(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104802482 A
(43)申请公布日 2015.07.29

(21)申请号 201510169513.X

(22)申请日 2015.04.10

(71)申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市朝阳区人民大街5625号

(72)发明人 张会良 赵岩 潘宏伟 郎贤忠 郝艳平 杨慧丽 韩常玉 董丽松

(74)专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210
代理人 陶尊新

(51)Int.Cl.
B32B 27/06(2006.01)
B32B 27/32(2006.01)
B32B 37/10(2006.01)
C08L 23/12(2006.01)
C08L 51/06(2006.01)
C08K 5/053(2006.01)
B29C 47/92(2006.01)
B29C 55/28(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种三层共挤聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯上吹薄膜及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种三层共挤聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯上吹薄膜及其制备方法，属于高分子材料技术领域，解决现有技术中聚丙烯熔体强度低，共混增韧后难以保持透明性的问题。所述聚丙烯为改性聚丙烯吹膜树脂，改性聚丙烯吹膜树脂的组成成分和质量份数配比为：聚丙烯79.9-89份，增韧剂POE-g-MAH为10-20份，α-成核剂TMP-6为0.1-1份；将改性聚丙烯吹膜树脂与聚乙烯经三层共挤吹膜机采用上吹法吹塑成膜，得到聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯上吹薄膜。本发明使用POE-g-MAH作为增韧剂，并且使用α-成核剂，有效提高了上吹薄膜的拉伸断裂伸长率和抗撕裂强度，解决了薄膜脆性严重的缺陷，并保持了透明性。

CN 104802482 A

1. 一种三层共挤聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜，其内层、中层、外层分别为聚丙烯、聚乙烯、聚丙烯，其特征在于，所述内层和外层的聚丙烯为改性聚丙烯吹膜树脂，所述改性聚丙烯吹膜树脂的组成成分和质量份数配比为：聚丙烯 79.9-89 份，增韧剂 10-20 份，成核剂 0.1-1 份；所述增韧剂为马来酸酐接枝乙烯－辛烯共聚物；所述成核剂为 α －成核剂 TMP-6。

2. 根据权利要求 1 所述的一种三层共挤聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜，其特征在于，所述内层改性聚丙烯吹膜树脂、中层聚乙烯、外层改性聚丙烯吹膜树脂质量份数配比为 26-34 :33-45 :26-34。

3. 根据权利要求 1 所述的一种三层共挤聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜，其特征在于，所述改性聚丙烯吹膜树脂的制备方法为按照配比，将聚丙烯与增韧剂、成核剂机械混合成预混料，预混料由双螺杆挤出机加料口加入，经熔融挤出，水冷，切粒，烘干得到改性聚丙烯吹膜树脂。

4. 根据权利要求 2 所述的一种三层共挤聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜，其特征在于，所述双螺杆挤出机的设定温度为：一区 :160-180℃，二区 :170-190℃，三区 :175-195℃，四区 :180-200℃，五区 :180-200℃，六区 :180-200℃，七区 :180-200℃，八区 :180-200℃，机头 :170-190℃；螺杆转速 :100-300rpm。

5. 根据权利要求 1 所述的一种三层共挤聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜的制备方法，其特征在于，将改性聚丙烯吹膜树脂分别加入三层共挤吹膜机的内层、外层挤出机，聚乙烯加入中层挤出机，采用上吹法吹塑成膜，得到三层共挤聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜。

6. 根据权利要求 4 所述的一种三层共挤聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜的制备方法，其特征在于，三层共挤吹膜机的设定温度为：外一区 :185-205℃，外二区 :185-205℃，外三区 :190-210℃，外四区 :195-215℃，外五区 :195-215℃；中一区 :185-205℃，中二区 :185-205℃，中三区 :190-210℃，中四区 :195-215℃，中五区 :195-215℃；内一区 :185-205℃，内二区 :185-205℃，内三区 :190-210℃，内四区 :195-215℃，内五区 :195-215℃；主机螺杆转速 :50-300rpm，牵引速度 5-10m/min，吹胀比 2-6。

