

LLDPE/纳米 SiO₂ 复合材料的力学性能和光学性能研究**

张彦奇 华幼卿*

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 采用熔融共混方法制备了 LLDPE/纳米 SiO₂ 复合材料,并对该体系的力学性能和光学性能进行了系统研究.结果表明,随着纳米 SiO₂ 的加入,复合材料的弹性模量显著提高,冲击强度与拉伸强度呈峰形变化,且均在 SiO₂ 含量为 3 phr 左右达到最大值.加入少量的纳米 SiO₂ 后,复合材料薄膜对长波红外线(7~11 μm)的吸收能力较 LLDPE 膜有了显著提高,透光率略有下降但雾度提高,透光质量得到改善.同时表明,纳米 SiO₂ 的表面处理方法对膜的光学性能有显著影响.

关键词 LLDPE, 纳米 SiO₂, 复合材料, 力学性能, 光学性能

聚烯烃是目前用量最大的一类合成树脂.由于生产成本低,易成型加工,制品具有较好的力学性能和光学性能,被广泛用于汽车、农业、包装等领域.但是,该种通用型树脂具有强度不高、耐热性差、功能性单一等缺点,使其应用受到了一定的限制.因此,对其进行高性能化、多功能化研究具有重要的意义.

纳米 SiO₂ 是采用化学方法合成的粒径在 100 nm 以下的无机填料.由于纳米粒子所特有的小尺寸效应以及表面界面效应,因此较之普通填料可以更为有效的改善基体树脂的力学强度、耐磨耗性、耐热性等物理机械性能^[1-5].同时,纳米 SiO₂ 具有特殊的化学物理结构,在制备诸如微孔、保温等功能性聚烯烃复合材料方面也取得了一定的进展^[6-8],但其应用基础理论研究方面的文献报道并不多见.

本文采用熔融共混法制备了新型 LLDPE/纳米 SiO₂ 复合材料,系统研究了体系的力学性能和光学性能,得出了结构与性能之间的规律,为高强度、多功能农用棚膜等的开发应用奠定了理论基础.

1 实验部分

1.1 主要原材料

LLDPE(DFDA7042),大庆石油化工总厂塑料厂生产.纳米 SiO₂(未表面处理型 MN1P,干法表面处理型 MN1P-0210,高分散型 MN1P-U),浙江舟山

明日纳米材料厂.硅烷偶联剂 KH-570,南京曙光化工厂生产.复合抗氧剂 B125,天津力生化工厂生产.

1.2 纳米 SiO₂ 的表面处理

纳米 SiO₂(MN1P)干燥后,在乙醇中分散,置于江苏昆山超声设备公司产 KQ-250B 型超声清洗器中超声分散 15 min,再加入偶联剂的乙醇溶液继续处理 1 h,抽滤,洗涤,自然干燥,并于真空干燥箱中干燥 12 h 以上备用,样品记为 MN1P-T.

1.3 复合材料的共混工艺及试样制备

1.3.1 共混工艺 将 LLDPE 已处理的纳米 SiO₂ 及抗氧剂按一定质量份数在 BSU 高速混合机中预混,再用四川广汉机械厂产的 SLF-358 型双螺杆挤出机挤出造粒.螺杆各段设定温度分别为 130℃、150℃、150℃、170℃、170℃、160℃、160℃,机头压力 2.8 MPa,螺杆转速 20×4 r/min.

1.3.2 力学性能测试试样制备 将粒料用铁岭化工机械厂产 QLB-D600×600×2 型平板硫化机压制 2 mm 厚的片材,然后用标准裁刀(按国标 GB1042-92 II 型样)裁制成拉伸样条.

1.3.3 薄膜试样制备 将粒料用 Brabander 单螺杆挤出吹膜机组吹膜.螺杆直径 30 mm,长径比 25,各段温度为:Ⅰ段 150℃、Ⅱ段 160℃、Ⅲ段 200℃、机头 200℃、口模 200℃,螺杆转速 25 r/min,牵引速度 3.5 m/min.

