

偏二氯乙烯-氯乙烯共聚體/鋰皂石奈米複材之製備及其熱性質之研究

計劃編號：NSC 91-2216-E-151-005

黃展寬、謝達華*、何國賢、劉又禎、莊清男

國立高雄應用科技大學化學工程學系

Fax: 07 3830674

E-mail: kwan6611@yahoo.com.tw

Abstract

Poly (vinylidene chloride-co-vinyl chloride, PVDCB)/clay nanocomposites were prepared by melt blending of the polymer with an organically modified hectorite (SPN), in the presence of dioctyl phthalate (DOP) where acted as a plasticizer. The nanostructure of the PVDCB/SPN nanocomposites was characterized by wide angle X-ray diffractometer (XRD) and transmission electron microscope (TEM). It was found that the exfoliated structures in PVDCB/SPN nanocomposites. Thermal stability of PVDCB/SPN nanocomposites was evaluated by thermogravimetric analyzer (TGA). The melting crystallization behavior of PVDCB/SPN nanocomposites was evaluated by modulated differential scanning calorimeter (MDSC). Results showed that, in nitrogen, PVDCB/SPN nanocomposites demonstrated a one-step thermal degradation behavior. In Air, PVDCB/SPN nanocomposites presented a two-step thermal degradation behavior. PVDCB/MEE nanocomposites reduced flammability as the amount of SPN increased. Below 5 wt% of SPN, the melting point and the crystallinity of PVDCB/SPN nanocomposites decreased with SPN content.

Keyword: Poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride) hectorite nanocomposites thermal degradation behavior flammability melting crystallization behavior

一、中文摘要

本研究係以偏二氯乙烯-氯乙烯共聚體為基材，有機改質之鋰皂石為填充材，鄰苯二甲酸二正辛酯為可塑劑，利用塑譜儀熔融插層法，製備不同組成之偏二氯乙烯-氯乙烯共聚體/有機改質鋰皂石之奈米複材。由廣角 X-光繞射儀與穿透式電子顯微鏡結果顯示，偏二氯乙烯-氯乙烯共聚體/鋰皂石為分散型之奈米複材。熱重分析儀結果顯示，氮氣下，偏二氯乙烯-氯乙烯共聚體奈米複材呈一階段之熱劣化行為；空氣下，偏二氯乙烯-氯乙烯共聚體奈米複材呈二階段之熱劣化行為，複材耐燃性隨鋰皂石含量的增加而顯著提昇。調幅式示插掃描卡計結果顯示，SPN 含量低於 5 wt% 時，PVDCB/SPN 奈米複材之熔點與結晶度隨著 SPN 含量增加而降低。

關鍵字: 偏二氯乙烯-氯乙烯共聚體 鋰皂石 奈米複材 熱劣化行為 耐燃性 結晶行為

二、簡介

聚偏二氯乙烯 Poly(vinylidene chloride, PVDC) 為高結晶、高密度之聚合體，具極優越的氣體(特別是氧氣)阻透性(barrier property)，但因加工困難，PVDC 極少應用於商品化的製造。¹ 偏二氯乙烯之共聚體[例如，偏二氯乙烯-氯乙烯(VDC-VC)、偏二氯乙烯-丙烯晴(VDC-AN)與偏二氯乙烯-甲基丙烯酸酯(VDC-MA)等]，雖然結晶度較 PVDC 為低，但由於其卓越之氣體阻透性、² 低溫韌性、極高的抗氧化及耐生化劣解等特性，經適當的熱處理及定向延伸後，可製成具高強度之膠膜，為食品工業中極為重要之包裝材料。¹⁻² 雖然，VDC 共聚體廣泛地應用於食品包裝材料，但其熱安定性差，遇熱、光易行脫氯化氫反應，導致變色、交聯、機械與氣體阻透性降低等現象，這些劣化特性，對 VDC 共聚體在加工及應用上造成極大的困擾。¹⁻² 因此，如何以最適化之組成及加工條件，增加 VDC 共聚體之流動性，減少熱劣化的發生，同時藉由熔融、結晶形態等之控制，

