

钙长石的表面改性及其对低密度聚乙烯的性能调控

谢庆斌¹, 曾佳敏¹, 张庆成¹, 唐武飞³, 李天悦¹, 张明轩², 庄官政¹, 袁 鹏¹

(1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 江苏群鑫粉体科技股份有限公司, 江苏 扬州 225000;

3. 湖南科技学院化学与生物工程学院, 长沙 425199)

摘 要: 为提升低密度聚乙烯(LDPE)作为结构材料的应用价值, 选用天然硅酸盐矿物钙长石为增强相, 采用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)对其改性, 并通过熔融共混工艺制备 LDPE 基复合材料, 系统研究其力学性能、断面形貌和热稳定性。X 射线光电子能谱等表征表明, KH570 在 An 表面成功接枝, 降低了颗粒表面能并改善了其与 LDPE 基体的界面相容性, 使 LDPE 基复合材料断裂伸长率达 296.34%, 较 LDPE 提高 104.39%; 拉伸强度达 10.24 MPa, 提升 38.01%; 残炭量由 0.07% 增至 15.05%。通过界面化学调控有效优化了钙长石表面特性, 改善了 LDPE 的拉伸强度与热稳定性, 为开发矿物增强型 LDPE 基复合材料提供了新思路, 在建筑、包装等领域具有应用潜力。

关键词: 钙长石; 表面改性; 低密度聚乙烯基复合材料

中图分类号: TB332; TQ325.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)08-2900-10

网络出版时间: 2026-07-14



低密度聚乙烯(LDPE)因其优良的加工性能和低成本优势成为应用最广泛的通用塑料之一。然而, 其长链结构导致分子间作用力较弱, 在外力和高温作用下易发生分子链滑移和不可逆流动, 从而限制了其在高强度、高耐热等领域的应用^[1]。如何经济有效地提升 LDPE 的综合性能, 已然成为研究焦点。目前, LDPE 的主要改性策略包括无机填料共混、聚合物共混以及化学交联等方法。如 Elhrari 等^[2]通过高密度聚乙烯(HDPE)/LDPE 共混提高了 LDPE 的韧性与冲击强度。Backens 等^[3]通过化学交联法使聚乙烯的冲击强度提高了 10 倍以上。相较于聚合物共混法和化学交联法, 无机填料共混改性在改善基体性能的同时还具有成本低廉、来源丰富且工艺简单等优势^[4-6]。其中, 天然硅酸盐矿物(如蒙脱石、高岭石等)因其独特的晶体结构以及优异的力学和热稳定性, 已被广泛用于聚烯烃基体的填料^[7-14]。Al-Jumaili 等^[8]在 LDPE 中添加 5%(质量分数)蒙脱石可显著提高基体的拉伸强度。Mallik 等^[9]则发现, 原生高岭土和煅烧高岭土均能改善

LDPE 的弹性模量和断裂伸长率。前述研究已证实硅酸盐矿物作为增强相在聚烯烃基体中的有效性。然而, 随着材料应用环境和性能需求的多样化, 探索具有差异化组成和晶体结构的新型硅酸盐填料, 有助于进一步丰富增强机理并实现复合材料性能的差异化调控。

钙长石(An)作为一种天然的架状硅酸盐矿物, 其硅氧四面体和铝氧四面体通过氧原子交联形成稳定的三维网络骨架^[15]。由于其骨架中 Al—O 键和 Si—O 键键能较高^[16-18], 使 An 具备高模量和优异的化学及热稳定性^[19-21], 这使其成为潜在的聚合物基体增强填料。此外, 钙长石既分布于大型矿床(如格陵兰岛白山矿床), 也是基性岩及多种矿石的伴生成分。因此, 将钙长石用作 LDPE 的增强相, 不仅有助于拓展硅酸盐矿物在聚合物增强领域的应用, 也为复合材料体系的多样化提供了新的思路。然而, 目前尚未见到相关研究报道。

与其它主要非金属矿粉体类似, An 与 LDPE 基体间存在表面能差异, 界面相容性较差。An 表

收稿日期: 2025-09-05。 修订日期: 2025-09-23。

基金项目: 贵州省科技支撑计划项目(2024031); 国家自然科学基金(42302032)。

第一作者: 谢庆斌(2001—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 张庆成(1998—), 男, 博士研究生。

Received date: 2025-09-05. Revised date: 2025-09-23.

First author: XIE Qingbin (2001—), female, Master candidate.

E-mail: qbin_xie@163.com

Correspondent author: ZHANG Qingcheng (1998—), male, Doctoral candidate.

E-mail: zhangqcheng@foxmail.com

面富含的羟基(—OH),使其具有较高表面能并呈亲水性^[22-24]。而 LDPE 作为疏水性聚合物,表面能较低^[25, 26],导致其在与 An 复合时易出现填料分散不均、界面结合强度不足等问题。因此,改善 An 与 LDPE 的界面相容性,是制备高性能 LDPE 基复合材料的关键。

表面改性是提升硅酸盐矿物与聚合物基体相容性的有效途径^[27, 28]。目前,常用的表面改性方法主要分为物理改性和化学改性。物理改性主要通过物理作用改变矿物的表面形貌或能态,而不引入新的化学基团。如 Calambas 等^[29]采用超声处理改善蒙脱石在聚合物中的分散性,使复合材料的拉伸强度和模量显著提升。化学改性则通过引入功能性分子从根本上调控矿物表面的极性与化学特性,Stiegler 等^[30]采用羧酸/磷酸盐修饰氧化铝纳米颗粒,使其表面实现亲水性到超疏水的转变。Cashin 等^[31]在介孔硅表面接枝磺酸基等官能团,能够显著改变材料表面性质。其中,硅烷偶联剂因能有效调控矿物表面极性而受到广泛关注^[32],其活性基团可与矿物表面形成稳定的化学键合,同时有机链段可与聚合物基体缠绕,从而在两者之间构建稳固的分子“桥梁”^[33-36]。 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷[KH570, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$]作为一种典型的硅烷偶联剂,其甲氧基(—OCH₃)可与矿物表面的—OH 发生水解缩合反应,而另一端的甲基丙烯酰氧基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$ —)则能与聚合物基体缠绕^[37, 38]。在复合材料领域,KH570 已被证明是一种高效的表面改性剂。Pei 等^[39]利用 KH570 改性蛭石,显著提升 PBAT 复合材料的机械性能与延展性。类似地,Liu 等^[40]通过 KH570 改性 SiO₂,显著改善了聚丙烯复合材料的力学性能和热稳定性。但该偶联剂如何用于钙长石表面性质调控,及其改性产物是否能够改善 LDPE 基体的性能,有待开展深入研究。

基于此,本工作探讨了 KH570 对 An 的表面改性机理及其对 LDPE 基复合材料性能的调控作用。通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和 X 射线光电子能谱(XPS)分析了改性机理并比较了改性前后 An 表面官能团和元素变化。结合扫描电子显微镜(SEM)和接触角测试(CA)验证改性后 An 的分散性和疏水性。并利用拉伸性能测试、SEM 和热重分析(TG)等手段综合评估其对 LDPE 基体拉伸性能和热性能的影响,为矿物增强型 LDPE 基复合材料的开发及钙长石的高效利用提供了思路和方法。

