

纳米二氧化硅填充线性低密度聚乙烯的 等温结晶动力学

江盛玲 华幼卿*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 用 DSC 方法研究了纳米 SiO_2 含量和表面处理对填充 LLDPE 体系等温结晶行为的影响。结果表明, 随着纳米 SiO_2 含量的增加, 体系的结晶速率呈现先降低后增加的趋势, 这是因为在高表面积纳米 SiO_2 变量范围内, 含量较低时填料对基体结晶行为的影响以吸附作用为主, 含量较高时则成核作用占优势。同时还发现, 纳米 SiO_2 含量相同时, 与硅烷偶联剂表面处理比较, 偶联剂/分散剂复配处理使纳米 SiO_2 粒子表面的吸附层增厚, 基体与粒子间的相容性增加, 填料的异相成核作用明显, 基体的结晶速率增加。

关键词: 纳米 SiO_2 ; LLDPE; 结晶行为; 动力学; DSC

中图分类号: TQ325.1

LDPE(LLDPE) 具有优异的柔韧性和延展性, 广泛应用于吹塑薄膜、制造器皿、挤出管材等。其主要缺点是刚性较差、软化点较低等。纳米 SiO_2 是一种新型无机填料, 具有特殊纳米尺寸效应和表面界面效应。纳米 SiO_2 与 LDPE 填充共混是材料改性的简便、有效的方法, 在提高基体的模量和改善基体的保温性方面已见少量文献、专利报道^[1-2]。材料的结晶性能与其机械性能、热性能、加工性能密切相关。I. Janigov á 等研究了交联对不同表面积 SiO_2 填充 LDPE 体系等温结晶动力学的影响^[3-5]。本文在新型 LLDPE/ 纳米 SiO_2 复合材料力学、光学性能研究的基础上^[6], 着重研究了纳米 SiO_2 含量及表面处理对该体系等温结晶动力学的影响规律。这方面工作未见文献报道。

1 实验部分

1.1 主要原料

LLDPE(粉料), DFA7042, 齐鲁石化公司, 熔融指数为 $2.0 \text{ g}/10 \text{ min}$, $\rho = 0.917 \text{ g}/\text{cm}^3$; 纳米 SiO_2 , MNIP(未表面处理), 浙江舟山明日纳米材料有限公司, 粒径 $10 \sim 15 \text{ nm}$, 比表面积 $140 \sim 180 \text{ m}^2/\text{g}$; 硅

烷偶联剂 KH-570, 南京曙光化工厂; 阴离子型分散剂 D, 市售; 复合抗氧剂 B215, 天津力生化工厂。

1.2 纳米 SiO_2 的表面处理

1.2.1 硅烷偶联剂法 将经干燥处理的纳米 SiO_2 分散于无水乙醇中(质量比为 $1:5$), 超声处理 15 min 后, 加入偶联剂的乙醇溶液, 继续处理 45 min , 抽滤, 用无水乙醇洗涤, 真空干燥, 研磨待用。

1.2.2 偶联剂/分散剂复配法 干燥纳米 SiO_2 分散于 $1:1$ (质量比) 醇水溶液($\text{pH} = 1 \sim 4$), 超声处理 15 min , 然后加入硅烷偶联剂溶液和含一定量分散剂 D 的水溶液, 继续超声处理 45 min 。混合溶液转移至反应瓶中, 升温至 $60 \sim 70^\circ\text{C}$, 控制体系 pH 值呈中性, 反应 $3 \sim 4 \text{ h}$ 。取出反应液, 抽滤, 水及乙醇洗涤。滤饼自然晾干后, 于真空干燥箱内(100°C) 干燥 12 h 以上, 研磨, 继续干燥一段时间待用。

