

γ 射线辐照法制备的聚醋酸乙烯酯/蒙脱土纳米复合材料 与高密度聚乙烯共混物的研究

丁运生^{1,2} 张志成¹

¹(中国科学技术大学化学与材料学院 合肥 230026)

²(合肥工业大学化工学院 合肥 230009)

摘要 利用 γ 射线辐照法,引发醋酸乙烯酯在蒙脱土中的原位插层聚合。X射线衍射测试结果表明,所制得的聚醋酸乙烯酯/蒙脱土复合材料为纳米复合材料,透视电子显微镜观察结果更给予了直观说明。扫描电镜测试结果表明,醋酸乙烯酯/蒙脱土纳米复合材料与高密度聚乙烯共混有助于片状蒙脱土纳米粒子在高密度聚乙烯基体中的均匀分散。而且由于蒙脱土片晶包裹在与高密度聚乙烯相容性较好的聚醋酸乙烯酯中,有助于提高复合材料的相容性。热失重测试结果说明,蒙脱土纳米粒子的存在有助于高密度聚乙烯热稳定性的提高。力学性能测试结果表明,聚醋酸乙烯酯/蒙脱土复合材料与高密度聚乙烯共混后,其力学性能得到了改善。阻隔性能测试结果显示,聚醋酸乙烯酯/蒙脱土/高密度聚乙烯纳米复合材料对水蒸气的阻隔性能优于高密度聚乙烯。

关键词 γ 射线辐照,高密度聚乙烯,聚醋酸乙烯酯,蒙脱土,纳米复合材料,阻隔性能

中图分类号 O63

高密度聚乙烯(HDPE)作为一种广泛应用的通用塑料,具有优良的性能。如:较高的强度,对水蒸气阻隔性能较好,而且价格低廉,成型加工容易,因而广泛应用于各个领域。尤其在包装领域,以HDPE为主要原料制成的各种包装容器已经取代或正在取代金属、陶瓷和玻璃等材料制成的容器。但HDPE对有机溶剂的阻隔性能较差,其应用受到限制,在对水蒸气阻隔性要求较高的场合^[1],HDPE也难满足要求。研究及实践表明,将HDPE同其它物质共混以提高其阻隔性能是一种较常用而且有效的方法^[2]。聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料是近年来获得广泛研究的一种新型复合材料,具有优良的综合性能,复合材料中片状结构硅酸盐的存在会降低其对溶剂等小分子的吸附,延长小分子在复合材料中的传输路径等效效应,从而有效提高材料的阻隔性能^[3-9]。

γ 射线辐照聚合与传统热法和引发剂引发的聚合相比,具有反应温度低、聚合过程平稳、能耗小、成本低、产物纯净,容易实现规模化生产等优点。另外,由于辐射聚合系由外部射线能量引发进行,通过调节射线剂量与剂量率可方便地控制辐射聚

合的进程、聚合物的分子量及其分布。辐射聚合还具有适应性广,液相、气相与固相下均可反应的特点^[10-11]。

利用 γ 射线辐照法制备聚醋酸乙烯酯(PVAC)/蒙脱土(MMT)纳米复合材料,并将制得的复合材料与HDPE共混,实现材料性能的改善是本研究的目的。

1 实验材料和方法

1.1 原料和试剂

HDPE,齐鲁石化公司,MI=6.0-9.0g/10min, $\rho=0.955-0.959\text{g/cm}^3$;PVAC/MMT纳米复合材料,自制;PVAC,自制;其余试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

⁶⁰Co辐照源,22.2 $\times 10^{14}$ Bq,中国科学技术大学高分子系辐射化学教研室;SKB-160炼塑机,上海橡胶厂;Philips X'Pert PRO SUPER X射线衍射仪,Philips公司;X-650扫描电镜,日本Hitachi公司;H-800透射电镜,日本Hitachi公司;热分析仪,

教育部博士点基金(2000035805)资助

第一作者:丁运生,男,1968年3月出生,1997年毕业于合肥工业大学高分子材料专业,硕士,副教授,现为中国科技大学高分子化学与物理专业,博士研究生

收稿日期:初稿 2003-05-26,修回 2003-07-14

Shimadzu TGA-50H; DCS 5000 万能材料试验机, 日本 Shimadzu 公司; UJ-4 冲击试验机, 承德实验机厂。

1.3 PVAC-MMT 纳米复合材料及其与 HDPE 共混物的制备

按照文献[12], 利用 γ 射线辐照法制备 PVAC 与 PVAC-MMT 纳米复合材料 (MMT 的质量百分含量为 10%)。把制得的 PVAC 与 HDPE 按质量比为 1/4 在 SKB-160 炼塑机进行混炼, 制得共混物 PHP; 用同样的方法, 按 PVAC-MMT/HDPE 的质量比 1/4 为制得共混物 PMHP。

