废弃 LDPE/PA6/LLDPE 复合膜回收再生的研究

王江彦, 张 蕾
(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: 以废弃缓冲空气垫(LDPE/PA6/LLDPE)复合薄膜为基体材料,低密度聚乙烯接枝马来酸酐(LDPE-g-MAH)为相容剂,通过混合、挤出、吹塑工艺制备了 LDPE/PA6/LLDPE 再生共混材料,并对相容剂添加量(质量分数)分别为 3%,8%,12%,16%时再生共混材料的力学性能、阻隔性能、熔体流动性能和微观形态结构进行了测试与分析。结果表明,LDPE-g-MAH 的加入明显改善了尼龙和聚乙烯共混两相的界面相容性;相容剂添加量为 3% ~8% 的再生共混材料的阻隔性能较好,相容剂添加量为 8% ~16% 的共混合金的力学性能得到了显著提高。

关键词: 低密度聚乙烯;尼龙 6;线性低密度聚乙烯;低密度聚乙烯接枝马来酸酐;复合薄膜;回收料
中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)23-0018-05

Recycle of Waste LDPE/PA6/LLDPE Composite Film

WANG Jiang-yan, *ZHANG Lei*
(Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: Recycled blends were prepared by mixing, extrusion and blow molding process using recycle of the waste air bag made of LDPE/PA6/LLDPE as base material and LDPE-g-MAH (maleic anhydride grafted low-density polyethylene) as compatibilizer. The mechanical, barrier, melt flow properties as well as fracture surface microstructure morphology of the blends of 3%, 8%,12%, and16% (mass fraction) compatibilizer were tested and analyzed. The results showed that LDPE-g-MAH addition significantly improved Nylon and polyethylene blends interface compatibility between the two phases; the blend with addition of 3% to 8% compatibilizer has better barrier properties; the mechanical properties of the blends with addition of 8% to 16% compatibilizer has been significantly improved.

Key words: LDPE; PA6; LLDPE; LDPE-g-MAH; composite film; recycled material

缓冲空气垫是由 LDPE/PA6/LLDPE 共挤出复合薄膜制成的。缓冲空气垫应用范围广,可用于 DVD、液晶电视等电子电器产品,易碎的陶瓷、玻璃制品,仪器仪表,各种艺术品等[1-2]。由于缓冲空气垫具有良好的缓冲性能和较广的应用范围,因此缓冲空气垫的生产和消费量不断增大。据统计,一个年生产量约为 1000 t 的空气缓冲包装袋生产厂,每年就有 20 多吨的边角废料产生,废弃料比例达到 2% 之多。目前,市场上空气缓冲包装袋价格为 40 元/千克,一个空气缓冲包装袋的单价为 1 ~1.7 元左右,因此仅边角废料就给厂家造成了 80 多万元的经济损失与巨大的资源浪费。如何有效地利用 LDPE/PA6/LLDPE 复合薄膜废弃边角料这一资源,将其进行增强改性,制备成质优价廉的塑料制品,使得材料废弃物可循环和再生利用,对保护良好的生态环境和促进缓冲空气垫工业的健康发展具有重要意义。

由于尼龙是极性聚合物,而聚乙烯是非极性聚合物,二者的相容性较差[3-4],共混时由于分散相和连续相界面的张力过大,使两组分间缺乏亲和性,界面粘合力低,相畴尺寸较大,因此简单地将其共混很难得到性能优良的材料[5-7]。为提高共混合金的相容性,提高再生共混材料的性能,需要添加相容剂[8]。

研究中选用的相容剂是聚乙烯接枝马来酸酐,它的增容机理见图 1,相容剂中的酸酐基和尼龙中的端

收稿日期: 2013-09-07
作者简介: 王江彦(1987-),女,河北石家庄人,天津科技大学硕士生,主攻包装材料与包装技术。
通讯作者: 张蕾(1961-),女,天津人,天津科技大学教授,主要研究方向为包装材料与包装技术。

胺基在熔融共混中反应形成化学键，而相容剂中的非极性部分与聚乙烯基本相同，能很好地融入聚乙烯基体中，从而提高了聚乙烯与尼龙的相容性[9-11]。笔者以废弃缓冲空气垫复合薄膜为基体材料，低密度聚乙烯接枝马来酸酐为相容剂，制备了 LDPE/PA6/LLDPE 再生共混薄膜，使再生薄膜具备了一定的力学性能和阻隔性能。

