



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97193722.2

[45] 授权公告日 2003 年 1 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1097825C

[22] 申请日 1997.4.1 [21] 申请号 97193722.2

[30] 优先权

[32] 1996.4.10 [33] US [31] 08/631,320

[86] 国际申请 PCT/US97/05297 1997.4.1

[87] 国际公布 WO97/38424 英 1997.10.16

[85] 进入国家阶段日期 1998.10.9

[73] 专利权人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 L·T·卡尔 T·L·艾克西诺

K·E·鲍 R·B·麦卡达

审查员 李 涛

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

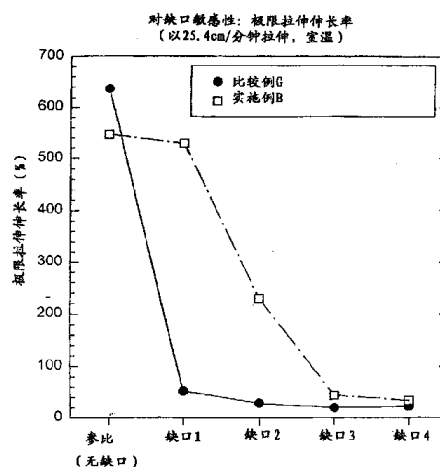
代理人 李 勇

权利要求书 3 页 说明书 28 页 附图 7 页

[54] 发明名称 用于电缆的乙烯聚合物组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种包含聚乙烯组合物层的电缆, 其特征在于, 该聚乙烯组合物包含: (A) 占组合物总重量 5% 到 95% 的至少一种第一种聚合物, 它是乙烯/a-烯烃共聚物, 具有以下特点: (i) 密度: $0.865\text{g}/\text{cm}^3 - 0.95\text{g}/\text{cm}^3$, (ii) 分子量分布 (M_w/M_n): $1.8 - 3.5$, (iii) 熔体指数 (I_2): $0.001\text{g}/10\text{min} - 10\text{g}/10\text{min}$, 和 (iv) CBDI 大于 50%, (B) 占组合物总重量 5% 到 95% 的至少一种第二种聚合物, 它是非均相分支乙烯聚合物或均相分支乙烯均聚物, 密度为 $0.9\text{g}/\text{cm}^3 - 0.965\text{g}/\text{cm}^3$ 。与使用先有的聚合物如低密度聚乙烯 (LDPE)、线形低密度聚乙烯 (LLDPE) 和聚氯乙烯 (PVC) 的传统电缆相比, 本发明电缆具有优异的机械性能和加工性能。



1. 包含聚乙烯组合物层的电缆，其特征在于，该聚乙烯组合物包含：

(A)占组合物总重量 5% 到 95% 的至少一种第一种聚合物，它是乙烯/ α -烯烃共聚物，具有以下特点：

(i)密度： 0.865g/cm^3 - 0.95g/cm^3 ，

(ii)分子量分布(M_w/M_n): 1.8-3.5,

(iii)熔体指数 (I_2) : $0.001\text{g}/10\text{min}$ - $10\text{g}/10\text{min}$, 和

(iv)组合物分布分支/宽度指数大于 50 % ,

(B)占组合物总重量 5% 到 95% 的至少一种第二种聚合物，它是非均相分支乙烯聚合物或均相分支乙烯均聚物，密度为 0.9g/cm^3 - 0.965g/cm^3 。

2. 权利要求 1 的电缆，其中，该聚乙烯组合物包含占组合物总重量 20% - 80% 的组分 (A) 的至少一种第一种聚合物。

3. 权利要求 1 的电缆，其中，该聚乙烯组合物包含占组合物总重量 25% - 45% 的组分 (A) 和至少一种第一种聚合物。

4. 前述权利要求中任一项的电缆，其中，组分 (A) 的至少一种第一种聚合物是有长链分支的基本线性乙烯聚合物或是无长链分支的均相线性乙烯聚合物。

5. 权利要求 1-3 中任一项的电缆，其中，该聚乙烯组合物进一步的特征为其熔体流动指数 I_{10}/I_2 为 7.0 - 16.0。

6. 权利要求 1-3 中任一项的电缆，其中，该聚乙烯组合物进一步的特征为其密度为 0.91 - 0.96g/cm^3 。

7. 权利要求 1-3 中任一项的电缆，其中，组分(A)的至少一种第一种聚合物和组分(B)的至少一种第二种聚合物是乙烯与至少一种 C_3 - $C_{20}\alpha$ - 烯烃的共聚物。

8. 权利要求 1 的电缆，其中，聚乙烯组合物试样以出现总体熔体破坏时的临界剪切应力表示的加工性能为至少 3.5×10^6 达因/ cm^2

(0.35MPa)。

9. 包含权利要求 1-3 中任一项所述的聚乙烯组合物的电缆套管，它比用与聚乙烯组合物有相同密度的非均相线性乙烯聚合物制成的电缆的柔韧性要高至少 10%。

10. 权利要求 1-3 中任一项的电缆，其特征在于，该聚乙烯组合物包含：

占组合物总重量约 40% 的组分 (A) 的至少一种第一种聚合物，其进一步具有以下特征：

(i) 密度：0.91g/cm³-0.92g/cm³，

(ii) 分子量分布 (Mw/Mn) 约为 2，

(iii) 熔体指数 (I₂)：0.1g/10min，和

(iv) 组合物分布分支/宽度指数大于 50%；以及

占组合物总重量约 60% 的组分 (B) 的至少一种第二种聚合物，其性质是：

(i) 密度约为 0.96g/cm³，

(ii) 熔体指数 (I₂)：约 6g/10min，和

(iii) 组合物分布分支/宽度指数小于 50%。

11. 权利要求 1-3 中任一项的电缆，其特征在于，该聚乙烯组合物具有的应变硬化模量 G_p 大于 1.6MPa，其中 G_p 是按照下面等式计算的：

$$G_p = \frac{\sigma_{dr} \lambda_n - \sigma_{dr}}{\lambda_n^2 - \frac{1}{\lambda_n}}$$

λ_n 和 σ_{dr} 分别代表自然拉伸比和工程拉伸应力。

12. 权利要求 1-3 任一项的电缆，其中聚乙烯组合物层是厚度为 80-90 密耳的热塑性电缆套管，该电缆套管与金属屏壁接触而在该套管上形成缺口，其中，在圆周方向上选取的所述缺口套管的试样与从所述电缆上选取的无缺口电缆套管试样相比，根据 ASTM D638 的伸长率

的损失小于 55%。

13. 权利要求 1-3 任一项的电缆，它包含热塑性聚合物电缆套管组合物，后者包含前述权利要求任一项中所述的聚乙烯组合物，其中，由所述聚乙烯组合物制成的具有单一缺口、厚度为 70-80 密耳的拉伸试样具有至少为 100% 的极限拉伸伸长率，其中该缺口深度为 10 密耳或更深、半径为 0.275mm-0.55mm，并且其中所述聚乙烯聚合物组合物的密度为 0.9845g/cm³ 或更高。

14. 权利要求 13 的电缆，其中，所述极限拉伸伸长率至少为 200%。

用于电缆的乙烯聚合物组合物

本发明涉及电缆领域如纤维光缆、同轴电缆或电信电缆的涂层，它包含特定的聚乙烯组合物层。更具体地说，本发明电缆中所使用的聚乙烯组合物包含特定类型的乙烯/ α -烯烃的共聚物、尤其是均相分支乙烯/ α -烯烃共聚物、最优选均相分支基本线形乙烯/ α -烯烃共聚物以及非均相分支乙烯/ α -烯烃共聚物(或线形乙烯均聚物)。本发明的电缆具有良好的机械性能、如耐磨性和柔韧性以及良好的加工性能，而且在处理时对环境的污染更小(与聚氯乙烯电缆相比较而言)。

各种热塑性聚合物已经被用于电线和电缆套管。尤其是以通过高压聚合方法制成的乙烯均聚物(低密度聚乙烯 LDPE)和聚氯乙烯(PVC)为基础的聚合物组合物已广泛应用。

用于电缆套管时要求各种机械性能的提高，如耐磨性、柔韧性和降低的缺口敏感性等机械性能尤为重要。而且，良好的加工性能对于生产效率和生产出的电缆的良好外观和质量也是必需的。

但是，以上这些树脂(即 LDPE、PVC)有一些缺点。例如，LDPE 柔韧性尚可(硬度低)，但通常耐用性较差；而且，由于 PVC 中含有氯，以 PVC 为原料的电缆在燃烧时会释放出对环境有害气体如氯化氢气体。进一步讲，考虑到环境的适应性，象 PVC 这样的聚合物，尤其是那些含有铅稳定剂的聚合物在燃烧或埋于地下时会释放出对环境有害的材料(例如，铅会渗入地下水)，这应该避免。另外，当 PVC 中的增塑剂逸出时，电缆会变脆从而导致提前老化。

在电缆应用中，线形聚乙烯已被用作一层，但是这些线形聚乙烯聚合物不能同时具有足够的耐用性和必要的柔韧性，也就是说，要提高线形聚乙烯的耐用性，只能增加聚乙烯的密度，但增加密度却降低了其柔韧性。柔韧性降低会妨碍电缆的安装，尤其是当电缆需要绕很多弯、盘起来的时候。由于柔韧性不好而导致的套管或护套的损坏会引起电缆的

破坏。

考虑到上述不足，能够满足以上各种机械性能、加工性能并适用于环境要求的树脂组合物确为市场所需求。

本发明的一个方面是包含聚乙烯组合物层的电缆，其特征在于该聚乙烯组合物包含以下组分：

(A)以组合物的总重量计 5%到 95%至少一种第一种聚合物，它是乙烯/ α -烯烃的共聚物，具有以下性质：

- (i) 密度从 0.865g/cm^3 到 0.95g/cm^3 ，
- (ii) 分子量分布(M_w/M_n)低于 3.5，优选 1.8 到 2.8，
- (iii) 熔体指数(I_2)从 0.001g/10 分钟到 10g/10 分钟，
- (iv) CDBI 大于 50%；和

(B) 以组合物的总重量计 5%到约 95%至少一种第二种聚合物，它是非均相分支乙烯/ α -烯烃共聚物或是均相乙烯均聚物，其密度从 0.9g/cm^3 、优选从 0.93g/cm^3 到 0.965g/cm^3 。

