

mLLDPE 与 LDPE 共混改善 mLLDPE 加工性能的研究

占国荣 周南桥 邹新良

(华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广州 510640)

摘要 主要进行了茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)与低密度聚乙烯(LDPE)共混改善 mLLDPE 的加工性能的研究。通过实验验证了 mLLDPE 与 LDPE 共混可以降低 mLLDPE 的表观粘度, 提高剪切敏感性; 提高临界剪切速率, 防止熔体破裂; 增大熔体流动速率, 改善流动性能; 增大熔体强度, 促进膜泡的稳定性, 降低膜泡破裂的可能性。另外, 还验证了通过迅速冷却膜泡可以提高熔体强度, 从而提出了采用膜泡的内部冷却方式更适合 mLLDPE 的加工。

关键词 茂金属线性低密度聚乙烯 低密度聚乙烯 共混 加工性能 改善

茂金属聚烯烃是一个高性能的材料家族。由于其分子量高、分子量分布窄、支链少、密度低、纯度高, 因而其产品力学性能好, 制得的薄膜强度高, 纵、横向强度均衡性、韧性、抗穿刺性、抗落镖冲击性能都非常好。茂金属聚乙烯(mPE)薄膜还具有封口温度低、热封温度范围宽、热封时间短、抗污染性好、密封性好、渗漏断裂现象少等优点, 是热封制袋及复合薄膜热封层的重要材料。另外, 茂金属聚烯烃还具有优良的光学性能, 透明度高, 耐辐射性好, 并且具有热塑性弹性体行为等^[1,2]。

但是茂金属聚烯烃的加工非常困难, 因而阻碍了其推广和应用。其加工困难主要表现在: 低的剪切敏感性, 粘度随剪切速率的变化不明显; 低的熔体流动速率(MFR); 低的临界剪切速率, 易导致熔体破裂; 低的熔体强度, 易造成膜泡破裂, 起膜操作难度大。

笔者通过实验验证了茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)与低密度聚乙烯(LDPE)共混可以提高 mLLDPE 的剪切敏感性、MFR、临界剪切速率和熔体强度, 从而说明了 LDPE 的加入有利于 mLLDPE 加工性能的改善。

1 实验部分

1.1 原料

mLLDPE: EXCEED 1018CA, 密度 0.917 g/cm^3 , MFR 1.0 g/10 min , 熔点 119°C , ExxonMobil 化学公司;

LDPE: 4B 951-050, MFR 2.196 g/10 min , 茂名石化乙烯工业公司。

1.2 LDPE/mLLDPE 共混物制备

将 LDPE 与 mLLDPE 分别按照质量比为 75/25、50/50、35/65、25/75、20/80 和 15/85 的比例, 用双

螺杆挤出机造粒, 制成共混物。

1.3 性能测试

流变性能和临界剪切速率: 采用德国 Brabender 塑料工作站, PLASTI-CORDER 型单螺杆挤出机在 210°C 对共混物进行流变试验, 毛细管的长径比为 30:1。在 190°C 对共混物进行临界剪切速率的测试。

MFR 和熔体强度: 在 190°C , 采用美国 TINIUS OLSEN Melt Indexer 仪对共混物进行测试。

2 结果与讨论

2.1 LDPE/mLLDPE 共混物流变性能分析

mLLDPE 加工困难的一个重要表现就是其粘度高, 粘度随剪切速率变化不明显, 这往往会造成螺杆的负荷太高, 易过载。其原因是 mLLDPE 的分子量分布窄, 含长支链少。分析表明, LDPE 与 mLLDPE 共混可以改善 mLLDPE 的流变性能。笔者研究了不同含量的 LDPE 对 mLLDPE/LDPE 共混物流变性能的影响。

图 1 为 210°C 时不同比例的 mLLDPE/LDPE 共混物粘度与剪切速率的关系曲线。

从图 1 可看出, 纯 mLLDPE 的粘度高, 粘度随剪

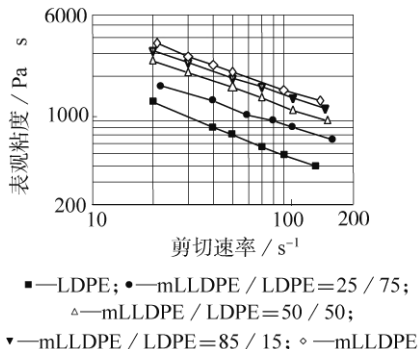


图 1 mLLDPE/LDPE 共混物粘度与剪切速率的关系曲线

切速率提高而下降的速率慢;随 LDPE 在共混物中含量的增加,共混物的粘度逐渐下降,且对剪切的敏感度也增大。这是因为 LDPE 的分子量分布比 mLLDPE 宽, LDPE 中存在较多的低分子量成分,平均分子量低,其粘度也低,在多组分挤出过程中,粘度较低的成分有向高剪切区移动的趋势,起到润滑的作用,所以 LDPE 的加入可以降低共混物的粘度。从以上共混物的流变分析可看出,在 mLLDPE 中加入一些 LDPE,可以降低粘度,减小螺杆的扭距,防止螺杆过载,因而可以改善 mLLDPE 的加工性能。

