

不同无机填料及其含量对 LDPE 薄膜性能的影响

李梅¹, 姚小玲¹, 刘丹青¹, 卢立新^{1,2}, 丘晓琳^{1,2}

(1.江南大学, 无锡 214122; 2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 无锡 214122)

摘要:目的 研究纳米 TiO₂、纳米级 ZSM-5 分子筛、微米级 ZSM-5 分子筛这 3 种无机填料对 LDPE (低密度聚乙烯) 薄膜的力学性能的影响。方法 将不同无机填料通过双螺杆挤出机与 LDPE 造粒后, 通过单螺杆挤出机挤出流延成膜, 并考察薄膜的性能。结果 制备的薄膜厚度为 91~174 μm, 实验结果表明, 无机填料的加入使 LDPE 薄膜的拉伸强度及断裂伸长率有不同程度的降低, 氧气透过系数增加了 17.3%~60.5%, 添加填料的 LDPE 薄膜的二氧化碳透过系数是空白膜的 1.3~3 倍, ZSM-5 分子筛的添加对薄膜的水蒸气透过系数有所提升, 而二氧化钛的添加则导致水蒸气透过系数下降。结论 无机填料的加入提升了 LDPE 薄膜的透气性能, 但是还需要更进一步的改性, 更大程度地改善其透气性、水蒸气透过性和力学性能。

关键词: 纳米 TiO₂; ZSM-5 分子筛; 无机填料改性; 综合力学性能

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)19-0064-05

Effects of Different Inorganic Filler and Its Amount on LDPE Packaging Film's Properties

LI Mei¹, YAO Xiao-ling¹, LIU Dan-qing¹, LU Li-xin^{1,2}, QIU Xiao-lin^{1,2}

(1.Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of inorganic fillers of nano-scale TiO₂, nano- and micro-scale ZSM-5 zeolites for low density polyethylene (LDPE) on the properties of LDPE films. Different inorganic fillers were added into LDPE by twin-screw extruder to make master batch, and then modified casting LDPE film was made by single screw extruder. And then the comprehensive mechanical properties of these films were investigated. The thickness of these films was 91~174 μm. The experimental results showed that the addition of inorganic filler decreased tensile strength and elongation at break of LDPE films to different degrees, but, the oxygen permeability was increased by 17.3%~60.5%, carbon dioxide permeability coefficient of LDPE film was 1.3~3 times of the blank film. ZSM-5 zeolite improved the film water vapor transmission coefficient whereas titanium dioxide decreased its water vapor transmission coefficient. In conclusion, due to the presence of inorganic filler, the gas permeability of modified LDPE films is increased. More efforts are needed to improve the gas and water vapor permeability and mechanical property of LDPE packaging films.

KEY WORDS: Nano TiO₂; ZSM-5 zeolite; modification with inorganic filler; comprehensive mechanical properties

在众多果蔬保鲜方法中^[1], 薄膜包装保鲜具有 简易、低成本的优点。未经填料改性的 LDPE 薄膜

收稿日期: 2016-03-14

基金项目: 2015 年国家科技支撑计划 (2015BAD16B06)

作者简介: 李梅 (1989—), 女, 贵州贵阳人, 江南大学硕士生, 主攻食品包装技术与安全。

通讯作者: 卢立新 (1966—), 男, 江苏宜兴人, 博士, 江南大学教授、博导, 主要研究方向为食品包装技术与安全、包装系统等。

的性能不能达到果蔬保鲜所需要的气体透过性和水蒸气透过性，因此，需要研究填料对 LDPE 薄膜的改性效果。低密度聚乙烯(LDPE)^[2-4]是一种常用的通用塑料，具有来源丰富、价格低廉、化学稳定性好、易加工、较大的气体和有机蒸汽透过率等优点^[5]，应用非常广泛，在合成树脂的消费中一直占据榜首，在建筑业、农业及人们的日常生活中扮演着不可替代的角色。为提升 LDPE 的透气性能，添加改性剂成为研究的热点。许文才^[2]等人将硅铝比为 26 的分子筛与 LDPE 共混制备薄膜，发现了分子筛有利于提升 LDPE 薄膜的透气性能，而且可以吸附乙烯。Esturk^[6]等制备了一种含有多种硅铝酸盐矿物质沸石母粒的 LDPE 活性包装膜，结果也表明，薄膜的透气性能和水蒸气透过率都有所提升。

