

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.10.020

微层 PP/(PP+EVOH) 复合材料的结构与阻隔性能*

李长金,焦志伟,王乾,杨卫民

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要:利用自制的微纳叠层共挤出成型设备,以聚丙烯(PP)和乙烯—乙醇醇塑料(EVOH)为原料,制备了具有交替层状结构的PP/(PP+EVOH)复合材料。通过扫描电子显微镜和气体渗透实验研究了微层共挤出复合材料的形态结构及其对复合材料气体阻隔性能的影响。结果表明,通过微层共挤出技术,PP层与(PP+EVOH)层沿挤出方向呈现连续交替层状分布,层与层平行排列,EVOH作为阻隔功能材料只分布于(PP+EVOH)层。随着层数的增加,EVOH在PP基体中的分布形态由球形变为一维纤维状,进而变为二维片状,同时PP/(PP+EVOH)复合材料的阻隔性能得到明显提升。

关键词:微层共挤出;阻隔性能;聚丙烯;乙烯—乙醇醇塑料

中图分类号:TQ325.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2013)10-0083-04

Structure and Barrier Property of PP/(PP+EVOH) Microlayered Composite

Li Changjin, Jiao Zhiwei, Wang Qian, Yang Weimin

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A composite consisting of alternating layers of PP/(PP+EVOH) was prepared by self-made microlayer coextrusion device based on pure polypropylene (PP) and ethylene-vinyl alcohol plastic (EVOH). The morphology structure of PP/(PP+EVOH) microlayer composite and its effect on gas-barrier properties of composites were characterized by SEM and gas-permeability test. The results show that through microlayer coextrusion, the continuous PP and PP+EVOH layers are arranged alternately along the extrusion direction, and EVOH as barrier function materials is only distributed in (PP+EVOH) layer. The morphology of EVOH phase in PP matrix is changed from sphere to one-dimensional fiber, then to two-dimensional sheet with increase of layer number, which cause significant improving of barrier property.

Keywords: microlayered coextrusion; barrier property; polypropylene; ethylene-vinyl alcohol plastic

乙烯—乙醇醇塑料(EVOH)是一种阻隔性能优异的高分子材料,通常将其与聚丙烯(PP)等加工性能和耐湿性较好的聚烯烃类复合或共混^[1],从而避免EVOH自身存在的诸多缺点,充分发挥其优良的阻隔性能,最终获得具有阻隔性能的复合材料。通常情况下,这类共混物的相形态结构决定了它们的阻隔性能。通过常规共混技术,EVOH作为分散相以颗粒状分布在聚烯烃基体中,从而形成海岛状的阻隔功能带,通过增加小分子经过材料的曲折路径,提高其阻隔性能。相关研究表明^[2],聚烯烃基体中的EVOH分散相若以纤维状或片状结构分布,尤其是二维片状形态,能显著延长小分子透过材料的曲折路径,从而达到提高材料阻隔性能的目的。但通过传统的熔融共混技术,EVOH很难以二维片状结构分布于PP基体中。

近年来,国外T. J. Alfrey等^[3-6]及郭少云等^[7]

通过微层共挤出技术获得具有优良力学性能等优点的微层复合材料。与常规共混技术制备的复合材料相比,利用微层共挤出技术制备的复合材料具有以连续层状结构形式交替排列的结构特点,且复合材料的层数和微层厚度可控。笔者采用微层共挤出技术制备PP/(PP+EVOH)微层结构复合材料,研究EVOH在微层共挤过程中形态结构及其对复合材料气体阻隔性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:T30S,MFR=4 g/(10 min),陕西延长石油集团延安石油化工厂;

EVOH:DC3212B,MFR=12 g/(10 min),日

*国家自然科学基金项目(21174015)

联系人:杨为民,教授,主要从事高分子及其成型加工技术研究

收稿日期:2013-08-08

本合成化学公司;

马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH): GPM 200B,接枝率 0.9%,宁波能之光新材料有限公司。

