

偶联剂处理滑石粉填充聚乙烯薄膜的研究

郝冬冬¹, 丁永红², 闫秋羽¹

(1.常州大学怀德学院, 江苏 靖江, 214500; 2.常州大学, 江苏 常州, 213000)

摘要: **目的** 确定最佳偶联剂及其用量, 以改进聚乙烯薄膜的综合性能。**方法** 采用铝酸酯、钛酸酯、硬脂酸等偶联剂对滑石粉进行表面改性, 通过测定改性后滑石粉的接触角、活化率以及红外光谱等方法对改性效果进行评价。并将改性后的滑石粉与聚乙烯共混后进行吹塑薄膜, 测定薄膜的力学性能。**结果** 采用偶联剂改性滑石粉后, 表面从亲水性变为疏水性, 其中钛酸酯表面改性效果较好。表面改性提高了滑石粉填充聚乙烯薄膜的力学性能。**结论** 使用质量分数为2%钛酸酯改性的滑石粉作为填充粉体时, 聚乙烯薄膜的综合性能较好。

关键词: 滑石粉; 聚乙烯; 偶联剂; 薄膜

中图分类号: XX **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)03-0145-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.03.022

Polyethylene Film Filled with Talc Modified by Coupling Agent

HAO Dong-dong¹, DING Yong-hong², YAN Qiu-yu¹

(1.Changzhou University Huaide College, Jingjiang 214500, China; 2.Changzhou University, Changzhou 213000, China)

ABSTRACT: The work aims to determine the better coupling agent and its dosage to improve the properties of polyethylene film. The talc powder was modified by aluminate, titanate, stearic acid and other coupling agents. The modified talc powder was evaluated by measuring its' contact angle, activation rate and FTIR. The modified talc powder was blended with polyethylene and blown into film and the mechanical properties of the films were measured. The surface of talc powder modified by coupling agent changed from hydrophilicity to hydrophobicity, and the surface modification effect of titanate was better. Surface modification improved the mechanical properties of talc powder filled polyethylene films. When talc powder modified by 2% titanate is used as powder, the comprehensive properties of polyethylene film are better.

KEY WORDS: talc; polyethylene; coupling agent; film

聚乙烯是高分子材料中产量较大的热塑性材料之一, 其用途非常广泛, 常用于薄膜制品^[1]。此外, 聚乙烯薄膜来源广泛、成本低廉、易成型、性能优良^[2]。低密度聚乙烯(LDPE)在薄膜上用量较大^[3], 普遍应用于包装、农膜、医用膜等多种领域。人们在享受塑料制品带来便利的同时, 也要面对较严重的“白色污染”^[4], 尤其近些年, 农用膜大量使用使得土地减产^[5,6], “互联网+”衍生出的大量外卖服务导致日

均产生 8000 万件一次性餐具^[7], 以及网购快递服务的兴起, 使得包装材料的用量大幅上涨, 大致以每年近百亿件的数量持续积累^[8]。塑料制品产生的垃圾在自然界中积累的速度极快, 每年约增加 2500 万 t, 且不断上涨^[9], 严重威胁着自然界。随着能源短缺, 国际局势日趋复杂, 石油价格上升^[10], 因此需减少聚乙烯树脂的用量, 降低成本, 改善塑料制品的某些性能。无机矿物粉体填充塑料制品是种较好选择^[11]。

收稿日期: 2019-06-10

作者简介: 郝冬冬(1986—), 硕士, 工程师, 主要研究方向为高分子改性。

通信作者: 闫秋羽(1987—), 硕士, 常州大学怀德学院讲师, 主要研究方向为环境设计。

尹业平等^[11]使用碳酸钙填充塑料制品,研究了塑料制品的使用性能和降解情况;陈庆华^[12]研究了聚乙烯薄膜中添加碳酸钙后的光降解、生物降解与可焚烧降解,由于碳酸钙高温下容易分解为氧化钙和二氧化碳,其中二氧化碳会阻碍塑料焚烧,使得添加碳酸钙的塑料制品较难充分燃烧分解。滑石粉^[13]为硅酸盐类,呈片状结构,有别于碳酸钙等球形结构的其他填料,因此添加一定量的滑石粉可以改善聚乙烯等树脂的拉伸强度、透光率等性能^[14],且对加工设备磨损较小^[15]。滑石粉填充塑料后减少了基体树脂的用量,且滑石粉在薄膜焚烧时不容易分解,不会阻碍塑料制品的燃烧分解,也可以一定程度上减少“白色污染”。此研究从偶联剂含量、偶联剂种类等方面分析偶联剂改性滑石粉的效果,并研究改性滑石粉作为填料填充聚乙烯吹塑薄膜后的力学性能。