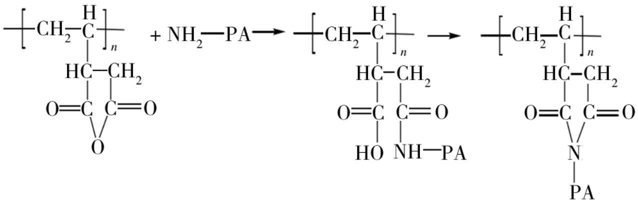


图 1　PA 与 LDPE-g-MAH 的增容反应

Fig. 1 Reaction of PA with LDPE-g-MAH

1　实验

1.1　材料与仪器

实验材料：废弃缓冲空气垫 LDPE/PA6/LLDPE 复合薄膜，上海艾贝尔包装科技发展有限公司；低密度聚乙烯接枝马来酸酐 LDPE-g-MAH，接枝率为 0.7% ~1.2%，南京塑泰高分子科技有限公司。

实验仪器：双螺杆挤出机，SPJ-38 型，兰州兰泰塑机有限责任公司；橡塑材料转矩流变仪，RM-200A 型，哈尔滨哈普电气技术有限责任公司；电热恒温鼓风干燥箱，DHG-9420A，上海索域设备有限公司；电子万能试验机，3369，美国 Instron 公司；傅里叶变换红外光谱仪，Vector22，德国布鲁克光谱仪公司；扫描式电子显微镜，SU-1510，日本日立高新技术公司；熔体流动速率仪，RL-Z1B$_1$，上海思尔达科学仪器有限公司。

1.2　实验方法

1）再生粒料的制备。将废弃缓冲空气垫复合薄膜通过薄膜粉碎机裁成碎片，然后置于双螺杆挤出机中（挤出机 Ⅰ ~ Ⅵ区及模口的温度分别为 180，190，200，200，225，230，235 ℃）熔融挤出制得再生粒料，双螺杆挤出机螺杆转速为 30 r/min。

2）再生薄膜的制备。按照表 1 配方分别将质量分数为 3%，8%，12% 和 16% 的相容剂 LDPE-g-MAH 添加到再生粒料中充分混合，进行熔融共混、挤出、造粒，然后通过单螺杆挤出机（料筒及机头温度分别为 180，220，230，200 ℃）挤出吹塑成型制备再生薄膜，单螺杆挤出机螺杆转速为 30 r/min。

表 1　LDPE/PA6/LLDPE 共混材料配方

Tab. 1 Formular for LDPE/PA6/LLDPE blend material

试样编号	废膜再生粒料的质量分数/%	相容剂的质量分数/%
P1	100	0
P2	97	3
P3	92	8
P4	88	12
P5	84	16

3）红外光谱分析。将待测试样用傅里叶红外光谱进行定性分析。

4）微观结构的测定。把待测薄膜样品取适当大小，用液氮冷却脆断，分别在其纵向断面和横向断面取长为 10 mm 的试样，将试样脆断面朝上，用导电胶固定在“U 型“实验台上喷金，然后置于扫描电子显微镜中观察其断面形貌。

5）熔体流动速率（MFR）测定。按 GB/T 3682—2000 进行测试，将熔体流动速率仪升温至 230 ℃，加入 4 g 左右试样粒料，加质量为 2. 16 kg 的砝码，预热 300 s。待熔体流出稳定后，每隔 30 s 取一次样，切割 9 次，第一次舍弃，余下 8 次称量求平均值。

