



## LDPE 含量对 LLDPE/LDPE 共混物性能的影响

秦小梅, 李树材, 李 邦

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 以线性低密度聚乙烯(LLDPE)与低密度聚乙烯(LDPE)为原料,经 Brabender 挤出机熔融吹膜制备出 LLDPE/LDPE 共混膜,并借助差示扫描量热仪(DSC)、偏光显微镜(POM)、电子万能试验机和毛细管流变仪研究了 LLDPE/LDPE 共混物的结晶行为、结晶形态、力学性能以及熔体流变性能。结果表明:加入适量 LDPE 后,共混膜仍然具有较好的综合力学性能。随着 LDPE 质量分数的增加,共混物的结晶度下降,晶粒尺寸减小;共混物的熔体流变性能提高。

**关键词:** 线性低密度聚乙烯; 低密度聚乙烯; 共混膜; 结晶; 力学性能; 流变

**中图分类号:** TQ322.2      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-6510(2011)02-0037-04

## Effect of LDPE Content on Properties of LLDPE/LDPE Blend

QIN Xiao-mei, LI Shu-cai, LI Bang

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,  
Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Linear low density polyethylene(LLDPE)/low density polyethylene(LDPE)blend film was prepared through melt blowing by Brabender extruder. The crystallization behavior and crystal morphology of the blend were characterized by DSC and POM. In addition,mechanical properties and melt rheological properties of the blend film were investigated. The results indicate that the comprehensive mechanical properties of the blend film can still keep fine after adding appropriate amount LDPE. The crystallinity and grain size of the blend decrease and melt rheological properties are improved with the increase of LDPE.

**Keywords:** LLDPE; LDPE; blend film; crystallization; mechanical properties; rheological

线性低密度聚乙烯(LLDPE)是 20 世纪 70 年代开发成功的乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚物,其分子呈线型结构,分子链上含有一定数量的短支链,分子链之间堆砌较为规整,结晶度较高,因此其拉伸强度、撕裂强度、耐穿刺性和断裂伸长率均较高,具有良好的综合性能<sup>[1-7]</sup>。由于这些突出优点,LLDPE 广泛用于制备各种薄膜。尽管如此,LLDPE 薄膜也存在不足,如较高的结晶度导致薄膜的透明性较差;较短的支链和较窄的相对分子质量分布使 LLDPE 熔体黏度高,比熔体流动速率相同的 LDPE 更难加工<sup>[8]</sup>。而 LDPE 透明性好,易于加工,因此,若在 LLDPE 中混入一定量 LDPE,则可改善其光学性能与加工性能。

本文将 LLDPE 与 LDPE 按不同配比共混,制备

出共混薄膜,研究了 LDPE 质量分数对 LLDPE/LDPE 共混膜的结晶性能、结晶形态、力学性能以及熔体流变性能的影响。

### 1 材料与方法

#### 1.1 原料与仪器

线性低密度聚乙烯,9086,中国石油化工股份有限公司天津分公司,熔体质量流动速率 MFR(190, 2.16) = 0.929 g/10 min; 低密度聚乙烯(LDPE), 1810D, 中国石油兰州石化公司, MFR(230, 2.16) = 0.261 g/10 min。

PLE330 型塑化仪,德国 Brabender 公司;DSC

141 型差示扫描量热仪,法国塞特拉姆公司;XPT-7 型偏光显微镜(POM),江南光学仪器厂;RH2000 型毛细管流变仪,英国 BOHLIN 公司;CMT4503 型电子万能试验机,深圳新三思材料检测有限公司。

### 1.2 LLDPE/LDPE 共混膜的制备

将 LLDPE、LDPE 按一定质量比混合,在 Brabender 塑化仪中熔融挤出吹制成膜。挤出机的 4 段温度设定分别为 130、150、170、180 °C;螺杆转速为 25 r/min。

### 1.3 性能测试

采取升—降—升的控温方式,将适量样品置于差示扫描量热仪中,先以 10 °C/min 的升温速率从室温升至 200 °C,恒温 3 min,消除热历史,再以 10 °C/min 的速率降温至室温,然后以相同的升温速率再次升温至 200 °C,分别记录结晶曲线和熔融曲线以及试样的结晶焓、结晶温度、熔融焓和熔融温度。

