

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.04.003

蒙脱石改性环烯烃聚合物阻隔膜

吴起达¹, 盛仲夷¹, 安志杭¹, 童德¹, 周海平², 刘赫扬¹

(1. 浙江科技学院生化学院, 杭州 310012; 2. 浙江诚信包装有限公司, 浙江嘉兴 314400)

摘要: 为了提高环烯烃聚合物(COC)薄膜的阻隔性能, 采用离子交换法制备有机改性蒙脱石(OMMT), 通过熔融共混法将其与 COC 进行复合改性, 制备了具有高阻隔性能的 COC/低密度聚乙烯(PE-LD)/OMMT 复合膜。利用傅里叶变换红外光谱仪、X 射线衍射仪、热重分析仪等对 OMMT 和 COC/PE-LD/OMMT 复合膜进行表征, 并研究了 OMMT 含量对复合膜透光性能、力学性能、热性能、氧气阻隔性能以及水蒸气阻隔性能的影响。结果表明, OMMT 的层间距增大为原来的 3.12 倍, 且在基体中分散良好; COC/PE-LD/OMMT 复合膜的玻璃化转变温度和熔融温度分别提高了 3.87 °C 和 1.56 °C; 复合膜的拉伸强度提高了 37.95%; 复合膜的氧气阻隔性能和水蒸气阻隔性能分别提高了 75.93% 和 76.47%。COC/PE-LD/OMMT 复合膜的氧气阻隔性能与水蒸气阻隔性能提升显著, 为食品包装和医药包装问题提供更佳安全的解决方案。

关键词: 有机改性蒙脱石; 熔融共混; 氧气阻隔; 水蒸气阻隔

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)04-0013-08

High Oxygen Barrier Film of Cyclic Olefin Polymer Modified by Montmorillonite

Wu Qida¹, Sheng Zhongyi¹, An Zhihang¹, Tong De¹, Zhou Haiping², Liu Heyang¹

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310012, China;

2. Zhejiang Chengxin Packaging Co., Ltd., Jiaxing 314400, China)

Abstract : In order to improve the barrier performance of cycloolefin polymer (COC/COP) films, organic modified montmorillonite (OMMT) was prepared by ion exchange method and compounded with cyclic olefin polymer by melt blending method to obtain COC/PE-LD/OMMT composite films with high barrier performance. The OMMT and COC/PE-LD/OMMT composite films were characterized by Fourier transform infrared spectra, X-ray diffractometer, and thermogravimetric analyzer. Then the effects of OMMT content on the light transmission properties, mechanical properties, thermal properties, oxygen barrier properties and water vapor barrier properties of COC/PE-LD/OMMT composite films were investigated. The results show that the layer spacing of OMMT increases to 3.12 times of the original MMT and OMMT is well dispersed in the matrix. The glass transition temperature and melting temperature of COC/PE-LD/OMMT composite film increases by 3.87 °C and 1.56 °C, respectively. Its tensile strength increases by 37.95%. The oxygen barrier performance increases by 75.93% and the water vapor barrier performance increases by 76.47%. The oxygen barrier performance and water vapor barrier performance of COC/PE-LD/OMMT composite film have been significantly improved, providing better and safer solutions for food packaging and pharmaceutical packaging problems.

Keywords : organically modified montmorillonite ; melt blending ; oxygen barrier performance ; water vapor barrier performance

食品和药品在生产和储存过程中极易因氧气和水分的存在被微生物污染, 这不仅会造成严重的资源浪费, 还可能引发重大安全卫生事故, 所以高

阻氧阻水的包装材料备受关注^[1]。聚酯^[2]、聚酰胺^[3]和聚烯烃^[4]等塑料包装材料因其质轻、透明性好、耐化学性好等优点而被广泛利用。其中, 聚烯烃材料

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2022C01177)

通信作者: 刘赫扬, 副教授, 主要研究方向为聚合物合金材料与绿色包装技术

收稿日期: 2023-03-19

引用格式: 吴起达, 盛仲夷, 安志杭, 等. 蒙脱石改性环烯烃聚合物阻隔膜[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(4): 13-20.

Wu Qida, Sheng Zhongyi, An Zhihang, et al. High oxygen barrier film of cyclic olefin polymer modified by montmorillonite[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(4): 13-20.

