

LDPE/沸石分子筛复合膜性能研究

沈惠玲, 李 耀

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘 要: 采用熔融共混和挤出吹膜成型工艺方法, 制备低密度聚乙烯(LDPE)/沸石分子筛(ZMS)复合膜. 对膜试样的力学性能、结晶性能和透湿性能进行测试. 采用 DSC 方法研究试样的结晶性能并用非等温结晶动力学对其进行分析. 结果表明: 随着 ZMS 用量的增加, LDPE/ZMS 复合膜的拉伸强度及断裂伸长率先略增后呈现降低趋势. ZMS 的加入使得 LDPE 的结晶速率增加, 起到了异相成核的作用. 随着 ZMS 用量的增加, 复合膜透湿能力逐渐增强. 采用修正 Ozawa 方程的 Jeziorny 法对复合膜的结晶性能可以进行很好的表征.

关键词: 低密度聚乙烯; ZMS; 复合膜; Jeziorny 法; 结晶; 透湿

中图分类号: TQ322.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2012)01-0038-06

Study on Properties of the LDPE/ Zeolite Molecular Sieves Composite Film

SHEN Huiling, LI Yao

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: By means of melt blending and extrusion blow molding method, low density polyethylene(LDPE)/zeolite molecular sieves(ZMS) composite films were prepared, and their mechanical properties, crystallinity and moisture permeability were tested. The crystallization performance and non-isothermal crystallization kinetics of the samples were analyzed with DSC. The results show that when the amount of ZMS increased, the tensile strength and elongation at break of LDPE/ZMS composite films assumed a little bit increase initially and then decreased. By blending ZMS with LDPE, the crystallization rate of LDPE increased. The ZMS had an effect on heterogeneous nucleation. With the amount of ZMS being increased, the capacity of moisture permeability of the composite films increased gradually. By using Jeziorny method amended with Ozawa equation, the crystallization of the composite films was characterized efficiently.

Key words: LDPE; zeolite molecular sieves; composite film; Jeziorny method; crystallization; permeability

低密度聚乙烯(LDPE)因其产量高, 成本低, 良好的透明度、透气性能、低温韧性等特点且易于成型, 在包装领域具有重要的地位, 但是现有的大多数薄膜的透气率和透湿率并不足以满足某些特殊包装的需求, 因此, 改善薄膜的透气率和透湿率, 使其应用的范围更大更广, 具有重要意义. 目前各国采用的保鲜方法大致分为 5 类: 低温冷藏法、气调贮藏法、辐射贮藏法、化学保鲜法、薄膜包装法. 其中前 3 种方法因投资较大尚不能普及, 化学保鲜法适用种类有限, 且较麻烦, 而薄膜包装法具有成本低、操作简单、效果明显等优点, 已被广泛使用^[1]. 微孔技术的应用

是改善薄膜透气率的直接方法之一, 而在薄膜中添加无机矿物质, 使其产生微孔, 也是具有广泛前景的研究方向^[2]. 分子筛是结晶态的硅酸盐或硅铝酸盐, 具有分子尺度的孔道和空腔体系, 吸湿能力强. 由于分子筛具有吸附能力高, 热稳定性强^[3-4]等其他吸附剂所没有的优点, 使得分子筛获得广泛的应用.

非等温结晶过程是指在变化的温度场下的结晶过程, 它更接近实际生产过程, 在实验上较容易实现, 理论上可获得较多信息, 因此对材料的非等温结晶动力学的研究具有重要意义. 本文主要讨论了 LDPE/沸石分子筛共混物的力学性能、透湿性能及结

晶性能, 并进行了非等温动力学研究, 旨在改善 LDPE 薄膜的性能.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

LDPE, 牌号 LD100-AC, 北京燕山石化公司; 4 A 沸石分子筛 (ZMS), 上海沸石分子筛有限公司; 偶联剂 ND-108, 南京大学偶联剂厂; 分散剂, INT-40DHT, 美国.

双螺杆挤出机, 螺杆直径 30 mm, 螺杆转向为同向; 挤出吹膜机, 德国 Brabender 公司; CMT4503 型电子万能试验机, 深圳新三思材料检测有限公司; Rh2100 型毛细管流变仪, 英国 Bolin 公司; 200-F₃ 型差示扫描量热仪, 德国 Netzsch 公司.

