

# 紫外辐照对 EVOH/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料性能的影响

范淑红<sup>1</sup>, 刘亦武<sup>1,2</sup>, 温 乾<sup>2</sup>, 段利艳<sup>2</sup>

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007;  
2. 湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 用硅烷偶联剂  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 对纳米 SiO<sub>2</sub> 进行改性, 采用熔融共混法制备了含 SiO<sub>2</sub> 的质量分数为 5% 的乙烯-乙醇共聚物 (EVOH)/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料, 并吹塑成薄膜, 将复合膜进行不同时间、不同强度的紫外辐照处理。利用 FTIR、TEM、SEM 对纳米 SiO<sub>2</sub> 和复合材料进行了表征分析, 测试了复合材料紫外辐照处理前后的阻隔性能和力学性能。结果表明: 纳米 SiO<sub>2</sub> 与偶联剂 KH550 形成化学键合, 经紫外辐照处理的 EVOH/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合膜的力学性能、阻隔性能得到了较大地提高。

**关键词:** EVOH; 纳米 SiO<sub>2</sub>; 紫外辐照; 阻隔性能

**中图分类号:** TB33; TB383

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2010)02-0006-05

## The Effect of UV-Irradiation on the Properties of EVOH/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites

Fan Shuhong<sup>1</sup>, Liu Yiwu<sup>1,2</sup>, Wen Qian<sup>2</sup>, Duan Liyan<sup>2</sup>

(1. School of Packaging & Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China

2. Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** Nano-SiO<sub>2</sub> modified by  $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane(KH550) was used to prepare the ethylene-vinyl alcohol copolymer(EVOH)/nano-SiO<sub>2</sub> composites through melt-compounding method and the composites were blown into films. The films were treated by UV irradiation with different treating time and intensity. Nano-SiO<sub>2</sub> was characterized by FT-IR, TEM and SEM, the barrier properties and mechanical properties of treated and untreated composites were tested. The results showed that chemical bonds were formed between nano-SiO<sub>2</sub> and silane coupling agent KH550, and the barrier properties, mechanical properties of the EVOH/nano-SiO<sub>2</sub> composites were improved greatly.

**Key words:** EVOH; nano-SiO<sub>2</sub>; ultraviolet radiation; barrier properties

乙烯-乙醇共聚物 (EVOH) 是一种阻隔性能优异, 力学性能、热稳定性、透明性等良好的高分子材料, 在包装领域有着广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。纳米 SiO<sub>2</sub> 粒径小、比表面积大以及表面羟基具有反应活性, 因而具有优越的补强性、稳定性、增稠性和触变性, 因此使得它在塑料、橡胶等领域得到广泛应用<sup>[4-6]</sup>。从笔者对 EVOH/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的初步研究可知, 纳米 SiO<sub>2</sub> 的加入, 会使得 EVOH 的阻隔性能、力学性能、热稳

定性都得到较大提高; 紫外线的波长为 200~400 nm, 其能量为 3.1~6.2 eV, 与大多数化学键键能相近, 可以“剪断”化学键, 而被剪断的化学键重新组合成键时, 会使聚合物中长链组合更长, 交联度提高, 因此, 紫外光的化学效应较强; 紫外线照射到物体表面时, 易被该物质吸收而变成其内能, 并且由于紫外线的穿透能力弱, 仅作用在很薄的表面层内, 有助于提高膜产品的性能<sup>[7]</sup>。但紫外线长时间作用于塑料、橡胶等制品

收稿日期: 2010-02-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10972076), 湖南省科技计划基金资助项目 (2009GK3127), 湖南工业大学研究生创新基金资助项目 (CX0903)

作者简介: 范淑红 (1977-), 女, 福建龙岩人, 湖南工业大学讲师, 主要从事包装印刷材料方面的研究, E-mail: fls1h1@163.com

时, 可使产品老化、失效或褪色, 所以有必要对紫外线作用后聚合物膜材料的性能进行分析, 以探索较佳的紫外线处理聚合物膜材料的条件。

本文在已有研究成果的基础上<sup>[8]</sup>, 采用紫外辐照对 EVOH/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料 (SiO<sub>2</sub> 的质量分数为 5%) 进行处理, 以期能使复合膜的性能得到进一步提高。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

