



Study on Blending Modification of Metallocene Linear Low Density Polyethylene

Qiu Di¹, Xu Heng², Wang Peng², Li Xuefeng², Long Shijun^{2,*}

¹School of Materials and chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan, China

²Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of Technology, Wuhan, China

Email address:

986432027@qq.com (Qiu Di), longshijun.hp@163.com (Long shijun)

*Corresponding author

To cite this article:

Qiu Di, Xu Heng, Wang Peng, Li Xuefeng, Long Shijun. Study on Blending Modification of Metallocene Linear Low Density Polyethylene. *Science Discovery*. Vol. 5, No. 7, 2017, pp. 529-533. doi: 10.11648/j.sd.20170507.20

Received: November 15, 2017; Accepted: November 22, 2017; Published: December 28, 2017

Abstract: In recent years, with the rapid development of China's wire and cable industry, optical cable demand gradually increased, but the wire and cable water resistance is not good, and vulnerable to corrosion caused by the distortion of the optical signal, so the cable aluminum-plastic composite belt should be born. In this study, The aluminum-plastic composite tapes were hot-pressed with low density polyethylene (LDPE) or metallocene linear low density polyethylene (MLLDPE) and high density polyethylene (HDPE) to test their heat sealing strength and mechanical properties. The rheological study shows that the HDPE/MLLDPE blends and HDPE/LDPE blends have a linearity in the $\lg G' - \lg \omega$ curve in the low frequency region, and the heterogeneous system is in the molten state. The $\tan \delta$ value of the blends gradually increased with the increase of the MLLDPE content, which indicated that the viscosity of the blends became higher, which improved the process ability of blends. The TGA blend shows that HDPE has better heat resistance. The melting point of HDPE in HDPE/MLLDPE blends decreased with the increase of MLLDPE content, which indicated that the two had mechanical compatibility. In the HDPE/ LDPE blends, two melting peaks were found, which indicated that the HDPE and LDPE had different crystal structure compatibility, and they were more likely to crystallize separately.

Keywords: Cable, Heat Sealing Strength, Compatibility, Crystallization

茂金属线性低密度聚乙烯的共混改性研究

邱迪¹, 徐恒², 王鹏², 李学锋², 龙世军^{2,*}

¹材料与化学工程学院, 湖北工业大学, 武汉, 中国

²绿色轻工材料湖北省重点实验室, 湖北工业大学, 武汉, 中国

邮箱

986432027@qq.com (邱迪), ongshijun.hp@163.com (龙世军)

摘要:近年来随着中国电线电缆行业迅速发展, 光电缆需求量逐步增大, 然而电线电缆防水性不好, 且易受腐蚀造成了光纤信号的失真, 因此光缆铝塑复合带应运而生。本研究利用物理复合的手段, 将铝塑复合带用低密度聚乙烯 (LDPE) 或茂金属线性低密度聚乙烯 (MLLDPE) 与高密度聚乙烯 (HDPE) 热压复合, 测试了其热合强度及力学性能。流变学研究表明 HDPE/MLLDPE 共混物与 HDPE/LDPE 共混物在低频区域 $\lg G' - \lg \omega$ 关系曲线偏离线性规律, 在熔融态为非均相体系, 共混物 $\tan \delta$ 值随着 MLLDPE 含量的增加逐渐变高, 说明共混物的粘度变高, 改善了共混物的加工性能。共混物 TGA 图说明了 HDPE 有更好的耐热性能。通过 DSC 分析发现 HDPE/MLLDPE 共混物体系中 HDPE 的熔点随着 MLLDPE 含量增多而下降, HDPE 与 MLLDPE 具有较好的相容