1.4 性能测试

将 LLDPE/纳米 SiO₂ 复合材料在低温下超薄

* 2002-10-22 收稿,2002-12-16 修稿;中石化基础研究基金资助项目(基金号 X500007);** 通讯联系人

切片,再用日本 Hitachi H-800 型透射电镜观察其微观形态.

用吴忠试验机械厂产 XJ-300A 型冲击试验机按 GB1843-80(低温 -23℃)测定材料的悬臂梁缺口冲击强度.

用 Instron-4706 万能材料试验机按 GB1042-92 测定材料的拉伸性能.

用日本岛津 FTIR-8400 型红外光谱仪测定薄膜的红外吸收性能.薄膜对 7~11 μm 红外线的平均透过率可表示为: $T = \int T(\lambda) \rho_{\lambda} T d\lambda / \int \rho_{\lambda} T d\lambda$ (1)

式中 $\rho_{\lambda} T$ 为地热辐射能密度.实际计算中用透过率的相对积分面积表示.

采用日本产 NDH-20D 型雾度计测定薄膜可见光透过率及雾度值,测试条件参照 GB2410-89.

2 结果与讨论

2.1 LLDPE/纳米 SiO₂ 复合材料的 TEM 观察

图 1(a),(b)为采用纳米 SiO₂ MN1P-0210 制得

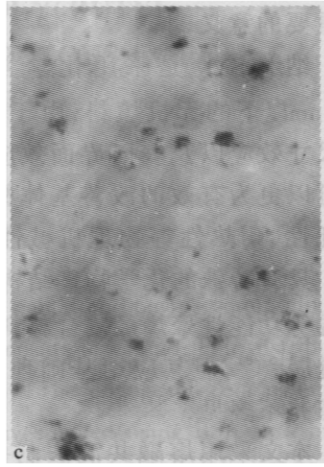
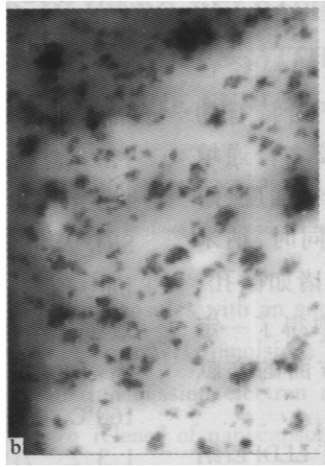
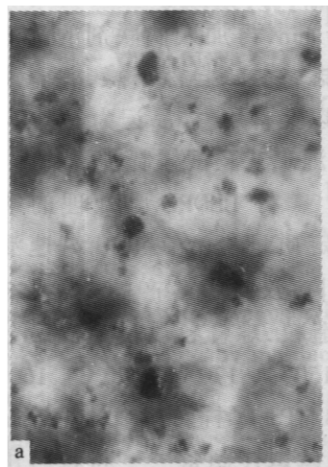


Fig. 1 TEM photo of LLDPE/nano-SiO₂ composites(×10⁴)

a) LLDPE/MN1P-0210(3 phr); b) LLDPE/MN1P-0210(10 phr); c) LLDPE/MNIP-T(3 phr)

状况良好.根据 Lange 的裂纹受阻理论,当材料受应力作用时,填充粒子可以起到促使裂纹发生偏转和分离的作用,导致材料的断裂能增加^[9];另一方面,在填料与基体之间存在基体分子链吸附(物理或化学吸附)在 SiO₂ 表面构成的界面层^[10].材料受到应力时,该部分可以起到抑制裂纹增长的作用,使得裂纹尖端集中的动能和应变势能大部分转化为非连续性的边界变形能^[11].因此,复合材料冲击强度随纳米 SiO₂ 含量的增加而提高.但当复合材料中纳米 SiO₂ 含量较高时,一方面大的

复合材料的 TEM 照片.由图可见,纳米 SiO₂ 在基体中很少以单个原始粒子的形态存在,大多形成了平均粒径在 100~150 nm 的聚集体.当 SiO₂ 含量增加时,较大的聚集体数量明显增多且大小分布更不均匀.图 1(c)为用纳米 SiO₂ MN1P-T 制得复合材料的 TEM 照片.由照片可知,与相同含量的干法处理体系相比,经湿法处理后,纳米 SiO₂ 在基体中的分散状况明显改善,聚集体粒径变小且分布均匀.若将硅烷偶联剂与分散剂复配后进行纳米 SiO₂ 的湿法表面处理,则其分散稳定性将进一步提高.这方面工作,笔者将在下文发表.