提昇氧氣之阻透性，這或可藉由特異之奈米特性予以達成。

雖然，近年來奈米複材廣泛的被研究，³⁻⁷ 鮮少有氯乙烯系複材之相關研究，至於 PVDC 系奈米複材之研究，更是付之闕如。最近，Wang 等^{8,9} 用 MTET₂ 有機黏土與 PVC 藉熔融混練製成 PVC/Clay 奈米複材。結果顯示，不論可塑劑 dioctyl phthalate (DOP) 存在與否，均可得含部分插層(intercalated)與部分分散(exfoliated)型結構之 PVC/Clay 奈米複材，複材之熱安定性與機械性質同時亦隨之提昇。此外，在無可塑劑 DOP 下，MTET₂ 有機黏土可視為 PVC 之可塑劑；在無 PVC 存在下，DOP 則可作為 MTET₂ 有機黏土之插層劑。推論 Wang 之研究結果，或可藉由奈米技術提昇 PVDC 熱安定、加工性及較優的物性。本研究是以偏二氯乙烯-氯乙烯共聚體(PVDCB)為基材，polyoxypropylene(25) methyldiethyl ammonium ion 改質之有機鋰皂石(SPAN)為填充材，鄰苯二甲酸二正辛酯(DOP)為可塑劑，乙醯檸檬酸三正丁酯(ACT)為熱安定劑，利用塑譜儀熔融混練製備不同組成之PVDCB/SPN複材，並藉由X-光繞射儀(XRD)、穿透式電子顯微鏡(TEM)與熱重分析儀(TGA)，調幅式示插掃描卡計(MDSC)探討不同雲母含量對複材結構及其熱性質之影響。

三、研究方法

1 試料

(a) 基材

Poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride, PVDCB)(Aldrich Co.)，內含 4.07 wt% 之熱安定劑 (Acetyltributyl citrate, ACT)。純化後PVDCB之元素分析結果，如表一所示。表一顯示，偏二氯乙烯單體組成為0.8，氯乙烯單體組成為0.2。

Table 1. Elementary analysis of VDC-VC copolymer

		C(%)	H(%)	Cl(%)
(CH ₂ CCl ₂) _x	Calc.	26.63	2.44	70.94
(CH ₂ CHCl) _{1-x}	Found	26.59	2.51	70.9

(b) 有機改質鋰皂石

以 polyoxypropylene(25) methyldiethyl ammonium ion 改質鋰皂石 (Hectorite, CEC=101meq./100g 厚度小於 2 nm，直徑約 50-60 nm) 之有機改質合成斯皂土(CO-OP chemical Co., LUCENTITE® SPN)。

(c) 可塑劑

Dioctyl phthalate (nacalai tesque, INC, DOP)。

2. PVDCB/SPN 複材之製備

將不同重量比之 SPN 及 DOP 在常溫下攪拌 12 小時後，與 PVDCB 一起置入 Plasticgraph® 塑譜儀 (Brabender plasticorder)，於 160°C，60 rpm，混練 5 分鐘，製備不同組成之 PVDCB/SPN 複材。於本研究中，不同組成之 PVDCB/SPN 複材可表示為 PVDCB-X-Y，其中 X 與 Y 分別表示 DOP 與 SPN 之重量比。

3. 複材結構分析

利用 X 光繞射儀 (SIEMENS D5000)，以銅靶的 K α ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$) 為繞射光源，Ni 為過濾器，操作電壓為 40 KV，電流強度為 30 mA，由 1° 掃描至 30°，分析複材形態結構。

4. 複材形態觀察

利用穿透式電子顯微鏡(Hitachi Model HF-2000)，加速電壓為 200 KV，觀察複材形態結構。

5. 熱劣化行為之分析

取 7-8 mg 的試樣，以 DuPont SDT-2960 熱重分析儀，於氮氣與空氣下，以 10°C/min 之升溫速率由室溫加熱至 700°C，分析複材之熱劣化行為。