1.2 偶联剂处理 ZMS

在 500 mL 带球形冷凝管、温度计及搅拌器的三口玻璃烧瓶内, 加溶剂油 100 g, ND-108 偶联剂 20 ~ 30 g, 加热搅拌使之溶解后, 冷却到室温, 加 KH550 小分子硅烷偶联剂 4 ~ 6 g, 搅拌均匀. 在高速搅拌装置中, 加入 100 份分子筛及偶联剂溶液 5 ~ 15 份, 搅拌 10 ~ 12 min. 取出样品, 置于 100 °C 烘箱中, 除去溶剂.

1.3 实验工艺

将 LDPE、ZMS 及其他助剂充分混合后, 加到同向双螺杆挤出机熔融共混挤出、造粒, 制得共混母粒; 将母粒按一定比例与 LDPE、ZMS 充分混合后挤出造粒, 再经吹膜机吹制薄膜.

1.4 性能测试

力学性能按照 GB/T 1040—1992《塑料拉伸性能试验方法》进行, 拉伸速率为 100 mm/min.

利用差示扫描量热仪 (DSC) 测试样品的热力学性能: 以 10 °C/min 的升温速率升温至 170 °C, 保温 5 min, 以消除热历史, 分别以 5、10、20 °C/min 的降

温速率从 170 °C 等速降温至 50 °C, 记录样品在该过程中的结晶行为.

水蒸气透过性能参照 GB 1037—1988《塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法 (杯式法)》进行测试.

2 结果与讨论

2.1 ZMS 对 LDPE 复合膜拉伸性能的影响

在 LDPE 中添加不同质量的 ZMS (以 LDPE 质量为基准), 测试其拉伸性能, 结果如图 1 所示.

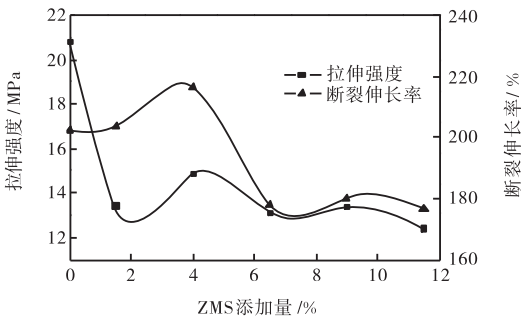


图 1 ZMS 添加量对 LDPE 复合膜拉伸性能的影响
Fig.1 Effects of content of ZMS on the tensile properties of LDPE composite membrane

图 1 表明, 随着 ZMS 添加量由 1.5% 增加到 11.5%, 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率均先略增后呈现降低趋势, 其中以 ZMS 添加量为 4% 时, 复合膜的综合性能较佳, 这主要是由于在 ZMS 添加量较低的时候, LDPE 的分子链可以部分渗透到 ZMS 分子孔洞内部, 使其界面相互作用增强, 导致它的拉伸性能在一定范围内升高; 随着 ZMS 添加量的增加, 其分散性能也越来越差, 容易团聚, 形成应力集中点, 导致其力学性能下降. 将 ZMS 分别使用偶联剂和分散剂处理后, 取 ZMS 添加 4% 的配方制备复合膜, 测试其拉伸性能, 结果见表 1.

表 1 复合膜的拉伸性能
Tab.1 Tensile properties of composite film

试样	样品组成	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
样品 1	纯 LDPE	20.80	202.36
样品 2	LDPE/ZMS (未经处理)	14.85	216.21
样品 3	LDPE/ZMS (经偶联剂处理)	15.07	204.42
样品 4	LDPE/ZMS (经分散剂处理)	15.43	252.39

与样品 1 相比, 样品 2、3、4 拉伸强度均下降, 这是因为 ZMS 为无机刚性粒子, 与 LDPE 的界面相互作用差, 导致拉伸性能降低. 在 ZMS 添加量为 4% 的

复合膜体系中加入偶联剂和分散剂后, 材料的拉伸性能有所提高, 这是由于在 LDPE/ZMS 体系中, 偶联剂增强了 LDPE 与 ZMS 界面黏结力; 而分散剂的加

入,使得 ZMS 分散的更加均匀,增强了界面之间的连通性,故其拉伸性能提高.

2.2 ZMS对 LDPE复合膜结晶性能的影响

图 2 为 LDPE 及其复合物的 DSC 曲线,不同复

合体系的非等温结晶参数列于表 2. 其中 T_p 为结晶峰的温度; T_0 为结晶末期温度; ΔH_c 为对应的结晶焓; S 为结晶峰高温侧斜线与基线夹角的正切值, S 值正比于晶体的成核速率^[5].