2.2 LLDPE/纳米 SiO₂ 复合材料的力学性能研究

图 2 为复合材料的冲击强度与纳米 SiO₂ 含量的关系.由图可知,随着 SiO₂ 含量的增加,复合材料的冲击强度呈峰形变化.当 SiO₂ 含量为 3 phr 时,冲击强度达最大值.此后,冲击强度随 SiO₂ 含量增加而下降.

当复合材料中纳米 SiO₂ 含量较低时,其分散

聚集体数量明显增多,这些大的聚集体在应力的作用下很容易破坏,材料中的薄弱环节增多;同时,由于聚集体体积较大,应力集中作用也比小粒子要强得多.为此,高 SiO₂ 含量时,复合材料的冲击强度又随纳米 SiO₂ 含量增加而下降.

图 3 是复合材料的拉伸强度及断裂伸长率与纳米 SiO₂ 含量的关系.随着纳米 SiO₂ 的加入,复合材料的拉伸强度有所提高,当 SiO₂ 含量为 3 phr 时达到最大值;而后随着 SiO₂ 含量继续增加,复合材料的拉伸强度下降,但下降幅度不大.当 SiO₂

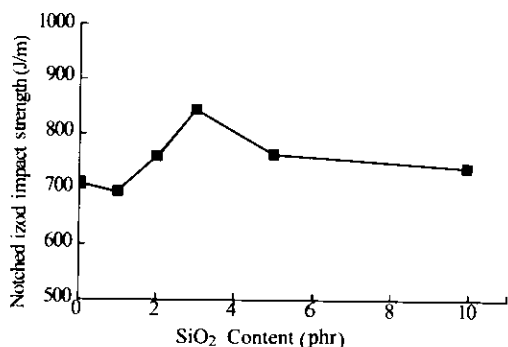


Fig. 2 Effect of nano-SiO₂ content on impact strength of composites

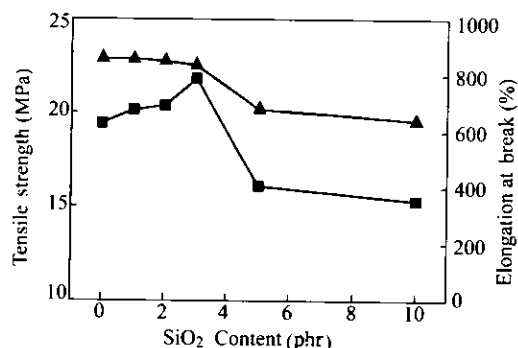


Fig. 3 Effect of nano-SiO₂ content on tensile strength and elongation at break of composites

■ Tensile strength(MPa); ▲ Elongation at break(%)

含量较低时,复合材料的断裂伸长率基本保持不变;当含量超过 3phr 时,才有明显的降低。

在 LLDPE/纳米 SiO₂ 复合材料中,如上述^[10],纳米 SiO₂ 粒子和基体分子链通过界面层的作用联接在一起形成了三维网状结构,其中 SiO₂ 粒子起到了交联点的作用。材料受到拉伸应力作用时,交联点可以起到均匀分布应力的作用,减少了整体的破坏。而且,纳米 SiO₂ 粒子尺寸很小,大伸长时易于在基体中移动,而这种移动可更有效地起到应力分配的作用。因此,上述应力的分散作用是低 SiO₂ 含量时复合材料拉伸强度提高的主要原因。当体系中纳米 SiO₂ 含量较高时,由于界面缺陷增多导致界面强度降低以及弱聚集体数目的增加,复合材料的拉伸强度降低。断裂伸长率的变化一方面是由于 SiO₂ 的刚性很大,不易变形,在应力作用下复合材料的伸长主要由基体承受,高分子的实际伸长要大于表观伸长^[12];同时,由于 SiO₂ 对基体分子链的束缚作用,使其变形能力减弱。所以,复合材料的断裂伸长要低于基体树脂。

