

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.11.022

纳米 TiO_2 和纳米 CaCO_3 对 EVAC 流滴棚膜性能的影响^{*}

许磊,付蕾,贾仕奎,张浩,彭程,宋鹏飞

(陕西理工大学材料科学与工程学院,陕西汉中 723000)

摘要:采用内添法,将纳米二氧化钛 (nano-TiO_2) 或纳米碳酸钙 (nano-CaCO_3) 与流滴剂司班 60 等助剂混合后,利用挤出机制备以乙烯-乙酸乙烯酯塑料 (EVAC) 为载体的流滴母粒,进而通过吹塑工艺制备 EVAC 流滴棚膜,探讨了 nano-TiO_2 或 nano-CaCO_3 用量对 EVAC 流滴棚膜拉伸性能、流滴性和透光性的影响。结果表明,适当的加入 nano-TiO_2 或 nano-CaCO_3 , 均能提高棚膜的拉伸强度,当母粒中 nano-CaCO_3 用量为 4 份时,棚膜的纵横向拉伸强度达到最大,而母粒中 nano-TiO_2 用量为 2 份时,即可使棚膜的纵横向拉伸强度达到最大; nano-TiO_2 的加入略微改善了棚膜的流滴性,而 nano-CaCO_3 使棚膜的流滴性降低;添加 nano-TiO_2 或 nano-CaCO_3 后,棚膜对紫外光均有明显的屏蔽效果,对可见光的透光率也均有所提升,其中添加 nano-TiO_2 的棚膜的紫外光屏蔽效果以及对可见光的透光率均明显高于添加 nano-CaCO_3 的棚膜。

关键词: 乙烯-乙酸乙烯酯塑料; 纳米二氧化钛; 纳米碳酸钙; 棚膜; 拉伸性能; 流滴; 透光率

中图分类号: TQ325.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)11-0113-05

Effects of Nano- TiO_2 and Nano- CaCO_3 on Properties of EVAC Droplet Greenhouse Films

Xu Lei, Fu Lei, Jia Shikui, Zhang Hao, Peng Cheng, Song Pengfei

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract: Nano- TiO_2 or nano- CaCO_3 , anti-dropping agent Span 60 and other additives were mixed, the anti-dropping masterbatch with ethylene-vinyl acetate plastic (EVAC) as the carrier was prepared by extruder and then the EVAC droplet greenhouse film was prepared by blow molding. The effects of nano- TiO_2 or nano- CaCO_3 contents on the tensile properties, anti-dropping property and light transmittance on the films were studied. The results show that the appropriate addition of nano- TiO_2 or nano- CaCO_3 can improve the tensile strength of the film. When the content of nano- CaCO_3 in the masterbatch is 4 phr, the vertical and horizontal tensile strengths of the film are the largest, but when the content of nano- TiO_2 in the masterbatch is 2 phr, the vertical and horizontal tensile strengths are highest. The addition of nano- TiO_2 improves the anti-dropping property of the film slightly, while the nano- CaCO_3 reduces the anti-dropping property. With the addition of nano- TiO_2 or nano- CaCO_3 , the film has a significant shielding effect on the ultraviolet light, the visible light transmittance also is improved, the film added by nano- TiO_2 has better ultraviolet shielding effect and the visible light transmittance than those added by nano- CaCO_3 .

Keywords: ethylene-vinyl acetate plastic; nano- TiO_2 ; nano- CaCO_3 ; greenhouse film; tensile property; anti-dropping; transmittance

现代农业是高科技农业,农业用棚膜对农田亩产的增长有着不可替代的作用,我国是农业大国,农业产业的提升也为塑料工业的发展提供了广阔的空间。我国农业使用农膜开始于 20 世纪 50 年代中后期,随着塑料小拱棚栽培方式的引进而开始研制、开发、生产,目前已经研制开发出新型棚膜有十多种,包括耐老化膜、长寿膜、流滴耐老化膜、流滴保温耐老化膜、消雾型流滴膜、三层复合功能膜、聚乙烯 (PE) 多功能农膜、PE 与乙烯-乙酸乙烯酯塑料 (EVAC) 三层复合功能膜、聚氯乙烯 (PVC) 流滴耐老化及防尘膜、PE 转光膜、PVC 转光膜以及各种专