1.3 复合材料的制备

纳米 SiO_2 置于真空干燥箱中($80 \sim 100^\circ\text{C}$) 干燥 $10 \sim 12 \text{ h}$ 后, 冷却。LLDPE, 纳米 SiO_2 按不同配比进行配料, 并预混 $4 \sim 5 \text{ min}$, 于反应型双螺杆挤出机中熔融挤出造粒。双螺杆挤出机机头压力为 2.8 MPa ; 螺杆转速为 $80 \text{ r}/\text{min}$ 。

各试样 LLDPE 与硅烷偶联剂表面处理纳米 SiO_2 质量比如下: LLDPE($100/0$); LST1($100/3$); LST2($100/10$); LST3($100/15$); DLST1($100/3$)。其中 DLST1 添加了少量分散剂。

1.4 DSC 测定及结晶动力学计算方法

所用仪器为 Perkin-Elmer Pyris 1 型差示扫描

收稿日期: 2003-10-09

基金项目: 中石化基础研究项目(X500007)

第一作者: 女, 1972 年生, 工程师

*通讯联系人

E-mail: jiangshl@eyou.com

量热仪(DSC)。待测试样由 50 快速升温至 170, 恒温 5 min 消除热历史, 再快速降温至结晶温度, 恒温, 记录 DSC 曲线。试样用量为 5~10 mg, 氮气流速为 40 mL/min。

聚合物等温结晶动力学通常用 Avrami 方程^[7]进行处理

$$1 - X_t = \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

式中, X_t 为 t 时刻的相对结晶度; K 为结晶速率常数; n 为 Avrami 指数, 与成核机理和晶体的生长方式有关。

通过作 $X_t - t$ 曲线, 由斜率可得到相对结晶总速率 V_c ^[8]。

将(1)式两边取对数, 得

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = \ln K + n \ln t \quad (2)$$

以 $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\ln t$ 作图, 从直线的斜率可得 n , 截距得 $\ln K$ 。半结晶时间 $t_{1/2}$ 可表示为

$$t_{1/2} = (\ln 2 / K)^{1/n} \quad (3)$$

等温结晶温度系数 E 可由修正的 Arrhenius 方程计算^[8]

$$V_c = A \exp[-E/R(T_0 - T_c)] \quad (4)$$

(4)式两边取对数

$$\ln V_c = \ln A - E/R(T_0 - T_c) \quad (5)$$

这里 V_c 为总的相对结晶速率, A 为常数, E 为结晶温度系数, R 为气体常数, T_0 为聚合物的平衡熔点 (PE 的 T_0 参考值为 450 K), T_c 为结晶温度。以 $\ln V_c$ 对 $1/R(T_0 - T_c)$ 作图, 由斜率可得 A , 截距可得 E 。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 含量对填充 LLDPE 体系等温结晶行为的影响

图 1 为 115 时不同纳米 SiO₂ 含量 LLDPE 填充体系的 DSC 等温结晶曲线 (已经归一化处理), 其余结晶温度 DSC 曲线在此从略。表 1 列出上述试样四个结晶温度时的 DSC 曲线的 t_{\max} 值。

结果表明, 在本文所研究的结晶温度和纳米 SiO₂ 用量范围内, 随着纳米 SiO₂ 含量的增加, t_{\max} 值呈现出先增加后降低的趋势。

图 2 为根据式(2)得到的 115 不同纳米 SiO₂ 含量填充 LLDPE 体系 $\ln[-\ln(1 - X_t)] - \ln t$ 曲线, 其余结晶温度时的 $\ln[-\ln(1 - X_t)] - \ln t$ 曲线从略。表 2 为上述试样的结晶动力学参数相对结晶

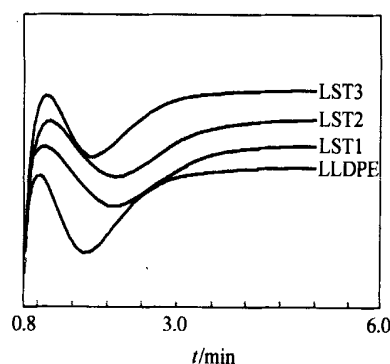


图 1 不同纳米 SiO₂ 含量填充 LLDPE 的等温结晶 DSC 曲线 ($T_c = 115$)