沸石，又称分子筛，是结晶态的硅酸盐或是硅铝酸盐^[7-8]。它可以吸附多种气体分子，是一种极性吸附剂，对于小的极性分子与不饱和分子具有选择性吸附的特点。ZSM-5^[9-10]属于微孔分子筛，被广泛应用于吸附与分离、催化及离子交换 3 个领域，其孔径为 55 nm×51 nm，比氧气(0.35 nm)，二氧化碳(0.33 nm)以及乙烯气体(0.425 ~ 0.44 nm)的动力学直径大，有利于这 3 种气体的透过。纳米二氧化钛^[11-12]的光催化作用能将乙烯气体分解成为二氧化碳和水，应用在太阳能电池中间作为光电转换元件。纳米二氧化钛具有抑菌作用，在高分子基材中引入纳米二氧化钛可以使得薄膜具有抗菌性，二氧化钛也能在保鲜膜中起到防雾剂的作用。这几种填料在果蔬保鲜膜的研究中占据着重要的位置。文中通过双螺杆挤出机共混造粒的方法将 3 种填料分别添加到 LDPE 树脂中，并挤出流延成膜，研究填料种类和填料添加量对 LDPE 薄膜的拉伸性能、断裂伸长率、气体透过系数以及水蒸气透过系数的影响。

1 实验

1.1 材料与设备

材料：纳米二氧化钛（5 ~ 10 nm，锐钛，亲水亲油型），阿拉丁；ZSM-5（硅铝比为 470，D(0.5)为 0.8 μm，比表面积为 365 m²/g；硅铝比为 300，D(0.5)为 1.5 μm)，天津市南化催化剂有限公司；低密度聚乙烯(LDPE)，LD100AC，埃克森美孚。

设备：AB204-N 电子天平，梅特勒-托利多仪

器有限公司；LMCR-300 多层冷辊挤出机设备、LTE16-40 双螺杆挤出机、LMX5-VS 高速混合机，Labtech Engineering 公司；SHB-III全自动电窑，宜兴市华光窑业有限公司；PXR-9 高温鼓风干燥箱，上海一恒科学仪器有限公司；BTY-B1 透气性测试仪，济南 Labtech 公司；PERME W3/OGOWVTR 测试系统，济南 Labtech 公司；LRX Plus 万能电子材料实验机，英国 LLOYD 公司；WGT-S 透光率/雾度测定仪，上海精科有限公司；BM103CE 生物显微镜，上海比目仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 薄膜的制备

称取无机填料纳米二氧化钛、纳米 ZSM-5 分子筛、微米 ZSM-5 分子筛各 50 g，分别与 950 g 的 LDPE 树脂经转速为 400 r/min 的高速混合机混匀 30 min。将混合料添加到同向双螺杆挤出机的料斗中捏合挤出，经冷水槽冷却后切割，分别得到粗细均匀无机填料质量分数为 5%的 3 种母粒。二次造粒的配比见表 1，并按表 1 比例将上一步制得的高质量分数母粒与 LDPE 进行二次造粒，制成 5 种质量分数的母粒。用塑料挤出流延机将制得的母粒流延成共混薄膜^[13]。

表 1 LDPE 树脂与改性母粒二次造粒的配比
Tab.1 The ratio between inorganic filler modified LDPE resin and LDPE for secondary granulation

需要配置的质量分数/%	改性母粒质量/g	LDPE 质量/g
0	0	500
0.1	10	490
0.5	50	450
1	100	400
3	300	200
5	500	0

双螺杆挤出造粒温度的设定：进料口为 165 ℃；中间段均为 170 ℃；挤出头为 180 ℃；挤出流延机由进料端到模头的 4 段温度依次分别为 145, 185, 185, 195 ℃；挤出模头两端温度为 215 ℃；中间温度为 200 ℃。从近模头端到远模头端导辊的速度设定：流延冷却辊转速为 1.1 m/min；牵引辊转速为 1.7 m/min；卷取辊转速为 9 r/min。