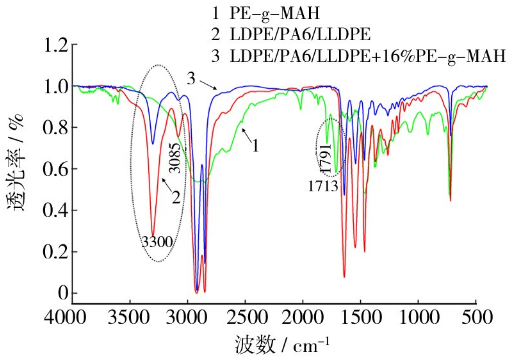
6）拉伸性能按照 GB/T 1040. 3—2006 进行测试，每组试样不少于 5 个，测试结果取其平均值。在薄膜纵横 2 个方向上选取试样，纵向即机械方向记为 M（Machine direction），横向即垂直于机械加工方向记为 T（Transverse direction），分别测试拉伸强度和断裂伸长率。阻氧性能按照 GB/T 1038—2000 进行测试。阻湿性能按照 GB/T 1037—1988 进行测试。

2　结果与讨论

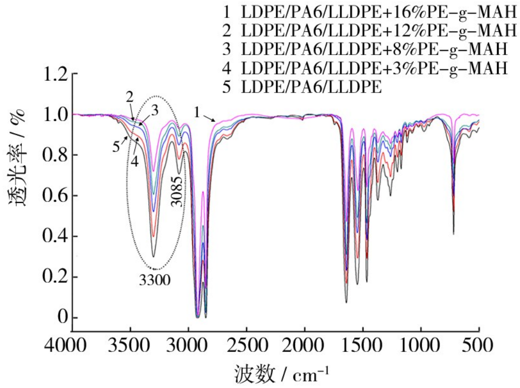
2.1　再生共混材料的红外光谱分析

为了研究在熔融混合过程中 PA6 大分子链上的端氨基与 LDPE-g-MAH 的酸酐基是否发生了反应，可用红外光谱来分析经双螺杆混合得到的再生共混物中特征吸收峰的变化。再生共混材料的红外光谱图见图 2。

LDPE-g-MAH、无相容剂的共混材料、相容剂质量分数为 16% 的共混材料的红外图谱见图 2a。可以看出，LDPE-g-MAH 中 1791，1731 cm^{-1}处的酸酐特征峰



a LDPE-g-MAH、无相容剂共混物、含16%相容剂共混物的红外谱图



b 不同相容剂含量共混物的红外谱图

图 2 再生共混材料的红外光谱图

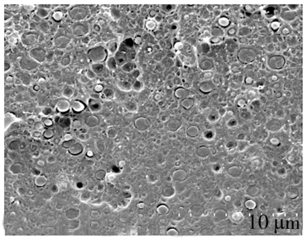
Fig. 2 IR spectrum of LDPE/PA6/LLDPE blends

在无相容剂的共混材料和相容剂质量分数为 16% 的共混材料的红外图谱中均未出现，且相容剂质量分数为 16% 的共混材料中的 3300，3085 cm^{-1}处 PA6 的—NH_2 特征峰比无相容剂的共混材料的—NH_2 峰小了很多。同时，由图 2b 看出，随着相容剂含量的逐渐增大，再生共混材料中 PA6 的—NH_2 特征峰峰值逐渐减小。这是因为 PA6 中的端氨基与相容剂的酸酐基团在熔融混合过程中发生了反应，使得再生共混材料中端氨基的数量减小，说明 LDPE-g-MAH 起到了增容的作用。

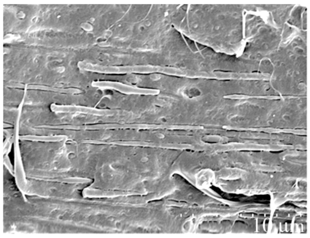
2.2 相容剂含量对再生薄膜微观结构的影响

对不同相容剂含量的再生薄膜低温脆断表面进行扫描电镜实验，见图 3。相容剂添加量为 0，3%，8%，12%，16% 薄膜横/纵断面的微观结构见图 3。

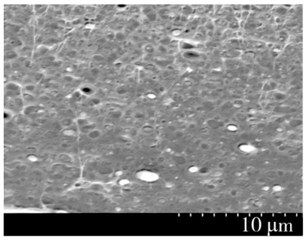
从图 3 中看出，纯再生粒料制备的薄膜断面（a 和 f）中，尼龙相的粒径尺寸较大，且分散不均，相界面光滑清晰。这是由于 PE 和 PA6 共混物属于热力学不相容体系，两相由于极性相差很大，分散相很容易聚集，从而影响其分散性。随着相容剂 PE-g-MAH 含量的增大，LDPE/PA6/LLDPE 再生共混体系中尼龙在聚乙烯基体中分散得更均匀，且分散相粒径变小，相界面变得模糊[12-13]。这是由于在熔融共混过程中，相容剂的酸酐基与尼龙上的氨基反应，使得两相界面



