

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.06.008

具有除草功能的薄膜用填充母料的研制^{*}

张挺¹, 徐冬梅¹, 曾长春²

(1. 徐州工业职业技术学院, 江苏徐州 221140 2. 徐州同创塑业有限公司, 江苏徐州 221006)

摘要: 分别以低密度聚乙烯 (PE-LD)(2012TN26)、PE-LD(1C7A)、乙烯-乙酸乙烯酯塑料 (EVAC)、线性低密度聚乙烯 (PE-LLD)、乙烯-辛烯共聚弹性体 (POE)、PE 回收料、PE-LLD 粉料为载体树脂, 以 CaCO_3 、滑石粉、新型矿物质填料 N、凹凸棒土为母料核制备了薄膜用填充母料, 用转矩流变仪分析了载体树脂和母料核对母料加工性能的影响, 并将添加除草剂等制成的填充母料应用于吹塑薄膜生产。结果表明, 以 PE-LD(1C7A) 作为载体, CaCO_3 为母料核预制的填充母料的工艺性能较好; 除草剂与填充剂一起加入制备母料的工艺可行; 含除草剂的填充母料添加不超过 10% 时对薄膜的力学性能影响不大, 并可赋予薄膜一定的除草功能。母料应用于塑料薄膜的加工不但可以降低成本, 还赋予塑料薄膜优异的性能。

关键词: 薄膜; 填充母料; 功能; 除草

中图分类号: TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)06-0034-05

Preparation and Research on Filled Masterbatch with Weeding Function Used for Film

Zhang Ting¹, Xu Dongmei¹, Zeng Changchun²

(1. Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China; 2. Xuzhou Tongchuang Plastic Industry Co., Ltd., Xuzhou 221006, China)

Abstract: Using low density polyethylene (PE-LD)(2012TN26), PE-LD(1C7A), ethylene-vinyl acetate plastics (EVAC), linear low density polyethylene (PE-LLD), ethylene-octene copolymer, recycled PE, PE-LLD powder (7042) as the carrier respectively, using CaCO_3 , talcum powder, new type mineral filler N, attapulgite clay as nuclear materials, the filled masterbatch for film was prepared. The effects of carriers and nuclear materials on the processing performance of masterbatch were analyzed by torque rheometer, and the filled master batch which added herbicides was used to prepare film. The results show that when using PE-LD(1C7A) as carrier and CaCO_3 as nuclear material, the masterbatch has good processability. Herbicides can be used to prepare filled masterbatch for film application. When the usage of herbicides is no more than 10%, the mechanical properties of the film only decrease a little, and as the same time, the film has a function of weed controlling. The application of masterbatch in plastic film processing could not only reduce costs, but also endow excellent performance for plastic films.

Keywords: film; filled masterbatch; function; weeding

母料是把塑料助剂 (母料核) 超常量地载附于树脂中而制成的浓缩体^[1]。作为主要品种的填充母料用于填充改性, 有利于填充剂的均匀分散、且成型工艺更加稳定, 既对产品质量有所保证, 也提高生产效率, 在满足制品的同等性能上增加了填充量, 降低了成本^[2]。李星民^[3]研究了超细 CaCO_3 制备的母料对塑料制品性能的影响。许凤林等^[4]通过研究发现, 提高填充物在基体中的分散性, 有利于复合材料力学性能的改善与提高。功能母料则是以能赋予材料某些性能如抗老化、阻燃等助剂为母料核而制成的浓缩体^[5]。功能性母料用于聚乙烯 (PE) 薄膜, 简化了生产工艺的过程, 提高了 PE 膜的生产效率、质量的稳定性以及性能指标^[6-7]。

笔者主要研究了载体树脂种类 [包括低密度聚乙烯 (PE-LD)(2012TN26)、PE-LD(1C7A)、乙烯-乙酸乙烯酯塑料 (EVAC)、线性低密度聚乙烯 (PE-LLD)、乙烯-辛烯共聚弹性体 (POE)、PE 回收料、PE-LLD 粉料]、母料核对母料加工的影响; 探索了填充母料的功能化, 分析了具有除草等功能的填充母料在塑料吹塑薄膜中的应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

低密度聚乙烯 (PE-LD): 1C7A, 中国石油化工

^{*} 江苏省大学生实践创新计划训练项目 (201413107004Y)

联系人: 徐冬梅, 副教授, 主要从事高分子材料加工与改性研究

收稿日期: 2015-04-05

股份有限公司北京燕山分公司;

PE-LD: 2102TN26, 中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司;

