

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.10.028

塑料薄膜用母料研究进展^{*}

徐冬梅¹, 刘太闯¹, 张玉红², 曾长春³

[1. 徐州工业职业技术学院, 江苏徐州 221140; 2. 山东时风(集团)有限责任公司, 山东聊城 252800;

3. 徐州同创塑业有限公司, 江苏徐州 221006]

摘要:介绍了母料在塑料薄膜中的应用,综述了近年来母料制备中对母料核、偶联层、分散层及载体树脂的研究,论述了薄膜用功能性母料的应用以及多功能性母料的开发。

关键词:塑料薄膜;母料;功能化;分散;相容

中图分类号:TQ32 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)10-0121-04

Research Progress of Masterbatch for Plastics Film

Xu Dongmei¹, Liu Taichuang¹, Zhang Yuhong², Zeng Changchun³

(1. Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China; 2. Shandong Shifeng Group Co., Ltd., Liaocheng 252800, China;

3. Xuzhou Tongchuang Plastic Industry Co., Ltd., Xuzhou 221006, China)

Abstract: The application of masterbatch in plastic film was introduced. The recent researches in preparation of masterbatch were summarized from masterbatch nuclear, coupling layer, distribution layer and carrier resin are summarized. The development and applications of functional masterbatch were discussed.

Keywords: plastic film; masterbatch; functional; dispersion; compatibility

塑料母料是塑料助剂超常量地载附于树脂中制成的浓缩体。塑料助剂的母料化可以降低原材料及工艺成本,提高生产效率,改善劳动环境,赋予塑料制品不同性能,被塑料加工行业普遍使用。

母料在塑料薄膜中应用广泛,从改善薄膜性能角度看,包括了填充、开口滑爽、吸湿、防紫外线、防雾滴、抗静电、降解等多方面^[1-2]。

1 母料的制备

塑料母料的成分主要包括母料核、偶联层、分散层和载体树脂。

1.1 母料核

母料的最内层是母料核,这是母料中最基本也是最重要的成分,决定了母料的性质和用途。

母料核的粒度要细小而均匀。因为粒度越细、比表面积越大,与基体树脂的界面结合越好,在拉伸应力作用下与基体树脂一起移动、变形时承受外界负荷的有效截面就增加。李星明^[3]用2700目(约6 μm)的超细碳酸钙(CaCO₃)制备的母料用于聚乙烯(PE)制品中取得了较好的效果。

母料核一般为无机粉体材料或有机小分子,但与树脂间的亲合力小,造成在载体树脂中的分散不均匀。这就要求在制备母料时对母料核进行表面改性处理,以降低其表面

能。表面改性除可用高速捏合机和连续机组加工改性外,还可以加入偶联剂或相容剂进行改性^[4]。

1.2 偶联层

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以及少量交联剂组成。偶联剂为两性物质,能改善材料的粘结强度、耐水性、抗老化性等,同时还可提高填料用量并降低制造成本,使材料的利用价值显著增加。用偶联剂作表面改性剂成本相对较高。

龚春锁等^[5]采用钛酸酯偶联剂改性无机填料,分析了改性后的填料的活化度和吸油值,确定了偶联剂的用量和最佳的处理工艺。

肖俊峰等^[6]采用稀土偶联剂、铝酸酯和硬脂酸对CaCO₃进行表面改性,研究得出稀土偶联剂可在CaCO₃表面形成较牢固的物理和化学配位,获得的稀土“壳-核”结构具有较强的偶联作用。

许凤林等^[7]用X-射线衍射的方法,分析了PE/有机膨润土母料稀释注射试样,证实了接枝PE在PE/有机膨润土复合体系不易形成插层或剥离结构,提高了有机膨润土在

^{*} 江苏省产业化推广项目(201305886599925)

联系人: 徐冬梅,副教授,主要研究方向为高分子材料加工与改性
收稿日期: 2014-07-25

基体 PE 中的分散性,有利于复合试样力学性能的改善与提高。

章苏宁等^[8]在非隔氧条件下,以溶液法合成无规聚丙烯接枝马来酸酐(APP-g-MAH),将其用作界面改性剂制得等规聚丙烯(iPP)/APP-g-MAH/CaCO₃复合材料,CaCO₃的团聚现象明显减少,与树脂的界面相容性得到明显改善。

