

PE 膜用填充母料的研制

徐冬梅 柳 峰

曾长春

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

摘要 以 CaCO_3 为填料核,低密度聚乙烯(LDPE)为载体制得填充母料并应用于聚乙烯(PE)膜中。研究了不同种类偶联剂活化 CaCO_3 、 CaCO_3 与 LDPE 共混比和 PE 蜡的加入对填充母料的熔体流动速率(MFR)的影响,考察了填充母料在 PE 膜中的应用效果。结果表明,DL-411-D 型铝酸酯偶联剂的活化效果较好; CaCO_3 与 LDPE 为 2:1~3:1 时母料的 MFR 适于薄膜的挤出流延;母料应用于 PE 膜中可达到作为卫生材料的要求。

关键词 碳酸钙 低密度聚乙烯 填充母料 挤出吹塑 挤出流延

矿物填充塑料除了可以降低成本、减少合成树脂消耗、改善塑料制品性能如制品的硬度、弹性模量、尺寸稳定性和热稳定性、印刷效果等之外^[1-2],还可以提高塑料制品的光降解性能,对减轻白色污染具有重要意义^[3]。 CaCO_3 作为无机矿物填料的一种,其价格低廉、来源丰富、无毒、无味、无刺激性、易干燥、不含结晶水,可以增加制品白度,柔软、自粘性好,能在塑料中大量填充,易于在高速混合机中进行干态包覆,改善塑料的熔融流变性能^[4]。将 CaCO_3 粉体制成母料,再填充到制品中,可使制品加工更加稳定,组分更加均一,甚至能提高无机矿物质的填充量^[5]。早期的无机填充母料是以无规聚丙烯(APP)为载体,粒径为 38 μm CaCO_3 为母料核的 APP 母料,主要用于管材、片材^[6]。通过载体的更新,无机矿物质处理技术的发展,母料的应用也由管材、片材扩展到扁丝、打包带、薄膜甚至流延膜领域。

填充母料的基本微粒单元由填料核、偶联层、分散层和增混层即载体层组成。其中偶联层主要是由对填料核和树脂同时起到化学和物理作用的偶联剂及少量交联剂组成,它可以改善填料与树脂间的结合力^[7]。笔者主要探讨了不同偶联剂对 CaCO_3 的活化效果,考察了聚乙烯(PE)膜用填充母料的填料核粉体 CaCO_3 与载体树脂低密度聚乙烯(LDPE)的最佳共混比,并介绍了母料在 PE 膜中的应用效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

LDPE:1C7A,中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司;

CaCO_3 :粒径 15 μm ,江西省三友碳酸钙厂;

硅烷偶联剂:KH550,常州佳通化学有限公司;

钛酸酯偶联剂:NGT-I05,宜兴石油化工助剂有限公司;

铝酸酯偶联剂:hg 001,临沂市怀亮塑料有限公司;

铝酸酯偶联剂:DL-411-D,南京道康宁化学有限公司;

硬脂酸:常州佳通化学有限公司;

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;

甲苯:常州佳通化学有限公司。

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;

熔体流动速率(MFR)仪:XNR-400C 型,河北承德实验机有限公司;

冲片机:CP-25 型,江都市新真威试验机械有限责任公司;

电子拉力机:JDL-2500N 型,苏州市生态机械有限公司;

数字式酸度计:PHS-3C 型,常州市天元机械有限公司;

密度仪:XS-125A 型,高铁科技股份有限公司;

测厚仪:CH-10-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。

1.3 试样制备

(1) 填料活化

将CaCO₃加入混合机中,高速搅拌并升温至100℃,加热烘干10 min后加入计量好的偶联剂(如果是固体偶联剂需先配成无水乙醇溶液),继续混合15 min。将物料放入低速混合槽中,加入称量好的LDPE(用少许的白油湿润)和分散剂硬脂酸,混合10 min出料。

(2) 母料的制备

将混合好的LDPE和活化CaCO₃在挤出机中混配制得母料。挤出机各区段从料斗到机头的温度分别为170、175、180、190、190、195、200、195℃,主机频率15 Hz,主机电流24.2 A。

(3) 吹膜工艺及试样制备

采用塑料薄膜吹塑机组,1~3区温度控制分别为155~170、170~175、175~80℃,机头温度180~190℃。LDPE和LLDPE质量比为3:1,母料填充质量分数为8%。吹膜成型时,吹胀比为2,牵引速度约为30 m/min,螺杆转速35~40 r/min。薄膜规格折径400 mm×0.06。将薄膜裁切成标准试样。