因耐腐蚀性更强从塑料包装材料中脱颖而出。在聚烯烃材料中,环烯烃聚合物(COC/COP,本文中用COC代表)由于极低的吸湿性能和优异的透明度,被广泛应用于食品包装材料、光学镜头等领域^[5]。然而,与聚偏二氟乙烯(PVDC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚乙烯醇(EVOH)等材料相比,COC的氧气阻隔性能较差,所以其在高阻隔包装中的应用受到限制^[6]。

目前,提高聚合物阻隔性能的方法主要包括多层复合法、表面改性法和纳米材料复合法等^[7]。其中多层复合法材料相容性差^[8],表面改性法价格昂贵^[9-10],因此纳米材料复合法成为最优选择。纳米材料复合法通过纳米无机材料与通用塑料共混来提高包装材料阻隔气体或小分子的性能。由于纳米材料复合法具有易加工、产品性价比高和利于回收等优点,现已成为高阻隔聚合物包装材料的研究热点^[11]。纳米材料能在基体内部形成微观致密的保护层,导致气体分子在聚合物中的扩散路径急剧增加从而提高聚合物的气体阻隔性能^[12]。常用的纳米填料包括石墨烯、高岭石、凹凸棒石和蒙脱石(MMT)等。其中,MMT是一种活性比表面积高且内部晶格为2:1型层状结构的硅酸盐。由于层间结合力弱,MMT有容易改性的优点^[13]。Qin等^[14]将MMT与聚丙烯酸(PAA)结合在一起并交替沉积在PEO上,制备聚环氧乙烷/聚丙烯酸-蒙脱石(PEO/PAA-MMT)复合薄膜并使复合薄膜的氧气透过率降低54倍。然而目前对于聚烯烃材料氧气阻隔性能的改性和应用研究报道较少,笔者采用熔融共混法改性蒙脱石(OMMT)以提高COC的阻氧性能,并对改性后的COC/OMMT复合薄膜的性能进行表征,最终获得高阻水高阻氧的环烯烃聚合物复合膜,这对开发高阻隔需求的食品接触和药品包装材料具有指导意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

COC:8007 F-04,德国先进聚合物公司;

低密度聚乙烯(PE-LD):2420H,上海扬子石化-巴斯夫有限责任公司;

钙基蒙脱石:PGW,美国NANOCOR公司;

双十八烷基二甲基溴化铵(DDAB):分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

氢氧化钠(NaOH):分析纯,上海凌峰化学试剂

有限公司。

1.2 主要设备及仪器

磁力加热搅拌器:IKARCT basic型,德国艾卡集团;

转矩流变仪:LB-100型,上海思尔达科学仪器有限公司;

双螺杆挤出机:HK26型,南京科亚化工成套装备有限公司;

吹膜机试验机:SCM-25-PLC型,张家港市联江机械有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:204 Phoenix型,耐驰(上海)机械仪器有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA/DSC 3+型,美国梅特勒-托利多集团;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR II型,德国布鲁克公司;

X射线衍射(XRD)仪:DMAX2500X型,日本理学株式会社;

电子万能试验机:CMT4104型,深圳市新三思材料检测有限公司;

紫外可见分光光度计(UV-Vis):UV-8000型,上海元析仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):SU1510型,日本株式会社日立高新技术那珂事务所;

氧气分析仪:8001型,希仕代(上海)仪器公司;

水蒸气透过率测试仪:BASIC301型,济南兰光机电技术有限公司。

1.3 MMT有机改性

为增强MMT的离子交换能力,先用NaOH将钙基蒙脱石转化为钠基蒙脱石。然后将钠基蒙脱石与去离子水按比例(1 g:20 mL)配成分散液,在80℃恒温油浴锅中以500 r/min转速搅拌30 min,将DDAB加入已分散均匀的浆液中,在80℃下继续搅拌后降温至室温,静置后离心,使用去离子水和无水乙醇多次洗涤,直至上层清液中滴入0.1M硝酸银溶液无沉淀产生为止,放置60℃干燥箱中干燥,最后机械粉碎、研磨、过筛,从而得到DDAB改性的蒙脱石,命名为OMMT-x%,其中x为DDAB的质量分数^[15]。

1.4 共混薄膜的制备

由于COC树脂黏度较大,不利于混炼分散加工及吹膜工艺,故加入一定量的PE-LD以改善COC的

加工性能。

确定混合树脂比例后先将有机改性蒙脱石(OMMT-20%)与PE-LD在转矩流变仪混炼器中190℃下进行混炼分散,制备质量分数为40%的高浓度PE-LD/OMMT混合物。再向该混合物中加入定量的PE-LD对OMMT进行稀释以提高其分散性,经双螺杆挤出机熔融混炼挤出造粒,制得预分散PE-LD/OMMT母粒。再向其中按一定比例添加COC树脂与PE-LD树脂,经双螺杆挤出机在190℃下再次熔融混炼挤出造粒,制得不同OMMT含量的COC/PE-LD/OMMT复合材料。将该粒料在吹膜机中吹膜,得到高阻隔复合膜,命名为COC/PE- $m\%$,其中 m 为OMMT的质量分数。作为对比,将前期自制的环氧树脂改性蒙脱石(OMMT-EP)进行相同的步骤进行制备复合膜,以表征其氧气阻隔性能和水蒸气阻隔性能。