性。而在 HDPE/LDPE 共混物中发现了两个熔融峰,这说明链结构差异较大的 HDPE 和 LDPE 的相容性较差,两种聚合物更倾向于分别结晶。

关键词: 电缆, 热封强度, 相容性, 结晶

1. 引言

从上世纪八十年代后期,国家明确提出干线全部采用通信光缆[1-3],中国的光纤通信迅猛发展,促进了光纤光缆业的蓬勃发展。九十年代初、中期,尽快将八十年代的科研成果转化、开发生产光缆用材料已经是形势发展的需要,一些商人纷纷开始了相关材料的产业化,但是规模小、设备落后、销售困难,经历了十分艰难的过程。随着电力的普及,电缆电线材料的应用越来越多的受到人类的关注,线路损耗问题也开始成为关注的重点,先有最大负荷损失小时法、最大电流法、平均电流法以及均方根电流法等多种方法用以计算电路损耗问题,其中最大电荷损失小时法多用于电力规划,均方根电流法在中国的应用存在一定的局限性。为了便于电力的普及,如何解决线路损耗问题才是关键,同样新型电线电缆材料的应用也成为主要趋势。通信电缆屏蔽用铝/塑复合带在中国的生产[4-6],分别采用有干法复合、热贴合和挤出涂复三种工艺。相对而言,以挤出涂复LDPE最为简单易行、经济可靠[7-9]。护套料起着对光电缆重要的保护作用,多为高密度聚乙烯(HDPE)树脂[15-17]。复合带低密度聚乙烯(LDPE)与护套料HDPE树脂的力学性能以及他们之间的热合强度对电缆的使用范围与寿命有着重要的作用。本研究选择茂金属线性低密度聚乙烯(MLLDPE)与LDPE作为复合带树脂[10-12],讨论其与护套料HDPE之间的热合强度。

2. 实验部分

2.1. 主要原料

实验原料为HDPE(北欧化工6062,中石化齐鲁化工有限公司)与MLLDPE(spe1520, Da Qing Petroleum Chemical Co, China) LDPE (2100, Yan Shan Petroleum Chemical Co, China)。

2.2. 制备过程

将MLLDPE与HDPE和MLLDPE/HDPE加入复合抗氧化剂(0.1%的抗氧化剂168和0.1%的抗氧化剂1010)后在RC-90型Haake转矩流变仪(德国Haake公司)上进行熔融共混。混合温度为190℃,转速均为30 r/min,时间为15min。

3. 测试与表征

3.1. 力学性能测试

用万能拉力试验机(CMT4204,深圳美斯特),按GB/T 1040-2006标准进行拉伸性能测试,拉伸速率100 mm/min;用万能拉力试验机(CMT4204,深圳美斯特),

按GB/T 8808-1998标准进行剥离与剪切强度测试,拉伸速率300 mm/min。

3.2. 流变性能测试

采用旋转流变仪(DHR-2,美国TA Instruments公司)在平行板模式下对试样进行流变性能测试(平行板直径25 mm,板间距 1.2 ± 0.2 mm,温度190℃):振荡模式下,首先对试样进行动态应变扫描,应变范围0.01-100%,测试频率1Hz;更换样品,在线性区内施加应变进行动态频率扫描,频率范围为0.01-100 Hz,严格控制试样测试时间在30 min以内。利用材料线性区动态频率扫描得到G'、G''。

3.3. 热失重测试

开机预热30分钟,做通气氛实验时,提前通气排出空气,差热仪需要30min,天平需要60min。抬起仪器的加温炉,向上提加温炉到限定高度后向逆时针旋转到限定位置。支撑杆的左托盘放入参比物(氧化铝空坩埚)。右托盘放试验样品坩埚。放下仪器的加温炉,顺时针旋转,双手托住缓慢向下放。切勿碰撞支撑杆。升温速率设置:20℃/分钟,起始温度30℃,最后升至550℃。最高升至仪器允许最高温度。

4. 结果与讨论

4.1. 力学性能

首先利用平板硫化机将护套料HDPE压制成片(2mm厚)作为外保护层,将MLLDPE、LDPE分别压制成片(1mm厚)作为复合带树脂层。将HDPE片分别与MLLDPE片、LDPE片在平板硫化机上加热复合成样条。在万能拉力试验机上测得HDPE与MLLDPE的热合强度为1.14 N/mm;HDPE与LDPE的热合强度为0.48 N/mm。样条物性参数见表1。(其中HDPE/MLLDPE;HDPE/LDPE均为1:1共混)

表1 样品的力学性能。

Sample	Tensile strength (Mpa)	Elongation (%)	Melt Index (g/10min)
HDPE	29.12	1136	0.5
mLLDPE	31.06	1321.44	1.52
LDPE	23.88	1336.55	2.02
HDPE/mLLDPE	28.15	1032.24	1.04
HDPE/LDPE	26.56	1147.13	1.06

在热封工艺过程中,热封界面的微观表现为:当两种相容的高聚物相互紧密接触时,由于分子的布朗运动和链段的摆动而产生了相互的扩散。这种扩散是在高聚物—高聚物界面进行的。但是由于聚合物结构上存在本质的差异,HDPE与mLLDPE类似,都为线性结构并带有短的支链,

