

# Influence of Inorganic Fillers on Oxidation Induction Time of High Density Polyethylene

Wei Cheng, Haoyu Wen, Gang Xu

Yibin Plastic Packing Materials Co., Ltd., Yibin Sichuan  
Email: vivid8833\_2007@163.com

Received: Apr. 28<sup>th</sup>, 2018; accepted: May 14<sup>th</sup>, 2018; published: May 21<sup>st</sup>, 2018

---

## Abstract

The composites were prepared by using calcium carbonate and two different crystal forms of titanium dioxide with high density polyethylene respectively. The influences of different inorganic fillers on the oxidation induction time (OIT) of high density polyethylene (HDPE) and the aging properties of the caps were studied by DSC test and accelerated aging experiments in laboratory. The results showed that both the calcium carbonate and anatase titanium dioxide decreased the oxidation induction time of HDPE, whereas the rutile titanium dioxide increased the oxidation induction time of HDPE when the content was less than 1.08%. The additional of inorganic fillers reduces the oxidation induction time of HDPE and at the same time weakens its anti-aging properties.

## Keywords

Oxidation Induction Time, HDPE, Calcium Carbonate, Titanium Dioxide

---

# 无机填料对高密度聚乙烯氧化诱导期的影响

成 薇, 温浩宇, 徐 刚

宜宾普拉斯包装材料有限公司, 四川 宜宾  
Email: vivid8833\_2007@163.com

收稿日期: 2018年4月28日; 录用日期: 2018年5月14日; 发布日期: 2018年5月21日

---

## 摘 要

分别用碳酸钙和两种不同晶型的二氧化钛为填料与高密度聚乙烯制备了复合材料, 通过DSC测试以及实验室加速老化试验, 研究了不同无机填料对高密度聚乙烯氧化诱导期(OIT)的影响以及不同无机填料对瓶盖老化性能的影响, 结果表明碳酸钙与锐钛矿型二氧化钛均使高密度聚乙烯氧化诱导期降低, 而金红石

型二氧化钛在含量低于1.08%时使高密度聚乙烯氧化诱导期升高。无机填料的加入使高密度聚乙烯的氧化诱导期降低，同时也使其抗老化性能降低。

## 关键词

氧化诱导期，高密度聚乙烯，碳酸钙，二氧化钛

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着塑料行业的发展，单一成分的聚合物已经很难满足市场的需求了，人们开始在聚合物基体中添加其他组分，得到综合性能优于原组成材料的复合材料。添加无机填料是制备复合材料的一种重要手段，不仅可以大大降低材料的成本，还可以显著地改善材料的各种性能，赋予材料新的特征，扩大其应用范围[1]。碳酸钙以其价格低廉、使用方便、副作用少等众多优点，成为塑料改性行业中的首选填料，是目前塑料中应用量大、使用面广的无机填料[2]。二氧化钛除了作为无机颜料用于塑料色母粒中，也常常作为无机填料加入塑料中，用于塑料的增强、增韧等[3]。二氧化钛有两种晶体结构，分为金红石型(R-TiO<sub>2</sub>)和锐钛矿型(A-TiO<sub>2</sub>)，R-TiO<sub>2</sub>可作紫外线吸收剂，A-TiO<sub>2</sub>具有良好的光催化活性。碳酸钙和二氧化钛对聚合物基体的老化性能均有较大的影响[4][5]。

过去很少有人对比研究不同无机填料对聚合物基体老化性能的影响，更别说研究不同晶型的二氧化钛对聚合物基体老化性能的影响了。对于某些聚合物产品，例如白酒包装，由于人们对高端白酒的收藏需求，使得白酒厂家对聚合物包装的使用寿命提出了较高的要求。

本文以高密度聚乙烯为基体，通过挤出造粒、注塑或者直接注塑成型制备无机填料改性的复合材料，研究了不同无机填料对高密度聚乙烯氧化诱导期的影响，并研究了无机填料对瓶盖制品老化性能的影响，可以有效指导无机填料及色母粒的选择，从而提高聚合物材料的使用寿命。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验材料

高密度聚乙烯 C430B、高密度聚乙烯 025、色母 1、色母 2、碳酸钙。其中色母 1 的无填料为锐钛矿型二氧化钛(A-TiO<sub>2</sub>)，色母 2 的无机填料为金红石型二氧化钛(R-TiO<sub>2</sub>)。