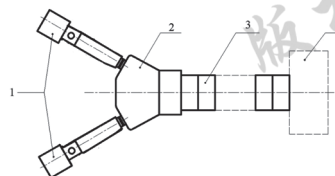
1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: SHJ-30 型,南京杰亚挤出装备有限公司;

切粒机: QL-65E 型,无锡环宇金属设备厂;

扫描电子显微镜(SEM): S-4700 型,日本 Hitachi 公司;

微层共挤出设备: 北京化工大学英蓝实验室自制的微纳层叠共挤出成型装备,如图 1 所示,该系统主要由四部分组成,分别是两台或多台塑化挤出机、汇流单元、层叠单元、成型口模^[8]。其工作原理如下: 将纯 PP 粒料和 EVOH+PP 共混料分别加入挤出机 I 和挤出机 II,塑化熔融的 PP 和 EVOH+PP 在进入汇流单元后汇合为复合熔体流,然后进入前后串联、数量若干的层叠单元进行分层、叠合,最后通过成型口模,得到由 PP 和 EVOH+PP 组成的交替分布的层状复合材料。图 2 为 4 等分层叠单元工作原理图,复合熔体流入层叠单元后经过分割、强制扭转 90° 并展开、叠合。因此,如果高分子熔体经过 k 个 4 等分的层叠单元,则可获得层数为 2×4^k 层的复合材料。



1—挤出机 I 和挤出机 II; 2—汇流单元; 3—层叠单元; 4—成型口模

图 1 微层共挤出成型装备示意图

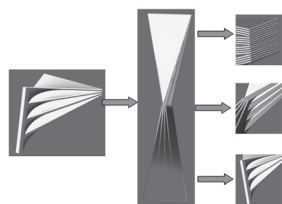


图 2 层叠原理示意图

1.3 试样制备

普通共混物的制备: 将干燥后的 EVOH, PP 和相容剂 PP-g-MAH 经过双螺杆挤出机熔融共混制备 PP+EVOH 共混物并造粒。相容剂 PP-g-MAH 质量分数为 6%, EVOH 的质量分数为 19%。双螺杆挤出机各段温度设定分别为 170, 185, 200 和 195℃。

微层复合材料制备: 利用微层共挤出成型装

备,如图 1 所示,在挤出机 I 中加入纯 PP 粒料,在挤出机 II 中加入经双螺杆挤出机制备的 PP+EVOH 共混物料,调节不同数目的层叠单元,制备 2 层、8 层和 32 层的 PP/(PP+EVOH) 交替结构试样。为确保 EVOH 质量分数在不同层数的复合材料中保持一致,固定两台挤出机的转速。其中,汇流单元、层叠单元、挤出口模的温度为 220℃;挤出机 I 的三段温度分别为 225, 210 和 180℃,转速 55 r/min;挤出机 II 的三段温度分别为 200, 190 和 170℃,转速 45 r/min^[9]。

1.4 性能测试

(1) SEM 分析: 将样品在液氮中充分冷冻并沿平行于挤出方向和垂直于挤出方向迅速脆断,通过甲酸刻蚀从而除去 EVOH 相,真空镀金样品断面后,采用 SEM 观察样品的形貌结构^[9]。

(2) 气体阻隔性能测试: 利用平板硫化机将样品压制面积为 200 mm × 200 mm,厚度为 2 mm 的薄片,并将其裁剪成直径为 100 mm 的圆片。采用压差法,按照 GB/T1038-2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法—压差法》,由北京市塑料制品质量监督检验站进行氧气透过的测试^[9]。

2 结果与讨论

2.1 微层共挤出试样形态结构分析

图 3 为不同放大倍数下,32 层 PP/(PP+EVOH) 复合材料断面 SEM 图。从图 3 可看出,采用微层共挤出方法制备的复合材料在平行于挤出方向上,PP 层与 PP+EVOH 层呈现连续交替层状分布,层与层平行排列,界面清晰;EVOH 作为阻隔功能材料分布于 PP 层间,形成一种多层板结构^[10]。



(a) (b)

