

## 纳米蛭石改性聚丙烯薄膜的制备及其透氧性能研究

尚微, 李东立, 许文才, 付亚波

(北京印刷学院 印刷包装材料与技术北京市重点实验室, 北京 102600)

**摘要:** 利用熔融插层法制备了纳米蛭石改性聚丙烯复合材料, 测试研究了材料的结晶性能、力学性能、阻氧性能、阻湿性能和表面摩擦系数, 并进行了分析。实验结果表明: 添加了 1% (质量分数) 蛭石的改性聚丙烯材料中蛭石纳米级分散效果较好, 阻氧性能得到了明显提高, 与空白膜相比透氧量降低了 12.89%。

**关键词:** 蛭石; 聚丙烯; 纳米复合; 阻隔性能

**中图分类号:** TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)19-0038-05

### Preparation of Polypropylene/Vermiculite Nanocomposites and Study of Its Oxygen Permeability Property

SHANG Wei, LI Dong-li, XU Wen-cai, FU Ya-bo

(Beijing Key Lab. of Printing & Packaging Materials and Technology, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

**Abstract:** Melt mixing was used to prepare polypropylene/vermiculite nanocomposites. Their crystallization properties, mechanical properties, resistance performance of oxygen and damp, and friction performance were tested. The experimental results showed that nanoscale dispersion of polypropylene/vermiculite nanocomposites with 1% vermiculite is good. The oxygen resistance performance is vastly improved. The oxygen permeability is reduced by 12.89% compared with polypropylene without vermiculite.

**Key words:** vermiculite; polypropylene; nanocomposites; oxygen permeability

随着我国包装业的发展和世界环保意识的提高, 塑料包装越来越向高性能、多功能、绿色环保方向发展。聚丙烯具有良好的阻水性能、力学性能和加工性能, 但其阻氧性能较差, 在一定的程度上限制了其应用。提高塑料阻氧性能的方法很多, 如取向结晶、表面涂覆、表面沉积、表面接枝、内镀、共混和无机纳米复合<sup>[1-7]</sup>。蛭石改性聚丙烯属于无机纳米复合改性材料, 目前对聚丙烯的阻氧性的研究较少。王家俊等人采用交替沉积法, 在聚丙烯薄膜表面沉积羟基磷灰石, 测得氧气渗透系数为原薄膜的一半<sup>[7]</sup>; 李杰等人利用熔融插层法, 制备了改性聚丙烯/有机蒙脱土, 发现加入 OMMT 可有效地降低 PP 的透氧率, 添加 5% (质量分数) 的 OMMT 的 PP 复合材料, 透氧率可降为纯 PP 的 30.6%<sup>[8]</sup>, 但聚丙烯阻氧性研究价值较

高, 值得深入研究。

蛭石是结构单元层为 2:1 型, 层间具有水分子及可交换性阳离子的三八面体或二八面体铝硅酸盐矿物, 层间电荷在 0.6~0.9 之间, 具有可膨胀的层间域, 层间域内具有水分子和可交换性阳离子<sup>[9]</sup>。蛭石与蒙脱土有类似的结构, 且与蒙脱土相比, 蛭石的隔热性能、耐低温性能、阻燃性能、吸附性等性能较优异, 同时具有较强的净负电荷, 因此聚合物/蛭石纳米复合材料比聚合物/蒙脱土纳米复合材料具有更多特性。

制备聚合物/无机纳米复合材料主要有 3 种方法: 剥离吸附法、原位插层法和熔融插层法<sup>[10]</sup>。在这 3 种方法中, 聚合物熔融插层法具有工艺简单、不使用溶剂、对环境友好等诸多优点, 所以选择熔融插层

