

小粒径玻璃微珠共混改性 LLDPE 的研究

史 炜 杨 伟 杨鸣波 耿韦彪 何灵芝

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要 研究小粒径玻璃微珠的粒径和用量对线形低密度聚乙烯(LLDPE)性能的影响。结果表明,添加不同粒径的玻璃微珠可使 LLDPE 的力学性能显著提高,耐热性能也有一定改善,粒径为 3 μm 的玻璃微珠改性效果最好。随着玻璃微珠用量的增加,LLDPE 的拉伸强度和冲击强度提高,但拉伸弹性模量和断裂伸长率基本不变。玻璃微珠粒径对 LLDPE 性能的影响大于用量的影响。

关键词 玻璃微珠 线型低密度聚乙烯 复合材料 力学性能 热性能

线形低密度聚乙烯(LLDPE)具有优良的柔韧性与良好的加工性能,常被用于薄膜、包装袋等方面,但是刚性较差、软化点低等缺点限制了其更为广泛的应用。通过无机填料填充改性生产量大、成本低的通用塑料,满足更广泛的使用要求,是当前高分子材料科学的重要课题。已有的研究表明,填充改性中增强和增韧往往难以兼顾,如用橡胶等弹性体在提高材料韧性的同时会使其刚度、强度、使用温度等大幅度降低。

出现于 20 世纪 80 年代的刚性粒子增韧^[1~3]不同于橡胶增韧,它在增韧的同时能够保持或提高材料的刚性,从而为实现材料的强韧化开辟了一条新的途径。已有的对 LLDPE 的改性研究中^[4,5],使用玻璃微珠这种刚性粒子进行共混改性少有报道。玻璃微珠具有刚性高、加工流动性好、球形表面比较光滑等优点^[6],采用它作为无机刚性粒子填充物增韧增强聚烯烃是一种有效、经济而简便的方法。J. Z. Liang 等^[7,8]系统地研究了玻璃微珠对通用塑料性能的影响,但其多数工作都集中在大粒径玻璃微珠(35 μm 以上)的共混改性上,笔者通过将 10 μm 以下小粒径玻璃微珠与 LLDPE 共混,研究玻璃微珠改性 LLDPE 体系的加工行为、形态结构和力学性能,得到一种刚性、韧性平衡且价格低廉的复合材料。

1 实验部分

1.1 原材料

LLDPE: 密度 0.918 g/cm^3 , 熔体流动速率(MFR) 2.0 $\text{g}/10 \text{ min}$, 沙特阿拉伯 Sabic Marketing 有限公司;

玻璃微珠: 平均粒径分别为 2、3、5 μm , 未经表面处理, 四川宜宾天行健微珠纳米材料有限公司。

1.2 仪器与设备

同向旋转双螺杆挤出机: TSSJ-25 型, 四川晨

光塑料机械研究所;

注塑机: PS40E5ASE 型, 日精树脂工业株式会社;

电子万能材料试验机: RGT-10 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司;

冲击强度测试仪: UJ-40 型, 承德试验机厂;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5900LV 型, 日本 JEOL 公司;

维卡软化点测试仪: RW-3 型, 承德试验机厂。

1.3 试样制备

将三种粒径的玻璃微珠与 LLDPE 按 15/85 的质量比配料, 经简单混合后在双螺杆挤出机上熔融共混, 温度为 160~230 $^{\circ}\text{C}$ 。用切粒机将冷却后的挤出料条切粒, 所得粒料经干燥除湿后在 170~220 $^{\circ}\text{C}$ 注射成试样。同时将 3 μm 粒径的玻璃微珠与 LLDPE 分别按 5/95、10/90、15/85、20/80 的质量比配料, 按上述过程制样。

1.4 SEM 观察

待测试样在液氮中深冷后进行脆断, 断面真空镀银后, 用 SEM 观察断面形态结构, 加速电压为 20 kV。

1.5 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1989 测试。

2 结果与讨论

2.1 玻璃微珠粒径对 LLDPE 力学性能的影响

拉伸强度是表征材料使用性能的重要参数。图 1 为玻璃微珠粒径对 LLDPE 拉伸性能的影响。从图 1 可见, 不同粒径玻璃微珠填充 LLDPE 的拉伸强度较纯 LLDPE 的拉伸强度均有不同程度的提高, 3