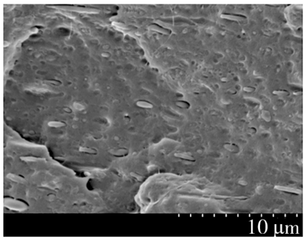
a 相溶剂添加量为0，再生膜横断面



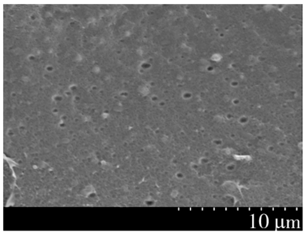
b 相溶剂添加量为0，再生膜纵断面



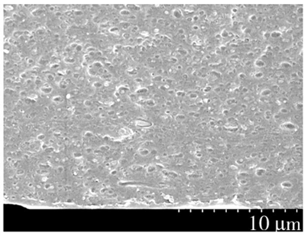
c 相溶剂添加量为3%，再生膜横断面



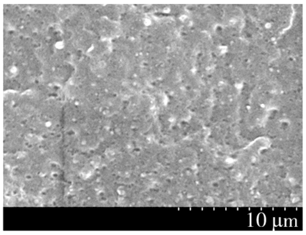
d 相溶剂添加量为3%，再生膜纵断面



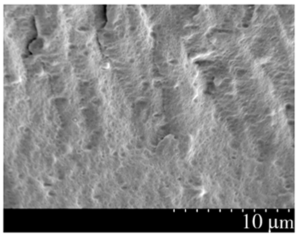
e 相溶剂添加量为8%，再生膜横断面



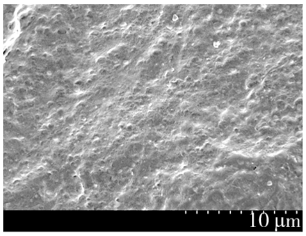
f 相溶剂添加量为8%，再生膜纵断面



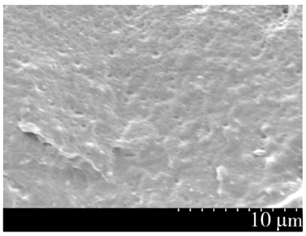
g 相溶剂添加量为12%，再生膜横断面



h 相溶剂添加量为12%，再生膜纵断面



i 相溶剂添加量为16%，再生膜横断面



j 相溶剂添加量为16%，再生膜纵断面

图 3 相容剂含量对再生薄膜微观结构的影响

Fig. 3 Effect of LDPE-g-MAH on microstructure of the recycled film

间的粘合力增强,分散相与连续相之间能够更好地传递所受应力,共混体系界面张力降低,改善了相间的粘结,因此使再生共混体系的相容性得到提高。

2.3　相容剂含量对再生料熔体流动速率的影响

不同相容剂含量的再生共混材料的熔体流动速率测试结果见表2。

表2　不同相容剂含量再生料熔体流动速率

Tab.2 MFR of LDPE/PA6/LLDPE blends

试样编号	熔体流动速率/(g·(10 min)$^{-1}$)
P1	1.98
P2	1.76
P3	1.4
P4	0.88
P5	0.82

由表2可知,相容剂的加入使共混物的熔体流动速率显著降低,且随着相容剂含量的增加,再生共混材料的熔体流动速率呈下降趋势。这是由于未加相容剂时,两组分存在明显界面,粘合力差,材料流动性好;相容剂的加入增加了 PE 与 PA 两相间的界面粘合力,使再生共混材料粘度增大,流动性下降。一方面也说明了相容剂中的酸酐基与尼龙中的端氨基发生了反应,起到了增容作用。

2.4　相容剂含量对再生薄膜力学性能的影响

对再生薄膜的拉伸强度与断裂伸长率的测试结果见图4。由图4可以看出,相容剂的加入提高了再生薄膜纵、横向的拉伸强度和断裂伸长率,而且随着相容剂含量的增大,再生薄膜的力学性能一直增强,

