

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.07.012

PE-LD 2426H 吹膜工艺研究

王世华

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院大庆化工研究中心,黑龙江大庆 163714)

摘要: 对大庆石化公司生产的低密度聚乙烯 (PE-LD) 2426H 的分子量及其分布、熔融结晶性能、流变性能进行了测试,结果表明 PE-LD 2426H 的重均分子量约为 9.4×10^4 , 分子量分布为 5.25, 熔点为 112.8℃, 结晶度为 38.5%, 具有分子量分布较宽、熔点低、结晶度低的特点, 适于吹制薄膜; 流变性能测试结果表明, PE-LD 2426H 在吹膜时的加工温度区间为 170~190℃。在保持牵引速度、冷却温度、薄膜厚度不变的条件下, 研究了吹胀比和加工温度对薄膜性能的影响, 结果表明当吹膜加工温度为 170℃、吹胀比为 3.0 时, 薄膜的生产过程稳定, 具有较高的横向拉伸强度、冲击强度和较好的透明性。

关键词: 低密度聚乙烯; 吹胀比; 吹膜工艺

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)07-0050-03

Study on Blown Film Process of PE-LD 2426H

Wang Shihua

(Petrochemical Research Institute Daqing Chemical Technology Research Institute, Daqing 163714, China)

Abstract : The molecular weight and its distribution, melting and crystallization properties and rheological properties of low density polyethylene (PE-LD) 2426H which produced by Daqing Petrochemical Company were tested, the results show that the M_w of PE-LD 2426H is about 9.4×10^4 , the PD is 5.25, the melt point is 112.8℃ and the degree of crystallization is 38.5%, these mean that PE-LD 2426H has a wide molecular weight distribution, low melting point and low degree of crystallization which can be used for blowing film. The rheological properties test shows that the blowing processing temperature range of PE-LD 2426H film is 170~190℃. Under the same conditions of traction rate, cooling temperature and film thickness, the effects of blow-up ratio and processing temperature on the properties of the film were studies. The results show that when the processing temperature is 170℃ and the blow-up ratio is 3.0, the producing process of the film is stability and the film has higher transverse tensile strength, impact strength and better transparency.

Keywords : low density polyethylene ; blow-up ratio ; blown film process

大庆石化公司通过引进德国 Basell 公司技术而生产的牌号为 2426H 的低密度聚乙烯 (PE-LD) 具有良好的柔韧性、高冲击强度、耐化学药品性、低透水性及良好的加工和光学性能等优点, 可广泛应用于薄膜包装行业。该 PE-LD 薄膜采用吹塑工艺生产, 其性能主要通过调整吹膜工艺条件进行控制, 但在很大程度上也受树脂本身分子结构及性能的制约, 因而在设计 PE-LD 吹膜工艺前了解树脂本身的结构及性能是十分必要的。

笔者首先测试了 PE-LD 2426H 的相对分子质量及其分布、熔融结晶性能和流变性能, 然后在此基础上对薄膜性能影响最大的两项工艺条件——加工温度和吹胀比进行了研究, 研究结果可为薄膜生产企业提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

PE-LD : 2426H, 大庆石化公司塑料厂。

1.2 主要仪器及设备

吹膜机组: BLU300 型, 配套挤出机螺杆直径为 30 mm, 长径比为 20:1, 口模直径为 60 mm, 德国 Goettfert 公司;

凝胶渗透色谱 (GPC) 仪: PL-220 型, 美国 Waters 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC910 型, 美国 Dupont 公司;

毛细管流变仪: RH7D 型, 英国 Rosand 公司;

联系人: 王世华, 工程师, 主要从事树脂研发工作

收稿日期: 2014-05-12

雾度仪: 5226 型, 意大利 Ceast 公司;
落镖冲击仪: A2515 型, 日本岛津公司;
拉力试验机: 4667 型, 美国 Instron 公司。

1.3 PE-LD 2426H 薄膜的吹塑成型

在吹膜机组上进行 PE-LD 2426H 薄膜的吹塑成型, 采用风环冷却, 薄膜厚度控制在 29~31 μm , 牵引速率为 5 m/min。

1.4 性能测试与表征

相对分子质量及其分布采用 GPC 法测试, 测试温度 160 $^{\circ}\text{C}$, 流速 1 mL/min;

热性能采用 DSC 法测试, 试样容器为铜杯, 试样质量 10 mg, 升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

拉伸性能按 GB/T 13022-1991 测试;

冲击性能按 GB/T 9639.1-2008 测试;

雾度按 GB/T 2410-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 PE-LD 2426H 性能测试与分析

(1) 相对分子质量及其分布。

通过 GPC 测试可得到 PE-LD 2426H 的重均分子量为 93 952, 相对分子质量分布为 5.25。由此可以看出其相对分子质量较小、分子量分布较宽, 这种分子结构特点可以使 PE-LD 2426H 在吹膜过程中具有较好的熔体强度及加工性, 吹制的薄膜柔韧性好、表面光泽度较高^[1]。

