

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.09.009

聚乙烯醇纤维改性茂金属 POE 阻隔性研究

梁林周¹, 刘苏芹², 洪王胜², 李春松², 何杰², 赵红玉²

(1. 陕西延长石油工贸有限公司黄陵石化制品厂, 陕西延安 727300; 2. 余姚中国塑料城塑料研究院, 浙江宁波 315400)

摘要:以聚乙烯醇(PVAL)纤维材料为阻隔改性剂,与茂金属乙烯-辛烯共聚物(POE)熔融共混,改善POE对非极性溶剂的耐受性和阻隔性。PVAL纤维可在一定的温度区间内与POE熔融共混加工,且可维持较好的纤维状态。PVAL纤维含量提高可降低共混物二甲苯吸收率和渗透率,相容剂的加入可增强效果。成型温度的提高有益于共混物阻隔性能的提高,但过高的成型温度会造成力学性能显著下降。

关键词:聚乙烯醇纤维;茂金属乙烯-辛烯共聚物;阻隔;成型温度

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)09-0042-05

Study on Barrier Performance of Metallocene Ethylene-Octene Copolymer Modified with Poly(vinyl alcohol)

Liang Linzhou¹, Liu Suqin², Hong Wangsheng², Li Chunsong², He Jie², Zhao Hongyu²

(1. Huangling Petrochemical Product Factory, Shaanxi Yanchang Petroleum Industrial and Trade Co. Ltd., Yanan 727300, China;

2. Yuyao Plastics City of China Research Institute, Ningbo 315400, China)

Abstract: Taking poly(vinyl alcohol) (PVAL) fiber as barrier modifier and it was blended with metallocene ethylene-octene copolymer (POE) in order to improve the tolerance and barrier performances for non-polar solvent of metallocene POE. PVAL fiber can be processed with POE within a certain temperature range through melt-blending and keep the better fiber status. The increase of PVAL fiber content can decrease the absorption rate and leakage rate for dimethylbenzene of the blend, the addition of compatibilizer can enhance the effects. Increasing molding temperature is contributed to improve the barrier performances, but if the molding temperature is too high, the mechanical properties can be decreased obviously.

Keywords: poly(vinyl alcohol) fiber; metallocene ethylene-octene copolymer; barrier; molding temperature

茂金属聚烯烃具有良好的物理力学性能和优异的光学特性,应用广泛。目前,商品化的茂金属聚烯烃以丁烯、辛烯等 α 烯烃共聚物为主。与传统聚烯烃相比,茂金属聚烯烃具有较低的熔点和明显的熔区,并且在韧性、耐低温等方面具有明显优势,有望在密封、油管等应用方向替代橡胶材料^[1-5],但其对非极性溶剂和油脂的阻隔性尚需改善。

聚乙烯醇(PVAL)是半结晶多羟基聚合物,其强氢键作用降低了分子链间的自由体积,使得PVAL具有优异的阻隔性,可用于聚烯烃材料的阻隔性改性^[6-8]。PVAL纤维具有强度高、模量高等优点,应用广泛^[9-12]。但PVAL的耐温通常在200℃以下^[13],较难实现与热塑性聚合物的共混加工,未见PVAL纤维与热塑性聚合物的熔融共混研究报道。

笔者以PVAL纤维为阻隔性改性剂,以期改善茂金属聚烯烃对非极性溶剂的耐受性和阻隔性。实验以茂金属乙烯-辛烯共聚物(POE)为基体树脂,与相容剂在熔融状态下和PVAL纤维共混,表征共

混产物的相容效果和阻隔性能。研究采用二甲苯溶解抽提法研究共混物相容作用效果,采用二甲苯渗透率和吸收率衡量阻隔共混物对非极性油脂油料的阻渗性能。最终制得二甲苯渗透率低于10 g/(m²·24 h)的低渗油茂金属聚烯烃改性材料,满足油料容器和管件的应用要求。

1 实验部分

1.1 主要原料

POE: 8400, 陶氏化学公司;

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)相容剂: Evaflex 150, 三井化学公司;

马来酸酐接枝POE(POE-g-MAH)相容剂: 余姚中国塑料城塑料研究院有限公司;

