http://pmse.scu.edu.cn

二氧化硅开口剂在流延聚丙烯薄膜中的应用及开口机理

赵 驯[1]，胡颖妮[2]，胡伟民[2]，宋墩墩[2]，黄水波[3]，王志成[3]，刘跃军[1]，石 璞[1]

（1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院，湖南 株洲 412007；2. 广州凌玮科技股份有限公司，
广东 广州 514203；3. 冷水江三A新材料科技有限公司，湖南 娄底 417500）

摘要：使用4种二氧化硅（SiO_2）开口剂及一种进口开口剂AB905，通过双螺杆挤出机在相同的加工条件下制备了5种流延聚丙烯膜(CPP)/SiO_2母粒并流延成膜。结果表明，5种开口剂都能满足CPP膜的防粘开口性能要求，动/静摩擦系数均降到0.12以内（属于高爽滑性）。50 ℃，7 kPa负载下压制24 h的抗粘连性测试表明，K45和AB905制成的CPP膜间均没有任何粘连，而纯PP膜有一定的粘连。原子力显微镜分析表明，亚微米级SiO_2开口剂粒子附近都存在凹坑，这些凹坑对降低负压、减小范德华力从而降低PP薄膜的粘连起到了非常关键的作用。最后，根据实验数据首次提出了一种适用于CPP膜的防粘连与开口原理模型，有望为生产更高防粘开口效率的开口剂提供参考。

关键词：二氧化硅；防粘；开口剂；聚丙烯；凹坑
中图分类号：TQ325.1$^+$4　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2024）05-0107-08

流延聚丙烯膜（CPP）具有生产速度快、高透明、高光泽等特点，是一种应用价值非常高的包装材料。在生产、储存、印刷和流通的过程中，由于CPP材料本身具有很高的摩擦系数和粘连性，膜与膜之间、膜与设备之间经常会相互吸引和黏附，从而影响膜的质量[1]。工业上通常的处理方法一般是使用芥酸酰胺作为爽滑剂以降低CPP膜的动/静摩擦系数[2]，并添加无定形二氧化硅（SiO_2）起到防粘连与开口的效果[3]，国内一般称之为开口剂。

开口剂是一个非常小众的研究领域，文献非常少。一般认为[4,5]，塑料薄膜加入SiO_2开口剂后，其发挥开口性的主要作用机理是使塑料薄膜表面形成许多凹凸不平的细微颗粒来限制薄膜间的接触，渗入的空气能减少膜间的负压和薄膜间的接触面积，使薄膜分离，从而防止薄膜间的粘连。同时CPP膜生产时大分子链的末端被SiO_2颗粒的空隙吸入，成为成核中心，加快了聚合物的结晶速度，从而大大减少了外露分子链，增加了膜与膜之间的开口能力[6]。

总体说来，SiO_2开口剂是一种有一定科技含量的助剂，目前，我国市场主要由美国PQ、日本东曹、日本格雷斯等公司垄断。本文通过沉淀法制备了4种不同型号的SiO_2开口剂以及使用一种国外开口剂用于比对[7]，分别与PP熔融共混制成母粒[8]，并在相同的加工条件下流延成膜，对国内外所产的典型二氧化硅产品进行平行对比分析，并挖掘开口剂的工作原理，以期为开口剂的优化生产提供一些建议。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

进口SiO_2：牌号AB905，美国PQ公司；国产SiO_2：牌号K45，K60，K60N，SKH-1，广州凌玮科技股份有限公司；流延膜用PP：牌号F800EDF，中石化上海公司；芥酸酰胺：牌号PMC，美国阿克苏公司。

双螺杆挤出机：CTE 35 PLUS，南京科倍隆机械

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0093
收稿日期：2023-07-11
基金项目：2022年度娄底市科技创新计划项目-“材料谷”科技重大专项；2021年番禺区创新领军团队项目
通讯联系人：石璞，主要从事包装材料加工助剂研究，E-mail：739603197@qq.com

有限公司；小型流延机：FYZ-35，佛山金中河机械有限公司；热场扫描电子显微镜：G2，美国热电公司；激光粒度仪：Malvern3000，英国马尔文仪器有限公司；差示扫描量热仪：Q20，美国TA仪器；摩擦系数仪：FTP-F1，济南兰光机电技术有限公司；透光率/雾度测定仪：WGT-S，济南兰光机电技术有限公司；黄度仪：CI 7800，爱色丽公司；冷场扫描电子显微镜：Hitachi Regulus 8100，日本日立公司；原子力显微镜：Dimension icon，美国布鲁克公司。