(2) 熔融结晶性能。

通过 DSC 测试可得到 PE-LD 2426H 的熔点为 112.8 $^{\circ}\text{C}$, 结晶度为 38.5%。由于 PE-LD 2426H 是由自由基在高温高压下引发生成的聚合物, 聚合物主链上含有较多短支链, 而短支链使支链间可结晶的亚甲基链段不能形成大而完整的结晶, 破坏了链的折叠^[2], 从而导致树脂的结晶度较低^[3]。当光穿过由 PE-LD 2426H 吹制的薄膜时, 遇到晶体界面所产生的散射、折射的几率大大减少, 使薄膜的雾度低、透光性好; 同时由于熔点较低, 因而在吹膜时的加工温度也较低, 可为吹膜企业降低大量的能耗, 减少生产成本。

(3) 流变性能。

在 PE-LD 2426H 吹膜试验过程中, 发现当熔体温度低于 160 $^{\circ}\text{C}$ 时, 薄膜表面发花, 呈云团状斑块, 并伴有“鱼眼”生成, 这是由于熔体温度太低, 树脂得不到充分混炼和塑化所致; 而当熔体温度高于 190 $^{\circ}\text{C}$ 时, 试验过程中膜泡发生抖动难以控制, 这是由于熔体温度过高, 使熔体不能充分冷却, 导致膜泡

稳定性下降。由此可以看出 PE-LD 2426H 薄膜的吹塑加工温度以 160~190 $^{\circ}\text{C}$ 为宜。为了进一步确定 PE-LD 2426H 薄膜的加工温度区间, 分别在 160, 170, 180, 190 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下对 PE-LD 2426H 进行了流变性能实验。

在流变实验中发现, 当温度为 160 $^{\circ}\text{C}$ 时, PE-LD 2426H 熔体破裂的临界剪切速率为 415 s^{-1} ; 温度为 170 $^{\circ}\text{C}$ 时, 熔体破裂的临界剪切速率为 464 s^{-1} ; 温度为 190 $^{\circ}\text{C}$ 时, 熔体破裂的临界剪切速率为 486 s^{-1} 。这说明在 160 $^{\circ}\text{C}$ 下, 熔体破裂时的临界剪切速率较低, 不适宜吹膜生产。故 PE-LD 2426H 在吹膜时的加工温度区间为 170~190 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 吹膜工艺条件对薄膜性能的影响

在保持牵引速度、冷却温度、薄膜厚度不变的条件下, 考察了薄膜生产过程中加工温度和吹胀比对薄膜各项性能的影响。图 1 为加工温度和吹胀比对 PE-LD 2426H 薄膜拉伸性能的影响。

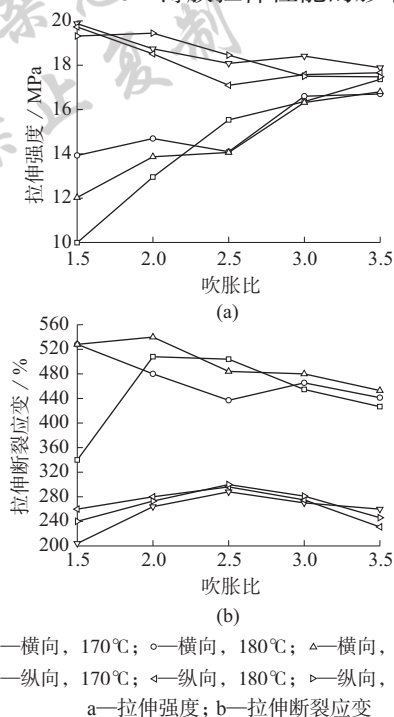


图1 加工温度和吹胀比对 PE-LD 2426H 薄膜拉伸性能的影响

从图 1 可以看出, 在吹膜加工温度为 170~190 $^{\circ}\text{C}$ 时, 薄膜的横向拉伸强度随吹胀比的增加总体呈增加趋势, 纵向拉伸强度则随着吹胀比的增加总体呈下降趋势。这是因为吹胀比实际上对应的是薄膜的横向膨胀倍数, 吹胀比大即对薄膜的横向拉伸作用大, 从而使分子链沿横向的取向变强, 提高了薄膜的横向拉伸强度, 但相应地会造成薄膜在纵向的取向变弱, 致使薄膜的纵向拉伸强度有所下降。综

合来看,当吹胀比超过 2.5 后,薄膜的横向拉伸强度提升幅度已不大,而纵向拉伸强度也随之基本稳定,且此时加工温度对薄膜横、纵向拉伸强度的影响已变得很小。

另外,从图 1 还可看出,随着吹胀比的增加,纵向拉伸断裂应变先略有上升而后略有下降,而吹膜加工温度对其影响并不明显;当吹胀比由 1.5 增加到 2.0 时,加工温度为 170℃ 的薄膜横向拉伸断裂应变提升幅度较大,而后随着吹胀比继续增加有所下降,但下降幅度并不大,其它加工温度下薄膜的横向拉伸强度总体上随吹胀比的增加而下降,但下降幅度也不大。可以发现,当吹胀比超过 2.5 后,加工温度对薄膜横、纵向拉伸断裂应变的影响也变得很小。

