

成核剂对 LLDPE 薄膜的结晶、透明及阻隔性能的影响

李树材, 李 邦, 刘 宏

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘 要: 采用复配成核剂(TJSH)及山梨糖醇类成核剂(TM3), 分别与线性低密度聚乙烯(LLDPE)熔融共混吹塑制膜。借助偏光显微镜(PM)和差示扫描量热仪(DSC), 研究了 LLDPE/成核剂的结晶性能与光学性能和阻隔性能的关系。结果表明: TJSH 成核剂的加入提高了 LLDPE 的结晶度, 使晶体结构细化, 球晶尺寸明显减小、均匀细密, 因而导致膜的雾度显著降低, 阻隔性增加。

关键词: 成核剂; LLDPE; 结晶形态; 雾度; 阻隔性

中图分类号: TQ322.2 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2011)05-0032-04

Effects of Nucleating Agent on Crystallization and Transparency as Well as Barrier Property of LLDPE Films

LI Shu-cai, LI Bang, LIU Hong

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: LLDPE films added nucleating agents were prepared in the blowing machine by means of melt extrusion, using the nucleating agent made by TJSH and TM3 nucleating agent, respectively. The relationship between the crystalline morphology and the properties has been studied by means of polarizing microscope (PM) and differential scanning calorimeter (DSC). The result indicate that with the addition of the nucleation agent made by TJSH, the degree of crystallinity increases, the spherulite size becomes smaller and more uniform, as result the LLDPE films show excellent transparency and favorable barrier properties.

Keywords: nucleating agent; LLDPE; crystalline morphology; haze; barrier property

线性低密度聚乙烯(LLDPE)薄膜具有较高的拉伸强度、良好的抗撕裂及抗穿刺性, 生产成本相对较低^[1]。但由于 LLDPE 的主链为线型结构, 分子链上的支链较短, 分子之间排列较为规整, 在吹膜加工中形成大量的结晶和超分子结构, 这种结晶结构尺寸大, 使得 LLDPE 薄膜透明性不好^[2], LLDPE 薄膜的这一主要缺陷限制了其推广和应用。目前, 国内外主要 LLDPE 薄膜生产商的产品, 除了用茂金属或其他过渡金属催化剂催化生产的 LLDPE 以外, 都存在雾度偏高, 透光率低的缺点。通过成核剂改变 LLDPE 的晶体结构, 以提高其光学性能和力学性能等的研究^[3-7]已有报导, 但存在雾度降低不够明显或成核剂用量较大等不足。本文通过添加 TJSH 成核剂, 研究

了薄膜晶体结构与透明性以及水、氧阻隔性之间的关系; 并且与市售 TM3 成核剂比较, 考察 TJSH 成核剂对 LLDPE 薄膜的改性效果。

1 实 验

1.1 原料

线性低密度聚乙烯, 密度 0.9185 g/cm^3 , 熔体流动速率 0.75 g/10 min , 中国石油化工股份有限公司天津分公司提供; 复配成核剂 TJSH, 天津石化研究院; 山梨糖醇类成核剂 TM3, 市售。

1.2 LLDPE 薄膜试样的制备

将 LLDPE 粒料与成核剂按照表 1 中配方充分混

合,然后在 LF-400 型 labtech 实验室吹膜机(威讯科技集团有限公司)中吹塑成膜.从加料区到模头温度分别为:130、170、205、190 °C.

表 1 LLDPE/成核剂共混物的配方

Tab.1 Formulation of LLDPE/nucleating agent blends

试样编号	成核剂	成核剂质量分数/‰
1	未使用	
2	TM3	0.3
3	TM3	0.9
4	TJSH	0.3

1.3 性能测试

1.3.1 偏光显微镜观察

剪一直径约 5 mm 圆形 LLDPE 薄膜放在干净的载玻片上,盖上盖玻片,置于 200 °C 的烘箱中熔融 5 min,待熔融后将一定质量的铁块放在盖玻片上施压,烘箱继续恒温 200 °C,5 min 后关闭烘箱使样品在烘箱里自然冷却至室温.将制备好的样品放在载物台上,用 PM-10AD 型万能显微镜在正交偏振条件下观察球晶形态.