EVOH: AT4403 型, 日本合成化学株式会社; 纳米 SiO<sub>2</sub>: 20~50 nm, 自制; 硅烷偶联剂 KH550 为工业级, 湖北德邦化工新材料有限公司。

双螺杆挤出机, CTE-35 型, 南京科倍隆科亚机械有限公司生产; Brabender 单螺杆挤出机, PLD-651 型, 德国 Brabender 公司生产; 紫外辐照仪, HD-1360 型, 北京东联哈尔仪器制造有限公司生产; 红外光谱仪, Nicolet380 型, 美国热电-尼高力仪器公司生产; 透射电子显微镜, JEM1230 型, 日本电子公司生产; 扫描电子显微镜, Hitachi 型, 日本日立公司生产; XLW (L) 型 PC 型智能电子拉力机, TSY-T3 透湿性测试仪, BTY-B1 透气性测试仪, 济南兰光技术发展中心生产。

### 1.2 纳米 SiO<sub>2</sub> 的改性

将 KH550 在去离子水中超声水解 20 min 后, 加入已超声 30 min 纳米 SiO<sub>2</sub> 乙醇水溶液中 ( $m_{\text{KH550}}:m_{\text{SiO}_2}=1:10$ ), 在 70℃ 条件下, 机械搅拌反应 2 h, 经过滤、烘干后即得改性后的纳米 SiO<sub>2</sub>, 可用于红外分析。

### 1.3 EVOH/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的制备

分别将 EVOH 与未改性和改性后的纳米 SiO<sub>2</sub> 在 110℃ 条件下干燥 4 h 后, 按一定比例 ( $m_{\text{SiO}_2}:m_{\text{EVOH}}=5:100$ ) 分别放入温控高速混合机内, 在 80℃ 条件下搅拌 0.5 h, 以使其混合均匀; 用 CTE-35 型双螺杆挤出机分别挤出造粒, 再在 PLD-651 型 Brabender 单螺杆挤出机中进行吹塑成膜。

### 1.4 EVOH/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合膜的紫外辐照处理

在室温 25℃、湿度 (40 ± 5)% 条件下, 首先将制备好的 EVOH/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合膜, 在 HD-1360 型紫外辐照仪中, 距离紫外灯 (功率为 40 W) 同等高度下进行紫外辐照处理, 辐照时间分别为 0, 3, 6, 9, 12 和 15 h, 以确定较佳的辐照时间; 再取较佳的辐照时间, 把复合膜放置在距紫外灯不同距离下进行紫外辐照处理, 试验中的距离分别取 10, 20, 40 和 60 cm, 以得到较佳的辐照强度。