### 2.2. 设备及仪器

挤出造粒机：HPL/27/40，成都先锋机械有限公司。

注塑机：SA1600/540V，海天机械。

差示扫描量热仪：DSC 214 Polyma，德国耐驰。

空气热老化试验箱：HJ881-特型，苏州华洁烘箱制造有限公司。

### 2.3. 样品制备

造粒：将高密度聚乙烯 C430B 与填料碳酸钙通过挤出造粒机制成碳酸钙母粒。

冲击样条注塑：将高密度聚乙烯 C430B 分别与色母 1、色母 2、碳酸钙母粒通过注塑机制成冲击样条，具体配方见表 1。

瓶盖 A 注塑：将高密度聚乙烯 025 分别与色母 1、色母 2、碳酸钙母粒混合均匀后通过注塑机制成瓶盖 A，使得瓶盖 A 中的锐钛矿型二氧化钛、金红石型二氧化钛、碳酸钙含量分别为 1.2%、1.2%、8%。

## 2.4. 设备及仪器

氧化诱导期测试：按照 GB/T 19466.6-2009 进行。将原料均匀切片，称取 5~10 mg，装入铝坩埚中，放入样架内。气体吹扫气流速度均采用 $(50 \pm 5)$  mL/min。仪器已事先校准好，升温前通氮气 5 min。在氮气氛围中以 20°C/min 的速率从室温开始程序升温试样至 200°C，温度升至实验设定温度后，停止程序升温并使试样在该温度下恒定 5 min。恒定时间结束后，程序自动将氮气切换为氧气，该切换点为实验的零点。继续恒温，直到放热显著变化点出现之后至少 2 min，终止实验。采用切线法测定的交点作为氧化诱导时间。

瓶盖老化试验：在空气热老化试验箱中以 90°C 的高温加速老化试验一段时间后，再在常温下放置一段时间，观察瓶盖 A 外盖的破坏情况。

## 3. 结果

### 3.1. 碳酸钙对高密度聚乙烯氧化诱导期的影响

碳酸钙对高密度聚乙烯氧化诱导期的影响结果见表 2 及图 1。

Table 1. Inorganic filler content formula

表 1. 无机填料含量配方表

无机填料	填料含量/%									
CaCO <sub>3</sub>	0	2	4	6	8	12	16	18	20	
A-TiO <sub>2</sub>	0	0.36	0.48	0.6	1.08	1.2	1.44	1.68	-	

Table 2. Influence of calcium carbonate content on oxidation induction time of high density polyethylene

表 2. 碳酸钙含量对高密度聚乙烯氧化诱导期的影响

CaCO <sub>3</sub> 含量/%	0	2	4	6	8	12	16	18	20
氧化诱导期/min	14.21	11.49	11.89	9.63	12.91	6.91	1.96	3.94	3.46

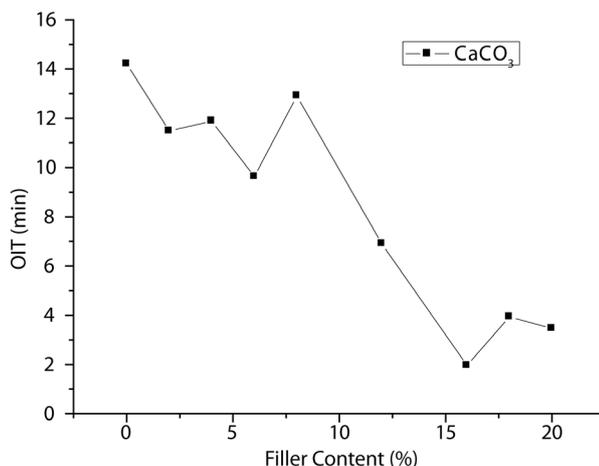


Figure 1. Influence of calcium carbonate content on oxidation induction time of high density polyethylene

图 1. 碳酸钙含量对高密度聚乙烯氧化诱导期的影响

由表 2 和图 1 可以看出, 碳酸钙的加入会使高密度聚乙烯的氧化诱导期下降, 并且氧化诱导期随着碳酸钙添加量的增加而降低。即使仅添加 2% 的碳酸钙都会使基体的氧化诱导期下降 19%, 当碳酸钙的含量为 16% 时, 基体的氧化诱导期下降 86%, 大大降低了高密度聚乙烯抵抗热氧老化的能力。

