

# SiO<sub>2</sub> 纳米粒子增强改性聚乙烯力学性能的研究

郜华萍<sup>1</sup>, 谭惠民<sup>2</sup>

(1 昆明理工大学 科技处, 昆明 云南 650093 2 北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:** 以不同比例的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子与 mLLDPE / LDPE 基材进行熔融共混所获得的复合材料为研究对象, 力学性能测试和 SEM、TEM 观察照片研究结果表明: 当使用经处理的 2% SiO<sub>2</sub> 纳米粒子时, 其复合材料力学性能达到最佳值; 与纯 mLLDPE / LDPE 相比, 拉伸强度、断裂伸长率分别提升了 13.7 MPa 和 174.9%, 表明了 SiO<sub>2</sub> 无机纳米粒子被分散于基材中, 与基材形成牢固的界面结合, 与基体树脂之间的链段发生缠结, 形成了有利于力学性能提高的界面结构。

**关键词:** 纳米二氧化硅; 聚乙烯改性; 力学性能; 熔融共混

**中图分类号:** TQ 325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2005)03-0035-03

## Study on Mechanical Properties of Polyethylene Modified with Nano-SiO<sub>2</sub>

GAO Hua-ping<sup>1</sup>, TAN Hu-min<sup>2</sup>

(1. Division of Research Administration, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093 China

2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081 China)

**Abstract** Composite material obtained from melt-blending nano-SiO<sub>2</sub> with mLLDPE / LDPE in different proportions is taken as the objective of this research. When the proportion of nano-SiO<sub>2</sub> is 2%, the mechanical properties of the composite material are the best. Meanwhile, compared with pure mLLDPE / LDPE, the tensile strength and breaking elongation percentage are increased by 13.7 MPa and 174.9% respectively. These results show that nano-SiO<sub>2</sub> is dispersed in mLLDPE / LDPE that firm boundaries are formed. Nano-SiO<sub>2</sub> is tangled in segments between resins to form a boundary structure advantageous to improve mechanical properties.

**Key words** nano-SiO<sub>2</sub>; polyethylene modification; reinforcement; melt blending

## 0 引言

近几十年, 由于塑料工业的蓬勃发展, 聚乙烯塑料原料充足, 加工方便, 简单、耐用, 性能较好, 成本较低, 使用性能具有较宽的可调节性, 可通过物理化学改性、加工工艺和成型方法进行控制, 制造满足各种要求用于温室的单层、双层、多层的覆盖材料, 并已广泛用于大型连栋温室和机械化自动控制操作的温室, 使得塑料温室的覆盖面积已远远超过玻璃温室。我国是世界上温室覆盖材料生产和应用第一大国, 但由于其功能性覆盖材料科技含量低, 树脂原料浪费大, 品种单调, 质量不稳, 功能不高, 其产品性能, 如拉伸强度、断裂伸长率等指标偏低, 导致作为功能性覆盖材料应用比例偏小。从环境控制温室的使用环境来看, 由于长期暴露在户外, 在使用过程中, 会遭受风、雨、雹、雪等严酷条件的侵蚀和破坏, 对所使用的覆盖材料有较高的力学性能要求。近年来, 各国都围绕温室覆盖材料加工改性开展了研究与开发工作。本文根据 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的特性, 进行了 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的表面处理, 将表面处理过的纳米材料与聚乙烯熔融共混达到对聚合物的改性目的, 制备了性能较好的 PE/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

低密度聚乙烯 (LDPE): 工业品, 北京燕山石油化工 (集团) 有限公司; 低密度聚乙烯 (LDPE): 工业品,

收稿日期: 2005-01-19 基金项目: 云南省省院省校科技合作计划项目 (项目编号: 2000BL04)

第一作者简介: 郜华萍 (1962-02~), 女, 副研究员。主要研究方向: 功能材料。E-mail: ynkmgp@263.net

QATAR PETROCHEMICAL CO. LTD, 茂金属聚乙烯 (mLLDPE): 工业品, EXXON CHEMICAL COMPANY; 纳米  $\text{SiO}_2$  工业品, 非晶白色粉末, 浙江舟山明日纳米材料有限公司生产; 表面处理剂 A: 市售; 其它试剂: 市售.