1.3.2 差示扫描量热法(DSC)分析

采用 DSC141 差示扫描量热仪按 ASTM D 3418 测试,以 10 °C/min 的升温速率从 50 °C 升至 200 °C,保温 3 min,再以 10 °C/min 的速率降至 50 °C,并记录试样的熔融和结晶过程, T_c 、 ΔH_c 、 T_m 和 ΔH_m 分别为结晶温度、结晶焓、熔融温度和熔融焓.

1.3.3 光学性能测试

采用 WGW 型光电雾度仪,LLDPE 薄膜的透光率和雾度按 GB 2410—1980《透明塑料透光率和雾度试验方法》进行测试.

1.3.4 阻隔性能测试

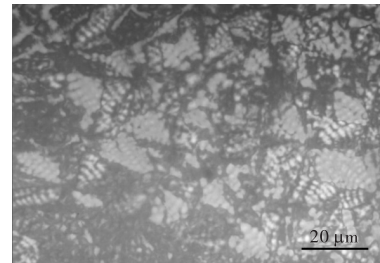
气体透过系数(p_g)采用 GDP-C 型透气测试仪,按 GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法·压差法》(参照 ISO2556:1974)测试;透湿量采用 LHS-100 CL 型恒温恒湿箱,按 GB 1037—1988《塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法·杯式法》进行测试.

2 结果与讨论

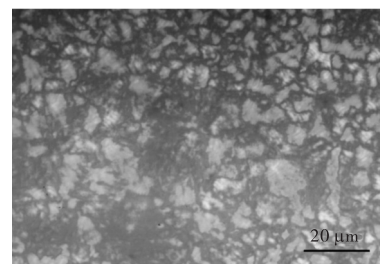
2.1 样品的球晶形态

不同样品的偏光显微镜照片如图 1 所示,当 LLDPE 中未添加成核剂时,其球晶尺寸较大且黑十字消光清晰,但晶体大小不均一.添加成核剂后,

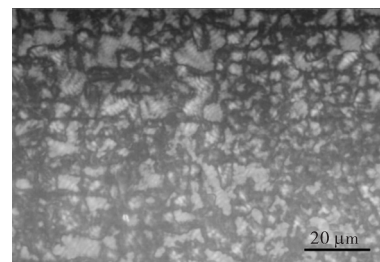
LLDPE 晶体尺寸减小,晶体数量明显增多且分布趋于均匀.这是由于成核剂的异相成核作用,导致晶核数目增多,球晶尺寸降低的结果.



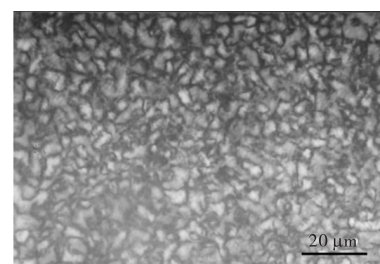
(a) 未使用成核剂



(b) 0.3‰TM3



(c) 0.9‰TM3



(d) 0.3‰TJSH

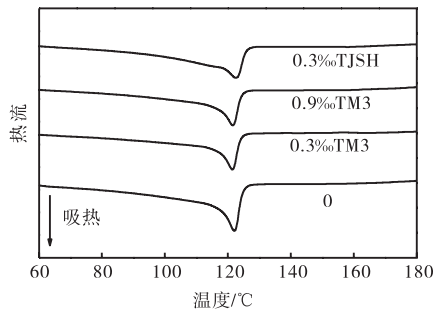
图 1 不同样品的偏光显微镜照片
Fig.1 POM images of different samples

在相同成核剂含量和结晶条件下,添加 TJSH 成核剂的 LLDPE 球晶尺寸比添加 TM3 成核剂的 LLDPE 球晶尺寸小,且晶体形态更均一.即使在 TM3 成核剂高添加量的条件下,LLDPE 的球晶尺寸也远高于 TJSH 成核剂低添加量时的尺寸,表明 TJSH 成核剂对 LLDPE 的成核效果明显优于 TM3 成

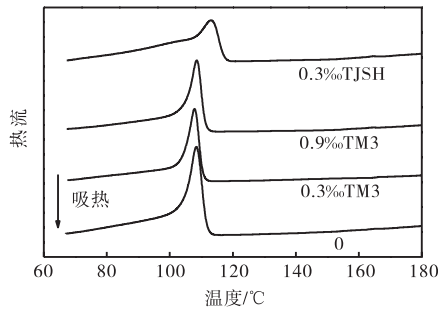
核剂.