### 1.5 测试方法

1) 采用溴化钾压片法, 用 Nicolet380 型红外光谱仪 (IR) 分析纳米 SiO<sub>2</sub> 表面处理前后的化学键组成。

2) 将未改性和经偶联剂 KH550 改性的纳米 SiO<sub>2</sub> 分

散在无水乙醇中, 超声分散 20 min 后, 用 JEM1230 型透射电子显微镜 (TEM) 观察纳米 SiO<sub>2</sub> 的形貌。

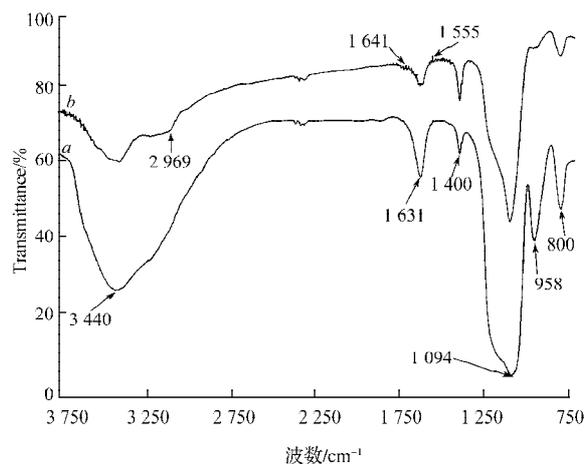
3) 将复合材料试样用液氮脆断后, 断面喷金, 用 Hitachi 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察断面形貌; 在 20℃ 用 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 将复合材料进行蚀刻, 断面喷金, 用 SEM 观察纳米 SiO<sub>2</sub> 在基体树脂中的分散性。

4) 按照 GB13022-1991, 用 XLW (L) 型 PC 型智能电子拉力机, 对薄膜进行拉伸强度 (拉伸速率为 50 mm/min) 测试; 按照 GB1037-88, 用 TSY-T3 透湿性测试仪, 对薄膜的透湿性能进行测试, 测试温度为 38℃, 相对湿度差为 90%; 按照 GB1038-2000, 用 BTY-B1 透气性测试仪对薄膜透氧性能进行测试。

## 2 结论与分析

### 2.1 纳米 SiO<sub>2</sub> 的 FTIR 分析

图 1 为改性前后的纳米 SiO<sub>2</sub> 红外光谱图, 其中, 曲线 a 为未改性纳米 SiO<sub>2</sub>, 曲线 b 为经 KH550 改性后的纳米 SiO<sub>2</sub> 红外光谱图。



a—改性前的纳米 SiO<sub>2</sub>; b—KH550 改性后的纳米 SiO<sub>2</sub>

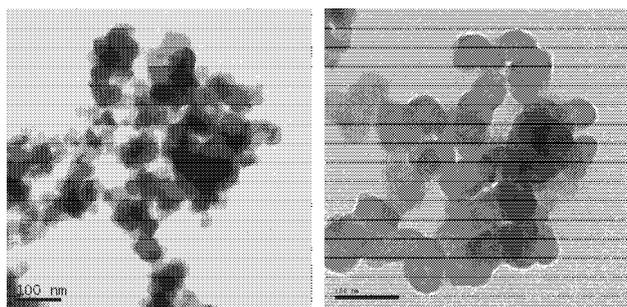
图 1 纳米 SiO<sub>2</sub> 的红外谱图

Fig. 1 Infrared spectra of nano-SiO<sub>2</sub>

从图 1 中可以看出, 曲线 b 中 1 555 cm<sup>-1</sup> 处对应 KH550 的 N—H 吸收峰, 2 969 cm<sup>-1</sup> 处为 —CH<sub>2</sub>— 的吸收峰; 且 3 440 cm<sup>-1</sup>、1 630 cm<sup>-1</sup> 处的 2 个 —OH 吸收峰明显减弱, 这说明样品中吸附水和硅羟基的量减少, 从红外谱图分析可知, KH550 已接枝到纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子表面。

### 2.2 纳米 SiO<sub>2</sub> 的 TEM 分析

图 2 中 a) 和 b) 分别为未改性和用 KH550 改性后的纳米 SiO<sub>2</sub> 的 TEM 图。由图 2 可知, 未改性的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子团聚现象明显, 而改性后的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子, 其团聚现象得到很大程度的改善。



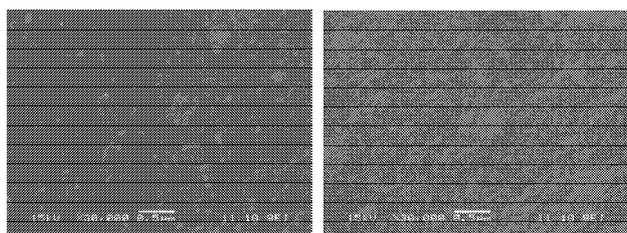
a) 改性前的纳米 SiO<sub>2</sub>      b) KH550 改性后的纳米 SiO<sub>2</sub>

