

乙烯-醋酸乙烯共聚物纳米复合材料的光交联研究

李振中^{1,2} 何伟^{1,2} 王原¹ 郭鸿俊²

¹ (中北大学分校高分子材料研究所 太原 030008)

² (北京工业大学材料科学与工程学院 北京 100022)

摘要 采用紫外照射技术制备了交联乙烯-醋酸乙烯共聚物(Ethylene-vinyl acetate copolymer, EVA)有机蒙脱土(Montmorillonite, MMT)纳米复合材料。分析了MMT对体系凝胶含量的影响,研究了照射时间、温度、样品厚度及实验气氛等实验条件对凝胶含量的影响。结果表明,MMT的存在对EVA的交联反应有良好的促进作用;照射2min,实验温度为100℃时,交联效果较好,体系的凝胶含量达到95%;照射氛围及样品厚度在照射初期对交联反应影响显著,照射2min后,对凝胶含量几乎无影响。

关键词 乙烯-醋酸乙酯共聚物,有机蒙脱土,纳米复合材料,紫外光辐照,交联

中图分类号 TQ316.6⁺4, O632.12, TQ325.1⁺2

纳米复合材料是20世纪80年代末发展起来的新型材料,是分散相的尺度进入纳米量级的聚合物系合金,兼具无机和有机材料的特点,两者间的耦合作用使其具有许多优异性能^[1,2]。紫外光辐照引发交联的聚烯烃材料已应用于许多领域,与高能辐射法和化学交联法相比,紫外光辐照交联的突出特点为辐射能量低^[3-5]、不影响材料本体性能以及照射装置成本低。

近几年来,高聚物的光交联技术发展飞速,已成为聚合物科学的重要分支,也是许多重要工业应用的基础。尤其是聚烯烃类光交联材料,已成功应用于电线电缆护套材料、水管及热收缩管等领域。在这方面,瑞典的Ranby研究组取得突破性的进展,我国的瞿保均课题组研究也较为深入^[6-9]。而有关乙烯-醋酸乙烯共聚物(Ethylene-vinyl acetate copolymer, EVA)/有机蒙脱土(Montmorillonite, MMT)纳米复合材料的光交联研究,还未见报道。本工作以EVA/MMT纳米复合材料为原料,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(Trimethylolpropane triacrylate, TMPTA)为交联剂,二苯甲酮(Benzophenone, BP)为光敏剂,采用紫外辐照法制备了交联EVA/MMT;研究了MMT对体系凝胶含量的影响,探讨了辐照时间、温度、氛围及样品厚度等实验因素与体系凝胶含量的关系。

1 实验材料和方法

1.1 原料和试剂

EVA, 260, 法国ATOFINA公司; MMT, 838A, 经十六烷基三甲基氯化铵有机化处理, 浙江吉安天龙化工厂; BP, 分析纯, 上海化学试剂厂; TMPTA, 分析纯, 比利时UCB公司; 二甲苯, 分析纯, 天津天大化学试剂厂生产; 其余试剂和溶剂均为分析纯。

1.2 设备及仪器

高压汞灯, 2kW, 涿州市蓝天特灯发展有限公司; XSS-300型转矩流变仪, 上海科创橡塑机械设备有限公司; QLB-350×350×2型平板硫化仪, 上海第一橡胶机械厂; D/Max-Ra转靶型小角度X射线衍射, $\lambda=1.54\text{Å}$ (埃), Japan Rigaku; 及各类实验室常用玻璃仪器。

1.3 交联EVA/MMT的制备

按表1的配方将EVA、MMT、光引发剂和交联剂于设定温度下在转矩流变仪中共混10min, 所得共混物用平板硫化仪在130℃下分别压制成1mm及3mm厚的片材。样品辐照: 紫外光对物质的穿透能力不强, 故需将片材加热熔融后立即置于高压汞灯下, 以使样品整体均匀交联。样品距光源150mm。

第一作者: 李振中, 男, 1972年4月出生, 2004年在中国科学技术大学获博士学位, 高分子材料专业, 副教授
收稿日期: 初稿 2006-12-22, 修回 2007-01-25