1.2 CPP/SiO_2母粒和测试膜材的制备

将实验所需原料PP、芥酸酰胺和SiO_2置于50 ℃真空干燥箱中烘干1 h，以除去原料中的水分。按照PP、芥酸酰胺和SiO_2质量比82:8:12，转速150 r/min，10段温度分别为175 ℃，185 ℃，190 ℃，190 ℃，190 ℃，190 ℃，190 ℃，185 ℃，190 ℃和190 ℃，使用双螺杆挤出机造粒，得到PP/SiO_2母粒。

使用佛山金中河FYZ-35小型流延机进行流延制样。主机设定为10 Hz，从螺杆一区到模唇温度分别为190 ℃，195 ℃，200 ℃，200 ℃，200 ℃，215 ℃，210 ℃，210 ℃，210 ℃和210℃，激冷辊25 ℃，得到PP/SiO_2薄膜。

1.3 测试与表征

1.3.1 *粒度分布测试*：采用英国马尔文3000激光粒度仪，观察SiO_2开口剂粉体的D_{50}大小及粒径分布情况。

1.3.2 *扫描电子显微镜表征*：采用美国热电公司的G2热场扫描电子显微镜（SEM），加速电压为5.0 kV，观察SiO_2开口剂粉体的形貌特征及在PP/SiO_2母粒中的分散情况。测试前对母粒进行喷金处理。

采用日本日立公司的Hitachi Regulus 8100冷场扫描电子显微镜，加速电压为3.0 kV，观察SiO_2开口剂在PP/SiO_2薄膜中的分散情况。测试前对薄膜表面进行喷金处理。

1.3.3 *差示扫描量热分析*：采用美国TA仪器公司的Q20型差示扫描量热仪（DSC），N_2氛围，气体流速为50 mL/min。将样品由室温以10 ℃/min加热至230℃，保持10 min，待材料热历史消除后再以10 ℃/min降至室温。

1.3.4 *摩擦系数测试*：根据GB/T10006-2021进行动/静摩擦系数的检测。采用济南兰光公司型号FTP-1的摩擦系数仪，样品大小为8 cm×20 cm。

1.3.5 *透光率/雾度测试*：根据国标GB2410-2008，利用济南兰光公司生产的WGT-S透光率/雾度测定仪进行试验。

1.3.6 *黄度测试*：根据行业标准HG/T3862，使用美国Ci7800的黄度仪进行测试。

1.3.7 *抗粘连性测试*：根据国标GB/T39935-2021抗粘连性测定方法，将试样放入烘箱，加载5.4 kg的负荷以保证试样受到7 kPa的均匀压强，在(50±2) ℃保持24 h，结束后卸下负荷放置4 h后测试是否分离。

1.3.8 *原子力显微镜分析*：采用美国布鲁克公司的Dimension icon型的原子力显微镜（AFM），将新制备的CPP/SiO_2薄膜固定在AFM的XY扫描台上，用监视器定位所要扫描的样品区域，在空气中用AFM对样品进行扫描成像。

2 结果与讨论

2.1 5种SiO_2粉体的主要性能

本文选用5种开口剂，具体代码及主要性能见Tab.1。粒径及粒径分布是评价开口剂的一项重要指标，一般文献认为塑料膜开口剂的粒径大小为微米级[4,9]，对粒径的分布也有严格得要求。含水率是开口剂的一个重要指标，一般控制在2%以内，过高的含水率会增加下游厂商的干燥成本，同时也容易导

Tab. 1 Physical properties of silicon dioxide

Sample	Particle size /μm	Moisture content/%	Fe(×10^{-6})	Bulk density /(g·cm^{-3})	BET/($cm^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
AB905	6.62	≤2	166	0.5473	126	0.15
K45	4.02	1.81	55	0.3018	460	0.86
K60	5.85	1.98	100	0.5214	61	0.29
K60N	6.56	1.53	63	0.4835	726	0.44
SKH-1	6.15	2.17	214	0.5473	140	0.23