1.5 性能测试

混合树脂熔融黏度分析:采用转矩流变仪测试混合树脂的黏度,将纯COC树脂和COC:PE-LD质量比为1:0,5:1,4:1,3:1混合树脂命名为C-0,C-1,C-2,C-3,并在温度为180℃,转速为40 r/min下测定其扭矩值。

FTIR分析:采用粉末压片法制备样品,扫描范围为400~4000 cm^{-1} ,分辨率4 cm^{-1} 。

XRD分析:对OMMT粉末进行XRD衍射分析,铜管运行于40 kV,150 mA的电流中,扫描角度为0.6°~10°,扫描速度1°/min。根据XRD数据,根据布拉格定律公式(1)计算层间距:

$$d = \lambda / \sin 2\theta \quad (1)$$

式中: d ——间距,nm;

λ ——X射线的波长,0.154 nm;

θ ——入射角。

TG分析:将样品干燥后分别称取10 mg左右的OMMT和COC/PE-LD/OMMT,在20 mL/min的氮气流速下从50℃分别加热至500℃和800℃。

DSC分析:称取5~10 mg COC/PE-LD/OMMT复合样品于铝制坩埚,上盖放到氮气样品炉中压片。所有样品遵循以下规则:升温速率为20℃/min,温度升至220℃,恒温3 min,将温度降低到室温后,保持3 min温度不变,然后开始重新加热,以20℃/min的升温速率从室温升到220℃。结晶度的计算公式为:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ΔH_f ——复合材料的熔融焓,J/g;

ΔH_0 ——100%结晶的熔融热,292 J/g;

X_c ——复合材料的结晶度,%。

拉伸强度测试:按照GB/T 1040-2006进行,测量标距为25 mm以上,拉伸速度为50 mm/min,对5个样品取算术平均值。

SEM观察:使用甲苯对膜材料表面进行刻蚀,对刻蚀表面进行喷金处理后在SEM下中观察OMMT在基体材料中的分散情况。

氧气透过率测试:按GB/T 1038-2000测试,测量试样的厚度,试样直径需大于120 mm,选取的试样无破损、无褶皱、无折痕且厚度均匀、表面平整,每个样品重复两次测试,每组试样至少做3个平行试样,计算平均值记录数据,由仪器读出氧气透过量,利用公式(3)计算出氧气透过率:

$$OTR = Q_{O_2} \times D / \Delta P \quad (3)$$

式中:OTR——氧气透过率, $\text{mm} \cdot \text{cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$;

Q_{O_2} ——氧气透过量, $\text{cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$;

D ——复合膜平均厚度,mm;

ΔP ——薄膜两侧分压差,0.1 MPa。

水蒸气透过率测试:按照GB/T 26253-2010测试,由仪器读出水蒸气透过量,利用以下公式计算出水蒸气透过率:

$$WVTR = \frac{WVP \times D}{S \times (RH_1 - RH_2)} \quad (4)$$

式中:WVTR——水蒸气透过率, $\text{mm} \cdot \text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$;

WVP——水蒸气透过量, $\text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$;

D ——复合膜平均厚度,mm;

S ——测试温度下水蒸气饱和蒸汽压,取25℃下水的饱和蒸汽压3 168 Pa; RH_1 为测试上腔湿度为80%; RH_2 为测试下腔湿度,下腔保持干燥,为0%。

2 结果与讨论

2.1 复合树脂熔融黏度分析

为了提高纳米复合材料在聚合物中的分散性能,要求基体材料在一定温度下具有较低的扭矩值。图1为不同比例的COC/PE-LD混合树脂扭矩图,从图1可以看出,纯COC树脂扭矩值较高,在相同温度下加工性能较差。随着PE-LD质量分数的增加,样品的扭矩值减小,当PE-LD与COC比例达到1:3时,样品扭矩值最低为36.76 N·m,可以进行复合加工,后续加工采用该比例进行。

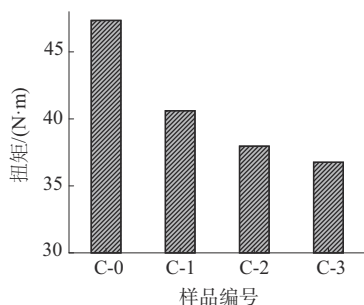


图1 不同比例的COC/PE-LD混合树脂扭矩图

2.2 OMMT的FTIR分析

将不同含量DDAB改性的OMMT进行FIR分析,其FIR谱图如图2所示。发现所有样品都含有MMT的特征峰:3 432.2 cm^{-1} 对应—OH伸缩振动峰,1 635.8 cm^{-1} 对应—OH弯曲振动峰,1 042.6 cm^{-1} 对应Si—O伸缩振动峰,468.9 cm^{-1} 和524.8 cm^{-1} 对应Si—O弯曲振动峰^[16]。另外,OMMT的FTIR曲线在2 922.1 cm^{-1} ,2 852 cm^{-1} 处还增加了两个对应于—CH₂的伸缩振动峰以及1 471.3 cm^{-1} 处的—CH₃伸缩振动峰。这些特征峰说明DDAB已经插入到蒙脱石的层状结构中^[15]。通过—OH峰与C—H峰强度对比发现,改性剂用量越多C—H峰强度相对于—OH峰越大,说明进入MMT的有机分子越多。