最优选的是电缆包含这样的聚乙烯组合物层，其特征是该聚乙烯组合物包含以组合物的总重量计约 40 % 的至少一种第一种聚合物，它具有以下性质：

- (i) 密度从 0.91g/cm^3 到 0.92g/cm^3 ，
- (ii) 分子量分布(M_w/M_n)约为 2，
- (iii) 熔体指数(I_2)约为 0.1g/10 分钟，和
- (iv) CDBI 大于 50%；以及

约 60 % 的至少一种第二种聚合物，其特征是它为非均相分支乙烯/ α -烯烃共聚物，具有以下性质：

- (i) 密度约为 0.96g/cm^3 ，
- (ii) 熔体指数(I_2)约为 6g/10 分钟，
- (iii) CDBI 低于 50%。

本发明的另一方面是包含本发明的聚乙烯组合物的电缆套管，其由具有与本发明聚乙烯组合物大约相同密度的传统非均相线形乙烯聚合物制成的电缆套管相比，柔韧性至少高出 10%，优选至少 20%。

本发明另一方面是含有热塑性电缆套管的电缆，套管厚度为 80-90 密耳(2.0-2.3mm)，与金属网壁相接触，从而在所说的套管中产生缺口，按照 ASTM D638，有缺口的套管在圆周方向上的样品与没有缺口的电缆套管样品相比，其伸长率损失少于 55%。

本发明又一方面包含有热塑性乙烯聚合物电缆套管组合物的电缆，其中由所述套管组合物制成的具有单一缺口、厚度为 70 - 80 密耳(1.8-2.0mm)的拉伸试样(plaque)的极限拉伸伸长率为至少 100 %、优选至少 200 %、更优选至少 300 %、特别是至少 400 % 且最优选至少 500%，其中缺口深度至少为 10 密耳(0.25mm)，半径为 0.275mm-0.55mm、优选 0.3mm-0.525mm、最优选 0.38mm-0.51mm，而且上述乙烯聚合物组合物的密度至少为 0.945g/cm³。

另一方面，本发明是包含至少一层热塑性聚合物、特别是含有本发明的聚乙烯聚合物组合物的电缆，其中热塑性聚合物的应变硬化模量(Gp)大于 1.6MPa，优选大于 1.7MPa，特别优选大于 1.8MPa，并可高达 2MPa，Gp 是按照下面的等式计算的：

$$(I) \quad \sigma_t = \sigma_{Eng} \lambda$$

$$(II) \quad G_p = \frac{\sigma_{dr} \lambda_n - \sigma_{dr}}{\lambda_n^2 - \frac{1}{\lambda_n}}$$

$$(III) \quad G_p = \frac{\rho RT}{M_e}$$

应变硬化模量(Gp)是由传统的拉伸应力-应变曲线、应用橡胶弹性理论计算得到的。更具体地说，应力真值 σ_t 是由工程应力 σ_{Eng} 和拉伸比 λ 按照等式(I)计算而来的。对于电缆套管树脂，等式(II)被用于计算应变硬化模量，其中 λ_n 和 σ_{dr} 分别代表自然拉伸比和工程拉伸应力。自然拉伸比通过是测量印在拉伸试样上的格栅图形的伸长而确定的。如等式(III)所示，应变硬化模量与缠结分子量(Me)成反比，Me

即结晶区结合分子的分子量, ρ 为树脂的密度。

图 4 所示为应变硬化模量作为乙烯聚合物组合物的密度的函数。对于实施例聚合物 E、En、A 和 An, 应变硬化模量的关系可近似地用下面的等式表示:

$$(IV) \quad G_p = -98.57 + (208.89)(\rho) - (108.73)(\rho)^2$$

其中 ρ 为乙烯聚合物组合物的密度(如果合适, 在密度的计算中包括碳黑), G_p 为应变硬化模量。值得注意的是, 聚合物 B 和 Bn 落在曲线的上方, 这被认为是因为聚合物为更高层次的长链支化聚合物, 也就是说, 对于树脂 Bn 其均相组分的 I_{20}/I_2 熔体流动比要比树脂 En 和/或 An 的均相组分的要高。

对于用于比较的聚合物 J、D、I 和 G, 应变硬化模量遵照等式(V)所示的一个不同的关系:

$$(V) \quad G_p = -438.03 + (921.96)(\rho) - (483.46)(\rho)^2$$

应注意用于比较的聚合物的曲线比本发明聚合物组合物的曲线要低得多。

本发明电缆所使用的聚乙烯组合物优选按照下列步骤制备:

(i) 在溶液聚合条件下, 在至少一个反应器中, 使乙烯与至少一种 α -烯烃接触反应, 产生含有至少一种第一类聚合物的溶液, 该聚合物是均相分支乙烯/ α -烯烃共聚物, 优选基本线形乙烯/ α -烯烃共聚物,

(ii) 在溶液聚合条件下, 在至少一个另外反应器中, 使乙烯与至少一种 α -烯烃接触反应, 产生含有至少一种第二类聚合物的溶液, 该聚合物为非均相分支乙烯聚合物,

(iii) 合并步骤(i)和(ii)生成的溶液, 和

(iv) 将步骤(iii)的聚合物溶液的溶剂去掉并回收聚乙烯组合物。

本发明的电缆具有良好的柔韧性、机械性能和良好的加工性能, 而且当它被处理时相对于传统的聚氯乙烯电缆, 对环境的危害性要小。本发明的一个重要方面是, 其外层电缆套管包含本发明组合物的电缆, 其柔韧性相对于与其相比较的电缆来说得到提高, 而用于比较的电缆, 其套管是由传统的非均相线形低密度聚乙烯(LLDPE)制成的。电缆的柔韧

性是一个重要的性能标准,因为柔韧性好的电缆更易于在拐角处的安装和盘绕。电缆的柔韧性是通过在英斯特郎拉伸仪中水平夹紧一段电缆来测量的,测量向上变形电缆所需的力。所需变形力越低,证明柔韧性越高,如图1所示。与由传统的有着相同密度的非均相线形低密度乙烯聚合物制成的比较电缆柔韧性相比,由本发明的共聚物制成的电缆套管的柔韧性优选提高10%,更优选提高20%(相同密度指每种聚合物的密度与另一种相比差值在10%范围内)。

所有的实施方案在下面给出了更全面的叙述,并结合附图形进行说明:

图1是实施例A和比较例G的变形力(kg)对电缆变形程度(mm)的曲线图。

图2是实施例B和比较例G的极限拉伸伸长率(%)对检测样品中的缺口数的曲线图。

图3是实施例A和比较例G的相对拉伸伸长率对温度的曲线图。

图4是实施例聚合物A, An, B, Bn, E, En和比较例D, G, I, J的应变硬化模量(MPa)对聚合物和组合物密度的曲线图。

图5是由实施例B制成的电缆套管的表面粗糙度扫描图。

图6是由比较例G制成的电缆套管的表面粗糙度扫描图。

图7是以透视和部分解剖的形式展示本发明一段电缆的示意图。

本发明中所用的“基本线形”乙烯/ α -烯烃共聚物不是指用于描述线形低密度聚乙烯(齐格勒聚合的线形低密度聚乙烯(LLDPE))的传统意义上所说的“线形”聚合物,也不是用于描述低密度聚乙烯(LDPE)的高度支化的聚合物。“基本线形”乙烯/ α -烯烃共聚物具有长链分支,其骨架由0.01个长链分支/1000个碳到3个长链分支/1000个碳所取代,更优选的是从0.01个长链分支/1000个碳到1个长链分支/1000个碳,特别是0.05个长链分支/1000个碳到1个长链分支/1000个碳。值得注意的是长链分支不同于由共聚单体的结合导致的短链分支。即对于乙烯/1-辛烯共聚物,短链分支是6个碳的长度,而长链分支对于这样的基本线形乙烯/1-辛烯共聚物至少是7个碳的长度,通常会比7个碳更

长。

本发明中基本线形乙烯/ α -烯烃共聚物在此如美国专利 5,272,236(Lai 等)和 5,278,272(Lai 等)中所定义,长链分支在此定义为不少于 7 个碳的链长度,在此长度以上其长度不能用 ^{13}C 核磁共振谱来鉴别。长链分支可与聚合物骨架等长。

对于乙烯均聚物和乙烯/ $\text{C}_3\text{-C}_7$ α -烯烃共聚物,长链分支可通过 ^{13}C 核磁共振谱来测定并可用 Randall 方法来定量[大分子化学和物理综述 (Rev.Macromol.Chem.Phys.), C29(2&3), p285-297]。在 EP0659773A1 中 Union Carbide 用 1990 纸(Mirabella 等)定量长链分支。Exxon 在 WO94/07930 中用“活化粘性能量”定量长链分支。

本发明组合物中所采用的均相线形和基本线形乙烯/ α -烯烃共聚物中,共聚单体随机地分布于给定的共聚物分子内,而且在共聚物内基本上所有的共聚物分子都有相同的乙烯/共聚单体比率,如 USP3,645,992(Elston)所述。共聚物的均一性通常由 SCBDI(短链分支分布指数)或 CDBI(组合物分布分支/宽度指数)描述,并且以其共聚单体含量在总的共聚单体平均摩尔含量的上下 50 % 范围的聚合物分子的重重量百分数来定义。聚合物的 CDBI 可通过已知的技术获得的数据很容易计算得到,如用温度升高洗脱分级法(下文简称为“TREF”)[如在聚合物科学杂志,聚合物物理版 (Journal of Polymer Science, Poly.Phys.Ed.), Vol.20, p41(1982) Wild 等所述,以及在美国专利 4,798,081(Hazlitt 等)或在美国专利 5,089,321(Chum 等)所述]。本发明所用的均相乙烯/ α -烯烃共聚物的 SCBDI 或 CDBI 大于 50%,优选大于约 70%,最优选大于约 90%。本发明中所用的均相乙烯/ α -烯烃共聚物基本上没有线形聚合物级分,而此种级分可通过 TREF 技术测量,被称为“高密度”级分(也就是说均相分支乙烯/ α -烯烃共聚物不含有分支程度低于或等于 1 个甲基/1000 个碳的聚合物级分)。对于均相线形或基本线形乙烯/ α -烯烃共聚物,尤其是乙烯/1-辛烯共聚物来说,它们的密度约为 $0.88\text{g}/\text{cm}^3$ 或更高一些时,同样也不含有任何高度短链分支的级分(也就是说均相分支乙烯/ α -烯烃共聚物不含有分支程度等于或大于约