1 实验

1.1 主要原料

原料主要有聚乙烯,牌号为 1C7A,燕山石化。滑石粉,牌号为 TTA-2500,昆山市新越超细粉体有限公司。铝酸酯偶联剂,牌号为 LS-822,安徽省天长市绿色化工助剂有限公司。硬脂酸,牌号为 1801,上海文华化工颜料有限公司。钛酸酯偶联剂,牌号为 TMC-130,安徽省天长市绿色化工助剂有限公司。

1.2 仪器设备

设备主要有双螺杆挤出机,型号为 SHJ-35,南京广达橡塑机械厂。高速加热混合机,型号为 WDT-5,辽宁阜新轻工机电设备厂。干燥箱,型号为 DHG-9140A 型,上海市精宏实验设备有限公司。接触角测定仪,型号为 HARKE-SPCA 型,北京哈科股份有限公司。红外光谱仪,型号为 AVATAR 370DTGS, Thermo Nicolet, USA。拉力试验机,型号为 WDT-5,深圳市凯强利机械有限公司。吹膜机组,型号为 SJ45/25,江苏维达机械有限公司。

1.3 样品制备

先将块状偶联剂捣碎,然后将滑石粉与一定比例的偶联剂放入高速混合机中,设定温度为 60 °C,混合 30 min,出料即可得改性滑石粉。将改性滑石粉、聚乙烯按一定比例在高速混合机中搅拌,搅拌均匀后出料,在双螺杆挤出机上挤出,并造粒用于吹塑薄膜,设定加工温度为 190 °C,螺杆电机频率为 20 Hz。将滑石粉填充好的聚乙烯粒料经吹膜机组进行吹膜试验,牵引卷曲后得到聚乙烯薄膜。设定工艺:温度为 170 °C,螺杆电机频率为 15 Hz,吹胀比为 2。

1.4 测试方法

1) 接触角。将偶联剂改性的滑石粉压制成片状,注意表面光滑。用接触角测定仪测量改性后滑石粉的接触角,去离子水为接触角测定液体。

2) 活化率。取 1~2 g 改性的滑石粉装入烧杯,边倒入去离子水边使用玻璃棒搅拌,待漂浮粉体和下沉粉体平衡后,用小勺将上层粉体慢慢舀出;剩余的下层粉体和水连同烧杯一起放入干燥箱,烘干残留去离子水,即可得剩余干燥粉体的质量。活化率即为水上层漂浮的粉体质量除以加入烧杯的总粉体质量。

3) 红外光谱。改性滑石粉样品使用乙醇溶液抽提 8 h,随后烘干,并使用溴化钾固体研磨压片;在红外光谱仪上测试红外光谱。

4) 薄膜力学性能测试。将经过吹膜机组平吹出的薄膜用裁刀按薄膜牵伸方向(纵向)裁成哑铃型样条,在万能电子实验机上按 GB 13022—91 塑料薄膜拉伸性能测试方法进行力学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂改性滑石粉的接触角

接触角是材料表面亲水性或疏水性最直接的表征之一,此实验以蒸馏水为介质,水与材料表面接触角越大,说明表面疏水性能越好,反之则说明表面亲水性越好。此实验采用的滑石粉为 2500 目,并加入相同含量(均为滑石粉质量的 2%)的硬脂酸、钛酸酯和铝酸酯进行改性,得到的接触角照片见图 1。

