



LDPE/SiO₂复合膜性能的研究

赵梓年, 李小科

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以 LDPE/EVA(质量比为 90/10)为基材,添加 SiO₂ 制备了 LDPE/SiO₂ 复合膜,对该复合膜进行了力学性能,透气、透湿性能和结晶性能的测试. 结果表明:添加 SiO₂ 后,LDPE/SiO₂ 复合体系的力学性能有所下降;O₂ 和 CO₂ 气体透过系数先增加后下降;水蒸气透过系数先增加后趋缓;LDPE 复合体系的成核速率和结晶速率增加,结晶温度略有提高. 形成的球晶尺寸变小,数量增多.

关键词: LDPE; SiO₂; 透气; 透湿; 结晶

中图分类号: TQ325.1⁺2; TB324

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2009)04-0040-05

Study on Properties of LDPE/SiO₂ Composite Film

ZHAO Zi-nian, LI Xiao-ke

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

Abstract: Based on LDPE/EVA(90/10),SiO₂ added of LDPE/SiO₂ composite film was prepared. The tensile strength, elongation, gas and moisture permeability and crystallization properties of the LDPE composite films were investigated. The results show that with increasing content of SiO₂, mechanical properties of LDPE composite are decreased. However, the gas permeability of LDPE composite film first get significantly enhanced then reduced, the moisture permeability first get significantly enhanced then easing up. Meanwhile, the crystal nucleation and crystallization rate of LDPE/SiO₂ composite film get accelerated, and the crystallization temperature increased a little, the quantity of spherocrystal increased and lamellar thickness reduced.

Keywords: LDPE; SiO₂; gas permeation; moisture permeation; crystallization

与高密聚乙烯(HDPE)、聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)等材料相比较,低密聚乙烯(LDPE)透气性和透湿性较好,可以作为果蔬保鲜膜的基材,但是它的柔软性、弹性、透明度等性能还不甚理想,可通过与乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)等材料共混的方法进一步加以改善. 资料表明^[1],以 CaCO₃、SiO₂、大谷石、沸石及 TiO₂ 等作为无机微粒,按适当的比例填充聚烯烃及其改性聚合物,通过压延或流延、吹塑方法制成薄膜,然后经单向或双向拉伸,在微粒与高聚物之间形成孔隙,可以调节薄膜的透气性、透湿性,亦可调节氧气、二氧化碳、乙烯等气体的透过性能. 改性 LDPE 在保鲜膜中的应用研究报道比较多^[2-4],但是从结晶结构和结晶动力学,研究其对 LDPE 膜的透气性、透湿性

及力学性能的影响机理报道比较少. 结晶聚合物在成型过程中的结晶行为对最终产品的性能有重要影响. 本文用 DSC 法研究了以 LDPE/EVA(质量比为 90/10)为基材,添加不同含量 SiO₂ 的 LDPE 膜的非等温结晶行为,获得了非等温结晶动力学的参数,观察了不同冷却速率对结晶速率、结晶能力及晶体尺寸的影响,研究了 SiO₂ 对 LDPE 薄膜透气性能、透湿性能和力学性能的影响.

1 实验

1.1 原料

LDPE, 112A-1, 北京燕山石化公司; EVA, 北京有

收稿日期: 2008-11-19; 修回日期: 2009-03-03

作者简介: 赵梓年(1964—),男,天津人,副教授,博士, zzhao@tust.edu.cn.

机化工厂;SiO₂,平均粒径 1.5 μm,工业级,市售;氯化钙,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂。

1.2 仪器

PEL300 型塑化记录仪挤出吹膜机,德国 Brabender 公司;CMT4503 型微机控制电子万能试验机,深圳新三思材料检测有限公司;GDP-C 型透气仪,德国 Brabender 公司;DSC-7 型差示扫描量热仪,Perkin-Elmer;BK-POL 型偏光显微镜,天津西格光电科技有限公司。