致塑料膜内有气泡。铁含量会影响塑料膜的黄度，铁含量越高，塑料膜越黄，对于品质要求很高的水晶膜，铁含量需要控制到很低的水平。

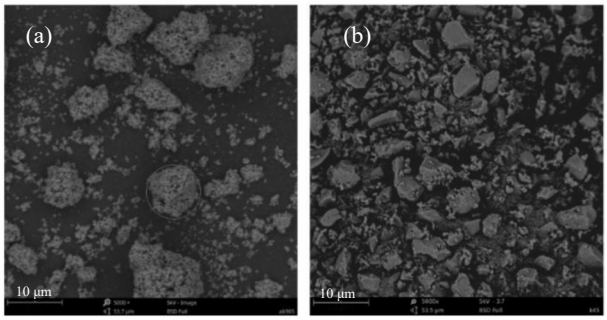


Fig. 1 SEM of two types of SiO_2 opening agents
(a): AB905; (b): K45

将开口剂制备成母粒，并添加进PP中制成CPP膜。性能测试表明，K45在4种开口剂中综合性能较好，K60，K60N和SKH-1等较难以分散，制备的膜偶尔有晶点。

2.2 SiO_2粉体的SEM分析

Fig.1是AB905与K45的扫描电镜图。由图可看出，AB905与K45粉体的微观形貌是不一样的。Fig.1(a)中开口剂AB905粒子是一种多孔、松散的类似葡萄串状粉体，外表形状较圆润；Fig.1(b)显示K45粉体外观为无规则的石块状，内部在5000倍下看不出孔隙。2种SiO_2粉体通过激光粒度仪测试的结果见Fig.2。从Fig.2可以看出，AB905粒径分布大致为

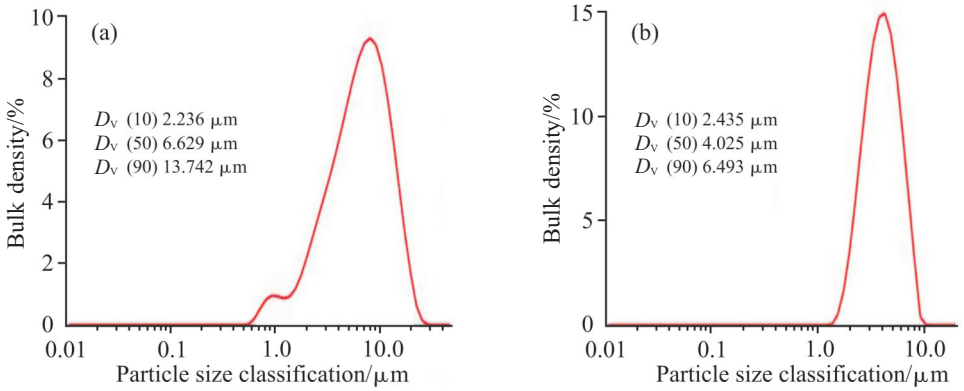


Fig. 2 Particle size distribution of two types of SiO_2 opening agents
(a): AB905; (b): K45

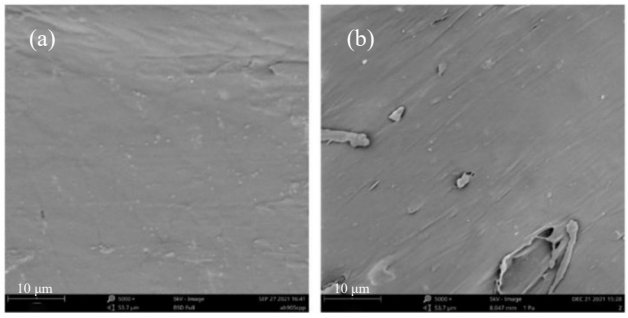


Fig. 3 SEM of two PP/SiO_2 masterbatches
(a): PP/AB905; (b):PP/K45

0.5~20 μm，有2%的体积密度小于1 μm；而K45粒径分布约为1~10 μm。

2.3 PP/SiO_2母粒的SEM分析

Fig.3(a)和Fig.3(b)分别是PP/AB905母粒和PP/K45母粒的SEM照片。由图可见SiO_2开口剂均匀地分散于母粒中，无团聚和气孔，SiO_2粒子大小为400~600 nm，与原始粒子相比明显减小。小尺寸的SiO_2粒子较少阻挡光线，对CPP膜的透明性影响较小。K45在PP中的分散也很均匀、与原始粒子相比也变小了很多，有少量气泡，无团聚，分散难度比进口开口剂要大，这与它较大的比表面积和实心石块结构有关。

