

塑料母粒加工新技术研究进展

匡俊杰 杨 其

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要 介绍国内外近几年来发展起来的一些用于塑料母粒加工的新技术及方法,包括对载体树脂的选择和处理方法、聚合物包裹技术、液相共混法、熔融相共混法、分子自组装技术及一些其它方法,并指出高分散性、高含量、低成本母粒是塑料母粒的发展方向。

关键词 塑料母粒 加工 技术 方法

塑料母粒是20世纪80年代发展起来的一种新型塑料成型加工助剂,由超出常规添加量(多为50%以上)的塑料助剂加入载体树脂中而制得,因此在成型塑料制品时,可直接加入母粒。使用塑料母粒可以简化生产工艺过程,减少粉尘飞扬及对设备的磨损,节省原料,使原料混合方便、混炼质量均匀,从而提高生产效率及制品的性能指标。因此,塑料母粒对推动塑料工业的迅猛发展起了很大作用,国内外学者在塑料母粒加工技术方面做了大量的研究工作。塑料母粒的传统加工方法是采用机械共混、双螺杆挤出等物理方法。但用这些方法制得的母粒存在着助剂在载体树脂中分散不均匀、助剂与载体树脂的界面粘结性差、生产工序复杂等缺点。近年来,国内外学者针对塑料母粒传统加工技术存在的上述缺点,对塑料母粒的加工技术进行了很多新的尝试,获得了一些塑料母粒加工的新技术,包括载体树脂的选择和处理方法、聚合物包裹技术、液相共混法、熔融相共混法、分子自组装技术等。笔者对塑料母粒加工的新技术作一综述。

1 塑料母粒的结构及传统加工技术

塑料母粒的理想结构^[1]一般由4层组成:第1层,即最里层为母粒的核心部分,起着提高某种性能的作用或其它作用;第2层为偶联层,由偶联剂或交联剂组成,目的是提高核心层与树脂间的结合力;第3层为分散层,由一些低聚物及分散剂组成,目的是使混合均匀,避免核心层聚集,提高造粒过程中的流动性;第4层,即最外层是增混层,由具有一定双键的共聚物、均聚物或增容剂组成,目的是与改性树脂能更好地结合。有些塑料母粒的结构只有简单的2层或3层结构,但其改性效果较差。

塑料母粒的传统加工技术按工艺路线可分为两辊开炼法、密炼法、挤出法3种。常用的设备有慢速混合机、高速混合机等混合设备及双辊机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、密炼机等混炼设备。

2 塑料母粒加工新技术

2.1 载体树脂的选择和处理方法

该方法包括对载体树脂的选择和处理两种途径。用此方法生产母粒时,可以采用其中的一种途径,或者两种途径同时采用。用此方法制得的母粒可以改善助剂的分散性,提高助剂与树脂界面的粘结性能。

M. Takimoto等^[2,3]在吹塑成型表面具有条纹的制品时采用了色母粒技术。由于吹塑工艺复杂及要求颜料分布在制品的表面等原因,采用结晶或无定形热塑性弹性体作为载体树脂。该热塑性弹性体的维卡软化点要比吹塑用树脂的熔点高,流动起始温度也要比吹塑用树脂的熔点至少高20℃,并且其熔体流动速率与吹塑用树脂的熔体流动速率的比值至少为5。通过调整热塑性弹性体的硬链段和软链段的比例可以控制母粒的熔点,从而可调整吹塑工艺;弹性体的软化点和流动起始温度是影响颜料分散性的重要因素;弹性体的橡胶组分有利于吹塑成型,树脂组分则有利于提高母粒与吹塑树脂的相容性等。此外,他们在研制模塑用色母粒时所用载体树脂除了前面所提到的热塑性弹性体外,还加入了聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)和带有一种或多种酸性、碱性、氧基功能团的热塑性树脂。热塑性弹性体作为基体相,决定着母粒的维卡软化点、熔点及熔体流动速率;PS用来提高母粒与模塑用树脂界面的粘结强度;PE除了可以像PS那样起粘结剂的作用外,还可以改善母粒在模塑成型过程中的流动性;带有功能团的树脂有助于使上述3种树脂形成稳定的高分子合金结构体系。J. Varlet^[4]制备色母粒时发现,当选用茂金属催化制备的树脂作为载体树脂时,由于该树脂的分子量分布较窄,可以使颜料在载体树脂中得到很好的分散,并能提高颜料与载体树脂界面的粘结强度。