当 SiO₂ 含量较低时,粒子聚集体小且均匀,易于在基体中移动,这就部分抵消了它对基体变形能力的负面影响;而且,粒子对应力的均匀分布作用也减少了粒子间单个分子链断裂的几率。为此,试样的断裂伸长与基体基本保持一致。随着 SiO₂ 含量的增加,大的粒子聚集体数量增多,在基体中的迁移困难且应力集中作用增强,同时这些大的聚集体本身在应力作用下就容易破坏,故而复合材料的断裂伸长率大幅度下降。

复合材料的弹性模量与纳米 SiO₂ 含量的关系示于图 4。随着纳米 SiO₂ 含量的增加,弹性模量迅速增加。这种显著的增强作用主要归因于纳米 SiO₂ 本身的高模量以及纳米 SiO₂ 对基体所起的物理交联作用。

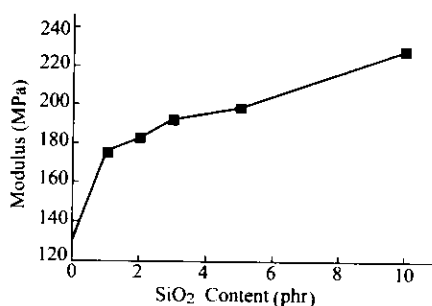


Fig. 4 Effect of nano-SiO₂ content on modulus of composites

2.3 LLDPE/纳米 SiO₂ 复合材料的光学性能研究

2.3.1 红外吸收性能

保温性能是评价农业和园艺覆盖材料性能的一个重要指标。通常,薄膜覆盖的地面,其热量主要以热辐射的形式耗散。根据普朗克定律,常温下物体热辐射波长主要集中在 7~11 μm,即远红外区。因此,提高薄膜对这一波段红外线的吸收能力是改善薄膜保温性的主要途径。

图 5 为相同膜厚、不同 SiO₂ 含量 LLDPE/纳米 SiO₂ 复合材料 7~11 μm 红外吸收率与纳米 SiO₂ 含量之间的关系。由图可知,随着纳米 SiO₂ 含量的增加,薄膜对 7~11 μm 红外线的吸收能力显著提高。这是由于 SiO₂ 骨架中的 Si—O 键在 9.1 μm 处有一个很强的吸收振动峰^[13];此外,纳米 SiO₂ 粒子的小尺寸效应和表面界面效应使其在红外光场的作用下存在红外吸收带的宽化效应^[14]。因此,与常规填料相比,加入很少量的纳米 SiO₂,复合材料薄膜对长波红外线的吸收能力就明显增

加,保温性能得以改善.

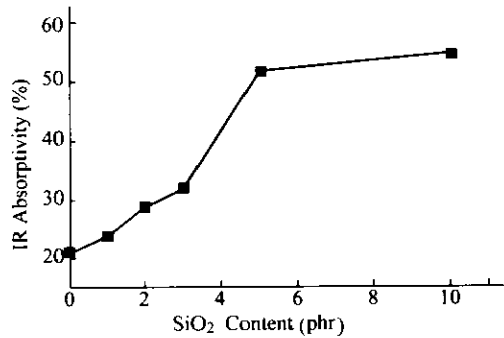


Fig. 5 Effect of nano-SiO₂ (MN1P-0210) content on IR absorptivity(7 ~ 11 μ m) of film(0.04 mm)

表 1 列出 SiO₂ 经不同方法表面处理后所得复合材料的红外吸收性能.结果表明,含量相同时,本实验室湿法处理 SiO₂ 所得复合材料薄膜的红外吸收性能明显优于舟山公司干法处理.结合前述体系形态观察结果可知,SiO₂ 在基体中的分散粒径越小,分布越均匀,复合材料的红外吸收性能越好.由表 1 还可得知,本实验室 SiO₂ 表面改性的效果与舟山公司高分散型纳米 SiO₂ 相近.

