

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.02.025

聚乙烯膜用发泡母料的应用

徐冬梅¹, 蒯忠发¹, 韦叶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: 分别将发泡剂偶氮二甲酰胺 (AC) 和发泡促进剂 ZnO 预制成母料 A 和母料 B, 然后与低密度聚乙烯 (PE-LD) 混合挤出吹塑薄膜, 并对比了掺混线性低密度聚乙烯 (PE-LLD) 后的变化。结果表明, 母料 A 可以使薄膜发泡, 且随着用量的增加薄膜的密度呈现先下降再升高的趋势, 在母料 A 用量 1.5 份时发泡效果最佳; 添加 1 份母料 B 后, 薄膜泡孔均匀致密, 表面光滑, 母料 A、母料 B 分别以 1.5 份和 1 份同时加入 PE-LD 中, 得到吹塑薄膜的密度为 0.399 g/cm^3 , 拉伸强度为 18.3 MPa, 直角撕裂强度 90.7 kN/m ; 加入 10 份 PE-LLD 代替 PE-LD 时, 对应发泡薄膜的密度为 0.547 g/cm^3 , 拉伸强度为 19.6 MPa, 直角撕裂强度为 90.1 kN/m 。

关键词: 低密度聚乙烯; 薄膜; 发泡; 吹塑

中图分类号: TQ328 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)02-0124-04

Application of Foaming Masterbatch for Polyethylene Membrane

Xu Dongmei¹, Kuai Zhongfa¹, Wei Ye¹, Zeng Changchun²

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

Abstract: Foaming agent azodicarbonamide (AC) and foaming promoter ZnO were added to prepare masterbatch A and masterbatch B respectively, then the mixture of masterbatch A and masterbatch B and low density polyethylene (PE-LD) resin were mixed to blow film, and the effect of whether using PE-LLD or not was compared. The results show that masterbatch A can make the film foaming, and with the increase of the content, the film density decreases first and then increases, the best foaming effect attains at the usage of 1.5 phr; when adding 1 phr masterbatch B, the bubbles are uniform and dense in the film and the film has a smooth surface; when 1.5 phr masterbatch A and 1 phr B are added into PE-LD at the same time, the films have a density of 0.399 g/cm^3 , tensile strength of 18.3 MPa, and tearing strength of 90.7 kN/m ; replacing 10 phr PE-LD by PE-LLD, the corresponding foaming film density is 0.547 g/cm^3 , the tensile strength is 19.6 MPa and right angle tear strength is 90.1 kN/m .

Keywords: low density polyethylene; membrane; foaming; blow molding

聚乙烯 (PE) 膜是一类厚度在 0.25 mm 以下柔软而平整的平面材料, 占据了包装工业的大半江山^[1]。泡沫塑料是大量气体微孔分散于固体塑料中形成的具有质轻、隔热、吸音、减震等功能材料^[2-5]。PE 膜发泡可使包装更轻、更挺 (尺寸稳定)、更省。

吹塑薄膜在合理控制材料、工艺、设备等因素后可实现稳定生产, 已成为塑料薄膜的主要工艺^[6-7]。工业上为了综合工艺、性能和成本等要素, 常用低密度聚乙烯 (PE-LD) 和线性低密度聚乙烯 (PE-LLD) 掺混生产吹塑 PE 薄膜。黄庄丽^[8]在普

通吹膜机上将树脂与发泡剂、成核剂、分散剂和活化剂混合在一起挤出吹塑制备低发泡薄膜, 发现材料配方、塑化温度、挤出速度、冷却时间都会影响发泡效果, 使发泡薄膜的工艺不稳定。

发泡母料^[9-10]是将聚合物基体、载体树脂、发泡剂、分散剂、发泡助剂、加工助剂等高速混合后用双螺杆挤出机挤出造粒而成的^[11-12]。发泡母料不但可解决因粉体发泡剂带来的环境污染和对生产工艺的制约, 还可以大幅度降低企业的生产成本。在泡沫塑料的生产中已得到广泛应用。

基金项目: 江苏高校品牌专业建设工程项目 (PPZY2015B181), 徐州工业职业技术学院科研项目 (1115088659990311)

通讯作者: 徐冬梅, 教授, 主要研究方向为高分子材料加工与改性 E-mail: luncy6@163.com

收稿日期: 2017-11-12

引用格式: 徐冬梅, 蒯忠发, 韦叶, 等. 聚乙烯膜用发泡母料的应用 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(2): 124-127.