1.3 分散层

分散层由分散剂组成,主要是润湿细粉状助剂,可促进母料核在载体树脂和塑料制品中的均匀分散。

低温等离子体技术在无机粉体表面改性中得到了很好的应用^[9]。低温等离子聚合在无机粉体表面生成纳米级聚合物膜,可降低粉体的表面能,改善其在有机载体中的分散性,有助于提高粉体与聚合物基体的结合强度,从而改善其复合材料的力学性能。Zhu F等^[10]在放电气压16 Pa、放电功率55 W的条件下,用丙烯酸等离子体对纳米TiO₂颗粒表面处理2 h,在TiO₂粉体表面生成了一层结合紧密的有机物丙烯酸膜。Ji Gending等^[11]用此技术研究了CaCO₃粉体的表面性能。经等离子体处理后CaCO₃粉体的表面接触角明显增大,表面性质由亲水性向亲油性转变。

彭劲国等^[12]利用硬脂酸在丙酮中的溶解性和丙酮对CaCO₃的分散性,以丙酮为溶剂对重质CaCO₃进行表面改性,使硬脂酸均匀包覆在重质CaCO₃表面,改性后重质CaCO₃能均匀分散于树脂基体中,使复合材料力学性能有较大提升。

蒋惠亮等^[13]用阴、阳、非离子表面活性剂处理由Ca(OH)₂低温搅拌碳化制备超细CaCO₃。得出某些阴离子、非离子表面活性剂可有效地抑制CaCO₃晶粒的团聚,使制得的CaCO₃粉体的粒度小于1 μm,且使其粒度分布明显变窄,而阳离子表面活性剂对防团聚则无明显作用。复配表面活性剂比单一表面活性剂更能有效地防止超细CaCO₃的团聚,使其团聚粒径明显降低,粒径分布明显变窄。

张思灯等^[14]分别以EVAC、POE作为分散树脂制备用于PE-LLD薄膜的高钙填充母料,其中POE或EVAC可以降低薄膜料的黏度,改善加工流动性;并能促进CaCO₃分散,提高薄膜的力学性能。

1.4 载体层

载体层是连接母料核与成型树脂的过渡层,由载体树脂构成。主要作用是承载母料核并使其均匀分散在塑料制品中。母料的载体也由最初的APP发展到低密度聚乙烯(PE-LD),再发展到液相本体法PP粉料,以及到现在的弹性体、无载体多元化。

林光强等^[15]研究了熔体流动速率(MFR)为20,40,80 g/10 min的三种PE-LD树脂对色母粒流变性能的影响,

得出了MFR越高色母粒加工流动性越好。色母粒着色力和分散性随高MFR PE-LD含量增加先提高后下降。

埃克森美孚化工公司生产的Vistamaxx™丙烯基弹性体因其具有颜料易分散和高的冲击强度可用作母料的载体,该载体具有良好的着色性能和温度稳定性能。较好地实现减少生产过程中的废料,降低了产品成本。

谢文清^[16]在将物料通过气流粉碎机解聚时,加入解聚偶联剂,制得高分散纳米CaCO₃。加入各种塑料功能助剂,可提高与聚合物的相容性,并制成高分散高填充无载体母料。

安孝善等^[17]以水代替长链氨基酸作为蒙脱土插层剂即用水辅熔融法制备了尼龙(PA)6/纳米蒙脱土母料,可用于PA6/蒙脱土纳米复合材料。母料中蒙脱土大部分以单片形式均匀地分散在基体中。以该母料制成的PA6/蒙脱土纳米复合材料的力学强度高于纯PA6。

程晓静等^[18]将MFR分别为40和7 g/10 min的两种PE-LD按不同共混比制备聚烯烃色母粒,从着色性能、流动性能和颜料分散性方面与添加了10%聚乙烯蜡的同类色母粒作比较,得出了高MFR的PE-LD适用于聚烯烃色母粒,既可作为载体又起到分散剂的作用。

2 功能性母料在塑料薄膜中的应用

不同使用环境要求塑料制品具有阻燃、增透、抗菌、耐候、抗静电、仿金属、仿木等一种或多种功能^[19],功能母料就是可以赋予制品某些特殊性能的母料。塑料薄膜要求的功能包括了开口滑爽、防老化、防雾滴、防静电、降解等。