李震等^[5]通过在载体树脂上接枝酸性官能团获得一种聚烯烃填充母粒的制备方法。该方法是在助剂与载体树脂中添加酸性官能团单体和引发剂,使助剂与载体树脂在酸性官能团单体和引发剂的作用下,通过双螺杆挤出机反应挤出。酸性官能团单体在熔融接枝到载体树脂分子链的同时,通过表面浸润和化学键合就地增容助剂与载体树脂,使载体树脂和无机助剂之间形成良好的界面粘结,并使填充母粒中的助剂均匀分散于载体树脂中,从而得到高含量填充母粒。高含量填充母粒用于改性基体树脂时,可显著提高基体树脂的冲击强度和其它性能。Mai Kancheng等^[6]采用类似的方法制得了聚丙烯(PP)/反应性单体改性纳米碳酸钙母粒。M. Furuichi等^[7]在制造功能母粒时选用的载体树脂是用特

定的油进行了伸展处理的聚 1,2-丁二烯。由此制得的母粒具有很好的流动性,助剂的分散性好且添加量大。虽然采用了传统的橡胶密炼工艺,但生产效率却有很大提高。

2.2 聚合物包裹技术

聚合物包裹技术是采用一些特定的方法在助剂表面包覆一层聚合物,使助剂表面活化,改善助剂与载体树脂界面的粘结性能。北京龙得行环保材料有限公司研制的 CaCO_3 特强增韧填充母料(CPM 功能型母料)采用粒径为 10 μm 的 CaCO_3 ,经双层表面包覆处理后可在 CaCO_3 粒子表面形成一层既能与 CaCO_3 以化学键形式相结合,又能与基体树脂产生强亲和力的新型界面。在加工助剂的作用下,经双层表面包覆处理的 CaCO_3 粒子与载体树脂在双螺杆挤出机中混炼,形成均匀的分散体系,使母粒具有补强增韧的功能。CPM 功能母粒具有良好的加工性能和与基体树脂匹配的性能,可广泛应用于生产 PE、PP、PS 和(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)等塑料制品。当 CPM 功能母料的填充量为 30%~40% 时,与纯基体树脂相比,其拉伸强度、弯曲强度保持不变,而缺口冲击强度可提高 2~4 倍。

王平华等^[8]在研究纳米 CaCO_3 母粒对 PP 力学性能的影响时,对纳米 CaCO_3 进行了包裹处理。他们首先对纳米 CaCO_3 粒子进行超声分散,然后加入甲苯,在甲苯的回流温度下,搅拌混合一段时间,使纳米 CaCO_3 粒子在甲苯溶液中均匀稳定地分散;数小时后降低到反应温度,滴加甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体和引发剂偶氮二异丁腈溶液进行聚合反应,实现 PMMA 大分子物理包覆 CaCO_3 粒子;将处理过的纳米 CaCO_3 干燥后与助剂和载体树脂高速混合、塑炼、挤出、造粒,得到母粒。研究表明,未经表面处理的纳米 CaCO_3 粒子团聚现象严重,填充到 PP 中对复合材料的力学性能产生不利影响;经 PMMA 包覆处理后的纳米 CaCO_3 粒子在 PP 中达到纳米级分散,对 PP 起到增韧增强作用;用 PMMA/ CaCO_3 复合粒子制备的母粒能均匀稳定地分散于 PP 基体中,有效地提高了 PP 复合材料的力学性能。该方法操作工艺简单,应用方便,适合于工业化生产。

R. Zimmer 等^[9]通过在助剂表面引发弹性体单体发生聚合反应得到助剂填充的弹性体预聚物母粒。依次将干燥的颗粒状炭黑、引发剂、弹性体单体加入到有机溶剂中,引发剂与助剂表面的羰基发生反应达到很好的粘结,并在炭黑表面引发弹性体单体发生聚合反应,反应到一定程度后,加入醇类物质终止反应,最后过滤、干燥得到最终产品。该方法制备的母粒中,聚合物在助剂表面形成了一定的包覆,使助剂能够在载体树脂中得到很好的分散,且助剂与载体树脂的表面粘结性好。