Xu Dongmei, Kuai Zhongfa, Wei Ye, et al. Application of foaming masterbatch for polyethylene membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2): 124-127.

制备发泡母粒时发泡剂作为母料核应均匀稳定地载附于载体树脂中,但实际生产中双螺杆挤出机的强剪切作用等因素可能导致发泡剂分解,从而影响发泡母料的发泡效率。此外,当发泡剂的分解温度高于加工温度时,会因发泡剂分解不完全导致发泡效率低甚至不能发泡,需选用氧化锌(ZnO)等金属氧化物促进发泡剂的分解^[14-15]。

笔者分别以偶氮二甲酰胺(AC)为发泡剂、ZnO为发泡促进(活性)剂、PE-LD为载体制备发泡母料和活性母料,然后与PE-LD混合吹膜,考察了母料用量对发泡效果及薄膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

PE-LD: 2102TN26,中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司;

PE-LLD: DFDA7042,中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司;

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC): TD86110756,中国石油天然气有限责任公司;

AC: 江苏索普有限公司;

硬脂酸: 中国石化南京化工厂;

ZnO: 深圳市鑫源恒化工有限公司;

滑石粉: 苏州名匠精细化工有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 上海诺泰化工有限公司;

钛酸酯: 扬州天杨助剂有限公司;

液体石蜡: 江苏品高石化有限公司。

1.2 设备及仪器

高速混合机: SHR-10型,莱州春瑞机械制造有限公司;

真空干燥箱: DZF-6210型,上海贺德实验设备有限公司;

同向配混双螺杆挤出机: CTE-35型,科倍隆科亚(南京)机械有限公司;

密度测试仪: XS365M型,高铁检测仪器有限公司;

电子式拉力试验机: JDL-2500N型,江都市真威试验机械有限公司;

塑料吹膜机组: SJ-45型,山东华茂塑料机械有限公司。

1.3 试样制备

(1) 母料的制备。

包括母料核为发泡剂AC的母料A和母料核

为发泡促进剂ZnO的发泡活化母料B。

母料A的制备: 首先在高速混合机中用钛酸酯偶联剂对母料核滑石粉粉体进行包覆,然后加入事先由分散剂液体石蜡包覆过的载体树脂PE-LD充分混合,将混合料从双螺杆挤出机的主喂料加入,熔融塑化后又与从侧喂料加入的发泡剂再次包覆直至挤出切粒。通过主辅喂料装置驱动电机的频率控制加料量的关系^[13]: 主喂料频率5 Hz时,喂料速率为74.98 g/min;侧喂料频率5 Hz时,对应发泡剂喂料量为37.18 g/min。

母料B的制备: 将ZnO及其他组分在高速混合机混合后一起加入双螺杆挤出机的主喂料后塑化挤出切粒。

母料A/B挤出造粒时挤出机一区~七区温度依次为120,125,130,135,140,145,150℃,机头温度为140℃。

(2) 吹塑薄膜。

薄膜吹塑机组一段、二段、三段及机头的温度分别为180,195,163,152℃。吹膜成型时,牵引速率约5 m/min,螺杆转速为10~15 r/min。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040.3-2006测试,拉伸速率500 mm/min;

撕裂性能按QB/T 1130-1991测试,试验速度200 mm/min;