2.1 开口滑爽母料

薄膜开口剂的作用主要是使薄膜表面产生凸凹面,抑制薄膜之间的表面粘连,使薄膜更容易分离。薄膜市场上常用的开口剂为硅藻土、合成SiO₂和特殊滑石粉等。近几年,国内一些聚烯烃生产企业用磷酸氢钙做原料制备开口剂母料用于生产,获得了很好的效果^[20]。侯雅丽等^[21]用磷酸氢钙作开口剂制备了开口母料,用于生产PE-LD薄膜,产品各项性能均达到行业质量标准,且成本较低,具有较好的社会效益和经济效益。

2.2 防老化防雾滴母料

周立国等^[22]通过硬脂酸乙酯、甲酸乙酯、无水乙醇、金属钠、二聚甘油、1,2-二溴乙烷等原料合成非离子Gemini表面活性剂——Gemini硬脂酸二聚甘油酯,将其用在农用塑料薄膜上,取得了较好的防雾滴的效果。

李青青等^[23]将三乙醇胺月桂酸单酯作为防雾滴剂应用于PE-LD中制备防雾塑料薄膜。结果表明,薄膜防雾滴效果显著,且不影响力学性能和透光率。

2.3 防静电母料

王晓等^[24]研究发现预氧化PP/抗静电剂/PP三元共

混料的表面电阻率的下限值可达 $10^6 \Omega$ 数量级,将其作为母料与普通 PP 共混,成功制作出了防静电薄膜。

王磊等^[25]通过无机-有机杂化工艺,成功地制备出黑色防静电热控薄膜。采用多项有效工艺成功获得了炭黑粒子网络结构,这种网络结构既保留了炭黑粒子之间互相接触的聚集体特征,又提供了足够大的中空通道,有利于炭黑粒子与高分子链之间互为穿插、渗透。

2.4 降解母料

沙保峰等^[26]用降解母料生产了降解 PE 薄膜,并通过牵引拉伸、热重及傅里叶变换红外光谱测试分析了薄膜在人工加速老化过程中的光降解特性。结果得出,光照过程中母料在薄膜中发生引发反应,引入羰基且羰基指数随薄膜中母料含量的增加而增多,母料的加入有利于 PE 薄膜降解。

陈庆华^[27]采用复合无机粉体为填充剂,以生物活性剂和稀土配合物复合体系光敏剂为混合表面处理剂,制成可环境消纳 PP 母料,能有效促进 PP 的生物降解。当无机粉体的含量达到一定值时,具有明显促进 PP 光降解的作用。

2.5 其它母料

房双宽等^[28]将 PM-3 母料用于吹塑加工,发现这种加工母料能有效降低物料的表现黏度,改善加工性能,减轻了主机负荷,降低了工作电流,从而降低了加工能耗。

朱本玮等^[29]以氧化钙为母料核制成了具有吸湿消泡功能的新型母料,此母料在塑料中分散性好,除了具有良好的吸湿消泡功能,对制品外观、力学性能有明显改善。同时降低了材料和生产成本。

高凌雁等^[30]用 CaCO_3 母料对 PE-LLD 进行填充改性,得出了母料在降低成本的同时还具有一定的增强和增韧作用。主要源于 CaCO_3 微粒在树脂降温结晶时充当了成核剂,使树脂有利于异相成核。

3 结语

助剂尤其是粉体助剂的母料化在塑料薄膜的生产中越来越重要。不但解决了助剂的团聚问题,促进了助剂的均匀分散,增加了助剂的添加量,还赋予了更优异的性能。母料的制备包括母料核、偶联层、分散层、载体等方面得到了全面的发展。新材料甚至多功能性的材料不断涌现,促进了母料行业的发展。母料的功能日益全面,同一母料也可以赋予塑料薄膜多方面的性能。