1 实验

1.1 主要原料

An 粉体(2500 目)产自格陵兰岛白山钙长石矿区。采用该细粒级钙长石样品,是基于相关文献[41-44]及前期预实验,其结果表明,超细矿物粉体可改善其与聚合物基体的相容性,有利于提升复合材料力学性能;An 的主要化学成分为 SiO₂ (51.12%, 质量分数,下同)、Al₂O₃ (30.87%), CaO (13.01%)和 Na₂O (3.03%),此外样品中还存在少量 Fe₂O₃ (0.36%)、MgO (0.25%)、K₂O (0.18%)和 TiO₂ (0.02%),其白度为 91.46,堆密度为 0.59 g/cm³。在扣除石英杂质相后,依据样品主相化学成分近似计算,其晶体化学式为(Ca_{0.69}Na_{0.29})Al_{1.77}Si_{2.23}O₈,接近钙长石的理论组成;KH570 (≥97%)购自上海迈瑞尔生化科技有限公司;LDPE(熔体流动速率 0.28 g/10min,密度 0.924 g/cm³)由中国石油化工股份有限公司生产;无水乙醇(≥99.80%)和乙酸(≥99.99%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 硅烷偶联剂改性钙长石的制备

将未改性钙长石粉磨后置于 60 °C 恒温干燥箱中干燥 24 h。随后,取适量硅烷偶联剂 KH570 溶于 100 mL 体积比为 7 : 3 的乙醇-水溶液,搅拌 30 min。待 KH570 充分水解后,加入干燥后的钙长石粉末,依次进行超声分散和磁力搅拌以获得均匀的分散液。将上述分散液置于 80 °C 的水浴锅中反应 6 h。最后,将离心洗涤后的产物进行干燥、研磨处理,所得粉体命名为 K-An。

1.3 LDPE 基复合材料的制备

LDPE 和 An 的总质量分数分别为 95%和 5%,将 LDPE 粒料和 An 矿粉在 60 °C 干燥 12 h 以去除水分,采用双螺杆挤出机进行熔融共混,挤出温度设定为一区 130 °C、二区 150 °C、三区 180 °C,挤出的样条经冷却后切粒,获得复合材料颗粒。随后,将粒料置于模具中,于平板硫化仪中热压 30 min,保温 5 min 后冷压 5 min 后得到 20 mm×20 mm×4 mm 的样板,最后采用万能制样机将复合材料样板切割成标准测试样条,命名为 An/LDPE。类似地,制备改性钙长石与低密度聚乙烯的复合材料样条,并将其命名为 K-An/LDPE。

1.4 性能测试与结构表征

使用 X 射线荧光光谱仪(Thermo Fisher, ARL AdvantX IntellipowerTM3600)测定 An 的元素组成及其相对含量;使用全自动比表面及孔隙度分析仪

(Micromeritics, 3Flex)测定 An 和 K-An 的比表面积和孔隙结构; 通过 X 射线衍射仪(Rigaku, MiniFlex600-C, XRD)在 $3^{\circ}\sim 90^{\circ}$ (2θ) 范围内以 $3^{\circ}/\text{min}$ 的扫描速率分析 An 和 K-An 的矿物相组成; 利用傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Fisher, Nicolet iS20)在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内对比分析 An 和 K-An 的官能团振动特征; 采用 X 射线光电子能谱仪(Thermo Fisher, ESCALAB 250Xi)表征 An 和 K-An 的表面元素化学状态。

在光学法静态接触角测试技术的基础上, 采用座滴法测试了 An 和 K-An 的表面亲疏水性。使用接触角测量仪(LAUDA Scientific, LSA100S-T)在标准条件下测试制备的 An 和 K-An 样品。为分析材料微观形貌, 使用场发射扫描电子显微镜(Hitachi, SU 8020)分别观察了 An 和 K-An 的形貌特征, 以及 An/LDPE 和 K-An/LDPE 复合材料的断面形貌。

采用电子万能试验机(广东北斗精密仪器有限公司, PT-307A), 参照 GB/T 1040.1—2018《塑料 拉伸性能的测定第 1 部分: 总则》^[45], 对 LDPE、An/LDPE 和 K-An/LDPE 复合材料进行拉伸性能测试。

使用热重分析仪(Netsch, TG 209 F1), 在氮气气氛下以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 30°C 升至 900°C , 对 LDPE 和 K-An/LDPE 复合材料的热稳定性进行测试。

2 结果与讨论

2.1 钙长石和改性钙长石的结构与形貌

图 1a 的 XRD 物相分析表明, An 和 K-An 样品的主要矿物相均为钙长石, 与标准 PDF 卡片(PDF 41—1486)的衍射信号位置相符, 仅存在少量的杂质相(石英等)。K-An 的 XRD 谱中未出现新的衍射信号, 表明改性过程未改变 An 的主体晶体结构。图 1b 展