图 2 纳米 SiO<sub>2</sub> 的 TEM 图

Fig. 2 TEM graphs of nano-SiO<sub>2</sub>

### 2.3 EVOH/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的 SEM 分析

图 3 为 EVOH/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的 SEM 图, 本实验制备的复合材料中, SiO<sub>2</sub> 的质量分数为 5%。其中, a) 图为未改性的 EVOH/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的脆性断面图, b) 图为经 KH550 改性后的 EVOH/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的脆性断面图。



a) 改性前的纳米 SiO<sub>2</sub>      b) KH550 改性后的纳米 SiO<sub>2</sub>

图 3 EVOH/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的 SEM 图

Fig. 3 SEM graphs of EVOH/ nano-SiO<sub>2</sub> composites

由图 3 可看出, 未改性的 EVOH/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料中的纳米 SiO<sub>2</sub> 团聚现象严重, 而经 KH550 改性后的 EVOH/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料中的纳米 SiO<sub>2</sub> 团聚现象较小, 且分散均匀。由于 KH550 在结构上与 EVOH 树脂中都含有极性基团, 这些极性基团提高了两者之间的相互作用, 从而使两者间具有较好的相容性, 有利于纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子在基体中的分散。

### 2.4 紫外辐照对复合膜力学性能的影响

图 4 为不同辐照时间(距紫外灯源 10 cm)对 EVOH/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料拉伸强度的影响图。由图 4 可看出, 随着紫外辐照时间的增加, 复合材料拉伸强度逐渐增大; 在辐照 8 h 时, 复合材料的拉伸强度达最大值。其原因是经紫外辐照的 EVOH 分子链发生了交联, 使得复合材料的力学性能得到提高。相较于未辐照的复合材料, 经辐照的 EVOH/ 纳米 SiO<sub>2</sub> (经 KH550 改性) 复合材料的拉伸强度提高了 7.4%; EVOH/ 纳米 SiO<sub>2</sub> (经 KH550 改性) 复合材料相较于 EVOH/ 纳米 SiO<sub>2</sub> (未改性) 复合材料, 其拉伸强度提高更大, 其原因可能是紫外辐照会使 KH550 改性 SiO<sub>2</sub> 表面上的强极性 N—H 键与 EVOH 的一 OH 形成更多的氢键, 从而使得复合材

料界面的相互作用力加强; 紫外辐照 8 h 后, 复合材料的拉伸强度呈下降趋势, 交联度增加, 力学性能下降。

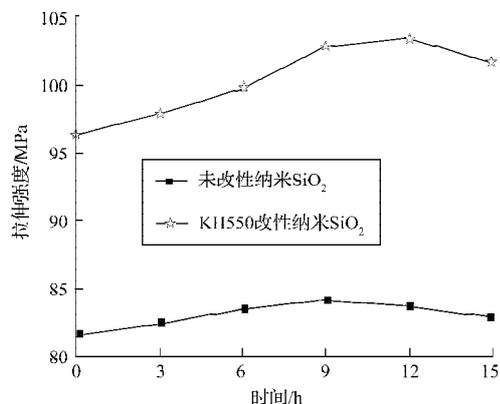


图 4 紫外辐照时间对复合膜拉伸强度的影响

Fig. 4 The influence of UV-irradiation time on the tensile strength of composites

图 5 为不同辐照强度(复合材料距紫外灯源距离不同, 辐照时间为 12 h)对 EVOH/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料拉伸强度的影响图。

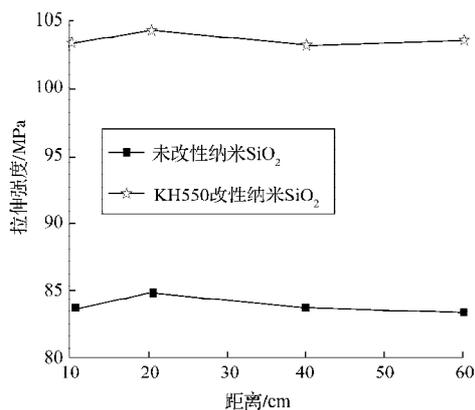


图 5 紫外辐照强度对复合膜拉伸强度的影响

Fig. 5 The influence of UV-irradiation intensity on the tensile strength of the composites