1.3 LDPE/EVA 复合膜的基本性能测试

1.3.1 DSC 的测定

在测试前,用标准钢作温度及热流校正。所有测试均在氮气保护下进行,取试样 5 mg 研究其非等温结晶行为:以 20 °C/min 的升温速率升温至 170 °C,保温 5 min,以消除热历史,然后分别以 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。在 50 °C 平衡后,以 10 °C/min 的升温速率回扫,记录试样在升温过程中的热焓变化,采用仪器自带的分析软件计算试样的结晶度,100% 结晶聚乙烯的熔融热焓为 287.3 J/g^[5]。

1.3.2 偏光显微镜对聚合物结晶结构的观察

将少许试样薄膜放在已于 210 °C 干燥箱内恒温的载玻片上,待薄膜熔融后加上盖玻片,加压成膜。保温 10 min,然后迅速放入 96 °C 的干燥箱中,结晶 3 h 后取出。将制备好的样品放在载物台上,在正交偏振条件下观察球晶形态。记录所观察到的现象,并进行讨论。

1.3.3 力学性能及透气性能测定

复合膜的拉伸强度和断裂伸长率按照 GB 13022—1991《塑料薄膜拉伸性能试验方法》测定;复合膜的气体透过性能按照 GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性能试验方法——压差法》测定;复合膜透水蒸气性能按照 GB 1037—1988《塑料薄膜和片材透水蒸气性能试验方法——杯式法》测定。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂对 LDPE/EVA 复合膜力学性能的影响

以质量比为 90/10 的 LDPE/EVA 为基材,向其中添加不同份数的 SiO₂,复合膜的拉伸强度随 SiO₂ 添加量的变化情况,如图 1 所示。

由图 1 可以看出,随着 SiO₂ 添加量的增加,LDPE/EVA 复合膜的拉伸强度呈下降趋势。这是由于

SiO₂ 与 LDPE 的界面结合力较低,承受外力的总面积减小,粒子间的相互聚集而构成局部缺陷。在拉伸形变过程中受到外力作用,SiO₂ 粒子与 LDPE 界面分离,导致力学性能降低,所以 LDPE 膜拉伸强度有所下降。并且随着 SiO₂ 添加量的继续增加,拉伸强度呈现下降趋势。

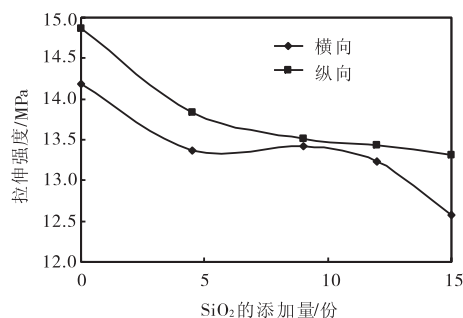


图 1 SiO₂对 LDPE 膜拉伸强度的影响

Fig.1 Influence of SiO₂ on tensile strength of LDPE composite film

LDPE/EVA 复合膜的断裂伸长率随 SiO₂ 添加量的变化情况,如图 2 所示。

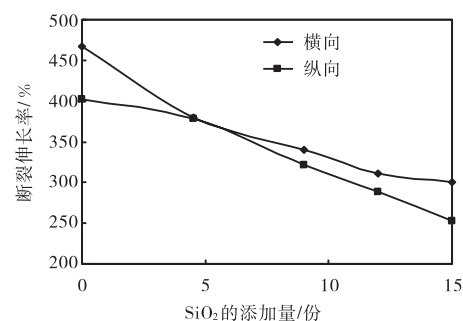


图 2 SiO₂对 LDPE 膜断裂伸长率的影响

Fig.2 Influence of SiO₂ on elongation at break of LDPE composite film

由图 2 可以看出,随着 SiO₂ 添加量的增加,LDPE/EVA 复合膜的断裂伸长率呈下降趋势,LDPE 膜纵向的拉伸强度大于横向的拉伸强度,而纵向断裂伸长率小于横向的断裂伸长率。