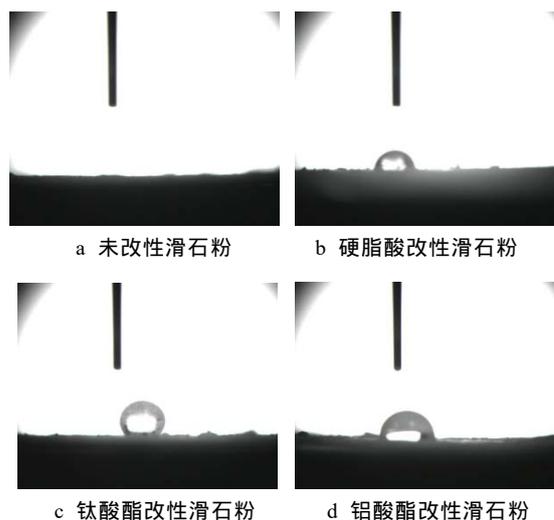


图 1 接触角照片

Fig.1 Picture of contact angle

接触角图片表示不同种类偶联剂改性滑石粉的效果。未改性滑石粉与水的接触角为零,水滴平铺,表示滑石粉本身为亲水性;偶联剂表面改性后滑石粉与水的接触角均有增大,说明偶联剂亲水性官能团连

接滑石粉,亲油性官能团包覆住滑石粉,使得活性滑石粉呈现出疏水性。对比几种偶联剂可以看出,经偶联剂改性滑石粉的接触角由大到小排列为钛酸酯、铝酸酯、硬脂酸。

将硬脂酸、钛酸酯、铝酸酯偶联剂按照质量分数为 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4% 对滑石粉进行改性,并测定其接触角数据,见图 2。

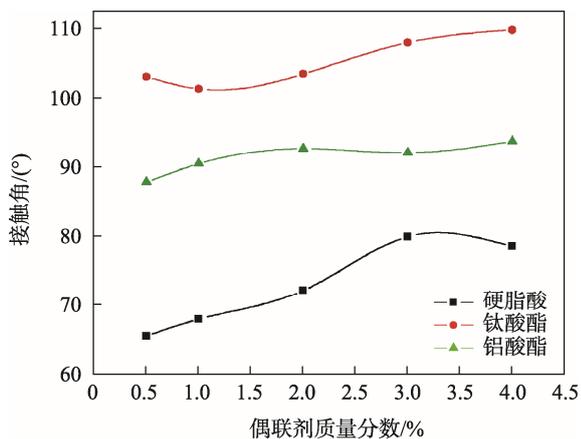


图 2 偶联剂用量与接触角关系曲线

Fig.2 Curves for relationship between coupling agent content and contact angle

从图 2 可以看出,每种偶联剂均随着添加比例的增大,接触角趋于增大,表面的亲水性降低,疏水性提高。偶联剂用量较少时,偶联剂中疏水基团不足以包裹住较多粉体,接触角会相对较小。随着偶联剂含量增多,疏水基团覆盖的概率增高,因此接触角会逐步增大。可以看出偶联剂改性效果由好到坏排列为钛酸酯、铝酸酯、硬脂酸。

2.2 偶联剂改性滑石粉的活化率

滑石粉经质量分数分别为 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4% 的偶联剂改性后测定活化率,可得到变化曲线,见图 3。

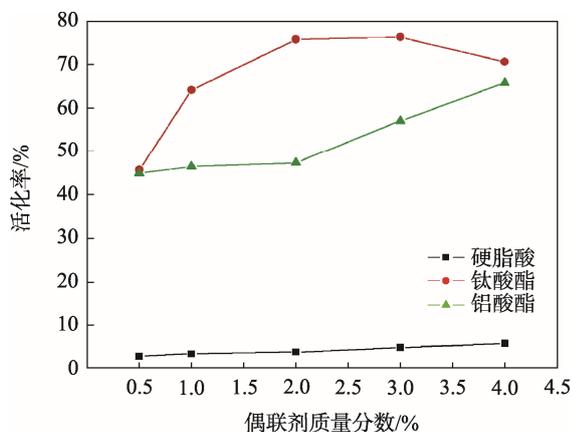


图 3 偶联剂改性滑石粉活化率变化曲线

Fig.3 Curves for change in activation rate of coupling agent modified talc

纯滑石粉使用活化率测试法测定时,无粉体漂浮于水层之上,可以理解为活化率为零。由图 3 可知,随着偶联剂质量分数增大,滑石粉的活化率也有增大趋势。偶联剂主要结构为双(多)官能团结构。一端连接极性基团,此基团可与粉体中亲水性基团进行化学反应相连;另一端连接疏水基团,多数为有机碳碳长链结构,重复单元的结构和数量根据偶联剂的用途有所区别。活化可以理解为偶联剂亲水基团与粉体进行化学键连接,疏水基团即可包裹在滑石粉片表面,形成一层疏水保护层,使粉体与水相隔绝而漂浮于上层,因此活化率即可简单理解为多少比例的粉体被偶联剂进行了疏水处理。此外,钛酸酯偶联剂处理粉体的活化率较高,铝酸酯也较好,硬脂酸较差。这可能是因为钛酸酯中钛金属活性较高,与滑石粉表面羟基结合较多;铝酸酯中铝金属活性弱于钛金属,与滑石粉反应活性相对较低;硬脂酸为十八烷酸,活性最低,因此处理滑石粉的效果最差。