由图 5 可看出, 随着复合材料距紫外灯源距离的增加, 复合材料的拉伸强度逐渐增大; 在距紫外灯源距离为 20 cm 时, 拉伸强度达最大值; 当距紫外灯源距离进一步增大时, 拉伸强度呈下降趋势。经辐照的 EVOH/ 纳米 SiO<sub>2</sub> (经 KH550 改性) 复合材料相较于未辐照的复合材料, 拉伸强度提高了 8.2%。当复合材料薄膜距紫外灯源距离很小时, 紫外辐照强度大, 容易使聚合物老化, 因而使得薄膜的拉伸强度下降; 当复合材料薄膜距紫外灯源距离较大时, 紫外辐照在短时间内使 EVOH 分子链发生的交联很少, 也不能使 KH550 改性 SiO<sub>2</sub> 表面上的强极性 N—H 键与 EVOH 的一 OH 形成更多的氢键, 因而不能使复合材料界面的相互作用力得到提高。

## 2.5 紫外辐照对复合膜阻隔性能的影响

图6为不同辐照时间(距紫外灯源10 cm)对EVOH/纳米SiO<sub>2</sub>复合材料透湿系数的影响图。

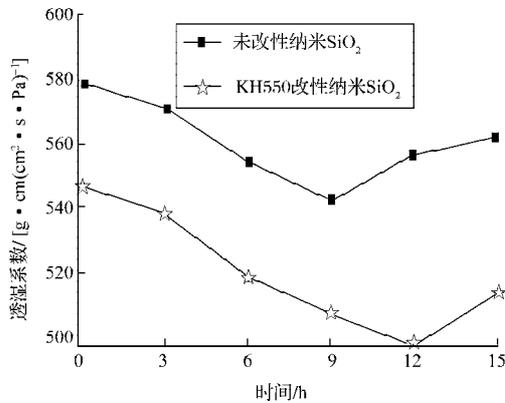


图6 紫外辐照时间对复合膜透湿系数的影响

Fig. 6 The influence of UV-irradiation time on the coefficient of moisture permeability of the composites

由图6可看出,随着紫外辐照时间增加,复合材料的透湿系数减小;紫外辐照8 h时,透湿系数最小。这可能是因为经紫外辐照的EVOH分子链发生交联;改性纳米SiO<sub>2</sub>表面上的强极性N—H键易与EVOH的一OH形成更多的氢键;紫外辐照发挥其化学效应,使复合材料界面相互作用力更强,从而使得复合材料的透湿系数减小。相较于未辐照的复合材料,经辐照的EVOH/纳米SiO<sub>2</sub>(经KH550改性)复合材料的透湿系数减小了9.1%;在紫外辐照8 h后,透湿性能下降。

图7为不同辐照时间(距紫外灯源10 cm)对EVOH/纳米SiO<sub>2</sub>复合材料透气系数的影响图。由图7可看出,在辐照9 h时,透气系数最小,相较于未辐照的复合材料,经辐照的EVOH/纳米SiO<sub>2</sub>(经KH550改性)复合材料的透气系数减小了7.4%。

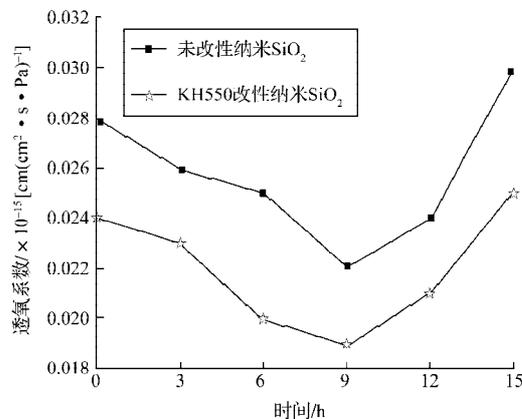


图7 紫外辐照时间对复合膜透气系数的影响

Fig. 7 The influence of UV-irradiation time on the permeability coefficient of the composites