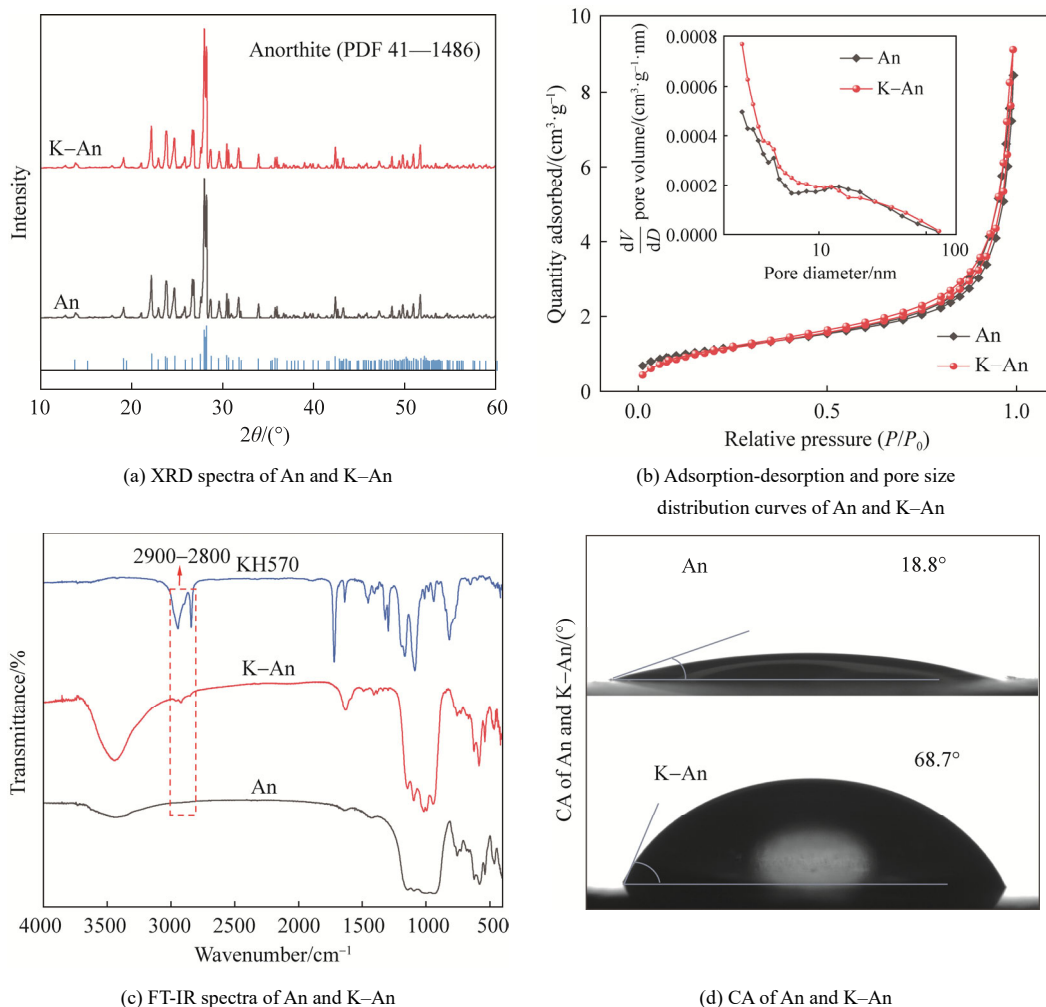


图 1 An 和 K-An 的 XRD 谱、等温吸脱附曲线和孔径分布曲线、FT-IR 谱及接触角

Fig. 1 XRD spectra, Adsorption-desorption and pore size distribution curves, FT-IR spectra, and contact angles of An and K-An

示了 An 和 K-An 的氮气吸脱附等温线及孔径分布曲线, 两者均呈典型的 IV 型等温线和 H3 型滞后回环, 表明二者均具有不规则颗粒堆积形成的介孔结构。此外, 其孔径主要集中在 10 nm 左右, 说明改性处理未破坏钙长石颗粒的原始堆积孔结构^[46]。图 1c 显示 K-An 在保留 An 原有特征峰的同时出现了新的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 特征吸收峰, 其中 3437 cm^{-1} 处的 $-\text{OH}$ 伸缩振动、 1093 cm^{-1} 和 756 cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 骨架振动以及 580 cm^{-1} 处的 $\text{O}-\text{Si}(\text{Al})-\text{O}$ 弯曲振动源于 An 矿物骨架的特征峰振动^[47], $2800\sim 2980\text{ cm}^{-1}$ 处的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 特征振动峰则源于 KH570 分子中的 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$ 基团^[48]。

改性前后 An 的接触角如图 1d 所示。An 表现

出较强亲水性, 水滴在测试过程中迅速铺展并浸润其表面, 接触角仅为 18.8° 。相比之下, K-An 的接触角提升至约 70° , 表明其亲水性降低, 疏水性增强。

通过 SEM 分析, K-An (图 2b 和图 2d) 仍保持较完整的粒状形貌, 与 An (图 2a 和图 2c) 相比未出现明显的形貌变化, 说明 KH570 改性处理未影响 An 的基本形貌特征。进一步使用 EDS 分析了改性前后样品表面 Si、Al、O 元素含量的变化趋势。与 An 相比, K-An 的 Si/Al 元素比和 O/Al 元素比均明显增加。这一变化表明 KH570 分子中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ 基团可能与 An 表面的 $-\text{OH}$ 位点发生水解缩合反应, 新形成的 $\text{Si}-\text{O}$ 键增加了 An 表面 Si、O 元素的相对含量^[49]。

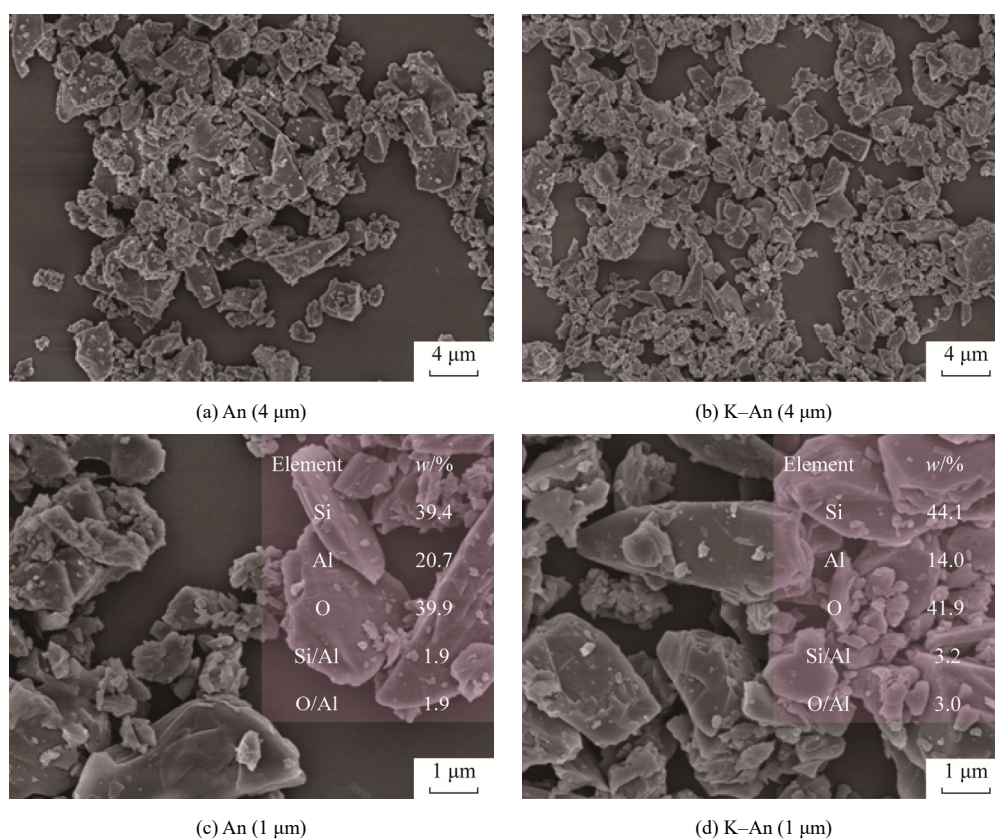
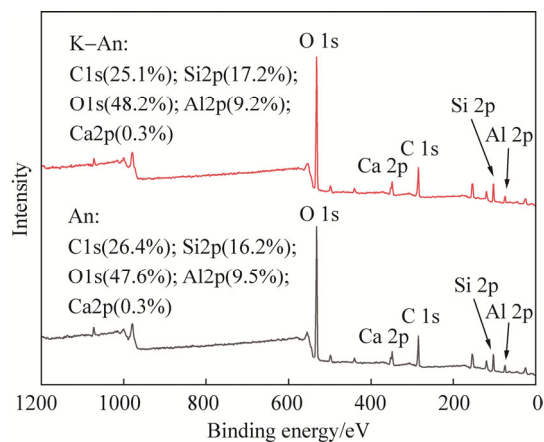