PVAL短切纤维: 3 mm, 上海臣启化工科技有限公司。

联系人: 李春松, 副研究员, 主要从事高分子材料改性研究

收稿日期: 2017-06-16

1.2 主要设备及仪器

转矩流变仪:RM-2000C 型,哈普电器技术有限公司;

热压成型机:YH30 型,天津锻压机床厂;

红外光谱仪:Nicolet6700 型,美国赛默飞世尔公司;

电子拉力试验机:MEGA1510 型,兰光机电技术有限公司;

透过率试验仪:W3/060 型,兰光机电技术有限公司。

1.3 试样制备

将 POE 树脂、相容剂和加工助剂按比例称取,加入转矩流变仪中混炼 2 min,加入不同含量的 PVAL 纤维混炼 15 min,混炼温度 100℃,转子转速 70 r/min。出料,冷却后破碎造粒,制得共混物颗粒。

将共混物颗粒在热压机中以不同温度压制 2 mm 试片,压力 5 MPa,模压时间 5 min。冷却后冲切制备拉伸、吸收率和渗透试样,进行性能测试。

1.4 性能测试

准确称取共混物颗粒 m_1 ,用不锈钢丝网包裹称取质量 m_2 ,在索氏提取器中以二甲苯为溶剂抽提 48 h 后,以丙酮抽提 1 h,在真空烘箱中 60℃ 干燥至恒重,称取质量 m_3 。计算抽提残留率 C 。

$$C=[m_1-(m_2-m_3)] \times 100\% / m_1 \quad (1)$$

放大观察抽提残留物,红外表征抽提残留物。

准确称取吸收率试样 M_1 (尺寸:10 mm × 10 mm × 2 mm),浸入二甲苯中,常温下浸泡 72 h,取出后自然风干 12 h,称重 M_2 ,计算试片的二甲苯吸收率 X 。

$$X=(M_2-M_1) \times 100\% / M_1 \quad (12)$$

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,5A 型试样,拉伸速率 50 mm/min。

渗透试验参考 GB/T 21529-2008 测试,试样尺寸 76 mm × 76 mm × 2 mm,介质二甲苯,测试条件 40℃,50% 相对湿度。

2 结果与讨论

2.1 相容剂种类对相容效果影响

当 PVAL 纤维添加量为 20% 时,将未添加相容剂的共混物颗粒标记为 a,添加 8% 的 EVAC 和 POE-g-MAH 相容剂的共混物颗粒分别标记为 b 和 c。共混物在二甲苯中抽提,基体树脂与相容剂溶于二甲苯,从不锈钢丝网中抽出。PVAL 纤维与其粘

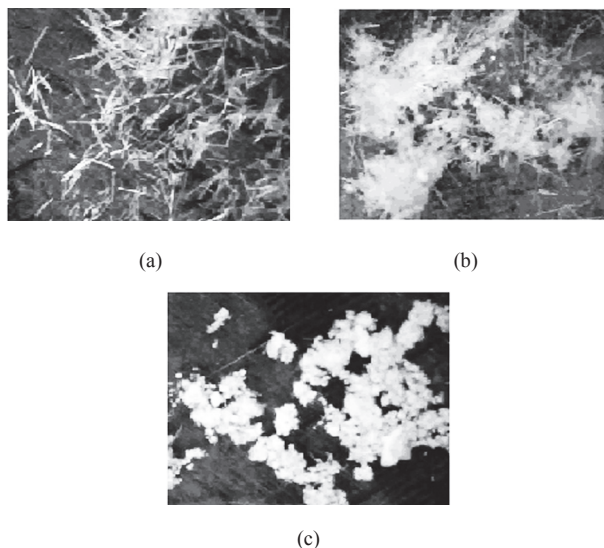
附或包覆的基体树脂和相容剂将留于丝网内。所以,比较抽提残留与 PVAL 纤维工艺添加量的增重可反映树脂与 PVAL 纤维的粘附或包覆的作用情况,进而衡量体系的增容效果。

共混物的二甲苯抽提残留率及工艺添加量的增重见表 1。

试样编号	抽提残留率	工艺添加量	增重
a	19.9	20	-0.5
b	24.7	20	23.5
c	39.8	20	99.0

未添加相容剂的共混物,抽提残留量和工艺添加量基本相当。表明基体树脂与 PVAL 纤维未发生作用,抽提过程使基体树脂与 PVAL 纤维完全分离,造成抽提残留率小于工艺添加的原因可能是抽提温度下纤维的热失重或纤维穿过不锈钢丝网造成的质量损失。