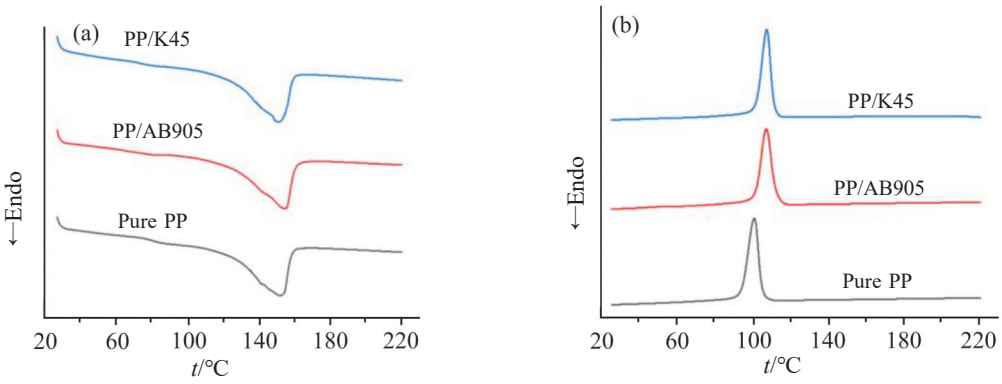


Fig. 4 DSC of pure PP, PP/AB905 and PP/K45 masterbatches
(a): melting curves; (b): crystallization curve

Tab. 2 DSC parameters of PP/SiO_2 masterbatches

Sample	Enthalpy of melting/(J·g)	Crystallization temperature/℃	Crystallization peak half-height width/℃
PP	69.04	101.0	6.27
PP/AB905	71.11	107.4	6.32
PP/K45	71.03	107.6	5.44

2.4 PP/SiO_2母粒的DSC分析

对2种PP/SiO_2母粒进行DSC分析，结果见Fig.4。Fig.4(a)和Fig.4(b)分别是熔融及冷却结晶曲线图，具体数据见Tab.2。由Fig.4(a)可看出，纯PP熔融焓为69.04 J/g。添加开口剂后，都略有提高，分别为71.11和71.03 J/g；从Fig.4(b)可以发现，2种开口剂对PP的结晶都有较大的影响[10]，纯PP、PP/AB905母粒和PP/K45母粒的最快结晶温度点分别为101.0 ℃，107.4 ℃和107.6 ℃，比纯PP提高了6.4 ℃，这是由于亚微米SiO_2具有强的成核能力。结晶峰的半高宽分别为6.27 ℃，6.32 ℃和5.44 ℃，可以看出，K45生成的晶体尺寸分布更窄。由DSC结果可知，分散后的开口剂都有较强的结晶成核能力。

Tab. 3 Dynamic/static friction coefficient of PP/SiO_2 films

Sample	Thicknesses /μm	Coefficient of static friction	Coefficient of kinetic friction
PP	34.2	0.218	0.165
AB905	33.2	0.116	0.085
K45	35.7	0.119	0.093
K60	35.2	0.112	0.082
K60N	37.0	0.112	0.090
SKH-1	32.4	0.113	0.086

2.5 PP/SiO_2薄膜的物性分析

对PP/SiO_2薄膜进行动/静摩擦系数测试，结果如Tab.3所示。由Tab.3可见，纯PP加入芥酸酰胺爽滑剂和SiO_2开口剂后动/静摩擦系数都显著降低[11,12]，二者配合有效地提高了薄膜的开口性能。其中加入了K60开口剂的PP膜动/静摩擦系数最小，分别为0.082和0.112。总体说来，添加5种开口剂后CPP膜的动/静摩擦系数差距不大，都小于0.2，属于高爽滑性[6]。

Tab. 4 Light transmittance and haze of PP/SiO_2 films

Sample	Thicknesse/μm	Transmittance	Haze
PP	34.2	93.3	3.9
AB905	33.2	93.5	4.9
K45	35.7	93.6	4.2
K60	33.2	93.5	4.9
K60N	37.0	93.8	6.1
SKH-1	32.4	93.8	6.4

不同PP/SiO_2薄膜透光率/雾度数据如Tab.4所示。从表中可以看出，SiO_2开口剂的添加对CPP的透光率几乎没有影响，从Fig.6可以看出，SiO_2开口剂的粒径非常小，对CPP透光率影响小。但是添加SiO_2开口剂会导致光的散射增强，雾度增加。其中加入了AB905开口剂的PP薄膜雾度较大，为4.9；而加入K45开口剂的PP薄膜雾度最小，为4.2，基本保