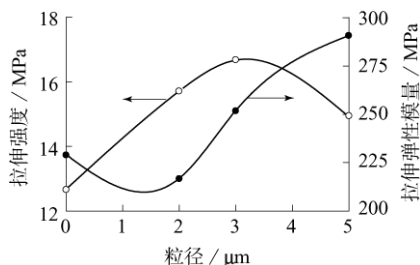


图1 玻璃微珠粒径对LLDPE拉伸性能的影响

μm 玻璃微珠的改性效果尤为明显,使拉伸强度提高了31%。这说明小粒径玻璃微珠不同于纳米尺度的粒子,不易发生集聚现象,分散良好且均匀,同时小粒径玻璃微珠对基体造成的损伤相对于大粒径要小,与基体的界面结合好,拉伸强度得以提高。从图1还可见,粒径对LLDPE的拉伸弹性模量也产生影响,除2 μm 粒径玻璃微珠改性LLDPE的拉伸弹性模量较纯LLDPE略有降低外,3 μm 和5 μm 粒径玻璃微珠改性LLDPE的拉伸弹性模量都有较大幅度的提高,特别是5 μm 粒径玻璃微珠改性LLDPE的拉伸弹性模量比纯LLDPE提高了近30%,较大程度地改善了LLDPE的刚性。随着粒径的增大,表示材料抵抗形变能力的拉伸弹性模量逐步提高,因此,在微米级小粒径刚性粒子填充体系中,适当增加玻璃微珠的尺寸,可以有效提高材料在外力作用下抵抗形变的能力,提高体系的拉伸弹性模量。

图2为玻璃微珠粒径对LLDPE断裂伸长率与缺口冲击强度的影响。从图2可见,玻璃微珠的加入对于LLDPE的断裂伸长率影响不大,这可能是由于LLDPE本身的断裂伸长率就很高,因而玻璃微珠的加入对LLDPE的形变能力影响不大。但加入玻璃微珠后,LLDPE的冲击强度较纯LLDPE则均有不同程度的改善。玻璃微珠的外观近似于规则的球状,无明显的引发应力集中的棱角,因此,当外力作用于基体上时,圆滑的玻璃微珠表面可以迅速地将外力分散并有效地吸收能量。这说明小粒径的玻璃微珠对于改善材料的韧性是有效的。需要注意的是,在所采用的三种粒径的玻璃微珠中,3 μm 玻璃

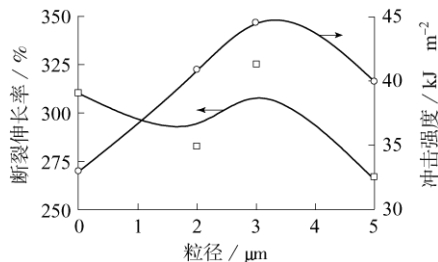


图2 玻璃微珠粒径对LLDPE断裂伸长率与缺口冲击强度的影响

微珠对LLDPE拉伸强度和冲击强度的改善最为显著,因此用玻璃微珠填充改性聚烯烃时,可能存在一个最佳粒径。

综上可知,玻璃微珠填充LLDPE复合材料的拉伸强度、冲击强度、拉伸弹性模量较纯LLDPE都有较大幅度的提高,说明了玻璃微珠这种无机刚性粒子在小粒径范围内能够显著改善LLDPE的力学性能。需要指出的是,不同粒径对于LLDPE的不同改性效果说明在小粒径范围内,仍然存在一个最佳的分散相尺寸,这有待于进一步探讨。

2.2 玻璃微珠用量对LLDPE力学性能的影响

上述研究表明,平均粒径为3 μm 的玻璃微珠改性LLDPE综合性能最佳,故以下均以3 μm 的玻璃微珠为研究对象。

图3为玻璃微珠用量对LLDPE拉伸性能的影响。从图3可见,加入不同量的玻璃微珠后,体系的拉伸强度较纯LLDPE都有大幅度提高,说明在所研究的范围内,玻璃微珠在基体中的分散都比较均匀。同时玻璃微珠与基体的界面结合程度相似,在受到外力时,对拉伸强度起重要作用的界面结合和分散相分布情况变化不大,因而各体系之间拉伸强度变化均不明显。从图3还可见,加入不同量的玻璃微珠后,体系的拉伸弹性模量均略有提高,但变化程度不大。

