

填料对吹塑聚乙烯微孔薄膜性能的影响

吴智华 刘志民 孟 兵

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要 采用普通吹塑方法,以可发性功能母粒与聚乙烯混合料为原料成功成型了厚度、透气透湿性能和力学性能均可调节的微孔薄膜,重点研究碳酸钙、淀粉、高岭土等填料对聚乙烯微孔薄膜力学性能、透气透湿性能及薄膜微孔结构的影响。

关键词 聚乙烯 微孔薄膜 吹塑成型 填料

聚乙烯(PE)微孔薄膜含有无数孔径为 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 的互通微孔,具有优于普通PE薄膜的渗透性能,近年来在水果保鲜、农作物和植物助长及包装等领域得到日益广泛的应用。

国外对PE微孔薄膜的研究始于20世纪60年代初,现已深入研究了其制造技术^[1~4],使其产品不断完善和发展。但是,国内在这方面的研究起步较晚,成熟的工业化生产PE微孔薄膜技术主要依靠成套设备技术引进。笔者采用普通吹塑方法,以可发性功能母粒和PE混合料为原料,吹塑成功PE微孔薄膜。这种新型的PE微孔薄膜有两个突出的优点:①其微孔尺寸、形态可随加工工艺改变,因此可根据使用要求大幅度地调节微孔薄膜厚度、透气透湿性能和力学性能;②可在普通的挤出吹塑成型机上生产,便于推广应用。用普通吹塑薄膜方法生产PE微孔薄膜是微孔薄膜技术上的一个重大突破。

笔者主要介绍碳酸钙、高岭土、淀粉对PE微孔薄膜力学性能、透气透湿性能及薄膜微孔结构的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

低密度聚乙烯(LDPE):1F7B,北京燕化石油化工有限公司;

超细碳酸钙、高岭土、淀粉、发泡体系、分散剂:工业级,市售。

1.2 设备及仪器

同向双螺杆挤出机:TSS-25型,化工部晨光塑料机械研究所;

塑料切粒机:PQ-50型,化工部晨光塑料机械研究所;

万能试验机:AG-10TA型,日本精工株式会社;

电热真空干燥箱:ZK-82A型,上海仪器厂;

转矩流变仪:XSS-300型,上海轻工模具厂;

吹塑薄膜辅机:359-86型,上海市仪器总厂;

扫描电子显微镜(SEM):LVJSM-5900型,日本Jeol公司;

透气性能测定仪、透湿杯:自制。

1.3 工艺流程

PE微孔薄膜吹塑工艺流程见图1。



图1 PE微孔薄膜吹塑工艺流程示意图

1.4 性能测试

(1) 力学性能:分别按GB/T 1040-1992和HG2-167-65测试拉伸强度和撕裂强度。

(2) 透湿性能:按GB/T 1037-1998(透湿杯法)测试透湿系数。

(3) 透气性能:在一定温度下,使试样两边保持一定气压差,当气体透过薄膜时,高压侧的压力值从高到低变化,以一定的时间间隔为标准,相应测量此时压力变化值,通过计算,以试样单位厚度、单位透气时间的压力变化值($\Delta P/\Delta t$)表征试样的透气性能。透气性能测定仪结构、原理示意图见图2。

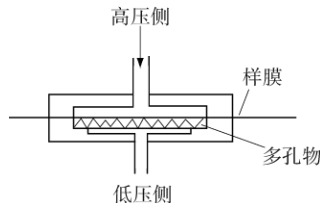


图2 透气性能测定仪结构、原理示意图

(4) SEM观察:将试样在液氮中冷却30 min,冲击断裂,真空镀金,用SEM观察试样表面和断面的形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 填料对 PE 微孔薄膜力学性能的影响

图 3 是填料含量与 PE 微孔薄膜试样纵向撕裂强度的关系曲线。由图 3 可见, 随填料含量的增加, PE 微孔薄膜试样的纵向撕裂强度降低。对于碳酸钙和淀粉而言, 填料含量较小时, 撕裂强度降低较快; 含量较大时, 降低较缓慢。高岭土使 PE 微孔薄膜的纵向撕裂强度呈线性降低。

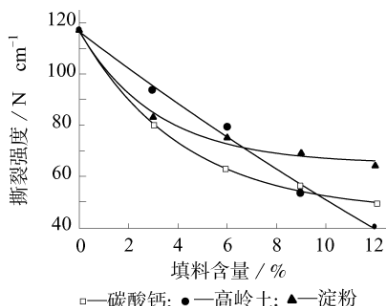


图 3 填料含量与薄膜纵向撕裂强度的关系曲线

图 4 是填料含量与 PE 微孔薄膜试样横向撕裂强度的关系曲线。由图 4 可见, 随填料含量的增加, PE 微孔薄膜试样的横向撕裂强度降低, 尤其是高岭土的影响特别显著。

