

包装技术与工程

POE/纳米二氧化硅改性气调保鲜包装用 CPP 膜研制

林渊智¹, 苏羽航¹, 刘向², 陆吉兵²

(1. 福建师范大学 福清分校, 福清 350300; 2. 天津市华恒包装材料有限公司, 天津 300270)

摘要: **目的** 提升流延聚丙烯(CPP)包装膜整体性能,改善 CPP 膜使用的性能缺陷。**方法** 利用低熔点聚烯烃弹性体(POE)材料与三元共聚聚丙烯(PP)共混作为热封层,通过纳米二氧化硅(SiO_2)增大挺度,并添加适量的滑剂解决薄膜发黏的问题,采用三层共挤流延法制备气调保鲜用 CPP 薄膜。**结果** 在热封层中添加 14 份 POE-A4085S、4 份纳米 SiO_2 和 1.5 份爽滑剂,控制熔体温度为 240 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$,冷却辊温度为 24 $^{\circ}\text{C}$,利用三层共挤制备出起始封温度低于 102 $^{\circ}\text{C}$,落镖冲击质量为 289 g,拉伸模量仅下降 4.44% 的高性能气调保鲜用 CPP 薄膜。**结论** POE/纳米 SiO_2 体系与三元共聚 PP 相容性好,增韧效果明显,挺度不下降。

关键词: POE; 纳米二氧化硅; 聚丙烯流延膜; 气调包装; 改性

中图分类号: TQ325.1⁺⁴

文献标识码: A

文章编号: 1001-3563(2014)09-0001-05

Development of CPP Film Blended with POE and Nano- SiO_2 for MAP

LIN Yuan-zhi¹, SU Yu-hang¹, LIU Xiang², LU Ji-bing²

(1. Fuqing Branch of Fujian Normal University, Fuqing 350300, China;

2. Tianjin HuaHeng Packaging Materials Co., Ltd., Tianjin 300270, China)

ABSTRACT: **Objective** To enhance the overall performance of casting polypropylene (CPP) film, and improve the performance deficiencies of CPP film. **Methods** Blending polyolefin elastomer (POE) and nano- SiO_2 with polypropylene terpolymer as low-temperature heat-sealing layer, CPP film for modified atmosphere packaging (MAP) was prepared via three-layer co-extrusion casting technology. **Results** It showed that the properties of the films obtained met the requirements, their heat-sealing initial temperature was below 102 $^{\circ}\text{C}$, their dart impact strength reached 289 g, and their tensile modulus was reduced by only 4.44%, while the heat-sealing layer was composed of polypropylene terpolymer blended with 14 phr POE-A4085S, 4.0 phr nano- SiO_2 , and 1.5 phr slip additives, the melting temperature was controlled between 240 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ and the chill roll temperature was 24 $^{\circ}\text{C}$. **Conclusion** POE/nano- SiO_2 system blended well with polypropylene terpolymer, and the resulting CPP film had good dart impact strength and tensile modulus.

KEY WORDS: POE; nano- SiO_2 ; casting polypropylene film; modified atmosphere packaging; modification

改善气氛包装(MAP)和控制气氛包装(CAP)统称为气调包装^[1],国内常称为充气包装,这种包装形式目前广泛应用于法式面包、蛋黄派、脆化饼干、膨化

食品等的保鲜包装。CPP 薄膜是气调保鲜包装用密封材料的首选,由于其具有优良的特性,在包装中得到了普遍应用^[2]。

收稿日期: 2013-10-19

基金项目: 天津市滨海新区科技计划项目(2011-XJR14011);福建师范大学福清分校科研项目(KY2012027);福州市科技计划项目(2012-G-135)