LDPE带有长短不一的支链并且支化度很大。而这种本质上的差异会导致两者之间界面相容性的不同[2]。

4.2. 流变性能

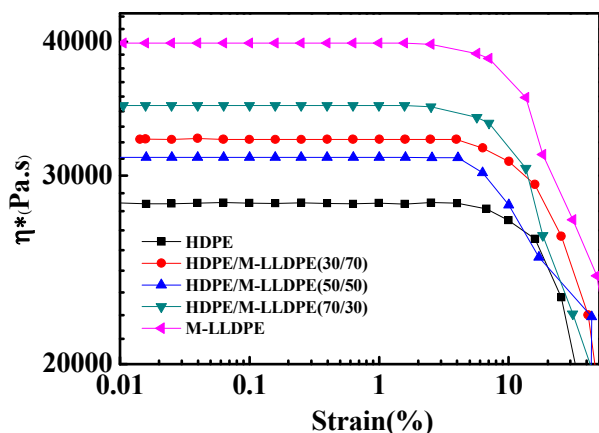


图1 HDPE、MLLDPE和不同配比的HDPE/MLLDPE的储能模量对应变的曲线。

图1表示在180℃和1Hz频率下, HDPE、MLLDPE和不同配比的HDPE/MLLDPE的储能模量对应变的曲线。HDPE的 G' 曲线在初始阶段有点不稳定, 这是由于应变-扭矩关系接近极限仪器的灵敏度所致。观察到所有样品的 G' 在10%的应变下显示出线性, HDPE、MLLDPE和不同配比的HDPE/MLLDPE的储能模量在约2%的应变下显示从线性向非线性状态的转变。因此, 为了确保表征以下流变特性的可靠性, 选择在0.1%应变幅值处表征这一点。在低应变状态下, 聚合物链处于解缠纠缠的过渡阶段, 在高应变状态下, 由于聚乙烯链滑动导致聚乙烯微结构被破坏。

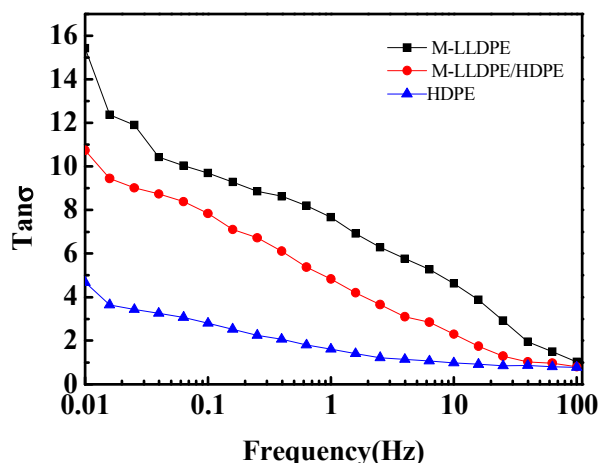


图2 MLLDPE, HDPE, HDPE/MLLDPE的损耗因子对频率的曲线。

图2展示了M-LLDPE, HDPE, HDPE /M-LLDPE 的损耗因子对频率的曲线, 损耗因子的大小代表的是材料的粘弹性性能, 损耗因子越大说明材料的黏性越大, 损耗因子越小说明材料的弹性越大。在一定的范围内可以表示材料的状态。从图2中可以看出, MLLDPE, HDPE/MLLDPE, HDPE的 $\tan\delta$ 随着频率的增加而减小。MLLDPE, HDPE,

HDPE/MLLDPE 的起始 $\tan\delta$ 值均大于1, MLLDPE 和 HDPE/MLLDPE对频率曲线的斜率较小, 而HDPE对频率曲线的斜率较大, 说明MLLDPE和HDPE/MLLDPE粘弹性发生较快的转变, 进一步证明M-LLDPE和HDPE/MLLDPE的分子链对速率较为敏感。从图中还可以看出, MLLDPE, HDPE/MLLDPE和HDPE的初始 $\tan\delta$ 值依次减小, 说明了MLLDPE, HDPE/MLLDPE和HDPE的粘度依次减小。随着频率的增大, HDPE的 $\tan\delta$ 值对频率的斜率接近于零 (Rinawa, 2015), 这可能是由于其粘弹性发生了变化, 柔性分子链的内部能量消耗小于刚性分子链的能量消耗, 材料的粘弹性和强度提高。

