

通过二参数的 Read 和 McLeish 模型, pom-pom 模型被推广到预测单点催化的长链支化聚乙烯的流变性能, 并与实验结果相符。Milner 等^[29] 从流变学角度对一系列星型、H 型(pom-pom) 和梳型支化的聚乙烯模型进行了表征。他们发现, 加入 3% 的星型聚乙烯到聚合物中没有使拉伸粘度发生改变, 但加 3% 的梳型聚乙烯却使拉伸粘度大大增加, 他们认为这是由于梳型结构增加了松弛时间。这些长支链结构都对剪切变稀有贡献, 且与相应的线型聚合物相比使其熔体弹性有所增加。这些实验研究结果与 McLeish 和 Larson 的理论模型预测是一致的。

3 结束语

茂金属聚乙烯中长支链的含量和分布对其流变性能有很大影响, 很少量的长链支化就可使茂金属聚乙烯熔体的剪切变稀效应增强, 但是低微支化度的准确测定目前仍然存在难以解决的问题。长支链的种类是影响茂金属聚乙烯流变性能的另一重要因素, 而长支链拓扑模型的流变学表征有待进一步完善, 并将指导调控形成有利于提高加工流动性的长支链结构。随着长支链更加准确的量化和拓扑学界定的深

入研究,茂金属聚乙烯分子链流变学模型将得到不断的改进和完善,并将指导和促进茂金属聚乙烯新材料朝更多的品种及应用开发的方向发展。

参考文献:

- [1] Shiomura T, Kohno T, Inoue N, et al. *Macromol Symp*, 1996, 101: 289.
- [2] Todo A, Kashiwa N. *Macromol Symp*, 1996, 101: 301.
- [3] Malmberg A, Kokko E, Lehmus P, et al. *Macromolecules*, 1998; 31: 8448.
- [4] Kokko E, Malmberg A, Lehmus P, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 376.
- [5] Suhm J, Schneider M J, Muelhaupt R, *J Mol Catal. A: Chem*, 1998, 128: 215.
- [6] Vega J F, Santamaria A, Muñoz-Escalona A, et al. *Macromolecules*, 1998, 91: 3639.
- [7] Muñoz-Escalona A, Lafuente P, Vega J F, et al. *Polym Eng Sci*, 1999, 39: 2292.
- [8] Fernández M, Vega J F, Santamaria A, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 973.
- [9] Aguilar M, Vega J F, Sanz E, et al. *Polymer*, 2001, 42: 9713.
- [10] Devore D D, Timmers F J, Hasha D L, et al. *Organometallics*, 1995, 14: 3132.
- [11] Wilfong D L, Knight G W. *J Polym Sci. Part B: Polym Phys*, 1990, 28: 861.
- [12] Patel R M, Butler T I, Walton K L, et al. *Polym Eng Sci*, 1994, 34: 1506.
- [13] Kim Y S, Chung C I, Lai Y S, et al. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59: 125.
- [14] McKnight A L, Waymouth R M. *Chem Rev*, 1998, 98: 2587.
- [15] Lai S Y, Plumley T A, Butler T I, et al. *SPE ANTEC: Technol Pap*, 1994, 40: 1814.
- [16] Swogger K W. *J Plastic Film Sheeting*, 1995, 4: 102.
- [17] Beigzadeh D, Soares J B P. *Polym React Eng*, 1997, 3: 141.
- [18] Vega J F, Fernández M, Santamaria A, et al. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200: 2257.
- [19] 李俊, 毛立新. *塑料工业*, 2002, 32(1): 44.
- [20] Gabriel C, Kokko E, Löfgren B, et al. *Polymer*, 2002, 43: 6383.
- [21] Vega J F, Santamaria A, Muñoz-Escalona A, et al. *Macromolecules*, 1998, 91: 3639.
- [22] Chum P S, Kruper W J, Guest M J. *Adv Mater*, 2000, 23: 1759.
- [23] Yan D, Wang W J, Zhu S. *Polymer*, 1999, 40: 1737.
- [24] Soares J P B, Hemielec A C. *Macromol Theory Simul*, 1996, 5: 547.
- [25] Read D J, McLeish T C B. *Macromolecules*, 2001, 34: 1928.
- [26] McLeish T C B, Larson R G. *J Rheol*, 1998, 42: 81.
- [27] Blackwell R J, McLeish T C B, Harden O G. *J Rheol*, 2000, 44: 121.
- [28] Colby R H, Rubinstein M. *Macromolecules*, 1990, 23: 2753.
- [29] Milner S T, Fetters L J, Wright P J, et al. *Polym Mater Sci Eng*, 2000, 82: 123.

Development of Molecular Chain Rheology Model of Metallocene Polyethylene

YANG Xiao-ming, DAI Wen-li, JIANG Na

(*College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*)

Abstract: The molecular long chain branch structure of metallocene polyethylene has great effects on its rheological behavior, long chain branch can significantly enhance melt elasticity and shear thinning. The foundation of metallocene polyethylene molecular chain model has been introduced in this paper, the developments in molecular chain structure model of metallocene polyethylene in recent years are reviewed, relevant long chain branch structure models and their relationships with rheological properties are expatiated too.

Key words: Metallocene polyethylene; Long chain branching; Rheology; Model