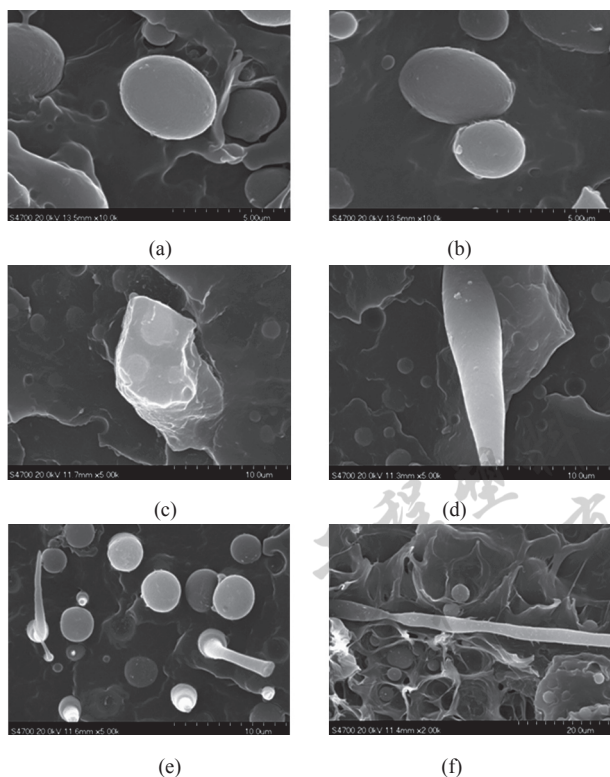
a—300 倍; b—1000 倍

图 3 不同放大倍数下 PP/(PP+EVOH) 样品 SEM 图

2.2 阻隔性能分析

图 4 为不同层数 PP/(EVOH+PP) 复合材料断面 SEM 图,图 4a,4b 分别为 2 层 PP/(EVOH+PP) 复合材料垂直于和平行于挤出方向的断面 SEM 图;图 4c,4d 分别为 8 层 PP/(EVOH+PP) 复合材料垂直于和平行于挤出方向的断面 SEM 图;图 4e,4f 分

别为 32 层 PP/(EVOH+PP) 复合材料垂直于和平行于挤出方向的断面 SEM 图。从图 4 可以看出,2 层试样中,在垂直于和平行于挤出方向上,EVOH 相在 PP 基体中都呈球形分布;8 层试样中,EVOH 在 PP 基体中沿挤出方向得到一定程度的取向,在垂直于挤出方向上,EVOH 以不规则的形状分布于 PP 基体中,以一维纤维状态分散于 PP 基体中;在 32 层试样中,部分 EVOH 相呈片状结构分布在 PP 基体中^[2,11]。



a—2 层,垂直于挤出方向;b—2 层,平行于挤出方向;
c—8 层,垂直于挤出方向;d—8 层,平行于挤出方向;
e—32 层,垂直于挤出方向;f—32 层,平行于挤出方向

图 4 2 层、8 层和 32 层 PP/(EVOH+PP) 样品 SEM 图

EVOH 在 PP 基体中的形态变化是由于熔体经过层叠单元时所经历扭转 90° 同时展宽变薄的过程,类似于受到沿着挤出平面的双向拉伸作用。当不连接层叠单元,试样为 2 层时,EVOH 在 PP 基体中的分布形式与普通共混物相同,以球状形态分布;当连接一个层叠单元,试样为 8 层时,PP 基体中的 EVOH 经历一次双向拉伸作用,EVOH 只产生了较小的形变,因而呈纤维状;试样为 32 层时,PP 基体中的 EVOH 经历多次双向拉伸作用,EVOH 产生的形变增加,EVOH 呈片状,且这种片层的分布垂直于小分子气体穿透方向。因此通过微层共挤出技术,

EVOH 在基体中由球状变为一维纤维状,进而变为二维片状结构,材料的这种形态结构变化能够显著提高小分子透过材料时路径的曲折程度,有效阻挡小分子的通过,从而提高材料的阻隔性能^[1,9,12]。