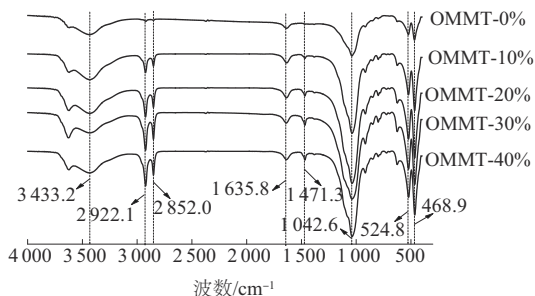


图2 OMMT的FTIR图

2.3 OMMT的TG分析

为了表征OMMT的热稳定性,对其进行TG分析,如图3所示。从图3中可以看出,样品从室温加热至100 $^{\circ}\text{C}$ 阶段的失重为自由水的蒸发。OMMT

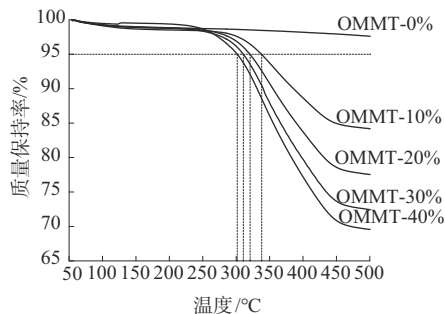


图3 OMMT的TG曲线

在250 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解失重,且所有样品热失重5%时温度均在300 $^{\circ}\text{C}$ 以上,已经明显高于熔融挤出的温度。分析OMMT热失重的原因是DDAB受热后发生霍夫曼反应生成三级胺和烯烃^[17]。测试结果表明,OMMT结构稳定,热稳定性良好,符合COC复合膜的加工条件。

2.4 OMMT的XRD分析

为了表征DDAB对OMMT层间距的影响,对OMMT进行XRD分析,其谱图如图4所示。由图4可见,OMMT-0%的特征峰 2θ 角为7.05°,经过布拉格方程计算,原料OMMT-0%层间距为1.24 nm;随着DDAB的加入,OMMT-10%的最小特征峰 2θ 角为6.40°,层间距为1.38 nm;OMMT-20%最小特征峰 2θ 角为2.26°,对应层间距为3.90 nm;当DDAB质量分数继续增大至30%和40%时,没有出现更大层间距的特征峰,表明DDAB的加入只能使层间距扩增至3.90 nm左右。这是因为烷基长链季铵盐改性蒙脱石过程中,烷基长链呈倾斜的双分子层分布^[18],导致蒙脱石层间的烷基长链不能最大程度的伸展开。以上分析表明,当DDAB用量为20%时,OMMT层间距已达到最大值,继续添加用量不能继续增大层间距,故后续采用OMMT-20%进行COC阻隔性能改性。

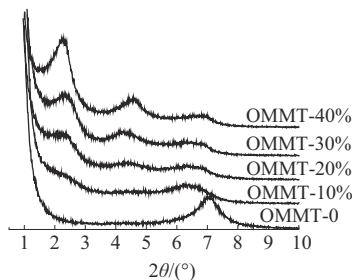


图4 OMMT的XRD分析曲线

2.5 COC/PE-LD/OMMT复合膜的TG分析

为了研究COC复合膜的热性能,采用TG分析仪对其进行分析,不同OMMT含量的COC/PE-LD/OMMT复合膜TG图如图5所示。图5中,不同OMMT含量的COC/PE-LD/OMMT复合膜的TG曲线几乎重叠,这说明各样品的分解速率相差很小。从图5中可以看出,各样品起始分解温度为414.57 $^{\circ}\text{C}$,分解温度为462.79 $^{\circ}\text{C}$,终止分解温度为509.30 $^{\circ}\text{C}$ 。所有样品在400~500 $^{\circ}\text{C}$ 之间失重为95%左右,这是由于聚合物树脂在受热过程中分解。OMMT质量分数为1%,2%,3%,4%的各样品最终残余率分别为1.65%,2.63%,3.20%,4.58%,这与各