Table 1 Composition (in %) of the samples

Samples	EVA	MMT	BP	TMPTA
1 #	98	0	1	1
2 #	95	3	1	1

2 测试与表征

2.1 小角 XRD (X-ray diffraction) 分析

室温下用 XRD 测定 EVA/MMT 复合材料中蒙脱土的层间距, 衍射角范围: $1-10^\circ$ 。

2.2 凝胶含量测定

称取一定量的辐照样品, 装入 120 目的钢丝网包内, 二甲苯加热回流 12h, 更换二甲苯继续加热回流 12h; 取出网包, 用红外灯干燥至恒重, 按下式计算:

$$J = \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \times 100\%$$

式中, J 为凝胶含量, %; W_1 为钢丝网的质量, g; W_2 为装入试样后网包的质量, g; W_3 为烘干后网包及残留物的质量, g。

3 结果和讨论

3.1 EVA/MMT 纳米复合材料的 XRD 分析

图 1 是 MMT 和 EVA/MMT 纳米复合材料的 XRD 衍射图谱。利用 XRD 测定硅酸盐片层间距在插层前后的变化, 即不同层内的晶胞(001)面间距的变化, 可观察有机小分子或聚合物大分子插入膨润土层间的效果^[2,10]。图 1 中, MMT 在 $2\theta=4.35^\circ$ 处出现特征衍射峰, 而 EVA/MMT 纳米复合材料在 $2\theta=2.21^\circ$ 处出现特征衍射峰, 即 EVA/MMT 的衍射峰向低角度移动。

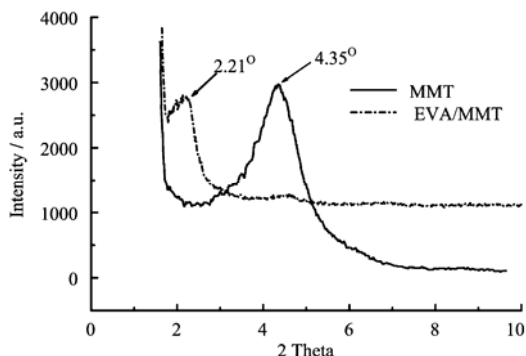


Fig.1 XRD patterns of MMT and EVA/MMT nano-composite

由 Bragg 方程 $2d\sin\theta=\lambda$ 可知, 当 λ 一定 (1.54 Å) 时, d 随 θ 的减小而增大。而 EVA/MMT 纳米复合材料的 2θ 由 MMT 的 4.35° 降至 2.21° , 即膨润土的

层间距由 2.0 nm 增大至 4.0 nm, 层间距扩大近两倍。这表明 EVA 大分子链已经很好的插入到了 MMT 的片层间, 形成了 EVA/MMT 纳米复合材料。

3.2 交联反应的影响因素

3.2.1 辐照时间及 MMT 对体系凝胶含量的影响

图 2 给出了 EVA 及 EVA/MMT 的凝胶含量随辐照时间变化 (样品厚度为 3mm, 1% BP, 1% TMPTA)。两者的凝胶含量都随辐照时间增加, 初期的增长快速, 辐照 2min 后的凝胶含量达一平台。这主要是因为, 此时体系中的光引发剂及交联剂已耗尽, 故凝胶含量几乎不再变化。

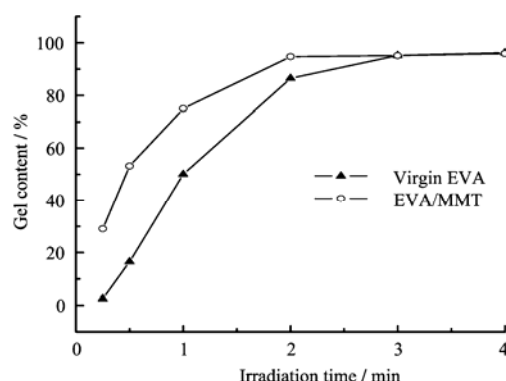


Fig.2 Gel content of virgin EVA and UV-crosslinked EVA/MMT nano-composite

图 2 还表明, 凝胶含量达最大值前, EVA/MMT 体系的凝胶含量明显高于纯 EVA 的凝胶含量。辐照 15s 时, EVA/MMT 体系的凝胶含量为 29.1%, 是纯 EVA 交联体系的 10 倍; 辐照 30s 时, 纯 EVA 体系的凝胶含量为 30.0%, 而 EVA/MMT 体系的凝胶含量已达 53.0%。对此现象尚未找到合理解释, 但可能是由于 MMT 的存在对 EVA 的交联过程起到了一定的催化促进作用, 加快了交联反应的速率, 导致凝胶含量上升。以上分析表明, MMT 的存在对 EVA 的交联反应可以起到良好的促进作用。