30 个甲基/1000 个碳的聚合物级分)。

用于本发明的典型的均相线形或基本线形乙烯/ α -烯烃共聚物是乙烯和至少一种 C_3 - $C_{20}\alpha$ -烯烃和/或 C_4 - C_{18} 二烯烃的共聚物, 优选乙烯和 C_3 - $C_{20}\alpha$ -烯烃的共聚物, 更优选乙烯和 C_4 - $C_8\alpha$ -烯烃的共聚物, 最优选乙烯和 1-辛烯的共聚物。共聚物这个词在此被用于表示二元共聚物或三元共聚物等。也就是说, 至少有一种其它的共聚单体与乙烯聚合而形成共聚物。乙烯和二种或更多种共聚单体聚合也被用于制成本发明中所用的均相分支基本线形共聚物。优选的共聚单体包括 C_3 - $C_{20}\alpha$ -烯烃, 尤其是丙烯, 异丁烯, 1-丁烯, 1-己烯, 4-甲基-1-戊烯, 1-庚烯, 1-辛烯, 1-壬烯和 1-癸烯, 更优选 1-丁烯, 1-己烯, 4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。

在本发明中所用的均相分支线形和基本线形乙烯/ α -烯烃共聚物具有单一的熔化峰, 用示差扫描量热法(DSC)第二次加热来测定, 扫描范围从 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, 以每分钟 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的速度扫描, 与其相反的传统非均相分支齐格勒聚合的乙烯/ α -烯烃共聚物用 DSC 来测定有 2 个或多个熔化峰。

本发明所用的均相分支线形或基本线形乙烯/ α -烯烃共聚物的密度(按照 ASTM D-792 测定)通常是从 0.865g/cm^3 到 0.95g/cm^3 , 优选从 0.89g/cm^3 到 0.94g/cm^3 , 更优选 0.9g/cm^3 到 0.935g/cm^3 。

本发明的电缆所用的组合物中掺入的均相分支线形或基本线形乙烯/ α -烯烃共聚物的量的变化取决于与其掺混的非均相分支乙烯聚合物。但掺混入本发明电缆所用的聚乙烯组合物中的均相线形或基本线形乙烯/ α -烯烃聚合物的量优选为 5-95%, 更优选 20-80%, 最优选 25-45%(基于组合物的总重量)。

本发明所用的均相分支线形或基本线形乙烯/ α -烯烃聚合物的分子量可以用熔体指数测量法按照 ASTM D-1238、条件 $190\text{ }^{\circ}\text{C}/2.16\text{kg}$ (以前称为“条件(E)”, 也称作 I_2) 很方便地给出。熔体指数与聚合物的分子量成反比, 尽管其关系不是线形的。此处所用的均相分支线形或基本线形乙烯/ α -烯烃共聚物通常其熔体指数至少为 0.001 克/10 分钟 ($\text{g}/10\text{min}$), 优选至少 $0.03\text{g}/10\text{min}$, 均相分支线形或基本线形乙烯

/α-烯烃共聚物通常其熔体指数不超过 10g/10min，优选小于约 1g/10min，尤其是小于 0.5g/10min。

均相分支基本线形乙烯/α-烯烃共聚物的分子量的另一种量度可按照 ASTM D-1238、条件 190 °C/10kg(以前称为“条件(N)”，也称作 I₁₀) 进行熔体指数测量而很方便地给出。I₁₀ 和 I₂ 的熔体指数比为熔体流动比，并指定为 I₁₀/I₂。通常，均相分支线形乙烯/α-烯烃共聚物的 I₁₀/I₂ 比约为 5.6。对于本发明聚乙烯组合中所用的均相分支基本线形乙烯/α-烯烃共聚物，其 I₁₀/I₂ 比表示了长链分支的程度，也就是说，I₁₀/I₂ 比越高，共聚物中长链分支越多。通常，均相分支基本线形乙烯/α-烯烃共聚物的 I₁₀/I₂ 比至少为 6，优选至少是 7，尤其是至少为 8 或更高，并且可高达 20。对于均相分支基本线形乙烯/α-烯烃共聚物来说，I₁₀/I₂ 比越高，加工性能越好。

本发明中的基本线形乙烯共聚物的分子量分布可通过凝胶渗透色谱法来分析，在 Waters(沃特斯)150 °C 高温色谱单元并配有 3 根混合多孔柱(Polymer Laboratories 10³、10⁴、10⁵和 10⁶)上，在 140 °C 温度系统下操作。溶剂为 1,2,4-三氯苯，制备 0.3%样品溶液(按重量计算)用于注射。流速是 1.0mL/min，注射量为 100μL。差示折光仪用作检测器。

分子量测定是通过用窄分子量分布的聚乙烯标样(由 Polymer Laboratories 提供)连同它们的洗脱柱来推断的。聚乙烯的分子当量是通过用适当的聚乙烯和聚苯乙烯的 Mark-Houwink 系数(Williams 和 Ward 在聚合物科学杂志，聚合物快报 (Journal of Polymer Science, Polymer Letters)，Vol,6,(621)1968 所述，此处作为参考)运用下列等式来测定的：

$$M_{\text{聚乙烯}} = a \cdot (M_{\text{聚苯乙烯}})^b$$

在该等式中， $a = 0.4316$ ， $b = 1.0$ 。重均分子量 M_w 以通常方式按照下面公式计算： $M_w = \sum w_i \cdot M_i$ ，其中 w_i 和 M_i 分别是从小于 GPC 柱上洗脱下来的第 i 个级分的重量分数和分子量。

对于均相分支线形和基本线形乙烯/α-烯烃共聚物来说，分子量分

布(M_w/M_n)小于 3.5, 优选 1.8-2.8, 更优选 1.89-2.2, 尤以 2 左右为好。

与均相分支线形或基本线形乙烯/ α -烯烃共聚物掺混的乙烯聚合物是非均相分支乙烯聚合物, 优选非均相分支(例如齐格勒聚合的)乙烯和至少一种 C_3 - C_{20} α -烯烃的共聚物(例如线形低密度聚乙烯(LLDPE))。

非均相分支乙烯/ α -烯烃共聚物不同于均相分支乙烯/ α -烯烃共聚物主要在于它们的分支分布上。例如, 非均相分支 LLDPE 聚合物的分支分布包括高度短链分支级分(类似于非常低密度聚乙烯), 中等程度短链分支级分(类似于线形低密度聚乙烯)和一般线形级分(也就是无短链分支)。这些级分的每一种的量的变化取决于整个聚合物所需的性能。例如, 线形均聚物聚乙烯没有短链分支。密度为 0.89g/cm^3 - 0.915g/cm^3 的非常低密度非均相聚乙烯(象 DOW 化学公司出售的 AttaneTM 共聚物和 Union Carbide Corporation 出售的 FlexomerTM)有较高百分比的高度短链分支级分, 因此降低了整个聚合物的密度。

非均相分支乙烯聚合物优选为非均相分支乙烯/ α -烯烃共聚物, 最优选齐格勒聚合的乙烯/ α -烯烃共聚物。用于这样的乙烯共聚物中的 α -烯烃可包括含有 3-30 个碳原子的 α -烯烃, 更优选含有 4-8 个碳原子的 α -烯烃, 最优选为 1-辛烯。

更优选的非均相分支乙烯聚合物为乙烯和 C_3 - C_{20} α -烯烃的共聚物, 其具有下列性质:

(i) 密度为 0.9g/cm^3 - 0.965g/cm^3

(ii) 熔体指数(I_2)为约 0.1g/10min 至约 500g/10min。

按照差示扫描量热法(DSC), 使用与前面所述相同的扫描速度和温度范围进行测定, 非均相分支乙烯/ α -烯烃共聚物和/或二元共聚物, 尤其是那些密度低于 0.95g/cm^3 的共聚物(当然不包括具有单一熔化峰的乙烯均聚物)也有至少 2 个熔化峰。

此处介绍的组合物可通过任意简便方法形成, 包括干混各组分接着熔混, 或者在单独的挤出机中预熔混(例如 Banbury 混合器, Haake 混合器, Brabender 内部混合器, 或双螺杆挤出机)。

现场制备组合物的另一种技术在 PCT 申请 WO92/11269 和 WO94/01052 中公开。除了其它事情以外，PCT 申请 WO92/11269 和 WO94/01052 描述了乙烯和 C_3 - $C_{20}\alpha$ -烯烃的共聚反应，它在至少一种反应器中使用均相催化剂，在至少另一种反应器中使用非均相催化剂。反应器可串联或并联操作。

本发明电缆中所用的聚乙烯组合物的优选密度取决于最终电缆所需的硬度。但是，典型密度优选为 0.91 - 0.96g/cm^3 ，更优选 0.92 - 0.96g/cm^3 。

本发明公开的聚乙烯组合物的优选熔体指数(即 I_2)取决于工艺操作条件和所需的物理性质。但是，通常对所有种类的电缆，本发明的聚乙烯组合物的熔体指数可以是 0.1 - $50\text{g}/10\text{min}$ ，对于种类 5 电缆(5)优选不大于 $0.4\text{g}/10\text{min}$ ，对于种类 4 电缆(4)优选 0.4 - $1\text{g}/10\text{min}$ ，对于种类 3 电缆(3)优选大于 1 到 $10\text{g}/10\text{min}$ ，对于种类 2 电缆(2)优选大于 10 至 $25\text{g}/10\text{min}$ ，对于种类 1 电缆(1)优选大于 $25\text{g}/10\text{min}$ 。这些一般分类在 ASTM D1248 中可找到，也包括在塑料、模塑和挤出的标准规格 (Standard Specifications for Plastics, Molding and Extrusion) 中。但是，如果此处介绍的聚乙烯组合物的 I_2 低于约 $0.1\text{g}/10\text{min}$ ，聚乙烯组合物通常很难挤出并且可能在最终电缆的表面造成熔体破坏。同样地，如果此处介绍的聚乙烯组合物的 I_2 高出了上述的范围，熔化的聚合物则倾向于有低的熔体粘度和熔体张力，因此可能很难制成所需的电缆。