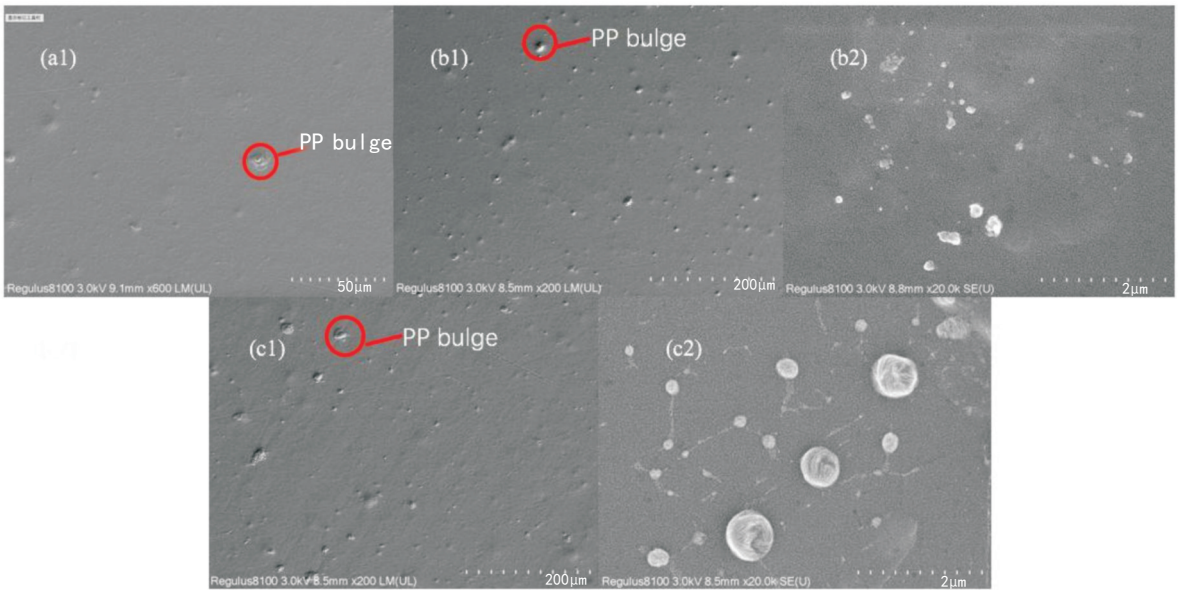


Fig. 5 SEM of PP/SiO_2 films
(a): pure PP; (b): PP/AB905; (c): PP/K45

Tab. 5 Yellowness of PP/SiO_2 films

Sample	Yellowness index(ASTM E313)					Average value	Standard deviation
PP	0.28	0.28	0.28	0.28	0.29	0.28	0.004
AB905	0.34	0.35	0.34	0.36	0.34	0.35	0.009
K45	0.29	0.28	0.28	0.30	0.26	0.28	0.010
K60	0.34	0.34	0.32	0.33	0.33	0.33	0.008
K60N	0.31	0.28	0.28	0.31	0.28	0.29	0.016
SKH-1	0.31	0.31	0.29	0.31	0.32	0.31	0.011

留了CPP的光学特性。

Tab.5是不同PP/SiO_2薄膜黄度数据表。从表可以看出,加入SiO_2开口剂后薄膜的黄度都有所增加,其中添加AB905的PP薄膜黄度最大,为0.35,添加K45的PP薄膜黄度略小,为0.33。与之前测得SiO_2粉体的理化性质分析对比,可以得知黄度指数与Fe含量有直接关系,SiO_2粉体中Fe含量越多,薄膜黄度指数越高。

2.6 PP/SiO_2薄膜的抗粘连性分析

抗粘连测试是测试薄膜在一定压力和温度下的开口性能。纯PP薄膜样品在50 ℃,7 kPa的负载下压制24 h,有一定的粘连;而CPP/AB905和CPP/K45薄膜样品都不相互黏附,能够非常轻易地分离,剥离强度为0 N。