一种三层共挤聚丙烯／聚乙烯／聚丙烯上吹薄膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域，具体涉及一种三层共挤聚丙烯／聚乙烯／聚丙烯上吹薄膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚丙烯 (PP) 密度小、机械性能好、耐高温、具有优良的化学稳定性，适合于挤出、注塑、吹塑、纺丝，但在熔体强度方面存在缺陷，这主要是由于普通型 PP 在熔融状态下不具备应变硬化的特点，所以 PP 在这些领域的应用一直受到限制。解决方法是开发高熔体强度 PP，改进 PP 的性能，从而扩大 PP 的应用领域。

[0003] 一般 PP 树脂由于熔体强度低，冷却时间长，透明度差，所以很少在传统的为聚乙烯 (PE) 设计的吹塑设备上加工。PP 吹膜技术一般采用下吹法水冷工艺进行，来实现非常迅速的熔体冷却。PP 和 PE 双层粘合复合薄膜，成本较高，将 PP 材料硬度大的特点和 PE 材料亮度高、柔韧的特点相结合，采用多层共挤技术生产出两种特性结合的薄膜是近期吹膜发展的趋势。使用多层共挤吹膜技术生产薄膜，替代双层粘合剂复合薄膜，可减去粘合剂和粘合工序，降低成本，同时通过增加多种塑料间的相容性，提高多层不同塑料之间的结合强度，提高薄膜质量，使多层复合塑料薄膜具有优异的高阻隔性能、高拉伸强度、抗撕裂、抗穿刺的多种功能。通过对 PP 改性，提高 PP 的韧性，克服其脆性易开裂的缺点，综合 PE 的柔韧性和改性 PP 的高强度、高阻隔性能，获得高阻隔性能、高拉伸强度、抗撕裂、抗穿刺的复合塑料薄膜。同时，多层共挤吹塑技术具有非常高的工艺要求，多种塑料加工温度不一致，熔融指数和熔体强度存在差异，不同内中外三层物料流动性不一致，容易导致薄膜在模头处出现合膜线开裂，无法成膜；薄膜还要克服易褶皱、易收缩、厚薄不均匀、鱼眼晶斑缺陷等加工过程中容易出现的各种问题。

[0004] 因此，针对 PP 的脆性严重、熔体强度低的缺点国内外在积极地开展改性研究，采用多组分共混改性的方法提高 PP 的韧性是目前的主要技术手段，但 PP 经共混增韧后一般难以保持 PP 树脂的透明性，如何获得既有高韧性，又具有透明性的 PP 树脂是制备包装薄膜的要求。生产的多层复合薄膜主要可用于重包装、高档食品袋、真空包装袋、液体包装袋等的包装材料，达到保香、保鲜、防腐、气密、延长保质期的包装目的。

[0005] 马来酸酐接枝改性乙烯－辛烯共聚物 (POE-g-MAH)，可用作 PP 的增韧剂。

[0006] POE 塑料是采用茂金属催化剂的乙烯和辛烯实现原位聚合的热塑性弹性体，其特点是：(1) 辛烯的柔软链卷曲结构和结晶的乙烯链作为物理交联点，使它既有优异的韧性又有良好的加工性。(2)POE 塑料分子结构中没有不饱和双键，具有优良的耐老化性能。(3) POE 塑料分子量分布窄，具有较好的流动性，与聚烯烃相容性好。(4) 良好的流动性可改善填料的分散效果，同时也可提高制品的熔接痕强度。POE 塑料的分子量分布窄，分子结构中侧辛基长于侧乙基，在分子结构中可形成联结点，在各成分之间起到联结、缓冲作用，使体系在受到冲击时起分散、缓冲冲击能的作用，减少银纹因受力发展成裂纹的机会，从而提高

了体系的冲击强度。当体系受到张力时，由于这些联结点所形成的网络状结构可以发生较大的形变，所以，体系的断裂伸长率有显著的增加。

[0007] TMP-6 成核剂属于取代芳基磷酸酯盐类成核剂，其突出特征是赋予聚丙烯树脂良好的透明性、刚性、表面光泽和耐热变形性，并能加快结晶速度，缩短制品的成型周期，与传统的 DBS 类成核透明剂相比，低浓度下增透效果突出，耐萃取，无异味，特别适用于聚丙烯的增透、增刚、增光改性。

[0008] 来金雅等（高分子材料科学与工程，2012,28(10):94-98.）研究了 POE-g-MAH 对聚丙烯 / 有机蒙脱土的增容作用，POE-g-MAH 能够起到对聚丙烯与有机蒙脱土的界面增容和增韧双重作用。