2 测试与表征

2.1 X 射线衍射(XRD)测试

采用热压成膜的方法制得厚约 1mm 的 HDPE, PHP 和 PMHP 膜供 XRD 测试之用。测试采用 Cu-K α 射线, 加速电压为 40kV, 管电流 100mA, 扫描范围 1.2° — 30° , 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 结果如图 1 所示。

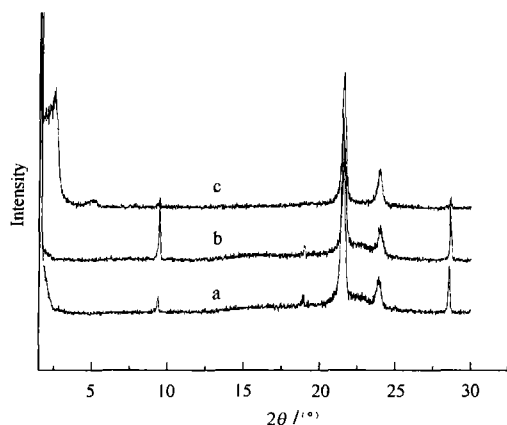


Fig.1 XRD patterns
a. PVAC/HDPE, b. HDPE, c. PVAC-MMT/HDPE

2.2 透射电镜(TEM)观察

γ 射线辐照法制得的 PVAC/MMT 复合材料经低温切片后, 放在铜网上进行观察, 结果如图 2 所示。

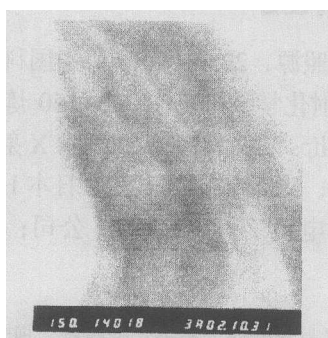


Fig.2 TEM image of PVAC-MMT nanocomposite containing 10% MMT

2.3 扫描电镜(SEM)观察

将材料 PHP 与 PMHP 冲击样条断面截下, 放在丙酮中室温蚀刻 24h, 洗净并真空干燥, 喷金后进行观察, 结果如图 3 所示。

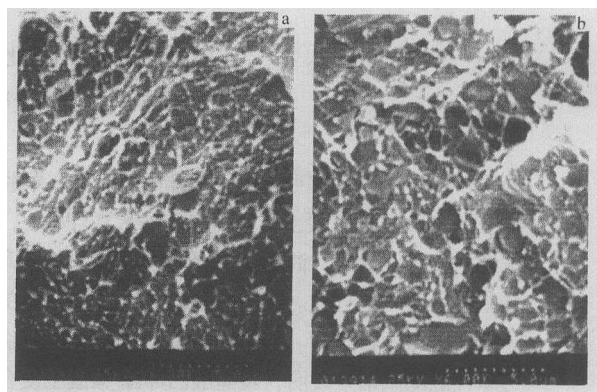


Fig.3 a. SEM of PHP($\times 6000$), b. SEM of PMHP($\times 6000$)

2.4 TGA 测试

样品量 10mg 左右, 氮气氛, 升温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试范围为 25 — 600°C 。结果如图 4 和图 5 所示。