制得空白 LDPE 薄膜厚度为 0.161 mm，纳米

ZSM-5 质量分数为 0.1%, 0.5% 和 1% 薄膜的厚度分别为 0.174, 0.143, 0.185 mm, 微米 ZSM-5 质量分数为 0.1%, 0.5%, 1%, 3% 和 5% 薄膜的厚度分别为 0.143, 0.120, 0.111, 0.125 和 0.091 mm, 纳米二氧化钛质量分数为 0.1%, 0.5%, 1%, 3% 和 5% 薄膜的厚度分别为 0.092, 0.106, 0.136, 0.134 和 0.125 mm。

1.2.2 性能测试方法

共混薄膜的拉伸强度按照 GB 1040.3—2006^[14] 进行测定; 共混薄膜的透氧系数及二氧化碳透过系数按照 GB/T 1038—2000^[15] 进行测定; 共混薄膜的透湿系数按照 GB 1037—1988^[16] 进行测定。

2 结果与讨论

2.1 薄膜力学性能

为研究填料对薄膜力学性能的影响, 对不同填料种类和含量的薄膜测量其厚度、拉伸强度和断裂伸长率。不同填料对薄膜力学性能的影响见图 1, 可以看出, 由于填料未经增容改性, 填料相当于基体中的缺陷部分, 填料粒子还有应力集中的作用, 这些都将加速材料的破坏^[17-18], 随着填料的添加, 对薄膜的拉伸强度影响增大, 但从数据可以看出, 基本能满足 QBT 1125—2000 中对厚度大于 40 μm 的薄膜的拉伸强度要求。纳米分子筛粒子因为尺寸小, 与薄膜的相容性更好, 在质量分数小于 1% 的情况下对薄膜拉伸强度有所提升。仅在硅铝比为 300 的分子筛质量分数为 3% 时, 其拉伸强度低于 14 MPa 的要求, 其他均能满足要求。

从图 1b 和图 1d 中可以看出, 当微米级分子筛在薄膜中的质量分数低于 1% 时, 薄膜的断裂伸长率随填料的增加而增大; 当微米级分子筛质量分数超过 1% 时, 薄膜断裂伸长率降低了 40%。在含量相同的情况下, 二氧化钛填料对薄膜的纵向断裂伸长率影响较大, 当其质量分数为 3% 时, 薄膜的断裂伸长率降低了 300%, 不能达到 QBT 1125—2000 中对薄膜 (厚度 > 40 μm) 的断裂伸长率的要求。这是因为无机填料在适当的用量下, 改性效果明显, 若用量偏大, 填料与基材的混合不均匀, 改性效果消失, 反而带来副作用^[18]。