Fig. 1 DSC thermograms of isothermal crystallization for LLDPE filled with different nano-SiO₂ contents ($T_c = 115$)

表 1 不同纳米 SiO₂ 含量填充 LLDPE 的 t_{\max} 值 ($T_c = 115$)

Table 1 t_{\max} values of LLDPE filled with different nano-SiO₂ contents ($T_c = 115$)

样品	t_{\max}/min			
	$T_c = 115$	$T_c = 116$	$T_c = 117$	$T_c = 118$
LLDPE	1.700	2.383	3.667	6.067
LST1	2.117	2.767	4.067	6.095
LST2	2.100	2.733	3.850	5.767
LST3	1.800	2.267	3.567	4.567

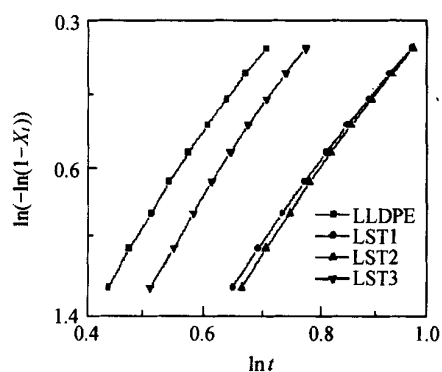


图 2 不同纳米 SiO₂ 含量填充 LLDPE 的 $\ln[-\ln(1 - X_t)] - \ln t$ 曲线 ($T_c = 115$)

Fig. 2 Plots of $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ versus $\ln t$ for LLDPE filled with different nano-SiO₂ contents ($T_c = 115$)

总速率 V_c , 结晶速率常数 K , Avrami 指数 n 及半结晶时间 $t_{1/2}$ 。

从表 2 可以看出, 同一试样, 随着结晶温度的升高, $t_{1/2}$ 与前述 t_{\max} 一样逐渐增加, V_c 和 K 值逐渐

表 2 纳米 SiO₂ 含量对填充 LLDPE 复合材料等温结晶动力学参数的影响

Table 2 Effect of nano-SiO₂ content on isothermal crystallization kinetic parameters for LLDPE filled composites

样品	$T_c/$	V_c/ min^{-1}	$K \times 10^{-2}/$ min^{-n}	n	$t_{1/2}/$ min
LLDPE	115	0.9229	2.35	5.52	1.85
LST1		0.6423	1.48	4.65	2.29
LST2		0.6109	1.20	4.87	2.30
LST3		0.9079	1.92	5.31	1.96
LLDPE	116	0.4951	1.18	4.18	2.65
LST1		0.4138	0.83	3.93	3.08
LST2		0.3809	0.75	4.05	3.05
LST3		0.3713	0.42	4.04	3.55
LLDPE	118	0.1509	0.14	3.24	6.73
LST1		0.1615	0.12	3.18	6.77
LST2		0.1467	0.14	3.34	6.39
LST3		0.2310	0.21	3.60	5.04