### 3.2. 两种不同晶型的二氧化钛对高密度聚乙烯氧化诱导期的影响

两种不同晶型的二氧化钛对高密度聚乙烯氧化诱导期的影响结果见表 3 及图 2。

由表 3 和图 2 的结果可知, 两种二氧化钛对高密度聚乙烯基体氧化诱导期的影响大相径庭。

锐钛矿型二氧化钛(A-TiO<sub>2</sub>)的加入总体来说使基体的氧化诱导期降低。氧化诱导期随着锐钛矿型二氧化钛含量的增加而下降, 当含量增加至 0.6% 时, 基体的氧化诱导期降低 67%, 接着随锐钛矿型二氧化钛含量的增加氧化诱导期有所升高, 然而最终还是下降, 当含量增加至 1.68% 时, 基体氧化诱导期降低 74%。

金红石型二氧化钛(R-TiO<sub>2</sub>)对高密度聚乙烯氧化诱导期的影响随着加入含量的不同而有所不同。氧化诱导期初期随着含量的增加而逐渐升高, 当含量增至 1.08% 时, 基体氧化诱导期升高至最高, 比纯 HDPE 升高了 27%; 接着随含量的增加而迅速降低, 当含量为 1.68% 时降到最低, 比纯 HDPE 降低了 27%。

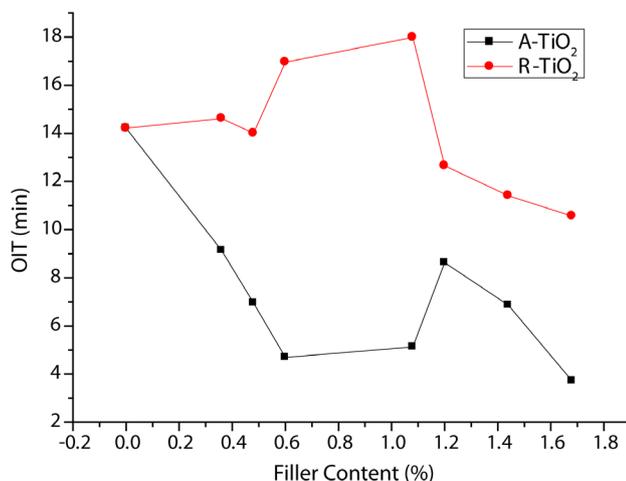
造成这两种结果的原因可能是金红石型二氧化钛对高密度聚乙烯的成核作用[6], 当含量较低时, 金红石型二氧化钛在聚合物基体中分散均匀, 促进结晶的完善, 致使晶体更加致密, 从而延缓氧气和热量向内部扩散[7], 使氧化诱导期升高。而当含量升高后, 金红石型二氧化钛在基体中团聚, 不但不能起成核促进作用, 还产生空隙, 使得氧气和热量易于扩散, 降低氧化诱导期。

### 3.3. 不同无机填料对高密度聚乙烯氧化诱导期的影响

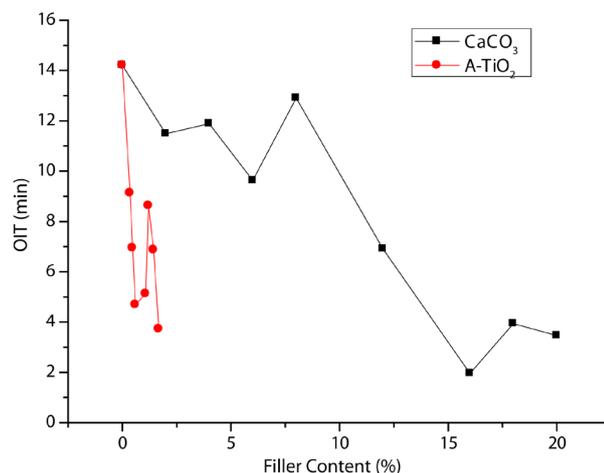
不同种类的无机填料对高密度聚乙烯氧化诱导期的影响结果见图 3。

**Table 3.** Influence of different crystal forms of titanium dioxide on oxidation induction time of high density polyethylene  
**表 3.** 不同晶型的二氧化钛对高密度聚乙烯氧化诱导期的影响

填料含量/%	0	0.36	0.48	0.60	1.08	1.20	1.44	1.68
氧化诱导期/min								
A-TiO <sub>2</sub>	14.21	9.13	6.95	4.69	5.13	8.63	6.86	3.72
R-TiO <sub>2</sub>	14.21	14.62	14.01	16.96	17.99	12.66	11.41	10.56



**Figure 2.** Influence of different crystal forms of titanium dioxide on oxidation induction time of high density polyethylene  
**图 2.** 不同晶型的二氧化钛对高密度聚乙烯氧化诱导期的影响



**Figure 3.** Influence of different inorganic fillers on oxidation induction time of high density polyethylene  
**图 3.** 不同无机填料对高密度聚乙烯氧化诱导期的影响