6. 熔融結晶行為之分析

取 3-4 mg 的試樣，以調幅式示插掃描卡計(DuPont DSC 2920 MDSC)，於氮氣下，以±0.769°C之溫度調幅，5°C/min 之升溫速率由 20°C 加熱至 180°C，隨後以 5°C/min 之降溫速率由 180°C 降溫至 20°C，再以 5°C/min 之升溫速率由 20°C 加熱至 180°C，觀察此熱歷程之熔融結晶行為。PVDCB/MEE(有機改質氫素雲母)奈米複材亦用此法分析，如表四所示。

四、結果與討論

複材結構分析與形態之觀察

固定DOP含量(15 wt%)下，不同SPN含量之PVDCB/SPN奈米複材X光繞射譜圖，如圖一所示。圖一(e)為SPN之X光繞射譜圖，由圖中可發現SPN之(001)晶面繞射峰，其 $2\theta = 2.30^\circ$ ， $d_{(001)} = 3.96 \text{ nm}$ ，圖一(b)、(c)及(d)分別為PVDCB-15-3、PVDCB-15-5及PVDCB-15-8之X光繞射譜圖，由圖中發現在 $2\theta = 1 \sim 10^\circ$ 無任何繞射峰，因之，此複材形態應為分散型(exfoliated)奈米複材。圖二及圖三分別為PVDCB-15-5低倍率及高倍率TEM圖像，圖中黑色層狀物為氫素土，由圖二發現氫素土均勻分散於PVDCB中，代表SPN與PVDCB有不錯的溶混性，進一步放大局部區域如圖三所示，可發現許多剝落的單層氫素土呈不規則排列，進一步確認此複材為分散型奈米複材。

有機改質氫素土含量對熱劣化行為之影響

氮氣下，不同有機改質氫素土(SPN)含量對PVDCB複材熱劣化行為之影響，如圖四所示。圖四顯示，氮氣下，PVDCB與PVDCB/SPN奈米複材於200~300°C溫度範圍，呈現一階段之熱劣化行為。此階段之熱劣化行為主要是由於unzipping之脫氯化氫反應及少量的偏二氯乙烯、三氯苯、苯和四氯奈等之釋出^{11,12}因之PVDCB發生顯著的重量損失，當溫度高於260°C(殘餘重量分率約為0.7)時，劣化速率逐漸減緩。由熱重損失曲線及表二同時可發現，當溫度小於260°C時，PVDCB/SPN奈米複材其 $T_{10\%}$ 較PVDCB略低。另外，由表二揮發氣體釋出量(最大熱重損失峰面積之積分結果， $\Delta_1 \text{ weight } \%$)顯示，於200~300°C溫度範圍，PVDCB/SPN奈米複材揮發性氣體之釋出量與PVDCB相似。當溫度高於300°C時，PVDCB發生分子鏈間之環化及芳香化反應，並無明顯熱重損失¹³⁻¹⁶，另外，從表二可發現，添加SPN能提高其殘留炭率(Char)，其殘留炭率隨SPN含量的增加而增加，此乃歸因於氫素土層阻隔熱分解分子釋出所導致¹⁷。氮氣下，PVDCB及PVDCB/SPN奈米複材之微分熱差曲線，如圖五所示。當溫度接近約200°C時，PVDCB及PVDCB/SPN奈米複材開始進行交聯反應，當溫度接近約260°C時，可發現一明顯的放熱峰，推論是由脫氯化氫反應產生之聚烯發生交聯反應所導致¹⁴⁻¹⁷。空氣下，PVDCB、SPN及PVDCB/SPN奈米複材之熱劣化行為，如圖六所示。圖六顯示，空氣下，PVDCB及PVDCB/SPN奈米複材於200~300°C及450~600°C溫度範圍，呈現二階段之熱劣化行為。第一階段之熱劣化行為與在氮氣下類似，第二階段之熱劣化行為則主要源於PVDCB之燃燒反應，此階段之熱劣化使PVDCB幾乎燃燒殆盡。由圖六、表二及表三同時可發現，空氣下，當溫度小於260°C時，PVDCB/SPN奈米複材其 $T_{10\%}$ 亦較PVDCB為低，且其下降幅度比在氮氣下來得明顯。不同環境氣體下，PVDCB-15-5與SPN之熱劣化行為，如圖七所示。圖七顯示，在空氣下，SPN有極為顯著熱重損失。綜合上述結果可推論，SPN之有機成份揮發造成PVDCB/SPN奈米複材 $T_{10\%}$

