

Research on the New Kind of Mineral Materials for Resin Filling to Save Energy

Xueyong Zhou¹, Yaning Wang², Ning Liu³

1. Department of Food Science, Tianjin Agricultural University, Tianjin, China 300384

2. Heilongjiang Academy of Land Reclamation Sciences, Jiamusi, China 154007

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin, China 300384

1. e-mail address: zhouxueyongts@163.com, 2. e-mail address: wyn6816@163.com, 3. e-mail address: dylan_liu@163.com

Abstract: The producing cost of resin decreases after filled by fine minerals. The oil adsorption ratio of calcium phosphate and bentonite was determined and the results showed that the oil adsorption ratio of calcium phosphate and bentonite was 2.0% and 2.5%, respectively. The mineral filler was activated by coupling agent of titanate, then mixed with dispersing agent and carrier resin to prepare filling master batch. The melt index of master batch filled by bentonite and calcium phosphate was 19.6 and 1.04 g/min, respectively. The test of film-formability was carried out and obtained the technology conditions for film-forming: the resin consisted of LDPE and LLDPE at a weight ratio of 3 to 1, the ratio of blowing was 2-4, leading speed was 30 m/min, and the rotating speed of screw rod was 35-40 r/min. The controlled temperature was: first region 155-170 °C, second region 170-175 °C, third region 175-180 °C and fourth region 180-190 °C. When the content of master batch was 15%-20%, the film could be formed steadily. The stretching strength and breaking elongation percent of film meet a criterion. The optimum ratio of calcium carbonate and talcum powder was screened. When the weight ratio between calcium carbonate and talcum powder was 1:3, the results for enhancing of strength and toughness were optimum.

Key words: resin filling; new kind of minerals; bentonite; calcium phosphate

用于树脂填充节约能源的新型矿物材料研究

周学永¹, 王亚宁², 刘 宁³

1. 天津农学院食品科学系, 天津, 中国, 300384

2. 黑龙江农垦科学院, 佳木斯, 中国, 154007

3. 天津理工大学化学化工学院, 天津, 中国, 300384

1. e-mail address: zhouxueyongts@163.com, 2. e-mail address: wyn6816@163.com, 3. e-mail address: dylan_liu@163.com

【摘要】树脂中填充矿物可使生产成本降低。本文对磷酸钙、膨润土两种新型矿物填充剂进行吸油率测定, 磷酸钙和膨润土的吸油率分别为 2.0%和 2.5%。采用钛酸酯偶联剂对矿物填料进行活化, 然后与分散剂和载体树脂混合制备填充母粒。磷酸钙、膨润土填充母料的熔融指数分别为 19.6 和 1.04 g/min。对制备的填充母料进行了吹膜试验, 成膜工艺条件为: 共混树脂 LDPE/LLDPE=3: 1, 吹胀比=2-4, 牵引速度约 30 m/min, 螺杆转速 35-40 r/min。温度控制为: 1 区 155-170 °C, 2 区 170-175 °C, 3 区 175-180 °C, 4 区 180-190 °C。当填充母料比例为 15%-20%时, 可以稳定成膜, 且矿物填充薄膜的拉伸强度和断裂伸长率符合标准要求。对碳酸钙和滑石粉的混合比例进行了优选, 当碳酸钙和滑石粉质量比为 1: 3 时, 薄膜的增强和增韧效果最佳。

【关键词】树脂填充; 新型材料; 膨润土; 磷酸钙

1 前言

石油化学工业的高速发展为合成树脂的生产提供了大量的原料, 聚乙烯、聚丙烯、聚苯烯等塑料制的

应用越来越广泛。然而, 石油属于不可再生资源, 随着人类的不断开发, 其储量越来越少。合成树脂属于石油化工产品, 在能源日益紧张的当今社会, 减少石

油制品消耗符合可持续发展的战略要求。为了节约能源,利用矿物粉体填充改性合成树脂是一条可行途径^[1]。目前矿物填充树脂在汽车、电缆、家具甚至航天设备中得到了广泛的应用,每年以5%-8%的速度增长^[2]。填料也由单一的重质碳酸钙扩展为轻质碳酸钙、滑石粉、云母、白炭黑、钛白粉、粉煤灰、水镁石、氧化硅、赤泥、硅藻土、玻璃微珠等^[3-5]。聚合物填充矿物粉体具有如下优点:(1)减少合成树脂消耗。矿物的适量填充使树脂的体积增加,减少了消耗量。(2)降低成本。由于矿物粉体售价低于合成树脂10-15倍,适量填充可使塑料成本有所降低。(3)改善塑料制品性能。矿物填充能够改善制品的硬度、弹性模量、尺寸稳定性和热稳定性、提高印刷效果等综合使用性能^[6]。(4)提高环境友善性能。矿物填充可以提高塑料制品的光降解性能,对减轻白色污染具有重要意义^[7-8]。