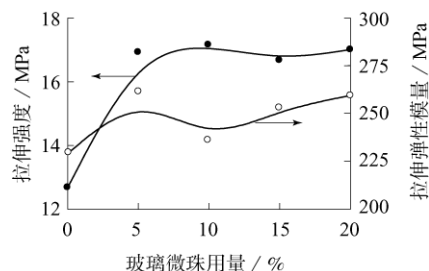


图3 玻璃微珠用量对LLDPE拉伸性能的影响

图4为玻璃微珠用量对LLDPE断裂伸长率和冲击强度的影响。从图4可见,玻璃微珠用量对LLDPE的断裂伸长率基本没有影响,与粒径对LLDPE断裂伸长率的影响类似。一般认为,无机刚性粒子填充聚烯烃后,由于基体和粒子的界面结合并不十分理想,随着玻璃微珠用量的提高,这种结合力有降低的趋势,界面处产生的空穴会导致材料随着外力而产生宏观的缺陷,发生过早断裂。王贵恒等^[9]认为,对于增韧的HDPE/CaCO₃复合材料,需要强的界面粘结,以有利于应力传递。而J. Jancar等^[10]认为,随着界面粘结强度增大,PP/CaCO₃复合

材料屈服应力增大,对增韧不利。因此,恰当的界面粘结强度是复合材料增韧的关键。小粒径玻璃微珠由于自身良好的球形外观,易分散应力,对体系起到增韧的作用,并且 LLDPE 的延展性优异,加入玻璃微珠后,断裂伸长率并不降低。不同用量的玻璃微珠同样提高了体系的冲击强度,并随着玻璃微珠用量的增加,体系的冲击强度继续提高。玻璃微珠在低填充量下,在基体中呈均匀分散,随着玻璃微珠数目的增加,球形粒子与基体的结合面增多,但应力集中点依然很少,在受到冲击时,填充量大的体系能更容易地及时吸收外界能量,分散应力,使材料的冲击强度提高。当然,在更大量的填充情况下,冲击强度是否还会继续提高,需要进一步的研究。

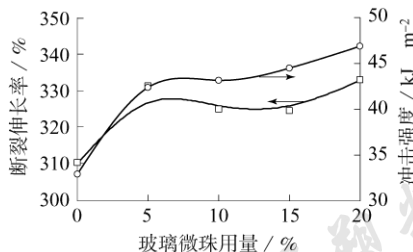
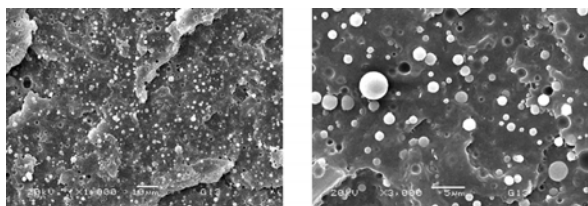


图4 玻璃微珠用量对 LLDPE 断裂伸长率和冲击强度的影响

不同玻璃微珠用量填充的 LLDPE 的拉伸弹性模量变化不大,同时,结合玻璃微珠粒径对 LLDPE 拉伸弹性模量的影响,可以发现玻璃微珠粒径对 LLDPE 拉伸弹性模量的影响要远远大于用量的影响,这和大粒径玻璃微珠填充聚烯烃的结果^[11] 恰恰相反。

2.3 SEM 观察

图5是3 μm 玻璃微珠改性 LLDPE(质量比为15/85)的试样脆断面 SEM 照片。从图5a可见,玻璃微珠在 LLDPE 基体中均匀分散,未发现集聚现象,进一步说明了小粒径玻璃微珠不同于纳米粒子,在基体里不易团聚,能达到很好的分散,这对于体系性能的改善是十分重要的。从图5b可见,玻璃微珠呈现良好的球形外观,表面光滑,与基体的界面结合良好,没有明显的应力集中点。随着玻璃微珠用