图 2 An 和 K-An 的 SEM 照片及 Si、Al、O 元素含量
Fig. 2 SEM images and Si, Al, and O elemental content of An and K-An

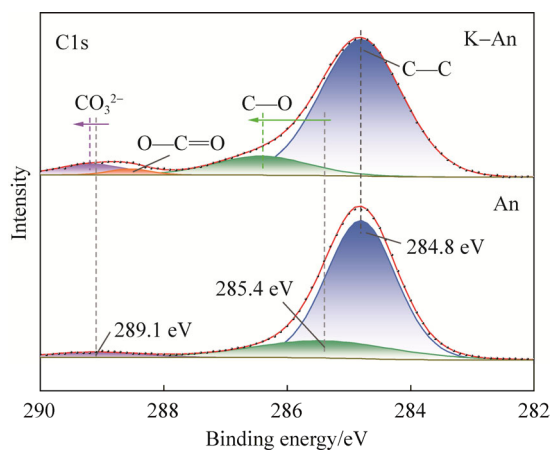
为深入探究 KH570 对 An 表面化学状态的影响, 本工作采用 XPS 对 An 和 K-An 的表面元素组成及化学键合状态进行表征。图 3a~图 3c 为经碳校正(以 284.8 eV 的 $\text{C}1\text{s}$ 峰为基准)后的 XPS 全谱及 $\text{C}1\text{s}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 轨道的分峰谱。具体而言, KH570 改性后样品表面 Si 与 O 元素相对含量均明显提升, 该结果与前期 EDS 所揭示的元素变化趋势一致, 进

一步支持了表面化学改性的有效性。此外, 对比 K-An 和 An 的 $\text{C}1\text{s}$ 谱可得, 经 KH570 改性处理后, An 位于 285.4 eV 的 $\text{C}-\text{O}$ 键峰和 289.1 eV 的 CO_3^{2-} 键峰均向更高结合能位置偏移。同时, K-An 在 288.5 eV 处新增的 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 键峰可归因于 KH570 分子中酯基官能团在 An 表面的接枝^[50]。相应地, 对比二者 $\text{O}1\text{s}$ 谱发现, 改性样品的 $\text{O}1\text{s}$ 主峰同样向

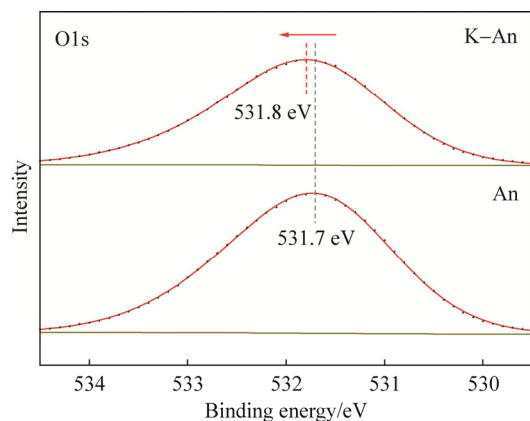
更高结合能偏移,表明 An 表面氧原子的化学环境发生变化,这可能源于 KH570 与其表面形成的新化学键^[51]。



(a) XPS spectra of An and K-An



(b) C1s spectra of An and K-An



(c) O1s spectrum of An and K-An

图3 An和K-An的XPS谱和C1s光谱、O1s光谱
Fig. 3 XPS, C1s and O1s spectra of An and K-An

通过对 An 及 K-An 的表面特性对比分析表明, KH570 通过 —OCH_3 的水解与 An 表面的 —OH 发生缩合反应形成稳定的 Si—O—Si 共价键,从而在 An 表面构建了有机疏水分子层,使其亲水性和表面能

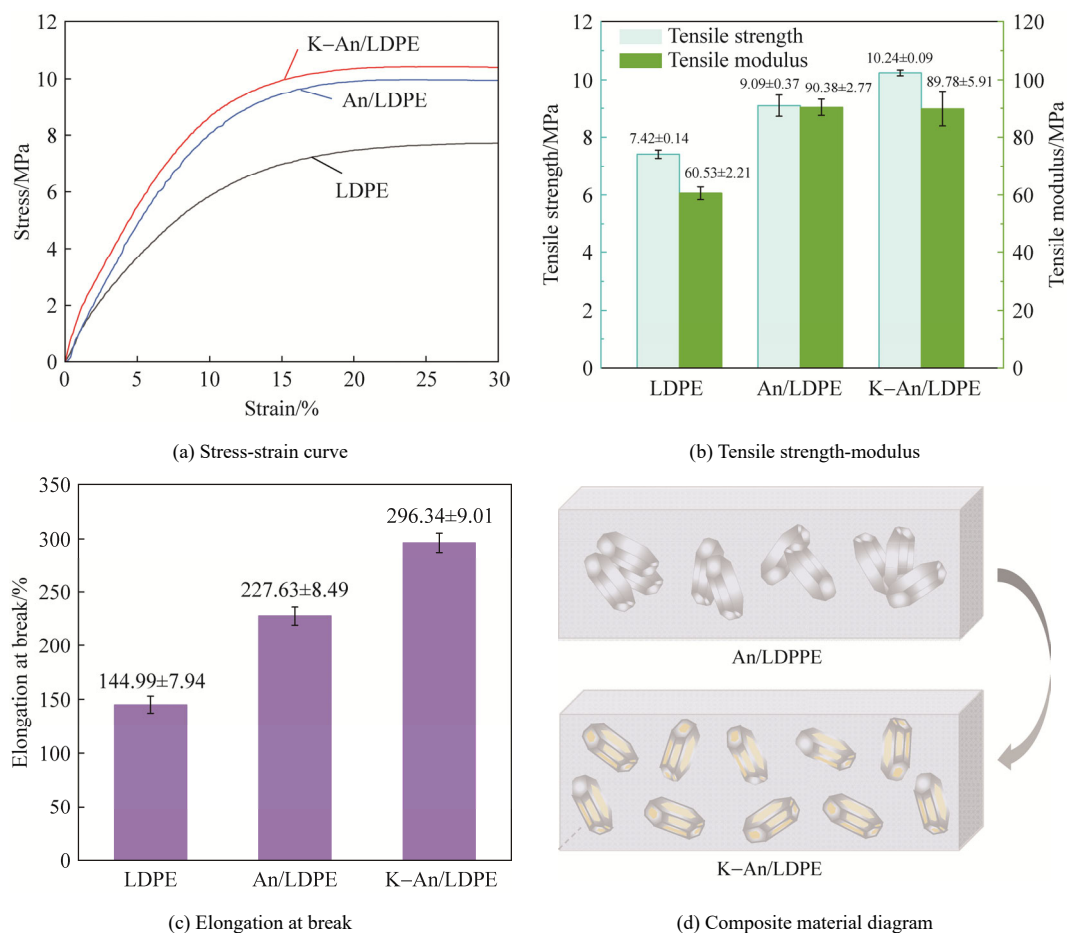
明显降低,低表面能有效削弱了 An 颗粒间因高极性引起的强相互作用,从而减少了二次团聚的驱动力^[52]。这种化学键合区别于分子间范德华力或氢键吸附等物理作用,具有更高的稳定性和持久性。此外,An 的表面改性为增强其与 LDPE 基体间的相容性搭建了有效的分子“桥梁”,可使 KH570 分子的有机端 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO—}$ 与 LDPE 分子链发生缠结,从而为改善 LDPE 基复合材料性能提供可靠的界面保障^[53]。