2.2 DSC分析

不同样品的熔融和结晶曲线如图 2 所示, 相关数据见表 2. 由图表可知: 纯 LLDPE 的熔融温度在 122 °C 左右, 加入成核剂后, 试样的熔融温度变化不大, 然而熔融焓明显增大, 且添加 TJSH 成核剂的 LLDPE 的熔融焓比添加 TM3 成核剂试样大得多. 根据试样熔融过程中的熔融焓可以比较其结晶度 ($X_c = \Delta H / \Delta H_0$, ΔH 和 ΔH_0 分别为试样的熔融焓和 100% 结晶试样的熔融焓). 由于 ΔH_0 一定, ΔH 的增大, 表明成核剂的加入促进了 LLDPE 结晶度的提高. 表 2 的数据证明低含量的 THJS 成核剂的加入可显著提高 LLDPE 的结晶度.



(a) 熔融曲线



(b) 结晶曲线

图 2 不同样品的 DSC 熔融及结晶曲线

Fig.2 DSC melting and crystallization curves of different samples

表 2 不同试样的 DSC 测试结果

Tab.2 DSC testing results of different samples

样品编号	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
1	122.05	57.47	108.42	-58.74
2	121.47	59.74	107.84	-48.28
3	121.56	80.87	108.56	-66.75
4	122.57	84.07	113.11	-81.64

添加 TJSH 成核剂试样的结晶温度明显高于加入

TM3 成核剂的试样, 这表明了前者有利于 LLDPE 在较高的温度下形成更稳定的晶核, 以提高其结晶速度.

2.3 光学性能

透光率和雾度是表征薄膜透明性的重要指标. 从表 3 可以看出, 加入 TJSH 成核剂的 LLDPE 薄膜的透光率变化不大, 但其雾度显著降低, 由未改进样品的 12.85% 下降至 9.31%. 这是因为 TJSH 成核剂在 LLDPE 中易均匀分散, 结晶过程充分发挥了异相成核作用, 有效增加晶核的密度, 促进晶核均匀分布, 导致晶粒细化, 球晶尺寸变小, 使薄膜表面的光反射和光散射作用减小, 从而导致雾度的降低, 透明性显著提高.

表 3 成核剂对 LLDPE 薄膜光学性能的影响

Tab.3 Effect of nucleating agents on optical properties of LLDPE films

样品编号	透光率/%	雾度/%
1	91.37	12.85
2	91.40	11.86
3	91.58	11.75
4	91.32	9.31

2.4 阻隔性能

通常情况下, 气体分子较易透过高聚物非晶区. 故, 增加结晶性高聚物的结晶度, 或提高晶区中的晶体堆积紧密及规整性, 导致分子间作用力增大, 可提高其对气体分子的阻隔性. 在 LLDPE 中加入成核剂, 其实验结果见表 4.

表 4 成核剂对 LLDPE 薄膜阻隔性能的影响

Tab.4 Effect of nucleating agents on barrier properties of LLDPE films

样品编号	气体透过系数/ ($\text{cm}^3\cdot\text{cm}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$)	水蒸气透过量/ ($\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$)
1	2.76×10^6	8.07
2	2.70×10^6	7.71
3	2.59×10^6	7.56
4	1.91×10^6	6.23

由表 4 可见: LLDPE 薄膜的透氧率降低明显, 透湿量略有减少, 气体 (氧气) 透过系数 ($\text{cm}^3\cdot\text{cm}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$) 的数值由空白样的 2.76×10^6 下降至 1.91×10^6 , 下降了 30.8%; 水蒸气透过量 ($\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$) 的数值由空白样的 8.07 下降至 6.23, 下降了 22.8%. 这是由于成核剂的加入使 LLDPE 结晶度增大, 晶粒细化, 晶体致密性提高, 从而提高了薄膜的阻隔性. 由于聚