取少量薄膜试样置于显微镜的载玻片上,在 180 °C 充分熔融,盖上盖玻片,加压成膜。恒温 10 min 后,自然冷却至室温,得到偏光显微镜试样,再观察球晶形态。

采用毛细管流变仪在 180 °C 测试共混物熔体的流变性能。仪器中毛细管的直径为 1 mm,长径比为 36/1。忽略入口校正,但做 Rabinowitsch 修正。剪切应力为  $\tau$ ,校正剪切速率为  $\gamma$ ,熔体黏度按公式  $\eta = \tau/\gamma$  进行计算。

按照 GB/T 13022—1991《塑料·薄膜拉伸性能试验方法》,采用电子万能试验机测试试样拉伸强度及断裂伸长率,拉伸速率 200 mm/min;直角撕裂性能按标准 QB/T 1130—1991《塑料直角撕裂性能试验方法》测试,撕裂速率 200 mm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 LLDPE/LDPE 共混物的结晶行为

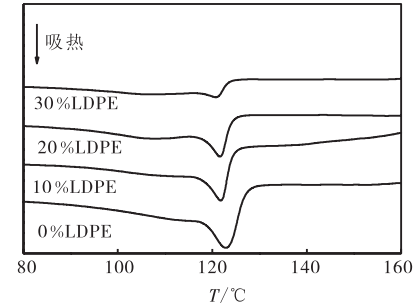
表 1 为 LLDPE 及 LLDPE/LDPE 共混物的 DSC 测试结果,图 1 为相应的熔融和结晶 DSC 曲线。由图 1 可知,熔融及结晶曲线均呈现单峰,说明 LLDPE 与 LDPE 相容性良好,形成共晶,共晶的方式可能是 LDPE 的长支链中,离支化点较远的链节参与 LLDPE 分子链节的晶格,共同组成晶片<sup>[9]</sup>。

纯 LLDPE 的熔点为 122.91 °C,加入 LDPE 后共混物的熔融温度有所降低,这是由于 LDPE 分子链结构不规整,且长支链阻碍了 LLDPE 的规整堆砌,使晶体结构不完善所致。

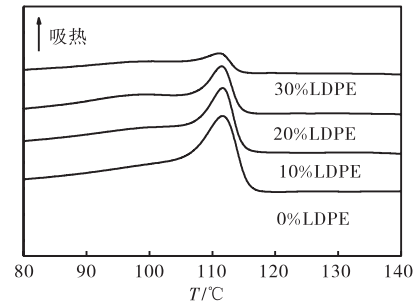
表 1 LLDPE/LDPE 共混物的 DSC 测试结果

Tab.1 DSC testing results of LLDPE/LDPE blend film

LDPE 质量分数/%	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
0	122.91	36.32	111.75	-50.90
10	121.92	17.91	111.71	-25.19
20	121.76	14.23	111.56	-20.36
30	120.96	5.49	111.27	-14.20



(a) 熔融曲线



(b) 结晶曲线

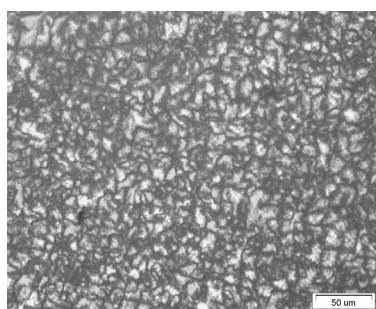
图 1 LLDPE/LDPE 共混物的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of LLDPE/LDPE blend