2.7 PP/SiO_2薄膜的SEM分析

Fig.5(a),Fig.5(b)和Fig.5(c)分别是纯PP,PP/AB905和PP/K45薄膜的SEM图。可以看出,纯PP薄膜(Fig.5(a))表面光滑,几乎没有杂质,有少量凸起,这种凸起可能是模唇或急冷辊不够镜面光滑导致的。而在200倍的扫描电镜下,加入开口剂后,2种PP薄膜都有少量大尺寸的凸起(Fig.5(b1), (c1)),将PP/K45薄膜的典型凸起放大到20000倍后发现,该凸起的主要成分是PP,里面有SiO_2。这种凸起在防粘连及开口测试中的作用不大,该性能主要还是靠SiO_2微凸起。为更好地观察PP/SiO_2薄膜的表面形貌,将2种薄膜放大到20000倍(Fig.5(b2), (c2)),可以看出2种SiO_2粉体分散情况均好,分散尺寸都小于800 nm,因此二者均没有降低透光率;局部区域K45

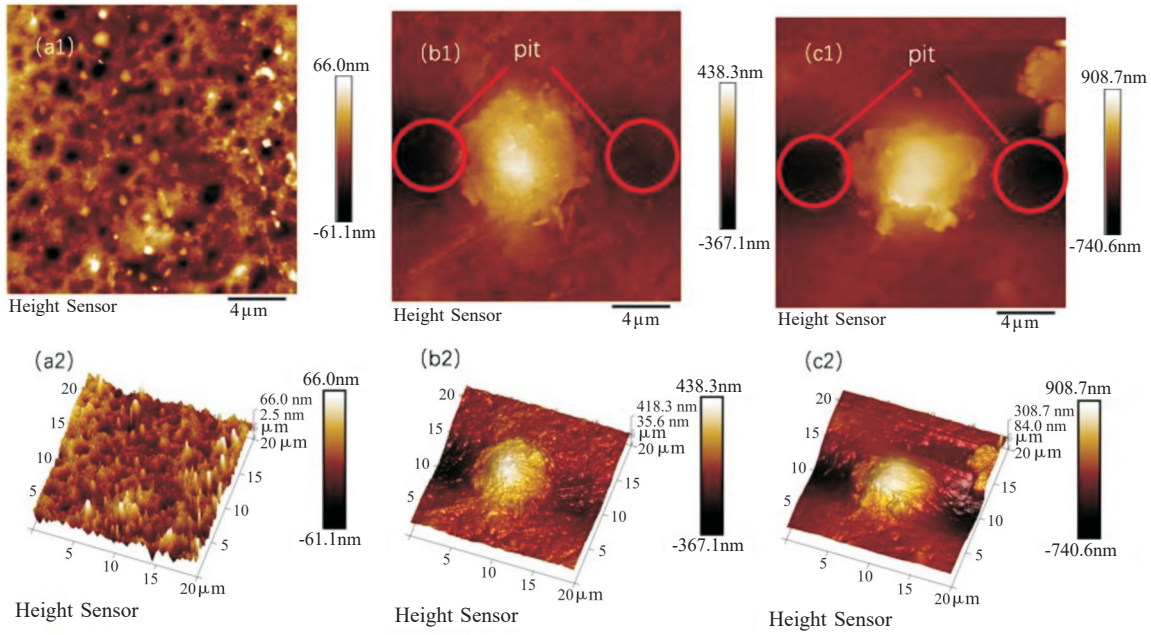


Fig. 6 (a1,b1,c1) 2D and (a2,b2,c2) 3D AFM images of PP/SiO_2 films
(a): pure PP; (b): PP/AB905; (c): PP/K45