2.2 SiO₂对 LDPE/EVA 复合膜气体透过性能的影响

LDPE/EVA 复合膜的 O₂ 和 CO₂ 气体透过系数随 SiO₂ 添加量的变化情况,如图 3 所示。从图中可以看出,随着 SiO₂ 添加量的增加,薄膜的 O₂ 和 CO₂ 气体透过系数呈现先增加后下降。SiO₂ 是极性无机物,对气体有一定的吸附和渗透作用。当加入 SiO₂ 后,由于 SiO₂ 和 LDPE 界面作用较弱,易形成界面裂缝,有利于气体的透过;同时 SiO₂ 颗粒加入到 LDPE 中,起到

了异相成核的作用,使得 LDPE/EVA 复合膜的晶体尺寸变小,数量增多,规整性和结晶度降低,气体更容易通过,气体透过系数增加. LDPE/EVA(质量比为 90/10)复合膜的 O₂、CO₂ 透过系数分别为 2.50 × 10⁻⁸ cm³·cm/(cm²·s·Pa)和 8.31×10⁻⁸ cm³·cm/(cm²·s·Pa),而随着体系中 SiO₂ 含量的增加,LDPE/EVA 复合膜的 O₂ 透过系数呈现逐渐增大,当 SiO₂ 添加量为 4.5 份时,LDPE/EVA 复合膜的 O₂ 和 CO₂ 透过系数最大,可以分别达到 2.55×10⁻⁸ cm³·cm/(cm²·s·Pa)和 8.41×10⁻⁸ cm³·cm/(cm²·s·Pa). 若 SiO₂ 的含量再进一步增加,则 LDPE/EVA/SiO₂ 复合膜的 O₂ 透过系数呈现一定的下降趋势.

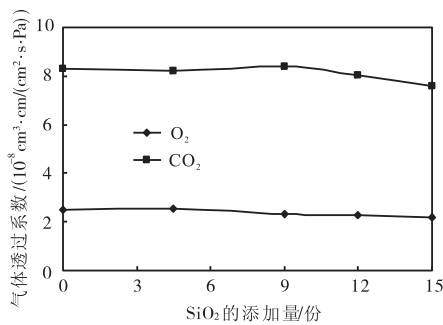


图3 SiO₂对 LDPE/EVA 复合膜气体透过性能的影响
Fig.3 Influence of SiO₂ on gas permeation of LDPE composite film

2.3 SiO₂对 LDPE/EVA 复合膜透湿性能的影响

以测试复合膜的水蒸气透过系数,表征其透湿性能. 图 4 示出 LDPE/EVA 复合膜水蒸气透过系数随 SiO₂ 添加量的变化情况.

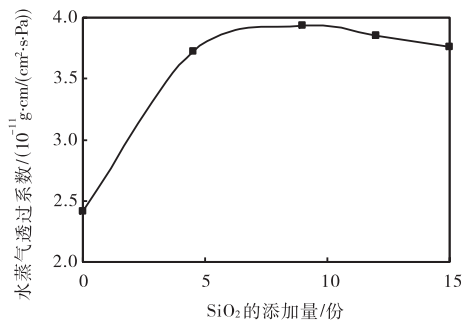


图4 SiO₂对 LDPE/EVA 复合膜透湿性能的影响
Fig.4 Influence of SiO₂ on moisture permeation of LDPE composite film

从图中可以看出,随着 SiO₂ 添加量的增加,薄膜的水蒸气透过系数呈现明显的增加,而后逐渐趋缓. LDPE/EVA 复合膜的水蒸气透过系数为 2.42 × 10⁻¹¹ g·cm/(cm²·s·Pa),当 SiO₂ 添加量为 9 份时,LDPE/EVA 复合膜的水蒸气透过系数最大,可以达到 3.94 × 10⁻¹¹ g·cm/(cm²·s·Pa).

2.4 SiO₂对 LDPE/EVA 复合膜结晶性能的影响

2.4.1 SiO₂对 LDPE/EVA 复合膜结晶结构的影响

在偏光显微镜下观察具有不同 SiO₂ 添加量的 LDPE/EVA 复合膜的结晶结构,所得图片如图 5 所示.