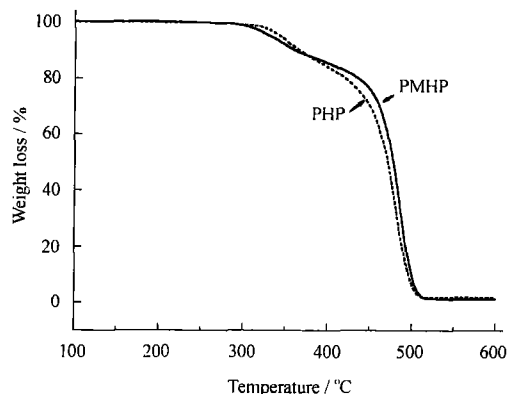


Fig.4 TGA thermogram of PHP and PMHP

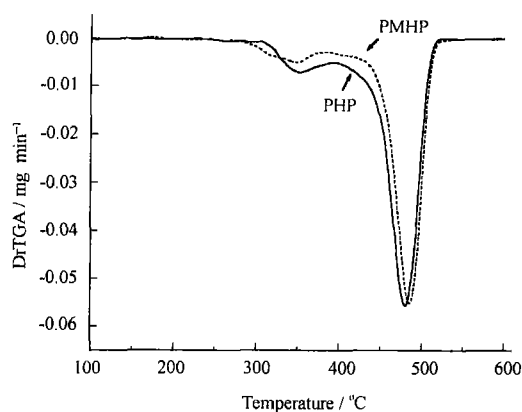


Fig.5 DTGA thermogram of PHP and PMHP

图4和图5为PHP与PMHP的热重(TGA)与微商热重(DTGA)谱图。谱图中反映出PHP与PMHP的热失重均分两步进行,第一步分解对应着PVAC或PVAC-MMT复合材料,第二步分解对应着HDPE。PMHP的初始分解温度(T_{onset})虽然比PHP低,但其两步热分解速率都要比PHP慢;第一步热解的最大失重速率点的温度(T_{p1})两者相差不大,PMHP的第二步热解的最大失重速率点的温度(T_{p2})要明显高于PHP,相关数据列于表1。而且PMHP的第二步热分解温度也明显高于PHP,显示出MMT纳米粒子的存在对基体树脂HDPE有热稳定作用。

Table 1 Thermoanalysis results for PHP and PMHP

Samples	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{p1} / ^\circ\text{C}$	$T_{p2} / ^\circ\text{C}$
PHP	248.57	351.60	480.99
PMHP	244.90	349.16	487.20

2.5 力学性能测试

按照GB/T 1040-92测试拉伸强度和断裂伸长率;按照GB/T 1843-1996测试冲击强度。结果列于表2。

Table 2 Mechanical properties of PHP and PMHP

Samples	Tensile strength (MPa)	Impact strength (kJ/m^2)	Elongation at break (%)
HDPE	24.35	2.34	26%
PHP	22.18	2.57	28%
PMHP	28.18	3.57	38%

从表2可以看出与纯HDPE相比,由于强度较小的PVAC的混入,材料PHP的拉伸强度会下降,但冲击强度与断裂伸长率会有所增大。但PMHP中PVAC-MMT纳米复合粒子的存在使得材料的拉伸强度、冲击强度与断裂伸长率均有所提高。

2.6 阻隔性能测试

蒸汽的渗透系数 P 可以用来衡量材料阻隔性能的大小。参照ASTM D 2681-1989标准测试出水蒸气在材料PHP与PMHP的渗透系数,结果列于表3。

Table 3 Permeation coefficients of water vapor in different materials (28°C)

Samples	PHP	PMHP	HDPE
P ($\text{g}/\text{m}^2\text{24h}$)	0.0076468	0.0020575	0.0065125

3 结果和讨论

3.1 材料的微观结构与形态

图1为HDPE, PHP和PMHP的XRD图。从图1中可以看到,HDPE与PVAC/HDPE共混物(PHP)的XRD图相比,在衍射峰的位置与数量上没有明显差异,但衍射峰的强度有改变。因为共混物的衍射是各组分衍射的叠加,而且各组分对强度的贡献与组成成正比。由于PVAC为非晶聚合物,它与HDPE共混后不会改变其衍射峰的位置与数量,但会使衍射峰的强度减弱。PVAC-MMT复合材料与HDPE共混后有类似情况,但由于MMT为层状晶片所组成的硅酸盐,在X射线的作用下会出现新的衍射峰,所以PVAC-MMT/HDPE(PMHP)中会出现新的衍射峰。新的衍射峰的位置出现在 2θ 为 5.198° 与 2.613° 的位置(θ 为衍射角),对应的MMT的片层间的距离为1.70与3.38nm,而MMT片层间原来的距离约为1nm,显示MMT与VAC在 γ 射线作用下,经过原位插层聚合形成了插层与剥离型的纳米复合材料,图2的PVAC-MMT复合材料的TEM照片也给予了直观的证明,图中白的部分是PVAC,而黑的部分为MMT。