为了进一步了解 LDPE 对 mLLDPE/LDPE 共混物流变性能的影响,笔者作了 210℃ 时 LDPE 的含量与共混物非牛顿指数的关系图,见图 2。从图 2 看出,随着 LDPE 含量的增加,共混物的非牛顿指数先降低,假塑性明显增大,当 LDPE 的含量大约在 20% 时,共混物的非牛顿指数最小,假塑性最大。当 LDPE 的含量逐渐增大,共混物的非牛顿指数又趋于 LDPE 的值。这是因为当 20% 的 LDPE 加入到共混物中,破坏了 mLLDPE 分子的相互作用,使熔体的聚集态发生了明显的变化,自由体积明显增大。当 LDPE 的含量继续增加,熔体的聚集态结构和 LDPE 相似,所以共混物的非牛顿指数也与 LDPE 接近。

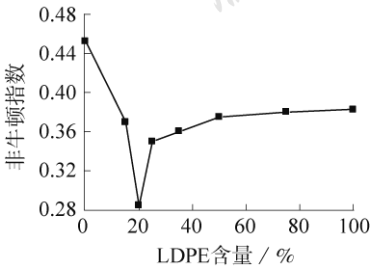


图2 LDPE 含量与 mLLDPE/LDPE 共混物非牛顿指数的关系

2.2 LDPE 对 mLLDPE /LDPE 共混物临界剪切速率的影响

mLLDPE 加工的另一个难点就是其临界剪切速率低,当熔体受到的剪切速率超过它的临界剪切速率时,容易在口模出口处发生熔体破裂,膜泡出现鲨鱼皮现象。这是加工中必须解决的问题。聚合物的熔体破裂现象主要与挤出速度、口模间隙、口模温度有关^[3]。通过增大口模间隙和提高口模温度,可以在一定程度上解决这一问题。

由于 mLLDPE 容易在口模出口处发生熔体破裂,一般用提高口模温度的办法来提高它的临界剪切速率,但温度又不能太高,否则膜泡熔体强度降

低,膜泡易破裂。一般把口模温度设在 190℃。表 1 为不同配比的 mLLDPE /LDPE 共混物在 190℃ 的临界剪切速率。纯 mLLDPE 的临界剪切速率为 126 s⁻¹,随着 LDPE 含量的增大,共混物的临界剪切速率增大。说明在 mLLDPE 的加工中,加入 LDPE 对防止 mLLDPE 在口模出口处发生熔体破裂起到一定的帮助。

表1 不同配比的 mLLDPE /LDPE 共混物的临界剪切速率

材料	临界剪切速率/s ⁻¹
LDPE	> 1000
mLLDPE /LDPE = 25 /75	296
mLLDPE /LDPE = 50 /50	221
mLLDPE /LDPE = 75 /25	163
mLLDPE /LDPE = 85 /15	136
mLLDPE	126

2.3 LDPE 对 mLLDPE/LDPE 共混物 MFR 的影响

聚合物 MFR 的大小标志聚合物在熔融状态下流动性的好坏,MFR 越大,说明分子量越小,流动性越好;MFR 越小,说明分子量越大,流动性越差。图 3 为 190℃ 时 LDPE 的含量与 mLLDPE/LDPE 共混物 MFR 的关系图。

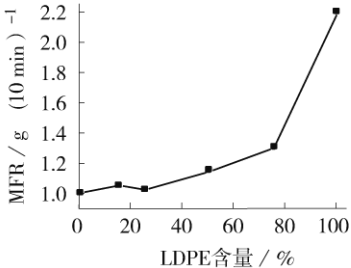


图3 LDPE 含量与 mLLDPE/LDPE 共混物 MFR 的关系

从图 3 看出,随着 LDPE 含量的增加,共混物的 MFR 增大,流动性增强。这是因为 LDPE 的分子量分布比 mLLDPE 的宽,分子量较 mLLDPE 的要低,LDPE 的加入,可以改变共混物的分子量分布,降低共混物的分子量。随着共混物分子量的降低,它的流动性变好。所以在加工 mLLDPE 时,加入 LDPE 可以增大 mLLDPE 的流动性。

2.4 LDPE 对 mLLDPE /LDPE 共混物熔体强度的影响

mLLDPE 再一个重要的加工难点就是其熔体强度低,在吹膜时膜泡不稳定,经常出现膜泡破裂现象,这一问题影响着 mLLDPE 能否正常吹膜成型。mLLDPE 的熔体强度低是由于其分子链中的长支链少,那么分子链的缠结就少,而熔体强度与分子链的缠结有关,缠结越多,熔体强度就越大,缠结越少,熔