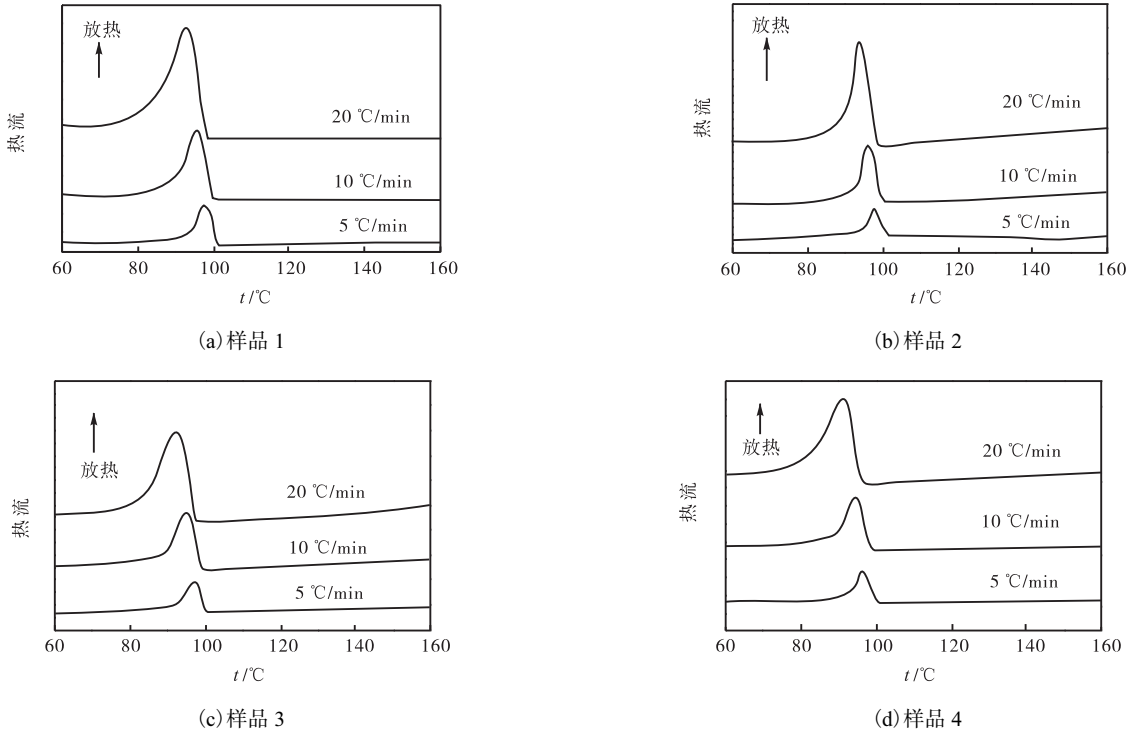


图 2 LDPE/ZMS复合体系的 DSC 曲线
Fig.2 DSC curves of LDPE/ZMS composites

表 2 不同降温速率下复合体系的非等温结晶参数

Tab.2 Non-isothermal crystallization kinetic parameters of different composites

试样	降温速率/($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	$T_0/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	S
样品 1	5	101.1	97.5	125.80	0.10
	10	99.6	95.4	123.80	0.17
	20	97.9	92.6	124.00	0.31
样品 2	5	101.1	97.9	74.88	0.53
	10	99.6	96.3	84.37	1.08
	20	97.8	94.3	87.09	1.81
样品 3	5	100.6	97.0	43.70	0.74
	10	99.0	95.2	44.12	1.28
	20	97.1	92.5	43.47	1.92
样品 4	5	100.2	96.7	49.51	0.63
	10	98.5	94.3	58.30	1.14
	20	96.1	91.1	65.31	1.85

从表 2 可以看出,复合体系的 T_p 和 T_0 随降温速率的增加而降低, S 值反映结晶速率的快慢,对于同一种 LDPE 复合体系,随着降温速率的增加, S 值增

大,则表明结晶速率增加. 这是因为降温速率的增加导致过冷度的增加. 在同一降温速率下,与 LDPE 相比, LDPE/ZMS 体系、LDPE/ZMS/偶联剂体系、

LDPE/ZMS/分散剂体系的 S 值均增加. 说明 ZMS 的加入令复合体系的结晶速率增大; 显然, 起到了异相成核的作用. 相比 LDPE/ZMS 体系, LDPE/ZMS/偶联剂体系、LDPE/ZMS/分散剂体系的 S 均增大.