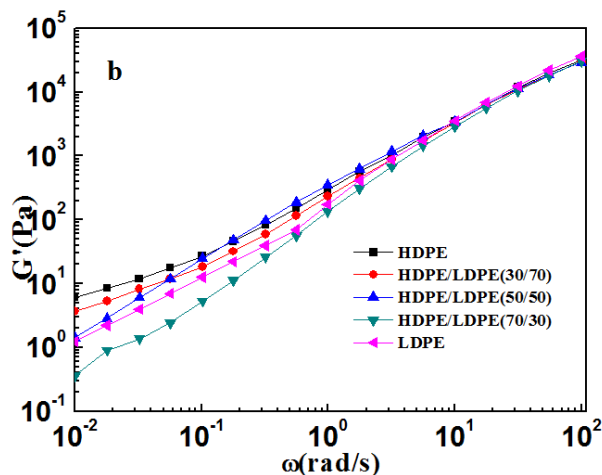
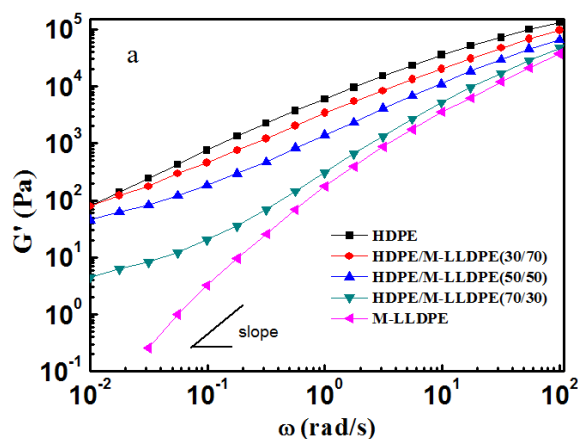


图3 HDPE/MLLDPE系列共混物的动态储能模量。

图3a给出了在190℃下HDPE/MLLDPE系列共混物的动态储能模量 G' 与频率 ω 的关系。可以看出, 在测试的 ω 范围内, HDPE/MLLDPE共混物的 G' 随HDPE含量的增加而增大, 并且HDPE/MLLDPE共混物的 G' 介于纯HDPE与纯MLLDPE之间, 并随HDPE含量的增加而增大。在低 ω 区域, 纯HDPE斜率小于2有多分散性, mLLDPE约为2线性典型, HDPE/MLLDPE共混物 G' - ω 关系曲线偏离线性关系, 这说明共混物缠结明显, 松弛时间随比例逐步变大。在同样的测试条件下, 从图3b可以看出, 随着LDPE含量的增多, HDPE/LDPE共混物在低 ω 区域逐渐偏离线性关系, HDPE/LDPE(70/30)和HDPE/LDPE(50/50)共混物的储能模

量 G' 甚至高于纯HDPE。出现这种现象可能是由于共混体系在此组成范围内出现了共连续相结构, 或者是由于LDPE以可以形变的液滴形态存在, 可形变的液滴界面松弛将引起不相容聚合物共混物熔体在低 ω 区域内弹性的增加。

4.3. 热失重性能分析

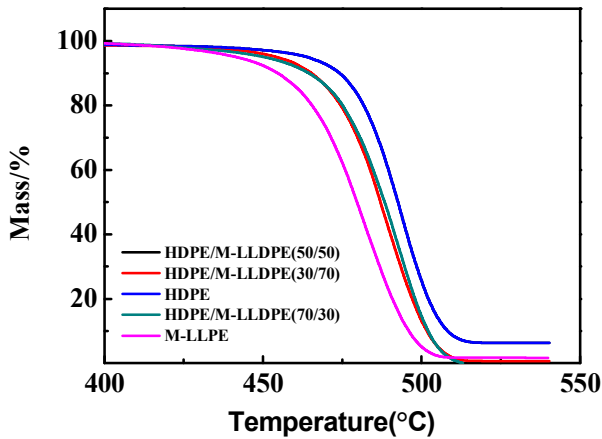


图4 HDPE/M-LLDPE系列共混物的热失重分析。

图4显示了HDPE, MLLDPE及不同配比HDPE/M-LLDPE共混物的热失重曲线图, 从图中可以看出5个不同样品的TG曲线差别较大, 纯的MLLDPE在430摄氏度左右开始分解, 说明MLLDPE结晶度较低, 分子间作用力相对较弱, 从而吸收较低的热量就开始降解。纯的HDPE在475摄氏度左右开始分解, 说明HDPE结晶度较高, 分子间作用力相对较强, 从而吸收较高的热量才开始降解。从不同配比的HDPE/M-LLDPE可以看出, 随着HDPE含量的增加, 开始降解的温度逐渐升高, 说明HDPE含量的增加, 提高了HDPE与MLLDPE分子链间的相互作用力, 从而提高了热降解温度, 可能的原因是由于HDPE与MLLDPE形成了共晶[13-14]。

