

·研究简报·

一步法制备 EVA/MMT 纳米复合材料的研究*

田 艳¹ 余 辉¹ 吴石山^{1**} 沈 健^{1,2}

(¹ 南京大学表面和界面化学工程技术研究中心 南京 210093) (² 南京师范大学化学与环境科学学院 南京 210097)

关键词 EVA, 蒙脱石, 一步反应加工, 纳米复合材料

高聚物/粘土纳米复合材料是现今高分子材料研究中的一大热点. 在高聚物基体中填充少量的纳米级粘土便可显著增强其力学性能及热稳定性^[1-3]. 高聚物/粘土纳米复合材料的制备通常采用有机改性法即先用长链烷基铵盐将粘土有机化, 使粘土片层间距增大, 并由亲水性变为亲油性, 增强与高聚物基体的相容性, 再与高聚物复合. 粘土有机化处理是制备性能优良的高聚物纳米复合材料的重要步骤, 但存在处理工艺流程长, 耗水耗能高, 效率低, 以及需要后处理等缺点. 近来国外有文献报道了采用一步法插层制备 PEO 和 EVA 等高聚物/粘土纳米复合材料^[4,5], 即不需要预先对粘土进行有机化处理, 在插层剂作用下直接通过熔融共混制备聚合物纳米复合材料. 本文采用 EVA、蒙脱石(MMT)和插层剂(CTAB), 通过一步法制备了 EVA/MMT 纳米复合材料, 采用 XRD、TGA、Molau 实验和力学性能测试等对该纳米复合材料的结构和性能进行了表征.

1 原料

EVA(VA 含量 33%), 日本三井杜邦公司产品; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, AR 级), 上海凌峰化学试剂有限公司产品; 钙基蒙脱石(MMT, 阳离子交换容量 CEC 为 110 mmol/100 g), 南京汤山膨润土厂产品.

2 EVA/MMT 复合材料的制备

用双辊开炼机在 110℃ 下把 EVA、MMT 和 CTAB 熔融共混. 然后在液压机上模压制成片材, 供性能测试用.

3 测试

3.1 X-射线衍射(XRD) 采用日本岛津 XRD-6000 衍射仪进行连续记谱扫描, CuK α 为辐射源,

管电压 30 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率 4 °/min.

3.2 Molau 实验 将试样溶于二甲苯中, 配置成 5% 的溶液, 密封, 静置, 观察其乳化情况.

3.3 力学性能 采用美国 CSI 公司的 Instron 4466 测试仪, 拉伸速度 500 mm/min.

3.4 热重分析(TGA) 采用美国 TA Instruments 公司的 SDT2960 分析仪, 温度范围是室温至 600℃, 升温速率 5 K/min, N₂ 气氛.

4 XRD 分析

图 1 为 MMT、EVA + 5% MMT 和 EVA + CTAB + 5% MMT 材料的 XRD 谱图. 由图 1 可见, MMT 在衍射角 2θ 为 5.94° 处出现强的 (001) 面衍射峰, 对应的硅酸盐片层间距为 1.49 nm; EVA 和 MMT 二组分熔融共混制备的复合材料的衍射峰位置和 MMT 一样, 没有向小角方向移动, 其硅酸盐片层间距没有增大, 表明在熔融共混过程中, EVA 分子链没能插入 MMT 的硅酸盐片层间, 简单共混 EVA 和 MMT 得不到纳米复合材料; 而在加入插层剂 CTAB 的情况下制备的 EVA/MMT 复合材料的 (001) 面衍射峰出现在 $2\theta = 2.16^\circ$ 处, 与原土相比, 衍射峰向小角方向移动了 3.78°, 其硅酸盐片层间距扩大到 4.09 nm, 表明在插层剂 CTAB 的作用下, EVA 分子链已插入到 MMT 的硅酸盐片层间, 通过一步法能获得较好的插层效果.

5 Molau 实验

本文采用 Molau 实验进一步考察了 EVA + CTAB + 5% MMT 复合材料中的 MMT 分散情况以及 MMT 和 EVA 基体之间的界面相互作用. 纯 EVA 溶于二甲苯中形成澄清透明溶液; EVA 与 MMT 的二元复合材料在二甲苯中呈明显的相分离, 上层为 EVA 的二甲苯透明溶液, MMT 沉降在