烯烃属于非极性高分子,具有耐水蒸气等极性分子渗透的特点,因此成核剂对LLDPE薄膜的透湿性影响较弱。

从表4看出,加入0.3‰TJSH成核剂后,LLDPE薄膜的透湿量和透氧率均有较大幅度的降低。因此,TJSH成核剂对LLDPE薄膜阻隔性的提高要明显优于TM3成核剂。

3 结论

(1) 偏光显微镜显示,添加TJSH成核剂的LLDPE薄膜的球晶尺寸减小并趋于均匀。相对于TM3成核剂而言,TJSH成核剂使晶体结构细化的程度更高。

(2) DSC分析表明TJSH成核剂的加入对LLDPE的熔点影响不大,但可提高其结晶温度和结晶度。

(3) TJSH成核剂的添加使LLDPE薄膜的透明性大幅度提高,雾度由未改进样品的12.85%下降至9.31%。

(4) 采用TJSH成核剂改性的LLDPE薄膜的阻

隔性得到明显提高。

参考文献:

- [1] Kundu P P, Biswas J, Kim H, et al. Influence of film preparation procedures on the crystallinity, morphology and mechanical properties of LLDPE films [J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39(8): 1585-1593.
- [2] 凌绳, 王秀芬, 吴友平. 聚合物材料[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007: 16-17.
- [3] 孙玉梅. 透明LLDPE膜专用料的研制[J]. *塑料工业*, 2005, 33(9): 59-62.
- [4] 曾芳勇, 赵建青, 杨平身, 等. 线型低密度聚乙烯薄膜透光性的研究[J]. *石油化工*, 2006, 35(8): 770-773.
- [5] 杨伟, 单桂芳, 唐雪刚, 等. LLDPE吹塑薄膜的结构与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(4): 114-117.
- [6] 韦德帅, 孙玉梅, 李春兰, 等. LLDPE透明农用地膜专用树脂的生产[J]. *合成树脂及塑料*, 2006, 23(5): 41-43.
- [7] 刘南安, 黄燕, 姜诚德, 等. 高透光增强线型聚乙烯的研究及应用[J]. *塑料科技*, 2002(6): 8-10.

(上接第22页)

50 g/L, 脱脂乳 100 g/L. 通过响应面分析对喷雾干燥条件进行优化, 确定了喷雾干燥最适条件: 进口温度 151.63 °C, 进料流量 62.07 mL/h, 保护剂与菌泥比例 3.38 : 1. 按上述优化条件进行喷雾干燥, 发酵剂的活菌数为 $2.11 \times 10^9 \text{ g}^{-1}$, 凝乳时间 12 h, 胆固醇移除率 40.6%。

将喷雾干燥发酵剂冷藏保存半年后, 干菌粉的活菌数为 $1.02 \times 10^9 \text{ g}^{-1}$; 凝乳时间 14 h; 胆固醇移除率 32.0%。

参考文献:

- [1] Garrote G L, Abraham A G, De Antoni G L. Chemical and microbiological characterisation of kefir grains[J]. *Journal of Dairy Research*, 2001, 68(4): 639-652.
- [2] 刘慧, 李平兰, 张永春, 等. 开菲尔的生理功能、特性及其产品开发研究进展[J]. *食品科学*, 2005, 26(5): 252-255.
- [3] 王喜忠. 喷雾干燥[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

- [4] 刘广文. 喷雾干燥实用技术大全[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [5] 罗佳琦, 于晓晨, 于才渊. 嗜酸乳杆菌喷雾干燥技术的研究[J]. *干燥技术与设备*, 2008, 6(6): 273-278.
- [6] Kim S S, Bhowmik S R. Survival of lactic acid bacteria during spray drying of plain yogurt[J]. *Journal of Food Science*, 1990, 55(4): 1008-1010, 1048.
- [7] Fu Wanyin, Etzel M R. Spray drying of *Lactococcus lactis* spp. *lacyis* C2 and cellular injury[J]. *Journal of Food Science*, 1995, 60(1): 195-200.
- [8] 张润楚, 郑海涛, 兰燕. 实验设计与分析及参数优化[M]. 北京: 中国统计出版社, 2003.
- [9] Wang Yanping, Xu Nü, Xi Aodeng, et al. Effects of *Lactobacillus plantarum* MA2 isolated from Tibet kefir on lipid metabolism and intestinal microflora of rats fed on high-cholesterol diet[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2009, 84(2): 341-347.