2.2 LDPE 基复合材料的性能

2.2.1 拉伸性能 采用熔融共混法制备了 LDPE、An 填充 LDPE 复合材料(An/LDPE)和改性 An 填充 LDPE 复合材料(K-An/LDPE),并比较其拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率(图 4a~图 4c)。此外,通过 SEM 和 EDS 对 An/LDPE 和 K-An/LDPE 复合材料的断面微观形貌及元素分布情况进行了表征(图 5a 和图 5b)。

与 LDPE 相比,An/LDPE 和 K-An/LDPE 复合材料的拉伸性能均得到有效提升。LDPE 的拉伸强度为 7.42 MPa,拉伸模量为 60.53 MPa,断裂伸长率为 144.99%。添加未改性 An 后,An/LDPE 复合材料的拉伸性能得到改善,拉伸强度提高至 9.09 MPa,拉伸模量提高至 90.38 MPa,断裂伸长率增至 227.63%,这可归因于 An 能有效承担载荷,在一定程度上抑制了 LDPE 分子链的滑移^[54, 55]。然而,其断面形貌显示(图 5a)未改性 An 与 LDPE 相容性较差,断面存在明显间隙和剥离,且 C、O、Ca、Al、Si 等特征元素局部富集。此外,K-An/LDPE 复合材料展现出更好的拉伸性能,拉伸强度达到 10.24 MPa,断裂伸长率提升至 296.34%,较 LDPE 分别提高了 38.01%和 104.39%。其断面平整,未出现明显的间隙和剥离(图 5b),C、O、Ca、Al、Si 等特征元素在基体中均匀分散。

如图 4d 所示,An 在 LDPE 基体中存在明显的团聚现象,这可归因于其高表面能导致颗粒间强相互作用形成聚集体,引发应力集中,从而在拉伸过程中易产生界面脱黏和裂纹扩展,限制了基体拉伸性能的提升^[56]。经 KH570 改性后,An 颗粒表面形成与基体具有良好相容性的有机分子层,使其表面能降低,有效抑制了 An 颗粒间的团聚倾向,实现了 K-An 在基体中的均匀分散。同时,提升的界面结合强度有利于载荷高效传递,减少了界面处的能量耗散和结构薄弱区的形成,进一步增强复合材料的承载能力和延展性^[57, 58]。



Number of repeated tests for each sample group in Figures 4a~4c: 5.

图 4 LDPE、An/LDPE 和 K-An/LDPE 复合材料的拉伸性能及示意图

Fig. 4 Tensile properties and schematic diagram of LDPE, An/LDPE, and K-An/LDPE composite materials

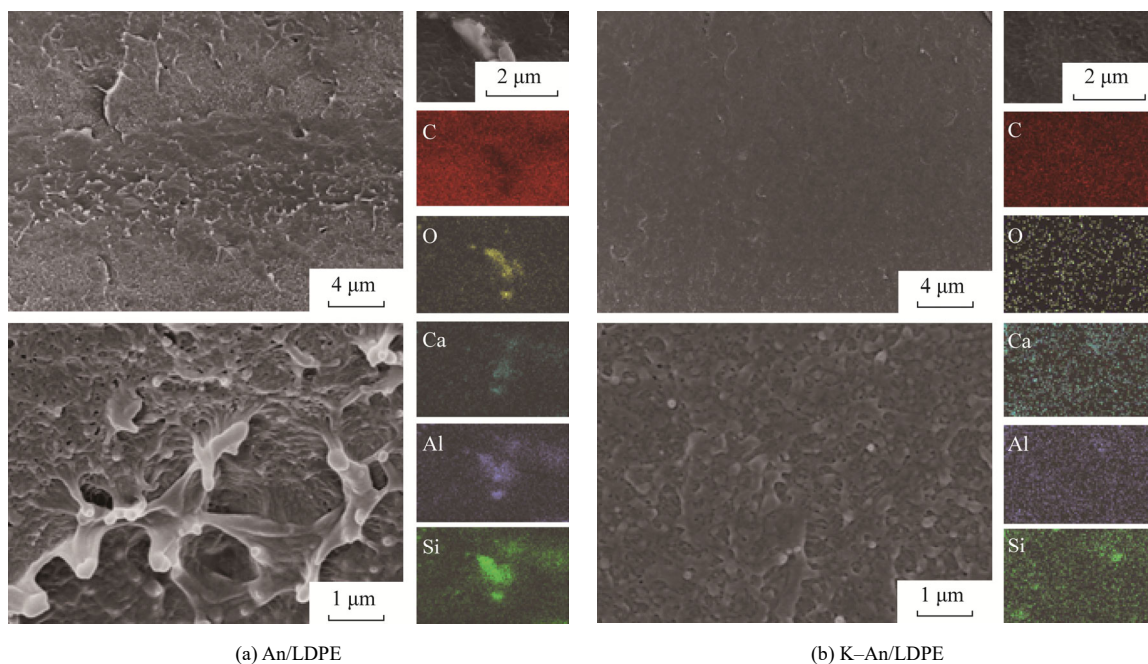


图 5 An/LDPE 和 K-An/LDPE 复合材料的断面形貌及 C、O、Ca、Al、Si 元素分布

Fig. 5 Cross-sectional morphology and distribution of C, O, Ca, Al, and Si elements in An/LDPE and K-An/LDPE composite materials

以上结果表明, 本工作制备的 K-An/LDPE 复合材料展现出良好的拉伸性能, 其拉伸强度达 10.24 MPa, 拉伸模量为 89.78 MPa, 断裂伸长率达 296.34%。这些力学性能指标不仅优于纯 LDPE 基体, 同时也满足 GB/T 18173.1—2012《高分子防水材料 第 1 部分: 片材》^[59]中对树脂类防水卷材的相关力学性能要求(拉伸强度 ≥ 10 MPa、断裂伸长率 $\geq 150\%$), 以及 GB/T 10457—2021《食品用塑料自粘保鲜膜质量通则》^[60]中对普通 PE 类保鲜膜的基本力学性能要求(拉伸强度 ≥ 10 MPa、断裂伸长率 $\geq 120\%$)。因此, 该复合材料在建筑、包装等行业中具有潜在的应用前景。