降低,这是由于结晶温度越高,晶核越不稳定,因而结晶总速率越慢。同时还可看出, n 随结晶温度的升高而降低,其值在 5.52~3.18 之间变化。

相同结晶温度下,随着纳米 SiO₂ 含量的增加, $t_{1/2}$ 先增加后减小,这与前述 t_{\max} 的规律一致; V_c 和 K 值的变化与 $t_{1/2}$ 正好相反,呈现出先减小后增加的规律。据文献[3~5],影响 SiO₂ 填充 LDPE 体系结晶速率的因素有多种,即填料对基体分子链的吸附作用、填料对聚合物的异相成核作用以及填料对聚合物链活动性的阻滞作用等。本文所研究的高表面积纳米 SiO₂ 填充 LLDPE 体系中,结晶速率随 SiO₂ 的增加而呈现的上述规律正是吸附和成核作用共同作用的结果:在低表面积 SiO₂ 填充 LDPE 体系中,由于填料表面积低,吸附作用不明显,成核起着决定性的作用,因此随着 SiO₂ 含量的增加,结晶速率逐渐增加^[4]。而对于本文所研究的体系,由于纳米 SiO₂ 表面积高,它对 LLDPE 分子链的吸附作用较之低表面积时更显著,使得吸附在填料表面的 LLDPE 链活动性明显降低,所以当填料含量较低时,吸附作用占优势,结晶速率降低;当填料含量增加到填料的异相成核作用占优势时,结晶速率又逐渐增加。这与文献[5]高表面积 SiO₂ 填充 LDPE 体系的研究结果具有相同的规律。此外,表中数据还表明,相同结晶温度下,几种填充体系的 n 值没有

明显改变。

表 3 为根据式(5)计算得到的不同纳米 SiO₂ 含量的 LLDPE 填充体系的温度系数 E 及线性相关因数 r 值。成核和晶体生长是具有不同热系数的两个过程,在低于且接近 T_m 的温度下,成核的温度依赖性显著,而晶体生长则具有相近的热系数。对于本文所研究的一定含量高表面积纳米 SiO₂ 填充 LLDPE 体系,如前述,异相成核作用是不重要的,所以不同试样的热系数相近。与此相反,据文献报道^[4],不同含量低表面积 SiO₂ 填充 LDPE 的结晶温度系数 E 值相差很大,表明该种 SiO₂ 的异相成核作用对 E 值起着决定作用。

表 3 纳米 SiO₂ 含量对填充 LLDPE 复合材料等温结晶温度系数 E 及相关因数 r 的影响

Table 3 Effect of nano-SiO₂ content on isothermal temperature coefficient E and correlation coefficient r for LLDPE filled composites

样品	$E/(\text{J/mol})$	r
LST1	142.35	0.9996
LST2	138.33	0.9999
LST3	136.36	0.9997

2.2 纳米 SiO₂ 的表面处理对填充 LLDPE 体系等温结晶行为的影响

图 3、4 分别为纳米 SiO₂ 质量分数为 3% 时两种表面处理纳米 SiO₂ 填充 LLDPE 115 的 DSC 等温结晶曲线(已经归一化处理)和 $\ln[-\ln(1-X_t)] - \ln t$ 曲线,表 4 为上述试样 DSC 曲线的 t_{\max} 值和等温结晶动力学参数 V_c 、 K 、 n 及 $t_{1/2}$ 值。

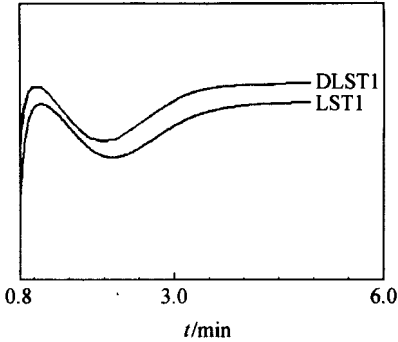
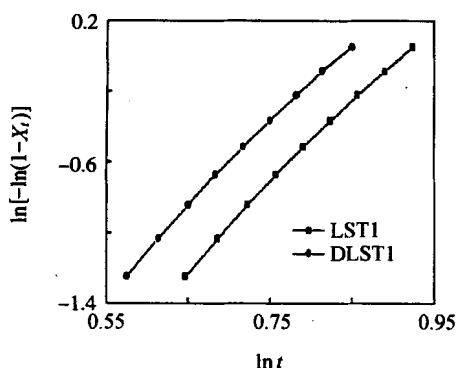


图 3 不同表面处理纳米 SiO₂ 填充 LLDPE 等温结晶 DSC 曲线($T_c = 115$)

Fig. 3 DSC thermograms of isothermal crystallization for LLDPE filled with different surface-treated nano-SiO₂ ($T_c = 115$)