用棚膜等^[1]。

PE、PVC 及 EVAC 都是疏水性树脂,它们的表面张力与水的表面张力相差较大。早春或晚秋季节时,塑料大棚内外的温度和湿度差异较大,采用普通棚膜覆盖棚室后,由于温差的存在棚内的水蒸气会在棚膜内壁凝结成大量雾滴。消雾型流滴膜是我国现代农业最常用棚膜,流滴剂的添加分为内添法和

^{*} 陕西理工大学校级科研项目 (SLGKY16-01),陕西省 2017 大学生创业训练项目 (2307)

联系人: 许磊,讲师,主要研究方向为高分子复合材料

收稿日期: 2017-09-04

外添法^[1]。由于外添法对设备要求较高,我国农膜行业多采用内添法,其中内添流滴防雾剂多为小分子多元酯类。

无机纳米粒子对阳光的反射或折射作用,可以防止产品的老化,且自身不会发生降解,作用效果持久,已被应用于聚烯烃材料的生产中,起增强增韧、改善力学性能、抗老化、提高使用寿命、延长更换周期的作用^[2-4]。纳米二氧化钛(nano-TiO₂)在抗紫外线、除菌、光催化方面有着卓越的成效,特别是对波长为280~330 nm区域的紫外光有良好的屏蔽作用^[5];碳酸钙(CaCO₃)填充于塑料中,可以改善塑料的力学性能,提高热变形温度,特别是纳米CaCO₃(nano-CaCO₃)还起到成核剂的作用,可促进塑料晶体的细化^[6-9],这将有利于改善棚膜的透光性。

为探究nano-TiO₂和nano-CaCO₃对内添型EVAC流滴棚膜性能的影响,笔者采用内添法,将nano-TiO₂或nano-CaCO₃与流滴剂等助剂混合后,利用挤出机制备以EVAC为载体的流滴母粒,进而制备流滴棚膜,通过测试其力学性能、流滴性和透光率,确定nano-TiO₂和nano-CaCO₃对EVAC流滴棚膜性能的影响趋势,为高性能EVAC流滴棚膜的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

EVAC:北京东方石油化工有限公司;

聚醚改性硅油:佛山市道宁化工有限公司;

硅烷偶联剂:A-171,佛山市道宁化工有限公司;

司班60:国药集团化学试剂有限公司;

抗氧剂1010,抗氧剂168:天津市光复精细化工研究所;

光稳定剂944:天津市光复精细化工研究所;

nano-TiO₂, nano-CaCO₃:深圳市凯思特新材料有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机:SHJ-20B型,南京海思挤出设备有限公司;

中空吹塑机:GY-CM-PE型,广州市国研塑料机械厂;

电子拉力试验机:LDS-500型,长春市智能仪器设备有限公司;

接触角测量仪:JC2000CS型,上海中晨数字技术设备有限公司;

紫外可见分光光度计:Lambda 650型,PerkinElmer股份有限公司。

1.3 试样制备

(1) EVAC流滴母粒制备。

EVAC流滴母粒的配方如下:EVAC 100份,流滴剂司班60 1.6份,消雾剂聚醚改性硅油 0.3份;抗氧剂1010 0.1份;抗氧剂168 0.05份;光稳定剂944 0.3份;nano-TiO₂或nano-CaCO₃为0,1,2,3,4,5,6份。

按照上述配方,先将nano-TiO₂或nano-CaCO₃用硅烷偶联剂改性(偶联剂用量为nano-TiO₂或nano-CaCO₃质量的1%),再与司班60充分混合,然后将混合物与EVAC及其它助剂加入高速混合机中充分混合均匀,将混合料放入双螺杆挤出机中挤出,冷却,造粒,即可制得流滴母粒。双螺杆挤出机的温度为—一区95℃、二区130℃、三区145℃、机头180℃。