提前。空氣下，PVDCB、SPN及PVDCB/SPN之微分熱差曲線，如圖八所示。圖八顯示，空氣下，PVDCB試樣除於260°C可發現一明顯的放熱峰外，當溫度接近約500°C時，由於PVDCB之劇烈燃燒反應，而放出大量的熱。由圖八及表三同時可發現，PVDCB/SPN奈米複材之燃燒反應起始溫度(T_b)值較PVDCB為高，且隨著氫素土含量增加而增加，氣體釋出量($\Delta_2 \text{ weight } \%$)亦較PVDCB為少，亦隨著氫素土含量增加而減少，此耐燃特性歸因於氫素土層阻擋氧氣擴散進入，增加氧氣擴散進入層間時間，進而延遲燃燒反應之發生¹⁸。另外，從表三可發現，於空氣下添加SPN亦能提高其殘留炭率(Char)，其殘留炭率隨SPN含量的增加而增加，此乃歸因於氫素土層阻隔熱分解分子釋出所導致¹³。

有機改質黏土含量對熔融結晶行為之影響

氮氣下，不同有機改質黏土含量對PVDCB複材熔融結晶行為之影響，如圖九及表四所示。圖九及表四顯示，SPN含量低於5 wt%時，VDC-VC共聚體/SPN奈米複材之熔點隨著SPN含量增加而減少，結晶度則隨SPN含量增加而降低；PVDCB/MEE奈米複材之熔點與MEE含量則無明顯之關係，但結晶度卻隨MEE含量的增加而降低。PVDCB奈米複材結晶度之降低，推論係因黏土層與PVDCB強之分子作用力，限制了分子鏈之規則排列，因而導致複材結晶度的降低。¹⁰

五、結論

本研究係以PVDCB為基材，有機改質之氫素土(SPN)為填充材，DOP為可塑劑，利用塑譜儀熔融混煉製備不同組成之PVDCB/SPN奈米複材。WXR及TEM結果顯示，PVDCB/SPN為脫層型之奈米複材。熱重分析儀結果顯示，氮氣下，PVDCB/SPN奈米複材呈一階段之熱劣化行為；空氣下，PVDCB/SPN奈米複材呈二階段之熱劣化行為，燃燒反應溫度隨SPN含量增加而顯著增加，氣體釋出量則隨SPN含量的增加而降低，耐燃性亦因之而顯著提昇。不論在氮氣或空氣下，其殘留炭率均隨SPN含量增加而增加。調幅式示插掃描卡計結果顯示，SPN含量低於5 wt%時，PVDCB/SPN奈米複材之熔點隨著SPN含量增加而減少，結晶度則隨SPN含量增加而降低，推論係因黏土層與PVDCB強之分子作用力，限制了分子鏈之規則排列，因而導致複材結晶度的降低。¹⁰