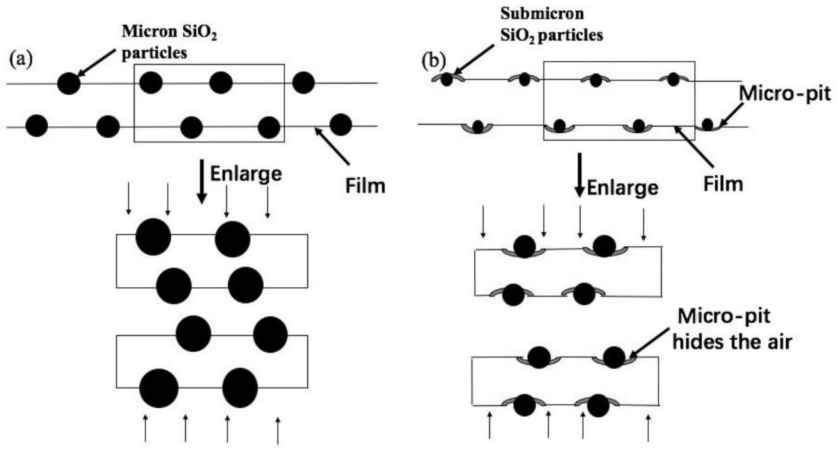


Fig. 7 Two opening agent models
(a): traditional model[1]; (b): new model

颗粒较大，这和它是实心石块结构有关，在双螺杆剪切力下较难破碎。

2.8 PP/SiO_2薄膜的AFM分析

Fig.6(a)，Fig.6(b)和Fig.6(c)分别是纯PP，PP/AB905和PP/K45薄膜的2D与3D原子力显微镜图像。从Fig.6(a)中可以看出，未加开口剂的PP薄膜表面粗糙度（R_q）很低，比较平整。而加入了开口剂的薄膜表面局部区域出现了明显的纳米级颗粒状凸起物。AB905开口剂，最高点达到438.3 nm、最低点是－367.1 nm；K45开口剂分别为908.7 nm/－740.6 nm；很明显，K45可以有更好的开口效果。

但是在凹陷区域，正常的情况下，SiO_2如果与周边的塑料没有任何作用则不会有凹陷；有这么明显的凹陷，可能的原因是SiO_2起到了成核剂的作用，导致SiO_2附近的聚丙烯分子链向SiO_2表面包裹；同时由于结晶，远离和靠近SiO_2的PP分子链收缩率不同导致应力不同，应力不同也导致凹陷的生成。因此，DSC分析其实是反映SiO_2开口剂对PP整体的影响，并不能反映真实的情况。真实的情况是亚微米级SiO_2主要影响靠近它周边PP的结晶状况，这种影响

是非常大的。

凹陷区域对于SiO_2开口剂性能的发挥也起到非常关键的作用,尤其是长时间堆叠、收卷或受压状态。如抗粘连性测试中,在50 ℃,7 kPa的负载下压制24h,SiO_2凸起是可以被部分压入CPP膜的,但正是由于凹陷里空气的存在,仍然可以轻易地分开2张膜。另外,凹陷区域内的空气,也大大减小了压制膜间的范德华力,导致膜容易分开,所以仅仅添加0.3%就可以发挥出很好的抗粘连及开口效果。

2.9　改进的开口剂模型

基于以上测试分析,本团队提出了一种新的SiO_2开口防粘连机理,在传统模型[1](Fig.7(a))基础上提出了一种适用于CPP薄膜防粘连和开口性能的新模型(Fig.7(b))。与传统模型相比,主要区别在于增加了SiO_2粉体周边的凹坑;开口剂经过双螺杆挤出机的剪切,变成了尺寸在光波内,但又不能太小的亚微米级别,而不是一般认为的微米级别。

传统模型中,PP薄膜受到大气压力和收缩张力时,上下2层薄膜可以紧密贴合,在抗粘连性测试中,SiO_2粒子压入薄膜内,它不能解释塑料膜在7 kPa压力、50 ℃压制24 h而毫不粘连的现象。而新模型中多了凹坑的存在,使膜与膜之间增添了许多微小气体孔隙,所以在测试中薄膜有良好的抗粘连性。因此,亚微米级分散的SiO_2开口剂以及其周边的凹坑是使CPP膜保持透明、低雾度、防粘连并易于开口的关键原因。新机理可以用于指导开发更高端的开口剂。

3　结论

(1)在CPP中加入AB905或K45后,CPP薄膜的开口性能都能满足应用要求。

(2)亚微米级别的SiO_2开口剂对PP有较强的成核和结晶能力,尤其是其附近的PP分子链。

(3)AFM分析发现亚微米SiO_2开口剂附近都有凹坑,这些凹坑对减少负压、减小范德华力从而降低粘连、增加开口性起到了非常关键的作用。根据此观察结果,对现有SiO_2开口剂开口原理提出了修正。

参考文献:

[1] 陈优霞. 二氧化硅塑料薄膜开口剂的研制[D]. 南昌: 南昌大学, 2011.

Chen Y X. Development of silicon dioxide opening agent for plastic films[D]. Nanchang: Nanchang University, 2011.

[2] Melkar A, Kumar R, Singh V P, *et al*. Effect of antiblock and slip additives on the properties of tubular quenched polypropylene film[J]. Journal of Polymer Engineering, 2022, 42: 100-108.