由图 3 可知, 虽然碳酸钙和锐钛矿型二氧化钛均能使高密度聚乙烯的氧化诱导期随着填料含量的增加而下降, 但是仅添加 0.6% 的锐钛型二氧化钛就能使高密度聚乙烯的氧化诱导期下降 67%, 而到达同样的效果需添加约 14% 的碳酸钙。表明锐钛矿型二氧化钛对高密度聚乙烯氧化诱导期的影响更大。

### 3.4. 无机填料对材料老化性能的影响

老化试验的结果为: 1.2% 含量的锐钛矿型二氧化钛和 8% 含量的碳酸钙对瓶盖 A 外盖的老化作用一致, 老化时间均为 90℃ 加速老化时间 6 个月以及常温放置 3 个月; 而 1.2% 含量的金红石型二氧化钛对瓶盖 A 外盖的老化作用相对较弱, 达到同样的破坏程度需要 90℃ 加速老化 9 个月以及常温放置 3 个月; 未添加任何填料的瓶盖 A 外盖在 90℃ 加速老化 9 个月以及常温放置 3 个月的条件下, 未发生破坏。

以上结果表明锐钛矿型二氧化钛和碳酸钙均加速了高密度聚乙烯材料的老化, 而金红石型二氧化钛对高密度聚乙烯的老化性能影响不大。

## 4. 分析与讨论

不同无机填料对高密度聚乙烯氧化诱导期的影响不同, 碳酸钙和锐钛矿型二氧化钛均使高密度聚乙烯的氧化诱导期下降, 而金红石型二氧化钛则使高密度聚乙烯的氧化诱导期随含量的增加呈先升高后降低的趋势。氧化诱导期又直接影响材料的抗热氧老化的能力, 从而影响产品的长期使用稳定性。因此, 在材料中添加无机填料或者使用色母粒着色时, 一定要谨慎选择添加剂的种类及含量。

以白色色母为例。一般来说应当选用金红石型二氧化钛来做着色剂, 有的时候为了降低成本可以用部分碳酸钙来代替二氧化钛[8], 也能达到同样的着色效果。但是某些产品, 如高档酒瓶盖, 对使用寿命有较高的要求, 则不能采用碳酸钙来代替金红石型二氧化钛, 且金红石型二氧化钛的添加量也应当控制在一定范围内。

## 5. 结论

碳酸钙与锐钛矿型二氧化钛均使高密度聚乙烯的氧化诱导期下降, 且锐钛矿型二氧化钛使氧化诱导期下降速度更快。

金红石型二氧化钛对高密度聚乙烯的氧化诱导期的影响随含量的不同而不同, 当含量低于 1.08% 时, 氧化诱导期随着含量的增加而增加; 当含量高于 1.08% 时, 氧化诱导期急剧下降。

为了保证制品的使用寿命,在添加无机填料及色母粒时,一定要谨慎地选择填料种类及含量。

本文存在的不足是未能提供直接的证据表明金红石型二氧化钛对 HDPE 结晶行为的影响,下一步应探明不同类型二氧化钛和不同含量二氧化钛对高密度聚乙烯结晶行为的影响。

## 参考文献

- [1] 何益艳,杜仕国.无机填料的改性及其在复合材料中的应用[J].化工新型材料,2001,29(12):14-17.
- [2] 杨英俊.碳酸钙在塑料中的应用及其具体要求[J].无机盐工业,2005,37(4):46-49.
- [3] 张祖华,吴茂英,周郭煌.纳米二氧化碳在塑料中的应用进展[J].现代塑料加工应用,2003,15(6):35-37.
- [4] 苏晋升,张新星,王蒙亚,卢灿辉.高填充碳酸钙/聚乙烯复合材料的老化试验研究[J].实验技术与管理,2012,29(6):55-58.
- [5] 任荷玲,付自政,熊汉国.纳米二氧化钛对 HDPE/木纤维老化性能影响[J].现代塑料加工应用,2009,21(6):49-52.
- [6] 陈海珍.纳米二氧化钛对聚酯纤维结晶性能的影响[J].纺织学报,2010,31(4):25-29.
- [7] 王爱东,于海鸥,杨霄云,肖鹏,姜向新.填充聚丙烯的热氧老化性能研究[J].塑料工业,2013,41(7):68-72.
- [8] 彭鹤松,张晓明,宋世坤,李裕乐,冯才敏.湿法碳酸钙替代钛白粉在 ABS 母粒中的性能研究[J].塑料科技,2017,45(3):25-29.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)