图4 不同表面处理纳米 SiO₂ 填充 LLDPE 的
 $\ln[-\ln(1-X_t)] - \ln t$ 曲线 ($T_c = 115$)
Fig.4 Plots of $\ln[-\ln(1-X_t)]$ versus $\ln t$ for LLDPE filled with different surface-treated nano-SiO₂ ($T_c = 115$)表4 纳米 SiO₂ 表面特性对填充 LLDPE 等温结晶动力学参数的影响Table 4 Effect of surface treatment on isothermal crystallization kinetic parameters for LLDPE filled with nano-SiO₂

样品	$T_c /$	t_{\max} / min	V_c	$K \times 10^{-2}$	n	$t_{1/2}$
			$/ \text{min}^{-1}$	$/ \text{min}^{-n}$		$/ \text{min}$
LST1	115	2.117	0.6423	1.48	4.65	2.29
DSL T1		1.983	0.7012	1.73	5.31	1.96
LST1	116	2.767	0.4138	0.83	3.93	3.08
DSL T1		2.540	0.4728	1.03	4.43	2.54
LST1	117	4.067	0.2593	0.31	3.64	4.44
DSL T1		3.530	0.3102	0.57	4.04	3.55
LST1	118	6.095	0.1615	0.12	3.18	6.77
DSL T1		5.190	0.1921	0.21	3.60	5.04

从表4可以看出,在四个实验温度下,对于相同纳米 SiO₂ 含量,偶联剂/分散剂复配表面处理填充体系与单一偶联剂表面处理填充体系相比较,前一体系的 t_{\max} 和 $t_{1/2}$ 较小, K 值较大,表明等温条件下该体系的结晶速率较后一体系为大。上述两种表面处理方法的纳米 SiO₂ 均属于高表面积粒子范畴,它们对基体分子链的吸附作用基本相近。但是,前一体系中,在硅烷偶联剂表面处理过程加入阴离子型表面活性剂,后者可与吸附在纳米 SiO₂ 表面的偶联剂分子相互作用,在 SiO₂ 表面形成多层吸附,致使吸附层厚度增加,填料与基体间的相容性增加,填料对 LLDPE 的异相成核作用提高,故总的结晶速率大于后一体系。吴唯等^[9]在纳米 SiO₂ 改性 PP 结晶特性的研究中也发现了类似的规律。此外,从

表4还可以看出,四个结晶温度时,两种表面处理方法所得填充体系 n 值不同,复配方法所得填充体系 n 值较单一偶联剂法处理填充体系 n 值大,原因待进一步探讨。

3 结 论

(1)随着纳米 SiO₂ 含量的增加,填充 LLDPE 试样的 DSC 等温结晶 t_{\max} 和 $t_{1/2}$ 先增加后减小, V_c 和 K 值则先减小后增大,温度系数 E 值比较接近,这是由于高表面积的纳米 SiO₂ 粒子对基体分子链的吸附作用显著而产生的结果;几种试样的 n 值未见明显变化。

(2)纳米 SiO₂ 含量相同时,偶联剂/分散剂复配方法进行表面处理较之单一偶联剂表面处理来说,填充 LLDPE 的 t_{\max} 和 $t_{1/2}$ 减小, V_c 和 K 值增大。这是因为前者对基体的相容性进一步改善,异相成核作用显著;前一体系的 n 值较后一体系为大。