(2) EVAC流滴棚膜制备。

将上述制备的EVAC母粒按质量分数10%分别与棚膜基体材料于高速混合机中混合均匀,得到混料,再将混料加入吹塑机的料筒中,在温度为180℃、转速为500~700 r/min的条件下吹塑成膜,手卷,包装,即可得EVAC流滴棚膜,棚膜的厚度控制在0.04 mm左右。

1.4 测试与表征

棚膜纵横向拉伸强度测试:根据GB/T 20202-2006,将棚膜放置于22℃的环境中48 h,裁剪为1 mm宽、10 mm长的样条进行拉伸实验,拉伸速率为500 mm/min,取5个样条的平均值。

流滴性测试:采用接触角表征棚膜的流滴性,运用图像分析法,将液滴滴于棚膜样品表面,通过显微镜头与相机获得液滴的外形图像,再运用数字图像处理 and 算法计算图像中液滴的接触角。接触角的测量示意图如图1所示。

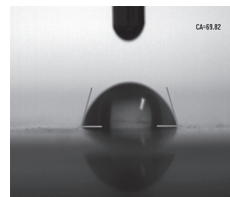


图1 接触角测量示意图

透光率测试:利用紫外可见分光光度计测试棚膜对400~700 nm的可见光及280~315 nm的紫外光的透过率。

2 结果与讨论

2.1 拉伸性能

图2和图3示出不同用量的 nano- TiO_2 或 nano- CaCO_3 对 EVAC 流滴棚膜纵横向拉伸强度的影响。

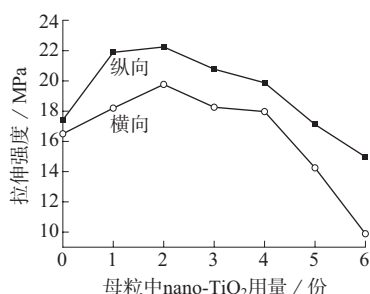


图2 不同用量 nano- TiO_2 的 EVAC 棚膜纵横向拉伸强度

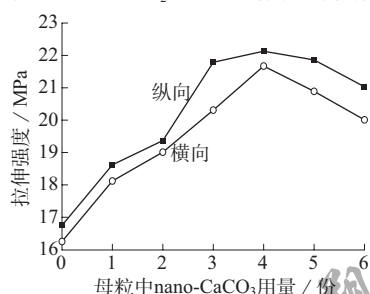


图3 不同用量 nano- CaCO_3 的 EVAC 棚膜纵横向拉伸强度

从图2和图3可以看出,随着两种无机纳米材料用量的增加,棚膜的拉伸强度呈现先增加后下降的趋势。其原因是无机纳米材料的加入起到异相成核的作用,可使 EVAC 的结晶度增加,此外由于纳米粒子尺寸小,其它助剂可以很好地分散在棚膜表面,助剂的分散效果得到改善,因此拉伸强度提高。但当无机纳米材料含量继续增加时,纳米粒子会形成团聚体,从而增加了相界面的缺陷,相界面强度会减少^[3,10-12],从而使加入无机纳米材料的棚膜拉伸强度下降。此外,棚膜的纵向拉伸强度比横向拉伸强度高,这是由于棚膜在纵向受到牵伸,使得分子链沿纵向取向平行排列而致。当母粒中 nano- CaCO_3 用量为4份时,纵横向拉伸强度均达到最大。nano- CaCO_3 为多孔的蓬松状固体,可以很好地吸附流滴防雾剂,使流滴剂更好地分散在 EVAC 基体中,提高棚膜的抗拉伸能力。而当母粒中 nano- TiO_2 用量为2份时,棚膜的纵横向拉伸强度即达到最大值,随着 nano- TiO_2 用量继续增加,拉伸强度呈现急剧下降的现象。这是因为 nano- TiO_2 有弱的导电性,会使 EVAC 分子更容易重排和结晶,其对棚膜结晶效果的改善更为显著,因此在用量较低时就会使棚膜拉伸强度达到最大值;但随着 nano- TiO_2 用量增加,