作者简介: 林渊智(1967—),男,福建人,福建师范大学福清分校教授级高工,主要研究方向为塑料包装材料高性能化。

聚丙烯是一种拉伸强度和刚性都较好的材料。由于聚丙烯的低温冲击韧性很差,室温下的缺口敏感性大,因而以其作为原料生产的 CPP 薄膜韧性不足、热封温度高。国内外对聚丙烯增韧的改性研究很多^[3],比如采用接枝改性的研究^[4];张心亚、刘婧等人用马来酸酐(MAH)对聚丙烯(PP)进行的接枝改性研究^[5-6],取得了一定效果;姜亮、蔡佑星采用 GF 对 PP 进行了物理改性研究^[7];采用线性低密度聚乙烯进行改性^[8];姚姗姗研究发现,纳米二氧化硅(4%)可使聚丙烯冲击性能提高 57%,综合性能最佳^[9];后来 POE 弹性体被用于 PP 改性^[10-12],并取得了较好的效果。史凤烟等对聚烯烃弹性体改性 CPP 薄膜进行了深入研究,取得了较理想的结果,但韧性增加了,挺度、强度下降了^[13-15]。采用共混改性原理^[16],低熔点、低软化点的聚烯烃弹性体与聚丙烯共混可以降低聚丙烯的熔点和软化点,特别是与三元共聚聚丙烯共混可以得到低热封温度的材料,增加了韧性,而且保持了良好的透明度^[17]。纳米二氧化硅对聚丙烯有增强作用,与聚烯烃弹性体复合共同改性聚丙烯有协调效应,呈现的并不是二者独立增韧作用的简单加和,纳米无机粒子对共混体系有增强作用,大大减缓了因弹性体的加入而导致的共混体系挺度、强度的降低。

文中采用 POE/纳米二氧化硅复合体系改性三元共聚 PP(FL7632L),并添加适当的爽滑剂解决弹性体发黏、发涩的问题,控制工艺条件,通过流延设备三层共挤生产出始封温度低、韧性好、拉伸模量基本不下降的高性能气调包装用 CPP 膜。

1 实验

1.1 材料

实验材料:均聚 PP,HB01MF,中国石油华北石化分公司;三元共聚 PP,FL7632L,新加坡 TPC 公司;爽滑剂,SPER6,舒尔曼塑料(东莞)有限公司;POE,A4085S,日本三井公司;POE,868,上海和氏璧化工有限公司;纳米二氧化硅,DNS-3,河南省纳米材料工程技术研究中心。

1.2 设备与仪器

实验设备与仪器:智能拉力试验机(电脑),XLW(PC),济南兰光机电技术有限公司;高速分切机,A-3500,杭州大华工控技术有限公司;透光率雾度测定

仪,WGT-S,上海精密科学仪器有限公司;摩擦因数测试仪,SN.91214802,意大利 ATS FAAR 公司;落镖式冲击试验机,FLB-30J,河北方圆仪器设备有限公司;热封试验仪,JZC-A,广东潮州集智机械厂;3 层共挤流延机,3.5 m,广东仕诚塑料机械有限公司。

1.3 CPP 薄膜制备

通过电晕层 A、芯层 B、热封层 C 等 3 层共挤流延法成型,其中 C 层以 100 份三元共聚 PP 为基数,添加不同质量份数的 POE/纳米 SiO₂ 改性三元共聚 PP,薄膜总厚度控制在 35 μm,工艺流程见图 1。

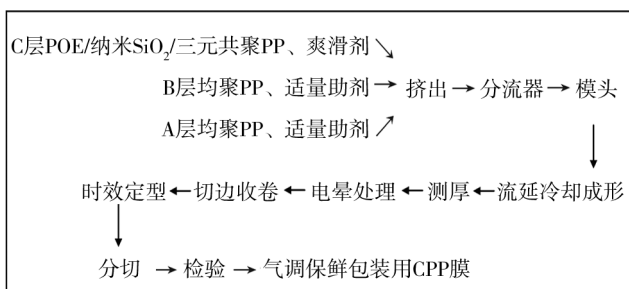


图 1 CPP 3 层共挤流延工艺流程

Fig. 1 Three-layer co-extrusion casting technology of CPP

1.4 性能测试与结果表征

薄膜韧性通过落镖冲击质量表征,根据 GB/T 9639.1—2008 检测。拉伸强度和断裂伸长率根据 GB/T 1040.3—2006 测试。其拉伸速度(空载)设定为(500±50) mm/min,试样采用 IV 型(长条形),尺寸为 160 mm×15 mm,标距为 50 mm。弹性模量由拉伸实验得到的应力-应变曲线直线部分计算斜率得出。摩擦因数大小体现薄膜是否发黏、发涩,根据 GB/T 10006—1988 检测。透光率和雾度根据 GB/T 2410—1980 检测。始封温度和热封强度参照 Q/FGTS 011—2011 检测。