3.2.2 温度对 EVA/MMT 纳米复合材料凝胶含量的影响

交联 EVA/MMT 的凝胶含量与实验温度的关系如图 3 所示。温度对体系的凝胶含量影响很大, 辐照 2min 内, 高温条件 (100°C) 下照射的 EVA/MMT 交联物的凝胶含量远高于室温条件下的 EVA/MMT 交联物的凝胶含量。辐照 1min, 100°C 条件下照射产物的凝胶含量为 75.0%, 而室温照射产物的凝胶含量仅为 37.7%; 辐照 2min, 则分别为 94.8% 和 54.2%。这是因为, 温度升高使高聚物的运动单元活化, 加大了与自由基的碰撞几率^[7,8]; 另一方面, 温度高也使高聚物发生体积膨胀, 加大了分子间的自由空间, 即自由体积增加, 有利于聚合物

长链段的运动, 高分子柔顺性变好, 有利于活性自由基的传递。这两个因素都提高了高分子自由基的反应活性, 使聚合物凝胶含量增长。因此, 后续实验都在 100℃ 条件下进行。

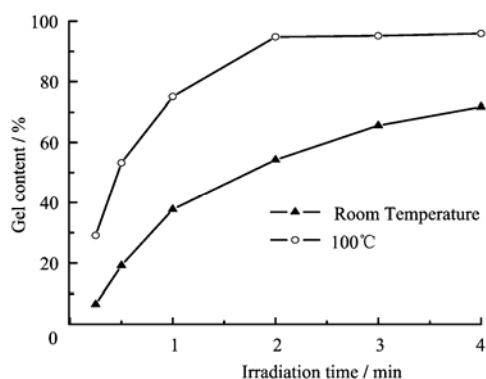


Fig.3 Gel content of EVA/MMT nano-composite irradiated at different temperatures by UV rays

3.2.3 样品厚度对 EVA/MMT 纳米复合材料凝胶含量的影响 图 4 显示了样品厚度对体系凝胶含量的影响。辐照 2min 内, 厚度对体系凝胶含量的影响很大: 1mm 厚的样品在辐照初期(15s)凝胶含量就达 54.4%, 而 3mm 厚样品的凝胶含量仅为 29.1%; 辐照 1min, 则分别为 82.7% 和 75.0%。紫外光对薄样品穿透性好, 引发的初级自由基多, 提高了聚合反应的速率, 但辐照 2min 后, 1mm 的样品出现了降解, 凝胶含量有所降低。3mm 样品则需较长的辐照时间, 才能引发足够多的自由基, 使交联反应充分进行。辐照 2min 后, 3mm 的样品凝胶含量超过了 1mm 样品。这说明在较长的辐照时间内, 样品的厚度对凝胶含量的影响不大。其原因可能是辐照时间足够长时, 能引发大量的初级自由基, 提高交联反应的速率, 并通过交联剂 TMPTA 的作用使聚合反应向深层延伸, 引起凝胶含量的增加。1mm 厚样品在 2min 后出现降解的原因是: 此时交联剂的量越来越少了, 致使交联反应变缓, 而降解反应速率不变, 导致过度光照引起交联度的降低。

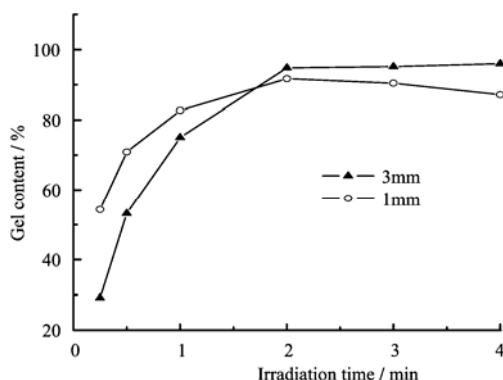


Fig.4 Gel content of UV-crosslinked EVA/MMT nano-composite of different thicknesses

3.2.4 辐照气氛对交联体系凝胶含量的影响 图 5 是辐照气氛(N_2 或空气)对交联 EVA/MMT 体系凝胶含量的影响关系图。在辐照初期, 含 N_2 体系的凝胶含量比空气条件下的凝胶含量高。显然, 空气中的氧起了阻聚作用, 氧的基态是三线态, 可看作是一个双自由基, 极易与其它自由基结合, 夺取材料表面的部分大分子自由基, 生成稳定的过氧化物^[8,11], 不利于交联反应。但照射 2min 后, 随着交联程度的增加, 材料表层的氧越来越少, 氧的阻聚作用会逐渐减弱, 此时空气和 N_2 气氛下照射产物的凝胶含量相差不大。