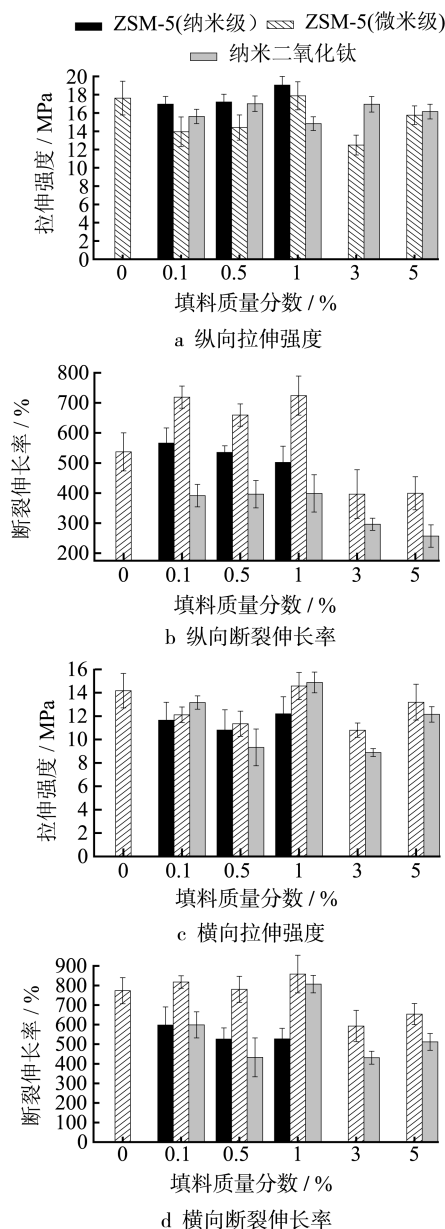


图 1 不同填料对薄膜力学性能的影响

Fig.1 Effect of different fillers on mechanical properties of thin films

2.2 薄膜透气性

气体透过系数是果蔬保鲜膜是否存在气体选择透过性的重要评价指标, 因此, 对自制无机填料改性的 LDPE 薄膜的气体透过系数进行测量。不同填料对薄膜透气性的影响见图 2, 可以看出, 3 种填料改性的薄膜的二氧化碳透过系数和氧气透过系数比约为 2 : 1, 而且填料的加入对薄膜的气体透过系数都有所提升。薄膜的氧气透过系数随纳米分子筛的增加先增加后减小, 因此发现, 纳米分子筛的质量分数为 5% 时, 薄膜的氧气透过系数最大; 当微米级分子筛质量分数分别为 0 ~ 0.5% 和 1% ~

5%时, 其氧气透过系数随填料的增加而增加; 当纳米二氧化钛的质量分数小于 1%时, 薄膜的氧气透过系数随着填料的增大而增大, 这是因为二次造粒后填料在 LDPE 中分散比较均匀; 当纳米二氧化钛的质量分数大于 1%时, 薄膜的氧气透过系数则随之减小。从图 2b 中可以看出, 填料的加入, 跟不含填料的纯 LDPE 薄膜相比, 至少能将薄膜对二氧化碳的透过系数提高 1 倍。当填料质量分数小于 1%时, 薄膜的二氧化碳透过系数均随着填料的增加而减小, 而当填料质量分数大于 1%时, 薄膜的二氧化碳透过系数又随着填料的增加先增大后减小, 该实验结果与叶轻飏^[19]的研究结果一致。二氧化钛改性 LDPE 薄膜光学显微镜照片见图 3, 随着纳米二氧化钛的填料的增加, 纳米粒子的部分团聚。

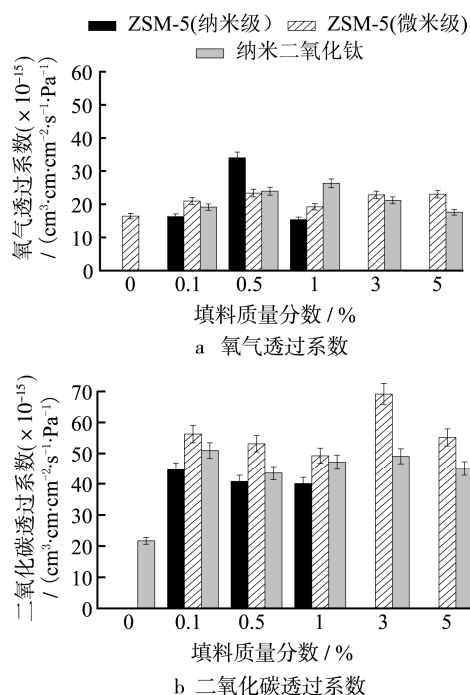
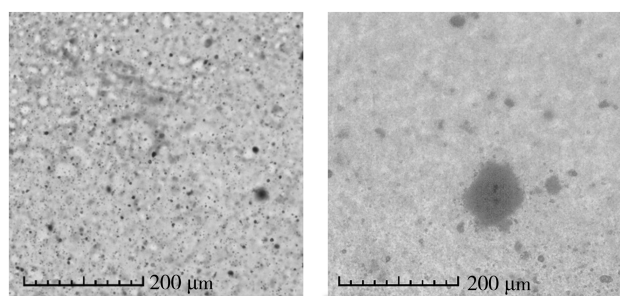


图 2 不同填料对薄膜透气性的影响

Fig.2 The effect of different kind of fillers and its amount on the gas transmission coefficient of the film



a 填料质量分数为0.1%

b 填料质量分数为5%

图 3 不同质量分数二氧化钛改性 LDPE 薄膜显微镜照片
Fig.3 Microscope photo of different amount of titanium dioxide modified LDPE film