1.4 性能测试与表征

拉伸强度按GB/T 13022-1999测试;

撕裂强度按QB/T 1130-1991测试;

MFR按GB/T 3682-2000测试,测试温度为190℃,负荷为2.16 kg;

密度按GB/T 1033.1-2008测定;

酸碱度按GB/T 8939-2008测试。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂对填充母料的MFR和平均密度的影响

实验时保持CaCO₃与LDPE共混比为2:1时,用不同种类的偶联剂处理CaCO₃粉体,造粒后,测得母料的MFR,结果如表1所示。

表1 不同偶联剂处理CaCO₃后填充母料的MFR和平均密度

偶联剂种类	MFR/g·10 min ⁻¹	平均密度/g·cm ⁻³
铝酸酯 hg001	7.44	1.32
硅烷 KH550	6.51	1.50
钛酸酯 NGT-405	7.85	1.36
铝酸酯 DL-411-D	8.87	1.37

由表1可见,型号为DL-411-D的铝酸酯偶联剂的效果最佳。这是因为铝酸酯偶联剂的分子属两性结构,一端为亲无机基团,一端为亲有机基团。偶联剂作用于CaCO₃表面时,由于CaCO₃颗粒表面的钙离子及碳酸根离子与大气中水分子接触后发生水

解,产生具有碱性的、疏油的羟基表面,可与铝酸酯偶联剂的亲无机端发生化学结合,产生表面改性的CaCO₃粒子。这些粒子与LDPE共混后,使得偶联剂分子的亲有机端与树脂分子发生缠结作用。

2.2 偶联剂用量对填充母料的MFR值和平均密度的影响

在CaCO₃与PE共混比不变的条件下,考察铝酸酯偶联剂DL-411-D的用量对填充母料的MFR值和平均密度的影响,结果如表2所示。从表2可以看出,偶联剂的用量对母料熔融后的流动性存在着明显的影响,质量分数在0.6%~0.8%范围内,对无机矿物填料的活化效果较好。

表2 DL-411-D用量对填充母料MFR和平均密度的影响

DL-411-D 用量/%	MFR/g·10 min ⁻¹	平均密度/g·cm ⁻³
1.5	7.09	1.34
0.8	14.32	1.39
0.6	15.02	1.34
0.4	8.89	1.43

2.3 CaCO₃和LDPE用量对填充母料的MFR和平均密度的影响

改变CaCO₃与LDPE的用量,以铝酸酯偶联剂DL-411-D进行表面活化处理,研究CaCO₃的最大填充量,测得母料的MFR和平均密度如表3所示。

表3 CaCO₃和LDPE用量对填充母料MFR和平均密度的影响

CaCO ₃ 质量分数/%	LDPE 质量分数/%	MFR/g·10 min ⁻¹	平均密度/g·cm ⁻³
62	35	14.32	1.39
63	34	8.09	1.38
73	24	10.66	1.45
80	17	4.02	1.63
67	30	6.57	1.49

综合表3实验结果并考虑母料熔融后的流动性和母料的成本,CaCO₃的质量分数在63%~73%时,母料的MFR在6~12 g/(10 min)间,能应用于PE薄膜甚至是挤出流延薄膜中。

2.4 PE蜡对母料MFR和平均密度的影响

PE蜡作为一种分散剂(润滑剂类)可以润湿细粉状助剂,避免成型加工中重新凝聚,促进CaCO₃和LDPE在制品中均匀分散,提高流动性即增加MFR。表4示出PE蜡用量对填充母料MFR和平均密度的影响。由表4可知,当PE蜡质量分数增加到10%时,在挤出机机头处明显观察到熔体以盘形状流出机头,无法正常牵引。这是由于PE蜡是低分子聚合物,当其用量增加而PE含量较少时,强度很低以致不足以牵引拉条。但PE蜡对母料及其在

制品中的分散促进作用是显而易见的。

表 4 PE 蜡用量对填充母料 MFR 和平均密度的影响

PE 蜡质量分数 / %	MFR / g · 10 min ⁻¹	平均密度 / g · cm ⁻³
3	15.31	1.34
5	21.25	1.43
7	23.46	1.42

2.5 填充母料在 PE 吹塑膜中的应用

将质量分数为 73% 的 CaCO₃ 制得填充母料, 用于合作单位徐州同创塑胶有限公司的吹膜实验。该母料填充质量分数为 8% 时, 薄膜表面光滑。表 5 示出填充前后同类薄膜的性能对比。由表 5 可知, 其性能仍符合 GB/T 4456 - 1996 聚乙烯包装薄膜中的要求, 纵横向拉伸强度都大于等于 12 MPa, 断裂伸长率大于等于 250%。