母粒的质量直接影响最终产品的质量,必须提高助剂在载体树脂中的分散性。M. Osugi 等^[10]用母粒法制备塑料薄膜时,选用母粒的载体树脂为聚烯烃,助剂为氢氧化镁水合物。氢氧化镁的表面用有机硅进行包覆处理,或者在其表面引发硅氧烷发生聚合反应得到聚硅氧烷包覆的氢氧化镁水

合物。

2.3 液相共混法

该方法的操作步骤是将载体树脂溶解在选定的溶剂中,然后加入助剂或助剂的分散液进行搅拌混合。由于混合是在液相中进行的,所以混合效果非常好,且载体树脂对助剂形成一定包覆,提高了助剂的分散性及助剂与载体树脂界面的粘结强度。

Lu Liu^[11]发明了一种粉末丁苯炭黑母粒的加工方法。将丁苯橡胶乳液和炭黑分散液混合,经凝聚、隔离、洗涤、脱水、干燥、过筛制得粉末丁苯炭黑母粒。该方法主要分为两步:第一步为炭黑的表面改性及分散;第二步为炭黑分散液与橡胶乳液的混合及共混物的分离、干燥、成型。炭黑分散采用表面改性、乳化分散相结合的方法,对改性炭黑的分散液有较好的稳定性;采用三段凝聚,保证了粒径的窄分布;炭黑分散液采用两段加入方式,隔离效果比较理想,减少了加入高分子包覆剂或隔离剂的工序。近几年来有多项生产母粒的专利采用此技术^[12~16]。

Y. Minagawa^[17]发明了一种能安全生产湿母粒的方法。首先把橡胶溶解在某种特定的溶剂中,加入炭黑,搅拌均匀,然后边搅拌所得混合液边加入惰性溶剂如甲醇,或者边搅拌甲醇边加入混合液,通过再沉淀法得到湿母粒。A. Noji^[18]采用类似的方法制得了炭黑-硅土湿母粒。

2.4 熔融共混法

该方法与液相共混法基本相同,不同之处在于不是将载体树脂溶解在溶剂中,而是先将载体树脂熔融,然后再加入助剂进行混合、分散。用该方法制备的母粒可以达到液相共混法的效果。

Yang Ruijuan^[19]通过改进传统色母粒的加工工艺,使色粉在基体树脂中得到更好的分散。传统的色母粒生产工艺是将高分子蜡、载体树脂、色粉或助剂进行高速混合后,通过挤出机挤出造粒。由于原料在高速混合时的温度逐渐升高,导致载体树脂和高分子蜡不能很好地包覆色粉或助剂。在改进后的工艺中,首先熔融高分子蜡,加入色粉或助剂,搅拌均匀,自然冷却、破碎,最后将破碎后的产物与载体树脂混合,挤出造粒。挤出造粒过程中采用热水冷却,热水的温度为 100~160℃。采用熔体分子蜡与色粉或助剂进行搅拌包覆的加工工艺,可以确保熔体分子蜡充分地包覆色粉或助剂粒子,生产的色母粒在塑料中的分散性好,制品表面无疤粒。

Y. Hatakenama^[20~22]发明了一种改性塑料用母粒的连续生产工艺。连续地熔融聚烯烃载体树脂,并及时将熔融的聚烯烃加入到连续工作的捏合机中,同时连续地加入助剂聚异丙烯。在整个生产过程中,必须保证每个动作都连续进行,因而母粒的生产效率高,而且制得的母粒助剂含量高、保存时间长。

2.5 分子自组装技术

与传统方法加入功能助剂的方式不同,分子自组装技术是通过化学反应将助剂的功能基团接枝到载体树脂上。这

—技术在色母粒的生产中应用较早且技术已比较成熟。1963 年 BASF 公司用丙烯酸胺蒽醌与乙烯共聚得到有色高分子。1981 年美国 Milliken 公司开发了用于聚氨酯发泡的自着色聚合物。20 世纪 80 年代以来,Eastman Kodak 公司研制的聚合染料在食品着色、医药包装材料及塑料加工等行业获得了广泛的应用。基于化学键合的色母粒技术实现了染色基团与被染色对象在分子水平上的结合,它既保持了染料(颜)料的优点又克服了其不足,并且在一定范围内可调节制品的物理性质,例如溶解度、迁移性和粘度等都能通过聚合染料主链和侧链的改变来进行调节。近年来有人采用这一技术生产其它类型的功能母粒,取得了较好的结果。