体强度就越小。

熔体强度的传统测试方法是通过熔体强度仪进行测试。这里介绍一种简单易行的测试方法——利用 MFR 仪进行测试^[4]。通过测量熔体从 MFR 仪的口模中悬挂到断裂这段时间内聚合物的质量来表征。操作步骤为熔体在料筒内于 190℃ 保温 6 min 后, 将其完全从毛细管中挤出。而还有一小部分熔体将悬挂在口模的出口处。记录熔体从出来到从口模出口处断裂的时间, 并称量从口模出口处断裂的物料的质量, 每个样品作 4 次。将这些数据用内插法计算能够悬挂在口模出口处 3 min 的挤出物的质量。测得的质量越多, 树脂的熔体强度就越高。基于这种熔体强度的测试方法, 笔者作出了不同 LDPE 含量的共混物的悬挂熔体质量随温度的变化关系曲线, 如图 4 所示。

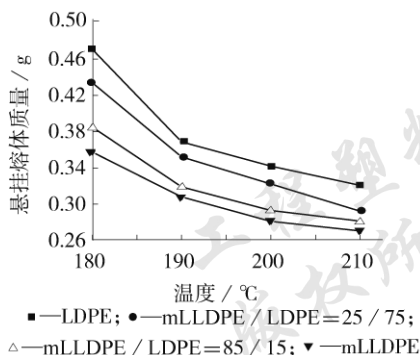


图 4 不同 LDPE 含量的共混物的悬挂熔体质量与温度的关系

从图 4 看出, 共混物的悬挂熔体质量即熔体强度随着 LDPE 含量的增加而提高, 随着温度的升高而降低。这是因为随着 LDPE 含量的增加, 共混物的长支链增多, 分子链的缠结变多, 所以熔体强度也提高, 使膜泡稳定不易破裂, 改善了 mLLDPE 的加工性能。共混物的熔体强度随温度的升高而降低, 这与高分子中存在的自由体积和它对温度的敏感性及分子的缠结有关^[5]。温度的升高增加了分子的自由体积, 分子之间的距离加大, 必然减小分子之间

的作用力。另外温度的提高会使分子解缠, 所以熔体强度降低。因而, 在膜泡的吹塑过程中, 迅速降低膜泡的温度可以提高熔体强度, 使起膜容易, 膜泡稳定性得到提高, 所以除了膜泡外冷外, 还应该对膜泡施加内冷。

3 结论

(1) mLLDPE/LDPE 共混物具有更宽的分子量分布, 长支链多, 使得共混物比纯的 mLLDPE 降低了表观粘度, 提高了剪切敏感性, 有利于降低螺杆的负载, 解决了加工时螺杆易过载的问题。

(2) LDPE 加入 mLLDPE 中, 有利于提高 mLLDPE 的临界剪切速率, 有助于减缓 mLLDPE 熔体在口模出口处发生的熔体破裂。

(3) LDPE 加入 mLLDPE 中, 使其相对分子量降低, 分子量分布变宽, 有利于提高 mLLDPE 的 MFR, 增加其流动性能。

(4) LDPE 加入 mLLDPE 中, 使其长支链增多, 分子链的缠结增多, 有利于提高 mLLDPE 的熔体强度, 使膜泡不易破裂。温度对熔体强度的影响很大, 迅速降低膜泡的温度, 可以提高膜泡的熔体强度, 所以膜泡的双面冷却更适合 mLLDPE 的加工。

参考文献

- Jordan, Richard F, Guram, et al. Scope and reglochemistry of lig- and C—H activation reactions of Cp2Zr(CH₃) (THF)⁺. Organometallics, 1990, 9 (7) : 2116
- Schaefer B. Extrusion of flat films and sheets. Kunststoffe Plast Europe, 1997, 87 (11) : 32
- Amos, Stephen E. Effects of processing aids on new generation Ziegler-Natta catalyzed LLDPE blown film extrusion. Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings, Himont USA Inc, 1994, 2789
- Ho K, Kale L, Montgomery S. Melt strength of linear low-density polyethylene /low-density polyethylene blends. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85: 1408
- Wong A C Y, Cheung V H K. Elongational strength of polyethylene melt. Journal of Material Processing Technology, 1997, 67: 117

STUDY ON MLLDPE'S PROCESSIBILITY IMPROVEMENT BY BLENDING WITH LDPE

Zhan Guorong, Zhou Nanqiao, Zou Xinliang

(National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT The processibility of mLLDPE is improved by blending with LDPE. The results of experiments show that through blending with LDPE, mLLDPE apparent viscosity is decreased, the sensitivity of its viscosity to the shear rate is increased, its critical shear rate is increased to avoid the melt fracture, MFR is increased that shows its fluidity is improved, and its melt strength is improved that can help to stabilize bubble and decrease the possibility of the bubble fracture. Furthermore, the melt strength can be improved by cooling bubble quickly, internal bubble cooling system for processing mLLDPE is proposed.

KEYWORDS mLLDPE, LDPE, blending, processibility, improvement