本发明的聚乙烯组合物的 I_{10}/I_2 优选为 7 - 16 ，更优选 9 - 14 ，最优选 10 - 13 。如果其 I_{10}/I_2 低于上述范围，则最终电缆的表面质量倾向于被破坏，其加工性能可能会变得难以接受的低。

本发明的树脂的组合物可包含任何已知的添加剂和/或填料，只要它们不干扰本申请中所介绍的提高了的配方性质。通常用在聚烯烃组合物中的任何添加剂，例如交联剂、抗氧化剂(例如受阻酚抗氧剂(如 Ciba Geigy Corp.生产的 IrganoxTM1010))、亚磷酸酯(如也是 Ciba Geigy Corp.生产的 IrgafosTM168)、阻燃剂、热稳定剂、紫外吸收剂、抗静电

剂、滑动剂、加工助剂、发泡剂、增塑剂、染料、各种填料象粘土和颜料均可加入到本发明配方中。本发明优选的添加剂例如可包括碳黑和抗氧剂如 Irganox™1010 和 Irgafos™168。

通过使用任何已知的制作方法，本发明的组合物可进一步制成本发明所需要的电缆。本发明的组合物不仅可用于电缆套管，而且可用于电缆绝缘层或电缆的任意套层。例如，本发明组合物可被加热、熔化、捏和并通过单螺杆或双螺杆挤出机挤出，通过模头如十字头模头施用到核心底物上，接着进行冷却，或者如果需要，可进一步涂层。如果需要，核心底物上可施用多层聚合物。核心底物可包括本领域中已知的任何物质，例如控制电缆可包括任何导电物质象铜和铝，绝缘物质象低密度聚乙烯、聚氯乙烯，聚乙烯组合物包括此处所述的组合物，导电或半导体屏壁象铝、铜和钢通常以带状、薄片、筛状、网状或以上的任意组合形式和任何增强物质。

任何电缆和电缆设计可包括至少一层本发明聚乙烯组合物。例如，美国专利 3,638,306(Padowicz)介绍了这样一种通讯电缆，它有一个防水的核心导体和包括一层无焊接钢层的护套。此处附图 7 显示了这样一种结构：钢层(1)的拉伸获得了一个紧密定位的纵缝，它不必采用焊接或其它机械接缝手段。

电缆 101 在电缆核心 2 中包含了多个导体或导体对 4。导体 4 被缠绕起来，间隙空间则充满了防水填料物质 6。

核心 2 周围是核心包装 8，它可以是合适的塑料或其它物质。核心包装 8 周围可以是粘和剂以固定它围绕在核心 2 的周围，一层导电金属处于核心周围。有纵缝 14 的薄铝层 10 上可有利地起到防闪电和屏壁作用。纵缝 14 不需要被焊接或其它的机械接合，钢层 20 具有不需焊接的重叠边 16 和 18 形成的纵缝 17，纵缝 17 纵向包在铝层 10 的周围以提供保护，防止机械力如摩擦。钢层 20 使用无焊接缝 17 是可能的，因为电缆核心 2 是防水的。钢层 20 和铝层 10 可有利地在横向上有波纹且彼此吻合以提供一个更为柔韧的护套。钢层 20 可拉伸且可冷加工，因为它包着铝层 10 且边 16 和 18 紧密吻合提供了一个拉紧的可定位的重叠

缝 17。拉伸性和可冷加工性保证了边 16 和 18 在成形力撤走后不需外界支撑力就可保留它们各自的位置。因此，拉紧的定位缝 17 可被维持。甚至当电缆 101 被卷成轴时，边 16 和 18 都将保持它们的位置并维持住绷紧的定位缝 17。钢层 20 的外边或重叠边 16 可有利地稍微转向核心 2，以保证没有尖棱的边露在外边。

钢层 20 的防腐和防水是通过将钢层 20 的每一边进行热融涂层来实现的，分别是耐磨损、防水的涂料 12 和 22(象 Dow Chemical Company 生产的 Primacor™ Adhesive Polymer)。这一过程很容易完成，当层 20 在被涂布时，将电缆 101 拉引通过装有适当物质的浴器即可。涂料 12 和 22 可以与用于填充的物质 6 是相同物质。由于涂料 12 和 22 分别填充了电缆护套的钢层 20、相邻层 10 和套管 24 之间所有的空间，所以是防止水的渗透的。套管 24 可用此处所介绍的乙烯聚合物组合物来制成。通过绷紧的定位缝的毛细管作用，涂料 12 和 22 被注入缝 17 中，从而使缝 17 也被封住，防止了水的进入。也可通过涂料 12 和 22 的附着力来获得机械强度的增加，涂料 12 和 22 倾向于将钢层 20 与相邻的层 10 和套管 24 粘在一起。

为了增加层 20 的防腐能力以及另外的抗机械强度和防潮能力，可在层 20 的外表面挤塑一层乙烯聚合物组合物的套管 24。因此，包含铝层 10、未焊接的钢层 20 和热塑层或加入了耐腐蚀涂料 12 和 22 的套管 24 的电缆护套提供了抗机械压力、防鼠咬和防水的能力，而其成本要低于以前工艺制出的电缆护套。在图 7 中，各护层，包括套管 24、层 22、12 和 8 都可含有本发明所介绍的乙烯聚合物组合物，进一步讲，任何或所有的这些护层都可含有本发明乙烯聚合物组合物。

可以使用本发明的聚乙烯组合物的护层而改善其性能的有关电缆结构包括美国专利 4,439,632(Aloisio, Jr. 等)，美国专利 4,563,540(Bohannon, Jr. 等)，美国专利 3,717,716(Biskeborn 等)和美国专利 3,681,515(Mildner)中公开的那些。

参考以下实施例，本发明将得到更透彻的理解。

电缆实施例 1

此电缆是用聚合物 A 制成的, 聚合物 A 是按照 WO92/11269 和 WO94/01052 现场混合制成的, 其中占组合物总重量 36% 的均相分支基本线形乙烯/1-辛烯共聚物在第一个反应器中制成, 其密度为 0.915 g/cm^3 , 占组合物总重量 64% 的非均相分支线形乙烯/1-辛烯共聚物在第二个反应器中制成, 其密度为 0.955 g/cm^3 。聚合物 A 的熔体指数(I_2)为 0.78 g/10min , I_{10}/I_2 为 11.9, 密度为 0.958 g/cm^3 (注意: 聚合物 A 含有 2.6% (重量) 碳黑和 400ppm 含氟弹性体), 0.039 个长链分支/10000 个碳(0.39 个长链分支/1000 个碳)(是用动力学模型测定的), M_w/M_n 为 7.5。通过使用电缆生产线, 将聚合物挤塑到电缆上, 生产线装备有一台挤出机, 其直径为 6.35cm, 长径比为 20:1, 具有 5 转计量螺杆(其压缩比率为 3.66:1)和一个十字模头(模头直径为 2.04cm, 模头顶端内部直径为 1.73cm, 模口间隙为 0.318cm, 成型段长度为 0cm)。通过在有聚氯乙烯护套的对比电缆上制成波纹钢并在钢护套上挤塑聚合物套管而制成电缆。挤出机速度近似为 55rpm, 电缆线速恒定在 760cm/min, 熔化温度为 232°C - 240°C , 用下列温度分布: 区 1 为 166°C ; 区 2 为 171°C ; 区 3 为 188°C ; 区 4 为 205°C ; 十字头为 219°C ; 模头为 227°C 。主观评估压力, amps, 熔化温度和电缆熔体强度(例如, 如表 1 所示挤出期间电缆套管是否具备所需的熔体强度)。电缆套管的表面用目视评估, 并定下表面等级的数值, 质量最好的表面其级别为 100。结果在表 1 中也有报道。将最终生产出的电缆进行下面所述的物理性质检验。

电缆实施例 2

此电缆是用聚合物 B 制成的, 聚合物 B 是按照 WO92/11269 和 WO94/01052 现场混合制成的, 其中占组合物总重量 41% 的均相分支基本线形乙烯/1-辛烯共聚物在第一个反应器中制成, 其密度为 0.915 g/cm^3 , 占组合物总重量 59% 的非均相分支线形乙烯/1-辛烯共聚物在第二个反应器中制成, 其密度为 0.955 g/cm^3 。聚合物 B 的熔体指数(I_2)为 0.89 g/10min , I_{10}/I_2 为 11.3, 密度为 0.957 g/cm^3 (注意: 聚合物 B 含有 2.6% (重量) 碳黑和 400ppm 含氟弹性体), 0.18 个长链分支/10000

个碳(1.8 个长链分支/1000 个碳)(是用动力学模型测定的), 分子量分布(即 M_w/M_n)为 5.01。聚合物按实施例 1 中所描述的那样被挤塑到电缆上。最终生产出的电缆进行下面所述的物理性质检验。熔体张力和电缆表面等级按实施例 1 中所述方法进行测量, 并在表 1 中有报道。

电缆实施例 3

此电缆是用聚合物 C 制成的, 聚合物 C 是通过用实施例 1 中所述的相同过程现场混合乙烯/1-辛烯共聚物制成的, 其熔体指数(I_2)为 0.87g/10min, I_{10}/I_2 为 10.47, 密度为 0.952 g/cm³(注意: 聚合物 C 含有 2.6% (重量) 碳黑和 400ppm 含氟弹性体), M_w/M_n 为 5.01。聚合物按实施例 1 中所描述的那样被挤塑到电缆上。表面等级在表 1 中有报道。最终生产出的电缆进行下面所述的物理性质检验。

用于比较的电缆例 4

此电缆是用聚合物 D 制成的, 聚合物 D 是一种常用的聚乙烯(例如 Union Carbide 制成的 UCC8864), 其熔体指数(I_2)为 0.76g/10min, I_{10}/I_2 为 12.3, 密度为 0.942 g/cm³, M_w/M_n 为 3.7, 没有长链分支。聚合物 D 也含有 2.6% (重量) 碳黑和 400ppm 含氟弹性体。聚合物按实施例 1 中所描述的那样被挤塑到电缆上。熔体张力和表面等级见表 1。

电缆实施例 5

此电缆是用聚合物 E 制成的, 聚合物 E 是通过用实施例 1 中所述的相同过程现场混合乙烯/1-辛烯共聚物制成的, 其熔体指数(I_2)为 0.58g/10min, I_{10}/I_2 为 11.03, 密度为 0.944g/cm³, M_w/M_n 为 5.1。聚合物 E 也含有 2.6% (重量) 碳黑和 400ppm 含氟弹性体。聚合物按例 1 中所描述的那样被挤塑到电缆上。熔体张力和表面等级见表 1。最终生产出的电缆进行下面所述的物理性质检验。