郑安呐等^[23]在长期研究的基础上,开发了一种分子组装抗菌化新技术,即将经过优选的有机抗菌功能团组装到载体树脂的分子链上,从而得到抗菌母粒。由于抗菌功能团是以化学键接到载体树脂上的,因此克服了普通有机抗菌剂不耐热、与基体树脂相容性差、不耐浸泡洗涤、渗出物安全性差等缺点。

Zheng Anna 等^[24]通过在载体树脂上接枝抗菌功能团胍基得到聚烯烃抗菌功能母粒,避免了传统方法加入抗菌剂而导致抗菌剂分散不均匀、抗菌持久性差及有毒等缺点。当载体树脂呈液相、熔融相、固相时都可以发生该反应:①为液相时,将聚烯烃载体树脂、胍盐低聚物、聚烯烃单体、引发剂加入到二甲苯中,升温到 90 ~125℃反应 3 ~4 h,经过冷却、沉淀、过滤、干燥得到最终产品;②为熔融相时,先将原料加入到单螺杆或双螺杆挤出机中,在 170 ~260℃反应挤出,将挤出的产品研磨成粉,用水或丙酮进行萃取,除去未接枝到基体树脂上的胍盐低聚物,再进行干燥得到最终产品;③为固相时,先把聚烯烃载体树脂研磨成粒径小于 355 μm 的粉末,然后将该粉末与其它原料在高速混合机中混合均匀,再加入带螺杆搅拌的高压灭菌容器中,升温到 90 ~125℃反应 1 ~8 h,经过萃取、干燥即得最终产品。

2.6 其它方法

除了上述加工塑料母粒的技术外,研究人员采用特殊的设备、非常规的工艺制备了具有特殊性能、特殊需求的塑料母粒。J. Scheirs 等^[25]发明了一种生产母粒的新工艺。母粒中的主要助剂是废弃的打印机用墨粉。墨粉在其熔点以上有变脆的趋势,当用传统方法把墨粉与载体树脂进行熔融共混时,由于加工温度在墨粉的熔点以上,所以母粒中墨粉的添加量不能过大。当墨粉的质量分数超过 50% 时,母粒将变得很脆并导致运输和处理过程中极易破碎而失去其商业价值。他们采用的压制造粒方法可以使母粒中墨粉的质量分数达到 80% 以上也不致变得太脆。该方法通过施压设备将墨粉压实,并迫使其通过孔状口模,然后通过切割装置造粒。由于在加工过程中没有额外的加热器,热量主要来自于压制过程中的摩擦热,所以墨粉的温度一直低于其熔点,因此墨粉的用量很大时母粒也不致于变得太脆。由于该母粒主要由微小颗粒的墨粉团聚而成,当其与基体树脂共混时,

母粒较易粉碎且助剂在基体树脂中能得到很好的分散。

T. Maruyama 等^[26]利用回收的废弃聚烯烃和含纤木粉制得多孔母粒。该聚烯烃废料主要来自家庭垃圾,并且应主要含有一种聚烯烃树脂;木粉主要由建筑垃圾和工业垃圾粉碎制得。原料混合挤出后,蒸发掉木粉中的水分而发泡,得到多孔母粒。该母粒可用于注射成型产品。由于原料都是废弃物,成本极低,并减少了环境污染。

S. Sugiyama 等^[27,28]在混合颜料和载体树脂时加入适量的水,然后在加热的情况下进行捏合。在此过程中原料会结块,但渗透到结块内部的水会使结块体积膨胀,并在结块内部产生压力使其破碎。由于水蒸发吸热,使混合物在高粘度时仍能保持较低的温度,对颜料结块的剪切作用更有效。虽然水的存在会有不利影响,但由于水的亲水性,与载体树脂相容性差,故很容易除去。采用该工艺制得的母粒可以使颜料在载体树脂中的分散性得到有效的提高。