参考文献

- [1] 李刚,等. 塑料工业,2008,36(1):25-28.
Li Gang, et al. China Plastics Industry, 2008, 36(1):25-28.
- [2] 居丽华,等. 化工时刊,2012,26(5):40-42.
Ju Lihua, et al. Calcium Carbonate Filling Masterbatch, 2012, 26(5):40-42.
- [3] 李星民. 科学之友,2012(12):43.
Li Xingmin. Friend of Science Amateurs, 2012(12):43.
- [4] 李宝智. 中国粉体工业,2007(1):14-16.
Li Baozhi. China Powder Industry, 2007(1):14-16.
- [5] 龚春锁,等. 化工技术与开发,2007,36(9):4-7.
Gong Chunsuo, et al. Technology & Development of Chemical Industry, 2007, 36(9):4-7.
- [6] 肖俊峰,等. 上海塑料,2009(1):19-23.
Xiao Junfeng, et al. Shanghai Plastics, 2009(1):19-23.
- [7] 许凤林,等. 中国非金属矿工业导刊,2012(6):15-18.
Xu Fenglin, et al. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2012(6):15-18.
- [8] 章苏宁,等. 工程塑料应用,2006,34(3):23-25.
Zhang Suning, et al. Engineering Plastics Application, 2006, 34(3):23-25.
- [9] 王跃华,等. 材料导报,2008,22(4):34-37.
Wang Yuehua, et al. Materials Review, 2008, 22(4):34-37.
- [10] Zhu F, et al. Physica E, 2005, 27:457.
- [11] Ji Gending, et al. Appl Surf Sci, 1991, 81-63.
- [12] 彭劲国,等. 非金属矿,2013,36(3):24-25
Peng Jingguo, et al. Non Metallic Mines, 2013, 36(3):24-25.
- [13] 蒋惠亮,等. 无机盐工业,2006,38(10):36-38.
Jiang Huiliang, et al. Inorganic Chemicals Industry, 2006, 38(10):36-38.
- [14] 张思灯,等. 现代塑料加工应用,2009,21(1):50-53.
Zhang Sideng, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2009, 21(1):50-53.
- [15] 林光强,等. 塑料,2011,40(5):38-40, 101.
Lin Guangqiang, et al. Plastics, 2011, 40(5):38-40, 101.
- [16] 谢文清. 广东化工,2010,37(12):45-47.
Xie Wenqing. Guangdong Chemical Industry, 2010, 37(12):45-47.
- [17] 安孝善,等. 塑料,2009,38(6):43-46.
An Xiaoshan, et al. Plastics, 2009, 38(6):43-46.
- [18] 程晓静,等. 塑料,2011,40(3):36-38.
Cheng Xiaojing, et al. Plastics, 2011, 40(3):36-38.
- [19] 罗崇远. 塑料工业,2012,40(5):4-7.
Luo Chongyuan. China Plastics Industry, 2012, 40(5):4-7.
- [20] 曹胜先,等. 塑料科技,2009,37(3):59-63
Cao Shengxian, et al. Plastics Sci & Technology, 2009, 37(3):59-63.
- [21] 侯雅丽,等. 塑料科技,2002(3):28-31.
Hou Yali, et al. Plastics Sci & Technology, 2002(3):28-31.
- [22] 周立国,等. 化学研究与应用,2012,24(6):890-894.
Zhou Liguang, et al. Chemical Research and Application, 2012, 24(6):890-894.
- [23] 李青青,等. 塑料工业,2014,42(4):97-100.
Li Qingqing, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(4):97-100.

- [24] 王晓,等. 广东化工,2013(16):1-4.
Wang Xiao, et al. Guangdong Chemical Industry, 2013(16):1-4.
- [25] 王磊,等. 宇航学报,2012,33(7):996-1 000.
Wang Lei, et al. Journal of Astronautics, 2012, 33(7):996-1 000.
- [26] 沙保峰,等. 现代塑料加工应用,2004,16(6):4-6.
Sha Baofeng, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2004, 16(6):4-6.
- [27] 陈庆华. 福建师范大学学报:自然科学版,2004,20(4):68-71.
Chen Qinghua. Journal of Fujian Normal University: Natural Science Edition, 2004, 20(4):68-71.
- [28] 房双宽,等. 国外塑料,2008,26(7):74-76.
Pang Shuangkuan, et al. Foreign Plastics, 2008, 26(7):74-76.
- [29] 朱本玮,等. 现代塑料加工应用,2007,19(2):45-47.
Zhu Benwei, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2007, 19(2):45-47.
- [30] 高凌雁,等. 齐鲁石油化工,2013,41(1):5-7.
Gao Lingyan, et al. Qilu Petrochemical Technology, 2013, 41(1):5-7.