图 5 所示为 2,8 和 32 层 PP/(EVOH+PP) 复合材料层数与氧气透过量 (OTR) 曲线。从图 5 可以看出,通过微层共挤出技术制备的复合材料的阻隔性能得到极大的提升。2 层 PP/(EVOH+PP) 材料的 OTR 为 $7.82 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})^{-1}$,8 层 PP/(EVOH+PP) 材料的 OTR 为 $1.72 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})^{-1}$,32 层 PP/(EVOH+PP) 材料的 OTR 为 $1.24 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})^{-1}$ 。因此,通过微层共挤出技术可以有效控制 EVOH 在基体中的分布形态,且 EVOH 只分布于 (PP+EVOH) 层,这可以极大地减小 EVOH 的用量,同时获得所需的阻隔性能。

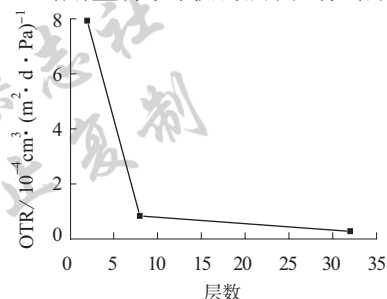


图 5 PP/(EVOH+PP) 复合材料阻隔性能与层数关系图

3 结论

微层共挤出技术制备的 PP/(PP+EVOH) 复合材料,PP 层和 PP+EVOH 层交替分布均为连续相,是一种多层板结构,其中 EVOH 只分布于 PP+EVOH 层中。该技术可以有效控制 EVOH 在 PP 基体中的形态结构,随着层叠单元数目的增加,EVOH 由球形变为一维纤维状,进而变为二维片状。此外,随着层数的增加,PP/(PP+EVOH) 复合材料的气体阻隔性能显著提高。

参考文献

- [1] 李婷,李姜,张玉清,等.微层共挤出 (PP+EVOH)/PP 阻隔材料的结构与性能研究[J].高分子学报,2009(12):1 226-1 331.
Li Ting, Li Jiang, Zhang Yuqing, et al. Structure and properties of (PP+EVOH)/PP barrier material prepared by microlayer coextrusion[J]. Acta Polymerica Sinica, 2009(12):1 226-1 331.
- [2] 李姜,郭少云,李婷,等.交替微层高分子复合材料的阻隔性能与结构[J].武汉理工大学学报,2009,31(21):25-27.
Li Jiang, Guo Shaoyun, Li Ting, et al. Barrier property and structure of alternating microlayered composites[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 31(21):25-27.
- [3] Alfrey T J, Schrenk W J. Multipolymer Systems[J]. Science, 1980,

- 208(4446): 813-818.
- [4] Carr J M, Mackey M, Flandin L, et al. Structure and transport properties of polyethylene terephthalate and poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) multilayer films[J]. Polymer, 2013, 54(6): 1 679-1 690.
- [5] Nazarenko S, Hiltner A, Baer E. Polymer microlayer structures with anisotropic conductivity [J]. Journal of Materials Science, 1999, (34): 1 461-1 470.
- [6] Zumbrennen D A, Inamdar S. Novel sub-micron highly multi-layered polymer films formed by continuous flow chaotic mixing [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(12): 3 893-3 897.
- [7] 郭少云, 王明, 李姜, 等. 制备交替多层高分子复合材料的挤出口模: 中国, 200610022348.6 [P]. 2007-05-16.
- Guo Shaoyun, Wang Ming, Li Jiang, et al. Extrusion die for preparation of alternating layers of polymer composite materials: CN200610022348.6 [P]. 2007-05-16.
- [8] 杨卫民, 王德禧, 丁玉梅. 一种纳米层叠复合材料制备装置: 中国, 200920271878.3 [P]. 2009-11-20.
- Yang Weimin, Wang Dexi, Ding Yumei. A device for preparation of nano-layered composite materials: CN200920271878.3 [P]. 2009-11-20.
- [9] 李长金. 非丁基橡胶叠层复合材料成型装备的研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2012.
- Li Changjin. The study on the molding equipment of non-butyl rubber laminated composites [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2012.
- [10] 文明, 许双喜, 李婷, 等. 交替微层结构 PPCB/PP 导电复合材料的结构和性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(11): 41-44.
- Wen Ming, Xu Shuangxi, Li Ting, et al. Structure and properties of microlayered conductive PPCB / PP composites [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(11): 41-44.
- [11] 王明, 郭少云. 微纳多层功能复合材料的制备新技术 [J]. 工程塑料应用, 2008, 36(11): 83-86.
- Wang Ming, Guo Shaoyun. Stratified functional composites with micrometer-or nanometer-scale thickness prepared by a new processing technology [J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(11): 83-86.
- [12] Wu Guozhang, Xu Haibo, Zhou Ting. Morphology evolution, crystalline orientation, and thermal expansion of PA6 / SEBS blends with nanolayer networks [J]. Polymer, 2010, (51): 3 560-3 567.