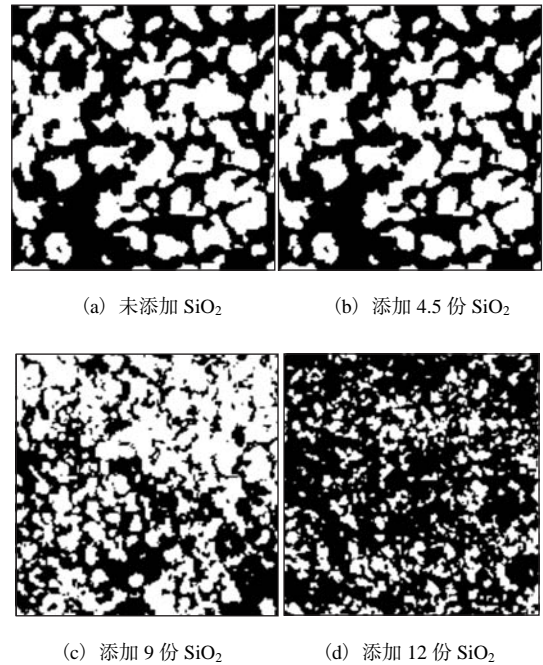


图5 不同含量 SiO₂的 LDPE 复合膜偏光显微照片
Fig.5 Polarization microscope photos for LDPE composite film with different content of SiO₂

随着 SiO₂ 含量的增加,LDPE 球晶的尺寸明显变小,同时球晶的数量增多,SiO₂ 的加入起到了明显的细化晶粒、诱导成核作用.

2.4.2 SiO₂对 LDPE/EVA 复合膜片晶尺寸的影响

片晶的厚度与其熔点的关系可以用 Thomson 方程来表达^[6]:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m \cdot l} \right)$$

式中: T_m 为厚度为 l 的晶片的熔点; T_m^0 为平衡熔点; σ_e 为折叠链表面自由能; ΔH_m 为单位体积熔融热焓. 对于聚乙烯,其值分别为: $\sigma_e = 93.0 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$, $\Delta H_m = 287.3 \text{ J/g}$ ^[7].

经典的平衡熔点的定义是结晶温度 (T_c) 与熔融温度 (T_m) 相关曲线与直线 $T_m = T_c$ 的交点温度^[8]. 本文采用 DSC 方法,测定聚乙烯的 $T_m - T_c$ 相关曲线,求得它与直线 $T_m = T_c$ 的交点温度,即为平衡熔点.

通过作图和计算可以得到添加不同量的 SiO₂ 复合体系的平衡熔点 T_m^0 、高熔点平均值 T_m 及得出的片晶尺寸 l ,结果如表 1 所示.

表1 SiO₂对片晶尺寸分布的影响Tab.1 Influence of SiO₂ on the distribution of lamellar thickness

| SiO ₂ 添加量/份 | T_m/K | T_m^0/K | l/nm |
|------------------------|---------|-----------|--------|
| 4.5 | 378.31 | 378.40 | 2.88 |
| 9 | 377.51 | 377.65 | 2.02 |
| 12 | 379.31 | 379.43 | 1.72 |
| 15 | 378.70 | 378.96 | 0.94 |

注: 基材为 LDPE/EVA 质量比 90/10 的共混物。

由表 1 可以看出, SiO₂ 的加入使得复合体系最大片晶厚度减小; 随着添加量的增加, 片晶尺寸呈逐渐

表2 DSC图谱的部分特征参数

Tab.2 Characteristic parameters of DSC

| 试样 | 冷却速率/(°C·min ⁻¹) | $\Delta H_c/(J\cdot g^{-1})$ | $X_c/\%$ | $t_c/^\circ C$ | $(t_s-t_c)/^\circ C$ | S |
|----------------|------------------------------|------------------------------|----------|----------------|----------------------|-------|
| 1 [#] | 5 | 107.32 | 37.4 | 93.39 | 3.27 | 0.440 |
| | 10 | 108.32 | 37.7 | 90.83 | 3.75 | 0.707 |
| | 20 | 111.13 | 38.7 | 86.74 | 4.62 | 0.954 |
| 2 [#] | 5 | 94.14 | 32.8 | 94.03 | 3.15 | 0.473 |
| | 10 | 96.15 | 33.5 | 91.81 | 3.23 | 0.759 |
| | 20 | 98.38 | 34.2 | 88.09 | 3.89 | 1.042 |