2.3 偶联剂改性滑石粉的红外光谱

滑石粉分子式为 $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ 。实验用纯滑石粉的红外光谱见图 4。

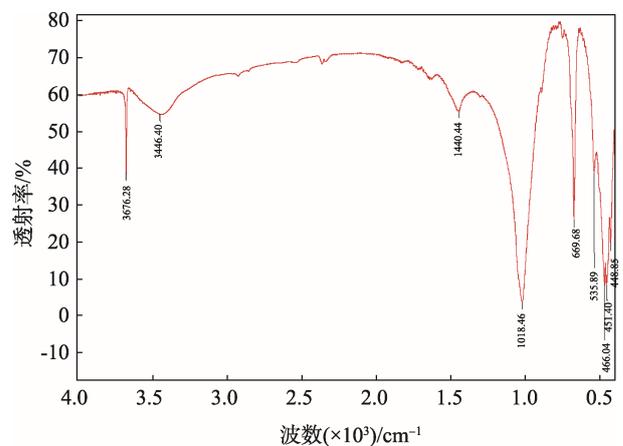


图 4 纯滑石粉的红外光谱

Fig.4 Infrared spectra of talc

图 4 中 $3676.28, 3446.40 \text{ cm}^{-1}$ 处为羟基(O—H)的伸缩振动峰,在滑石粉中以结晶水形式存在; 1018.46 cm^{-1} 处为硅氧键(Si—O)伸缩振动峰; 535.89 cm^{-1} 处为锐吸收带,与垂直的 Si-O-Mg 伸缩振动有关^[16]。 $2990\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 附近无明显特征峰,理论上此处为有机物($-\text{CH}_2, -\text{CH}_3$)的特征峰,因此可判定纯滑石粉不含有有机物。

将经硬脂酸、钛酸酯和铝酸酯(含量均为滑石粉质量的 2%)改性后的滑石粉用乙醇抽提 8 h,烘干后分别将改性滑石粉用溴化钾压片测定其红外光谱,见图 5。

据文献报道, $2950, 2850, 1737, 1458 \text{ cm}^{-1}$ 处为有机物(偶联剂)特征峰。由图 5 可知,改性滑石

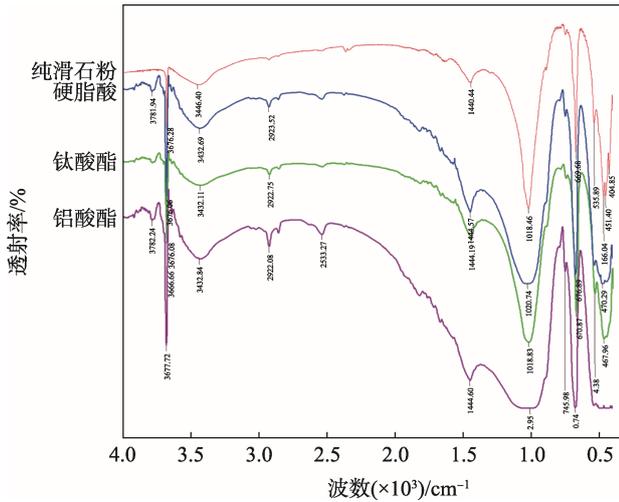


图5 红外光谱对比
Fig.5 Comparison of infrared spectra

粉红外光谱在 2920, 2850 cm^{-1} 处均出现特征峰。这说明粉体中存在有机物,即偶联剂分子与滑石粉表面化学键结合牢固^[16]。滑石粉片晶表面会有一定量羟基(—OH),偶联剂中的亲水基团会与羟基进行化学反应,形成牢固的化学键,另一端的疏水基团为长链结构。使用乙醇抽提后游离的偶联剂会被抽提走,剩余的偶联剂可看做已经与滑石粉表面羟基形成化学键相连。