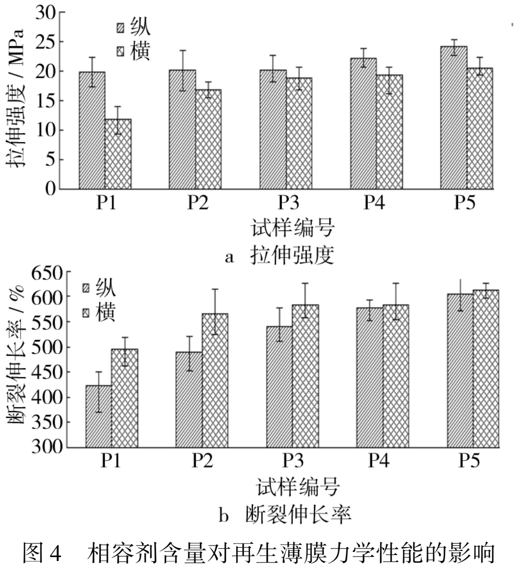


图4　相容剂含量对再生薄膜力学性能的影响

Fig.4 Effect of LDPE-g-MAH on mechanical properties of the recycled film

但增强趋势变缓。当相容剂的质量分数为16%时,P5试样再生薄膜纵/横向的拉伸强度分别达到24.17 MPa和20.45 MPa,与P1试样相比分别提高了21.95%和71.7%;纵/横向断裂伸长率分别达到604.63%和612.87%,与P1试样相比分别提高了42.75%和23.75%。这是由于未加入相容剂时PE与PA6不相容,两相之间存在明显界面,此时材料的力学性能较差,而相容剂的加入改善了二者的相容性,使分散相与连续相间粘合力增强,降低了界面张力,从而提高了再生共混材料力学性能。

2.5　相容剂含量对再生薄膜阻隔性能影响

相容剂含量对再生共混材料阻隔性能影响见图5。

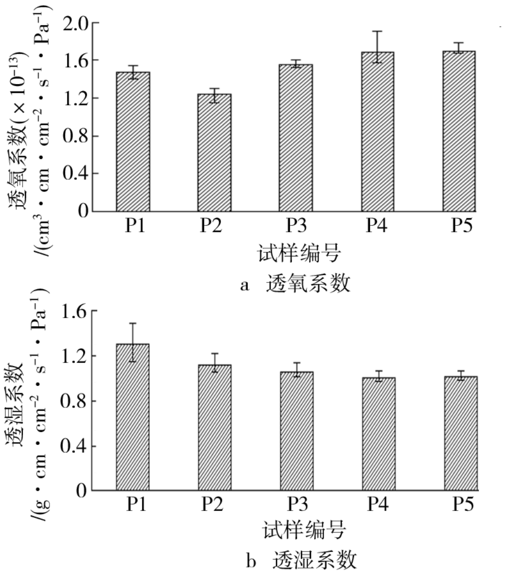


图5　相容剂含量对再生薄膜阻隔性能的影响

Fig.5 Effect of LDPE-g-MAH on barrier properties of the recycled film

从图5a可以看出,随着相容剂含量的增加,再生共混薄膜的透氧系数呈先降低后上升的趋势。这是由于PE属于非极性物质,而PA6具有极性,根据"相似相容"原理,非极性分子O_2在PE中扩散相对较易,却很难进入PA6分子中。当相容剂含量较少时,分散相PA6在剪切力作用下在连续相PE中伸展为纵横比较大的层状结构,当O_2从PE基体中透过时,PA6使其渗透路径变得曲折幽长,使再生共混材料的阻氧性能得到提高。当相容剂含量增大时,分散相尺寸逐渐变小、细化,进而使共混材料的阻气性能有所下降。由此,一般相容剂的质量分数应在3%~8%

以内,这样再生薄膜的阻氧性能较好。

从图5b可以看出,相容剂的加入使再生共混材料的水蒸气透过系数有所降低。在未添加相容剂时,由于PE与PA6的热力学不相容,两相之间存在明显的界面,且界面间粘结性差,导致水蒸气分子会从两相界面以毛细现象穿过。相容剂的加入改善了两相的相容性,在一定范围内,可以降低界面张力,提高两相界面的粘结力,稳定其形态结构,防止水蒸气等小分子从相界面渗透。由于水分子容易透过带亲水端的聚酰胺,因此随着相容剂用量继续增大,对共混材料的阻湿性能影响不大,再生薄膜的阻湿性能不再提高。

