

微层共挤出(PP + EVOH)/PP 阻隔材料的结构与性能研究*

李 婷 李 姜** 张玉清 杜 芹 郭少云**

(高分子材料与工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 成都 610065)

摘 要 利用微层共挤出技术制备了具有交替层状结构的(PP + EVOH)/PP 复合材料,其中 PP 为聚丙烯,EVOH 为乙烯-乙烯醇共聚物.通过扫描电子显微镜观察、气体渗透实验、差示扫描量热仪分析以及力学性能测试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、力学性能以及结晶性能的影响.研究表明,通过微层共挤出技术,PP 层和(PP + EVOH)层沿挤出方向交替排列,EVOH 在 PP 基体中的分散形态由零维球形变为一维纤维状,进而演变为二维片状.这些形态导致微层共挤出材料的氮气渗透系数和断裂伸长率较普通共混物分别下降了两个数量级和提高了 27 倍,并且显著影响其结晶行为.当层数超过 64 层后,由于 PP 层减薄,界面增多,EVOH 不仅对(PP + EVOH)层中 PP 相存在结晶成核作用,而且对 PP 层也有结晶成核作用.

关键词 乙烯-乙烯醇共聚物,聚丙烯,微层共挤出,形态结构,阻隔性能

阻隔材料作为一种能够对小分子气体、液体、水蒸气以及气味具有屏蔽能力的功能性包装材料,已广泛应用于食品、医药、精密仪器以及精细化学制品的中长期保存包装.高分子材料以其质轻、易于加工成型、形态可控、不易破碎等优势逐渐替代金属、玻璃等传统材料成为阻隔性包装材料的主流.其中,乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)以其优异的气体阻隔性能、耐溶剂性、透明性等,逐渐成为阻隔材料领域的研究热点.但由于 EVOH 价格高,湿敏性强,吸湿后阻隔性能下降,且加工性能较差,通常和耐湿性较好且易于加工的聚烯烃如聚丙烯(PP)等组成复合材料^[1].目前,对于 EVOH/聚烯烃阻隔材料的研究主要集中在 EVOH 分散相的形态调控上.研究表明,EVOH 以一定形状比,特别是以二维连续层状分散于聚烯烃基体中,能够有效地增加小分子透过材料时路径的曲折程度,从而大幅度提高材料的阻隔性能^[2].但这些形态受组分比、黏度比、界面粘结,以及加工条件的影响较大,很难通过一般的加工方法实现 EVOH 在 PP 基体中形成二维连续片状结构.

近年来,Shrenck、Hiltner 等以及本课题组利用微层共挤出技术制备出具有优良力学^[3~7]、光学^[8,9]和电性能^[10~12]的复合材料.与传统共混复合材料相比,微层共挤出复合材料具有沿挤出方

向连续的交替层状结构.在微层共挤出过程中,材料不断受到变薄变宽的类似双向拉伸作用.本文试图利用微层共挤出过程中的双向拉伸作用来调控 EVOH 阻隔材料在聚烯烃基体中的形态结构,使其形成二维片状结构,达到降低 EVOH 用量且提高其阻隔性能的目的,为调控 EVOH 阻隔材料在聚烯烃基体中的形态结构提供新途径.本文拟通过两步法制得阻隔性能优异、层间界面粘结良好且易于加工的(PP + EVOH)/PP 微层共挤出复合材料,(1)首先利用双螺杆挤出机制备 PP + EVOH 传统共混物,EVOH 作为分散相分布在 PP 基体中,(2)然后采用微层共挤出技术将 PP + EVOH 共混物和 PP 材料层状复合,使 EVOH 在(PP + EVOH)层上形成二维片状结构,这样既能降低 EVOH 用量又可解决层状界面的粘结问题.利用 SEM、气体渗透仪、DSC 和力学性能测试研究了这种独特结构的层状复合材料的形态结构与性能间的关系.

1 实验部分

1.1 原料

EVOH,牌号 DC3212B,乙烯基含量为 32%,乙烯基含量为 32%,MFI = 12 g/10 min,日本合成化学公司;PP,牌号 EPS30R,MFI = 2.5 g/10 min,新疆

* 2008-11-21 收稿,2008-12-26 修稿;国家重点基础发展计划(973 计划,项目号 2005CB623800),国家自然科学基金(基金号 50933004 50603016,50773047,50933004),四川省应用基础研究项目(项目号 2008JY0031)资助;** 通讯联系人,E-mail:li_jiang@scu.edu.cn;

独山子石化公司;马来酸酐接枝的聚丙烯 (PP-*g*-MAH), 牌号 GPM200B, 接枝率 0.9%, MFI = 30 g/10 min, 宁波能之光新材料有限公司。