[0009] 周松等（工程塑料应用，2013,41(8):30-34.）研究了 POE-g-MAH 对聚丙烯 / 竹纤维复合材料性能的影响，添加 POE-g-MAH 可增强竹纤维与 PP 基体之间的界面粘附，使复合材料的冲击断面呈现塑性或韧性断裂的特点。

[0010] 申请号为 200480026080.2 的中国发明专利研究了 PP 吹塑薄膜，该 PP 吹塑薄膜成分包括有包括 α - 成核剂铝 - 羟基 - 双 [2,2' - 亚甲基 -(4,6- 二叔丁基苯基）磷酸酯]，所发明的多层吹塑薄膜包括至少两层，其中至少一层包含 PP 组合物，和至少一层包含乙烯聚合物。

[0011] 申请号为 201280038730.X 的中国发明专利研究了一种不对称多层吹塑薄膜，所属薄膜包含至少两个层，一个外含 PP 层和一个外密封层；所述外 PP 层包括至少一个 PP 无规聚合物；所述密封层包括至少一个具有至少 2g/10min 的 MFR2 的 LLDPE；其中所述薄膜总厚度的至少 18％来自所述密封层。

[0012] 申请号为 201280057959.8 的中国发明专利研究了多层薄膜及其制造方法，公开了一种具有表面接触芯层的外层 A 的薄膜，其中外层 A 包括塑性体，和其中外层 A 含有不大于 0.1wt％的 Mw< 约 5.00×104g/mol 的 C4-C10- 基聚合物。该发明还公开了控制多层吹塑薄膜的剥离粘着力的方法。

[0013] 以上国内外对多层薄膜改性研究，都没有同时采用 POE-g-MAH、α - 成核剂增韧改性 PP，并采用三层共挤上吹法制备聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜的报道。

发明内容

[0014] 为了解决现有技术中聚丙烯熔体强度低，共混增韧后难以保持透明性的问题，本发明提供了一种三层共挤聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜及其制备方法。

[0015] 本发明提供一种三层共挤聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜，其内层、中层、外层分别为聚丙烯、聚乙烯、聚丙烯，所述内层和外层的聚丙烯为改性聚丙烯吹膜树脂，所述改性聚丙烯吹膜树脂的组成成分和质量份数配比为：聚丙烯 79.9-89 份，增韧剂 10-20 份，成核剂 0.1-1 份；所述增韧剂为马来酸酐接枝乙烯－辛烯共聚物；所述成核剂为 α - 成核剂 TMP-6。

[0016] 优选的是，所述内层改性聚丙烯吹膜树脂、中层聚乙烯、外层改性聚丙烯吹膜树脂质量份数配比为 26-34 :33-45 :26-34。

[0017] 优选的是，所述改性聚丙烯吹膜树脂的制备方法为按照配比，将聚丙烯与增韧剂、成核剂机械混合成预混料，预混料由双螺杆挤出机加料口加入，经熔融挤出，水冷，切粒，烘

干得到改性聚丙烯吹膜树脂。

[0018] 优选的是，所述双螺杆挤出机的设定温度为：一区：160-180℃，二区：170-190℃，三区：175-195℃，四区：180-200℃，五区：180-200℃，六区：180-200℃，七区：180-200℃，八区：180-200℃，机头：170-190℃；螺杆转速：100-300rpm。

[0019] 本发明还提供一种三层共挤聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯上吹薄膜的制备方法，将改性聚丙烯吹膜树脂分别加入三层共挤吹膜机的内层、外层挤出机，聚乙烯加入中层挤出机，采用上吹法吹塑成膜，得到三层共挤聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯上吹薄膜。

[0020] 优选的是，三层共挤吹膜机的设定温度为：外一区：185-205℃，外二区：185-205℃，外三区：190-210℃，外四区：195-215℃，外五区：195-215℃；中一区：185-205℃，中二区：185-205℃，中三区：190-210℃，中四区：195-215℃，中五区：195-215℃；内一区：185-205℃，内二区：185-205℃，内三区：190-210℃，内四区：195-215℃，内五区：195-215℃；主机螺杆转速：50-300rpm，牵引速度5-10m/min，吹胀比2-6。