密度按GB/T 4472-2011测试。

2 结果与讨论

2.1 发泡母料对吹塑工艺的影响

分别以0,1.0,1.5,2.0,3.0份的发泡母料A加到100份PE-LD中混合后进行挤出吹塑(平吹),并对比了母料B和掺混PE-LLD的变化,得到结果如表1所示。由表1可以看出,单独使用母料A时,发泡效果不好,膜泡不稳定;加入母料B后,不管是PE-LD体系还是掺混PE-LLD的体系,发泡效果提升,熔体离膜正常,膜泡稳定,泡孔均匀致密。

2.2 发泡薄膜的物理力学性能

(1) 密度。

分别在PE-LD树脂中加入0,1.0,1.5,2.0,3.0份发泡母料A,经平吹发泡,得到薄膜的密度如图1所示。由图1可见,随着母料A用量的增加,薄膜的密度呈现了先下降再增大的趋势,但均低于不加母料A时的密度,说明母料A的加入促使了薄膜发泡,薄膜中具有大量的气泡。母料A用量为1.5份

表1 不同发泡母料用量时的发泡效果

母料 A 用量 / 份	母料 B 用量 / 份	PE-LD 用量 / 份	PE-LLD 用量 / 份	薄膜发泡情况
1.0	0	100	0	膜泡稳定,有少量泡孔但分布不均匀,膜表面光滑
1.5	0	100	0	膜泡稳定,泡孔增加且分布较均匀,膜表面光滑有光泽
2.0	0	100	0	熔体离模时有少量胀开,膜泡局部不稳定,偶尔出现破洞,泡孔有少量并孔、穿孔和破裂现象
3.0	0	100	0	熔体离模时大量胀开,提膜困难,膜泡不稳定,吹胀比不稳定,泡孔大小不一
2.0	1.0	100	0	熔体离模正常,膜泡稳定,泡孔均匀致密
1.5	1.0	100	0	熔体离模正常,膜泡稳定,泡孔均匀致密
1.5	1.0	90	10	熔体离模正常,提膜顺利,膜泡稳定,泡孔均匀

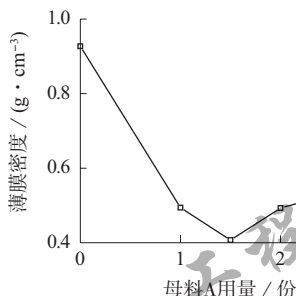


图1 不同发泡母料 A 用量的薄膜密度

时对应的薄膜密度最低,但当母料 A 用量增加时密度出现了增加的趋势,这是因为母料 A 用量增加,导致发气量增加,薄膜厚度薄,包不住气体,造成了泡孔的并孔、穿孔、塌陷甚至破裂等现象。

在母料 A 用量为 1.5 份的配方中再加入 1.0 份母料 B,薄膜的密度则由 0.407 g/cm³ 降为 0.399 g/cm³,这是由于活化母粒中的 ZnO 促进了发泡剂 AC 的分解,提高了发泡效果。在此基础上掺混 PE-LLD 后,薄膜的密度为 0.547 g/cm³。

(2) 拉伸性能。

单独用发泡母料 A 和 PE-LD 混合时,测得薄膜的拉伸性能如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着母料 A 的用量增加,发泡薄膜的拉伸强度呈下降趋势,但在 1.5 份时有个局部的小升高。这是因为发泡后的薄膜制品内部聚集了一些气泡,这些气泡构成了制品内部的缺陷,导致力学性能下降。而母料 A 用量 1.5 份时出现的小升高可能是因为此时的泡孔均匀致密,泡孔间的结构对材料起到了自支撑的作用。母料 A 用量继续增加,导致发气量大,部分