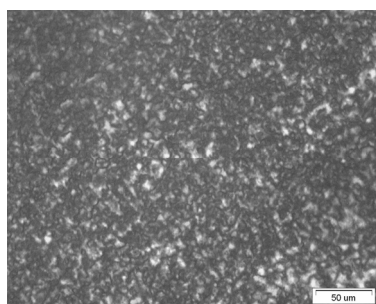
此外,由试样熔融过程中的熔融热焓,依据公式  $X_c = (\Delta H_m/\Delta H_0) \times 100\%$  计算共混物的结晶度。其中,  $\Delta H_m$  和  $\Delta H_0$  分别表示试样的熔融焓和 100% 结晶试样的熔融焓。由表 1 可知,随着共混物中 LDPE 含量的增加,共混物的熔融焓降低,而  $\Delta H_0$  为一定值,因此共混物的结晶度降低。这是因为 LDPE 的结晶能力比 LLDPE 差,它的加入也降低了 LLDPE 结晶能力的缘故。而薄膜的透光性与结晶度成反比关系<sup>[10]</sup>,由此可以推断,LDPE 的加入可改善 LLDPE 薄膜的光学性能。

### 2.2 LLDPE/LDPE 共混物的结晶形态

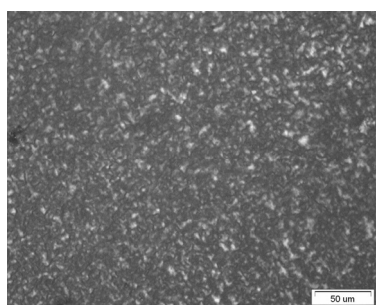
图 2 为不同 LDPE 质量分数共混物的偏光显微镜照片。由图 2(a)可知,纯 LLDPE 呈现明显的黑十字消光现象,球晶尺寸较大。而加入 LDPE 后,共混物的黑十字消光现象减弱,晶粒尺寸变小。说明 LDPE 的加入破坏了 LLDPE 结晶能力,结晶结构不再完整,结晶度也随之下落<sup>[6]</sup>,偏光显微镜结果与 DSC 的结果一致。



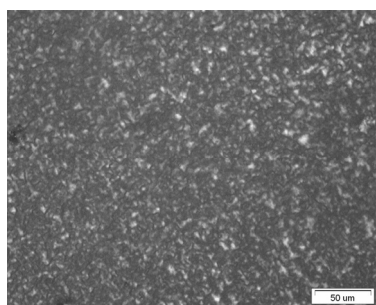
(a) 0%LDPE



(b) 10%LDPE



(c) 20%LDPE



(d) 30%LDPE

图2 LLDPE/LDPE共混膜偏光显微镜照片  
Fig.2 POM photos of LLDPE/LDPE blend film

### 2.3 LLDPE/LDPE共混膜的力学性能

LLDPE/LDPE共混膜的力学性能见表2。可以看出,随着LDPE质量分数的增加,共混膜的拉伸强度和断裂伸长率均降低,这是由于LDPE本身的拉伸性能较LLDPE差,并且LDPE的加入使共混膜结晶度下降所致。值得注意的是,共混膜的直角撕裂强度却

随着LDPE质量分数的增加而增大,这可能是由于LDPE的长支链在大分子间形成物理缠结点,使分子间作用力增强的缘故。由此可见,加入适量的LDPE后,LLDPE/LDPE共混膜仍能维持较好的综合力学性能。

表2 LLDPE/LDPE共混膜的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of LLDPE/LDPE blend films

LDPE质量分数/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	直角撕裂强度/(N·cm <sup>-1</sup> )
0	20.76	480.51	1 005.91
10	20.08	435.76	1 158.19
20	18.54	346.52	1 278.83
30	18.26	332.18	1 365.31

### 2.4 LLDPE/LDPE毛细管流变性能

LLDPE/LDPE共混物的熔体黏度与剪切速率的关系如图3所示。LDPE质量分数一定时,共混物的熔体黏度均随着剪切速率的增大而减小,属于切力变稀的假塑性流体,符合幂率流体方程。这是因为随着剪切速率增加,大分子链容易改变构象,通过链段运动破坏了原有的分子链间的缠结,降低了流动阻力,从而熔体黏度下降。