在同一降温速率下, LDPE/ZMS 体系比 LDPE 的 ΔH_c 小, 说明添加 ZMS 后会使体系的非晶部分增加. 这是因为体系中加入无机粒子后, 大量异相刚性粒子的存在, 可限制聚乙烯分子链的运动, 从而不利于晶体的生长^[6]. 对比 LDPE/ZMS 体系, LDPE/ZMS/偶联剂体系及 LDPE/ZMS/分散剂体系的 ΔH_c 减小, 这主要是因为偶联剂和分散剂的加入进一步地阻碍了分子链往晶核上的扩散, 导致晶粒的非晶部分增加.

Jeziorny 法是直接把 Avrami 方程推广应用于解析等速变温 DSC 曲线的方法, 换句话说, 就是先把非等温 DSC 结晶曲线看成等温结晶过程来处理, 然后对所得的参数进行修正. Avrami 方程可写成如下的线性形式:

$$\lg[-\ln(1-X_t)] = \lg Z + n \lg t \quad (1)$$

式中: X_t 为 t 时刻的结晶度; Z 为动力学速率常数; t 为结晶时间, min; n 为 Avrami 指数, n 的数值与成核及生长方式有关.

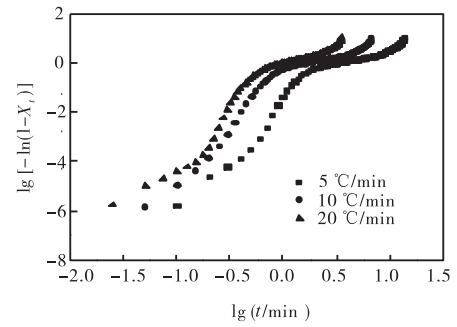
以 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\lg t$ 作图可得一直线, 直线的斜率为 n , 截距为 $\lg Z$, 从而得出 n 、 Z 随降温速率的变化. Jeziorny 考虑到非等温结晶的特点和降温速率的影响, 通过式 (2) 对 $\lg Z$ 进行校正.

$$\lg Z_c = \lg Z / \Phi \quad (2)$$

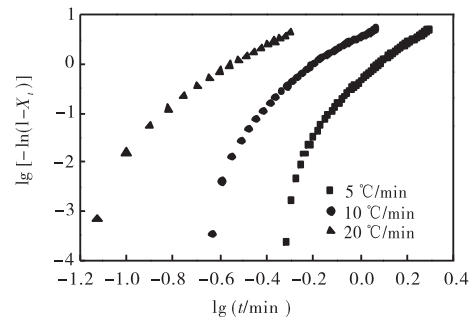
式中: Φ 为降温速率, K/min.

图 3 为不同复合体系在不同降温速率下的 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\lg t$ 关系图. 从图上可以看出, 在结晶初期各样品的 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\lg t$ 线性关系较好, 这说明 Jeziorny 法可有效描述样品的非等温结晶过程. 但在较高的相对结晶度区间内, 曲线发生偏离, 这种偏离可认为是由于后期球晶相撞而发生二次结晶所致, 结晶后期, 晶粒与其相邻晶粒的碰撞而停止了该方向的生长. Cheng 和 Wunderlich^[7]认为, 当结晶受成核控制时, 在一定的温度下, 结晶体的线生长速率随时间变化, 当结晶受扩散控制时, 晶体的线生长速率减慢.

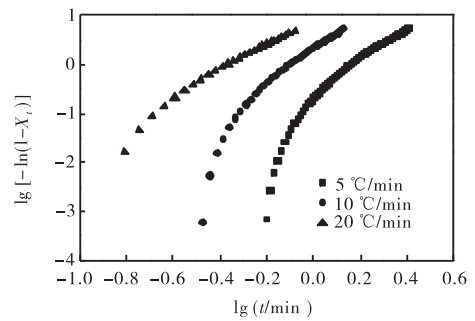
从图 3 的斜率和截距可求出 Avrami 指数 n 及 $\lg Z$, 对于非等温结晶过程, 还需要对 $\lg Z$ 进行校正得到 $\lg Z_c$, 进而得到 Z_c 的值, 结果见表 3.



