

无机化合物对填充 PE 薄膜性能影响的研究^{*}

俞进见

周 健

(常州改性塑料厂有限公司,常州 213001) (江苏技术师范学院材料工程学院,常州 213001)

摘要 以 CaCO_3 、 BaSO_4 、滑石粉为填料,以低密度聚乙烯(LDPE)为基体,通过共混、挤出工艺制得无机填充母粒,将填充母粒与 LDPE、线性低密度聚乙烯(LLDPE)按一定比例混合,通过吹塑成型获得不同无机填料改性聚乙烯(PE)薄膜,并对其力学性能和光学性能进行了测试和分析。结果表明, CaCO_3 、 BaSO_4 、滑石粉质量分数低于 15% 时,能增加 PE 薄膜的拉伸强度,而且 BaSO_4 、滑石粉改性 PE 薄膜的光学性能比 CaCO_3 改性 PE 薄膜效果好。

关键词 低密度聚乙烯 无机填料 透明 改性 雾度

由于聚乙烯(PE)地膜覆盖具有增温、保水、防虫、防草等功能,该项技术的使用带来了农业生产方式的改变和农业生产力的飞跃。我国于 20 世纪 70 年代末才开始在农业生产上使用塑料地膜覆盖技术,但却后来居上,取得了农用塑料膜产量和使用量两个世界第一,大致相当于世界其它国家总和的 1.6 倍。农用塑料薄膜主要是棚膜和地膜,另外还包括遮阳网、防虫网、饲草用膜及农用无纺布等。塑料薄膜广泛用作日光温室、塑料大棚及各种塑料小拱棚的覆盖材料。塑料改性能在保证使用性能要求的前提下降低塑料制品的成本。我国塑料材料或制品的总成本中原材料的费用占总成本的 70% 以上,因此通过塑料改性技术,尽可能降低原材料费用,将会使总成本显著下降,从而给生产企业带来巨大经济效益。随着农业科学技术的迅速发展,对农用塑料膜的需求量将会继续增长。因此无机物填充改性 PE 塑料薄膜引起了人们的重视^[1-4]。笔者考察了无机填料 CaCO_3 、 BaSO_4 、滑石粉对低密度聚乙烯(LDPE)薄膜力学性能、光学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

LDPE: Q281, 中国石化上海石油化工股份有限公司;

线性低密度聚乙烯(LLDPE): 中国天然气股份有限公司大庆石化公司;

滑石粉: 18 μm , 市售;

CaCO_3 : 18 μm , 市售;

BaSO_4 : 20 μm , 市售;

润滑分散剂: TAS-2A, 苏州兴泰国光化学助剂有限公司。

1.2 主要仪器、设备

高速混合机: SHR-10A 型, 江苏白熊机械有限

公司;

双螺杆挤出造粒机组: SHJ-35 型, 中国广达橡塑机械厂;

塑料挤出机: SJ30 $\times$ 28 型, 大连橡胶塑料机械厂工业公司;

吹膜机: SJ-FM400 型, 大连橡胶塑料机械厂工业公司;

卷取装置: SJ-FM400 型, 大连橡胶塑料机械厂工业公司;

电子万能试验机: WDT-20D 型, 长春第二试验机有限责任公司;

熔体流动速率(MFR)试验机: ZRE1452 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

透光率/雾度测定仪: WGT-S 型, 上海精密科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) 无机填充母粒的制备

将 CaCO_3 、 BaSO_4 、滑石粉分别与 TAS-2A 润滑分散剂、LDPE 按一定比例在高速混合机中进行高速混合, 混合均匀后, 出料。然后将混合料加入到双螺杆挤出造粒机组的加料斗中, 物料在螺杆的转动下, 经过熔融混合挤出成条, 通过冷水槽冷却, 牵引到切粒机切粒, 分别得到 CaCO_3 母粒、 BaSO_4 母粒、滑石粉母粒。无机填充母粒的制备配方如表 1 所示。挤出造粒机组各段温度分别为 80、100、120、140 $^{\circ}\text{C}$;