表 5 母料填充前后同类薄膜的性能对比

项目	撕裂强度 / kN · m ⁻¹	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
填充前(横向)	65.24	15.67	401
填充前(纵向)	81.47	16.02	345
填充后(横向)	60.14	13.03	302
填充后(纵向)	76.56	13.61	275

2.6 母料的酸碱度

越来越多的 PE 流延膜用于一次性卫生用品中, 且无机矿物填料如 CaCO₃ 等有助于薄膜的透气防水^[8]。以母料的形式将这类无机矿物填料加入到制品中具有易分散且添加量多的特点。笔者制得的母料除了要求 MFR 在 6 ~12 g/(10 min) 外^[9], 对铝酸酯偶联剂 DL-411-D 质量分数为 0.6% 和 0.8% 的母料的 pH 进行了检测, 结果如表 6 所示。母料

表 6 DL-411-D 不同用量时母料的 pH

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8
DL-411-D 用量 / %	0.8	0.8	0.8	0.8	0.6	0.8	0.6	0.8
CaCO ₃ 用量 / %	35	24	17	17	35	32	30	30
LDPE 用量 / %	62	73	80	63	62	62	62	67
pH	8.05	7.54	7.77	7.99	7.92	7.40	6.56	7.56

的各项指标都符合 QBT 1126 - 1991 聚烯烃填充母料中的要求。

3 结论

(1) 以 CaCO₃ 为填料核, LDPE 为载体的母料体系中, 对 CaCO₃ 进行表面处理时, 添加铝酸酯 DL-411-D 偶联剂后的综合效果较好。铝酸酯偶联剂处理 CaCO₃ 时的用量需控制其质量分数在 0.6% 左右。

(2) 用于 PE 膜类尤其是流延膜类的填充母料, CaCO₃ 与 LDPE 共混比为 2 : 1 时, 适量的 PE 蜡有助于改善母料中 CaCO₃ 粉体的分散和母料在制品中的分散。

(3) 笔者研制的母料用于 PE 吹塑膜中, 在满足一般吹塑包装膜指标要求的同时, 可以降低合成树脂的消耗, 降低产品成本。

参 考 文 献

[1] 刘英俊. 滑石粉在塑料中的改性作用及应用展望[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2005 (4) : 3 - 7.

[2] 徐同考. 塑料填充改性母料生产应用与市场[J]. 塑料加工, 2006, 41 (1) : 30 - 36.

[3] 周学永. 聚乙烯 / 碳酸钙复合降解薄膜的研制[D]. 武汉: 华中农业大学, 2001.

[4] 徐同考, 张树彩. 以回收聚烯烃树脂为载体的填充母料生产工艺探讨[J]. 塑料工程, 1990 (4) : 32 - 36.

[5] 李宝智. 碳酸钙粉体表面改性 with 母料加工[J]. 中国粉体工业, 2008 (3) : 5 - 10.

[6] 董建萍, 纪先兰, 雷炎武. 碳酸钙填充塑料成本分析[J]. 化学工业, 2007, 25 (9) : 32 - 37.

[7] 邹雪梅. 活性碳酸钙填充母料的制备与应用[J]. 塑料科技, 2004 (2) : 35 - 38.

[8] 周开德, 谢怀兴, 容土光, 等. 纳米碳酸钙在聚烯烃透气膜中的应用[J]. 塑料工业, 2008, 36 (5) : 61 - 63.

[9] 于庆顺, 杨伟, 李忠明, 等. 聚丙烯流延膜的加工与应用[J]. 工程塑料应用, 2002, 30 (11) : 25 - 27.

DEVELOPMENT OF FILLER MASTER BATCH USED IN PE FILM

Xu Dongmei, Liu Feng

(Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Zeng Changchun

(Xuzhou Tongchuang Plastics Co. Ltd., Xuzhou 221006, China)

ABSTRACT The filler masterbatch used in PE film was prepared with calcium carbonate (CaCO₃) as filler and LDPE as carrier. The effects of CaCO₃ activated by different coupling agents, ratios of CaCO₃ to LDPE and incorporation of PE wax on the melting flow rate (MFR) were investigated. The results showed that the activation effects of aluminate coupling agent on CaCO₃ was excellent; the filler masterbatch was suitable for extrusion casting of film when the ratio of CaCO₃ to LDPE was 2 : 1; the filler masterbatch could be used in PE film to meet the requirement of sanitary material.

KEYWORDS CaCO₃, LDPE, filler masterbatch, extrusion blow molding, extrusion casting