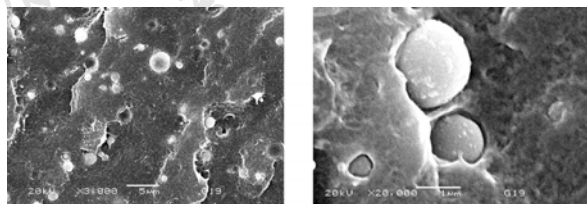


(a) (b)
a—放大 1000 倍; b—放大 3000 倍

图5 3 μm 玻璃微珠改性 LLDPE 的试样脆断面 SEM 照片

量的增加,基体与刚性粒子的接触界面增大,有利于受冲击时吸收更多的能量。按照无机刚性粒子增韧理论,聚合物增韧存在一个恰当的分散相粒间基体层厚度。当材料受外力作用时,刚性粒子的两极区受拉应力作用,导致基体与分散相界面产生一定程度的分离,产生空穴,同时,刚性粒子的赤道区会受压应力,使刚性粒子发生进一步的变形。对较大粒径玻璃微珠而言,较小粒径的玻璃微珠填充 LLDPE 承受应力时抵抗形变的能力增强,模量更大。

图6为5 μm 玻璃微珠填充 LLDPE(质量比为15/85)试样的断面 SEM 照片。从图6a可见,与3 μm 玻璃微珠改性 LLDPE 体系相比,5 μm 玻璃微珠在基体中分散不佳,界面也比较模糊。但基体与玻璃微珠发生包裹,玻璃微珠嵌入基体,使得界面变得模糊,也增加了界面的结合,玻璃微珠与基体间有一定的连接,因而在受到外力作用时,材料抵抗形变的能力得以增强,表现为拉伸弹性模量的大幅度提高。



(a) (b)
a—放大 3000 倍; b—放大 20000 倍

图6 5 μm 玻璃微珠改性 LLDPE 试样的断面 SEM 照片

2.4 玻璃微珠对 LLDPE 耐热性的影响

表1为玻璃微珠改性 LLDPE 的维卡软化点。从表1可见,LLDPE 的维卡软化点为102℃;玻璃微珠的加入在一定程度上提高了 LLDPE 的维卡软化温度,使耐热性增强,其中粒径为3 μm 的玻璃微珠改性 LLDPE 的耐热性能提高最多,而粒径为5 μm 的玻璃微珠改性效果不明显。同样地,玻璃微珠的粒径对 LLDPE 维卡软化点的影响大于用量的影响,不同用量玻璃微珠填充体系之间的维卡软化温度变化不大。

表1 玻璃微珠改性 LLDPE 的维卡软化点

粒径/μm(用量 15%)			用量/(% (粒径 3 μm))				
2	3	5	0	5	10	15	20
105.4℃	107.5℃	102.5℃	102℃	106℃	107℃	107.5℃	106℃

3 结论

(1) 不同粒径的玻璃微珠填充 LLDPE 的力学性能均有一定程度的提高。其中3 μm 粒径玻璃微珠体系的拉伸强度、冲击强度最大,而5 μm 粒径玻

璃微珠填充 LLDPE 体系的拉伸弹性模量最大。

(2) 不同用量的玻璃微珠填充 LLDPE 的拉伸强度、冲击强度均得到改善,其中用量对拉伸性能的影响不大,而冲击强度随用量的增加而提高。

(3) 玻璃微珠粒径与用量对 LLDPE 的断裂伸长率基本没有影响。

(4) 玻璃微珠填充 LLDPE 体系的维卡软化点有所提高。

(5) 玻璃微珠粒径对 LLDPE 的拉伸性能和冲击强度的影响大于用量的影响。

(6) 采用适当粒径和用量的玻璃微珠填充改性 LLDPE,不仅能降低成本,同时也可起到增韧增强的作用。

参考文献

- 1 Kurauchi T, Ohta T. Energy absorption in blends of polycarbonate with ABS and SAN. *J Mater Sci*, 1984, 19(5): 1699
- 2 Koo K K, Inoue T, Miurasaka K. Toughened plastic consisting of brittle particle with ductile matrix. *Polym Eng Sci*, 1985, 25(12): 741
- 3 漆宗能,李东明.非弹性体增韧——聚合物增韧的新途径. *高分子通报*, 1989(3): 32