2.4 滑石粉填充聚乙烯薄膜的力学性能

将滑石粉与聚乙烯按质量比为 10 : 90 的配比挤出造粒,然后吹塑成薄膜。偶联剂种类不同时的力学性能见表 1。

表 1 偶联剂种类不同的薄膜力学性能
Tab.1 Mechanical properties of films with different coupling agents

偶联剂种类	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
硬脂酸	9.39	271
钛酸酯	10.21	308
铝酸酯	9.86	276

注:薄膜中滑石粉质量分数为 10%,偶联剂质量为滑石粉质量的 2%

从表 1 可以看出,偶联剂改性效果评价由好至坏为钛酸酯、铝酸酯、硬脂酸。力学性能可以直观表征出偶联剂改性的好坏,改性效果好则拉伸强度与断裂伸长率均较高。通过表 1,并对比 2.1 与 2.2 节,得出偶联剂改性滑石粉的效果好坏。可以看出偶联剂改性滑石粉的效果较好时,滑石粉与聚乙烯间相容性较好,改性滑石粉填充聚乙烯薄膜的力学性能也较好。

使用质量分数(相对于滑石粉)分别为 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4%的钛酸酯偶联剂改性滑石粉为填料,将滑石粉与聚乙烯按质量比为 10 : 90 的配比挤

出造粒,然后吹塑成薄膜。测定其力学性能,见表 2。

表 2 钛酸酯偶联剂含量不同薄膜的力学性能
Tab.2 Mechanical properties of films with different titanate coupling agent contents

钛酸酯偶联剂 质量分数/%	拉伸 强度/MPa	断裂 伸长率/%
0	8.36	223
0.5	9.34	239
1	9.82	283
2	10.21	308
3	10.12	251
4	9.75	254

从表 2 可以看出,偶联剂用量增加,薄膜的纵向拉伸强度和断裂伸长率都有一定提升。说明偶联剂可以较好改善滑石粉/聚乙烯体系的相容性。当加入量过多时,会使小分子偶联剂分布在聚乙烯中,降低薄膜的力学性能。综合考虑以钛酸酯偶联剂用量约为滑石粉质量的 2%为宜。

将滑石粉与聚乙烯按一定比例制得滑石粉质量分数为 5%, 10%, 15%, 20%的塑料粒子,然后吹塑成薄膜,其力学性能见表 3。

表 3 滑石粉含量不同的薄膜力学性能
Tab.3 Mechanical properties of films with different contents of talc

滑石粉 质量分数/%	拉伸 强度/MPa	断裂 伸长率/%
0	14.51	443
5	11.28	327
10	10.21	308
15	9.38	234
20	9.10	195

从表 3 可以看出,滑石粉填充量对聚乙烯薄膜的力学性能有较大影响,随着滑石粉含量增加,薄膜的拉伸强度和断裂伸长率都下降较为明显。实际应用中,可根据市场需要和行业标准调整用量。

3 结语

使用偶联剂对滑石粉进行改性,均能使滑石粉表面形成疏水层,改善了滑石粉与聚乙烯的相容性。此外,偶联剂与滑石粉的结合为较牢固的化学键相连。对比几种偶联剂处理效果,发现钛酸酯偶联剂效果较好。