而添加相容剂的共混物抽提的残留量均明显大于工艺添加量,表明基体树脂与纤维间发生了显著的作用,抽提过程不足以造成树脂与纤维的完全分离。其中 EVAC 相容剂的作用可能主要来源于氢键的形成或酯交换反应。而 POE-g-MAH 与 PVAL 纤维的作用更加显著,这得益于接枝 POE 链段上高反应活性的 MAH 基团。MAH 与 PVAL 的作用包括氢键、酯化成键或形成更为复杂的四面两性离子结构^[9-10]。大分子上多个活性基团同时作用,促进 PVAL 纤维间的粘附作用,形成纤维的网状结构。而这种网状结构包覆了部分乙烯聚合物,使基



a—无相容剂; b—8% EVAC 相容剂; c—8% POE-g-MAH 相容剂

图 1 掺混物颗粒二甲苯抽提产物 500 倍放大图

体树脂未能在抽提过程中溶于二甲苯,是抽提残留显著高于工艺添加的主要原因。

进一步放大观察,未添加相容剂的共混物颗粒抽提残留物,保持了较好的纤维结构,纤维间无明显的粘连;当添加了8%的EVAC相容剂时,共混物抽提残留物为松散的絮状结构,纤维间的粘连已较为明显;当添加的相容剂为8%的POE-g-MAH时,共混物的抽提残留物为弹性絮状物,无可见纤维结构,说明纤维间的作用已十分显著,粘连的纤维间对基体树脂产生包覆作用。

红外表征结果也支持这一结论,加有相容剂的共混物c抽提残留物中有较多的聚乙烯成分,见图2。其中 2861 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 对称伸缩振动, 2828 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 不对称伸缩振动, 1476 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 弯曲振动。

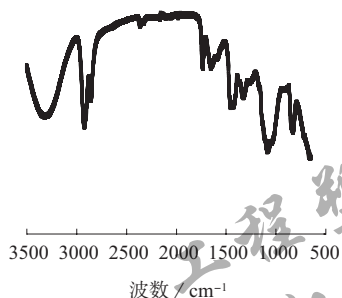


图2 共混物c的抽提残留物红外谱图

2.2 原料配比对共混物阻隔性能影响分析

(1) 纤维加入量对共混物耐溶剂性的影响。

当POE-g-MAH相容剂含量为8%时,不同PVAL纤维含量的共混物二甲苯吸收率和渗透率见图3。

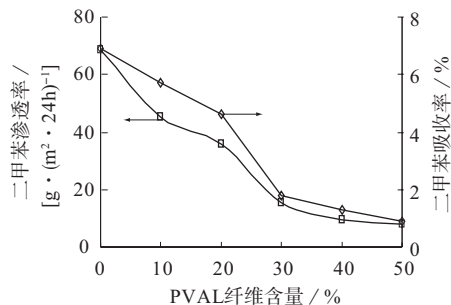


图3 PVAL纤维含量对共混物二甲苯渗透率和吸收率影响

结果显示,随着PVAL纤维含量的增加,共混物的二甲苯渗透率和吸收率均显著下降,PVAL纤维含量的增加有助于共混物耐溶剂性能的改善。当PVAL纤维添加量达到30%时,共混物二甲苯的渗透率和吸收率下降趋缓,表明30%的PVAL纤维

已经能够形成较为完善的网状结构,有效限制溶剂对聚合物的侵入和溶解。当PVAL纤维含量达到40%以上时,共混物的二甲苯渗透率低于 $10\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h})$,能够满足油料容器和管件对材料的阻隔性要求。