2 结果与讨论

2.1 POE 添加量对 CPP 薄膜的增韧改性效果

A 层和 B 层为均聚材料,C 层以 100 份三元共聚 PP 为基数,添加不同质量份数的 POE-A4085S,868,以及适量的爽滑剂,制得的 35 μm 薄膜的落镖冲击质量见表 1。

从表 1 可知,POE 在添加分量较少时增韧效果不

明显,当添加量达到 14 份时薄膜落镖冲击质量显著增加,增韧效果佳。

2.2 POE 对 CPP 薄膜性能的影响

A 层和 B 层为均聚 PP,C 层为 100 份三元共聚

PP 及适量的爽滑剂,在不添加和添加 14 份(质量份数,下同)POE 情况下,制得的 35 μm 薄膜的各项性能见表 2。

从表 2 可知,POE-A4085S,POE-868 在 C 层中添加 14 份时,始封温度都比纯的三元共聚聚丙烯

表 1 不同 POE 用量下的薄膜落镖冲击质量

Tab.1 Dart impact strength of CPP films with different contents of POE

POE	落镖冲击质量/g					
	0	6 份	8 份	10 份	12 份	14 份
A4085S	156	161	172	204	217	266
868	156	158	178	197	223	258

表 2 POE 对 CPP 薄膜的性能影响

Tab.2 Effect of POE on the properties of CPP films

改性材料	透明度 /%	雾度 /%	始封温度 /℃	热封强度/ (N·(15 mm) ⁻¹)	落镖冲击质量 /g	弹性模量 /MPa
—	91	3.5	108	9	156	675
A4085S	93	3.2	102	12	266	531
868	91	3.3	102	12	258	526

FL7632L 低,从 108 ℃降到 102 ℃,相差 6 ℃,而热封强度提高了 3 N/mm,都可作为低热封温度的改性材料。POP-A4085S 的透明度高、雾度小,这应是其与 FL7632L 的相容性更佳的缘故。添加 14 份 POE-A4085S 和 868 时 CPP 薄膜韧性得到大幅提高,但挺度下降,弹性模量分别下降 21.3% 和 22.1%。由此选用 POE-A4085S 为热封层改性材料。

2.3 纳米二氧化硅添加量对 CPP 薄膜挺度的影响

C 层为三元共聚 PP 100 份加入 14 份改性材料 POE-A4085S,CPP 薄膜拉伸模量从 675 MPa 降到 531 MPa。从表 3 可知,随着纳米二氧化硅添加量的增加,薄膜的拉伸模量增大,但添加量为 2 份以下时影响不明显,4 份时拉伸模量为 645 MPa,只下降 4.44%。

表 3 纳米二氧化硅量对薄膜拉伸模量的影响

Tab.3 Effect of nano-SiO₂ content on the tensile modulus of CPP films

纳米二氧化硅 /份	拉伸模量 /MPa	纳米二氧化硅 /份	拉伸模量 /MPa
0	531	3	597
1	542	4	645
2	553	5	652

2.4 爽滑剂对 CPP 薄膜表面摩擦因数的影响

POE-A4085S 不含爽滑剂、密度低,会引起薄膜发涩,表面摩擦因数增大,不适合高速自动包装。故 C 层为三元共聚 PP 100 份、14 份 POE-A4085S 和 4 份纳米二氧化硅,再添加不同份数的爽滑剂,以克服出现的发涩问题。

表 4 表明,要使摩擦因数小于 0.3,必需添加 1.5 份以上的爽滑剂,添加量在 1.0 份以下时作用不明显,达不到要求。

表 4 添加爽滑剂用量对薄膜摩擦因数的影响

Tab.4 Effect of slip additive content on the friction coefficient of CPP films

爽滑剂(份数)	摩擦因数	爽滑剂(份数)	摩擦因数
0	0.75	1.5	0.26
0.5	0.68	2.0	0.10
1.0	0.51		

2.5 加工温度对 CPP 薄膜性能的影响

A 层、B 层为均聚材料,C 层为三元共聚 PP 100 份添加 14 份 POE-A4085S、4 份纳米二氧化硅、1.5 份爽滑剂,调整各区的设定温度,测出不同熔体温度