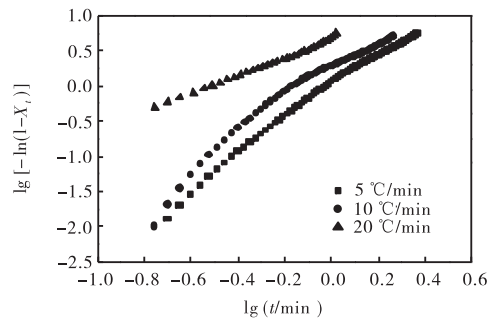
(a) 样品 1



(b) 样品 2



(c) 样品 3



(d) 样品 4

图 3 不同复合体系的 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\lg t$ 关系图
Fig.3 Plots of $\lg[-\ln(1-X_t)]$ versus $\lg t$ for different composites at different cooling rates

表 3 Jeziorny 修正后的 Ozawa 方程参数
Tab.3 Kinetics parameters of Ozawa equation revised by Jeziorny

试样	降温速率/($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	n	Z_c
样品 1	5	3.38	0.46
	10	3.32	0.80
	20	2.85	1.05
样品 2	5	4.59	0.65
	10	3.53	1.08
	20	3.89	1.12
样品 3	5	4.65	0.78
	10	4.32	1.18
	20	3.06	1.26
样品 4	5	2.31	0.99
	10	2.26	1.16
	20	1.31	1.17

实验中的 n 值主要分布在 2~4 之间,说明此时聚合物主要为三维球晶^[8]生长. 不同组分在同一降温速率下 n 值基本不变,这表明三个样品的成核机理基本相同,所得的 Avrami 指数 n 值均为非整数,可归因于结晶过程中可能同时存在均相成核、异相成核和二次结晶. 随着降温速率的提高,结晶速率常数 Z_c 增大,表明降温速率越高,结晶时间就越短. 这是因为降温速率的提高导致了过冷度的迅速增加,体系从熔融态向结晶态转变加快,从而提高了结晶速率. 对同一降温速率,对比 LDPE, LDPE/ZMS 体系、LDPE/ZMS/偶联剂体系、LDPE/ZMS/分散剂体系的 Z_c 均上升,说明 ZMS 的加入起到了异相成核的作用. 相比 LDPE/ZMS 体系,LDPE/ZMS/偶联剂体系、LDPE/ZMS/分散剂体系的 Z_c 较大. 这与表 2 中所述结果是一致的.

2.3 ZMS 对 LDPE 复合膜透湿能力的影响

ZMS 对 LDPE 复合膜透湿能力的影响见图 4.

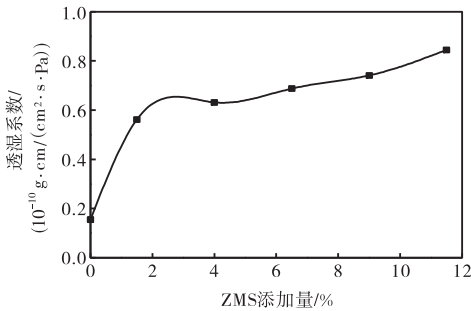


图 4 ZMS 添加量对 LDPE 复合膜透湿能力的影响
Fig.4 Effects of content of ZMS on the moisture permeability of LDPE composite membrane

可以看出,随着 ZMS(未经处理)添加量的增加,

复合膜的透湿能力逐渐增强,这主要是由于以下三个原因:首先,ZMS 本身为多孔性物质,ZMS 添加量越高,体系所含无机物孔数越多,水分子能够透过的孔径数目增加,透湿性增强;其次,ZMS 的加入能够使材料的非晶部分增加,且 ZMS 与 LDPE 的界面增加,导致材料的界面连通性增加,透湿性增强;再次,ZMS 添加量越高,ZMS 与基体之间经过吹膜时所产生的微孔越多,进一步增强了其透湿性能.

将 ZMS 添加量为 4%的复合膜分别采用偶联剂和分散剂处理. 测试其透湿性能,结果见表 4.

表 4 复合膜的透湿系数
Tab.4 Permeability coefficient of composite film

试样	透湿系数/($10^{-10}\text{g}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$)
样品 1	0.154 8
样品 2	0.631 4
样品 3	0.614 9
样品 4	0.646 1

由表 4 可知:相比 LDPE, LDPE/ZMS 体系、LDPE/ZMS/偶联剂体系和 LDPE/ZMS 分散剂体系的透湿系数均上升;相比 LDPE/ZMS 体系,LDPE/ZMS/偶联剂体系的透湿系数小,LDPE/ZMS 分散剂透湿系数大,这与表 2 结晶性能的分析结果是一致的. 这主要是由于 LDPE/ZMS/偶联剂体系中,ZMS 与基体树脂之间的黏结力相对较大,界面相互作用增强,基体树脂更容易涂覆在 ZMS 表面,将 ZMS 本身的微孔堵塞,且偶联剂的加入导致体系的界面连通性降低,透湿性降低;而 LDPE/ZMS 分散剂体系的 ΔH_c 较小,使得非晶部分增多,ZMS 分散的均匀性进一步导致了晶体界面连通性的增加,透湿性升高.