(2) 相容剂含量对共混物耐溶剂性的影响。

当PVAL纤维添加量为40%,POE-g-MAH含量对共混物二甲苯渗透率和吸收率的影响见图4。

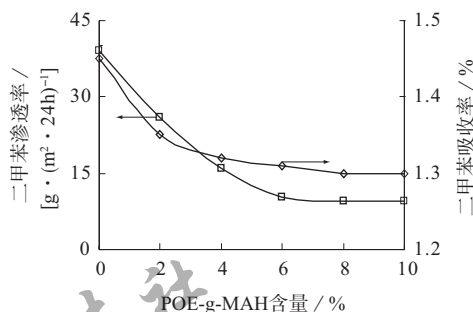


图4 POE-g-MAH含量对共混物二甲苯渗透率和吸收率的影响

结果表明,POE-g-MAH相容剂的少量加入即可有效降低共混物的二甲苯渗透率,但共混物的二甲苯吸收率变化并不显著。

当相容剂含量超过2%时,共混物的二甲苯吸收率下降开始趋缓,相容剂含量大于4%后,共混物的二甲苯吸收率基本不再下降。这表明影响共混物二甲苯吸收率的主要因素为非极性组分的含量,基体树脂与PVAL纤维界面作用的增强对共混物二甲苯吸收率影响有限。

当相容剂含量达到6%以上时,共混物的二甲苯渗透率下降趋缓,相容剂含量达到8%以上时,共混物的二甲苯渗透率基本不再下降。表明6%~8%相容剂即可有效改善POE与PVAL纤维的界面强度,发挥PVAL纤维对非极性溶剂的阻隔作用。

2.3 成型温度对共混物性能的影响分析

PVAL纤维性能对温度较为敏感,一般认为超过 150°C ,即可使纤维解取向,超过 200°C ,PVAL纤维老化分解,所以探索共混物在不同成型温度下的性能变化十分必要。

(1) 成型温度对共混物二甲苯渗透率和吸收率的影响。

当PVAL纤维含量为40%,POE-g-MAH相容剂含量为8%时,模压温度对共混物的二甲苯渗透率和吸收率的影响见图5。

结果表明,模压温度的变化对共混物的二甲苯

吸收率几乎没有影响。但随着温度的提高,共混物的二甲苯渗透率逐渐降低。其原因可能是共混物中的 PVAL 纤维在一定的温度和压力下发生二维化的形变,纤维结构趋向扁平,在试样的垂直方向对溶剂的阻挡面积增大,二甲苯在共混物穿透路径延长,有助于共混物阻隔性能的提高。

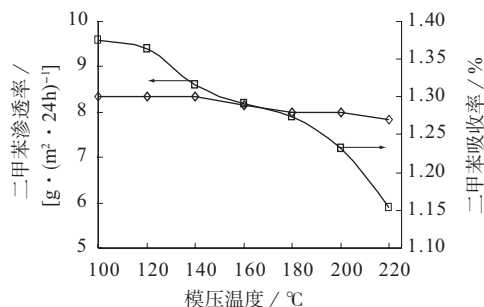


图5 模压温度对共混物二甲苯渗透率和吸收率的影响

(2) 成型温度对共混物拉伸性能的影响。

当 PVAL 纤维含量为 40%, POE-g-MAH 相容剂含量为 8% 时,模压温度对共混物的拉伸性能影响见图 6。

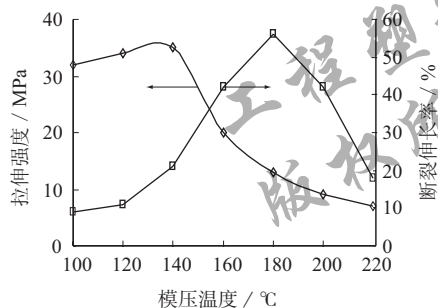


图6 模压温度对共混物拉伸性能的影响

结果表明,模压温度在 100 ~ 140 °C,共混物拉伸强度缓慢上升,保持在 30 MPa 以上的水平。当模压温度高于 140 °C 后,共混物拉伸强度急剧下降。其原因是 PVAL 纤维在高温下高度取向的结构发生破坏。而共混物的断裂标称应变的最大值出现在 180 °C 附近,说明 PVAL 纤维一定程度的解取向效应能提高其断裂应变,更高的温度下 PVAL 大分子出现交联和分解等老化作用,共混物的断裂应变迅速下降。