这种弱的导电性也会诱发自身的团聚,从而使拉伸强度急剧下降。

2.2 流滴性

EVAC 是疏水性树脂,由于其表面张力与水的表面张力相差较大,若未加流滴剂,其用作棚膜时,会导致棚内的水蒸气在棚膜内壁凝结成大量雾滴,这不但使棚膜的透光性降低,还会出现因水滴的聚光作用将作物灼伤等问题。加入流滴剂后,流滴剂中的极性基团具有较好的亲水性,从而使水更易在棚膜表面润湿,防止了水蒸气在棚膜内表面凝结成雾。接触角的大小在一定程度上反映了材料的润湿程度,接触角越小材料的润湿程度越好,薄膜的流滴性就越好^[13],反之接触角越大材料润湿程度越差,薄膜流滴性越差。而棚膜的接触角大小反映了棚膜的流滴性好坏。为此,测试了不同用量 nano- TiO_2 或 nano- CaCO_3 下 EVAC 流滴棚膜的接触角,结果如图4所示。

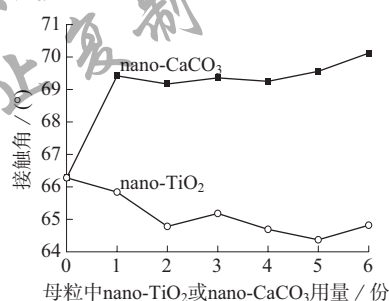


图4 不同 nano- TiO_2 或 nano- CaCO_3 用量下 EVAC 流滴棚膜的接触角

从图4可以看出, nano- CaCO_3 的加入会使棚膜的接触角变大,从而降低了棚膜的流滴性。这是因为蓬松多孔的 nano- CaCO_3 吸附了流滴剂,使得流滴剂向棚膜表面的迁移变得困难,流滴性降低。而加入 nano- TiO_2 后,棚膜的接触角有所变小,但变化幅度较小,当母粒中 nano- TiO_2 用量达到2份以后,接触角基本趋于稳定。nano- TiO_2 的加入并未有破坏流滴剂的亲水基团,也没有因高的表面积影响亲水基团在棚膜表面的排列;而流滴性的轻微改善,应该是基于 TiO_2 弱的导电性所致。

2.3 透光率

利用紫外可见分光光度计,分别考查了加入 nano- CaCO_3 和 nano- TiO_2 的 EVAC 流滴棚膜对不同波长 (280~315 nm, 400~700 nm) 的光波的透过性,测试结果见图5和图6。从图5可见, nano- CaCO_3 对紫外光有一定的反射作用,随着用量的增多,棚膜的紫外透光率逐渐下降; nano- CaCO_3

的加入可以提高波长为 400~700 nm 可见光的透光率,但加入过多,透光率却有所下降。从图 6 可见,与 nano-CaCO₃ 相比,添加 nano-TiO₂ 颗粒对波长为 280~315 nm 的紫外光区域有明显的屏蔽效果,呈现出显著的反射效应,用量越多,棚膜的紫外透光率越低。nano-TiO₂ 的加入可以提高波长为 400~700 nm 可见光的透光率,且提高幅度明显高于 nano-CaCO₃,随着 nano-TiO₂ 用量继续增加,透光率有所下降,但下降幅度较低。nano-TiO₂ 有较强的光散射特征,而且光散射是它的主要光学性质^[5-6],加入棚膜后,将会对 280~350 nm 范围紫外线有显著阻隔作用,同时细小的粒径又不妨碍可见光的透入。任何大的颗粒都会对可见光有一定的阻隔作用,EVAC 中大的晶核也会对可见光有一定的阻隔,使棚膜的透光性变差; nano-CaCO₃ 和 nano-TiO₂ 均起到了成核剂作用,能促进棚膜晶粒的细化,改善了农膜对可见光透光性。可以看出, nano-TiO₂ 对棚膜晶粒细化的作用明显高于 nano-CaCO₃。