Table 1 Effect of surface treatment method of nano-SiO₂ on IR absorptivity (7 ~ 11 μ m) of film*

LLDPE/nano-SiO ₂	LLDPE/MN1P-0210	LLDPE/MN1P-U	LLDPE/MN1P-T
IR absorptivity(%)	30.5	42	42.3

* Nano-SiO₂ content 3 phr, film thickness 0.04 mm

2.3.2 可见光透过性能 图 6 是复合材料薄膜的可见光透光率和雾度随 SiO₂ 含量的变化规律.

总的来说,加入纳米 SiO₂ 后,复合材料薄膜的透光率呈下降趋势.具体而言,当 SiO₂ 含量较低时,透光率基本保持不变;含量较高时,透光率变化较为明显.这是由于低含量时纳米 SiO₂ 在基体中的平均粒径约为 100 ~ 150 nm 之间(从电镜照片得到),小于可见光波长(360 ~ 700 nm),且其分布较为均匀,故而对薄膜的可见光透过率的影响不大;当 SiO₂ 含量较高时,由于大的聚集体数量增多,所以对薄膜的可见光透过率的影响相对较大.

对于无机填料填充的 PE 膜而言,填充粒子起到了“漫射核”的作用^[15].因此,粒子的粒径大小、浓度是影响膜的散射效果的主要因素.当 SiO₂ 的粒径相当于或小于入射光波长时,可获得较好

的散射效果,且粒径越小,散射作用越强.随着 SiO₂ 含量增加,薄膜中“漫射核”数量增多,所以雾度增加.

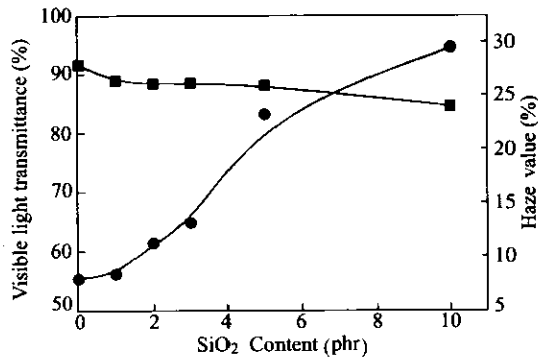


Fig. 6 Effect of nano-SiO₂ (MN1P-0210) content on visible light transmittance and haze value of film(0.04 mm)
■ Visible light transmittance(%); ● Haze value(%)

此外,SiO₂ 在基体中的分散状况对复合材料薄膜的透光性能也有很大的影响.由表 2 可知,与干法处理比较,SiO₂ 用湿法表面处理后,薄膜的透光率无明显变化,但雾度却显著增加.这是由于经湿法处理后,SiO₂ 在基体中的分散性提高,分散尺寸变小且分布更为均匀,故薄膜对可见光的散射能力提高.

Table 2 Effect of surface treatment method of nano-SiO₂ on visible light transmittance and haze value of film*

LLDPE/nano-SiO ₂	LLDPE/MN1P-0210	LLDPE/MN1P-U	LLDPE/MN1P-T
Visible light transmittance(%)	88.5	88.2	89.1
Haze value (%)	13.1	17.3	16.3

* Nano-SiO₂ content 3 phr, film thickness 0.04 mm

综上所述,LLDPE/纳米 SiO₂ 复合材料的冲击强度和拉伸强度在纳米 SiO₂ 含量较低时呈增加趋势,当纳米 SiO₂ 为 3 phr 时,达到最大值;此后,随着纳米 SiO₂ 含量增加,冲击强度和拉伸强度下降.