偶联剂虽然对薄膜的力学性能有提升作用,但用量不宜太多。钛酸酯偶联剂质量为滑石粉的 2%时,聚乙烯薄膜的力学性能较好。

随着滑石粉含量增多,薄膜的拉伸强度和断裂伸长

率均有下降，可根据应用行业选择滑石粉的添加量。

参考文献：

- [1] 宋美丽, 谷宇, 田广华, 等. 聚乙烯薄膜的性能及应用综述[J]. 合成材料老化与应用, 2018, 47(3): 115—118.
SONG Mei-li, GU Yu, TIAN Guang-hua, et al. Brief Introduction of Properties and Applications of Polyethylene Film[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2018, 47(3): 115—118.
- [2] TOSHITAKAKANA I, GREGORY A C. 塑料薄膜加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 58—63.
TOSHITAKAKANA I, GREGORY A C. Plastic Film Processing Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 58—63.
- [3] 陈明. LDPE 薄膜料的结构与性能研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2015: 1.
CHEN Ming. Studies on the Structure and Properties of LDPE Film Resin[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2015: 1.
- [4] 黄冠霖, 张琴. "白色污染"现状及防治研究[J]. 资源节约与环保, 2018(12): 114.
HUANG Guan-yi, ZHANG Qin. Current Situation of White Pollution and Its Prevention and Control[J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2018(12): 114.
- [5] 董合干, 刘彤, 李勇冠. 新疆棉田地膜残留对棉花产量及土壤理化性质的影响[J]. 农业工程学报, 2013, 29(8): 91—99.
DONG He-gan, LIU Tong, LI Yong-guan. Effects of Plastic Film Residue on Cotton Yield and Soil Physical and Chemical Properties in Xinjiang[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(8): 91—99.
- [6] 包翠荣. 农田"白色污染"治理迫在眉睫[J]. 生态经济, 2018, 34(2): 6—9.
BAO Cui-rong. The Treatment of "White Pollution" in Farmland Is Imminent[J]. Ecological Economy, 2018, 34(2): 6—9.
- [7] 黄烨, 董杰, 张静, 等. "白色污染"及其防治对策探析[J]. 环境研究与监测, 2018, 31(3): 37—40.
HUANG Ye, DONG Jie, ZHANG Jing, et al. Analysis on "White Pollution" and Its Prevention and Control Measures[J]. Environmental Research and Monitoring, 2018, 31(3): 37—40.
- [8] 陈慧. 快递包装: 海量垃圾如何处置[J]. 生态经济, 2016, 32(6): 10—13.
CHEN Hui. Express Packaging: How to Dispose Massive Waste[J]. Ecological Economy, 2016, 32(6): 10—13.
- [9] 叶梁, 宋艳茹. 生物技术生产可降解塑料 PHB 的研究进展[J]. 生物技术通报, 1998(3): 9—16.
YE Liang, SONG Yan-ru. Research Advances in Producing PHB, a Biodegradable Plastic by Biotechnology[J]. Biotechnology Bulletin, 1998(3): 9—16.
- [10] 刘述梅, 赵建青, 叶华. 聚烯烃塑料改性的研究进展[J]. 石油化工, 2007, 36(7): 645—651.
LIU Shu-mei, ZHAO Jian-qing, YE Hua. Advance in Modification of Polyolefin Plastics[J]. Petrochemical Technology, 2007, 36(7): 645—651.
- [11] 尹业平, 周学永. 填充碳酸钙的光降解塑料制备及性能研究[J]. 湖北化工, 2002, 19(5): 9—10.
YIN Ye-ping, ZHOU Xue-yong. Preparation and Properties of Photodegradable Plastics Filled with Calcium Carbonate[J]. Hubei Chemical Industry, 2002, 19(5): 9—10.
- [12] 陈庆华. 超细碳酸钙对 PE 塑料的可环境消纳性能作用研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2003(2): 168—171.
CHEN Qing-hua. Study on Effects of Super-fine Calcium Carbonate Powder on Environmental Degradability of PE Plastics[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2003(2): 168—171.
- [13] 殷代武, 谭卉文. 滑石粉的应用特性及表面改性[J]. 广东化工, 2013, 40(18): 75—77.
YIN Dai-wu, TAN Hui-wen. Application Characteristics and Surface Modification of Talcum[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(18): 75—77.
- [14] 于建, 张庆, 郭朝霞. 滑石粉及 CaCO₃ 对 HDPE 的复合研究[J]. 合成树脂及塑料, 2001, 18(3): 1—4.
YU Jian, ZHANG Qing, GUO Zhao-xia. Study on the HDPE/Talcum/CaCO₃ Co-composite[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2001, 18(3): 1—4.
- [15] 陈龙祥, 由涛, 张庆文, 等. 塑料填充改性技术研究进展[J]. 化工新型材料, 2010, 38(10): 8—11.
CHEN Long-xiang, YOU Tao, ZHANG Qing-wen, et al. Research Progress of Filled-modification Technology of Plastics[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(10): 8—11.
- [16] 项素云, 田春香, 谢洪勇, 等. 滑石粉表面改性填充 PP 复合体系研究[J]. 塑料科技, 2006, 171: 19—22.
XIANG Su-yun, TIAN Chun-xiang, XIE Hong-yong, et al. The Study on Surface Modification of Talc and Properties of Talc-filled Polypropylene System[J]. Plastics Science and Technology, 2006, 171: 19—22.