乙烯-乙酸乙烯酯塑料 (EVAC): 14-2, 北京东方石油化工有限公司有机化工厂;

线性低密度聚乙烯 (PE-LLD): DFDA7042, 中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司;

PE-LLD 粉料: 市售;

乙烯-辛烯共聚弹性体 (POE): DF-810, 日本三井化学公司;

回收料 (PE-LD/PE-LLD): 徐州同创塑业有限公司;

CaCO₃: 粒径 15 μm, 江西省三友碳酸钙厂;

钛酸酯偶联剂: TM101, 宜兴石油化工助剂有限公司;

滑石粉、新型矿物质填料 N、凹凸棒土: 市售;

液体石蜡: 徐州日用化学有限公司;

PE 蜡: 常州佳通化学有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 深圳市天时化工有限公司;

仲丁灵: 48% 剂型乳油, 江西盾牌化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆配混挤出机: CTE-35 型, 科倍隆科亚 (南京) 机械有限公司;

高速混合机: SHR-50 型, 张家港市亿利机械有限公司;

切粒机: H661 型, 苏州市华扬调速电机有限公司;

真空干燥机: D2F-6210 型, 上海贺德实验设备有限公司;

转矩流变仪: XSS-300 型, 上海科创橡塑机械设备有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: XNR-400C 型, 河北承德试验机有限公司;

电子天平: BT223S 型, 赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司;

测厚仪: CH10-AT 型, 上海精密仪器仪表有限公司;

吹膜机组: SJ-45/28 型, 螺杆直径 45 mm, 长径比 28:1, 大连橡塑机械厂;

冲片机: CP25 型, 江都市试验机机械厂;

农药残留速测卡: 广州绿洲生化科技股份有限公司。

公司。

1.3 试样制备

(1) 母料的制备。

CaCO₃ 需进行预干燥, 干燥温度为 100℃, 干燥时间为 3 h。母料的制备流程见图 1。

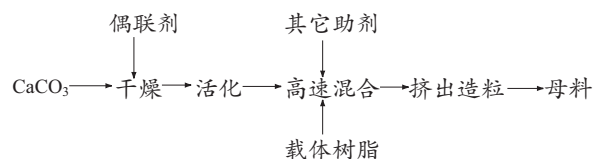


图1 母料加工流程

将载体树脂 PE-LD 等与分散剂、活化 CaCO₃ 等初混合后用双螺杆挤出机造粒制得母料^[8-9]。笔者又将除草剂等加入后, 通过熔融共混, 制备了具有除草功能的母料。挤出机各区段从料斗到机头的温度分别为 160, 165, 170, 175, 175, 180, 180, 175℃。

(2) 薄膜的成型。

采用塑料薄膜吹塑机组, 一、二、三段及机头的温度分别为 150, 170, 180, 170℃^[10]。综合考虑薄膜的加工性和透明性, 确定 PE-LD(2102TN26) 和 PE-LLD(DFDA7042) 质量比为 50/60, 母料填充质量分数为 10%。吹膜成型时, 吹胀比为 1.91, 牵引速度约为 20 m/min。薄膜规格折径为 360 mm, 膜厚 0.06 mm。将薄膜制成标准试样。

1.4 性能测试

力学性能: 按 GB/T 13022-1991 测试拉伸强度和断裂伸长率, 测试速度 50 mm/min; 按 QB/T 1130-1991 测试薄膜撕裂强度, 测试速度为 200 mm/min。

加工性能: MFR 按 GB/T 3682-2000 测试, 温度为 190℃, 2.1 kg; 转矩流变行为测试: 第一、第二、第三料区温度均为 180℃, 转速为 40 r/min。

薄膜除草功能测试: 选薄膜裁剪成 10 mm × 10 mm 的试样, 置于烧杯中, 加入自来水 100 mL, 充分振荡后静置 30 min。取一片农药残留速测卡, 沾取烧杯中的水, 观察变化。

2 结果与讨论

2.1 填充母料的制备

(1) 载体树脂的选择。

分别以 PE-LD(2102TN26, 1C7A), EVAC, PE-LLD, POE, PE 回收料、PE-LLD 粉料为载体树脂, 添加相同份数的 CaCO₃ 及其它助剂, 分析了各体系的转矩流变行为, 结果见表 1。由表 1 可知, PE-LD(1C7A) 体系最大扭矩和平衡扭矩最低, 分别为