笔者经过10多年研究,针对国内矿物行业的发展概况,开发了两种新型的树脂填充剂:一是成本低廉的膨润土填充剂,二是用于田间地膜中改善土壤磷含量的磷酸钙填充剂。同时筛选了有利于塑料薄膜拉伸强度和断裂伸长率的矿物组合配方,在节约树脂用量、降低能源消耗方面发挥了积极作用。

2 材料与方法

2.1 实验材料

磷酸钙:300目,云南化工研究院;
碳酸钙:1500目,广福焦岭建材有限公司;
滑石粉:800目,广西华美滑石开发有限公司
膨润土:300目,河南信阳育才膨润土有限公司;
钛酸酯偶联剂,SG-Ti131,南京曙光化工总厂;
白油,10#,武汉市石油化工厂;
石蜡:抚顺市远洋制蜡有限公司;
聚乙烯蜡(分子量2000):浙江宁海县嘉和化工有限公司;
线性聚乙烯(LLDPE),DFDA-7042,齐鲁石油化工有限公司塑料厂;
低密度聚乙烯(LDPE),1F7B,1150A,北京燕化石油化工股份有限公司。

2.2 实验设备

混合机组,SRL-Z200/500A,江苏张家港亿利机械有限公司;
双螺杆配混挤出机,SHJ-68A,化学工业部化工机械研

究院制造;

塑料增强超薄薄膜吹塑机组,SJZM-40/28-450,汕头机床厂;

拉力试验机:XLDW-03,吉林大学科教仪器厂;

熔融指数测试仪:XRZ-400-1,吉林大学机械厂。

2.3 实验方法

2.3.1 填料吸油值测定

按照GB1712-79颜料吸油量测定方法,采用邻苯二甲酸二丁酯测定填料的吸油值,计算吸油率。

2.3.2 填料活化

首先将矿物填料加入混合机组,高速搅拌下升温至100℃,加热烘干15min。加入计量好的偶联剂(1.5%-2.0%),继续混合15min。将物料放入低速混合槽中,加入计量好的载体树脂和分散剂,混合15min出料。

2.3.3 母料造粒

矿物填充母料造粒的配方组成见表1。

Table 1 Formulation composing of master batch

表1 母料造粒配方组成

原料名称	碳酸钙含量, %
矿物	75.0-82.0
石蜡	1.5-5.0
硬脂酸钙	1.0-5.0
聚乙烯蜡	1.5-5.0
低密度聚乙烯	10.0-20.0

将双螺杆混配挤出机各区段升至预定温度,已混合好的载体树脂和活化碳酸钙由加料斗加入,造粒,制得母料母料中矿物含量80%左右。

2.3.4 吹膜工艺

采用LDPE/LLDPE=3:1共混树脂,母料填充量为10%~40%。选用SJZM-40/28-450型塑料超薄薄膜吹塑机组,螺杆直径40mm,长径比28:1。温度控制:1区155~170℃,2区170~175℃,3区175~180℃,4区180~190℃。当工艺条件稳定后,先用LDPE/LLDPE=3:1的共混树脂吹膜,吹胀比=2~4,牵引速度约30m/min,螺杆转速35~40r/min。共混树脂吹膜稳定后,改用添加填充母料的树脂吹膜。

3 结果与分析

3.1 矿物填料吸油率测定结果

不同矿物填料的吸油率不同。吸油率能够反映出填料在母料制备过程中，对活化用的偶联剂、低分子量的分散剂的需求能力。测试结果见表 2。

Table 2 The oil adsorption ratio of different minerals

表 2 不同矿物填料的吸油率

原料名称	吸油率，%
膨润土	2.5
磷酸钙	2.0

3.2 矿物种类对填充母料熔融指数的影响

熔融指数的大小反映填料母料在吹膜工艺条件下的流动性。流动性高，母料与主体树脂混合性能好；流动性小，则与主体树脂混合时分散性差^[9]。但流动性也不能太高，否则将会影响薄膜的力学强度，甚至不能成膜。矿物种类对母料熔融指数的影响见表 3。