收稿日期: 2011-07-28

基金项目: 北京市教委 PHR (IHLB No. PXM2010\_014223\_095557); 北京市科委 (Z101103053210058) 项目

作者简介: 尚微(1988-), 女, 湖北人, 北京印刷学院硕士生, 主攻绿色包装。

法制备蛭石改性聚丙烯复合材料。

## 1 实验

### 1.1 原料

聚丙烯颗粒(PP),中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司;蛭石,灵寿县腾达矿产品加工厂;乙烯醋酸乙酯(EVA),北京有机化工厂;101 抗氧化剂, CIBA;168 抗氧化剂, CIBA;硬脂酸钙, CIBA。

### 1.2 设备与仪器

D2004W 电动搅拌机;OX-TRAN 702 塑料包装容器透氧仪,美国 MOCON;TST-W3 薄膜水蒸气阻隔性测试仪,济南兰光机电技术发展中心;INSTRON 高低温环境电子拉力试验机,英斯特朗试验设备贸易有限公司;DSC-200PC 差示扫描量热仪,德国耐驰;FPT-F1 摩擦系数/剥离试验机,济南兰光机电技术发展中心;SHIMADZU SS-550 扫描电子显微镜。

### 1.3 试样制备

1) 蛭石的裹包。将 10 份的蛭石与 100 份 EVA 树脂机械共混后加入到双螺杆挤出机中,在 50~220 °C、转速为 300 r/min 下熔融共混,制成蛭石/EVA 纳米插层改性剂。

2) 改性聚丙烯薄膜的制备。试样配方见表 1,将

表 1 试样配方

Tab.1 Sample formula

试样号	蛭石改性剂质量分数/%	蛭石改性剂的质量/g	PP 的质量/g	1010 抗氧化剂质量/g	168 抗氧化剂质量/g	硬脂酸钙的质量/g
1	0	0	3 000	1	1	1
2	0.5	15	3 000	1	1	1
3	1.0	30	3 000	1	1	1
4	3.0	90	3 000	1	1	1
5	5.0	150	3 000	1	1	1

混合物料放入高速搅拌机搅拌均匀,然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混。挤出机各段温度分别为 177,185,194,196,200,210,215 和 217 °C,以转速为 305 r/min 进行挤出造粒;然后流延成膜,厚度为 40 μm。

### 1.4 测试

拉伸性能按 GB/T13022—1991 测试;结晶性测试,以 20 °C/min 的升温速率升到 210 °C,恒温 5 min 以消除热历史,然后以 10 °C/min 的降温速率降温至

-50 °C,再以 20 °C/min 升温至 210 °C,得到样品的结晶和熔融曲线;透氧性能、透湿性能用等压法测试;摩擦性能按 GB/T10006—1988 标准测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DSC 分析

对试样进行热力学性能测试,取升温曲线进行分析。试样的热力学性能见表 2,实验数据可以看出:

表 2 试样的热力学性能

Tab.2 Thermodynamic properties of the sample

试样号	结晶焓/(J·g <sup>-1</sup> )	峰值/°C	起始点/°C	终止点/°C	宽度/°C
1	100.7	161.2	74.98	176.42	101.44
2	99.31	161.5	78.20	174.77	96.57
3	88.75	161.9	84.06	174.17	90.11
4	92.91	162.6	97.39	177.01	79.62
5	90.12	162.1	105.00	175.37	70.37

1 号试样至 5 号试样,起始熔融温度逐渐升高,结晶焓稍有减小,熔融结晶温度范围逐渐减小。

复合材料的初始熔融温度逐渐升高,熔融结晶温度范围逐渐减小,说明随着蛭石含量的增加,材料耐热性能增强,越来越易于结晶。结晶度减小是由于纳米蛭石起到了异相成核的作用,增加了聚丙烯高分子结晶速率,但是晶核的增加致使晶粒数量增加、晶粒半径减小,晶区的比表面积增加,因此测定的结晶度稍有降低。