3 结语

由于相容剂LDPE-g-MAH的加入,LDPE/PA6/LLDPE再生共混材料的相容性得到明显改善。相容剂的存在使分散相尼龙颗粒变小、细化,并在连续相中均匀分散,保持相形态稳定,使PE与PA两相界面相互作用增强,降低了界面张力,提高了两相界面的粘结力,使相界面变得模糊,共混合金的力学性能和阻隔性能均有所提高。由此可见,相容剂对LDPE/PA6/LLDPE再生共混材料的拉伸强度、断裂伸长率、阻氧性、阻湿性均起着重要作用。

参考文献:

[1] 周祥兴. 气垫包膜[J]. 中国包装工业,2002,97:26-28.
ZHOU Xiang-xing. Gas Cushioning Film[J]. China Packaging Industry,2002,97:26-28.

[2] 郭振斌. 缓冲气垫包装系统振动机理及特性研究[D]. 无锡:江南大学,2012.
GUO Zhen-bin. Research on the Vibration Mechanisim and Characteristic of Packaging System with Air Cushion[D]. Wuxi:Jiangnan University,2012.

[3] KELAR K, JURKOWSKI B. Preparation of Functionalised Low-density Polyethylene by Reactive Extrusion and Its Blend with Polyamide 6[J]. Polymer, 2000, 41: 1055-1062.

[4] YORDANOW H, MINKOVA L. Microhardness and Theral Stability of Compatibilized LDPE/PA6 Blends[J]. European Polymer Journal,2003,39:951-958.

[5] LA F P, CANFORA M L, DINTCHEVA N T. Filmability and Properties of Compatibilized PA6/LDPE Blends[J]. Polymer Engineering and Science, 2005, 45(9); 1297-1302.

[6] AGRAWAL P, ARAUJO E M, MELO T J A. Effect of the Processing Method on the Mechanical Properties and Morphology of Compatibilized PA6/LDPE blends[J]. J Mater Sci,2008,43:4443-4449.

[7] DAS V, KUMAR V, SINGH A, et al. Compatibilization Efficacy of LLDPE-g-MA on Mechanical, Thermal, Morphological and Water Absorption Properties of Nylon-6/LLDPE Blends[J]. Polymer Plastics Technology and Engineering, 2012,51:446-454.

[8] 承民联,裴俊峰,丁永红,等. LDPE/PA6共混阻透薄膜的研制[J]. 中国塑料,2001,15(7):43-46.
CHENG Min-lian, PEI Jun-feng, DING Yong-hong, et al. Study on the Barrier Film of LDPE/PA6 Blend[J]. China Plastics,2001,15(7):43-46.

[9] 何曼君. 高分子物理[M]. 上海:复旦大学出版社,2002.
HE Man-jun. Polymer Physics[M]. Shanghai: Fudan University Publishing,2002.

[10] 揣成智,周晓明,李强,等. LDPE-g-MAH/PA-6共混合金的制备与性能[J]. 天津科技大学学报,2007,22(3):33-35.
CHUAI Cheng-zhi, ZHOU Xiao-ming, LI Qiang, et al. Preparation and Properties of LDPE-g-MAH/PA-6 Alloy[J]. Journal of Tianjin University of Science & Technology, 2007,22(3):33-35.

[11] 何彬. HDPE/PA共混阻隔材料的研究[D]. 太原:中北大学,2009.
HE Bin. The Study of Barrier HDPE/PA materials[D]. Taiyuan: North University of China,2009.

[12] AGRAWAL P. Influence of Reactive Compatibilizers on the Theometrical and Mechanical Properties of PA6/LDPE and PA6/HDPE Blends[J]. J Mater Sci,2010,45:496-502.

[13] PALOLO F. Morphology and Mechanical Properties of Extruded Ribbons of LDPE/PA6 Blends Compatibilized with an Ethylene-Acrylic Acid Copolymer[J]. Macromol Symp, 2003,198:173-182.