* 2003-04-10 收稿, 2003-06-09 修稿; 2003 年南京大学分析测试基金资助项目; ** 通讯联系人

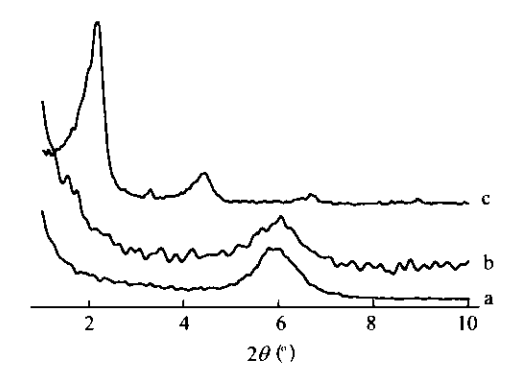


Fig. 1 XRD patterns of samples
a) MMT; b) EVA + 5% MMT blended for 10 min; c) EVA + 5% MMT + CTAB blended for 10 min

Table 1 Mechanical properties of EVA, EVA/MMT and EVA + MMT + CTAB composites

Samples	Blending time (min)	Tensile strength (MPa)	Young' modulus (MPa)	Tear strength (KN/m)
EVA		10.2	15.9	43
EVA + 5 wt% MMT	10	9.0	16.5	42
EVA + 5 wt% MMT	15	9.6	16.9	42
EVA + 5 wt% MMT	17.5	9.4	16.4	41
EVA + 5 wt% MMT	20	8.9	15.7	38
EVA + 5 wt% MMT + CTAB	10	9.8	19.7	44
EVA + 5 wt% MMT + CTAB	15	10.8	23.4	47
EVA + 5 wt% MMT + CTAB	17.5	11.3	23.5	48
EVA + 5 wt% MMT + CTAB	20	10.7	19.9	44

7 TG 分析

图 2 为氮气气氛中的 TG 分析曲线.以 TG 曲线外推基线与曲线最大斜率处切线的交点的温度作为热失重的初始温度 (T_i),以 TG 微分曲线的峰温作为热失重的最高分解温度 (T_{max}).材料的热失重可分为两个阶段:首先是伴随着乙酸的消除和双键形成的脱酰作用,这是个离子的 β -消除反应,在 300~400℃之间发生;其次是热降解的第二阶段(高于 400℃),对应于脱酰作用引起的乙烯-乙炔无规共聚物的降解过程.

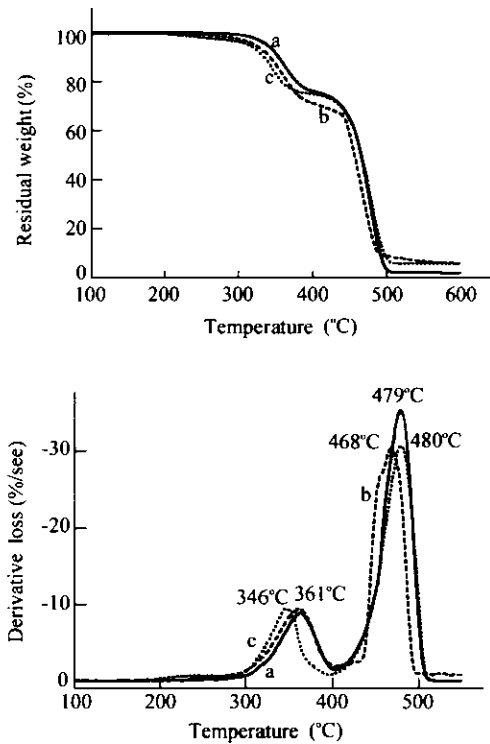


Fig. 2 TG analysis of samples
a) pure EVA; b) EVA + 5% MMT; c) EVA + 5% MMT + CTAB

试管的底部,这表明该体系是不相容的,MMT 与 EVA 基体之间的界面相互作用差.一步法制备的 EVA + CTAB + MMT 复合物的二甲苯溶液呈浑浊状,MMT 可以较长时间地悬浮于 EVA 的二甲苯溶液中,不沉降、不分相,这说明该复合材料中 MMT 的粒径足够小,并且 MMT 和 EVA 基体之间的界面相互作用较强.这归因于在插层剂 CTAB 的作用下,EVA 分子链插入了 MMT 片层间形成插层结构的纳米材料,从而改善了 MMT 与 EVA 基体之间的界面粘合性.

6 力学性能

从表 1 可以看出,MMT 对 EVA 没有增强作用,而采用一步法制备的 EVA + 5 wt% MMT + CTAB 复合材料表现出较好的增强作用.随着共混时间增加,EVA + 5 wt% MMT + CTAB 复合材料的力学性能提高,在 17.5 min 时达到最高,此时复合材料的拉伸强度、杨氏模量和撕裂强度分别为 11.3 MPa、23.5 MPa 和 4.8 kN/m,比相同共混时间的 EVA + 5 wt% MMT 复合材料分别提高了 20.2%、43.3% 和 17.1%,比 EVA 分别提高了 10.8%、47.8% 和 11.6%. EVA + 5 wt% MMT + CTAB 复合材料表现出较好力学性能也间接表明了该复合材料不是一般的填充共混体系.而当共混反应时间为 20 min 时,其复合材料的力学性能下降.这是因为只有足够的共混反应时间才能使 EVA 在 CTAB 的作用下插入硅酸盐片层间,形成较好插层结构的纳米复合材料.而共混反应时间过长时,EVA 基体降解反应起了主要作用,其复合材料的力学性能反而劣化.