六、參考文獻

1. W.E. Brown, "Plastics in Food Packaging," Marcel Dekker, Inc., New York (1992).
2. C.E. Schidknecht, in "Vinyl and Related Polymers," John Wiley and Sons, New York, 1952, Ch. 8.
3. 李世陽, "The Potential Application of Polymer/Clay Nanocomposites," 化工資訊, **5**, 15 (2001).
4. S.J. Park, D. Seo and J.R. Lee *J. Colloid and Interface Sci.* **251**, 160 (2002).
5. X. Kornmann, H. Lindberg and L.A. Berglund, *Polymer*, **42**, 4439 (2001).
6. P.J. Yoon, D.L. Hunter and D.R. Paul, *Polymer*, **44**, 5341 (2003).
7. A. Usuki, A. Tukigase and M. Kato, *Polymer*, **43**, 2185 (2002).
8. D. Wang and C.A. Wikie, *Polymer preprints*, **42**, 842 (2001).
9. D. Wang and C.A. Wikie, *J. Vinyl and Add. Tech.*, **7**, 203 (2001).
10. T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou and J.S. Parent, *Polymer* **43**, 5483 (2002).
11. G. Montaudo, *J. Polym. Sci., Part A*, **24**, 301 (1986).
12. T. Utabe, T. Imasaka, *Talanta* **52**, 703 (2000).
13. **T.H. Hsieh** and K.S. Ho, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **37**, 2035 (1999).
14. **T.H. Hsieh** and K.S. Ho, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **37**, 3269 (1999). NSC83-0017-C-151-003
15. **T.H. Hsieh**, *Polym. J.*, **31**, 948 (1999).

16. C.L. Chen, **T.H. Hsieh**, and K.O. Ho, *Polym. J.*, **33**, 835 (2001). (NSC88-2216-E-151-008)
 17. A. Blumstein, F.W. Billmeyer, *J. Polym. Sci., Part A-2* **4**, 465 (1966).
 18. A. Riva, M. Zanetti, M. Braglia, G. Camino and L. Falqui *Polymer Degradation and Stability.*, **77** 299 (2002)

誌謝

感謝國科會提供研究經費及德謙企業提供各式黏土樣品

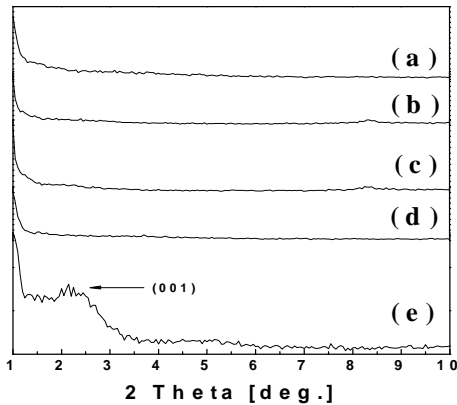


Figure 1. XRD patterns of PVDCB-DOP-SPN nanocomposites with various SPN contents: (a) PVDCB-15-0; (b) PVDCB-15-3; (c) PVDCB-15-5; (d) PVDCB-15-8; (e) SPN.

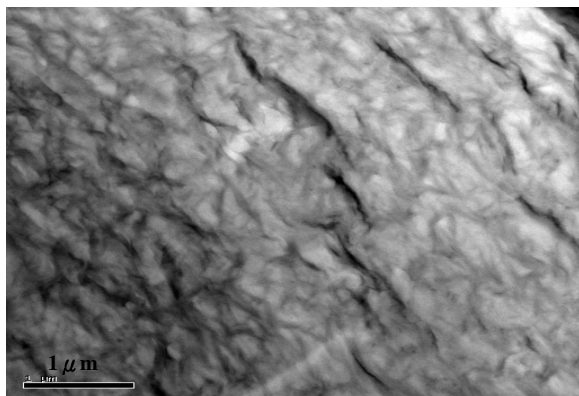


Figure 2. TEM micrographs of PVDCB-15-5 nanocomposites at low magnification.(20,000 X)