电缆实施例 6

此电缆是用聚合物 F 制成的, 聚合物 F 是通过用实施例 1 中所述的相同过程现场混合乙烯/1-辛烯共聚物制成的, 其熔体指数(I_2)为 0.88g/10min, I_{10}/I_2 为 10.13, 密度为 0.94g/cm³, M_w/M_n 约为 4.6。

聚合物 F 也含有 2.6% (重量) 碳黑和 400ppm 含氟弹性体。聚合物按实施例 1 中所描述的那样被挤塑到电缆上, 进行下面所述的物理性质检验。熔体张力和表面等级见表 1。

用于比较的电缆例 7

此电缆是用聚合物 G 制成的, 聚合物 G 是一种常用的聚乙烯(例如 Union Carbide 制成的 UCC3479), 其熔体指数(I_2)为 0.12g/10min, I_{10}/I_2 为 29.4, 密度为 0.958g/cm³, M_w/M_n 为 5.6, 且没有长链分支。聚合物 G 也含有 2.6% (重量) 碳黑和 400ppm 含氟弹性体。聚合物按实施例 1 中所描述的那样被挤塑到电缆上, 进行下面所述的物理性质检验。熔体张力和表面等级见表 1。

表 1

树脂*	被用于制成 的电缆	I_2 (g/10min)	I_{10}/I_2	密度 (g/cm ³)	目视表 面等级	熔体强 度(cN)
聚 合 物 A	实施例 1	0.78	11.9	0.958	90	-
聚 合 物 B	实施例 2	0.89	11.3	0.957	100	3.69
聚 合 物 C	实施例 3	0.87	10.47	0.952	75	-
聚 合 物 D	比较例 4	0.76	12.26	0.942	95	6.57
聚 合 物 E	实施例 5	0.58	11.03	0.948	65	4.5
聚 合 物 F	实施例 6	0.88	10.13	0.940	70	4.2
聚 合 物 G	比较例 7	0.12	29.4	0.958	80	7.1

* 所有这些树脂含有 2.6% (重量) 碳黑和 400ppm 含氟弹性体。

表面质量测定法

实施例 2 和比较例 7 的表面粗糙度用表面质量测定法来测定。更为具体地说, 这些电缆的平均表面粗糙度用 Mitutoyo 生产的 Surf test 402 表面粗糙度检测仪来测定。这种分析仪可计算各种表面粗糙度参数, 用带钻石尖的描形针给出电缆表面的扫描。表面粗糙度用统计参数 R_a 来定量, 称作平均粗糙度。如式 (V) 所示, 这一量值是偏离平均线的所有粗糙度偏差的算术平均值:

$$(V) \quad R_a = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |f(x)|$$

其中 N 是用于测量的电缆长度范围中用于取数据的点的个数, $f(x)$ 是每一个数据点偏离平均线的垂直偏差。

实施例 2 的平均粗糙度是 $28.0 \pm 1.4 \mu\text{in.}$ (0.71 ± 0.036 微米), 而比较例 7 的平均粗糙度是 $60.5 \pm 2.1 \mu\text{in.}$ (1.54 ± 0.053 微米)。本发明所介绍的共聚物的表面粗糙度低于用于比较的样品的粗糙度的一半。典型的外形测定仪所画的实施例 2 和比较例 7 的表面见图 5 和 6 所示。

这一表面粗糙度数据是很令人吃惊的, 对于给定的 I_{10}/I_2 值来说, 例如, 实施例 2 的 I_{10}/I_2 为 11.3, 而比较例 7 是 29.4。更具体地说, 众所周知当 I_{10}/I_2 增加时, 加工性能提高而表面粗糙度(熔体破裂)降低。换句话说, 本发明的共聚物制成的非常光滑的电缆是令人吃惊的, 因为其 I_{10}/I_2 值相对较低。

周向和纵向拉伸实验

周向拉伸样品是从最终生产出的电缆在电缆轴的垂直方向切下来的, 在标距中没有金属缝的切痕。纵向拉伸样品是沿与轴平行方向切下来的, 在标距中没有金属缝的切痕。拉伸实验按照 ASTM D638 进行, 用 Die V(5)(例如微拉伸), 2.54cm 夹头分离, 牵拉速度为 1.27cm/min。拉伸强度数据见表 2。

表 2

树脂	周向拉伸			纵向拉伸		
	屈服值 (kg/cm ³)	极限值		屈服值 (kg/cm ²)	极限值	
		应 力 (kg/cm ²)	伸 长 率(%)		应 力 (kg/cm ²)	伸 长 率(%)
聚 合 物 A	125	144	380	127	178	510
聚 合 物 B	117	158	450	122	186	525
聚 合 物 C	134	201	540	137	204	565
聚 合 物 G*	169	111	460	157	214	670
聚 合 物 E	89	123	385	89	176	530
聚 合 物 F	91	162	480	95	190	530

* 比较例

缺口周向拉伸实验

周向拉伸样品是按上面所述在最终生产出的电缆上垂直于轴向切下来的，缺口(由于金属重叠)位于标距中。实验按照 ASTM D638 所述进行(例如微拉伸)，2.54cm 夹头分离，牵拉速度为 5.08cm/min。结果见表 3。

表 3

树脂	在 23.9 ℃ 的缺口拉伸			在 -32.2 ℃ 的缺口拉伸		
	屈服值 (kg/cm ²)	极限值		屈服值 (kg/cm ²)	极限值	
		应 力 (kg/cm ²)	伸 长 率 (%)		应 力 (kg/cm ²)	伸 长 率 (%)
聚 合 物 A	145	88	280	221	75	24
聚 合 物 B	125	63	220	*a	*a	*a
聚 合 物 C	96	79	250	211	80	180
聚 合 物 G*	138	49	40	238	90	24
聚 合 物 E	73	70	190	199	90	95
聚 合 物 F	82	42	61	197	98	116

*比较例, *a: 样品破损

减弱的缺口敏感性(电缆)

本发明的一个重要方面在于, 相对于用于比较的电缆套管, 具有由本发明组合物组成的外层电缆套管的电缆具有减弱的缺口敏感性。众所周知, 聚乙烯的拉伸性对于缺口或表面缺陷是敏感的。在电缆包装过程中, 在屏壁重叠处通常会形成缺口。当屏壁重叠得差或不完全的情况下, 套管中产生的许多缺口会在较小的冲击或拉伸力下破裂。本发明的电缆套管的减弱的缺口敏感性见表 4 所示。例如, 由于缺口存在, 本发明的电缆失去了它们原有拉伸伸长率、即没有缺口存在时的拉伸伸长率的 26-54%。与此相对应的, 由用于比较的聚乙烯(例 G)制成的电缆套管失去了 90%的拉伸伸长率。因此, 用本发明共聚物制成的电缆套管

具有减弱的缺口敏感性。减弱的缺口敏感性意味着电缆更容易安装，例如当在安装过程中发生弯曲和/或缠绕时，电缆不会破裂。

表 4

样品	百分数(%)		
	电缆套管周向拉伸伸长率	电缆套管缺口周向拉伸伸长率	由于缺口而失去的拉伸伸长率
实施例 A	380	280	26
实施例 B	450	220	51
实施例 C	540	250	54
比较例 G	400	40	90

电缆柔韧性

粘结在波纹钢上的终产物电缆套管的电缆柔韧性是通过测量变形电缆所需的力的大小来测定的。切下一根 33cm 长的电缆，去掉电缆核心，并且将每一端约 3cm 长的部分压平。将电缆插入 Instron 拉伸机上部夹紧装置中，压平端被夹在 Instron 拉伸机的压板中。电缆样品以 12.7cm/min 的速度被变形，变形电缆 5、10、15 和 20mm 所需的力被记录下来，见表 5。所需的力越小，表明柔韧性越高。这一实验在“用于地下系统的化学/防潮层电缆”中有详细描述，作者 K.E. Bow 和 Joseph H. Snow，发表在 IEEE/PCIC 会议(1981 年 9 月，Minneapolis, MN)，第 1 - 20 页、尤其是 8 - 10 页中。

表 5

电缆样品	聚合物密度	变形力(Kg)			
		5mm	10mm	15mm	20mm
聚合物 A	0.958	7.3	11.5	14.6	17.2
聚合物 B	0.957	6.8	11.5	14.6	16.8
聚合物 C	0.952	6.3	10.4	13.5	16.8
聚合物 G*	0.958	8.0	12.7	16.4	19.7
聚合物 E	0.948	5.2	9.4	12.5	14.8
聚合物 F	0.94	6.5	10.0	12.9	15.7

*比较例

由聚合物 A(密度: 0.958g/cm^3), 聚合物 B(密度: 0.957g/cm^3)和聚合物 C(密度: 0.952g/cm^3)制成的电缆比由聚合物 G(密度: 0.958g/cm^3)制成的电缆显示了更高的柔韧性(即变形时所需的力较小), 其中这些样品具有相似的密度。尤其是聚合物 A 制成的电缆比聚合物 G 制成的电缆表现出了超出一般的柔韧性, 尽管两种聚合物的密度是基本相同的。这两项实验的结果也示意于图 1 中。表 5 所示结果表明, 本发明的电缆比用常用聚合物制成的电缆具有超出一般的柔韧性。例如, 数据显示了将本发明的电缆变形指定距离(例如, 表中所示的 5, 10, 15 或 20mm)所需的力要低于用常用的商用聚乙烯制成的电缆所需的力, 甚至当它们的密度相近时也是如此。

回缩性

从上述制备的终产物电缆中取下套管作为样品, 按照 ASTM D4565 测定回缩性。作为 ASTM D4565 的例外, 长 5.1cm(与电缆轴平行方向)宽 6.4cm 的四段样本从电缆上切下来。样本之一是从外层屏壁重叠所在部分切下来的, 其它三段样本是在与重叠处依次加 90° 处切下。在 100°C 烘箱中放置 4 小时后, 电缆回缩不应超过 5%, 优选不超过 2%。结