随着蛭石含量的增加,复合材料的熔融温度逐渐升高,熔融温度范围逐渐减小,结晶度减小。

### 2.2 力学性能分析

对试样进行力学性能测试,取 10 组有效试验数据的平均值为最终试验数据,试样力学性能测试数据见表 3。可以看出:加入蛭石的试样断裂伸长率纵向上变化不大,但横向上下降明显;试样屈服应力和弹性模量有一定的提高。横向和纵向的断裂伸长率差别较大,纵向稳定、横向急剧下降,是因为在流延成膜的过程中,分子发生纵向方向的取向排列,纵向上分子链间摩擦力仍然较高,所以纵向断裂伸长率变化不大;纵向上的取向减少了分子链在横向上的缠结,减弱了横向上分子间的作用力,因此横向断裂伸长率小于纵向。

表 3 试样力学性能测试数据

Tab.3 Sample mechanical test data

横向			
试样号	屈服应力 /MPa	断裂伸长率 /%	弹性模量 /MPa
1	21.79	512.33	802.00
2	23.11	491.74	958.05
3	25.55	286.88	1 070.60
4	22.34	220.82	951.19
5	22.15	33.63	944.21
纵向			
试样号	屈服应力 /MPa	断裂伸长率 /%	弹性模量 /MPa
1	20.75	551.99	911.81
2	24.17	529.08	1 062.66
3	26.24	555.23	1 162.21
4	21.09	505.99	899.53
5	21.05	505.30	900.03

1—3号试样,随着蛭石含量的增加,屈服应力和弹性模量逐渐增大,这是因为纳米蛭石的活性表面强烈地吸附聚丙烯分子链,形成链间的物理交联,吸附了分子链的纳米蛭石,起到了均匀分布负荷的作用,从而起到增强作用;同时蛭石为无极性刚性材料,具有较高的弹性模量,所以屈服应力和弹性模量逐渐增大。4—5号试样,随着蛭石含量的增加,屈服应力和弹性模量逐渐减小,这是因为随着蛭石含量的增加,分散的蛭石易发生团聚。另外4—5号流延膜从外观上看成土灰色,且薄膜表面有些小颗粒,即蛭石没有很好地分散于聚丙烯高分子中,使得高分子中参入较大颗粒物,减小了分子间的作用力。试样抗戳穿性能曲线见图1。

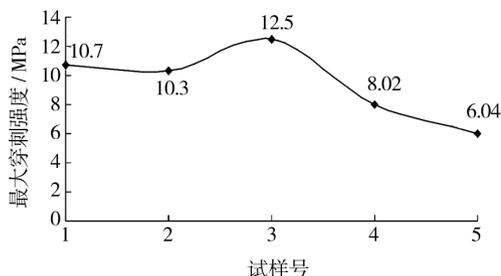


图 1 试样耐穿刺性能曲线

Fig. 1 Samples' puncture resistance performance curve

戳穿强度表征材料的韧性,改性 CPP 薄膜的弹性模量在助剂质量分数为 1% 的范围内呈上升的趋势,蛭石的异相成核作用会增加初始结晶温度,加速聚丙烯成核,加快聚丙烯的结晶,并且由大球晶变成小晶粒,使得改性薄膜的韧性提高。韧性可以用拉伸应力×断裂伸长率来表征,只有 3 号试样拉伸断裂应力和断裂伸长率同时增加,所以戳穿力最高。

总之,添加了 1% 蛭石的改性聚丙烯材料,屈服应力、弹性模量和耐穿刺性能都得到了较大程度的提高。

## 2.3 阻隔性能分析

1) 阻氧性能。用透氧仪测定试样的透氧量,取达到平衡时的透氧量为实验结果,见图 2。从图 2 可以看出,1—3 号试样,随着蛭石含量的增多,试样透氧

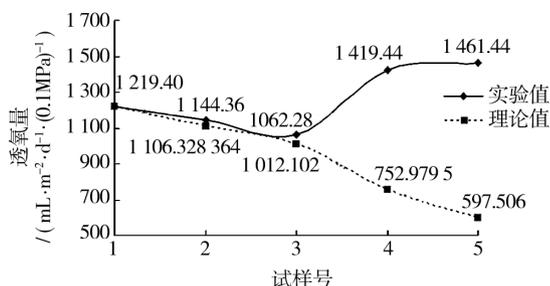


图 2 试样透氧量实验值与理论值的对比曲线

Fig. 2 Samples' oxygen permeability curve of contrasting experimental value with theoretical value