在氮气气氛中, EVA、EVA + 5% MMT 和 EVA + CTAB + 5% MMT 材料在第一阶段的分解温度分别是 332℃、328℃和 316℃, 其热降解最大速率分别出现在 361℃、361℃和 346℃. EVA + MMT 复合材料第一阶段的热失重的分解温度比 EVA 低, 其原因可能是 MMT 中的杂质(尤其是酸性杂质)对 EVA 的热降解起了促进作用. 由于 CTAB 的降解以及降解形成的质子化硅酸盐片层起着催化消除(脱酰)反应的作用^[6,7], 从而导致 EVA + CTAB + 5% MMT 复合材料第一阶段的热稳定性比 EVA 和 EVA + 5% MMT 材料差. 在第二阶段, EVA、EVA +

MMT 和 EVA + CTAB + 5% MMT 复合材料的分解温度分别是 435℃、441℃和 451℃. EVA + 5% MMT 复合材料热分解温度高于 EVA 是由于复合材料中 MMT 的阻隔作用导致的. 而 EVA + CTAB + 5% MMT 纳米复合材料不仅具有一般的阻隔作用, 而且还有纳米硅酸盐片层的“迷宫”效应^[7], 因此它的热分解温度高于 EVA 和 EVA + 5% MMT 复合材料. EVA + 5% MMT 和 EVA + CTAB + 5% MMT 复合材料的热降解最大速率分别出现在 468℃和 480℃.

REFERENCES

- 1 Ma Jisheng(马继盛), Qi Zongneng(漆宗能), Zhang Shufan(张树范). *Acta Polymeric Sinica* (高分子学报), 2001, (3): 325 ~ 328
- 2 Liu Limin(刘立敏), Qiao Fang(乔放), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Qi Zongneng(漆宗能). *Acta Polymeric Sinica*(高分子学报), 1998, (3): 304 ~ 310
- 3 Ma Jisheng(马继盛), Qi Zongneng(漆宗能), Zhang Shufan(张树范), Wang Xin(王新), Chen Shijuan(陈士娟), Hu Youliang(胡友良). *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), 2001, 22(10): 1767 ~ 1770
- 4 Alexandre M, Beyer G, Henrist C, Cloots R, Rulmont A, Jerome R, Dubois P. *Chem Mater*, 2001, 13: 3830 ~ 3832
- 5 Alexandre M, Dubois P. *Materials Science and Engineering, Report Part*, 2000, 28: 1 ~ 63
- 6 Tang Y, Hu Y, Wang S F, Gui Z, Chen Z, Fan W C. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 78: 555 ~ 559
- 7 Zanetti M, Camino G, Thomann R, Mulhaupt R. *Polymer*, 2001, 42: 4501 ~ 4507

STUDY ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF EVA/MMT NANOCOMPOSITES PREPARED USING ONE-STEP MELT INTERCALATION TECHNOLOGY

TIAN Yan¹, YU Hui¹, WU Shishan¹, SHEN Jian^{1,2}

(¹ Center of Research on Surface & Interface Chemical Engineering & Technology, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² College of Chemistry & Environment Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

Abstract Nanocomposites based on ethylene-vinyl acetate (EVA) and montmorillonite (MMT) were prepared using melt mixing of the two components and an intercalation agent hexadecyl trimethyl ammonium bromide(CTAB). The structure and properties of EVA/clay nanocomposites were characterized by XRD, TGA, Molau and mechanical properties tests. The results showed that EVA could be intercalated into the galleries of layered silicates in these samples, and the distance between layers of MMT in the EVA matrix was 4.09 nm. Interface adhesion between the components in the EVA/MMT (95/5) nanocomposites was improved because the contact area between MMT layers and EVA matrix increased and there was a great deal of active sites on the surface of MMT layers, which could bind tightly with the EVA matrix. Compared with those of EVA/MMT (95/5) composites without CTAB, the tensile strength, the Young' modulus and the tear strength of EVA/MMT (95/5) nanocomposites prepared in this work increased by about 20.2%, 43.3% and 17.1%, respectively. The thermal behavior of the composites was examined on a thermobalance in nitrogen. For the EVA/MMT (95/5) nanocomposites, the acceleration of EVA deacylation and the deceleration of thermal degradation were observed.

Key words Ethylene-vinyl acetate, Montmorillonite, One pot reactive process, Nanocomposite