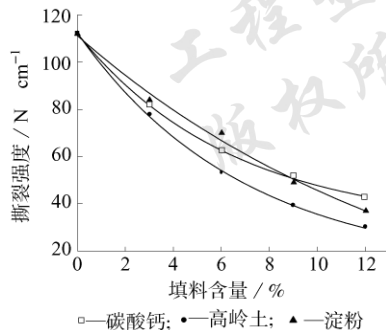


图 4 填料含量与薄膜横向撕裂强度的关系曲线

图 3 和图 4 中填料含量与薄膜撕裂强度的关系曲线说明, 填料的加入会降低 PE 微孔薄膜的撕裂性能。碳酸钙、高岭土和淀粉这 3 种填料中, 淀粉对 PE 微孔薄膜纵横向撕裂强度的影响最小, 碳酸钙次之, 高岭土最大。

图 5 是填料含量与 PE 微孔薄膜试样纵向拉伸强度的关系曲线。由图 5 可见, 随填料含量的增加, 薄膜的纵向拉伸强度降低。

图 6 是填料含量与 PE 微孔薄膜试样横向拉伸强度的关系曲线。由图 6 可见, 随着填料含量的增加, PE 微孔薄膜试样的横向拉伸强度降低。

对比图 5 和图 6 可以看出, 填料对 PE 微孔薄膜的纵向、横向拉伸强度影响显著, 纵横向拉伸强度随

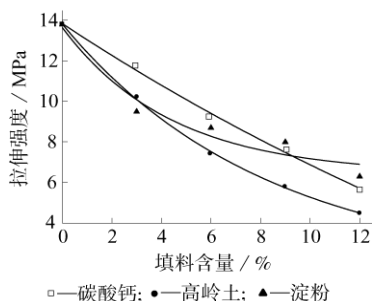


图 5 填料含量与薄膜纵向拉伸强度的关系曲线

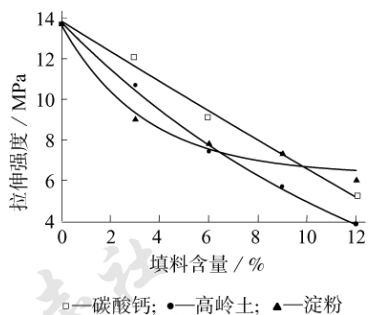


图 6 填料含量与薄膜横向拉伸强度的关系曲线

填料的变化趋势基本相似, 即含碳酸钙和高岭土的体系近似于呈线性变化, 含淀粉的体系则变化较缓慢, 尤其是高含量时, 含淀粉体系的拉伸强度高于含碳酸钙和高岭土的体系。

2.2 填料对 PE 微孔薄膜透湿性能的影响

图 7 是填料含量与 PE 微孔薄膜试样平均透湿系数的关系曲线。由图 7 可见, 随填料含量的增加, PE 微孔薄膜试样的平均透湿系数提高。当填料为碳酸钙和高岭土时, 平均透湿系数提高缓慢; 当填料为淀粉时, 提高较快。淀粉对 PE 微孔薄膜平均透湿系数影响较大可归因于淀粉有较多的羟基, 这些羟基与水分子形成氢键, 极易吸引水分子。

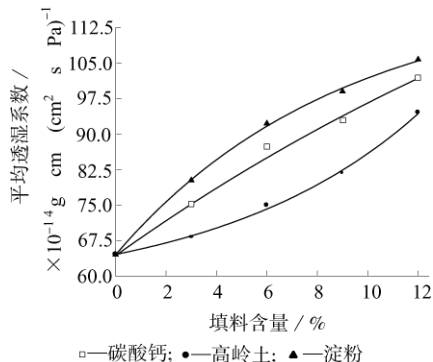


图 7 填料含量与薄膜平均透湿系数的关系曲线

2.3 填料对 PE 微孔薄膜透气性能的影响

图 8 是填料含量与 PE 微孔薄膜的 $\Delta P / \Delta t$ 的关系曲线。由图 8 可见, 随着填料含量的增加, PE 微孔薄膜的 $\Delta P / \Delta t$ 值随之提高, 并且基本上呈线性提