[3] Van Essche G, Kromminga T, Schmidt A. New highly efficient silica anti-blocking aids for PE and PP films[J]. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2000, 16: 155-168.

[4] 高宏保. 聚酯膜用SiO_2开口剂的特征及评价[J]. 合成技术及应用, 2007, 22(1): 20-23.

Gao H B. Characterization and evaluation of SiO_2 openers for polyester membranes[J]. Synthesis Technology and Application, 2007, 22(1): 20-23.

[5] 王立涛. 开口剂对双向拉伸尼龙薄膜制备及性能的影响[D]. 上海: 上海交通大学, 2018.

Wang L T. Effect of cotting agent on the preparation and properties of biaxially oriented nylon films[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2018.

[6] 聂海平, 吴剑, 吴国岚. 爽滑剂和防粘开口剂在塑料薄膜中的应用[J]. 塑料助剂, 2017(3): 19-22.

Nie H P, Wu J, Wu G L. Application of slip agents and anti-sticky opening agents in plastic films[J]. Plastic Additives, 2017(3): 19-22.

[7] 陈优霞, 郑典模, 罗江, 等. 沉淀法二氧化硅塑料薄膜开口剂的研制[J]. 塑料工业, 2011, 39(1): 104-106.

Chen Y X, Zheng D M, Luo J, *et al.* Development of precipitated silica plastic film openers[J]. Plastics Industry, 2011, 39(1): 104-106.

[8] 王莉梅, 云雪艳, 成培芳, 等. PBAT/PLLA/纳米SiO_2共混薄膜的制备及其包装特性[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(1): 82-89.

Wang L M, Yun X Y, Cheng P F, *et al.* Preparation of PBAT/PLLA/nanometer SiO_2 blended films and their packaging properties[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(1): 82-89.

[9] Awad S A, Khalaf E M. Investigation of improvement of properties of polypropylene modified by nano silica composites [J]. Composites Communications, 2019, 12: 59-63.

[10] 许恩惠, 张敏, 刘典新, 等. 高浓度硅溶胶与纳米SiO_2粉体对聚丙烯结构和性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(12): 44-49.
Xu E H, Zhang M, Liu D X, *et al.* Effects of high concentration of silica sol and nano- SiO_2 powder on the structure and properties of polypropylene[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(12): 44-49.

[11] Maltby A, Marquis R E. Slip additives for film extrusion[J]. Journal of Plastic Film & Sheeting, 1998, 14: 111-120.

[12] 邹雄, 李末平, 李婴. 开口爽滑剂对软包装的影响研究及应用[J]. 湖南包装, 2021, 36(4): 101-103.
Zou X, Li M P, Li Z. Research on the effect of opening slip agent on flexible packaging and its application[J]. Hunan Packaging, 2021, 36(4): 101-103.

Application and Opening Mechanism of Silica Opening Agent in Casting Polypropylene Film

Xun Zhao[1], Yingni Hu[2], Weimin Hu[2], Dundun Song[2], Shuibo Huang[3], Zhicheng Wang[3], Yuejun Liu[1], Pu Shi[1]
(*1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China; 2. Guangzhou Lingwei Technology Co., Ltd., Guangzhou 514203, China; 3. Lengshuijiang SanA New Material Technology Co., Ltd., Loudi 417500, China*)

ABSTRACT: Five types of casting polypropylene film (CPP)/SiO_2 masterbatches were prepared and cast into film via using four types of SiO_2 opening agents and one imported opening agent AB905 under the same processing conditions through twin-screw extruder. The results show that all five opening agents can meet the anti-adhesion and opening performance requirements of CPP film, and the dynamic/static friction coefficient is reduced to less than 0.12 (belonging to high smoothness). The anti-adhesion test under a load of 7 kPa at 50 ℃ for 24 h shows that there is no adhesion between the CPP film which is made with K45 and AB905, while the pure PP film has some adhesion. AFM test shows that there are pits near the submicron SiO_2 opening agent particles, and these pits play a key role in reducing negative pressure and van der Waals force, thus reducing the adhesion of PP films. Finally, based on experimental data, a model of anti-adhesion and opening principle suitable for CPP films was proposed for the first time, it is expected to be used to guide the production of opening agents with higher anti stick opening efficiency.

Keywords: silica; anti-adhesion; opening agent; polypropylene; pits