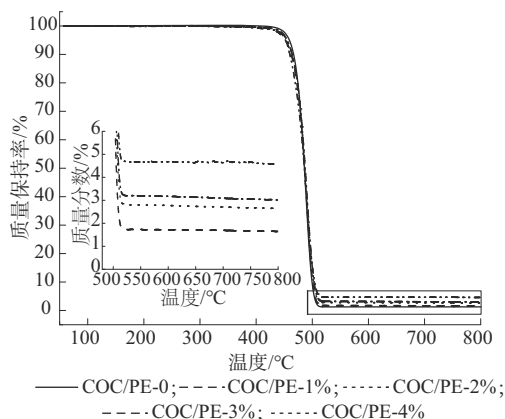


图5 不同OMMT含量的COC/PE-LD/OMMT复合膜TG图
样品中所含OMMT含量相对应。

2.6 COC/PE-LD/OMMT复合膜的DSC分析

对样品进行DSC测试,研究OMMT含量对复合材料热性能的影响,结果如图6所示。由图6a可知在未添加OMMT时,COC/EP-0%的玻璃化转变温度为77.98 °C,随着OMMT质量分数的增加,COC/PE-LD/OMMT复合膜的玻璃化转变温度逐渐升高至81.85 °C;COC/PE-0%的熔融温度为109.98 °C,随着OMMT含量的增加,COC/PE-LD/OMMT复合膜的熔融温度逐渐升高至111.54 °C。玻璃化转变温度和熔融温度的提升是由于OMMT片层能限制环烯烃聚合物分子链热运动^[19],其在环烯烃聚合物树脂中能阻碍热量传送从而出现热滞后现象^[20]。

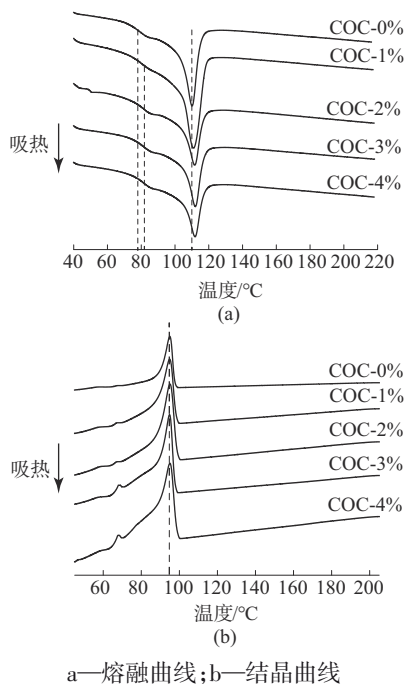


图6 不同含量OMMT的COC/PE-LD/OMMT复合膜的DSC图

表1为不同含量OMMT的COC/PE-LD/OMMT复合膜的熔融温度和结晶度。从图6b和表1可以发现,不同质量分数OMMT的COC/PE-LD/OMMT复合膜的结晶温度均在94.68 °C左右,说明OMMT质量分数对复合膜的结晶温度影响不大。但随着OMMT质量分数的增加,COC/PE-LD/OMMT复合膜的结晶推动力(ΔT)逐步增大,结晶度显著提高。COC/EP-1%结晶度达到38.81%。当OMMT质量分数达到4%时,结晶度达到40.66%。COC/PE-LD/OMMT复合膜结晶度的提高是因为OMMT在聚合物基体中具有异相成核作用,可以提高聚合物的结晶能力,有利于复合材料的结晶^[21]。

表1 不同OMMT含量的COC/PE-LD/OMMT复合膜的
熔融温度和结晶度

样品编号	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$\Delta H_f/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
COC/PE-0	109.98	94.68	27.58	/	/
COC/PE-1%	111.54	94.68	37.87	113.32	38.81
COC/PE-2%	111.54	94.68	38.67	114.36	39.16
COC/PE-3%	111.55	94.68	40.06	116.04	39.74
COC/PE-4%	111.55	94.68	42.21	118.72	40.66

注: T_m 表示熔融温度; T_c 表示结晶温度; ΔT 表示结晶推动力;
 ΔH_f 表示复合材料的熔融焓; X_c 表示结晶度。

2.7 COC/PE-LD/OMMT复合膜透光性能分析

用UV-Vis测试不同含量OMMT对COC/PE-LD/OMMT复合膜可见光区域透光率的影响,如图7所示。由图7可知,未添加OMMT的复合膜在可见光区的透光率在85%~90%之间。添加了不同含量的OMMT后,复合膜在可见光波长范围内透过率逐渐下降,当OMMT质量分数增加到4%时,复合膜在短波长的透光率已经下降到70%以下。未添加OMMT的复合膜透光率高的原因主要是COC链结构中拥有刚性的环状结构从而赋予其极高的透明度。添加OMMT的COC/PE-LD/OMMT复合膜透光率下降有两个方面的原因:一是蒙脱石片层阻挡了光的传播;二是OMMT在基体中改变了材料的整体结晶,从而导致复合膜的透过率下降。