高。在碳酸钙、高岭土和淀粉这 3 种填料中,淀粉的 $\Delta P / \Delta t$ 值提高最大,高岭土次之,碳酸钙最小。

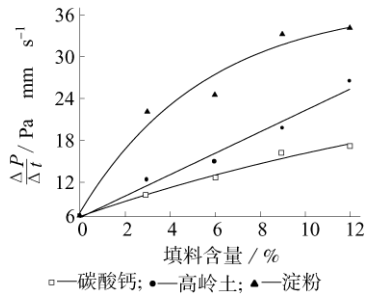


图 8 填料含量与薄膜 $\Delta P / \Delta t$ 的关系曲线

2.4 填料种类对 PE 微孔薄膜微孔结构的影响

很多因素影响 PE 微孔薄膜的泡孔形状、泡孔直径及其分布。笔者着重研究了碳酸钙和淀粉对 PE 微孔薄膜的泡孔形状、泡孔直径及其分布的影响。

图 9 是 PE 微孔薄膜表面微观结构的 SEM 照片。其中图 9a 的碳酸钙含量为 11.5%;图 9b 的淀粉含量为 12.3%。

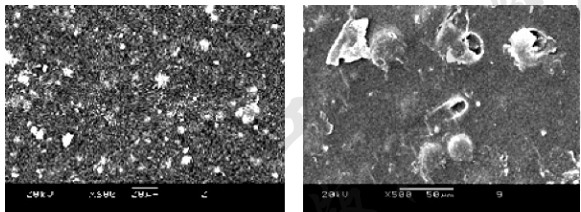


图 9 PE 微孔薄膜表面微观结构的 SEM 照片
a—11.5% 碳酸钙; b—12.3% 淀粉

由图 9 可见,在相近含量下,含淀粉的 PE 微孔薄膜表面的泡孔尺寸较大,填料分散状态较差,且在淀粉颗粒的周围形成较多的穿孔。而碳酸钙在 PE 微孔薄膜中分散均匀,表面的泡孔尺寸较小。

图 10 是 PE 微孔薄膜断面微观结构的 SEM 照片。比较图 10a 和图 10b 可以看出,两种微孔薄膜试样的微孔形状是不规则的,呈狭长形,分布比较均匀;含 14.8% 碳酸钙的 PE 微孔薄膜微孔泡体尺寸

较小,相对密实;含 14% 淀粉的 PE 微孔薄膜微孔泡体尺寸较大,相对稀疏。而且,图 10a 中的微孔泡体形状较图 10b 中的狭长,微孔泡体与泡体之间的间隙较小,甚至相互贯穿。

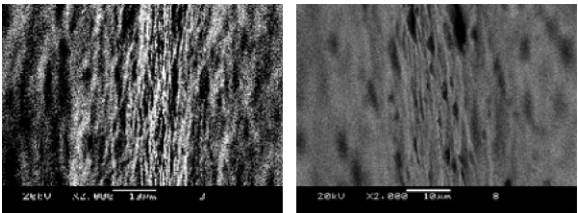


图 10 PE 微孔薄膜断面微观结构的 SEM 照片
a—14.8% 碳酸钙; b—14% 淀粉

3 结论

(1) 碳酸钙、高岭土和淀粉等填料对 PE 微孔薄膜性能影响很大。随着填料含量的增加,PE 微孔薄膜的撕裂强度和拉伸强度随之降低,而透湿系数和透气性能随之提高。其中,淀粉对 PE 微孔薄膜的透湿系数和透气性能影响最大。

(2) 填料对 PE 的成膜影响很大,较少含量的填料也对 PE 的成膜性影响很大。在碳酸钙、高岭土和淀粉这 3 种填料中,碳酸钙的成膜性最好。

(3) 用普通吹塑薄膜法制备的 PE 微孔薄膜的微孔形状呈狭长形、部分呈互通网络结构分布,并且这种结构随加工工艺而变化。

参考文献

- 田春霞,苑会林.防水透气微孔膜.塑料,1998,27:1
- Hale W R, Dohrer K K, Tant M R, et al. A diffusion model for water vapor transmission through microporous polyethylene /CaCO₃ films. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 187 - 188: 483
- Tishchenko G, Rosova E, Elyashevich G K, et al. Porosity of microporous polyethylene membranes modified with polypyrrole and their diffusion permeability to low-molecular weight substances. Chemical Engineering Journal, 2000, 79: 211
- Elyashevich G K, Terlemezyan L, Kuryndin I S, et al. Thermochemical and deformational stability of microporous polyethylene films with polyaniline layer. Thermochemica Acta, 2001, 374: 23

INFLUENCE OF FILLERS ON PROPERTIES OF BLOW MOLDING
MICROPOROUS POLYETHYLENE FILM

Wu Zhihua, Liu Zhimin, Meng Bing

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT With the compound of expandable functional granules and polyethylene as raw materials, the microporous polyethylene film was prepared by blow molding, whose thickness, air and moisture permeability, and mechanical properties were adjustable. The influence of calcium carbonate, kaolin clay and starch on tear strength, tensile strength, moisture coefficient and cell structure of microporous polyethylene films were studied.

KEYWORDS polyethylene, microporous film, blow molding, filler