图8为不同辐照强度(辐照时间9 h)对EVOH/纳

米SiO<sub>2</sub>复合材料透湿系数的影响图。由图8可知,随着复合材料距紫外灯源距离的增加,复合材料的透湿系数减小;在20 cm时,透湿系数最小;当距离进一步增大时,透湿系数呈上升趋势,经辐照的EVOH/纳米SiO<sub>2</sub>(经KH550改性)复合材料相较于未辐照的复合材料的透湿系数减小了8.2%。这是因为经紫外辐照的EVOH分子链发生了交联;紫外辐照发挥其化学效应使强极性N—H键与EVOH的一OH形成更多的氢键,使得复合材料界面相互作用力加强,从而使得复合材料的透湿系数减小。当薄膜距紫外灯源距离很小时,紫外辐照强度大,容易使聚合物老化,而且过度交联使分子链变短,使薄膜的透湿系数增大;当薄膜距紫外灯源距离较大时,紫外辐照作用较小。

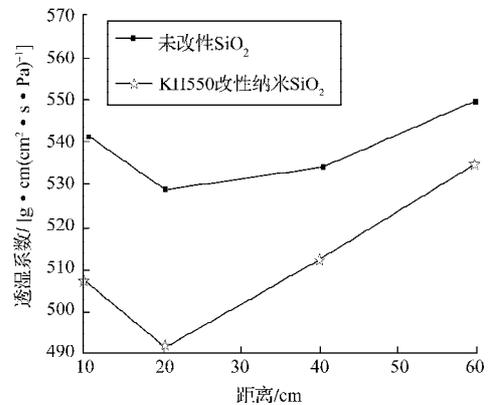


图8 紫外辐照强度对复合膜透湿系数的影响

Fig. 8 The influence of UV-irradiation intensity on the coefficient of moisture permeability of the composites

图9为不同辐照强度(辐照时间9 h)对EVOH/纳米SiO<sub>2</sub>复合材料透气系数的影响图。由图9可知,在辐照9 h时,复合材料的透气系数最小,相较于未辐照的复合材料,经辐照的EVOH/纳米SiO<sub>2</sub>(经KH550改性)复合材料的透气系数减小了7.4%。

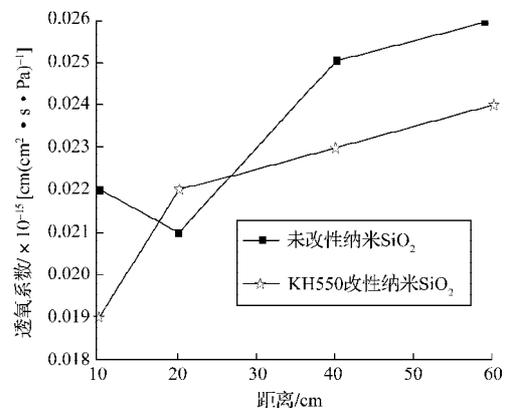


图9 紫外辐照强度对复合膜透气系数的影响

Fig. 9 The influence of UV-irradiation intensity on the permeability coefficient of the composites

## 2.7 紫外辐照后复合膜性能的时效变化

图10为复合膜距紫外灯源10 cm,辐照12 h后,再放置不同时间后的复合材料的拉伸强度,由图10可见,随着放置时间的增加,复合材料拉伸强度逐渐增大;在放置36 h时,EVOH/纳米SiO<sub>2</sub>(经KH550改性)复合材料的拉伸强度达到最大值;随着放置时间的进一步增加,复合材料的拉伸强度逐渐减小,这主要可能是由于EVOH吸湿性较强,吸湿后性能下降较大;还有可能是高分子链的交联和松弛引起了复合材料的性能下降。