[0021] 本发明的有益效果：

[0022] 本发明使用POE-g-MAH作为PP的增韧剂，与PP有较POE更好的相容性，这是由于MAH具有反应酸酐官能团，能够与PP的侧位甲基发生相互作用，提高PP与POE的相容性，可有效提高PP薄膜的拉伸断裂伸长率和抗撕裂强度。用α－成核剂为PP成核剂，可以增加晶核数量，降低PP结晶晶粒尺寸，减少PP结晶晶区间的缺陷，保持聚丙烯树脂良好的刚性、表面光泽和耐热变形性，并能加快结晶速度。该增韧剂、成核剂无毒无味，符合环保要求，撕裂强度高达145KN/m，解决了PP薄膜脆性严重的缺陷，并保持了PP的透明性。同时采用上吹法具有对吹膜设备普适性强、操作简便的优点。

[0023] 本发明得到的三层共挤聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯上吹薄膜产品应用领域广泛，可替代PE、PVC等制成各种塑料袋，尤其在需要高阻隔的食品包装薄膜领域，市场前景广阔，对推动新型包装材料产业的发展，具有重大的经济和社会意义。

具体实施方式

[0024] 为使本领域技术人员更好的理解本发明的技术方案，下面结合具体实施例对本发明作进一步详细描述，本发明的保护范围不受以下实施例的限制。以下实施例中的PP均由中国石化上海石油化工股份有限公司，型号：F5606；PE由中国石油天然气股份有限公司大庆石化分公司提供，牌号：18D0；POE-g-MAH由沈阳科通塑胶有限公司提供，牌号：KT-915；α－成核剂由山西化工研究院提供，牌号：TMP-6，属于取代芳基磷酸酯盐类成核剂；以下实施例中薄膜拉伸性能是GB/T 1010.3-2006的标准进行测试的；抗撕裂强度是按照QB/T 1130-91的标准进行测试的；透光率及雾度是以上海精密科学仪器公司生产的WGT-S型光学雾度仪选择厚度为0.04mm的薄膜材料进行的测试。

[0025] 实施例1：

[0026] 本发明提供一种增韧改性PP吹膜树脂及其制备方法，其配方的组成成分和质量份数配比为：

[0027] PP 83份；

[0028] 增韧剂POE-g-MAH 16.5份；

[0029] 成核剂 0.5 份。

[0030] 按以上配方称取干燥的 PP、增韧剂、成核剂，先机械混合成预混料，预混料由双螺杆挤出机加料口加入，经熔融挤出，水冷，切粒，烘干得到改性 PP 吹膜树脂。挤出造粒的条件为：双螺杆挤出机的设定温度为：一区：160-180℃，二区：170-190℃，三区：175-195℃，四区：180-200℃，五区：180-200℃，六区：180-200℃，七区：180-200℃，八区：180-200℃，机头：170-190℃，螺杆转速：100-300rpm。

[0031] 将上述改性 PP 吹膜树脂用于制备三层共挤聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜，其配方的组成成分和质量份数配比为：

[0032] 改性 PP 吹膜树脂（外层）33 份；

[0033] PE（中层） 34 份；

[0034] 改性 PP 吹膜树脂（内层）33 份。

[0035] 在外中内三台挤出机料斗内分别按上述比例加入改性 PP 吹膜树脂、PE、改性 PP 吹膜树脂，三层共挤吹膜机的设定温度为：外一区：185-205℃，外二区：185-205℃，外三区：190-210℃，外四区：195-215℃，外五区：195-215℃；中一区：185-205℃，中二区：185-205℃，中三区：190-210℃，中四区：195-215℃，中五区：195-215℃；内一区：185-205℃，内二区：185-205℃，内三区：190-210℃，内四区：195-215℃，内五区：195-215℃；调节外变频键盘频率为 15.8Hz，中变频键盘频率为 16.2Hz，内变频键盘频率为 16.0Hz，牵引变频键盘频率为 58Hz，卷曲变频键盘为 1.9Hz，主机螺杆转速：50-300rpm，牵引速度 5-10m/min，吹胀比 2-6。

[0036] 薄膜厚度控制在 0.04mm，测试薄膜的力学性能及透光率，测试结果列于表 1。

[0037] 实施例 2：

[0038] 本发明提供一种增韧改性 PP 吹膜树脂及其制备方法，其配方的组成成分和质量份数配比为：

[0039] PP 79.9 份；

[0040] 增韧剂 POE-g-MAH 20 份；

[0041] 成核剂 0.1 份。

[0042] 此步挤出造粒工序与实施例 1 相同，得到改性 PP 吹膜树脂用于吹制聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜。