Varroc 拟在印度新建两座塑料零部件工厂

为进一步扩大市场份额, 印度汽车模塑商 Varroc Engineering 公司拟在印度格林菲尔德地区新建两座生产工厂。

公司技术与策略总裁 Ravi M. Damodaran 在近日于新德里召开的汽车零部件制造商年会上接受记者采访时表示, 新厂具体选址一事还在商榷之中, 最终结果将于未来数月内公布。

Damodaran 透露, 两座新建工厂或将落户印度北部和西部地区, 总耗资约 1 600~2 500 万美元, 建成之后将主要负责摩托车零部件的注塑生产业务。

预计第一座新建工厂将于 2014 年正式投产运营, 另一座工厂则定于 2015 年初投产。

Varroc Engineering 总部坐落于印度奥兰加巴德, 目前在全球 10 个国家和地区共有 35 座生产厂、8 个技术研发中心。该公司年销售额为 1.3 亿美元。 (中国聚合物网)

可“自我修复”塑料面世, 新型塑料前景广阔

据英国每日邮报报道, 西班牙科学家声称已经开发出世界上首个可实现“自我修复”的塑料聚合物。而且该塑料可以很快被投入产业应用, 市场前景广阔。

报道称, 这种材料能够在室温下会定量自愈, 且不需要任何外部干预, 比如加热及光照。

研究人员表示, 先将这种材料切成两段, 然后再放到一起。2 h 之内 97% 的部分将会自动完全愈合。

目前, 类似的塑料已广泛应用于许多商业产品中, 而且

这一新材料可以被快速、方便地投入产业应用, 因此该材料的应用前景广阔。 (中国聚合物网)

全球环氧树脂产业链巨头盈利增幅最大

受欧债危机、亚洲和北美经济增速放缓的影响, 2012 年全球化工工业增速明显放缓。根据《化学与工程新闻》最新调查, 全球化工业经过 2011 年的强劲增长后, 2012 年基本处于停滞状态。据专家介绍, 从统计结果看, 50 强 2012 年销售总额为 9 618 亿美元, 较上年略降 1.8%; 而 2011 年 50 强销售总额较上年增长了 13.7%。

榜单中盈利增幅最大的是德国拜耳公司, 利润达 27.47 亿美元, 比上年劲增 78.7%; 排名第二的是苏威公司, 利润达 15.02 亿美元, 比上年劲增 56.1%; 排名第三的是亨斯曼公司, 利润达 9.31 亿美元, 比上年增加 23.6%。据专家介绍, 这 3 家公司是全球环氧树脂产业链三巨头, 其中德国拜耳是双酚 A、聚碳酸酯生产商, 苏威是环氧氯丙烷生产商, 亨斯曼是环氧树脂、固化剂生产商。 (中国化工信息网)

爱康环保新型塑料管道项目开工

不久前, 爱康企业集团在河南新乡的生产基地——新乡爱康建材有限公司年产 8 万 t 环保新型塑料管道和 1 万套节能空调机房项目开工。

该项目总投资 3.2 亿元, 总建筑面积约 6.5 万 m², 全部建成投产后, 预计工业总产值可达 5 亿元, 年纳税约 2 000 万元, 可以解决劳动力 600 多人。爱康企业集团是一家国际知名的新型塑料管道供应商, 专业致力于新型塑料管道和节能空调设备的研发、生产和销售。 (中国聚合物网)