3 结 论

(1)随着 ZMS 添加量的增加,LDPE 复合膜的拉伸强度及断裂伸长率均呈现峰形变化,其中以 ZMS 添加量为 4%时,材料的拉伸性能最好,经过偶联剂和分散剂处理后,材料的拉伸强度均增加.

(2)ZMS 的添加使得 LDPE 的非晶部分增加,其成核速率有所提高,ZMS 起到了异相成核的作用;ZMS 经偶联剂和分散剂处理后,结晶速率进一步上升. Jeziorny 法可以很好地描述复合膜的非等温结晶过程.

(3)随着 ZMS 添加量的增加,薄膜的透湿性逐渐上升,相同 ZMS 添加量下,未用偶联剂处理的

LDPE/ZMS 体系透湿系数大;经分散剂处理的复合体系的非晶部分较多、界面的连通性好,透湿性能好。

参考文献:

- [1] 孙耀强,韩永生. 矿物填充保鲜膜的研制与应用[J]. 包装工程,2004,25(4):171-172.
- [2] 周晓媛,曾欧,唐文评,等. 海泡石填充 PE 保鲜膜的研制及其在平菇保鲜中的应用[J]. 食品工业科技,2008,29(7):199-202.
- [3] Okamoto K,Kita H,Horii K,et al. Zeolite NaA membrane: preparation, single-gas permeation, and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixtures [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001,40(1):163-175.
- [4] Das N,Kundu D,Chatterjee M. The effect of intermediate layer on synthesis and gas permeation properties of NaA zeolite membrane [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2010,7(3):383-390.
- [5] 赵梓年,李小科. LDPE/EBA 共混膜物理力学性能的研究[J]. 塑料科技,2008,36(12):42-45.
- [6] 任强,孙春燕,刘伟. 茂金属聚乙烯(mPE-1)的非等温结晶行为[J]. 高分子材料科学与工程,2005,21(2):260-263.
- [7] 杨柳. mLLDPE 非等温结晶动力学研究[J]. 现代塑料加工应用,2007,19(2):34-36.
- [8] 许军锋,坚增运,常芳娥,等. $\text{Ge}_{23}\text{Se}_{67}\text{Sb}_{10}$ 玻璃非等温结晶动力学研究[J]. 功能塑料,2007,38(7):1060-1066.
- [9] 1997,20(1):41-44.
- [11] 龚国清,徐猷本. 小鼠衰老模型研究[J]. 中国药科大学学报,1991,22(2):101-103.
- [12] Glantz L A,Lewis D A. Reduction of synaptophysin immunoreactivity in the prefrontal cortex of subjects with schizophrenia:Regional and diagnostic specificity [J]. Archives of General Psychiatry, 1997,54(7):660-669.
- [13] Wilkins K A,Bancroft J,Bosch M,et al. Reactive oxygen species and nitric oxide mediate actin reorganization and programmed cell death in the self-incompatibility response of papaver[J]. Plant Physiol, 2011,156(1):404-416.
- [14] Demarchi F,Cataldo F,Bertoli C,et al. DNA damage response links calpain to cellular senescence[J]. Cell Cycle,2010,9(4):755-760.
- [15] Kasai H. Analysis of a form of oxidative DNA damage, 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine, as a marker of cellular oxidative stress during carcinogenesis[J]. Mutation Research, 1997,387(3):147-163.
- [16] Mecocci P,Fanó G,Fulle S,et al. Age-dependent increases in oxidative damage to DNA, lipids, and proteins in human skeletal muscle[J]. Free Radical Biology and Medicine, 1999,26(3/4):303-308.
- [17] Saito S,Kobayashi S,Ohashi Y,et al. Decreased synaptic density in aged brains and its prevention by rearing under enriched environment as revealed by synaptophysin contents[J]. Journal of Neuroscience Research, 1994,39(1):57-62.
- [18] 吴恺,张广平. 老年人大脑皮质内突触生长素定量研究[J]. 中华老年医学杂志,1995,14(1):21-23.

责任编辑:周建军

(上接第 22 页)

责任编辑:郎婧