量逐渐减小,添加了质量分数 1% 蛭石的 3 号试样的透氧量为 1 号空白试样的 87.11%; 但当蛭石质量分数大于 1% 时,阻隔性降低,4 号和 5 号试样的透氧量比 1 号空白试样高,阻氧性能差。

材料的阻氧性能受结晶度和蛭石片层两方面的影响,从表 2 中的结晶焓可以看出结晶度虽然有所降低,但差别不大,对阻氧性能影响较小,片层蛭石的加入是其主要的因素。由于无机纳米蛭石的加入,会使原来聚合物中气体扩散路径发生曲折、扩散系数变大,同时气体在聚合物中的溶解性发生改变,所以 1—3 号试样,随着蛭石含量的增多,试样透氧量逐渐减小。

用扫描电子显微镜观察,结果见图 3,4 号、5 号蛭石分散不好。由于分散的蛭石发生团聚,蛭石颗粒使得分子链之间的间隙增大,反而有利于气体的通过,因此透氧量比 1 号空白膜高。

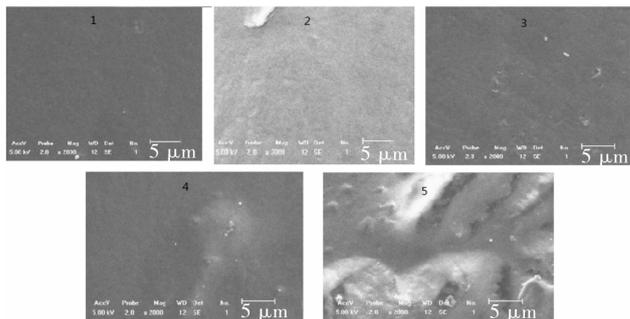


图3 试样的扫描电子显微镜放大图片(×2 000)

Fig.3 The SEM images of samples (×2 000)

根据 Nielsen 模型  $\frac{K_{混合}}{K_{母体}} = \frac{1-\phi}{1+\frac{\alpha}{2}\phi}$  ( $K$  为渗透

系数;  $\phi$  为纳米蛭石的体积分数;  $\alpha$  为纳米蛭石的径厚比), 因为试样厚度相同,  $\frac{Q_{混合}}{Q_{母体}} = \frac{K_{混合}}{K_{母体}} = \frac{1-\phi}{1+\frac{\alpha}{2}\phi}$ , 即

$Q_{混合} = \frac{1-\phi}{1+\frac{\alpha}{2}\phi} Q_{母体}$ , 可以计算出  $Q_{混合}$  的理论值, 预测

试样的透氧量, 结果见图 2。Nielsen 模型的条件是: 改性剂为纳米级片层; 纳米级片层具有固定的径厚比; 纳米级片层平行排列于聚合物中并与扩散方向垂直。2 号、3 号实验值与理论值接近, Nielsen 模型成立, 推测蛭石纳米级分散较好; 4 号、5 号实验值比理论值大很多, 因为所用原料和加工工艺相同, 所以推测 4 号、5 号试样不符合 Nielsen 模型的条件, 蛭石没有分散成纳米级, 这也与热分析和力学性能分析结果相一致。

所以蛭石能否较好地分散是影响改性聚丙烯阻氧性能的关键因素。当蛭石较好地分散时, 随着蛭石含量的增加, 材料的阻氧性能提高; 当蛭石分散不好时, 随着蛭石的加入, 材料的阻氧性能反而降低。

2) 阻湿性能。试样透湿量曲线见图 4, 1-3 号试样随着蛭石含量的增加透湿量有较小程度提高。这是因为蛭石是极性物质, 易吸附水分子, 使得透湿量增大; 但 2 号、3 号试样中由于添加量少, 对极性提高程度较小, 蛭石呈纳米级分散, 水分子透过薄膜的渗透路径增长, 所以导致 2 号、3 号试样的透湿性与 1 号空白膜相比只有较小程度的增加。4 号、5 号试样透湿量较大, 是因为 4 号、5 号试样中蛭石发生团聚, 使得高分子间空隙增大, 利于水分子的渗透。