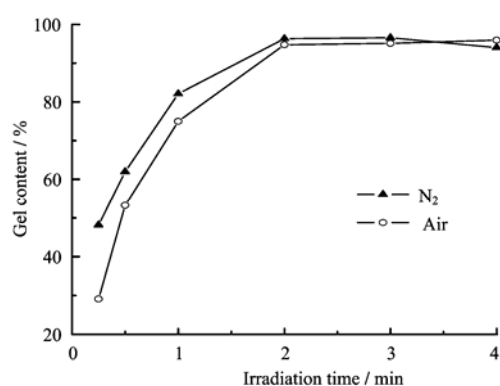


Fig.5 Gel content of virgin EVA and EVA/MMT nano-composite irradiated by UV rays under different atmosphere

4 结论

使用紫外光辐照方法成功制备了交联的 EVA/MMT 纳米复合材料。研究了 MMT 的存在对 EVA 光交联反应的影响, 并对紫外光照射时间、温度、氛围及样品厚度等因素对 EVA/MMT 体系凝胶含量的影响进行了研究。实验结果表明, MMT 的加入能显著改善 EVA 的交联反应。照射时间及实验温度对 EVA/MMT 体系的光交联反应影响显著, 在 100℃ 条件下照射 2min, 体系的凝胶含量可达 95%; 在照射初期, 氛围及样品厚度对体系的交联反应有显著影响, 照射 2min 后, 则几乎没有影响。

参考文献

- 1 赵竹第, 漆宗能, 王佛松, 等. 高分子学报, 1997, 41(5): 519-523
ZHAO Zhudi, QI Zongneng, WANG Fosong, *et al.* Acta Polym Sin, 1997, 41(5): 519-523
- 2 刘立敏, 乔放, 漆宗能, 等. 高分子学报, 1998, 42(3): 304-310
LIU Limin, QIAO Fang, QI Zongneng, *et al.* Acta Polym Sin, 1998, 42(3): 304-310
- 3 Kondo T, Koyama M, Kubota H. J Appl Poly Sci, 1998, 67(9): 2057-2064

- 4 Geuskens G, Etoc A, Michele DM. Euro Poly J, 2000, **36**(2): 265-271
- 5 Junzuo Wang, Bishwa R, Nayaka David Creedb, *et al.* Polymer, 2005, **46**(18): 6897-6909
- 6 李振中, 何伟, 马雅琳, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2006, **24**(6): 341-344
- LI Zhenzhong, HE Wei, MA Yalin, *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2006, **24**(6): 341-344
- 7 瞿保钧, 徐云华, 梁任又, 等. 中国专利, 专利号: 98 123 197.7[P], 1998
- QU Baojun, XU Yunhua, LIANG Renyou, *et al.* Chian Patent, 1998, 98 123 197.7
- 8 瞿保钧, 吴强华. 高等学校化学学报, 2000, **21**(8): 1318-1324
- QU Baojun, WU Qianghua. Chem J Chin Univ, 2000, **21**(8): 1318-1324
- 9 LI Zhenzhong, QU Baojun. Radiation Phys and Chem, 2004, **69**(2): 137-141
- 10 Gonzalez I, Eguiazabal J I. J Nazabal Polymer, 2005, **46**(9): 2978-2985
- 11 吴强, 瞿保钧, 吴强华. 高等学校化学学报, 2001, **22**(9): 1610-1613
- WU Qiang, QU Baojun, WU Qianghua. Chem J Chin Univ, 2001, **22**(9): 1610-1613

Study on photocrosslinking of Ethylene-vinyl acetate copolymer/ Montmorillonite nano-composite

LI Zhenzhong^{1,2} HE Wei^{1,2} WANG Yuan¹ GUO Hongjun²

¹ (Institute of Polymeric Material, North University of China, Ying Xin Branch, Taiyuan 030008)

² (College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022)

ABSTRACT Crosslinked ethylene-vinyl acetate copolymer/montmorillonite (EVA/MMT) nano-composite was prepared by UV irradiation. Effect of MMT on gel content of crosslinked EVA was analyzed. Other factors, such as time, temperature and atmosphere of the irradiation and thickness of the samples were studied. The results show that MMT could promote the crosslinking reaction, with the optimal conditions of 100℃ irradiation of 2 min, where the gel content could be 95%. Irradiation atmosphere and samples thickness affected the gel content notably at beginning of the irradiation, but they became less effective on the gel content after 2 min of irradiation.

KEYWORDS Ethylene-vinyl acetate copolymer, Montmorillonite, Nano-composite, UV Irradiation, Photo- crosslinking

CLC TQ316. 6⁺4, O632.12, TQ325.1⁺2