3 结语

塑料母粒是塑料的重要成分,其质量、加工方式、加工工艺等都直接影响塑料制品的质量。因此,研制、开发不同性能的高质量塑料母粒及其加工技术对塑料制品的开发应用具有十分重要的意义。目前塑料母粒加工的新技术如分子自组装技术、聚合物包裹技术等还不成熟,具有很大的发展空间和研究前景;采用非常规生产工艺也有望得到高质量的塑料母粒。塑料母粒加工新技术的发展趋势为:①开发分散性更好的助剂,使之与载体树脂界面的粘结强度更高;②应尽量使生产工艺简单,降低生产成本;③在保证运输和加工的前提下,尽可能提高助剂的含量;④开发更好的载体树脂及载体树脂处理技术。

参考文献

- 1 段予忠,等.塑料母粒生产及应用技术.北京:中国轻工业出版社,1999.
- 2 Takimoto M, et al. USP 2003040556. 2003-02-27
- 3 Takimoto M, et al. JP 2003119352. 2003-04-23
- 4 Varlet J. EP 0902045. 1999-03-17
- 5 李震,等. CN 1365996A. 2002-08-28
- 6 Mai Kancheng, et al. CN 1470558. 2004-01-28
- 7 Fruchi M, et al. JP 2003041008. 2003-02-13
- 8 王平华,等.塑料科技,2004,3(6):21
- 9 Zimmer R, et al. USP 6136919. 2000-10-24
- 10 Osugi M, et al. JP 2002361628. 2002-12-18
- 11 Lu Liujin, et al. CN 1544512. 2004-11-10
- 12 Yanagisawa K, et al. WO 2005012396. 2005-02-10
- 13 Yanagisawa K, et al. EP 1283219. 2003-02-12
- 14 Song Qingxin. CN 1445286. 2003-10-01
- 15 Yanagisawa K, et al. USP 2003088006. 2003-05-08
- 16 Kennedy J, et al. WO 0156942. 2001-08-09
- 17 Minagawa Y. JP 2002363295. 2002-12-18
- 18 Noji A. JP 2000001547. 2000-01-07
- 19 Yang Ruijuan. CN 1488665. 2004-04-14
- 20 Hatakenama Y. JP 2002219708. 2002-08-06

21

Hatakenama Y. JP 2002219710. 2002-08-06

22

Hatakenama Y. JP 2002219709. 2002-08-06

23

郑安呐, 等. 上海塑料, 2002, 9(3): 16

24

Zheng Anna, et al. USP 2005133952. 2005-06-23

25

Scheirs J, et al. WO 2005054344. 2005-06-16

26

Maniyama T, et al. JP 2003292630. 2003-10-15

27

Sugiyama S, et al. JP 2002265627. 2002-09-18

28

Kurdoa N, et al. JP 2002287421. 2002-10-03

ADVANCE IN THE RESEARCH OF NEW PROCESSING TECHNOLOGY
FOR PLASTIC MASTERBATCH

Kuang Junjie, Yang Qi

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

ABSTRACT The new technologies and methods to process plastic masterbatch developed in recent years in domestic and aboard are introduced, containing choosing and treating of the carrier resin, polymer packing technology, liquid phase mixing method, melt phase mixing method, molecule self-assembling technology and else. The developing trend of high dispersion, high concentration and low cost for plastic masterbatch is predicted.

KEYWORDS plastic masterbatch, processing, technology, method

80% 汽车热固性塑料部件废料可用于水泥窑
80% 的汽车玻纤增强热固性塑料部件废料可望作为水泥窑的原材料和能源。据欧洲复合物循环利用公司预测, 报废汽车的玻纤增强热固性塑料部件废料将由现在的 17 万 t 增加到 2015 年的 25.1 万 t。废弃的玻纤增强热固性塑料部件中含有大量的氧化钙、氧化硅和氧化铝, 是生产水泥的关

键成分, 同时, 树脂可作为生产所需的能源。 (钱伯章)
大庆石化塑料厂 DFDA-9042 扩产
大庆石化塑料厂透明树脂 DFDA-9042 新产品不久前扩产, 一次生产出 300 t 合格产品并已投放市场, 产品各项性能指标均达到国际质量标准。该产品可以生产 10 μm 以下的薄膜, 可广泛用于地膜、棚膜及各类包装膜。 (张瑞)

工程塑料知识 版权所有 禁止非法转载