果见表 6。

表 6

树脂	回缩百分数
聚合物 A	1.5
聚合物 B	0.5
聚合物 C	0.5
聚合物 G*	1.0
聚合物 E	1.0
聚合物 F	1.0

*比较例

熔体指数变化

电缆套管在挤出后的熔体指数按照 ASTM D1238 测定。熔体指数的变化百分数(即挤出的产品的熔体指数的变化)用下面的等式测定:

$$\text{MI 变化 \%} = (\text{MI}^{\text{电缆}} - \text{MI}^{\text{初始}}) / \text{MI}^{\text{初始}}$$

其中 $\text{MI}^{\text{初始}}$ 代表挤出前的树脂的熔体指数, $\text{MI}^{\text{电缆}}$ 代表挤出后的熔体指数。

作为挤出结果的熔体指数的变化表明在挤出过程中可能发生的交联量, 通常需要其变化要小。结果见表 7。

表 7

树脂	$\text{MI}^{\text{电缆}}$	$\text{MI}^{\text{初始}}$	MI 变化百分数
聚合物 A	0.83	0.78	6.4
聚合物 B	0.94	0.89	5.6
聚合物 C	0.96	0.87	10.3
聚合物 G*	0.16	0.12	33.3
聚合物 E	0.75	0.58	29.3
聚合物 F	0.96	0.88	9.1

*比较例

表 7 所示的结果表明, 本发明中所用的树脂的熔体指数变化通常要

比用常用的商用树脂 G 的要低。

套管粘结实验

带有钢护套的电缆的套管粘结实验是按照 ASTM D4565 进行的。通过沿着屏壁重叠处纵向切割按上述方法制备的电缆套管的一部分，沿电缆圆周方向切下一环，在切割点处盘绕以破坏环的钢性屏壁。金属护套被打开，压平，并将电缆核心去掉。样品沿圆周方向被切下。切下三条，每条宽度为 13mm。对于每一样品，套管与屏壁或铠装层是分离的，留有一段足够形成含有每一层组分的宽带的长度。每一电缆样品要检测三个样品，十字头的速度为 50mm/min。结果见表 8。

表 8

	周向		纵向		重叠
树脂	粘结强度 (N/m)	破裂方式	粘结强度 (N/m)	破裂方式	粘结强度 (N/m)
聚合物 A	4,136	套管	6,110	套管/金属	6,366
聚合物 B	10,246	套管/金属	7,299	金属	3,929
聚合物 G	6,523	套管	7,721	套管/金属	1,160
聚合物 E	5,963	金属	5,825	金属	4,224
聚合物 D	6,601	套管/金属	6,110	金属	6,091

在热、室温、冷条件下的弯曲实验

冷条件下的弯曲实验是按照 ICEA 的详细说明 S-84-608-1988 进行的，此说明亦根据 ASTM 4565 依实验的特殊情况制定的。样品在实验前，要放在 -30℃ 的冷室中平衡 4 小时。将长度为 91.4cm 的电缆样品

绕直径为电缆直径 8 倍的心轴被弯曲 180°弧度，然后样品被拉直，旋转 180°，接着再弯曲 180°。第二次弯曲完成以后，电缆被拉直，旋转 90°并且被弯曲 180°弧度。第三次弯曲完成后，电缆被拉直，旋转 180°，然后第四次被弯曲。

室温条件下的弯曲实验类似于 ASTM 4565 进行。实验前样品要在 20 ℃条件下放置 4 小时。与上面所述冷条件下的弯曲实验的做法相同，将电缆样品弯曲，但样品是绕着直径是电缆直径的 20 倍的心轴弯曲。

热条件下的弯曲实验类似于 ASTM 4565 进行。实验前电缆样品要在 60 ℃下放置 4 小时。与上面所述冷条件下的弯曲实验做法相同，将电缆样品弯曲，但样品是绕着直径是电缆直径的 10 倍的心轴弯曲。

每个电缆样品弯曲后，用正常的或经校正达到正常的视力来检查样品表面在弯曲区域中的裂纹。在冷、室温和热条件下的弯曲实验结果见表 9。

表 9

树脂	-30 ℃下弯曲	20 ℃下弯曲	60 ℃下弯曲
聚合物 A	目视无变化	目视无变化	目视无变化
聚合物 B	目视无变化	目视无变化	目视无变化
聚合物 D*	目视无变化	目视无变化	目视无变化
聚合物 E	目视无变化	目视无变化	目视无变化
聚合物 G*	目视无变化	目视无变化	目视无变化

*对比例

冷冲击实验

按照 ASTM D-4565，电缆样品在-20 ℃条件下放置 4 小时，检测其抗冲击性能。将 0.45Kg 重的物体从 0.9m 的高度投到电缆样品上，用正常的或经校正达到正常的视力来检查电缆样品的内外表面。结果见表 10。

表 10

树脂	-20 ℃弯曲
----	---------

聚合物 A	目视无变化
聚合物 B	目视无变化
聚合物 D*	目视无变化
聚合物 E	目视无变化
聚合物 G*	目视无变化

*对比例

电缆扭转力

将 152cm 长的电缆样品在 18-27 °C 条件下放置 24 小时以上。笔直的样品的一端用虎头钳固定, 另一端沿着与钢护套重叠方向相反的方向旋转, 实验中不发生弯曲, 旋转角度 Φ 按下面等式(IV)来确定。

$$(IV) \quad \Phi = 540 - 3.5(OD)$$

其中 OD 是电缆的外径(mm), 结果见表 11。

表 11

树脂	扭转力结果
聚合物 A	目视无变化
聚合物 B	目视无变化
聚合物 D*	目视无变化
聚合物 E	电缆被撕开
聚合物 G*	目视无变化

实施例 8、9、10、12 和 14 以及比较例 11 和 13 的耐磨损能力

聚合物 A、B、C 和 F(它们是用实施例 1、2、3 和 6 中的相同聚合物), 聚合物 H(它是按照实施例 1 中所述的相同过程现场混合制成的, 聚合物 H 是乙烯/1 - 辛烯共聚物混合物)的耐磨损能力列于表 13 中。实施例 8、9 和 10 列于表 12 中。Taber 磨损数据详见表 13, 它是用砂轮 H18、1000g 负载在模塑的试样上打磨 1000 转来测定的。

表 12

实施例号	树脂	I ₂ (g/10min)	I ₁₀ /I ₂	密度 (g/cm ³)
实施例 8	聚合物 An*	0.92	11.87	0.94
实施例 9	聚合物 Bn*	0.89	11.35	0.94
实施例 14	聚合物 H**	0.82	11.45	0.952

* “n” 代表这些聚合物的自然组合物，也就是无碳黑和无含氟弹性体

**样品含有 2.6%(重量)碳黑和 400ppm 含氟弹性体

表 13

实施例号	树脂*	Taber 磨损值 (失去的 g/1000 转)
实施例 8	聚合物 An	0.033
实施例 9	聚合物 Bn	0.031
实施例 10	聚合物 C	0.033
对比例 11	聚合物 G	0.029
实施例 12	聚合物 F	0.039
对比例 12	聚合物 D	0.031
实施例 14	聚合物 H	0.029

* “n” 代表这些聚合物的自然组合物，也就是无碳黑和无含氟弹性体

表 13 的数据表明，本发明聚合物组合物与常用的聚合物有相似的耐磨损能力。

实施例 15、16、18 和 19 以及比较例 17 和 20，缺口敏感性

制备用于按照 ASTM D - 1708，Die V(5)进行标准微拉伸实验的拉伸试样，使用含有四种脊梁的特殊模具(其大小在表 14 中有描述)。这些脊梁可以在最终的试样上形成良好的确定缺口。用于微拉伸的八字试样从上拉伸试样上切下来，缺口位于标距的中央。拉伸实验是按照

ASTM D638 进行的, 十字头速度(牵拉速度)为 25.4cm/min, 2.5cm 的夹头分离, 在三个温度下例如-30 ℃、 0 ℃和 25 ℃进行, 该实验使用每个缺口样品和无缺口的对照样品。结果见表 15。

表 14

	缺口深度(mm)	缺口半径(mm)	半径/深度比
缺口 1	0.251	0.508	2.02
缺口 2	0.249	0.381	1.53
缺口 3	0.254	0.254	1.00
缺口 4	0.257	0.127	0.50

表 15

实施例序号	聚合物/ 密度 (g/cm ³)	缺口	断裂伸长率 (%)			断裂应力 (kg/cm ²)		
			20°C	0°C	-30°C	20°C	0°C	-30°C
实施例15	聚合物B/ 0.957	参比	546	452	279	229.8	237.3	231.8
		缺口1	529	180	32	212.6	157.1	232.3
		缺口2	230	41	24	138.7	173.9	242.6
		缺口3	44	24	17	55.9	176.8	220.8
		缺口4	34	20	13	52.9	150.0	220.4
实施例16	聚合物C/ 0.952	参比	627	458	150	236.0	216.3	224.2
		缺口1	439	392	26	195.0	191.0	203.8
		缺口2	452	53	21	203.0	182.0	203.3
		缺口3	48	26	20	75.5	183.5	211.1
		缺口4	38	29	17	41.3	54.1	163.6
比较例17	聚合物G/ 0.958	参比	637	304	128	173.3	197.1	224.1
		缺口1	53	25	16	109.9	73.9	276.1
		缺口2	29	22	52	156.2	128.9	211.6
		缺口3	20	18	52	179.4	64.8	211.4
		缺口4	22	19	12	104.9	55.5	394.5
实施例18	聚合物E/ 0.948	参比	624	505	472	252.1	284.9	299.9
		缺口1	543	497	310	210.7	281.1	276.0
		缺口2	508	471	30	190.6	265.9	223.5
		缺口3	218	43	23	140.4	104.7	223.2
		缺口4	44	35	16	53.5	67.2	241.6
实施例19	聚合物F/ 0.940	参比	671	573	452	261.0	215.1	270.8
		缺口1	574	524	326	208.4	281.2	253.4
		缺口2	542	493	33	196.0	262.7	210.7
		缺口3	273	45	22	128.8	127.3	216.1
		缺口4	47	35	26	57.1	64.7	79.2
比较例20	聚合物D/ 0.942	参比	923	739	372	259.7	297.6	230.1
		缺口1	759	683	405	216.1	285.8	225.4
		缺口2	736	653	454	209.5	277.3	242.4
		缺口3	689	438	28	202.8	205.9	199.0
		缺口4	71	47	19	83.2	84.1	207.1