在表 1 中 t_c 为结晶峰峰值温度, t_s 为结晶峰高温侧斜线与基线交点的温度, S 为结晶峰高温侧斜线与基线夹角的正切值. Gupta^[9]认为, t_s-t_c 值反比于结晶生长速率, S 值正比于晶体的成核速率. 结晶度 X_c 等于其结晶热焓值与完全结晶聚乙烯热焓值之比.

LDPE/EVA (质量比为 90/10) 和添加 9 份的 SiO₂ 共混复合体系的 t_c 均随着冷却速率的增加而降低, 证明冷却速率大时, 聚合物分子链折叠进入晶粒的速率小于温度的下降速率, 结晶过程受阻, 使聚合物需要更大的过冷度才能结晶, 导致 t_c 降低. 同时在较低温度下分子链活性较差, 结晶的完善程度差, t_s-t_c 值增大即结晶速率降低.

S 值反映结晶速率的快慢, 对同一种 LDPE 复合体系, 随着冷却速率的增加, S 值增大, 成核速率增加, 这是因为冷却速率的增加导致过冷度增加. 在同一降温速率下, 添加 SiO₂ 后, 复合体系的 S 值增加, 说明复合体系初始成核速率增加; t_s-t_c 值减小, 说明复合体系的总的结晶速率增加. 显然, SiO₂ 起到了异相成核的作用. 由于 SiO₂ 作为聚合物熔体中的外来相, 可以降低形成聚合物晶胚的界面自由能, 降低成核的活化能, 从而在较低的过冷度下就能形成稳定的晶核, 使聚合物在较高的温度下就能顺利地结晶.

结晶峰的半宽度表明在结晶过程中形成的晶体尺寸分布的大小, 半宽度越宽, 晶体尺寸分布越大. 在

减小的趋势. SiO₂ 的加入起到异相成核与细化晶粒的作用, 这与前面结论一致.

2.4.3 非等温结晶动力学研究

实验结果表明, SiO₂ 添加量为 9 份时, LDPE 复合膜的力学性能和透气、透湿性能较好, 下面以添加 9 份 SiO₂ 的 LDPE 复合膜为例, 研究其的非等温结晶动力学.

表 2 所列数据为通过 DSC 谱图得到的有关结晶特征参数. 其中, 试样 1[#] 为 LDPE/EVA 膜, 试样 2[#] 为在试样 1[#] 中添加 9 份的 SiO₂ 所得复合膜.

相同的降温速率下, 添加 SiO₂ 后, 复合体系的结晶峰的半宽度变窄, 表明在从熔体冷却降温过程中形成的晶粒尺寸分布越小. 这是因为, 异相成核相对于均相成核来说, 在聚合物熔体中形成的晶核的数量要大得多, 并且晶核的分布也更为均匀, 所以, 结晶过程中形成的晶粒微细化, 并且其分布也更为均匀.

从表 2 中的数据可以看出, 在同一冷却速率下, 添加 SiO₂ 后, 复合体系的结晶度下降明显.

3 结 论

(1) 随着 SiO₂ 添加量的增加, LDPE/EVA 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率逐渐降低, 且纵向拉伸强度大于横向, 而断裂伸长率是横向大于纵向.

(2) 随着 SiO₂ 添加量的增加, LDPE/EVA 复合膜 CO₂ 透过系数、O₂ 透过系数均呈现先上升而后下降趋势. 水蒸气透过系数呈现先上升而后趋缓, 在 SiO₂ 添加量为 9 份时达到较高值.

(3) 在 LDPE/EVA 复合膜中加入 SiO₂ 后, 结晶温度略有提高, 成核速率和结晶速率均提高, 结晶度降低, 在较高的温度下就能顺利结晶.