9.2, 4.7 N·m。这是因为 PE-LD 中 PE-LD(1C7A) 的 MFR 较大,流动性好,有利于降低制备母料的难度,易于加工^[11-12]。而 EVAC 树脂、PE 回收料和 PE-LLD 粉料为载体的体系在塑化时达到平衡所需要的时间较短^[13]。这是因为 EVAC 树脂熔点较低,PE 回收料由于重复的使用和热加工导致分子量降低,熔点降低;PE-LLD 粉料则可能是具有与母料核更为相似的形状和粒径,导致混合更加容易。

根据上述的实验结果,同时考虑到母料用于薄膜生产时与主要材料的相容性,选择 PE-LD(1C7A) 为载体制备母料。

表 1 不同载体树脂对应的母料体系的转矩流变行为

载体树脂种类	最大扭矩 / (N·m)	平衡扭矩 / (N·m)	时间 /s
PE-LD (2012TN26)	17.5	8.0	345
PE-LD (1C7A)	9.2	4.7	313
EVAC	14.2	12.0	282
PE-LLD(DFDA7042)	14.0	8.2	291
POE	17.3	12.4	315
PE 回收料	22.9	10.8	283
PE-LLD 粉料	22.3	10.6	284

(2) 母料核。

分别以 CaCO_3 、滑石粉、新型矿物质填料 N、凹凸棒土为母料核,制备填充母料,分析母料复合体系的转矩流变行为,结果见图 2。

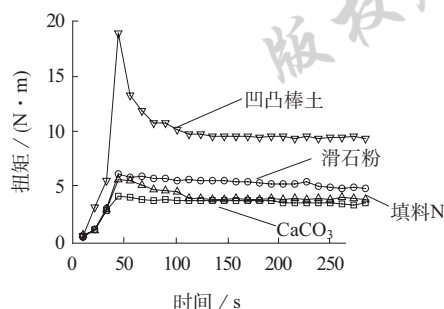


图 2 不同母料核制备填充母料的转矩流变行为

从图 2 可以看出,母料核凹凸棒土体系在混合塑化时的最大扭矩和平衡扭矩最大,这是由于凹凸棒土是一种具有链层状结构的含水富镁硅酸盐粘土矿物^[14]。这种结构导致其与载体树脂的混合塑化较为困难。其余的三种填料制备母料时加工性能相差不大,但考虑白度、价格等因素,选择常用易得的 CaCO_3 。

(3) 除草功能性填料。

MFR 是母料应用的性能指标之一。笔者用实验比较了 CaCO_3 为母料核制备的填充母料和在此基础上加入除草剂仲丁灵制备的填充母料^[15]。两

者的 MFR 分别为 2.26 g/(10 min) 和 14.34 g/(10 min)。仲丁灵的加入使得母料的加工流动性大幅提高。这主要是因为除草剂这类小分子加入到树脂中,起到了类似增塑剂的作用。

2.2 母料在吹塑薄膜中的应用

(1) 母料用量对吹塑薄膜力学性能的影响。

母料份数不同的塑料薄膜的纵、横向拉伸强度及纵、横向撕裂强度的变化分别见图 3、图 4。由图 3 可知,横向和纵向拉伸强度均随着母料用量的增加逐渐变好,但大于 10 份时拉伸强度逐渐降低。这是因为薄膜拉伸性能的主要影响因素是基体树脂与填充母料的用量,少量的母料有利于填料在挤出机中较短时间均匀分散,填料与基体树脂的界面粘合得好,在拉力作用下填充剂 CaCO_3 颗粒与基体树脂 PE-LD 一起产生变形,承受外界负荷的截面积增加,导致体系的拉伸强度增加,但随着母料用量进一步增加,则母料中的无机组分扩大了分子间的距离,导致强度降低^[16]。由图 4 可知,纵向撕裂强度随着母料用量的增加而升高,横向撕裂强度随着母料用量的增加先升后降,即母料用量为 10 份时,薄膜撕裂强度最好。