如表 15 所示, 本发明的电缆中所用的聚合物(例如聚合物 B,C,E 和 F)比常用的聚合物(例如聚合物 D 和 G)所具有的缺口敏感性要低, 在具有大致相同的密度的情况下, 例如在几乎所有的温度下, 聚合物 B 和 C 比聚合物 G 具有更高的断裂伸长率, 而聚合物 E 和 F 比聚合物 D 具有更高的断裂伸长率。

减弱的缺口敏感性(压塑试样)

本发明共聚物的缺口敏感性的减弱也可由压塑试样的拉伸性得到证明, 此试验方法例如在 R.Bernie McAda 所著的“电缆套管聚乙烯的缺口拉伸低温脆性实验”中有叙述, 此文章发表在 1983 年 5 月的“国际电缆电线杂志 (Wire Journal International Magazine)”上。用特殊的缺口模具在压塑试样上制成良好的确定缺口。通常, 如图 2 所示, 随着缺口严重程度的增加, 拉伸伸长率是降低的(例如, 缺口 2 的严重程度高于缺口 1)。图 2 也表明, 本发明共聚物(实施例 B)的缺口敏感性比较例 G 的要低得多。事实上, 缺口 2 对实施例 B 的极限拉伸伸长率没有影响(在试验误差范围内), 而比较例 G 的全部四个缺口试样的极限拉伸伸长率均急剧下降。

增加的低温拉伸性(压塑试样)

用于本发明的共聚物也具有增加的低温拉伸性能。例如, 如图 3 所示, 实施例 A 的拉伸伸长率的减少在 0℃ 时是 18%, 在 -30℃ 时是 56%。与此相对应的, 比较例 G 的拉伸伸长率的减少在 0℃ 时是 52%, 在 -30℃ 时是 80%。因此, 相对于比较样品, 本发明共聚物在低温条件下的拉伸性提高了。其结果是本发明的电缆在低温条件下更易于安装, 例如在低温下不易破裂。