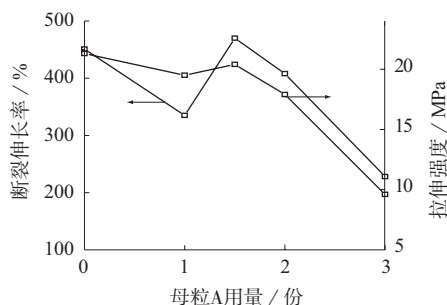


图2 不同发泡母料 A 用量的薄膜拉伸性能

泡孔壁破裂,产生了并孔、穿孔,薄膜的强度降低。

从图 2 还可看出,随着母料 A 的用量增加,发泡薄膜的断裂伸长率出现先降低后小幅上扬之后再下降的趋势。上扬处为母料 A 用量 1.5 份时,发泡薄膜的断裂伸长率为 470%。说明 1.5 份的母料 A 用于吹塑薄膜得到的发泡薄膜的拉伸性能较为优异。

在母料 A 用量为 1.5 份的配方中再加入 1.0 份母料 B,薄膜的拉伸强度由 20.4 MPa 变为 18.3 MPa,这是由于活化母粒中的 ZnO 导致薄膜内部缺陷增多,拉伸强度少许下降。在此基础上掺混 PE-LLD 后,对应发泡薄膜的拉伸强度为 19.6 MPa,这是因为掺混 PE-LLD 的熔体强度较 PE-LD 大,这有利于吹膜时的成膜。

(3) 撕裂强度。

直角撕裂强度是包装薄膜制品的主要性能指标之一。图 3 示出不同发泡母料 A 用量时薄膜的直角撕裂强度。从图 3 可看出,发泡母料 A 用量对薄膜的直角撕裂强度影响不大,当母料 A 用量为 1.5 份时直角撕裂强度高于未发泡薄膜,为 111.5 kN/m,这可能是因为均匀致密的泡孔形成的结构对材料起到了增强的作用。母料 A、母料 B 分别以 1.5 份和 1 份同时添加时,得到吹塑薄膜的直角撕裂强度为 90.7 kN/m;加入 PE-LLD 后,对应发泡薄膜的直角撕裂强度为 90.1 kN/m。

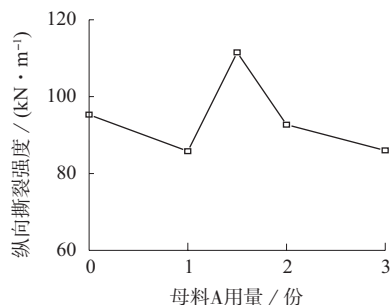


图3 不同发泡母料 A 用量的薄膜直角撕裂强度

3 结论

随着母料 A 用量的增加薄膜的密度呈现先下降再升高的趋势,在母料 A 用量 1.5 份时发泡效果最佳;添加 1 份母料 B 后,薄膜泡孔均匀致密,表面光滑。母料 A、母料 B 分别以 1.5 份和 1 份同时加入 PE-LD 中,得到吹塑薄膜的密度为 0.399 g/cm^3 ,拉伸强度为 18.3 MPa ,直角撕裂强度 90.7 kN/m ;加入 10 份 PE-LLD 代替 PE-LD 时,对应发泡薄膜的密度为 0.547 g/cm^3 ,拉伸强度为 19.6 MPa ,直角撕裂强度为 90.1 kN/m 。