2.3 薄膜透湿性

水蒸气透过系数是果蔬保鲜薄膜的另一个重要评价指标, 不同填料含量对薄膜水蒸气透过系数的影响见图 4。薄膜的水蒸气透过系数随着分子筛在薄膜中的增加而增加, 这得益于微孔分子筛内的微孔结构^[17,20]以及由此带来的高比表面积; 随着纳米二氧化钛含量的增加, 其水蒸气透过系数逐渐降低, 当纳米二氧化钛质量分数为 5%时, 其水蒸气透过系数下降 28%。纳米二氧化钛增加薄膜对水蒸气阻隔性的原理见图 5, 填料的添加使得水蒸气通过树脂的路径加长^[21], 树脂在加工过程中会在其周围形成包覆结构, 而纳米二氧化钛又不存在微孔, 从而导致二氧化钛改性薄膜对水蒸气的阻隔性增强。

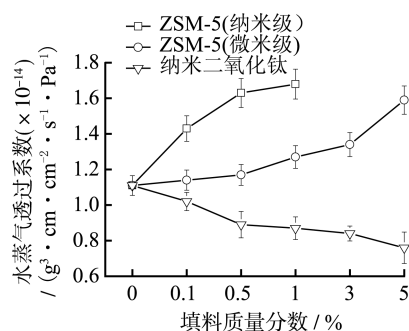


图 4 不同填料含量对薄膜水蒸气透过系数的影响

Fig.4 The effect of different kind of fillers and its amount on the water vapor transmission coefficient of its modified films

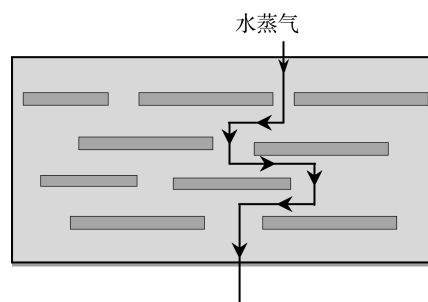


图 5 纳米二氧化钛增加薄膜对水蒸气阻隔性的原理

Fig.5 The principle of nano titanium dioxide's increasing the water vapor barrier property of membrane

3 结语

3 种无机填料改性的 LDPE 薄膜的二氧化碳透过系数是氧气透过系数的 1.3 ~ 3 倍, 3 种薄膜都对二氧化碳气体和氧气有一定的选择性; 与空白膜相比, 填料的添加增大了薄膜的气体透过系数, 薄膜的二氧化碳透过系数增大了 1 倍以上; 二氧化钛的

质量分数为 1% 时, 薄膜的氧气透过系数最大。随着二氧化钛填料的增加, 薄膜的力学性能被削弱, 透湿系数逐渐减小。随着分子筛填料的增加, 由于分子筛内存在孔, 改性 LDPE 薄膜的气体透过系数和透湿系数随之增大, 因此, 在保证所需效果的前提下应该选择较高的分子筛含量和较低的二氧化钛含量作为改性填料的添加量。

参考文献:

- [1] 揣成智, 李树, 王建清, 等. 果蔬保鲜膜的研制[J]. 现代塑料加工应用, 1998(1): 1—6.
CHUI Cheng-zhi, LI Shu, WANG Jian-qing, et al. A Study on Fresh Keeping Film for Fruits and Vegetables[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 1998(1): 1—6.
- [2] 许文才, 李东立, 史庆平, 等. 分子筛/LDPE 共混薄膜对香蕉的保鲜性能研究[J]. 农产品加工, 2011(10): 30—32.
XU Wen-cai, LI Dong-li, SHI Qing-ping, et al. Preservation Performance of Banana with Molecular Sieve/LDPE Blend Film[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2011(10): 30—32.
- [3] 蔡佑星, 何新快, 刘奇龙, 等. LDPE/SiO₂ 保鲜膜保鲜果蔬[J]. 包装工程, 2008, 29(7): 29—30.
CAI You-xing, HE Xin-kui, LIU Qi-long, et al. Fresh-keeping Membrane of LDPE and SiO₂ for Vegetables and Fruits[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(7): 29—30.
- [4] COLOMA A, RODRIGUEZ F J, BRUNA J E, et al. Development of an Active Film With Natural Zeolite as Ethylene Scavenger[J]. Journal of the Chilean Chemical Society, 2014, 59(2): 2409—2414.
- [5] 刘喜生. 包装材料学[M]. 吉林: 吉林大学出版社, 1997.
LIU Xi-sheng. Packaging Material[M]. Jilin: Jilin University Press, 1997.
- [6] ESTURK O, AYHAN Z, GOKKURT T. Production and Application of Active Packaging Film with Ethylene Adsorber to Increase the Shelf Life of Broccoli[J]. Packaging Technology and Science, 2014, 27(3): 179—191.
- [7] 徐如人. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
XU Ru-ren. Chemistry-Zeolites and Porous Materials[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [8] 郭玉花, 黄震, 滕立军, 等. PE/EVA/分子筛复合膜对菠菜的保鲜作用研究[J]. 中国塑料, 2009(7): 73—76.
GUO Yu-hua, HUANG Zhen, TENG Li-jun, et al. Fresh-keeping Effect of PE/EVA/Molecular Sieve Composite Films for Spinach[J]. China Plastics, 2009(7): 73—76.
- [9] 姜艳茹. 分子筛改性 LDPE 活性包装膜在草莓保鲜中的应用研究[J]. 中国印刷与包装研究, 2013(1): 61—66.
JIANG Yan-ru. Molecular Sieve Modified LDPE Active Packaging Film for Strawberry Preservation[J]. China Printing and Packaging Study, 2013(1): 61—66.
- [10] 徐如人, 庞文琴, 霍启升, 等. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
XU Ru-ren, PANG Wen-qin, HUO Qi-sheng, et al. Chemistry-Zeolites and Porous Materials[M]. Beijing: Science Press, 2015.
- [11] NGUYEN V G, THAI H, MAI D H. Effect of Titanium Dioxide on the Properties of Polyethylene/TiO₂ Nanocomposites[J]. Composites Part B Engineering, 2013, 45(1): 1192—1198.
- [12] 朱焕扬, 杨斌, 张剑平, 等. 改性纳米二氧化钛光催化降解聚乙烯薄膜的研究[J]. 功能材料, 2007, 38(3): 462—464.
ZHU Huan-yang, YANG Bin, ZHANG Jian-ping, et al. Degradation of PE Film by Modified Nano-TiO₂ Photo Catalyst[J]. Function Material, 2007, 38(3): 462—464.
- [13] 罗自生, 叶轻飏, 李栋栋, 等. 纳米二氧化钛改性 LDPE 薄膜包装对草莓品质的影响[J]. 核农科技, 2013(10): 2340—2344.
LUO Zi-sheng, YE Qing-yang, LI Dong-dong, et al. Effect of Nano-SiO₂ Modified LDPE Film on Physiology and Quality of Strawberry[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2013(10): 2340—2344.
- [14] GB/T 1040.3—2006, 塑料拉伸性能的测定第 3 部分: 薄膜和薄片的试验条件[S].
GB/T 1040.3—2006, Plastics-Determination of Tensile Properties Part 3: Film and Sheet Test Conditions[S].
- [15] GB/T 1038—2000, 塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法(压差法)[S].
GB/T 1038—2000, Plastics-Film and Sheeting-Determination of Gas Transmission Differential-Pressure Method[S].
- [16] GB/T 1037—1988, 塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法(杯式法)[S].
GB/T 1037—1988, Test Method for Water Vapor Transmission of Plastic Film and Sheet: Cup Method[S].
- [17] MONPRASIT P, RITVIRULH C, SOOKNOI T, et al. Selective Ethylene Permeable Zeolite Composite Double-Layered Film for Novel Modified Atmosphere Packaging[J]. Polymer Engineering & Science, 2011, 51(7): 1264—1272.
- [18] 吴其晔. 高分子物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011.
WU Qi-ye. Polymer Physics[M]. Beijing: Higher Education Press, 2011.
- [19] 叶轻飏. 纳米粒子改性 LDPE 薄膜的研制和保鲜性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
YE Qing-yang. Research on Preparation and Preservation Performance of Nanoparticle Modified LDPE Film[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [20] HUANG Z, GUO Y H, ZHANG T M, et al. Fabrication and Characterizations of Zeolite β -filled Polyethylene Composite Films[J]. Packaging Technology and Science, 2013, 26(S1): 1—10.
- [21] SILVESTRE C, DURACCIO D, CIMMINO S. Food Packaging Based on Polymer Nanomaterials[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(12): 1766—1782.