2.2.2 热稳定性 图 6 展示了 LDPE 与 K-An/LDPE 复合材料的热分解行为, 整体热解过程可分为 2 个主要的失重阶段。第 1 阶段(300~450 °C)吸附水的损失是导致 LDPE 及其复合材料缓慢失重的原因^[61]。第 2 阶段(约 450~500 °C)为主要热解阶段, LDPE 及其复合材料因主链 C—C 键断裂生成低分子烃类和挥发产物而迅速失重, 并在热失重曲线上呈现单峰特征^[62, 63]。500 °C 后, LDPE 几乎完

全分解, 仅余 0.07%的残炭, 而 K-An/LDPE 仍保留 15.05%的残炭。K-An/LDPE 的最大热失重速率小于 LDPE, 在 450~500 °C 区间的失重幅度更小, 且峰形更平缓, 表明改性钙长石可能在一定程度上延缓 LDPE 基体的分解并抑制裂解速率, 从而赋予材料更优的热稳定性。

3 结论

本工作系统阐明了 KH570 对 An 的表面改性机理及其对 LDPE 基复合材料拉伸性能和热稳定性的增强作用。KH570 与 An 表面的—OH 基团发生缩合反应, 形成稳定的有机疏水层。该反应有效降低了 An 的表面亲水性, 减小了其 LDPE 之间的界面能差异, 从而明显改善了两者的界面相容性。与 LDPE 相比, K-An/LDPE 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和拉伸模量分别提高 38.01%、104.39%和 48.32%, 热分解残炭量由 0.07%增加至 15.05%。这种增强可归因于 An 架状骨架的高刚性与热稳定性、K-An 与基体形成的强界面结合, 以及其均匀分散形成的连续热障网络。

本工作的结果表明, 钙长石用作低密度聚乙烯的增强填料, 具有力学性能良好、热稳定性高等优势, 在建筑防水材料和高性能包装等工程应用领域有重要的应用潜力。鉴于钙长石原矿资源的广泛性和低成本特性, 有关钙长石用作更多类型聚合物无机填料的方法和条件值得继续深入研究。

参考文献:

- [1] POH L, WU Q, CHEN Y D, et al. Characterization of industrial low-density polyethylene: A thermal, dynamic mechanical, and rheological investigation[J]. *Rheol Acta*, 2022, 61(10): 701–720.
- [2] ELHRARI W. The influence of LDPE content on the mechanical properties of HDPE/LDPE blends[J]. *Res Dev Mater Sci*, 2018, 7(5): 791–797.
- [3] BACKENS S, OFE S, SCHMIDT S, et al. Influence of peroxide cross-linking temperature and time on mechanical, physical and thermal properties of polyethylene[J]. *Mater Test*, 2022, 64(2): 186–194.
- [4] KHAN I, KHAN I, SAEED K, et al. Polymer nanocomposites: An overview[M]//*Smart Polymer Nanocomposites*. Amsterdam: Elsevier, 2023: 167–184.
- [5] KHARMOUDI H, LAMTAI A, ELKOUN S, et al. Effect of additives on thermal degradation and crack propagation properties of recycled polyethylene blends[J]. *Polymers*, 2024, 16(14): 2060.
- [6] 吕国诚, 刘昊, 周熠, 等. 若干黏土矿物的基础和应用研究[J]. *矿物学报*, 2024, 44(5): 702–714.
- [7] LV Guocheng, LIU Hao, ZHOU Yi, et al. *Acta Mineral Sin*, 2024, 44(5): 702–714.
- [7] ZHANG Y M, ZHANG A, KANG L L, et al. Mechanical properties

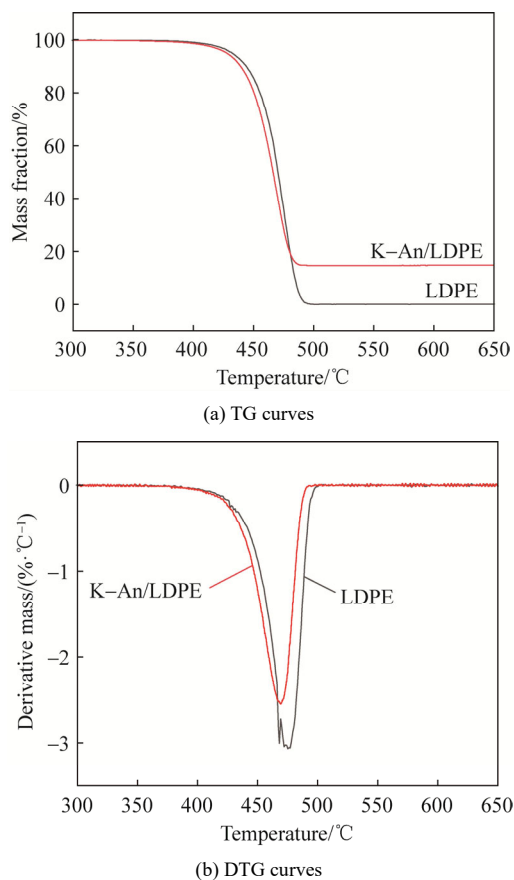


图 6 LDPE 和 K-An/LDPE 复合材料的 TG 及 DTG 曲线
Fig. 6 TG and DTG curves of LDPE and K-An/LDPE composites