3 结论

(1) PVAL 纤维可在一定的温度区间内与热塑性塑料熔融共混加工,且可维持较好的纤维状态。

(2) 相容剂的加入有利于提高基体树脂与 PVAL 纤维的界面作用,POE-g-MAH 相容剂的增容效果比 EVAC 相容剂更加显著。添加 POE-g-MAH

相容剂的共混物有更好的耐溶剂性。

(3) PVAL 纤维和 POE-g-MAH 相容剂含量的提高均有利于降低共混物的二甲苯渗透性,当 PVAL 纤维含量达到 40% ~ 50%, POE-g-MAH 含量达到 6% ~ 8% 时,共混物的二甲苯渗透率低于 10 g / (m² · 24 h)。

(4) 成型温度的提高有益于共混物阻隔性能的提高,但过高的成型温度会造成力学性能的显著下降。

参考文献

- [1] 唐岩,李延亮,王群涛,等. 茂金属催化剂及茂金属聚乙烯现状 [J]. 合成树脂及塑料, 2014, 31(2): 76-80.
Tang Yan, Li Yanliang, Wang Quntao, et al. Metallocene catalysts and metallocene catalyzed polyethylene status quo [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2014, 31(2): 76-80.
- [2] 高凌雁,王群涛,郭锐,等. 国内外茂金属聚乙烯开发现状 [J]. 合成树脂及塑料, 2015, 32(4): 85-89.
Gao Lingyan, Wang Quntao, Guo Rui, et al. Development status of metallocene polyethylene at home and abroad [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2015, 32(4): 85-89.
- [3] 王鉴,李延涛,于春江,等. 热塑性弹性体 POE 的应用研究进展 [J]. 塑料科技, 2014, 42(5): 118-122.
Wang Jian, Li Yantao, Yu Chunjiang, et al. Research progress in application of thermoplastic elastomer POE [J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(5): 118-122.
- [4] 杨帆,胡斌,乔亮杰,等. 茂金属线性低密度聚乙烯树脂结构性能分析 [J]. 中国塑料, 2016, 30(8): 29-33.
Yang Fan, Hu Bin, Qiao Liangjie, et al. Structure and property analysis of PE-mLLD [J]. China Plastics, 2016, 30(8): 29-33.
- [5] 宋小辉,毕婷婷,王仁杰,等. 硅烷交联 POE / PE-LLD 软管材料的制备 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(10): 28-32.
Song Xiaohui, Bi Tingting, Wang Renjie, et al. Preparation and properties of silane cross-linked POE / PE-LLD hose material [J]. Engineering Plastics Application, 2014, (10): 28-32.
- [6] 张纪成,吴清兰,李雅迪. 聚乙烯醇的共混改性 [J]. 合成树脂及塑料, 2013, 30(1): 52-56.
Zhang Jicheng, Wu Qinglan, Li Yadi. Blending modification of polyvinyl alcohol [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2013, 30(1): 52-56.
- [7] 汪宝林. 聚乙烯醇结构与性能的研究 [J]. 中国胶粘剂, 2014, 23(3): 30-36.
Wang Baolin. Study on structure and properties of polyvinyl alcohol [J]. China Adhesives, 2014, 23(3): 30-36.