参考文献

- [1] 杨文忠,伍杰峰,冯润财,等. 聚乙烯薄膜加工方法及 BOPE 新产品[J]. 塑料工业,2013,41(3):116—119.
Yang Wenzhong, Wu Jiefeng, Feng Runcai, et al. Process of polyethylene film and BOPE new product[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(3):116—119.
- [2] 郭娟,张进. 助剂对聚烯烃发泡母料性能的影响[J]. 塑料科技, 2008,36(8):46—49.
Guo Juan, Zhang Jin. Effect of additives on properties of foaming master batch of polyolefin[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(8):46—49.
- [3] 郭娟. 聚烯烃发泡母料的研制[D]. 北京:北京化工大学,2009.
Guo Juan. The development of the polyolefin foam masterbatch[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2009.
- [4] 赵云芳. 吹膜级 PBS/PLA 复合材料的制备与性能研究[J]. 工程塑料应用,2016,44(1):41—44.
Zhao Yunfang. Preparation and properties of PBS/PLA blown composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(1):41—44.
- [5] 郭鹏,徐耀辉,张师军,等. 聚乙烯发泡材料研究进展[J]. 石油化工,2015(1):261—266.
Guo Peng, Xu Yaohui, Zhangshijun, et al. Progresses in research of polyethylene foaming materials[J]. Petrochemical Technology, 2015(1):261—266.
- [6] 曾长春. 聚乙烯吹塑薄膜缺陷分析及对策[J]. 化工时刊,2016, 30(9):31—34.
Zeng Changchun. The defects analysis and tactics of polyethylene blowing film[J]. Chemical Industry Times, 2016, 30(9):31—34.
- [7] 李亚东,魏松,白宝丰,等. PVA-CP1220T10 吹塑薄膜加工工艺及性能研究[J]. 塑料工业,2007,35(8):34—36.
Li Yadong, Wei Song, Bai Baofeng, et al. Study on processing technology and property of blow-extrusion PVA-CP1220T10 film[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(8):34—36.
- [8] 黄庄丽. 低发泡吹塑薄膜成型工艺[J]. 现代塑料加工应用, 1992(1):39—41.
Huang Zhuangli. Study on fabrication technique of the low blown foam special film[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 1992(1):39—41.
- [9] 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 master batch used in PE film[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(12):50—52.
- [10] 李垂祥,杨雷,姜曙光,等. 发泡剂 ADC 母料在 EVA 发泡制品中的应用[J]. 塑料助剂,2013(4):35—38.
Li Chuixiang, Yang Lei, Jiang Shuguang, et al. Application of blowing agent ADC in Msaterbatch on EVA Foam Products[J]. Plastics Additives, 2013(4):35—38.
- [11] 王梓刚. EVA(乙烯-醋酸乙烯共聚物)发泡填充母料的制备方法, CN1793213[P].2006-06-28.
Wang Zigang. EVA(ethylene/vinyl acetate copolymer)foam filler master batch preparation methods, CN1793213[P].2006-06-28.
- [12] 吴俊涛,周琼,甄红宇,等. 发泡剂 AC 的热分解活化机理及影响因素[J]. 橡胶工业,1999(7):387—388.
Wu Juntao, Zhou Qiong, Zhen Hongyu, et al. Activation mechanism and effective factors for thermal decomposition of blowing agent AC[J]. China Rubber Industry, 1999(7):387—388.
- [13] 高永斌. 失重秤的日常维护和故障检修[J]. 合成技术及应用, 2013(3):51—54.
Gao Yongbin. Daily Maintenance and troubleshooting of loss-in-weight feeder[J]. Synthetic Technology & Application, 2013(3):51—54.
- [14] 吴智华,刘志民,孟兵,等. 填料对吹塑聚乙烯微孔薄膜性能的影响[J]. 工程塑料应用,2004,32(12):11—12.
Wu Zhihua, Liu Zhimin, Meng Bing, et al. Filler on the properties of blow molding polyethylene microporous membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(12):11—12.
- [15] 孙思远,彭宗林,姜述芹,等. 纳米氧化锌在天然橡胶发泡中的活化作用[J]. 合成橡胶工业,2012,35(3):216—219.
Sun Siyuan, Peng Zonglin, Jiang Shuqin, et al. Activation effect of nano-zinc oxide on foaming of natural rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2012, 35(3):216—219.
- [16] 崔小明. 聚乙烯蜡的生产及应用前景[J]. 精细与专用化学品, 2014,22(2):33—36.
Cui Xiaoming. The prospect of production and application of polyethylene wax[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2014, 22(2):33—36.

(上接第 119 页)

- [15] 蔡智敏. 聚乙烯蜡在塑料加工中的应用[J]. 当代化工, 2013(1):86—90.
Cai Zhimin. The application of polyethylene wax in the processing of plastics[J]. Contemporary Chemical Engineering, 2013(1):86—90.