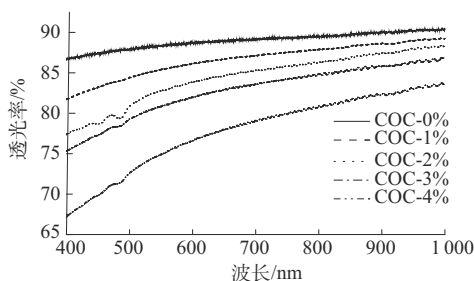


图7 不同OMMT的COC/PE-LD/OMMT复合膜透光性分析图

2.8 COC/PE-LD/OMMT复合膜拉伸强度测试分析

采用万能试验机对COC/OMMT复合膜进行拉伸强度测试,不同含量OMMT的COC/OMMT复合膜力学性能如图8所示。其中OMMT质量分数为3%时,复合膜拉伸强度达到最大,比未添加OMMT的样品提高了37.95%。这主要是OMMT的添加有利于COC/OMMT复合膜基体的结晶,从而提高拉伸强度。但是,随着OMMT含量的增加,COC/OMMT复合膜的断裂伸长率和未添加OMMT的样品相比下降了96.56%。所以,随着OMMT含量的升高,复合膜的拉伸强度提高,断裂伸长率却显著下降。这是由于结晶度的提高不可避免地破坏分子链的柔顺性,使材料的韧性下降,从而导致复合膜的断裂伸长率大幅下降^[22]。

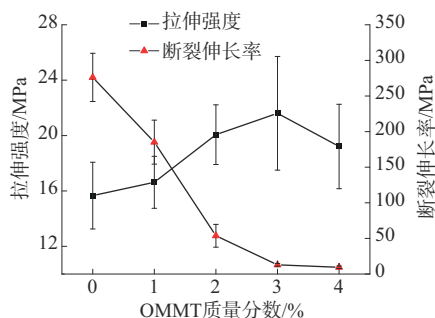


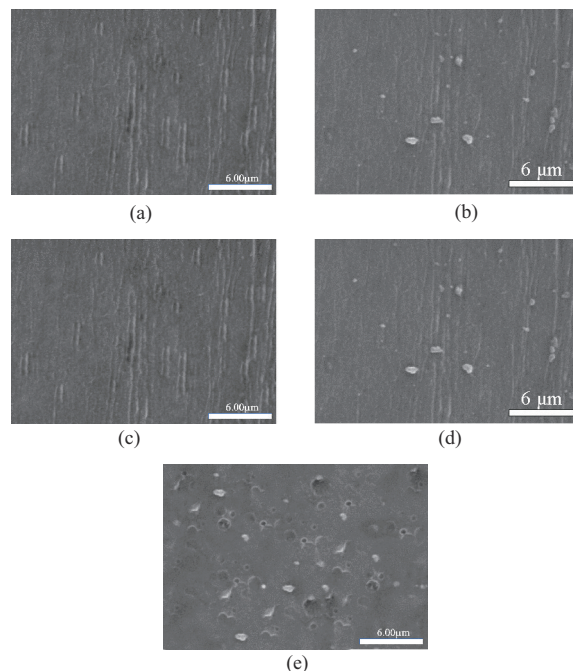
图8 不同含量OMMT的COC/OMMT复合膜力学性能图

2.9 COC/PE-LD/OMMT复合膜的SEM观察

为了研究OMMT在COC树脂中的微观分散情况,对COC/PE-LD/OMMT复合薄膜表面刻蚀后进行SEM观察。图9为COC/OMMT复合膜的SEM图,由图9看出,未添加OMMT的复合膜表面只观察到了刻蚀条纹,而在加入OMMT的复合膜表面可以观察到片状结构的OMMT。OMMT在基体中粒径均在1 μm 左右,表明不同含量的OMMT均在COC/PE-LD/OMMT复合膜中分散均匀。

2.10 COC/PE-LD/OMMT复合膜氧气阻隔性能分析

为了表征COC/OMMT复合膜的氧气阻隔性能,对其进行氧气透过率测试。图10为不同含量OMMT和EP-OMMT改性COC/PE-LD/OMMT复合膜的氧气透过率。当OMMT含量为0%时,COC/PE-LD/OMMT复合膜的氧气透过率为17.7 $\text{mm}\cdot\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa})$ 。随着OMMT质量分数的增加,COC/PE-LD/OMMT复合膜氧气透过率呈现剧烈下降再趋于平衡的趋势。当OMMT质量分数为3%时,复合膜的氧气透过率达到最低,为4.26 $\text{mm}\cdot\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa})$,相比于未添加OMMT的样品下降约