[0043] 将上述改性 PP 吹膜树脂用于制备三层共挤聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜，其配方的组成成分和质量份数配比为：

[0044] 改性 PP 吹膜树脂（外层）27.5 份；

[0045] PE（中层） 45 份；

[0046] 改性 PP 吹膜树脂（内层）27.5 份。

[0047] 此步吹膜工序与实施例 1 相同，薄膜厚度控制在 0.04mm，测试薄膜的力学性能及透光率，测试结果列于表 1。

[0048] 实施例 3：

[0049] 本发明提供一种增韧改性 PP 吹膜树脂及其制备方法，其配方的组成成分和质量份数配比为：

[0050] PP 89 份；

[0051] 增韧剂 POE-g-MAH 10 份；

[0052] 成核剂 1 份。

[0053] 此步挤出造粒工序与实施例 1 相同，得到改性 PP 吹膜树脂用于吹制聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜。

[0054] 将上述改性 PP 吹膜树脂用于制备三层共挤聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜，其配方的组成成分和质量份数配比为：

[0055] 改性 PP 吹膜树脂（外层）33 份；

[0056] PE（中层） 34 份；

[0057] 改性 PP 吹膜树脂（内层）33 份。

[0058] 此步吹膜工序与实施例 1 相同，薄膜厚度控制在 0.04mm，测试薄膜的力学性能及透光率，测试结果列于表 1。

[0059] 对比例：

[0060] 本发明提供一种增韧改性 PP 吹膜树脂及其制备方法，其配方的组成成分和质量份数配比为：

[0061] PP 83.5 份；

[0062] 增韧剂 POE-g-MAH 16.5 份；

[0063] 按以上配方称取干燥的 PP、增韧剂，先机械混合成预混料，挤出造粒工序与实施例 1 相同，得到改性 PP 吹膜树脂用于吹制聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜。

[0064] 将上述不含成核剂的改性 PP 吹膜树脂用于制备三层共挤聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜，其配方的组成成分和质量份数配比为：

[0065] 改性 PP 吹膜树脂（外层）33 份；

[0066] PE（中层） 34 份；

[0067] 改性 PP 吹膜树脂（内层）33 份。

[0068] 在外中内三台挤出机料斗内分别按上述比例加入改性 PP 吹膜树脂、PE、改性 PP 吹膜树脂，此步吹膜工序与实施例 1 相同，薄膜厚度控制在 0.04mm，测试薄膜的力学性能及透光率，测试结果列于表 1。

[0069] 表 1 三层共挤聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜的力学性能及透光率测试结果

[0070]

实施例	拉伸强度 (MPa)		断裂伸长率 (%)		杨氏模量 (MPa)		直角撕裂强度（KN/m）		透光率 (%)	雾度 (%)
	横向	纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向	纵向		
1	28.7	30.2	908	624	388	451	140	138	90	7.8

[0071]

2	24.3	25.6	792	657	354	372	123	125	91	7.6
3	31.5	32.1	846	670	425	539	145	141	91	7.7
对比例	21.4	22.5	746	420	298	482	110	131	90	7.9

[0072] 从表中可以看出，增韧剂、成核剂可有效提高 PP 薄膜的拉伸断裂伸长率和抗撕裂强度，保持了 PP 的透明性，解决了 PP 薄膜脆性缺陷，提高了 PP 熔体强度。三层共挤聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯上吹薄膜的横向拉伸强度最高达 31.5MPa，拉伸断裂伸长率达 908％，直角撕裂强度达 145KN/m ；纵向拉伸强度最高达 32.1MPa，拉伸断裂伸长率达 670％，直角撕裂强度达 141KN/m。在薄膜厚度 0.04mm 时，透光率可达 91％以上，雾度小于 7.7％，薄膜具有较好的高阻隔性能、力学性能和优良透明性。

[0073] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出，在不脱离本发明原理的前提下，本技术领域的普通技术人员可依据本发明适当改进工艺参数来实现本发明，但所有类似的替换和改动对本领域技术人员来说都是显而易见的，它们都被视为包括在本发明。