- 4 丁永红,承民联,刘华国,等. LLDPE 熔融接枝 MAH 功能化研究. *塑料科技*, 2001(6): 1
- 5 黄玉强,张彦奇,华幼卿. LLDPE/纳米 SiO₂ 复合材料的制备与性能研究. *中国塑料*, 2003, 17(1): 25
- 6 梁基照,伍健东,易玉华. 玻璃微珠填充聚丙烯复合材料的力学性能. *工程塑料应用*, 1998, 26(3): 18
- 7 Liang J Z, Li R K Y, Tjong S C. Morphology and tensile properties of glass bead filled low density polyethylene composites. *Polymer Testing*, 1997, 16: 529
- 8 Li R K Y, Liang J Z, Tjong S C. Morphology and dynamic mechanical properties of glass beads filled low density polyethylene composites. *Journal of Mater Processing and Tech*, 1998, 79: 59
- 9 Fu Q, Wang G H, Shen J S. Polyethylene toughened by CaCO₃ particles: brittle-ductile transition of CaCO₃-toughened HDPE. *J Appl Polym Sci*, 1993, 49(4): 673
- 10 Jancar J, Dianselmo A, Dibenedetto A T. The yield strength of particulate reinforced thermoplastic composites. *Polym Eng Sci*, 1992, 32(18): 1394
- 11 梁基照. 玻璃微珠填充 LDPE 复合物的拉伸力学性质. *合成树脂及塑料*, 1997, 14(4): 38

STUDY ON LLDPE FILLED WITH SMALL GRAIN SIZE GLASS BEADS

Shi Wei, Yang Wei, Yang Mingbo, Geng Weibiao, He Lingzhi

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT The influence of small grain size glass bead (GB) on the properties of linear low-density polyethylene (LLDPE) was studied. It was shown that the mechanical properties were evidently enhanced as the result of blending different size GB into LLDPE. The heat resistance was also improved to some extent. The modified effect was the best by using 3 μm GB. The tensile strength, impact strength were improved but the tensile elastic modulus and elongation at break was invariable with increasing GB content.

KEYWORDS glass bead, LLDPE, composite, mechanical property, thermal property

河北研制出新型 PVC 热稳定剂

河北衡水桃城化工助剂有限责任公司会同有关科研院校联合攻关,近日成功开发出含铅量极低的新 PVC 热稳定剂。该公司投资近 100 万元对原有生产工艺进行技术改造,先后解决了降低铅含量、活性物质配比等十几项技术难题,开发出填补国内空白的新活性三盐基硫酸铝产品。它具有优良的耐热性和电绝缘性,稳定性比同类产品提高 20% 以上,产品含铅量(以 PBO 计)仅 50%,比国内同类产品低 40%,且产品价格比国外同类产品低 30%。目前,活性三盐基硫酸铝产品 100% 出口国际市场。(云)

我国 HDPE 产能分布不均

近年来,我国 HDPE 生产企业加快了装置改造和扩建步伐,部分装置能力已接近经济规模水平,但产地分布不均衡。

目前我国 HDPE 装置产能主要集中在东北、华北及华东地区,占全国总生产能力的 95%,其中华东地区有 3 套装置,占总生产能力 41%,华北有 2 套装置,占总产能 38%,两

地区均是我国 HDPE 主要消费市场。而华南地区 HDPE 装置尚属空白,该地区 HDPE 进口量约占全国进口量的 60%。

(张倩)

美国啤酒开始用塑料瓶包装

美国一些啤酒厂正开始转向采用塑料瓶包装啤酒,并有多增多趋势。堪萨斯州的 Dony Express 牌啤酒正在从玻璃瓶改用三层琥珀色 PET 塑料瓶包装,而且仍可以采用现有灌装设备。马里兰州的 Constar 国际公司制备的塑料瓶型坯和吹塑成型三层瓶,其外层和内层材料为 PET,阻隔芯层材料为特殊尼龙 MXD6。Constar 公司声称其还采用了高性能吸氧剂 Oxbar,因而实际上没有氧渗入瓶的不良后果,并大大降低了碳酸气的逸漏问题。Great Plains 啤酒公司于 2003 年 7 月 6 日开发生产塑料瓶包装的啤酒,通过国内零售商分销给宾馆、运动场和娱乐场所,并计划向中国出口,该公司在 Olathe 的分厂目前每年能生产 15 000 个三层瓶中的阻隔层,并已订购设备进一步扩大生产能力。(唐伟家)