## 1.2 主要设备

自制纳米分散设备; XSM-1/20-80 橡塑试验密炼机: 上海轻机模具厂; WD4005型电子万能试验机: 中科院长春科新公司实验仪器研究所; JSM-35C 扫描电子显微镜 (SEM): 日本电子光学仪器公司 (JEOL); H-800型透射电镜 (TEM): 日立公司; 塑料吹塑薄膜挤出机 DMS-SS\* 3Q 云南昆船第一机械有限公司; JC45 塑料挤出机, 北京塑机厂.

## 1.3 活性 $\text{SiO}_2$ 纳米无机粒子制备

考虑到工业化生产的实际情况, 采用特殊方法处理纳米无机粒子, 辅以高剪切强力分散, 打破团聚, 得到表面能降低与聚合物有很好相容性和分散性的活性纳米无机粒子, 确保了纳米无机粒子在薄膜中的增韧增强功效. 与一般湿法分散相比, 具有工艺操作简单、无溶剂污染的特点, 更适用于工业化薄膜生产技术. 分散处理过程如图 1.

## 1.4 功能性母粒的制造

为使纳米无机粒子在非极性聚合物聚乙烯中达到理想的分散和形成理想的界面结构, 选择 EVA 为分散剂, 与一定比例的载体树脂通过混炼设备制备功能性母粒. 制造流程如图 2.

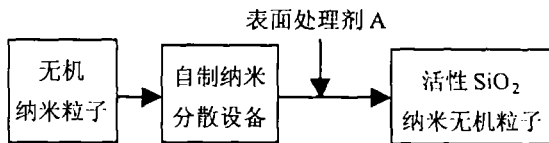


图1 活性 $\text{SiO}_2$ 纳米无机粒子制备工艺

Fig.1 Processing of activated nano- $\text{SiO}_2$

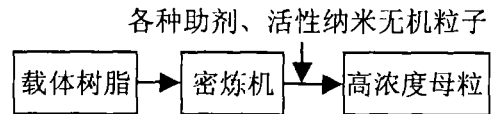


图2 功能母粒的制造工艺

Fig.2. Manufacturing of functional basic particles

## 1.5 聚合物纳米复合薄膜的吹塑制备

把功能性母粒按一定比例与基体树脂混合均匀后, 在塑料吹塑机上吹塑成型, 卷取得各种样品薄膜. 工艺流程如图 3.

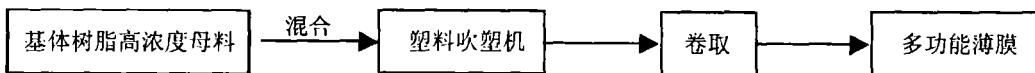


图3 纳米复合材料的制备工艺

Fig.3 Manufacturing of nano compositing material

## 2 性能测试

### 2.1 拉伸强度、断裂伸长率、拉伸模量

恒温 ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ), 按 ASTM-D638 标准, 用 WD-3000 电子万能试验机进行测试.

### 2.2 形态结构剖析

共混试样拉伸断面经喷金处理后, 用 JSM-35C 扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察并照相.

## 3 结果与讨论

### 3.1 力学性能

mLLDPE 比传统的 LDPE 有着较好的力学性能. 但基于材料的加工性能, 采用 mLLDPE: LDPE = 1:1 为基材, 在获得较优异的基材力学性能和加工性能基础上, 进行了不同含量的  $\text{SiO}_2$  无机纳米粒子与基材熔融共混而得到新的纳米复合材料. 在恒温 ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ), 按 ASTM-D638 标准, 用 WD-3000 电子万能试验机进行测试, 拉伸速度为  $100 \text{ mm/min}$ , 其力学性能如图 4 所示. 通过测试, 其添加不同含量的  $\text{SiO}_2$  无机纳米粒子复合材料的拉伸模量如表 1 示.