表 1 无机填充母粒的制备配方

母粒	LDPE	TAS-2A	BaSO_4	CaCO_3	滑石粉
BaSO_4 母粒	13	7	80		
CaCO_3 母粒	17	8		75	
滑石粉母粒	8	4			88

^{*} 国家自然科学基金资助项目(40973046)

收稿日期: 2010-07-05

螺杆转速为 120 r/min。

(2) 吹塑薄膜

吹塑薄膜的主要实验配方见表 2。将上述制备的 CaCO₃ 母粒、BaSO₄ 母粒、滑石粉母粒分别与 LL-DPE、LDPE 按表 2 的配方混合。用挤出吹膜机组吹塑薄膜,制得改性 PE 塑料薄膜。挤出吹膜机组各段温度分别为 80、120、130℃,牵引比为 4:1,吹胀比为 3:1。

表 2 吹塑薄膜的实验配方 %

编号	LLDPE	LDPE	BaSO ₄ 母粒	CaCO ₃ 母粒	滑石粉母粒
1	30	70			
2	25	70	5		
3	20	70	10		
4	15	70	15		
5	10	70	20		
6	25	70		5	
7	20	70		10	
8	15	70		15	
9	10	70		20	
10	25	70			5
11	20	70			10
12	15	70			15
13	10	70			20

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040.3-2006 测试;
MFR 按 GB/T 9341-2000 测试;
光学性能按 GB/T 2410-1980 测试。

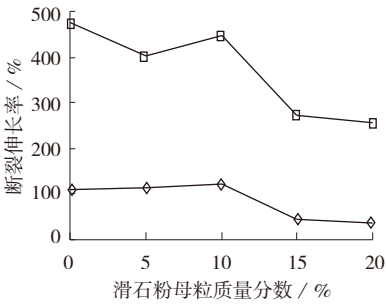
2 结果与讨论

2.1 无机填料对改性 PE 塑料薄膜力学性能的影响

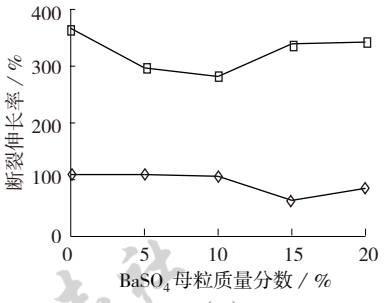
无机填料对改性 PE 塑料薄膜力学性能的影响如图 1、图 2 所示。

从图 1、图 2 可以看出,当 BaSO₄ 母粒质量分数为 5%~15% 时,改性 PE 薄膜的纵向拉伸强度大于横向拉伸强度,而其纵向断裂伸长率低于横向断裂伸长率。其原因是在制备 PE 薄膜过程中,吹塑薄膜的牵引比大于吹胀比,导致 BaSO₄ 改性 PE 薄膜中大分子链或链段的纵向取向程度高于横向取向程度。

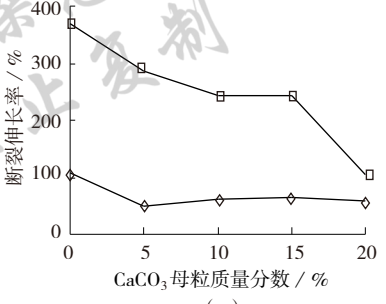
从图 1、图 2 还可以看出,当 BaSO₄、CaCO₃、滑石粉 3 种无机填充母粒的质量分数低于 15% 时,其改性 PE 塑料薄膜的拉伸强度基本高于纯 PE 薄膜的拉伸强度。主要是由于 3 种无机填充母粒的质量分数为 5%~15% 时,其在 PE 树脂中可以形成某种较密集的堆砌方式,当薄膜受到拉伸应力时,无机颗粒能起到承受拉伸应力作用,从而提高了改性 PE



(a)



(b)



(c)