- and thermal stability of kaolinite/emulsion polymerization styrene butadiene rubber composite prepared by latex blending method[J]. *Polym Sci Ser A*, 2020, 62(4): 407–421.
- [8] AL-JUMAILI S K, ALKARON W A, ATSHAN M Y. Mechanical, thermal, and morphological properties of low-density polyethylene nanocomposites reinforced with montmorillonite: Fabrication and characterizations[J]. *Cogent Eng*, 2023, 10: 2204550.
- [9] MALLIK A, BARIK A K, PAL B. Comparative studies on physico-mechanical properties of composite materials of low density polyethylene and raw/calcined Kaolin[J]. *J Asian Ceram Soc*, 2015, 3(2): 212–216.
- [10] 董发勤, 张宝述, 王维清, 等. 天然纤维水镁石阻燃剂的复合性能研究[J]. *非金属矿*, 2009, 32(6): 33–36.
DONG Faqin, ZHANG Baoshu, WANG Weiqing, et al. *Non Met Mines*, 2009, 32(6): 33–36.
- [11] 孙志明, 郭永昌, 段永威, 等. 煤矸石电厂灰渣改性填充聚丙烯复合材料的性能[J]. *中国粉体技术*, 2018, 24(3): 1–5.
SUN Zhiming, GUO Yongchang, DUAN Yongwei, et al. *China Powder Sci Technol*, 2018, 24(3): 1–5.
- [12] 杨华明, 曹建红, 敖伟琴, 等. 超细滑石粉填充PP的增强效应[J]. *中国塑料*, 2003, 17(1): 82–84.
YANG Huaming, CAO Jianhong, AO Weiqin, et al. *China Plast*, 2003, 17(1): 82–84.
- [13] 杜培鑫, 袁鹏, 庄官政. 纳米管状埃洛石的应用矿物学研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(6): 77–86.
DU Peixin, YUAN Peng, ZHUANG Guanzheng. *Conserv Util Miner Resour*, 2019, 39(6): 77–86.
- [14] 赵华华, 宋焕玲, 陶新姚, 等. 层状硅酸盐黏土/硅橡胶纳米复合材料的性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(2): 493–504.
ZHAO Huahua, SONG Huanling, TAO Xinyao, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2021, 40(2): 493–504.
- [15] PAKHOMOVA A, SIMONOVA D, KOEMETS I, et al. Polymorphism of feldspars above 10 GPa[J]. *Nat Commun*, 2020, 11: 2721.
- [16] DEVORE G W. Al: Si positions in ordered plagioclase feldspars[J]. *Z Für Kristallogr Cryst Mater*, 1956, 107(1–6): 247–264.
- [17] CARPENTER M A, ANGEL R J, FINGER L W. Calibration of Al/Si order variations in anorthite[J]. *Contr Mineral And Petrol*, 1990, 104(4): 471–480.
- [18] MYSEN B. Structure of aluminosilicate melts[J]. *ISIJ Int*, 2021, 61(12): 2866–2881.
- [19] AGATHOPOULOS S, TULYAGANOV D U, MARQUES P A A P, et al. The fluorapatite–anorthite system in biomedicine[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(7): 1317–1331.
- [20] WU J F, YU J Q, XU X H, et al. Preparation and thermal shock resistance of anorthite solar thermal energy storage ceramics from magnesium slag[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(22): 33604–33614.
- [21] OMERAŠEVIĆ M, KRSMANOVIĆ M, RADOVANOVIĆ Ž, et al. Mechanical properties and thermal shock resistance of anorthite ceramics obtained by slip casting[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(3): 5787–5795.
- [22] FRANCESCHI G, CONTI A, LEZUO L C, et al. NH₃ adsorption and competition with H₂O on a hydroxylated aluminosilicate surface[J]. *J Chem Phys*, 2024, 160(16): 164312.
- [23] FRANCESCHI G, CONTI A, LEZUO L C, et al. How water binds to microcline feldspar (001)[J]. *J Phys Chem Lett*, 2024, 15(1): 15–22.
- [24] CHEN L, WORTHY S E, GU W J, et al. The effects of ammonium and ammonium cations on the ice nucleation activity of K-feldspar[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2023, 128(24): e2023JD039971.
- [25] BORISKINA S V. An ode to polyethylene[J]. *MRS Energy Sustain*, 2019, 6: 14.
- [26] AL-GUNAID T A, KRUPA I, OUEDERNI M, et al. Enhancement of adhesion characteristics of low-density polyethylene using atmospheric plasma initiated-grafting of polyethylene glycol[J]. *Polymers*, 2021, 13(8): 1309.
- [27] ALATEYAH A I, DHAKAL H N, ZHANG Z Y. Processing, properties, and applications of polymer nanocomposites based on layer silicates: A review[J]. *Adv Polym Technol*, 2013, 32(4): adv.21368.
- [28] 李世恒, 张保敬, 朱超琼, 等. 改性蒙脱石对聚醚酰亚胺复合电介质高温储能性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(7): 1962–1970.
LI Shiheng, ZHANG Baojing, ZHU Chaoqiong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2025, 53(7): 1962–1970.
- [29] CALAMBAS H L, FONSECA A, ADAMES D, et al. Physical-mechanical behavior and water-barrier properties of biopolymers-clay nanocomposites[J]. *Molecules*, 2021, 26(21): 6734.
- [30] STIEGLER L M S, LUCHS T, HIRSCH A. Shell-by-shell functionalization of inorganic nanoparticles[J]. *Chemistry A European J*, 2020, 26(39): 8483–8498.
- [31] CASHIN V B, ELDRIDGE D S, YU A M, et al. Surface functionalization and manipulation of mesoporous silica adsorbents for improved removal of pollutants: A review[J]. *Environ Sci: Water Res Technol*, 2018, 4(2): 110–128.
- [32] 曲天晨, 谭道永, 董发勤, 等. 埃洛石悬浮液稳定性研究[J]. *非金属矿*, 2018, 41(6): 4–6.
QU Tianchen, TAN Daoyong, DONG Faqin, et al. *Non Met Mines*, 2018, 41(6): 4–6.
- [33] KONAKANCHI A, ALLA R K, GUDURI V. Silane coupling agents–Benevolent binders in composites[J]. *Trends Biomater Artif Organs*, 2017, 31(3): 108–113.
- [34] HU Y W, LIU Y, ZHENG S H, et al. Progress in application of silane coupling agent for clay modification to flame retardant polymer[J]. *Molecules*, 2024, 29(17): 4143.
- [35] XIE Y J, HILL C A S, XIAO Z F, et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review[J]. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 2010, 41(7): 806–819.
- [36] LI P Y, MA L Y, REN Z J, et al. Application of dual silane coupling agent-assisted surface-modified quartz powder in epoxy matrix for performance enhancement[J]. *Minerals*, 2022, 12(7): 784.
- [37] PLUEDDEMANN E P. Performance of silane coupling agents[M]//*Silane Coupling Agents*. Boston, MA: Springer US, 1991: 153–181.
- [38] LIU J X, LIU Z Q, ZHANG X L, et al. Wettability and wettability modification methods of porous transport layer in polymer electrolyte membrane electrolysis cells (PEMEC): A review[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2023, 48(69): 26629–26651.
- [39] PEI M, SHANG X Y, XU Y H, et al. Preparation and properties of silane coupling agent modified vermiculite and its composite films[J]. *Polym Compos*, 2023, 44(10): 7040–7057.
- [40] LIU Z G, XIE Y T, YANG L R, et al. The mechanical strength of sulphoaluminate cement-gypsum composite material reinforced with polypropylene fibers synergistically modified by KH570 and nano-SiO₂[J]. *Compos Interfaces*, 2022, 29(11): 1249–1265.
- [41] AHMAD FAUZI A A, OSMAN A F, ALRASHDI A A, et al. On the use of dolomite as a mineral filler and co-filler in the field of polymer