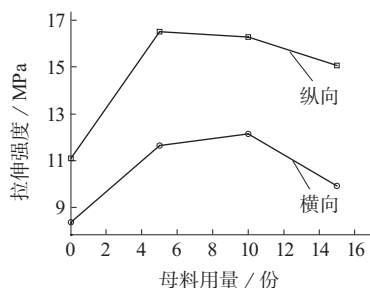


图 3 填充母料对塑料薄膜拉伸强度的影响

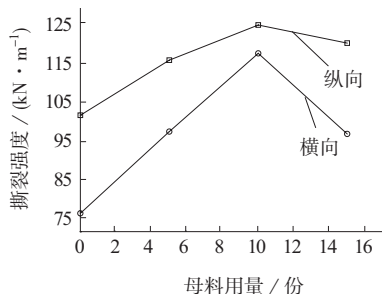


图 4 填充母料用量对塑料薄膜撕裂强度的影响

(2) 具有除草功能的填充母料对吹塑薄膜力学性能的影响。

以 PE-LD/PE-LLD(50/60) 质量份掺混后加入除草剂、填充剂共存的母料,改变母料的质量份,分别吹塑制成相同规格的薄膜,测得薄膜的纵横向

撕裂、拉伸强度分别见图5、图6。母料的用量为4,6,8,10,12份,占体系3.63%~10.91%。以上的研究显示在这个添加范围内可以保证薄膜的力学性能。由图5和图6可以看出,含除草剂的填充母料加入对母料含量在10%以下强度的影响不大,薄膜的力学性能依然符合GB/T 13735-1992 聚乙烯吹塑农用地面覆盖薄膜中的要求。

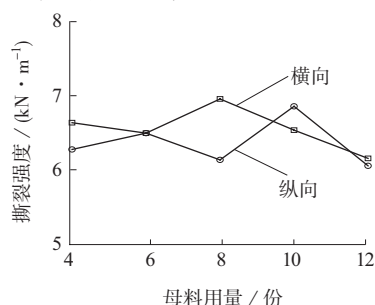


图5 含除草剂的母料用量对吹塑薄膜撕裂强度的影响

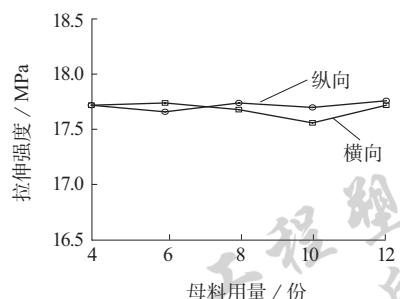


图6 含除草剂的母料用量对吹塑薄膜拉伸强度的影响

(3) 除草薄膜的除草效力。

分别添加4,6,8,10,12质量份的含除草剂的填充母粒,以PE-LD/PE-LLD(质量份50/60)掺混吹塑成型薄膜,制成10 mm×10 mm的试片,置于水中30 min后用农药残留速测卡检查,得到结果见表2。测试卡不变色或略有浅蓝色均为阳性结果,不变蓝为强阳性结果,说明农药残留量较高,显浅蓝色为弱阳性果,说明农药残留量相对较低。从表2可以看出,除草剂的成分已经成功地附着在了薄膜中,遇水后会释放。

表2 除草薄膜的除草效力

项目	母料份数				
	0	4	6	8	10
农药浓度	-	较低	较低	较高	较高
现象	蓝色	浅蓝	浅蓝	浅蓝	浅蓝

3 结论

(1) 燕山石化1C7A PE-LD用作填充母料载体树脂,具有良好的加工性能,即较小的最大扭矩和平衡扭矩。

(2) 以CaCO₃为母料核预制填充母料的工艺性

能较好,且母料对PE薄膜性能的负面影响较小。

(3) PE薄膜中的填充母料的添加量以10份为佳,这样既可以取代同等份数的合成树脂,降低薄膜的成本,同时对薄膜的力学性能有一定的改善,并且保证薄膜拥有一定的透明度。

(4) 预制填充母料的同时加入除草剂,能保证薄膜的力学性能没有明显的下降,并可赋予薄膜的除草功能。

参考文献

- [1] 居丽华,胡承,张杰,等.钙塑填充母料.化工时刊,2012,26(5):40-42.
Ju Lihua, Hu Cheng, Zhang Jie, et al. Calcium carbonate filling masterbatch[J]. Chemical Industry Times, 2012, 26(5):40-42.
- [2] 徐冬梅,刘太闯,曾长春.塑料薄膜用母料研究进展[J].工程塑料应用,2014,42(10):121-124.
Xu Dongmei, Liu Taichuang, Zeng Changchun. Research progress of masterbatch for film[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(10):121-124.
- [3] 李星民.聚乙烯塑料加工用超细碳酸钙母料制备工艺及性能研究[J].科学之友,2012(12):43.
Li Xingming. The polyethylene plastic processing prepares the craft and the performance research with the superfine calcium carbonate parent material[J]. Friend of Science Amateurs, 2012(12):43.
- [4] 许凤林,徐传云,李春生,等.有机膨润土/聚乙烯母料制备及力学性能研究[J].中国非金属矿工业导刊,2012(6):15-18.
Xu Fenglin, Xu Chuanyun, Li Chunshen, et al. Organo-bentonite / polyethylene masterbatch preparation and its mechanical properties studies of injection samples[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2012(6):15-18.
- [5] 和涛.塑料功能母料制备工艺及性能研究[J].应用技术,2012(7):82-84.
He Tao. Research on preparation technology and performance of master batch of plastic function[J]. Applied Technology, 2012(7):82-84.
- [6] 徐冬梅,柳峰,曾长春,等.PE膜用填充母料的研制[J].工程塑料应用,2009,37(12):50-52.
Xu Dongmei, Liu Feng, Zeng Changchun, et al. Development of filler masterbatch used in PE film[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(12):50-52.
- [7] 罗崇远.“十二五”塑料母料行业历史沿革与发展趋势[J].塑料工业,2012,40(5):4-7.
Luo Chongyuan. History and developing trend of plastic masterbatch industry in the “12th five year plan” [J]. China Plastics Industry, 2012, 40(5):4-7.
- [8] 彭劲国,陈权,黄凯健,等.硬脂酸溶剂法改性重质碳酸钙及其表征[J].非金属矿,2013,36(3):24-25.
Peng Jinguo, Chen Quan, Huang Kaijian, et al. Characterization