□—横向; ◇—纵向

a—滑石粉母粒; b—BaSO₄ 母粒; c—CaCO₃ 母粒

图 1 无机填料对改性 PE 塑料薄膜断裂伸长率的影响

薄膜的拉伸强度。但无机颗粒不具有延伸作用,所以其改性 PE 薄膜的断裂伸长率会有所降低。随着无机填充母粒含量的继续增加,无机填料自身的吸附聚集作用加强,使改性 PE 薄膜微观结构的聚集状态向不利的方向发展,力学性能衰减严重。根据无机填料填充的堆砌理论,无机填料与基体树脂界面存在大小不一的空穴,受外力时这些缺陷使力学性能随无机填料含量的增加而下降。

2.2 无机填料对改性 PE 塑料薄膜光学性能的影响

图 3、图 4 示出无机填料对改性 PE 塑料薄膜透光率、雾度的影响。由图 3、图 4 可知,随着 BaSO₄、CaCO₃、滑石粉 3 种无机填料含量的增加,改性 PE 薄膜的透光率均有不同程度的下降,其雾度均有不同程度的增加。当无机填充母粒质量分数低于 20% 时, BaSO₄ 母粒对 PE 薄膜的透光性能和雾度影响最小,其透光率最多只降低 7.9%,雾度最多增加

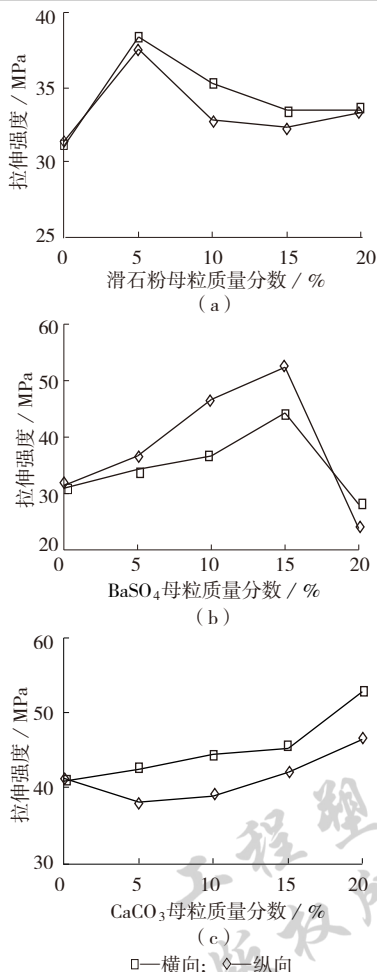
a—滑石粉母粒; b—BaSO₄母粒; c—CaCO₃母粒

图2 无机填料对改性 PE 塑料薄膜拉伸强度的影响

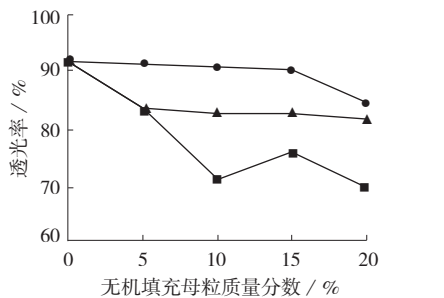


图3 无机填料对改性 PE 塑料薄膜透光率的影响

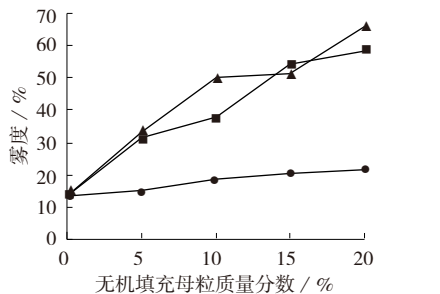


图4 无机填料对改性 PE 塑料薄膜雾度的影响

62%; 滑石粉填料对 PE 薄膜的透光性能和雾度的综合影响其次, 其透光率最多降低 10.9%, 雾度最多增加 394%; CaCO₃ 对 PE 薄膜的透光性能和雾度的综合影响最大, 其透光率最多降低 24.2%, 雾度最多增加 338%。其原因可能与不同无机填料的颗粒形态有关, 有研究表明, 无机填料的形状、粒径、长径比和折光率对改性 PE 薄膜的透光率、雾度和散射光透过率影响较大, 片状结构的无机填料粒度越小、长径比越大, 折光率与 PE 越接近, PE 薄膜的光学性能越好。