图 1

电缆柔韧性

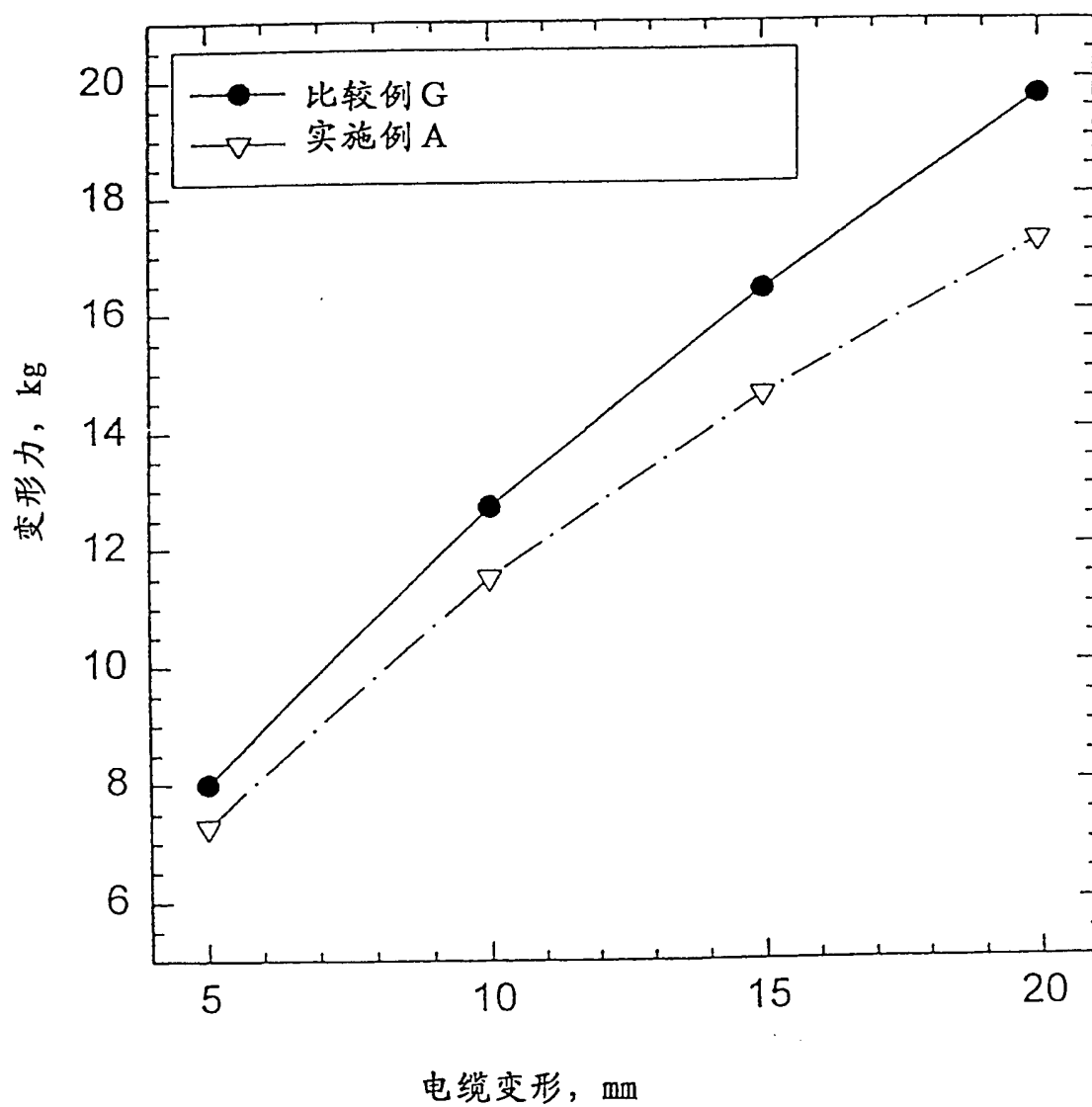


图 2

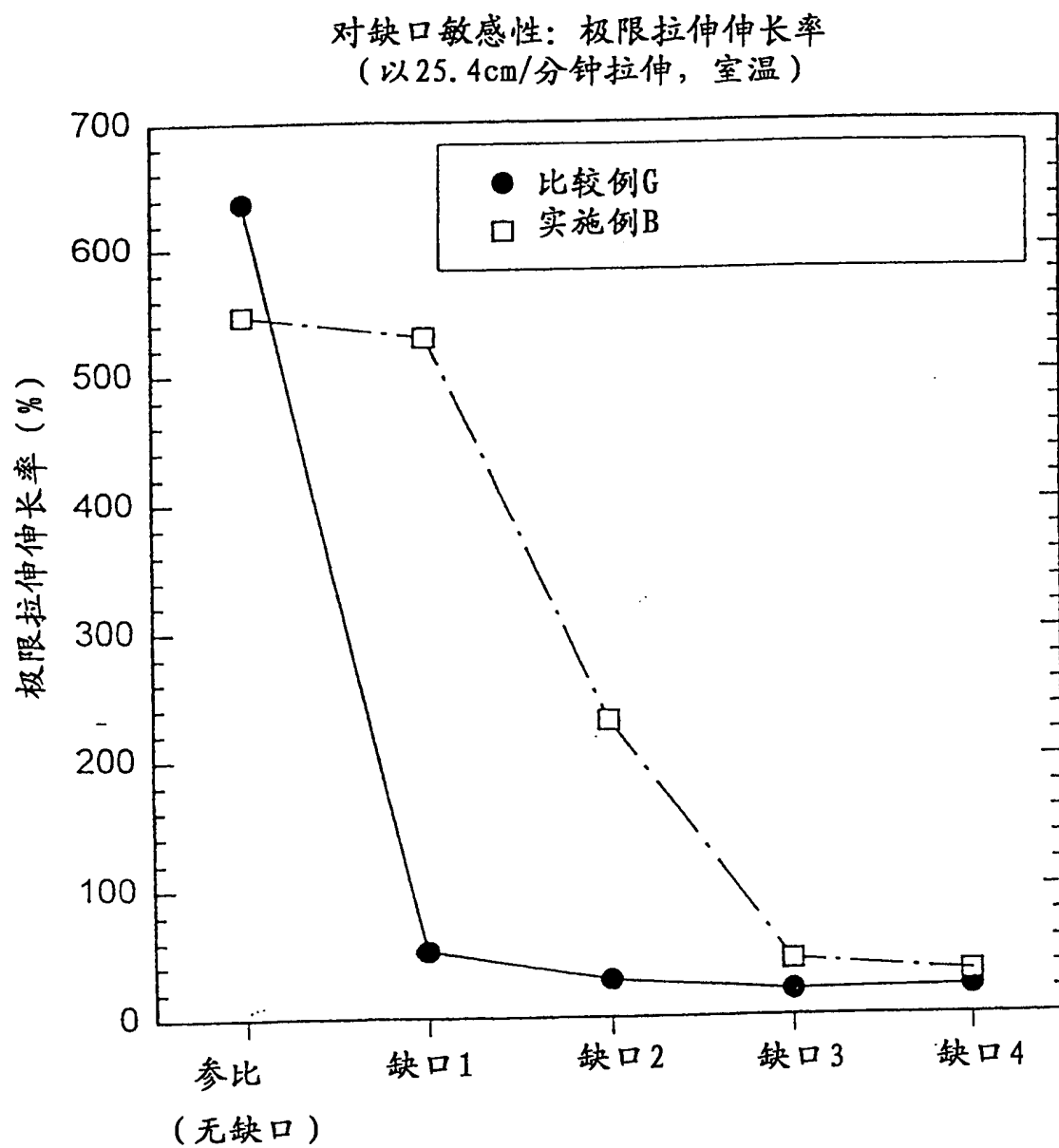


图 3

降低温度时拉伸伸长率的降低程度

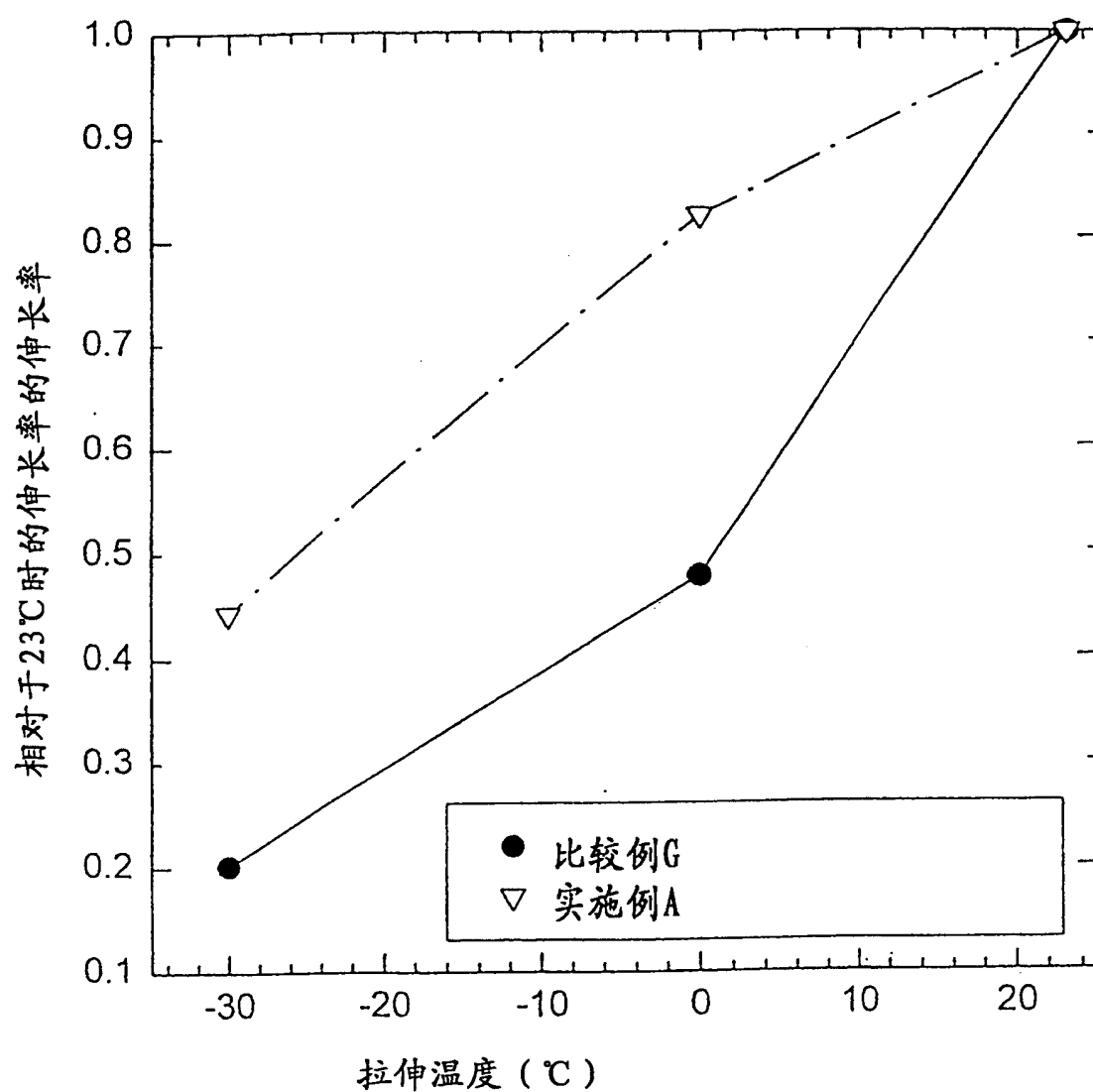


图 4

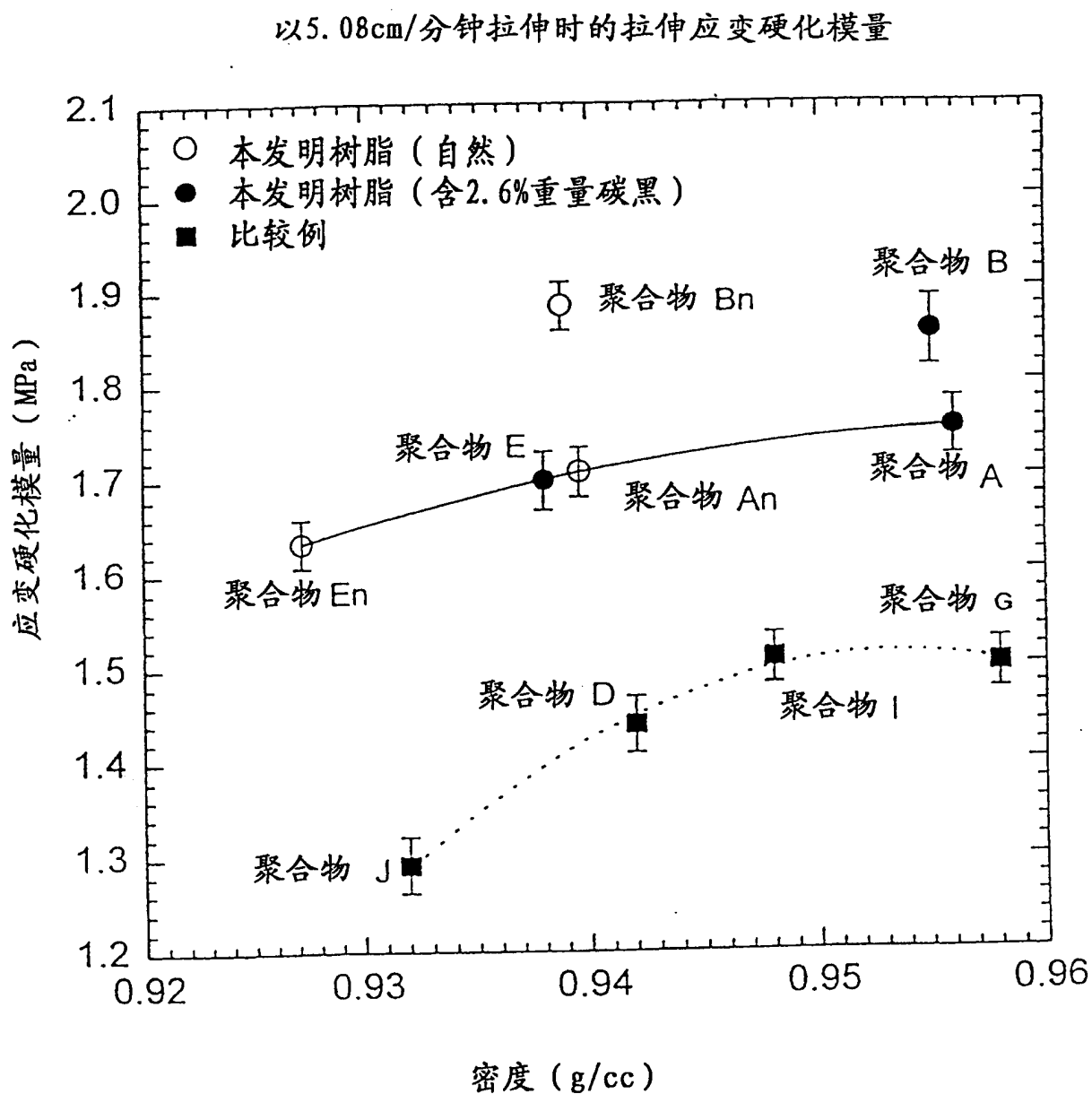


图 5

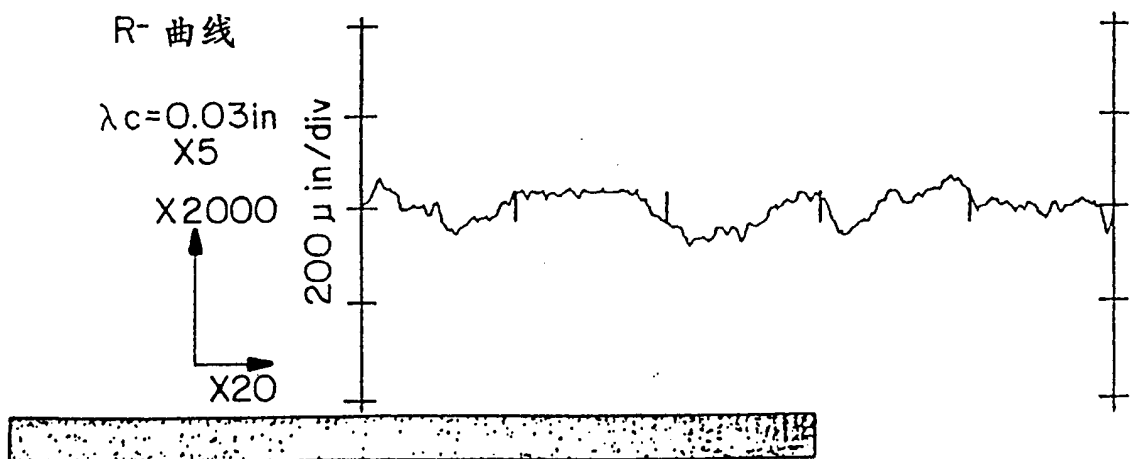


图 6

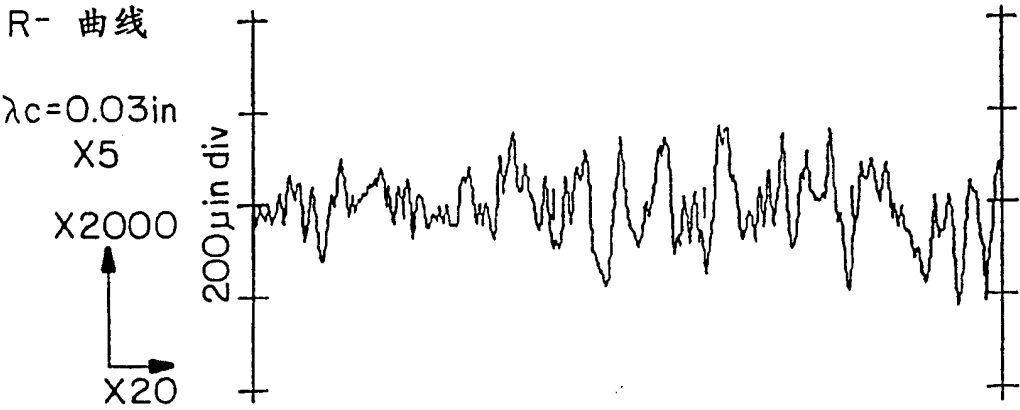


图 7