Table 3 Effects of mineral types on melt index

表 3 矿物种类对母料熔融指数的影响

原料名称	母料熔融指数，g/min
膨润土	1.04
磷酸钙	19.6

3.3 矿物种类对填充薄膜性能的影响

改性矿物母料在混合树脂质量比占 15-20%，混合均匀后进行吹膜，薄膜厚度为 25 μm。矿物种类对填充薄膜性能的影响如表 1 所示。

Table 4 Effects of mineral types on characteristics of film

表 4 矿物种类对填充薄膜性能的影响

矿物种	母料添加	拉伸强度/MPa		断裂伸长率/%	
类	比例，%	纵	横	纵	横
膨润土	15	20.2	21.8	170.6	659.6

磷酸钙	15	13.3	9.6	307.5	680.1
-----	----	------	-----	-------	-------

由表 4 可知，当矿物填充量为 15%-20%时，不同矿物对薄膜的拉伸强度和断裂伸长率影响不同，从性能上来讲，磷酸钙 > 膨润土。

3.4 碳酸钙/滑石粉配比对填充薄膜性能的影响

碳酸钙与滑石粉母料按照 3: 1、1:1 和 1:3 配比混合，填充母料添加比例为 20%，在相同工艺条件下进行吹制薄膜，薄膜性能测试见表 5。

Table 5 Effects of mixing ratio of talcum powder and calcium carbonate on characteristics of film

表 5 碳酸钙与滑石粉配比对填充薄膜性能的影响

矿物种	质量比	拉伸强度/MPa		断裂伸长率/%	
类		纵	横	纵	横
碳酸钙	1:3	18.9	17.6	625.2	661.8
/滑石粉					
碳酸钙	1:1	13.6	11.7	336.9	488.6
/滑石粉					
碳酸钙	3:1	10.8	6.8	156.1	268.4
/滑石粉					

由表 5 可知，碳酸钙与滑石粉的质量比影响薄膜性能，随着碳酸钙所占比例降低，薄膜性能呈增加的趋势。当碳酸钙与滑石粉的质量比为 1:3、填充母料添加比例为 20%时，薄膜性能最好。

4 讨论

从理论上讲，填充塑料中矿物填充量越高，成本降低越明显。但填料加入的比例不能太高，否则会影响制品的拉伸强度和断裂伸长率。填料作为分散相实际上是被分割在基体树脂构成的连续相中，即使填料的颗粒之间没有空洞或气泡而完全充满基体树脂，但在

受力截面上基体树脂的面积必然小于纯树脂构成的材料。在外力作用下,基体树脂从填料颗粒表面被拉开,因承受外力的总面积减小,所以填充塑料的拉伸强度较未填充体系有所下降。Nielsen 以简单拉伸模型为基础,推导了填料与聚合物间完全无粘合时的拉伸屈服方程。根据这一模型的理论计算,当填料量达 75% 以上时,填料粒子间可直接接触,从而拉伸强度降低到几乎等于零^[10]。

碳酸钙是接近球形的矿物颗粒,填充后由于能够自由滑动对断裂伸长率没有明显影响,但对拉伸强度没有增强效果。滑石粉是针形的棒状颗粒,可以起到增韧和增强作用,但对断裂伸长率有不利影响。根据二者的特点,碳酸钙和滑石粉的适量配合可以起到“滑动杆”的作用,达到增强与增韧的双重目的。

5 结论

(1) 膨润土和磷酸钙粉体经过活化、造粒处理填充到聚乙烯薄膜,可使填充制品成本降低,产品性能符合要求。

(2) 碳酸钙和滑石粉按质量比 1:3 混合,可以达到良好的填充效果。

致 谢

天津农学院科技发展基金 (No.2008D016) 和天津市自

然科学基金重点项目 (No.08JCZDJ18800) 联合资助。

Reference (参考文献)

- [1] ACO Cranfield Ltd. Mineral-filled polyester sounds better [J]. *Reinforced Plastics*, 1995, 39(12), p4.
- [2] DeArmitt C., Breese K D. Filled polypropylene: a cost-performance comparison of common fillers[J]. *Plastics Additives and Compounding*, 2001, 3(9), P28-33.
- [3] Patel M, Morrell P R., Murphy JJ, et al. Gamma radiation induced effects on silica and on silica epolymer interfacial interactions in filled polysiloxane rubber[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91, P406-413.
- [4] Ceng H, Wang S. Modelling and experimental investigation of humidification-dehumidification desalination using a carbon-filled-plastic shell-tube column[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2007, 15(4), P478-485.
- [5] Erguney FM, Lin H. Mattice WL. Dimensions of matrix chains in polymers filled with energetically neutral nanoparticles[J]. *Polymer*, 2006, 47, P3689-3695.
- [6] Wu M, Shaw LL. On the improved properties of injection-molded, carbon nanotube-filled PET/PVDF blends[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 136, p37-44.
- [7] Hepburn DM, Kemp IJ, Cooper JM. Degradation of filled epoxy resin surfaces[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 70, P245-251.
- [8] Valadez-Gonzalez A, Cervantes-Uc JM, Veleza L. Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 63, p253-260.
- [9] Leblanc JL. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds[J]. *Progress in Polymer Science*, 2002, 27(4), P627-687.
- [10] Dong Yanming. Modifocation and processing of filler[J]. *Hunan Plastics*, 1983, (1), P20.
董炎明. 填料改性加工[J]. *湖南塑料*, 1983, (1), P20.