2.3 无机填料对改性 PE 塑料薄膜 MFR 的影响

无机填料对改性 PE 塑料薄膜 MFR 的影响如图 5 所示。

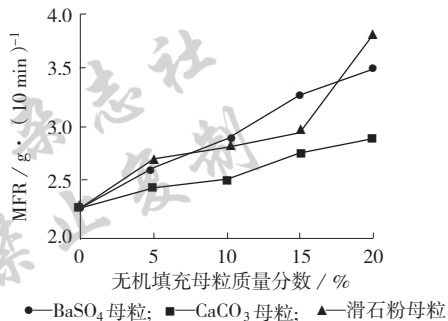


图5 无机填料对改性 PE 薄膜 MFR 的影响

由图 5 可知, 随着 BaSO₄、CaCO₃、滑石粉 3 种无机填料含量的增加, 改性 PE 薄膜的 MFR 变化不大。其主要原因是在 3 种填充母粒的制备中, 润滑分散剂 TAS-2A 的用量基本上是填料的 0.05 ~ 0.1 倍。因此, 随着 3 种无机填料用量的增加, 其改性 PE 共混体系中润滑分散剂用量也随之增加, 起到了平衡该共混体系的熔体流动性的作用, 保证了吹塑成型的稳定性。

3 结论

(1) 当 BaSO₄、CaCO₃、滑石粉 3 种无机填充母粒质量分数低于 15% 时, 改性 PE 薄膜的拉伸强度基本上高于纯 PE 薄膜;

(2) BaSO₄、滑石粉改性 PE 薄膜的光学性能优于 CaCO₃ 改性 PE 薄膜的光学性能;

(3) 使用填充母粒与 PE 共混吹塑 PE 薄膜, 有利于无机填料均匀分散于 PE 基体中, 可获得性能均一的改性 PE 薄膜。

参考文献

- [1] 张思灯, 徐建建, 姚自力, 等. 高填充 CaCO₃ 母料在 LLDPE 薄膜中的应用[J]. 现代塑料加工应用, 2005, 21(1): 50 ~ 53.
- [2] 凌伟, 刘英俊, 王泽生. 高填充、高性能 PE 薄膜专用填充母料的研制[J]. 中国塑料, 1995, 9(1): 49 ~ 52.

[3] 刘英俊. CaCO_3 在塑料薄膜中的应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006(1): 6-9.

[4] 余志伟. 改性粉石英在 PE 薄膜中的应用[J]. 非金属矿, 2000, 23(4): 22-23.

STUDY ON THE EFFECTS OF INORGANIC COMPOUNDS ON THE PROPERTIES OF THE FILLED PE FILM

Yu Jinjian

(Changzhou Plastic Modification Co. Ltd., Changzhou 213001, China)

Zhou Jian

(School of Materials Engineering, Jiangsu Teachers University of Technology, Changzhou 213001, China)

ABSTRACT The polyethylene master batch filled with different inorganic fillers were manufactured by blending and molding with calcium carbonate, barium sulfate, talcum powder as filler and low density polyethylene as the matrix. The different modified PE film was produced by blowing the mixed material which was obtained by mixing filler master batch with LDPE, LLDPE. The mechanical property and optical property of modified PE film were tested and analysed. The test result showed that the modified PE film compared with pure PE film had higher tensile strength, when the usage of calcium carbonate, barium sulfate, talcum powder was less 15 percent, and the optical property of PE film modified with barium sulfate, talcum powder was better than PE film modified with calcium carbonate.