下薄膜的各项性能,见表 5。

表 5 熔体温度对薄膜韧性、透明度的影响

Tab.5 Effect of melting temperature on the properties of films

加工熔体温度 /℃	落镖冲击质量 /g	雾度 /%	透明度 /%
230	259	4.5	89
235	263	4.1	91
240	281	3.5	92
245	289	3.2	93
250	278	3.3	92
255	273	3.4	92
260	265	3.4	92

从表 5 可知,随着熔体温度的升高,塑化效果明显增强,薄膜透明度变好、雾度降低,落镖冲击质量也得到提高,韧性变好。当熔体温度高于 250 ℃ 后,塑化已经很充分,透明度、雾度基本恒定,而薄膜的落镖冲击质量由于热降解开始出现下降趋势,这规律与以前的研究结果相似^[15]。由于 POE-A4085S 的加工温度相对较低,所以各区加工温度的设定应保证熔体温度被控制在 240 ~ 250 ℃ 范围内。

2.6 流延冷却辊温度对 CPP 薄膜性能的影响

A 层、B 层为均聚材料,C 层为三元共聚 PP 100 份添加 14 份 POE-A4085S、4 份纳米二氧化硅、1.5 份爽滑剂,控制熔体温度为 240 ~ 250 ℃ ,测得不同冷

却辊温度下薄膜的各项性能,见表 6。

表 6 流延辊温度对薄膜韧性、透明度的影响

Tab.6 Effect of the chill roll temperature on the properties of CPP films

流延辊温度 /℃	落镖冲击质量 /g	雾度 /%	透明度 /%
20	293	3.3	93
22	294	3.2	93
24	289	3.2	93
26	276	3.4	92
28	260	3.8	91
30	234	4.5	89
32	198	5.3	87

从表 6 可知,随着流延辊温度的提高,雾度提高,薄膜透明度降低,落镖冲击质量缓慢下降。C 层加入弹性体改性材料后,不容易结晶。当冷却辊温度达到 32 ℃ 时,A、B 层结晶度大幅提高;A、B 层的厚度占 80% ,虽然 C 层不易结晶,也导致整体薄膜雾度增大,变脆,韧性降低,因此流延辊温度应低于 26 ℃ ,以减少对薄膜韧性、透明度的不利影响。

2.7 薄膜的综合性能

A 层、B 层为均聚材料,C 层为三元共聚 PP 100 份添加 14 份 POE-A4085S、4 份纳米二氧化硅、1.5 份爽滑剂,控制熔体温度为 240 ~ 250 ℃ ,冷却辊温度为 24 ℃ ,制备薄膜的各项性能见表 7。

表 7 薄膜综合性能

Tab.7 Physical properties of CPP films

项目内容	薄膜厚度 /μm	弹性模量 /MPa	拉伸强度 (纵/横)/MPa	断裂伸长率 (纵/横)/%	透光率 /%	摩擦 因数	落镖冲击 质量/g	始封温度 /℃	热封强度/ (N · (15 mm) ⁻¹)
规定指标	-	-	≥35/30	≥550/650	≥91	≤0.3	≥220	低于 102	≥10
检测结果	35	645	60/32	553/653	93	0.10	289	100	11

从表 7 可知,经过 POE/纳米二氧化硅改性,选择合适的生产工艺条件,通过三层共挤流延法生产的气调保鲜包装聚丙烯薄膜的机械性能符合指标要求。

3 结语

1) POE-A4085S, POE-868 与三元共聚 PP-

FL7632L 共混可以降低聚丙烯的热封温度,提高 CPP 薄膜落镖冲击质量,但会使薄膜的挺度下降;POE-A4085S/纳米二氧化硅复合改性可以使薄膜增韧的同时挺度不下降。

2) A 层、B 层为均聚材料,C 层为三元共聚材料 100 份添加 14 份 POE-A4085S、4 份纳米二氧化硅、1.5 份爽滑剂,熔体温度控制在 240 ~ 250 ℃ ,冷却辊

温度控制在 24 ℃,通过三层流延共挤生产出始封温度低、韧性好、拉伸弹性模量基本不变的气调保鲜包装用 CPP 膜。

参考文献:

- [1] 章建浩. 食品包装学[M]. 北京:中国农业出版社,2009.
ZHAN Jian-hao. Food Packaging[M]. Beijing:China Agriculture Publishing House,2009.
- [2] 傅和青,朱立红,黄洪,等. 聚丙烯薄膜特点及其在包装业的应用[J]. 包装工程,2003,24(5):1—3.
FU He-qing, ZHU Li-hong, HUANG Hong, et al. Characteristics and Applications of Polypropylene Film in Packaging[J]. Packaging Engineering,2003,24(5):1—3.
- [3] DANG V A. Soft Propylene Polymer Blend with High Mechanical Strength;US,6225411[P]. 2001-05-01.
- [4] BETTINI S, AGNELLI J. Evaluation of Methods Used for Analysing Maleic Anhydride Grafted onto Polypropylene by Reactive Processing[J]. Polymer Testing,2003,19(1):3—15.
- [5] 张心亚,傅和青,黄洪,等. 改性聚丙烯和聚丙烯包装膜的研究[J]. 包装工程,2006,27(3):17—19.
ZHANG Xin-ya, FU He-qing, HUANG Hong, et al. Study on Modification of Polypropylene and Polypropylene Packaging Film[J]. Packaging Engineering,2006,27(3):17—19.
- [6] 刘婧,许文才,曹国荣,等. 聚丙烯接枝改性研究[J]. 包装工程,2007,28(9):33—35.
LIU Jing, XU Wen-cai, CAO Guo-rong, et al. Study on Polypropylene Graft Modification by Polar Monomers[J]. Packaging Engineering,2007,28(9):33—35.
- [7] 姜亮,蔡佑星. 聚丙烯物理改性探讨[J]. 包装工程,2002,23(4):6—7.
JIANG Liang, CAI You-xing. Investigation of PP Physical Modification[J]. Packaging Engineering,2002,23(4):6—7.
- [8] CHIU F C, CHU P H. Characterization of Solution-mixed Polypropylene/Clay Nanocomposites without Compatibilizers[J]. Journal of Polymer Research,2006,13(1):73—78.
- [9] 姚姗姗. 聚烯烃(聚丙烯、聚乙烯)共混改性的研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2006.
- YAO Shan-shan. Study on Polyolefins (Polypropylene, Polyethylene) Blending Modification[D]. Qingdao:Qingdao University of Science and Technology,2006.
- [10] 白玉光,关颖,李树丰. 新型弹性体 POE 及其应用技术进展[J]. 弹性体,2011,21(2):85—90.
BAI Yu-guang, GUAN Ying, LI Shu-feng. New Elastomer POE And Its Application Progress[J]. Elastomer,2011,21(2):85—90.
- [11] YING J R, LIU S P. Non-isothermal Crystallization and Crystalline Structure of PP/POE Blends[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2008,91(3):723—731.
- [12] YANG Jin-hai, ZHANG Yong, ZHANG Yin-xi. Brittle-ductile Transition of PP/POE Blends in Both Impact and High Speed Tensile Tests[J]. Polymer,2003,44(17):47—52.
- [13] 史凤烟. 高透明耐低温流延聚丙烯包装膜配方工艺研究[J]. 中国塑料,2012,26(2):59—62.
SHI Feng-yan. Study on Formula and Technology of High Transparent and Low Temperature Resistant CPP Packaging Films[J]. China Plastics,2012,26(2):59—62.
- [14] 张和平. POE 树脂改性 CPP 薄膜的性能研究[J]. 包装工程,2012,33(19):51—53.
ZHANG He-ping. Study on Performance of CPP Film Modified by POE Resin[J]. Packaging Engineering,2012,33(19):51—53.
- [15] 林渊智,陈文韬,陈盛,等. 高性能气调保鲜包装用 CPP 热封膜的研制[J]. 中国塑料,2011,25(10):69—71.
LIN Yuan-zhi, CHEN Wen-tao, CHEN Sheng, et al. Development of CPP Heat-sealing Film for Modified Atmosphere Packaging[J]. China Plastics,2011,25(10):69—71.
- [16] 金日光,华幼卿. 高分子物理[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
JIN Ri-guang, HUA You-qin. Polymer Physics[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2006.
- [17] 林渊智,王丽蕊,等. 一种耐低温、高透明度、可里印 CPP 包装膜;中国,201010141198.7[P]. 2011-09-28.
LIN Yuan-zhi, WANG Li-xin, et al. One Kind of Packaging Film with Low Temperature, High Level of Transparency, and Could Be Printed Inside;China,201010141198.7[P]. 2011-09-28.