4.4. 动态差示扫描量热分析

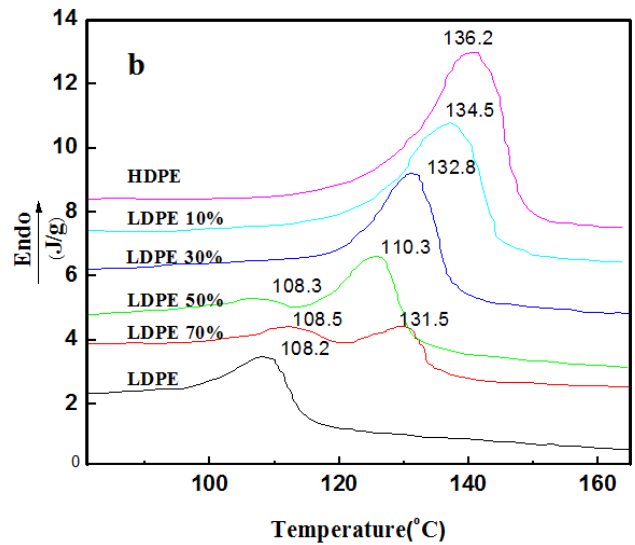
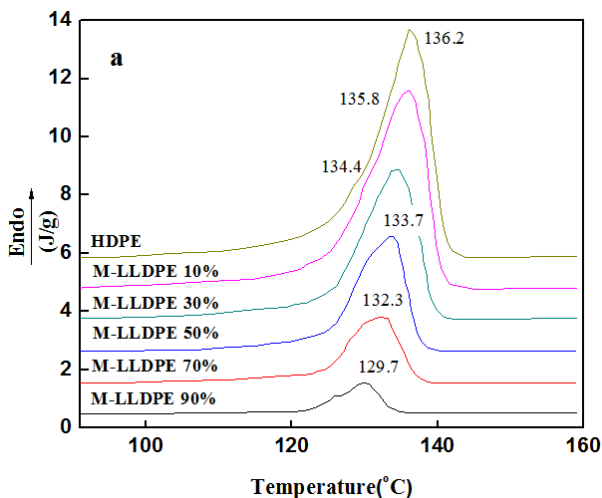


图5 HDPE, MLLDPE及HDPE/M-LLDPE共混物动态差示扫描热分析。

由于MLLDPE的结晶度很低, 在DSC曲线上峰形很弱, 与HDPE熔融峰相比几乎看不到, 因此图5a仅列出HDPE的熔融峰, 可以看出随着MLLDPE含量增加, HDPE熔融峰温度明显下降, 这是因为HDPE/M-LLDPE共混物在较高的温度(高于MLLDPE的熔融温度)结晶时, MLLDPE的热运动会影响HDPE进入结晶区, 使得HDPE的结晶温度大幅度降低, 表明二者具有一定的相容性。由于LDPE支化度比HDPE大得多, 且支链长短不一, 两者共混时难以形成共晶, 而倾向于分别结晶, 所以共混物的DSC曲线上有两个熔融峰。如图5b所示。其中高温峰对应于以HDPE为主的晶区, 而低温峰对应与LDPE为主的晶区。当然, 由于动力学因素, 两组分结晶时有一定的干扰。在两者熔融共混过程中, 两种链相互分散、缠结, 冷却结晶时不可能完全分开, 这样, HDPE冷却结晶时LDPE链段不可避免的要穿插在其中, 这会使HDPE晶区的规整性破坏, 导致HDPE熔点下降。