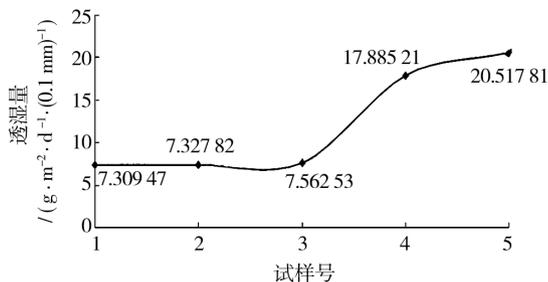


图4 试样的透湿量曲线

Fig.4 Samples' damp permeability curve

蛭石分散的好坏也会影响其阻湿性能。当蛭石较好地分散时, 对试样的阻湿性能只有较小程度的影响, 阻湿性能依然很好; 当蛭石分散不好时, 反而会较大程度地降低试样的阻湿性能。

### 2.4 摩擦性能分析

塑料包装越来越向绿色环保方向发展, 塑料的摩擦性能是决定塑料制袋加工和物品填充灌装自动化、节能化的关键因素。有效减小塑料表面摩擦系数, 能防止产品附着在设备表面、起皱、拉断等。

对试样进行摩擦实验, 结果见图 5, 随着蛭石含

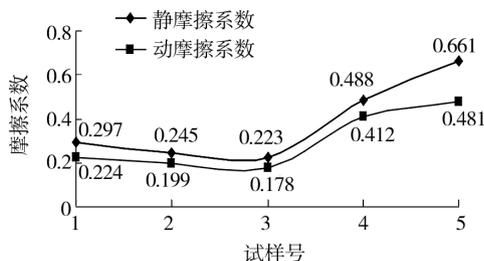


图5 试样的摩擦系数曲线

Fig.5 Samples' friction coefficient curves

量的增加, 摩擦系数先减小后增大。这是因为随着蛭石含量的增加, 薄膜表面的蛭石增多, 增大了薄膜表面的粗糙程度, 使得薄膜之间间距增大, 空气容易通过, 从而降低了薄膜滑动时的摩擦力; 蛭石含量增大时, 蛭石发生团聚, 在表面形成凸起和凹陷, 见图 3, 表面粗糙度增大, 摩擦系数增大, 这与王茹、许文才的研究结果类似<sup>[12]</sup>。

试样表面见图 3, 随着蛭石含量的增加, 表面粗糙度逐渐增加, 所以材料的表面粗糙度与摩擦系数并非正相关, 试样 3 的表面粗糙度大, 摩擦系数小, 有利于包装生产加工自动化、节能化。

### 3 结论

1) 利用熔融插层法制备蛭石改性剂,然后用其制备聚丙烯复合材料,蛭石质量分数为 1% 的改性聚丙烯的阻氧性能最好,与空白膜相比降低了 12.89%,达到了改性的目的;力学性能也得到一定提高;表面粗糙度增加,摩擦系数却较低,利于薄膜的加工及印刷。

2) 蛭石质量分数超过 1% 时纳米分散效果不好,需要进一步研究怎样更好地将蛭石纳米化。蛭石分散不佳时,不仅不能提高其阻氧性,还降低了其力学性能,摩擦系数也较大。

#### 参考文献:

- [1] 王志栋. 聚乙烯醇/蒙脱土/二氧化钛复合薄膜的研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2007.
- [2] 胡焱清,李子繁,孙红旗. 绿色高阻隔包装材料——耐水改性聚乙烯醇涂布膜[J]. 塑料包装,2010,20(2):22-23.
- [3] 朱建武. 丙烯腈气相表面接枝聚合及接枝膜阻氧性能的研究[D]. 北京:北京化工大学,2006.
- [4] LIU Dao-fu, DU Xu-sheng, MENG Yue-zhong. Facile Synthesis of Exfoliated Polyaniline/vermiculite Nano-

composites[J]. Materials Letters,2006,60(15):1847-1850.