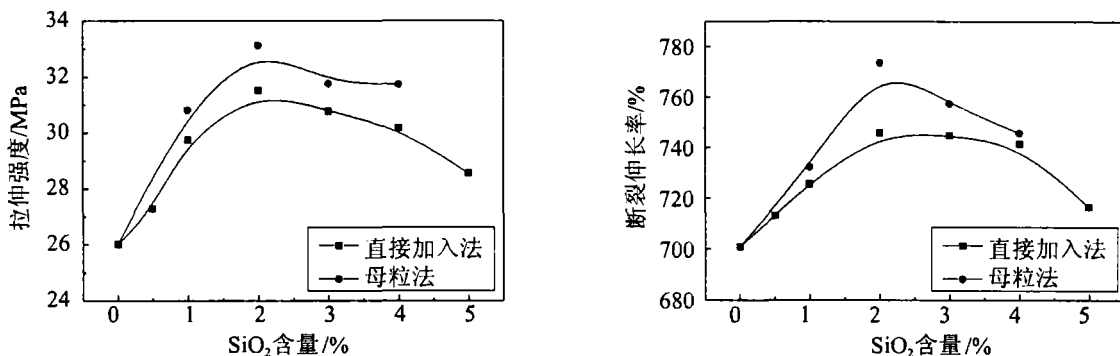


图4 不同添加方式和不同 $\text{SiO}_2$ 含量对 $\text{SiO}_2$ 纳米复合材料力学性能的影响

Fig.4 Effect different addition form &  $\text{SiO}_2$  percentage on nano- $\text{SiO}_2$  compositing material

从图 4和表 1中可以看出, 添加不同含量的  $\text{SiO}_2$  无机纳米粒子的共混物, 其力学性能 (拉伸强度、断裂伸长率、拉伸模量) 均大于纯聚合物, 而且无论用什么方式添加, 当  $\text{SiO}_2$  无机纳米粒子添加量为 2% 时, 其力学性能是最佳的。

从表 2中可以看出, 在 mLLDPE: LDPE = 1: 1的基材中, 添加量为 2% 的  $\text{SiO}_2$  纳米粒子的纳米复合材料, 熔融共混制成的纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率, 均远远高于没有采用纳米的样品。拉伸强度提升幅度达到了 13. 7MPa, 断裂伸长率提升幅度达 174. 9%。

### 3.2 形态结构

图 5是  $\text{SiO}_2$  无机纳米粒子原料的透射电子显微镜 TEM 观察照片。从图 5中可以看出, 所有处于自由状态的无机纳米粒子都存在大量的团聚, 从而形成带有若干弱连接界面的尺寸较大的团聚体。而图 6是在 mLLDPE: LDPE = 1: 1基材上添加 2% 经处理的  $\text{SiO}_2$  无机纳米粒子的熔融共混后的复合纳米材料的 TEM 观察照片。可以很明显地看出, 经过处理后的  $\text{SiO}_2$  无机纳米粒子已分散于复合材料中。

表 1  $\text{SiO}_2$  纳米复合材料的拉伸模量

Tab 1 Tensional modulus of nano-  $\text{SiO}_2$  compositing material

$\text{SiO}_2$ 含量 / %	拉伸模量 / MPa
0	207. 9
1	256. 3
2	238. 9
3	239. 6
4	272. 0

表 2  $\text{SiO}_2$  纳米复合材料力学性能测试结果

Tab 2 Test results of mechanical properties of nano-  $\text{SiO}_2$  compositing material

测试样品	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	拉伸模量 / MPa
纯样 0% $\text{SiO}_2$	26. 0	700. 9	207. 9
2% $\text{SiO}_2$	39. 7	875. 8	221. 3

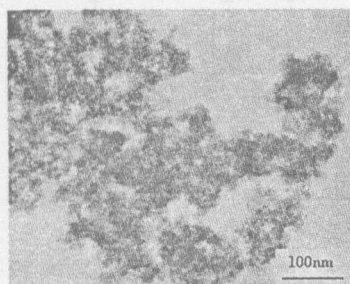


图5 纳米 $\text{SiO}_2$ 原料的TEM照片  
Fig. 5 TEM photo of raw nano-  $\text{SiO}_2$



图6  $\text{SiO}_2$ 复合纳米材料的TEM照片  
Fig.6 TEM photo of nano- $\text{SiO}_2$  compositing material

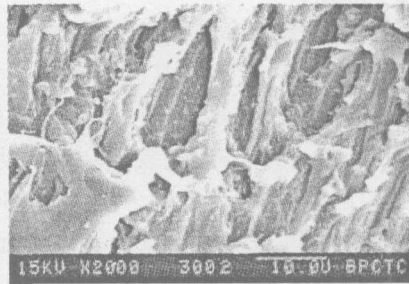


图7  $\text{SiO}_2$ 复合纳米材料拉伸断面SEM照片  
Fig.7 SEM photo of tensional section for nano- $\text{SiO}_2$  compositing material

图 7是经过表面处理的  $\text{SiO}_2$  纳米粒子, 与 mLLDPE: LDPE = 1: 1为基材熔融共混而得到新的纳米复合材料的 SEM 照片, 断裂伸长率较好的含有  $\text{SiO}_2$  的拉伸断面均存在着大量的拉伸屈服带, 意味着  $\text{SiO}_2$  纳 (下转第 41 页)