致谢:北京化工大学材料学院九九级本科生张燕参加了本文的部分工作,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Sumita Masao, Tsukihi Hidetoshi, Miyasaka Keizo, *et al.* Dynamic mechanical properties of polypropylene composites filled with ultrafine particles[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1984, 29:1523 - 1532
- [2] Asahi-Dow. Agricultural cover films [P]. JPN, 57004666B4. 1982-01-27
- [3] Janigov á I, Chod á I, Chorv áh I. The influence of crosslinked on isothermal crystallization of LDPE filled with silica[J]. Eur Polym J, 1992, 28(12):1547 - 1552
- [4] Janigov á I, Chorv áh I. Temperature effect on kinetics of isothermal crystallization of crosslinked filled LDPE 1. Particulate silica with low surface area as a filler[J]. Eur Polym J, 1994, 30(10):1105 - 1110
- [5] Janigov á I, Chod á I. Temperature effect on kinetics of isothermal crystallization of crosslinked filled LDPE 2. Particulate silica with high surface area as a filler[J]. Eur Polym J, 1995, 31(3):271 - 274
- [6] 张彦奇,华幼卿. LLDPE/纳米 SiO₂ 复合材料的力学性能和光学性能研究[J]. 高分子学报, 2003, 5:648 - 651
- [7] Sharples A. Introduction to polymer crystallization[M]. London:Edward Arnold, 1996, 122 - 127

(下转第 56 页)

甲基二萘磺酸钠作为分散剂,有效的改进了墨水的分散稳定性。

(3) 制备的打印墨水在耐水性、耐碱性、光密度方面都达到了同类进口产品的标准。

参 考 文 献

- [1] 王 政. 非接触式喷印油墨[J]. 精细与专用化学品, 1996(7): 21 - 23
- [2] Marritt William Alan, Owatari Akio. Aqueous ink jet

compositions comprising a hydrophpic polymer functionalized polyuronic acid dispersant [P]. USA, 6242529. 2001-06-05

- [3] Kanon, Kazuo. Aqueous pigment dispersion, water-soluble resin[P]. EP, 0803554A2. 1996-09-06
- [4] Lin A-C R, Tom H S. Water fast ink print using aqueous ink jet ink[P]. USA, 6323258. 2001-11-27
- [5] 郝洪源, 沈家瑞. 聚丙烯酸酯类喷墨油墨的制备和性能[J]. 塑料工业, 2001, 28(6): 9 - 13

Improvement of the performance of aqueous ink-jet ink

Wang Xue-feng Huang Yu-li Sun Fang Zhou Jia-yu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Pigments are usually used as colorant in an aqueous ink-jet ink. It is quite difficult to solve the pigment suspension problem in an aqueous vehicle while pigment is applied. In this paper, a kind of modified polyacrylate resin was used and several dispersants were selected in order to improve the suspension ability of carbon black colorant in the ink. The experiment results show that when the contents of carbon black, modified polyacrylate resin and FCNNO are 8%, 4% and 5%, respectively, the performance of the ink-jet ink is very satisfying and reaches all the standards of the imported one.

Key words: aqueous ink-jet ink; pigment; dispersant

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 52 页)

- [8] Rychly I, Janigova I. Avrami equation and nonisothermal crystallization of polyethylene investigated by DSC [J].

Thermochim Acta, 1993, 215, 211 - 218

- [9] 吴唯, 钱琦, 蒲伟光, 等. 纳米 SiO₂ 改性 PP 的结晶结构与特性研究[J]. 中国塑料, 2002, 16(1): 23 - 27

Kinetics of isothermal crystallization for LLDPE filled with nano-SiO₂

Jiang Sheng-ling Hua You-qing

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Effect of nano-SiO₂ content and surface-treatment on the isothermal crystallization behavior of LLDPE filled was investigated by DSC method. Results show that the crystallization rate of the system firstly increases and then decreases with increase in nano-SiO₂ content. The reason is that the adsorption of LLDPE chains on the filler surface plays a decisive role on the crystallization behavior when the nano-SiO₂ content is lower, and the nucleation prevails when the nano-SiO₂ content is higher. Simultaneously, compared to the surface-treatment of coupling agents with same nano-SiO₂ content, the co-surface-treatment of coupling agents and dispersing agent results in an increase in the thickness of surface filler adsorption layer and the compatibility between the matrix and filler, which lead to an obvious heterogeneous nucleation of filler and an increase in the crystallization rate of matrix.

Key words: nano-SiO₂; linear low density polyethylene; crystallization behavior; kinetics; DSC

(责任编辑 朱晓群)