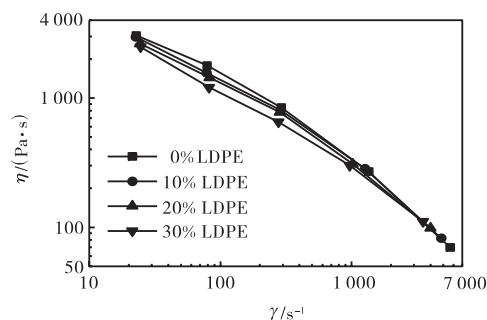


图3 LLDPE/LDPE剪切速率与熔体黏度关系

Fig.3 Relationship between  $\gamma$  and  $\eta$

在一定的剪切速率范围内,当剪切速率恒定时,纯LLDPE的熔体黏度最大,随着LDPE质量分数增加,共混物的熔体黏度逐渐降低,说明LDPE的加入可改善LLDPE的熔体流变性能。这是因为加入LDPE后,其长支链使分子间的缠结点增多<sup>[1]</sup>,从而解缠效应更加显著,对剪切作用敏感性增强,因而使共混体系的熔体黏度降低。

然而在高剪切速率区,共混物的熔体黏度随LDPE质量分数增加而降低的幅度变小,甚至黏度曲线相互重合,说明共混体系的黏度对大分子链结构的依赖性随着剪切速率的增加而减弱。这是因为在高剪切速率下,所有大分子链间的缠结几乎完全被破

坏,而新的缠结来不及形成,即解缠速率远大于缠结速率的缘故.

### 3 结 论

(1) 随着 LDPE 质量分数的增加,LLDPE/LDPE 共混物的熔融温度和结晶温度略有下降;结晶度降低,晶粒尺寸减小.

(2) 加入适量 LDPE,共混膜的拉伸强度下降不大,且撕裂强度增加,其综合力学性能依然良好.

(3) 在一定剪切速率范围内,共混物的熔体黏度较纯 LLDPE 低,且随着 LDPE 质量分数的增加而减小,说明 LDPE 的加入可改善 LLDPE 的熔体流变性能.

#### 参考文献:

- [1] Branciforti M C, Pimentel R, Bernardi A, et al. Correlations between processing parameters, morphology, and properties of blown films of linear low-density polyethylene/low-density polyethylene blends. I. Crystalline biaxial orientation by IR and mechanical properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(5): 3161–3167.
- [2] 王彦荣,景政红. 1-己烯共聚与 1-丁烯共聚 LLDPE 的性能对比[J]. *合成树脂及塑料*, 2010, 27(1): 71–74.
- [3] Liu J K, Nozue Y, Nagamatsu T, et al. Effect of blending high-pressure low-density polyethylene on the crystallization kinetics of linear low-density polyethylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105(6): 3673–3678.
- [4] Robledo N, Vega J F, Nieto J, et al. The role of the interface in melt linear viscoelastic properties of LLDPE/LDPE blends; Effect of the molecular architecture of the matrix[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(1): 420–429.
- [5] 曹胜先. 1-己烯为共聚单体生产 LLDPE 产品的发展现状[J]. *当代石油石化*, 2007, 15(9): 25–30.
- [6] Yamaguchi M, Abe S. LLDPE/LDPE blends. I. Rheological, thermal, and mechanical properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 74(13): 3153–3159.
- [7] Delgadillo-Velázquez O, Hatzikiriakos S G, Sentmanat M. Thermorheological properties of LLDPE/LDPE blends: Effects of production technology of LLDPE[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008, 46(16): 1669–1683.
- [8] 凌绳,王秀芬,吴友平. 聚合物材料[M]. 北京:中国轻工业出版社,2007:16–17.
- [9] 卢英林,王昌华,邓卓,等. LLDPE 及 LLDPE/LDPE 在不同条件下的结晶行为[J]. *高分子材料科学与工程*, 1995, 11(5): 57–61.
- [10] Fatahi S, Aiji A, Lafleur P G. Correlation between structural parameters and property of PE blown films[J]. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 2005, 21(4): 281–305.
- [11] 李冬霞,张绪华,方宏,等. LDPE 与 mLLDPE 共混改善 mLLDPE 的流变性能[J]. *合成树脂及塑料*, 2009, 26(5): 81–84.