到模型本身的行程开关和光电开关的精度影响, 系统在行程精度方面不是很好, 在实际应用中可以根据需要使用较高精度的传感器, 即可改善精度方面的不足。

该套双工作台柔性制造系统的模型既可以通过改变硬件, 即 M4 M5 电机上联结的刀具来改变制造系统的加工内容; 也可以通过改变软件, 即控制程序中参数 M1 M2 M3 M4 M5 M6 M7 M8 的正反转再配合上相应的延时模块来改变整套制造系统的加工内容和顺序, 从而达到了柔性加工生产线的标准, 可以满足多种加工任务, 适应了多品种、小批量生产的需要。

#### 参考文献:

- [1] 钟约先, 林亨. 机械系统计算机控制 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2001. 260~ 267, 336~ 354
- [1] 邓星钟, 周祖德, 邓坚. 机电传动控制 [M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1998. 234~ 237.
- [1] 张建民. 机电一体化系统设计 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001. 116~ 127.
- [1] LLW in 3. 0 Handbook [Z]. 75~ 148

(上接第 37 页)

米粒子通过分散处理在其表面形成良好的界面结构, 不仅与纳米粒子表面形成牢固的键合, 而且可以与基体树脂之间的链段发生缠结, 形成有利于力学性能提高的界面结构。

## 4 结论

通过对处理过的  $SiO_2$  无机纳米粒子与载体树脂利用密炼机的强力剪切混炼, 制备成具有特殊界面结构的高浓度母粒, 然后利用普通吹膜设备可以制备得到纳米复合覆盖材料, 可以极大地提升复合材料的力学性能。

通过研究和实验, 从力学测试性能、SEM 和 TEM 中可以看出, 由于  $SiO_2$  无机纳米粒子被均匀分散于基材中, 并与基材形成牢固的界面结合, 与基体树脂之间的链段发生缠结, 形成有利于力学性能提高的界面结构, 才使得  $SiO_2$  纳米无机粒子体现着不同一般无机粒子和所提升的复合材料力学性能的改性效果, 这是纳米无机粒子纳米效应的一个体现。

如果通过精细设计和控制纳米无机粒子在聚合物中的分散程度和纳米复合状况, 可有效地改善纳米复合材料的综合性能, 而不影响其加工性能, 使所生产的纳米复合覆盖材料具备非常优秀的拉伸性能、断裂伸长率等力学性能, 满足环境控制温室在苛刻环境的长期使用要求。

#### 参考文献:

- [1] 吴彤, 鄧华萍, 等. 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物对茂金属聚乙烯的改性研究 [J]. 中国塑料, 2003, (3): 25~ 31.
- [2] 张金柱, 汪信, 等. HIPS/TiO<sub>2</sub>/Tas 纳米复合材料的制备及性能 [J]. 中国塑料, 2001, 15(1): 24~ 26
- [3] 舒中俊, 刘晓辉, 漆宗能, 等. 聚合物/粘土纳米复合材料研究 [J]. 中国塑料, 2000, 14(3): 12~ 17.
- [4] H N IITA K, TANAKA A. Dynamic mechanical properties of metallocene catalyzed linear polyethylenes [J]. Polymer, 2001, 42: 1219~ 1226
- [5] 曾继军, 李育英, 何嘉松. 茂金属聚乙烯的流变性与加工性 [J]. 高分子学报, 2000, (1): 69~ 73
- [6] 任显诚, 白兰英, 王贵恒. 纳米级  $CaCO_3$  粒子增韧增强聚丙烯的研究 [J]. 中国塑料, 2000, (1): 22~ 26
- [7] 曾清化. 聚合物-粘土矿物插层型纳米复合材料 [J]. 化工进展, 1998, (2): 13~ 16
- [8] Salmoune F, Narenon M, et al. Effect of elastomer interfacial agents on tensile and impact properties of  $CaCO_3$  filled HDPE, J Mater Sci 1998, 31(3, 4): 213~ 219.
- [9] 王新宇, 漆宗能, 等. 聚合物/层状硅酸盐复合材料制备及应用 [J]. 工程塑料应用, 1997, 33(2): 40~ 46
- [10] 张立德, 牟季美. 纳米材料学 [M]. 沈阳: 辽宁科技出版社, 1994.