- [8] 向贤伟,黄杰.高阻隔材料的研究进展及其在军品包装中的应用[J].广州化工,2016,44(14):35-36,54.
Xiang Xianwei, Huang Jie. Research progress on high-barrier materials and its application in military product package[J]. Guangzhou Chemical Industry and Technology, 2016, 44(14):35-36, 54.
- [9] 徐德根,阳知乾,李林,等.拉伸对熔纺聚乙烯醇纤维结构形态的影响[J].合成纤维,2014,43(12):1-4.
Xu Delgen, Yang Zhiqian, Li Lin, et al. Influence of tension on structure and morphology of melt-spinning PVAL Fiber[J]. Synthetic Fibers, 2014, 43 (12):1-4.
- [10] 柯勇,沈一丁,费贵强,等.甲基丙烯酸缩水甘油酯对水溶性聚乙烯醇纤维的表面改性及增强机理[J].高分子材料科学与工程,2013,29(12):103-106,111.
Ke Yong, Shen Yiding, Fei Guiqiang, et al. Glycidyl methacrylate on surface modification and mechanism of water-soluble polyvinyl alcohol fiber[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29 (12):103-106, 111.
- [11] 张帆,王斌,姜猛进,等.共混纺丝制备水溶PVA纤维的结构与性能[J].合成纤维工业,2012,35(1):22-25.
Zhang Fan, Wang Bin, Jiang Mengjin, et al. Preparation of water soluble PVAL fiber blend the structure and properties[J]. Synthetic Fiber Industry, 2012, 35 (1):22-25.
- [12] 白红军,杨中开,唐川江,等.增塑性聚乙烯醇熔体流变行为研究[J].合成纤维工业,2015,38(2):43-47.
Bai Hongjun, Yang Zhongkai, Tang Chuanjiang, et al. Study on the rheological behavior of modified PVAL plasticized melt[J]. Synthetic Fiber Industry, 2015, 38 (2):43-47.
- [13] 王琪,李莉,陈宁,等.聚乙烯醇热塑加工的研究[J].高分子材料科学与工程,2014,30(2):192-197.
Wang Qi, Li Li, Chen Ning, et al. Study on the processing of thermoplastic polyvinyl alcohol[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30 (2):192-197.
- [14] 范天锋,黄培林,王德海.聚乙烯醇接枝马来酸酐/硅酸钠复合材料制备及性能研究[J].中国涂料,2015,30(7):37-40.
Fan Tianfeng, Huang Peilin, Wang Dehai, et al. Preparation and property study of polyvinyl alcohol grafted maleic anhydride / sodium silicate composite material[J]. China Paint, 2015, 30(7):37-40.
- [15] 高伦巴根,牛萍,田华峰.聚乙烯醇/马来酸酐接枝聚丙烯共混物的热行为研究[J].中国塑料,2013,27(3):68-72.
Gao Lunbagen, Niu Ping, Tian Huafeng. Thermal behavior of polyvinyl alcohol / polypropylene grafted maleic anhydride blends[J]. China Plastics, 2013, 27(3):68-72.

(上接第41页)

- Qin Lifu, Li Guijuan, Li Nana, et al. Effects of complex nucleating agent on crystallization behavior of PBT[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(12):41-44.
- [4] Wilkinson A N, Tattum S B. Melting, reaction and recrystallization in a reactive PC / PBT blend [J]. Polymer, 1997, 38(8):1 923-1 928.
- [5] Pompe G, Häußler L. Investigations of transesterification in PBT / PC melt blends and the proof of immiscibility of PBT / PC at completely suppressed transesterification[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1997, 35(13):2 161-2 168.
- [6] Brady A J, Keskkula H, Paul D R. Toughing of poly(butylene terephthalate) with core-shell impact modifiers dispersed with the aid of polycarbonate[J]. Polymer, 1994, 35(17):3 665-3 708.
- [7] 刘春林,陈玲红,周如东,等. PC / PBT 共混物的结晶行为研究[J].化工新型材料,2008,36(7):63-65.
Liu Chunlin, Chen Linghong, Zhou Rudong, et al. Research on crystallization behavior of PC / PBT blends[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(7):63-65.
- [8] Arnal M L, Matos M E, Morales R A, et al. Evaluation of the fractionated crystallization of dispersed polyolefins in a polystyrene matrix[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1998, 199(10):2 275-2 288.
- [9] 钱志国,因积累,李正梅,等.耐化学高抗冲 PC / PBT 合金的制备[J].工程塑料应用,2016,44(1):49-52.
Qian Zhiguo, Yin Jilei, Li Zhengmei, et al. Preparation of chemical resistant and high impact PC / PBT alloys[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(1):49-52.
- [10] 宋国君,王海龙,王立,等. HDPE-g-MAH 增容 HDPE / 木粉复合材料润滑剂的优选和热性能研究[J].塑料工业,2006,34(12):53-56.
Song Guojun, Wang Hailong, Wang Li, et al. Optimization of lubricant and thermodynamic property of HDPE-g-MAH compatibilized HDPE / wood flour composite[J]. China Plastics Industry, 2006, 34(12):53-56.
- [11] 周兵.高结晶聚丙烯 HC9012M 的开发[J].塑料科技,2009,37(12):42-45.
Zhou Bing. Development of high-crystallized polypropylene HC9012M[J]. Plastic Science and Technology, 2009, 37(12):42-45.