2014年9月份塑料市场点评

美联储维持联邦基金利率目标0~0.25%不变;缩减每月QE购买规模100亿美元,达到150亿美元。美联储预计10月结束资产购买,重申QE结束后相当长时间保持高度宽松。美联储对“相当长时间”的阐述,缓解了市场对美联储可能提早加息的担忧,目前市场预计美联储于明年夏天首次加息。表1示出2014年9月份国内塑料市场涨跌榜。

表1 2014年9月份国内塑料市场涨跌榜

产品	月初价格 / (元·t ⁻¹)	月末价格 / (元·t ⁻¹)	涨跌幅 / %
通用塑料			
薄膜级 PE-LD	12 500	12 050	-3.6
拉丝级 PP	11 500	11 000	-4.35
注塑级 PP	11 750	11 350	-3.4
注塑级 PE-HD	11 800	11 750	-0.42
拉丝级 PE-HD	12 400	12 150	-2.01
薄膜级 PE-LLD	11 550	10 950	-5.19
电石法 5 型 PVC	6 050	6 042	-0.13
ABS	14 150	13 900	-1.77
PS	11 800	11 700	-0.85
工程塑料			
PA66	22 550	22 550	0.00
PMMA CM205	17 400	18 000	3.45
PA6	18 800	18 100	-3.72
PC1100	18 100	18 200	0.55
POM M90	9 700	9 600	-1.03
PET	9 200	8 600	-6.25

1 PVC

9月初受华南缺货影响,华南PVC市场报价继续拉涨。随华南与其他市场价格差的拉大,涨价也逐步扩大化,自此我国PVC市场迎来2014年以来的第二波小涨行情。然好景不长,随华南到货的增加,加之需求平淡,下游对高价抵触,业者信心不足,9月中旬开始,PVC价格很快出现回落。而随十一长假的临近,供应商担忧后续库存压力增加,积极让利出货,导致PVC阴跌不止,一直持续至月底。

2 聚烯烃

本月国内聚烯烃市场呈现下滑走势,市场信心受挫。9月份供应压力增加成为导致行情下滑的主要原因。据卓创资讯统计,9月份国内石化企业PE库存始终保持在40~45万t水平,而且在地域上,华北地区库存压力较大。而今年延长中煤和中煤榆林能化的产能增加,也导致国内聚烯烃产品的供应大幅增长。下游工厂面对下滑行情,始终抱有“买

涨不买跌”的心态,致使下游需求无法集中爆发。

3 PET

整个9月份,我国聚酯瓶片市场均处于弱势下滑状态。截至目前,华东地区水瓶料出厂参考区间8 600~8 650元/t自提,较月初下滑550~600元/t,跌幅6.25%。9月份拖累瓶片继续下跌的主要因素在于原料走势,在PX领跌下,PTA及乙二醇价格均出现明显下挫。而聚酯瓶片自身刚需也开始逐渐萎缩,部分中小饮料瓶坯企业已开始进入停车阶段,对原料需求有限。双重利空下,瓶片价格跌跌不休。市场业者对后市看空下,操作积极性普遍不高,按需补货居多。

(卓创资讯)

2014年上半年中国挤出机出口略有下滑

2014年上半年中国出口挤出机4 857台,同比下降14.7%,出口金额为14 889万美元,同比下降0.1%。其中海关编码为84772010的塑料造粒机出口数量为1 500台,同比下降2.4%,出口金额为3 702万美元,同比增长25.5%。总体而言,2014年上半年中国挤出机出口规模略有下滑但下滑幅度不大。

从月度统计来看,2月和5月出口规模下滑幅度较为明显,其余各月出口情况基本保持良好状态。其中,6月,中国出口挤出机966台,同比增长4.3%,环比增长34.0%,出口金额为2 530万美元,同比下滑3.5%,环比下滑1.4%。中国出口挤出机的平均单价为3万美元/台左右,但6月该数值下滑至了2.6万美元/台。

尽管出口金额同比下滑了17.0%,俄罗斯依然是中国挤出机的主要出口国,从金额占比来看约有9%的设备出口至该国。其次是越南,出口数量和金额都有明显增长。上半年,出口至这两个国家的挤出机数量均在350台以上,出口金额均超过1 000万美元。印度尼西亚去年同期挤出机出口仅次于俄罗斯,但今年出现了明显下滑,位列第3。位列第4的泰国在今年的出口市场上也表现不佳,虽然数量同比下滑不多,但金额下滑非常明显。

今年上半年挤出出口市场增长明显的两个国家分别是美国 and 韩国,特别是出口至美国的设备数量增幅达到3倍以上,出口金额增幅也几乎达到3倍。当然增幅较大与其基数偏低有一定关系,尽管韩国今年上半年同比增幅很高,但出口至该国的挤出机数量仅为60台。

(慧聪网)