a—COC-0%; b—COC-1%; c—COC-2%;
d—COC-3%; e—COC-4%

图9 不同OMMT含量的COC/OMMT复合膜的SEM图

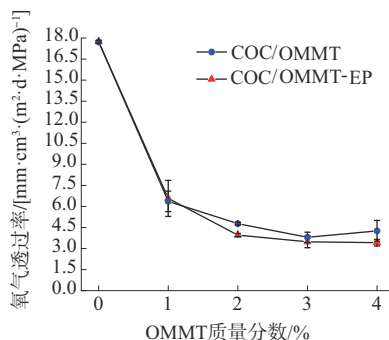


图10 不同OMMT含量的COC/PE-LD/OMMT复合膜
氧气透过率分析图

75.93%,这表明该复合薄膜具备优异的阻氧性能。COC/PE-LD/OMMT复合膜氧气阻隔性能的提升归因于剥离的MMT片层结构长径大,片层结构延长氧气分子渗透和扩散的路径。对比可知,COC/PE-LD/OMMT和COC/PE-LD/OMMT-EP的氧气透过率相近,OMMT-EP与OMMT对复合薄膜的氧气阻隔性能提升效果相近。由于COC/PE-LD/EP-OMMT中的OMMT-EP已处于完全剥离状态^[23],COC/PE-LD/OMMT复合膜中可以达到与其相同的阻隔性能,这表明COC/PE-LD/OMMT复合膜中的OMMT也几乎达到完全剥离状态。

2.11 COC/PE-LD/OMMT复合膜水蒸气阻隔性能分析

为了表征COC/PE-LD/OMMT复合膜的水蒸气阻隔性能,对其进行水蒸气透过率测试,如图11所

示。由图 11 可知,当 OMMT 质量分数为 0% 时, COC/PE-LD/OMMT 复合膜的水蒸气透过率为 $0.51 \text{ mm} \cdot \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$,这是因为 COC 分子链非极性结构对极性溶剂(比如水)具有极高的阻隔性能^[24]。当 OMMT 质量分数为 3% 时, COC/PE-LD/OMMT 复合膜的水蒸气透过率为 $0.12 \text{ mm} \cdot \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$,相比原样品下降了 76.47%,与 COC/PE-LD/OMMT-EP 水蒸气透过率相当。COC/PE-LD/OMMT, COC/PE-LD/OMMT-EP 复合膜的水蒸气透过率随着填料含量的增加不断下降,且当 OMMT 质量分数大于 2% 时水蒸气透过率下降趋于平缓。与 COC/PE-LD/OMMT 复合膜阻隔氧气效果相同,其水蒸气阻隔性能的提升归因于 OMMT 片层增大了氧气分子的渗透与扩散路径。

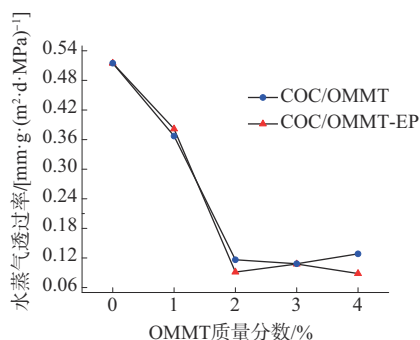


图 11 不同填料及不同含量 COC/PE-LD/OMMT 复合膜水蒸气透过率分析图

3 结论

(1)通过对混合树脂的熔融黏度分析,确定当 COC:PE-LD 为 3:1 时,混合树脂在 180°C , 40 r/min 转速下测得扭矩为 $36.76 \text{ (N} \cdot \text{m)}$,适合用于混炼加工。

(2)利用离子交换法制备得到 DDAB 改性的 OMMT,经过 FTIR 分析 DDAB 插层到 OMMT 中。经过 TG 分析,OMMT 失重 5% 时温度在 300°C 以上,热稳定性良好。经过 XRD 分析,OMMT 的层间距从 1.25 nm 扩大到 3.90 nm ,有利于聚合物分子进入到 OMMT 片层中。

(3)通过转矩流变仪、双螺杆挤出机将 OMMT 与 COC,PE-LD 进行复合改性,成功制备了具有高氧气阻隔、高水蒸气阻隔的环烯烃聚合物复合膜材。该薄膜热稳定性良好,分解温度在 462.7°C ,玻璃化转变温度和熔融温度略有提高,但结晶温度变化不大;透光率较高,OMMT 质量分数为 4% 时在可见光区透光率高于 65%;虽然韧性有所下降但拉伸