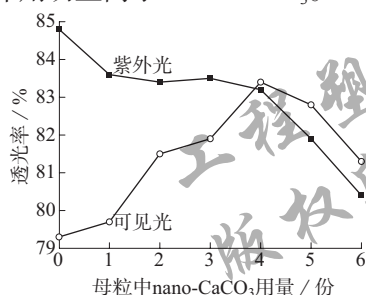


图5 不同 nano-CaCO₃ 用量下 EVAC 流滴棚膜对紫外和可见光的透过性

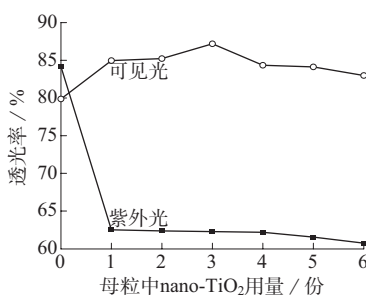


图6 不同 nano-TiO₂ 用量下 EVAC 流滴棚膜对紫外和可见光的透过性

3 结论

(1) 适当加入 nano-TiO₂ 或 nano-CaCO₃, 均可提高 EVAC 流滴棚膜的纵横向拉伸强度; 其中当母粒中 nano-CaCO₃ 用量为 4 份时, 棚膜的纵横向拉伸强度达到最大, 而母粒中 nano-TiO₂ 用量为 2 份时, 即可使棚膜的纵横向拉伸强度达到最大。

(2) nano-TiO₂ 的加入略微改善了 EVAC 流滴棚

膜的流滴性, 而 nano-CaCO₃ 的加入使 EVAC 流滴棚膜的流滴性降低。

(3) nano-TiO₂ 或 nano-CaCO₃ 均能降低 EVAC 流滴棚膜的紫外光的透光率, 并在一定程度上提高可见光的透光率。其中添加 nano-TiO₂ 的棚膜的紫外光屏蔽效果以及对可见光的透光率均明显高于添加 nano-CaCO₃ 的棚膜。

参考文献

- [1] 宋歌. 纳米 SiO₂ 改性制备高原抗强紫外线高韧性功能棚膜研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
Song Ge. Study on nanometer silicon dioxide modified preparation of plateau strong antiultra violet rays high toughness functional greenhouse film[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.
- [2] 陈卢松, 黄争鸣, 薛聪. 纳米二氧化钛对纳米纤维增强透光复合材料性能的影响[J]. 航空材料学报, 2009, 29(1): 81-86.
Chen Lusong, Huang Zhengming, Xue Cong. Influence of TiO₂ nano particles on properties of nano fiber reinforced transparent composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2009, 29(1): 81-86.
- [3] 石璞, 陈浪, 董建国, 等. 高分子纳米碳酸钙填充改性聚丙烯的研究[J]. 塑料工业, 2015, 43(1): 31-35.
Shi Pu, Chen Lang, Dong Jianguo, et al. Study on the modification of polypropylene filled with high components of nano-calcium carbonate[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(1): 31-35.
- [4] 李慧, 崔永岩, 范晨曦. 纳米二氧化硅微粒对 ABS 塑料表面改性的研究[J]. 塑料科技, 2016, 44(3): 50-53.
Li Hui, Cui Yongyan, Fan Chenxi. Study on ABS surface modified with nano-SiO₂ microspheres[J]. Plastics Science and Technology, 2016, 44(3): 50-53.
- [5] 王冲, 南辉, 王刚, 等. 纳米 TiO₂ 包覆改性研究及其对 PVC 性能影响[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(1): 108-111.
Wang Chong, Nan Hui, Wang Gang, et al. Modification research of nanometer TiO₂ coating and its effect on properties of PVC[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(1): 108-111.
- [6] Kobayashi S, Klaus M. Encyclopedia of polymeric nano materials[M]. Berlin: Springer, 2015: 2 525-2 528.
- [7] 王扬丹, 彭履瑶, 王莹, 等. 纳米碳酸钙对 PP/SEBS 结晶和力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(10): 101-104.
Wang Yangdan, Peng Lyuyao, Wang Ying, et al. Effects of nano-CaCO₃ on crystal properties and mechanical properties of PP/SEBS composites[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(10): 101-104.
- [8] 高岩磊, 阚海丽, 任蕾, 等. PP/nano-CaCO₃/POE 复合材料性能研究[J]. 塑料科技, 2013, 42(3): 33-36.
Gao Yanlei, Yan Haili, Ren Lei, et al. Study on properties of PP/nano-CaCO₃/POE composite[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 42 (3): 33-36.