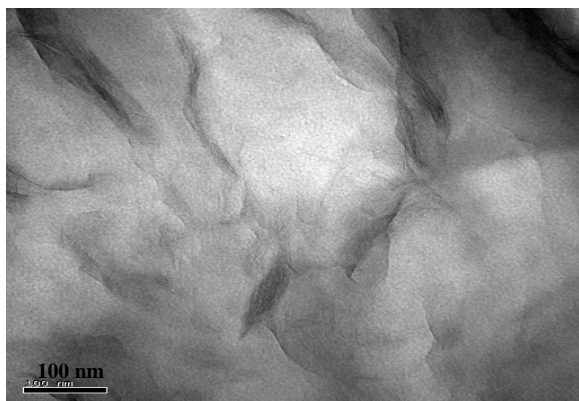


Figure 3. TEM micrographs of PVDCB-15-5 nanocomposites at high magnification.(300,000 X)

Table 2. TGA data of PVDCB-DOP-SPN nanocomposites treated in nitrogen.

Sample	T _{10%} (°C)	Δ ₁ weight (%)	Char (700°C) (%)
SPN	322.54	49.43	37.69
PVDCB-15-0	227.62	51.25	20.48
PVDCB-15-3	225.11	51.33	22.31
PVDCB-15-5	226.08	50.71	23.14
PVDCB-15-8	226.79	49.51	24.12

Δ₁weight: weight loss at the first peak of DTG thermogram

Table 3. TGA/DTA data of PVDCB-DOP-SPN nanocomposites treated in air.

Sample	T _{10%} (°C)	Δ ₂ Weight (%)	T _{bi} (°C)	T _{bp} (°C)	Char (700°C) (%)
SPN	245.05	----	----	----	37.07
PVDCB-15-0	227.62	22.57	421.63	530.90	0
PVDCB-15-3	222.60	20.05	421.78	537.44	1.153
PVDCB-15-5	222.05	19.13	430.79	549.94	1.921
PVDCB-15-8	223.35	18.49	469.09	591.56	3.159

Δ₂ Weight: weight loss at the second peak of DTG thermogram

T_{bi}: initial temperature of the combustion

T_{bp}: peak temperature of the combustion

Table 4. MDSC data of PVDCB-DOP-SPN/or MEE nanocomposites.

Sample	T _m (°C) (SPN)	ΔH _m (J/g) (SPN)	T _m (°C) (MEE)	ΔH _m (J/g) (MEE)
PVDCB-15-0	152.52	21.75	152.52	21.75
PVDCB-15-3	149.82	14.37	152.99	15.89
PVDCB-15-5	148.02	14.10	153.17	15.37
PVDCB-15-8	149.02	12.92	152.81	15.64

ΔH_m: heat of fusion

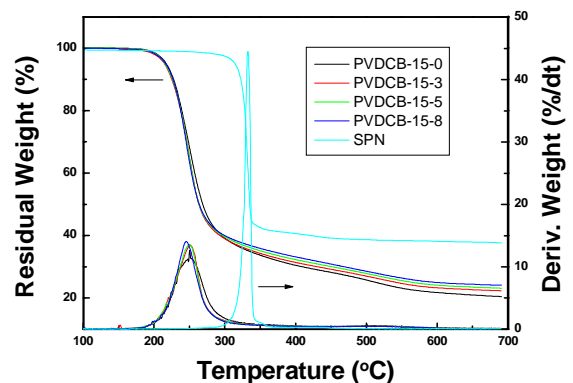


Figure 4. TGA-DTG thermograms of PVDCB-DOP-SPN nanocomposites treated in nitrogen.

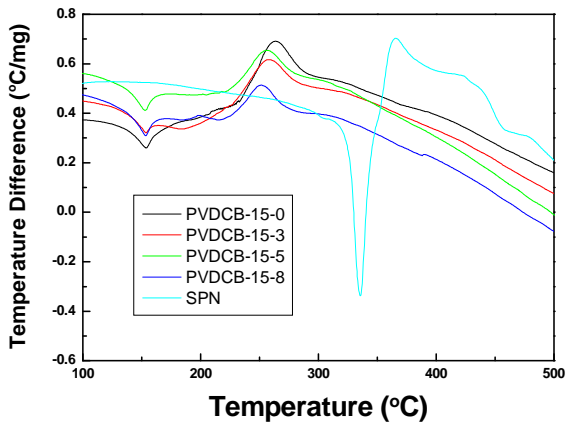


Figure 5. DTA thermograms of PVDCB-DOP-SPN nanocomposites treated in nitrogen.