强度提高 37.95%;阻隔性能提高明显,氧气透过率下降 75.93%,水蒸气透过率下降 76.47%。

参考文献

- [1] 苏振,亢诗雨,钱晨玮,等.新型食品包装材料研究进展[J].粮油食品科技,2020,28(4):126–131.
Su Zhen, Kang Shiyu, Qian Chenwei, et al. Research progress of novel food packaging materials[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2020, 28(4):126–131.
- [2] Nisticò R. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry[J]. Polymer Testing, 2020, 90. DOI: 10.1016/j. polymertesting.2020.106707.
- [3] Hernandez R J. Effect of water vapor on the transport properties of oxygen through polyamides[J]. Journal of Food Engineering, 1994, 22(1-4):495–507.
- [4] Busolo M A, Lagaron J M. Oxygen scavenging polyolefin nanocomposite films containing an iron modified kaolinite of interest in active food packaging applications[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2012, 16:211–217.
- [5] 郭峰,李传峰,汪文睿,等.环烯烃聚合物的应用[J].现代塑料加工应用,2016,28(2):60–63.
Guo Feng, Li Chuanfeng, Wang Wenrui, et al. Application of cyclic olefin copolymer[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2016, 28(2):60–63.
- [6] 焦宁宁.茂金属环烯烃聚合物技术进展[J].塑料科技,2002,(3):50–54.
Jiao Ningning. Development of metallocene cycloolefin polymer technology[J]. Plastics Science and Technology, 2002, (3):50–54.
- [7] 刘秋菊,李旭阳,陈国伟,等.阻隔性高分子复合材料研究与应用进展[J].塑料科技,2013,41(7):104–108.
Liu Qiuju, Li Xuyang, Chen Guowei, et al. Research and application progress on barrier polymer composites[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(7):104–108.
- [8] Wang R B, Feng Y S. The structure, properties and processing technology of five co-extruded barrier film[J]. Anhui Chemical Industry, 2015, 41(6):31–35.
- [9] Gao H, Cao W, He J, et al. Highly transparent biaxially oriented poly(ester amide) film with improved gas barrier properties and good mechanical strength[J]. European Polymer Journal, 2021, 156. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2021.110620.
- [10] Ravalía A, Vagadia M, Vachhani P S, et al. 200 MeV Ag^{15+} ion induced surface modification and transport behaviour in manganese based thin film devices[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(9):4 203–4 206.
- [11] Lim J, Yeo H, Kim S G, et al. Pyridine-functionalized graphene/polyimide nanocomposites; mechanical, gas barrier, and catalytic effects[J]. Composites Part B Engineering, 2017, 114:280–288.
- [12] 赵华华,宋焕玲,陶新姚,等.层状硅酸盐黏土/硅橡胶纳米复合材料的进展[J].硅酸盐通报,2021,40(2):493–504.
Zhao Huahua, Song Huanling, Tao Xinyao, et al. Research prog-

- ress on layered silicate clay/silicone rubber nanocomposites[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2021, 40(2):493–504.
- [13] Giannelis E P. Polymer layered silicate nanocomposites[J]. Advanced materials, 1996, 8(1):29–35.
- [14] Qin S, Song Y, Floto M E, et al. Combined high stretchability and gas barrier in hydrogen-bonded multilayer nanobrick wall thin films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(9): 7 903–7 907.
- [15] 王林艳, 梁玉蓉, 杨岚, 等. 烷基铵盐改性蒙脱土制备高气体阻隔性天然胶乳纳米复合材料[J]. 化工新型材料, 2022, 50(3): 152–156.
- Wang Linyan, Liang Yurong, Yang Lan, et al. The preparation of high gas barrier property of montmorillonite by modifying montmorillonite with alkyl ammonium salt[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(3):152–156.
- [16] Heinz H, Suter U W. Atomic charges for classical simulations of polar systems[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108 (47):18 341–18 352.
- [17] Zang Y, Xu W, Qiu D, et al. Synthesis, characterization and thermal stability of different polystyryl quaternary ammonium surfactants and their montmorillonite complexes[J]. Thermochimica Acta, 2008, 474(1-2):1–7.
- [18] Miyagawa M, Hirokawa F, Higuchi H, et al. Inhomogeneity of organically modified montmorillonite revealed by molecular dynamics simulation[J]. ACS omega, 2021, 6(29):19 314–19 322.
- [19] 牛秋成, 李三喜, 王健, 等. 聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料堆密度的控制及热性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(10): 45–49.
- Niu Qiucheng, Li Sanxi, Wang Jian, et al. Bulk density control and thermal properties of pe/mmt nanocomposites[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2013, 29(10):45–49.
- [20] Lomakin S M, Novokshonova L A, Brevnov P N, et al. Thermal properties of polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by intercalative polymerization[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43:1 340–1 353.
- [21] Yang Z, Wu M, Chen G, et al. The effect of montmorillonite modification on crystallization behaviour of polypropylene/montmorillonite composites[J]. Polymers and Polymer Composites. 2016, 24 (5):331–340.
- [22] Qin S, Zhang M, Lei J, et al. The effect of OMMT on the morphology and mechanical properties of PVC/ABS blends[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2009, 48(5):910–918.
- [23] 周雪琴, 盛仲夷, 谢松桂, 等. 聚酰胺6/环氧树脂改性蒙脱土纳米复合材料的制备与性能[J]. 中国塑料, 2010, 24(2):47–51.
- Zhou Xueqin, Sheng Zhongyi, Xie Songgui, et al. Preparation and properties of PA6/epoxy-resin-modified montmorillonite nanocomposites[J]. China Plastics, 2010, 24(2):47–51.
- [24] 姜允中. 包装膜的气体渗透机理与各种测试方法的分析比较[J]. 塑料包装, 2004, 14(3):46–48.
- Jiang Yunzhong. Analysis and comparison of gas permeation mechanism of packaging film and various testing methods[J]. Plastics Packaging, 2004, 14(3):46–48.