KEYWORDS LDPE, inorganic filler, transparence, modification, haze

全球 LDPE 生产商积极升级换代

目前低密度聚乙烯(LDPE)新的应用领域正在不断拓展,跨国公司开发的新技术也为以往规模不大的市场注入了新的活力。全球 LDPE 生产商都在积极进行装置的更新换代,以确保在竞争中掌握主动权。

新应用和新技术正在不断提升 LDPE 在聚烯烃市场中的地位。2009 年全球 LDPE 需求量约为 1800 万 t,稍高于聚乙烯(PE)总消费量的 26%。目前,全球市场上,LDPE 还主要用于制造薄膜。不过,未来几年,一些应用领域,如电线电缆、医疗行业对 LDPE 的需求增长空间很大。另外,沙特基础工业公司 2009 年开发了一项突破性技术,使用管式反应器生产挤出涂层级 LDPE,掀起了一场产业革命。这种 LDPE 等级现主要用老式的高压釜式反应器生产。沙特基础工业公司在荷兰赫伦共拥有三条管式反应器生产线,总生产能力为 47.5 万 t/a。其中一条生产线已开始生产商业化规模的挤出涂层级 LDPE,产品已被包括 Tetra Pak 公司在内的几家包装公司采用。

由于大型新建装置即将投产,全球聚乙烯(PE)行业受到产能过剩的困扰。然而对于 LDPE 市场来说,这种影响要小得多。因为过去几年新建装置较少,LDPE 产能的整合也早于其它聚烯烃,生产商都在抓紧时间淘汰落后产能,2008~2010 年,LDPE 一些装置的停运使供需基本平衡。

SRI 咨询公司最新发布的研究数据表明,2008~2010 年全球有约 110 万 t/a LDPE 产能永久性关闭,其中,西欧占 50%,北美占 32%,亚洲占 13%,中东欧占 5%。

此外,2009~2010 年全球已确定投运的新增 LDPE 产能为 470 万 t/a,其中,中东占 40%,中东欧占 20%,中国占 10%,亚洲其它地区占 14%,中南美占 7%,西欧占 3%。

中东是 PE 的主要产地,但是该地区 LDPE 产量占全球

的份额相对较小。海湾合作委员会(海合会)国家总的 LDPE 产能刚超过 100 万 t/a:卡塔尔石化公司(Qapco)在卡塔尔麦赛义德拥有 41 万 t/a 的生产能力;沙特乙烯和聚乙烯公司在沙特朱拜勒的 40 万 t/a 装置已于 2009 年投运;开亚(Kemysa)公司在朱拜勒运营着 20 万 t/a LDPE 生产线。在未来几年内,中东地区将增加更多的 LDPE 产能。(中聚网)

双峰分布 ABS 工艺实现升级

吉林石化公司开发的双峰分布 ABS 合成工艺技术近日通过专家验收,标志着中国石油重点项目 20 万 t/a ABS 工艺包核心技术取得重要突破,并依靠自有技术实现产品升级。

据介绍,ABS 是一个受平衡性制约极强的材料,双峰分布 ABS 可望在一定程度上打破 ABS 原有平衡性的束缚,使其在保持刚性指标不变的前提下,具有更高的抗冲击性能。所以,双峰分布 ABS 综合性能更加突出。

此前我国多家企业从国外引进了成套 ABS 树脂生产技术和装置,但大都生产通用级 ABS 树脂,缺乏专用级树脂,难以满足市场对特殊用途 ABS 树脂的需求。目前世界 ABS 树脂的研发趋势是向高性能、多功能的专用树脂发展,以提高产品的附加值和市场竞争能力。

该项目以吉林石化研究院双峰分布 ABS 乳液接枝技术为核心创新技术,以高档 ABS 通用料为主导产品,通过整合中国石油吉林石化、兰州石化和大庆石化 ABS 生产技术和研发成果,形成 20 万 t/a ABS 自有成套技术,用于吉林石化 40 万 t/a ABS 生产扩建项目。

另据美国 SRI 咨询公司预测,今后全球 ABS 年需求增长率为 4.5%,我国更高,达 6.4%。2010 年我国 ABS 树脂市场需求量将达到 450 万 t 左右,2015 年近 490 万 t。我国 ABS 树脂的需求量和进口量均已居全球第一。(慧聪网)