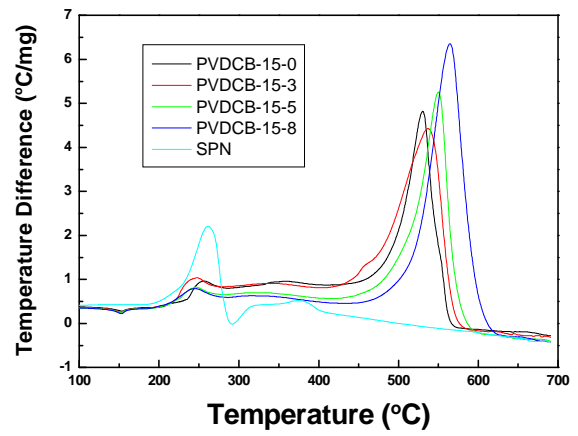


Figure 8. DTA thermograms of PVDCB-DOP-SPN nanocomposites treated in air.

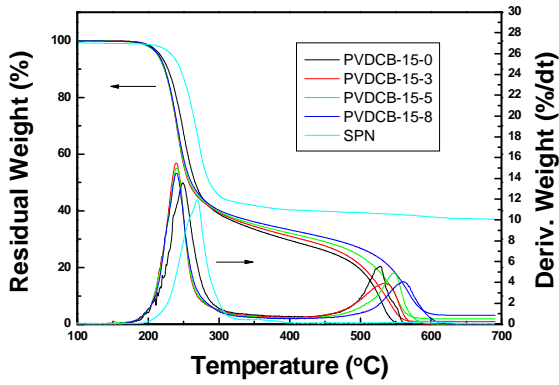


Figure 6. TGA-DTG thermograms of PVDCB-DOP-SPN nanocomposites treated in air.

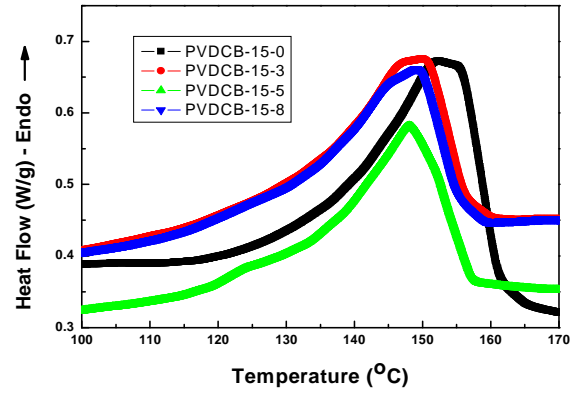


Figure 9. MDSC thermograms of PVDCB-DOP-SPN nanocomposites treated in nitrogen.

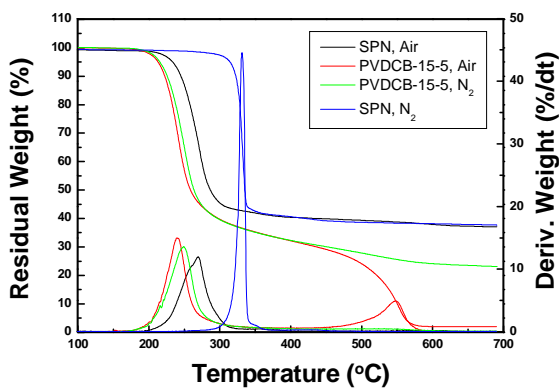


Figure 7. TGA-DTG thermograms of PVDCB-15-5 and SPN treated in different gas.