图 2 为加工温度和吹胀比对 PE-LD 2426H 薄膜冲击性能的影响。

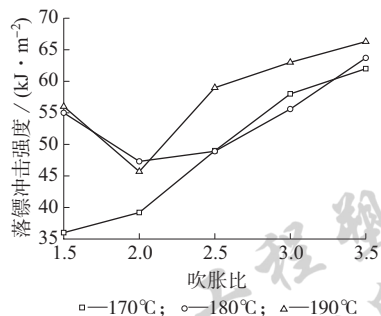


图 2 加工温度和吹胀比对 PE-LD 2426H 薄膜冲击性能的影响

从图 2 可以看出,吹胀比相同时,随着加工温度的升高,薄膜的冲击强度变化规律不明显;但随着吹胀比的增加,薄膜的冲击强度总体上增大,亦即薄膜冲击强度的变化对吹胀比更敏感。同时也可发现,当吹胀比超过 2.5 时,不同加工温度下薄膜的冲击强度已相差不大。

图 3 为加工温度和吹胀比对 PE-LD 2426H 薄膜雾度的影响。

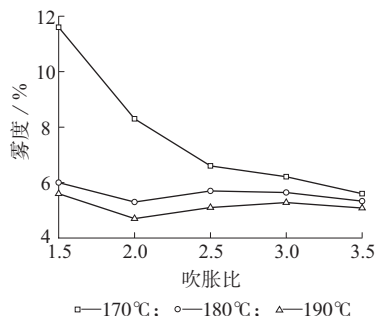


图 3 加工温度和吹胀比对 PE-LD 2426H 薄膜雾度的影响

从图 3 可以看出,吹胀比相同时,提高加工温度,薄膜的雾度降低,透明性变好。这主要是由于在吹膜生产过程中,提高加工温度使分子链产生松弛,

取向减弱,同时影响了薄膜结晶过程中表面的不规则程度,结晶度降低,从而使薄膜的透光度提高^[4]。另外,除加工温度为 170℃ 时薄膜的雾度随着吹胀比增加而迅速降低外,其它两种加工温度下薄膜的雾度随吹胀比的增加基本没有变化,当吹胀比超过 2.5 后,3 种加工温度下的薄膜雾度已相差不大。

综合以上分析可以看出,随吹胀比的增加,薄膜的横向拉伸强度、冲击强度总体上得到提高,透明性总体上变好,其余性能变化不大。所以吹胀比以 3.0 或 3.5 为宜,但吹胀比过大会引起膜泡蛇形摆动,致使薄膜产生褶皱,故最终确定吹胀比为 3.0。另外,在此吹胀比下,加工温度为 170~190℃ 时,薄膜的各项性能之间的差异总体上已经很小,考虑到实际生产中为减少能耗、节省成本,加工温度以较低为宜,故确定吹膜的加工温度为 170℃。

3 结论

(1) PE-LD 2426H 具有分子量低、分子量分布宽、熔点低、结晶度低等特点,因而使其在吹塑薄膜过程中具有较好的加工性能,可降低能耗,吹制的薄膜雾度低,光学性能好。

(2) 流变实验发现, PE-LD 2426H 在吹膜时的加工温度区间为 170~190℃。

(3) 当吹胀比为 3.0 时,薄膜的生产过程稳定,具有较高的横向拉伸强度、冲击强度和较好的透明性,且在此吹胀比下加工温度对薄膜性能的影响很小,为降低能耗,降低成本,选择加工温度为 170℃。

参考文献

- [1] 徐伟强,郑昌仁. 聚烯烃分子量及分子量分布对其物理机械性能的影响[J]. 现代塑料加工应用,1992(1):54-58.
Xu Weiqiang, Zheng Changren. The effect of molecular weight and molecular weight distribution on the physical and mechanical properties of polyolefin[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 1992(1):54-58.
- [2] 洪定一. 塑料工业手册——聚烯烃[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998:384-385.
Hong Dingyi. Guidebook on plastic industry—Polyolefin[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998:384-385.
- [3] 桂祖桐. 聚乙烯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000:54-55.
Gui Zutong. Polyolefin resin and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000:54-55.
- [4] 王艳芳,赵丽梅,苏一凡,等. 燕化管式法 LDPE 装置薄膜级产品性能及应用[J]. 合成树脂及塑料,2004,21(4):16-20.
Wang yanfang, Zhao Limei, Su Yifan, et al. Properties and application of BYPC tubular process LDPE[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2004, 21(4):16-20.