图3a与3b分别为PHP与PMHP的扫描电镜(SEM)照片。图3a显示PHP为两相结构,相容性较好。图3b中有 $0.5\text{--}2\mu\text{m}$ 的分散相颗粒与圆洞,分散相颗粒应是PVAC-MMT纳米复合材料所形成的,而圆洞是样条断裂时颗粒被抽出所造成的。这些分散在HDPE基体中的小颗粒具有微胶囊结构,其内部有硅酸盐晶片存在。这种颗粒的均匀分散有助于在原位插层聚合中形成的MMT晶片在HDPE基体中的分散,而且由于晶片包裹在PVAC中,改善了它和HDPE的相容性。材料的阻隔性能会由于MMT晶片存在和各组分间的良好相容性而得到提高,材料的其它性能也会得到保持或改善。

3.2 材料的阻隔性能

渗透系数 P 越大,材料的阻隔性能越差。表3显示,材料PMHP对水蒸气的阻隔性能较HDPE好,但PHP的阻隔性能较HDPE为差。因为XRD结果显示,PVAC与HDPE共混后会使材料中晶区的含量下降,而蒸气是透不过结晶部分的,结晶部分的减少,导致了PHP对水蒸气阻隔性能的下降。PVAC-MMT与HDPE共混后,材料PMHP中结晶部分也减少,但由于片状MMT纳米粒子的存在所造成的“迷宫效应”延长了水分子在材料中的传输路径,提高了材料的阻隔性能。

4 结论

通过 γ 射线辐照法制备了PVAC-MMT纳米复合材料,并将复合材料与HDPE共混,实现了具有层状结构的MMT在HDPE基体中的分散与复合,分散在HDPE中的MMT晶片会使材料的性能得到改善或赋予材料新的性能,从而实现通用材料的功能化。

参考文献

- Jen-Taut Yeh, Chien-Cheng, Fan Chiang. *Journal of Polymer Research*, 1996, **3**(4): 211-219
- Jen-Taut Yeh, Chien-Chung Chao, Chin-Her Chen. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **76**(14): 1997-2008
- LeBaron P C, WANG Z, Pinnavaia T J. *Applied Clay Science*, 1999, **15**(1-2): 11-29
- Giannelis E P. *Adv Mater*, 1996, **8** (1): 29
- Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M *et al.* *J Mater Res*, 1993, **8** (5): 1179-1184
- Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M *et al.* *J Mater Res*, 1993, **8** (5): 1185-1189
- Lan T, Pinnavaia T J. *Chem Mater*, 1994, **6** (12): 2216-2219
- Messersmith P B, Giannelis E P. *Chem Mater*, 1994, **6** (10): 1719-1725
- Kojima Y, Fujushima A, Usuki A *et al.* *Mater Sci Lett*, 1993, **12** (12): 889-890
- 张志成, 葛学武, 张曼维. *高分子辐射化学*. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2000. 57-60
ZHANG Zhicheng, GE Xuewu, ZHANG Manwei. *Radiat Chem Polym*. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2000. 57-60
- 吴季兰, 戚生初. *辐射化学*. 北京: 原子能出版社, 1993. 235-238
WU Jilan, QI Shengchu. *Radiat Chem*. Beijing: Atomic energy Press, 1993. 235-238
- 丁运生, 张志成, 刘亚军等. *高分子学报*, 2002, (4): 504-508
DING Yunsheng, ZHANG Zhicheng, LIU Yajun *et al.* *Acta Polym Sin*, 2002, (4): 504-508

Study on the blend of HDPE and PVAC-montmorillonite nanocomposite prepared via γ -ray irradiation

DING Yunsheng^{1,2} ZHANG Zhicheng¹

¹ (School of chemistry and materials, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

² (College of chemistry and engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

ABSTRACT The in situ intercalated polymerization of vinyl acetate and montmorillonite clays (MMT) was initiated via γ -ray irradiation. Results of X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) indicate that polyvinyl acetate (PVAC)-montmorillonite clays (MMT) composite was a kind of nanocomposite. Scanning electron microscopy (SEM) testing result shows that the nano-particles of MMT were packaged by PVAC and the capsule particles was formed, so the MMT particles could be better dispersed in the matrix of HDPE when the polyvinyl acetate (PVAC)-montmorillonite (MMT) nanocomposite was melt-blended with HDPE. For the good compatibility of PVAC and HDPE, these capsule particles are also compatible with HDPE. Thermogravimetric analysis (TGA) results show the existence of MMT nano-particles in the HDPE is helpful to increase the thermostability of it, and the mechanical properties of HDPE were improved. Moreover, the PVAC/MMT/HDPE nanocomposite exhibit much better water vapor permeation resistance than HDPE.

KEYWORDS γ -ray irradiation, High density polyethylene, Polyvinyl acetate, Montmorillonite, Nanocomposite, Barrier properties

CLC O63