- [5] 杨莉,张受业,陈强. PET 瓶内镀 DLC 薄膜的结构、成分及其阻隔性研究[J]. 真空科学与技术学报,2009,29(5):59-63.
- [6] CHINELLATO A C, VIDOTTI S E. Compatibilizing Effect of Acrylic Acid Modified Polypropylene on the Morphology and Permeability Properties of Polypropylene/organoclay Nanocomposites Composites Science and Technology,2010,70:458-465.
- [7] 王家俊,柴福莉. 聚丙烯包装薄膜表面沉积羟基磷灰石改性研究[J]. 包装工程,2007,28(9):30-32.
- [8] 李杰,张师军,邹浩,等. PP/OMMT 复合材料的制备及其透氧性能研究[J]. 合成树脂及塑料,2009,26(5):45-47.
- [9] 陈志坤,何素芹,辛建泉,等. 蛭石的钠化和有机插层蛭石的制备与表征[J]. 非金属矿,2009,32(1):18-21.
- [10] CHODALAKIS G, GOTSIS A D. Permeability of Polymer/clay Nanocomposites: A Review[J]. European Polymer Journal,2009(45):967-984.
- [11] LAWRENCE E, NIELSEN. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems[J]. J Macromol Sci(Chem) A1,1967,1(5):929-942.
- [12] 王茹,许文才,李东立. SiO<sub>2</sub> 对低密度聚乙烯摩擦性能与力学性能影响的研究[J]. 包装工程,2008,29(10):93-95.

(上接第 37 页)

- [32] CROSBY N T. Review of Current and Future Analytical Methods for the Determination of Mycotoxins[J]. Food Additives and Contaminations,1984,1(1):39-44.
- [33] 李伟,许华,常宇文,等. 顶空-气相色谱法同时测定塑料食品包装袋中 11 种有机溶剂残留量[J]. 化学试剂,2007,29(8):481-482.
- [34] CRANK. The Mathematics of Diffusion[M]. Oxford: Clarendon,1975.
- [35] LIMM W, HOLLIFIELD H C. Modelling of Additive Diffusion in Polyolefins[J]. Food Additives and Contaminants, 1996,13(8):949-967.
- [36] CHUNG D, PAPADA, KIS S E, et al. Simple Models for Assessing Migration from Food-packaging Films[J]. Food Additives and Contaminants,2002,19(6):611-617.
- [37] 刘志刚,王志伟. 塑料包装材料化学物向食品迁移的模型研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2007,23(5):19-23.
- [38] BEGLEY T, HOLLIFIELD H C. Recycled Polymers in Food Packaging: Migration Considerations [J]. Food

Technology,1993(11):109-112.

- [39] LAOUBI S, VERGNAUD J M. Food Sandwich Packaging with a Recycled Polymer Between Two Functional Barriers of Different Thicknesses[J]. Polymer Testing, 1996,15(3):269-279.
- [40] 刘志刚,胡长鹰,庞冬梅,等. 塑料包装材料迁移物在食品内部稳定性的数值模拟[J]. 高分子材料科学与工程,2008,24(5):11-19.
- [41] 刘志刚,王志伟. 塑料食品包装材料化学物迁移的数值模拟[J]. 化工学报,2007,58(8):2125-2132.
- [42] 黄崇杏,王志伟,王双飞,等. 国内外食品接触纸质包装材料安全法规的现状[J]. 包装工程,2008,29(9):204-207.
- [43] 周磊,贾晓川,李晶,等. 食品包装材料用塑料国内外标准法规的对比分析[J]. 食品研究与开发,2010,31(10):228-234.
- [44] 陈锦瑶,朱蕾,张立实. 我国塑料食品包装材料及容器标准体系现状研究与问题分析[J]. 现代预防医学,2011,38(6):1014-1019.