5. 结论

本文研究了HDPE和茂金属LLDPE双组份共混以及对比实验茂金属LLDPE与LDPE共混, 发现一定比例的HDPE与茂金属LLDPE共混得到的性能更好, 优化配比的HDPE/M-LLDPE的拉伸强度达到28.16MPa, 共混物 $\tan\delta$ 值随着MLLDPE含量的增加逐渐变高, 说明共混物的粘度变高, 进一步证明M-LLDPE和HDPE/M-LLDPE的分子链对速率较为敏感, 改善了共混物的加工性能。热失重测试说明, 随着HDPE含量的增加, 开始降解的温度逐渐升高, HDPE含量的增加, 提高了HDPE与MLLDPE分子链间的相互作用力, 从而提高了热降解温度, 可能的原因是由于HDPE与MLLDPE形成了共晶。结晶曲线得出, HDPE与MLLDPE二者较易形成共晶, 与HDPE与LDPE共混物相比, 具有更好的相容性。 $\lg G' - \lg \omega$ 关系曲线可以看出, HDPE与MLLDPE与HDPE相比, 加工性能得到提高。

致谢

感谢国家自然科学基金(51273059), 湖北省教育厅青年基金项目(Q20151406), 清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金(SKLTkf14A09)。

参考文献

- [1] M. Zatloukal, J. De. Witte, C. Lavallée, et al. Investigation of PPA interactions with polymer melts in single layer extrusion and coextrusion flows [J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2007, 36(6): 248-253.
- [2] T. Hameed, I. A. Hussein. Melt miscibility and mechanical properties of metallocene LLDPE blends with HDPE: Influence of Mw of LLDPE [J]. *Polymer journal*, 2006, 38 (11): 1114-1126.
- [3] M. Zatloukal, J. De. Witte. Influence of process aids on zigzag type of interfacial instabilities in multilayer flows: theoretical and experimental investigation [J]. *Plastics, rubber and composites*, 2006, 35(4): 149-154.
- [4] Li Yuying (李育英), Liu Chenyang (刘琛阳), Sun Xun (孙逊), He Jiasong (何嘉松). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)* [J]. 2000, (6): 707-710.
- [5] J. Kim, D. H. Kim, Y. Son. Rheological properties of long chain branched polyethylene melts at high shear rate[J]. *Polymer*, 2009, 50(21): 4998-5001.
- [6] Xu Xiaoqiu (徐晓秋), Tang Demin (唐德敏), Feng Jianxin (冯建新), Zhang Shuangnan (张爽男), Yang Hua (杨桦). *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)* [J]. 1999, 15(2): 86-89.
- [7] Y. Fang, P. J. Carreau, P. G. Lafleur. Thermal and rheological properties of mLLDPE/LDPE blends [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2005, 45(9): 1254-1264.
- [8] N. Q. Zhou, P. Zhang, H. W. Wu, et al. An electromagnetic dynamic film blowing technology for mLLDPE [J]. *Journal of applied polymer science*, 2006, 101(1): 83-89.
- [9] R. Ramanathan. T. D. Traugott, L. R. Novak, et al. Blow moldable propylene polymer compositions: U.S. Patent 6, 784, 252[P]. 2004-8-31.
- [10] S. H. Wasserman. Characterizing the Melt Relaxation Behavior of Metallocene Polyethylenes [J]. *Metal Bearing Waste Streams: Minimizing, Recycling and Treatment*, 1990: 185.
- [11] 郑强, 左敏. 高分子复杂体系的结构与流变行为[J]. *中国科学: B辑*, 2007, 37(6): 515-524.
- [12] 李润明, 周持兴. 部分相容聚合物共混体系的流变学研究 [D]. 上海交通大学, 2006.
- [13] M. Ebara, T. Aoyagi, K. Sakai, et al. Introducing reactive carboxyl side chains retains phase transition temperature sensitivity in N-isopropylacrylamide copolymer gels [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(22): 8312-8316.
- [14] F. Hemmati. H. Garmabi, H. Modarress. Phase behavior of polyethylene/ethylene vinyl acetate blends: studies on miscibility window, composition dependency of interfacial interaction and enhanced toughness [J]. *Journal of plastic Film and Sheeting*, 2014: 8756087914525962.
- [15] Y. Son. Crystallization Behavior and Mechanical Properties of High Density Polyethylene/metallocene catalyzed Poly (ethylene-co-octene) Blends [J]. *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, 2013, 14(6): 3108-3113.
- [16] H. Münstedt, F. R. Schwarzl. *Thermorheological Behavior of Various Polymer Melts [M]. Deformation and Flow of Polymeric Materials*. Springer Berlin Heidelberg, 2014: 453-467.
- [17] J. Z. Liang, L. Zhong. Characterization of elongation viscosity for polyethylene melts [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2013, 291(7): 1595-1599.