- of stearic acid solvent method modification of ground calcium carbonate[J]. Non Metallic Mines, 2013, 36(3):24-25.
- [9] 周立国, 刘晓妍, 王玉兵, 等. 一种 Gemini 表面活性剂合成及其在薄膜中的应用[J]. 化学研究与应用, 2012, 24(6):890-894.
Zhou Liguang, Liu Xiaoyan, Wang Yubing, et al. A Gemini surfactants synthesizes and it at the application in the thin film[J]. Chemical Research and Application, 2012, 24(6):890-894.
- [10] 徐冬梅, 高标, 曾长春, 等. 聚烯烃填充母料在塑料薄膜中的应用研究[J]. 中国资源综合利用, 2014(12):5-10.
Xu Dongmei, Gao Biao, Zeng Changchun, et al. Application of filling polyolefin matrix in the plastic thin film[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2014(12):5-10.
- [11] 林光强, 冯炎聪, 王三昭, 等. 高熔体指数 LDPE 对色母粒流变性能影响[J]. 塑料, 2011, 40(5):38-40, 101.
Lin Guangqiang, Feng Yancong, Wang Sanzhao, et al. Effect of LDPE with high melt rheological properties of color masterbatch[J]. Plastics, 2011, 40(5):38-40, 101.
- [12] 程晓静, 乔辉, 吴立峰, 等. 不同熔指的 LDPE 共混体系在色母粒中的应用[J]. 塑料, 2011, 40(3):36-38.
Cheng Xiaojing, Qiao Hui, Wu Lifeng, et al. The Application of LDPE blends with different melt index in the color master batch[J]. Plastics, 2011, 40(3):36-38.
- [13] 孔凡涛, 乔辉, 吴立峰, 等. 新型载体树脂在色母粒中的应用研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(8):50-52.
Kong Fantao, Qiao Hui, Wu Lifeng, et al. Study on application of novel kinds of carrier resins in colour masterbatch[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(8):50-52.
- [14] 刘奇祥, 陈敏剑, 袁绍彦, 等. 纳米材料改性尼龙 6 的制备及机械性能的研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(8):131-134.
Liu Qixiang, Chen Minjian, Yuan Shaoyan, et al. Preparation and mechanical properties of nylon 6 materials modified by nanomaterials[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(8):131-134.
- [15] 李青青, 蔡梦军, 陈雪梅, 等. 三乙醇胺月桂酸酯在 LDPE 薄膜中的防雾滴性能[J]. 塑料工业, 2014, 42(4):97-100.
Li Qingqing, Cai Mengjun, Chen Xuemei, et al. Antifogging properties of triethanolamine laurate in LDPE Film[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(4):97-100.
- [16] 高凌雁, 王群涛, 郭锐, 等. 碳酸钙母料改性 LLDPE 薄膜力学性能的研究[J]. 齐鲁石油化工, 2013, 41(1):5-7.
Gao Lingyan, Wang Quntao, Guo Rui, et al. Study on mechanical properties of LLDPE film modified by calcium carbonate masterbatch[J]. Qilu Petrochemical Technology, 2013, 41(1):5-7.

欢迎订阅 2015 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2015 年定价 15 元/期, 全年 180 元。目前杂志社尚有部分 1986 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《化学分析计量》 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获多项省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2015 年定价 15 元/期, 全年 90 元。目前杂志社尚有部分 1992 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2014 年底共 42 卷 302 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2014 年底

共 23 卷 103 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款:

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>