(4) 偏光显微镜照片显示加入 SiO₂ 后 LDPE 球晶的尺寸明显变小, 同时球晶的数量增多, SiO₂ 在共混体系中均起到了明显的细化晶粒、诱导成核作用.

参考文献:

[1] 陈昌杰. 食品包装薄膜用填料[J]. 塑料包装, 2002, 12(1):48-60.
 [2] 徐定宇,常秀贞,鲍续进. HDPE/SBS 共混方式对薄膜形态及性能的影响[J]. 高分子材料科学和工程, 1990(6):44-51.
 [3] 徐鸣,陈克雨. 一种透气膜的研制[J]. 塑料加工, 1991(2):34-35.
 [4] 揣成智,李树,王建清,等. 果蔬保鲜膜的研制[J]. 现代塑料加工应用, 1998, 10(1):1-6.
 [5] Wunderlich B, Cormier C M. Heat of fusion of polyethylene[J]. Journal of Polymer Science(Part A-2):Polymer Physics, 1967, 5:987-988.
 [6] Starck P. Studies of the comonomer distributions in low

density polyethylenes using temperature rising elution fractionation and stepwise crystallization by DSC [J]. Polymer International, 1996, 40(2):111-112.
 [7] Ottani S, Porter R S. A calorimetric investigation on high molecular weight polyethylene reactor powders[J]. Journal of Polymer Science(Part B):Polymer Physics, 1991, 29(10):1179-1188.
 [8] Monasse B, Haudin J M. Growth transition and morphology change in polypropylene [J]. Colloid & Polymer Science, 1985, 263:822-831.
 [9] Gupta A K, Purwar S N. Crystallization of PP in PP/SEBS blends and its correlation with tensile properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1984, 29(5):1595-1609.

(上接第 31 页)

糖类,增加了可溶性糖的含量.

表 8 样品酶解前后的膳食纤维分析

Tab.8 Dietary fiber of samples pre and post enzymatic hydrolysis %

| 膳食纤维种类 | 原始样品 | 酶解后的样品 |
|----------|------|--------|
| 总膳食纤维 | 3.13 | 2.77 |
| 可溶性膳食纤维 | 1.62 | 1.84 |
| 不可溶性膳食纤维 | 1.51 | 0.93 |

3 结 论

以 3 种酶的不同添加量为因素对南瓜浆进行 $L_9(3^4)$ 正交实验,得出混合酶的配比为:果胶酶 0.04%、 α -淀粉酶 0.5%、糖化酶 1.0%;在混合酶最佳配比实验基础上,确定的混合酶酶解工艺参数为:作用温度 50℃,酶处理时间 2 h,摇床摇速 120 r/min. 在以上条件下酶解,可溶性糖含量提高到 9.37%,可溶性膳食纤维含量为 1.84%.

参考文献:

[1] 贺小琼. 南瓜的营养与保健[J]. 中国食物与营养,

2003(8):43-46.
 [2] Murkovic M, Mulleder U, Neunteufl H. Carotenoid content in different varieties of pumpkins[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2002, 15(6):633-638.
 [3] 金桂英,贾芬. 南瓜粉的营养、药用价值与开发利用[J]. 福建农业科技, 1998, 20(2):26-27.
 [4] 熊学敏,石扬,康明. 南瓜多糖降糖有效部位的提取分离及降糖作用的研究[J]. 中成药, 2000, 22(8):563-565.
 [5] 刘银成,张名位,孙远明. 南瓜的保健功能及其应用研究进展[J]. 广东农业科学, 2006(11):19-20.
 [6] 曹炜,陈锦屏,李红民. 南瓜酶法制汁工艺研究[J]. 西北大学学报, 2000, 30(3):44-46.
 [7] 黄伟坤. 食品检验与分析[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1993.
 [8] 谢笔钧. 食品化学[M]. 北京:科学出版社, 2004.
 [9] Xu Hui-lian. Integrated dry land weed control in nature farming systems[J]. International Nature Farming Research Center, 2004, 6:7-11.
 [10] 张芳,蒋作明,章恩明. 南瓜的功能特性及其在食品工业中的应用[J]. 食品工业科技, 2000, 21(6):62-63.