- [9] 余俊熹, 曾明, 顾花林, 等. 纳米 CaCO₃ 对 PP/ABS 复合材料结构与性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(10):16-19.
Yu Junxi, Zeng Ming, Gu Hualin, et al. Effects of nano-CaCO₃ on structures and properties of PP/ABS composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(10):16-19.
- [10] Wang G L, Yang M. Synthesis and characterization of Zn-doped Mg / Al-layered double hydroxide nanoparticles as PVC heat stabilizer[J]. J Nanopart Res, 2013 (15):1 882-1 886.
- [11] 张娟, 宁莉萍, 杨红军, 等. 玻璃纤维含量对竹粉 / 高密度聚乙烯复合材料性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2016, 33(3):477-485.
Zhang Juan, Ning Liping, Yang Hongjun, et al. Effects of glass fiber content on properties of bamboo flour / high density polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(3):477-485.
- [12] Dhand V, Mittal G, Rhee K Y, et al. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites[J]. Composites Part B Engineering, 2015, 73:166-180.
- [13] 颜祥禹, 潘宏伟, 王哲, 等. PBAT/PLA/TPS 生物降解薄膜的制备及性能研究 [J]. 塑料工业, 2016, 44(10):9-13.
Yan Xiangyu, Pan Hongwei, Wang Zhe, et al. Preparation and properties of biodegradable PBAT / PLA / TPS blown films[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(10):9-13.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性及时效性,要求技术新颖,论点明确,论据可靠,数据准确,文字通顺、简练。稿件内容必须真实,避免抄袭,请作者文责自负。引用他人成果时,请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过,且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文,请在来稿第一页注明名称及批准号,本刊将优先刊登。

(1) 题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目,反映出文章的主题,一般不超过 20 个汉字。作者姓名在题目下按序排列,不同工作单位的作者,应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。联系人信息(包括姓名,学历或职称,主要研究方向)注在第一页下方。

(2) 摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要,摘要以提供论文的内容梗概为目的,不加评论和补充解释,应简明、确切地论述研究目的、原理和结论,具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求:中英文摘要均为一段式,内容比较具体,一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致,中文摘要以 200~300 字为宜,英文摘要可略详。关键词要求 3~8 个。

(3) 正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号,尽量减少层次;不同层次的数字之间用小圆点相隔,末位数字不加标点符号。如“1”,“1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4) 图表。图表要设计合理,简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名,横纵坐标均要注明物理量及其单位,线条图要用矢量格式的图,或将 *.opg, *.dwg, *.eps 等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表,每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5) 参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限,不可引用非公开出版或发表的文献,不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献,要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量,研究性论文至少 15 篇。参考文献的著录按文章中引用的顺序依次排列,中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者,一律采用姓前名后的形式著录;作者不超过 3 人时可全部著录,超过 3 人时,只著录前 3 位,其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化,可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆“工程塑料网”(http://www.epa1973.com),进入杂志社之页,点击“网上投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息,便于通知联系。一般一个月左右可以查询稿件审理意见,超过 3 个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要,扩大学术交流渠道,本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用,将同时被数据库收录,作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录,请在投稿时声明,否则将视为同意。