- composites: a review[J]. *Polymers*, 2022, 14(14): 2843.
- [42] SAROHA A. The role of nanotechnology in enhancing the mechanical properties of composite materials[J]. *Univers Res Rep*, 2024, 11(5): 10–14.
- [43] ONITIRI M A, AKINLABI E T. Effects of particle size and particle loading on the tensile properties of iron-ore-tailing-filled epoxy and polypropylene composites[J]. *Mech Compos Mater*, 2017, 52(6): 817–828.
- [44] KANGO S, KALIA S, CELLI A, et al. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites: A review[J]. *Prog Polym Sci*, 2013, 38(8): 1232–1261.
- [45] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 1040.1—2018 塑料 拉伸性能的测定 第1部分: 总则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [46] GARCIA-ESCOBAR F, BONILLA-RIOS J, ESPINOZA-MARTINEZ A B, et al. Halloysite silanization in polyethylene terephthalate composites for bottling and packaging applications[J]. *J Mater Sci*, 2021, 56(29): 16376–16386.
- [47] SUN Y, LIU S Y, WEN Q B, et al. Experimental and DFT simulation studies on the mechanism of acid and alkali promoted dissolution of albite[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, 641: 158475.
- [48] ZHANG Q S, SHENG H Q, LI J L, et al. Study on the mechanism of mechanical properties and wind leakage sealing effect of KH570-enhanced VAE/cement materials[J]. *Materials*, 2025, 18(6): 1205.
- [49] CHEN K, LI P, LI X G, et al. Effect of silane coupling agent on compatibility interface and properties of wheat straw/polylactic acid composites[J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 182: 2108–2116.
- [50] ZHANG Y P, DING C, ZHANG N, et al. Surface modification of silica micro-powder by titanate coupling agent and its utilization in PVC based composite[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 307: 124933.
- [51] CHENG G J, LUO J Q, QIAN J S, et al. Surface modification of nano-TiN by using silane coupling agent[J]. *Mater Sci Pol*, 2014, 32(2): 214–219.
- [52] BI M Q, DU Y T, RAO X, et al. Study on the corona aging characteristics of KH570-modified nano-Al(OH)₃ cycloaliphatic epoxy resin in hygrothermal environments[J]. *Mater Chem Phys*, 2025, 332: 130190.
- [53] CAO L Q, WANG L M, XU L H, et al. Controllable growth of Cu–Bi Co-doped ZnO nanospheres on cotton fabrics and a study on their photocatalytic performance in visible light[J]. *RSC Adv*, 2021, 11(47): 29416–29425.
- [54] JORDAN J, JACOB K I, TANNENBAUM R, et al. Experimental trends in polymer nanocomposites: A review[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, 393(1–2): 1–11.
- [55] AWAN M O, SHAKOOR A, REHAN M S, et al. Development of HDPE composites with improved mechanical properties using calcium carbonate and NanoClay[J]. *Phys B Condens Matter*, 2021, 606: 412568.
- [56] CHEE C Y, SONG N L, ABDULLAH L C, et al. Characterization of mechanical properties: Low-density polyethylene nanocomposite using nanoalumina particle as filler[J]. *J Nanomater*, 2012, 2012: 215978.
- [57] ZHANG Y J, NATSUKI J, LIU W Y, et al. Hybrid passive cooling composites based on silane-bridged titanium dioxide and low-density polyethylene[J]. *Polym Compos*, 2025, 46(14): 12805–12817.
- [58] JIANG H T, GAO J G, ZHANG X H, et al. Composite micro-nanoarchitectonics of MMT-SiO₂: Space charge characteristics under tensile state[J]. *Polymers*, 2021, 13(24): 4354.
- [59] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 18173.1—2012 高分子防水材料 第1部分: 片材[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [60] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 10457—2021 食品用塑料自粘保鲜膜质量通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [61] RAY S, COONEY R P. Thermal degradation of polymer and polymer composites[M]//*Handbook of Environmental Degradation of Materials*. Amsterdam: Elsevier, 2018: 185–206.
- [62] WANG Z, WEI R C, NING X Y, et al. Thermal degradation properties of LDPE insulation for new and aged fine wires[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2019, 137(2): 461–471.
- [63] HU W H, SÁROSSY Z, JENSEN A D, et al. Two-stage fixed-bed low-density polyethylene pyrolysis: Influence of using different catalytic materials in the second stage[J]. *Energy Fuels*, 2023, 37(23): 19063–19075.

作者贡献声明:

谢庆斌: 设计研究方法和实验方案、撰写初稿
曾佳敏: 调查研究、数据管理、分析/综合数据并推导结论
张庆成: 论文构思、软件使用、验证、绘制图表、审阅与修订
唐武飞: 分析/综合数据并推导结论、审阅与修订
李天悦: 调查研究、数据管理、分析/综合数据并推导结论
张明轩: 设计研究方法、分析/综合数据并推导结论
庄官政: 项目管理监督指导、审阅与修订
袁鹏: 项目管理监督指导、审阅与修订

Surface Modification of Anorthite and its Effect on Performance of Low-Density Polyethylene

XIE Qingbin¹, ZENG Jiamin¹, ZHANG Qingcheng¹, TANG Wufei³, LI Tianyue¹, ZHANG Mingxuan²,
ZHUANG Guanzheng¹, YUAN Peng¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;
2. Jiangsu Qunxin Powder Technology Co., Ltd., Yangzhou 225000, Jiangsu, China; 3. College of Chemistry and Bioengineering,
Hunan University of Science and Engineering, Changsha 425199, China)

Extended Abstract

Introduction Low-density polyethylene (LDPE) is limited in its high-end applications due to insufficient mechanical and thermal

properties. Using silicate minerals as fillers is an effective strategy, as they possess high modulus, thermal stability, and abundance. Anorthite (An), as a framework silicate mineral, is a highly promising candidate material. However, its hydrophilic surface is incompatible with the hydrophobic LDPE, thus hindering the performance. Silane coupling agent (*i.e.*, KH570) can improve interfacial bonding, but its role in the An/LDPE system remains unclear. In this study, the effect of KH570-modified An on the LDPE performance was investigated, offering some insights into the development of high-performance LDPE composites and the efficient utilization of An resources.

Methods The silane coupling agent KH570 was used to modify An. KH570 was hydrolyzed in an ethanol–water solution (7 : 3 v/v) and reacted with An at 80 °C for 6 h. After centrifugation, washing, and drying, modified anorthite (K–An) was obtained. K–An/LDPE composites (in a mass ratio of 95 : 5) were fabricated *via* melt blending with a twin-screw extruder (130–180 °C) followed by hot pressing. The modification mechanism was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT–IR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The morphology and dispersion were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The surface wettability was determined by contact angle measurement. The mechanical properties were determined by tensile testing (ISO 527-1), and the thermal stability was determined by thermogravimetric analysis/derivative thermogravimetry (TG/DTG).

Results and discussion KH570 effectively modifies the chemical properties of the surface of An without altering its crystal structure or morphology. The FT–IR and XPS spectra confirm the formation of covalent bonds, enhancing the hydrophobicity of the An surface and improving its dispersibility in LDPE. The mesoporous structure remains stable, and the distribution of small pores is improved, indicating a regulatory effect on the pore characteristics. The K–An/LDPE composite material exhibits excellent tensile strength, elongation, and thermal stability due to the rigidity of An, intense interfacial bonding, and thermal barrier effects, highlighting its potential as an LDPE reinforcing filler.

Conclusions KH570 could react with -OH groups on the surface of An to form stable bonds, reducing surface polarity, while preserving its crystal morphology, thereby lowering the interfacial energy difference with LDPE and enhancing compatibility. As a result, K–An/LDPE composites modified with KH570 showed enhanced tensile strength, elongation at break, tensile modulus and thermal residue, which could be increased by 38.01%, 104.39%, 48.32%, and 15.05%, respectively. This was attributed to the rigidity and thermal stability of the An framework, intense interfacial bonding, and a uniform thermal barrier network.

Keywords anorthite; surface modification; low-density polyethylene composite materials