LLDPE/纳米 SiO₂ 复合材料的弹性模量较基体显著提高.复合材料的断裂伸长率在纳米 SiO₂ 含量低于 3 phr 时,与基体基本一致;当纳米 SiO₂ 含量超过 3 phr 时才有较明显的降低.

少量纳米 SiO₂ 加入可显著提高 LLDPE 膜对 7 ~ 11 μ m 红外线的吸收能力,薄膜的保温性能得到改善.随着纳米 SiO₂ 含量的增加,薄膜的透光率略有降低,但雾度明显增加.

纳米 SiO₂ 在基体中的分散状况是影响复合材料薄膜光学性能的重要因素。采用湿法对纳米

SiO₂ 进行表面处理可有效地提高其在基体中的分散性能,薄膜的光学性能优于干法处理结果。

REFERENCES

- 1 Masao Sumita, Hidetoshi Tsukih, Keizo Miyasaka, Kinzo Ishikawa. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 1523 ~ 1530
- 2 Scott C, Ishida H, Maurer F H J. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1991, (10): 463 ~ 476
- 3 Rong Minzhi, Zhang Mingqiu, Zheng Yongxiang, Zeng Hanmin. Polymer, 2001, 42: 3301 ~ 3304
- 4 Yamazaki Hitoshi, Aoki Tomoaki, Kawai Hiromasa. JP 200114488. 2001-01-19
- 5 Wu Wei(吴唯), Xu Zhongde(徐种德). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (1): 99 ~ 104
- 6 Tukio Miiutani, Satoshi Magō. J Appl Polym Sci, 1999, 72: 1489 ~ 1494
- 7 Tokyo Printing Ink Mfg Co. JP 56072035, 1981-06-16
- 8 Kamitsubara Yuzuru, Shudo Kazumichi, Morita Hiroyuki. JP 05084879. 1993-04-06
- 9 Lange F F. Journal of Material Science, 1979, 6: 1197
- 10 Wu Renjie(吴人洁). Surface and Interface of Polymer(高聚物表面与界面). 1st Ed. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1998. 299 ~ 231
- 11 Swapan K Bhattacharya. Metal-Filled Polymers Properties and Applications. Marcel Dekker, 1986
- 12 Ziegel K D, Frensdoref H K, Fogiel A W. J Appl Polym Sci, 1969, 13: 867 ~ 869
- 13 Wang Zhengxi(王正熙), Sun Daotong(孙道桐), Cao Liqun(曹立群). Plastic Industry(塑料工业), 1987, (1): 51 ~ 54
- 14 Zhang Lide(张立德), Mou Jimei(牟季美). Nano Material and Nano Structure(纳米材料和纳米结构). 1st Ed. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2001. 306
- 15 Liang Boseng(梁博森), Ma Deyao(马德尧). China Plastic(中国塑料), 1989, 3(3): 3 ~ 9

MECHANICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF LLDPE/NANO-SiO₂ COMPOSITES

ZHANG Yanqi, HUA Youqing

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract LLDPE/nano-SiO₂ composites were prepared by melt-blending, and the mechanical and optical properties of the composites were investigated. The results showed that the elastic modulus of the composites obviously increased with the increase of SiO₂ content, and the breaking elongation remained unchanged at low content of SiO₂. Both the impact strength and the tensile strength of composites were improved with an increase of nano-SiO₂ content and reached maximum when 3 phr nano-SiO₂ were introduced. The IR absorptivity (ranging from 7 μm to 11 μm) of the composite films increased dramatically with a small amount of nano-SiO₂ introduced. Although the visible light transmittance of the film declined a little compared with the pure LLDPE, the haze value increased much. It was also found that the surface-treatment method of nano-SiO₂ has great influence on the optical properties of the composite films. The infrared absorptivity and haze of the composites filled with nano-SiO₂ treated by silane coupling agent in ethanol were superior to those of the composites filled with nano-SiO₂ treated by silane coupling agent in a ball mill, because the former has smaller particle size and more uniform dispersion in matrix than the latter.

Key words LLDPE, Nano-SiO₂, Composite, Mechanical properties, Optical properties