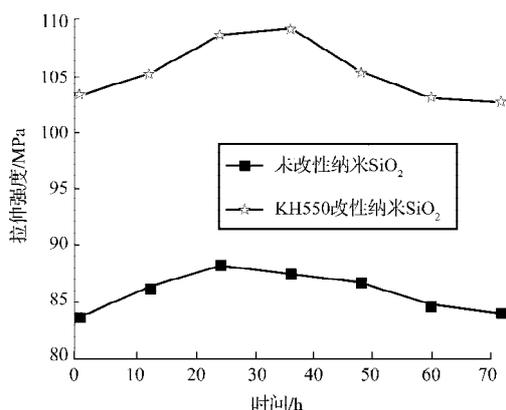


图10 紫外辐照后不同时间测试复合膜的拉伸强度图

Fig. 10 The influence of different time after UV-irradiation on the tensile strength of the composites

## 3 结论

1) 采用硅烷偶联剂KH550改性纳米SiO<sub>2</sub>的效果良好,能形成化学键合,团聚现象减少,在EVOH基体中的分散情况明显好于未改性纳米SiO<sub>2</sub>。

2) 经紫外辐照处理过的EVOH/纳米SiO<sub>2</sub>复合膜的力学性能、阻隔性能都得到较大程度的提高;经紫外辐照处理过的KH550改性后的EVOH/纳米SiO<sub>2</sub>复合膜,相较于未改性EVOH/纳米SiO<sub>2</sub>复合膜的性能提高更大;经辐照处理的复合膜的拉伸强度相对于未处理的最大可提高13.4%,而透湿系数最大可降低10%,透气系数降低了20.8%。

3) 综合复合膜力学性能和阻隔性能的变化,紫外

辐照时间9~12 h,复合膜与紫外灯源相距10~20 cm时,为较佳处理条件,能较大提高复合膜性能。

## 参考文献:

- [1] Amparo L R, Jose M L, Pilar H M, et al. Effect of High Pressure Treatments on the Properties of EVOH-Based Food Packaging Materials[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2005, 6: 51-58.
- [2] Dukjoon K, Seong W K. Barrier Property and Morphology of Polypropylene/Polyamide Blend Film[J]. Korean J. Chem. Eng., 2003, 20(4): 776-782.
- [3] Lluís C, Enrique G, Jose M L, et al. Development of EVOH-Kaolinite Nanocomposites[J]. Polymer, 2004, 45: 5233-5238.
- [4] Kurt V D, Bruno V M, Wouter L, et al. Introduction of Silica into Thermo-Responsive Poly(N-Isopropyl Acrylamide) Hydrogels: A Novel Approach to Improve Response Rates [J]. Polymer, 2005, 46: 9851-9862.
- [5] Wu W, Chen J F, Shao L, et al. Study on Polymer Grafting Modification of the Surface of Nano Silicon Dioxide[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2002, 9 (6): 426-430.
- [6] Mohammad M H, Yuanxin Z, Hassan M, et al. Effect of SiO<sub>2</sub> Nanoparticle on Thermal and Tensile Behavior of Nylon-6[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 429: 181-188.
- [7] 石中玉. 紫外线光源及其应用[M]. 北京: 轻工业出版社, 1984: 30-31.  
Shi Zhongyu. UV Light Source and Its Application[M]. Beijing: Light Industry Press, 1984: 30-31.
- [8] 薛琼, 刘跃军, 向贤伟. 紫外辐照对EVOH/蒙脱土纳米复合材料性能影响的研究[J]. 塑料工业, 2009, 37(5): 71-74.  
Xue Qiong, Liu Yuejun, Xiang Xianwei. Study on Effect of UV-Irradiation on Properties of EVOH/MMT Nanocomposite [J]. China Plastics Industry, 2009, 37(5): 71-74.

(责任编辑: 廖友媛)