1.2 微层共挤出设备

图 1 是自主设计的微层共挤出装置示意图^[13,14], 主要由两台挤出机 (extruder)、共挤模头 (feed block)、分层叠加单元 (multiplying element)、口模 (exit die) 等部分组成。PP 和 (PP + EVOH) 共混物熔体分别从两台挤出机挤出, 经过不同的流道在共挤口模处汇合成一股两层的熔体流, 然后进入若干分层叠加单元进行切割分层, 最后微层复合材料经定型口模挤出, 冷却定型后得到 PP 层和 PP + EVOH 共混层交替排列的微层共挤出复合材料, 层数 *N* 与分层叠加单元个数 *n* 的关系为 $N = 2^{(n+1)}$ 。

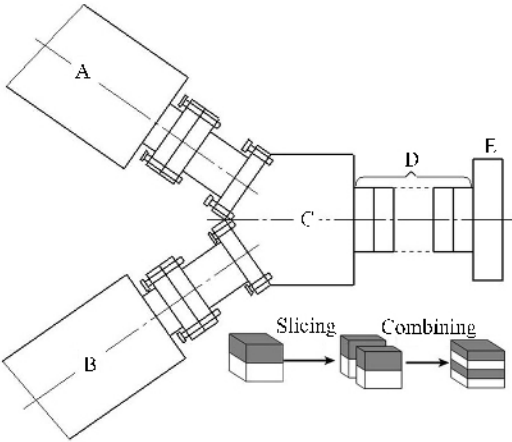


Fig. 1 Schematic of microlayer coextrusion
(A) Extruder1 ;(B) Extruder2 ;(C) Feedblock ;(D) Multiplying element ;(E) Exit die

1.3 试样的制备

普通共混物的制备是将 EVOH 与 PP 经过双螺杆挤出机熔融共混制备 PP + EVOH 共混物并造粒。EVOH 的含量为 20%, 相容剂 PP-*g*-MAH 的含量为 5%。挤出机各段温度为 170℃、185℃、200℃ 和 195℃。

微层复合材料的制备是将双螺杆挤出机制备的 PP + EVOH 共混物与 PP 通过图 1 所示的微层共挤出装置挤出得到不同层数的 (PP + EVOH)/PP 微层共挤出复合材料, 其厚度约为 2 mm, 宽度约为 40 mm。通过调节分层叠加单元的个数来控制层状复合材料的层数。固定两台挤出机的转速比和喂料速度, 保证 EVOH 在不同层数微层共挤出复合材料中的含量一致。挤出机各段温度为

170℃、185℃、200℃ 和 195℃。共挤出口模温度为 195℃。

普通共混物和微层共挤出样品的编号、层数以及 EVOH 含量见表 1。

Table 1 Abbreviations and compositions of samples				
Sample	Sample codes	EVOH content (%)		Layer number
		In whole material	In (PP + EVOH) layer	
Microlayer coextrusion materials	MC-2			2
	MC-8			8
	MC-16	11	20	16
	MC-64			64
	MC-128			128
	MC-256			256
Conventional (PP + EVOH) blends	CB-1	20	20	1

1.4 测试与表征

1.4.1 气体渗透性能测试 采用济南兰光机电技术有限公司生产的 VAC-V1 型压差法气体渗透仪测试不同试样对氮气的渗透系数。测试过程是将普通共混物或微层共挤出复合材料平铺在模框内进行模压, 设置模压温度于 PP 和 EVOH 熔点之间, 保证 EVOH 的分散形态不变, 施加一定压力将样条的上下两面压平, 然后制成直径为 50 mm 的圆片, 放置于上下测试腔之间, 夹紧, 首先对低压腔(下腔)进行真空处理, 然后对整个系统抽真空, 当达到规定的真空度后, 关闭测试下腔, 向测试上腔(高压腔)充入一定压力的实验气体, 并保证在试样两侧形成一个恒定的压差(可调), 这样气体在压差的作用下, 由高压侧向低压侧渗透, 通过对低压侧内压强的监测处理, 从而得出所测试样的渗透系数。

1.4.2 拉伸性能测试 将样品制成哑铃型样条, 按 GB/T1040-92 标准在 Instron 4302 型万能材料试验机上进行拉伸测试。拉伸速度为 50 mm/min, 实验温度 23℃, 湿度 55%。每组试样测试 8 个样条, 测试结果取其平均值。

1.4.3 扫描电子显微镜观察 (SEM) 将微层共挤出试样和普通共混试样在液氮中冷冻 1 h 后分别沿平行于挤出方向和垂直于挤出方向脆断, 用甲酸刻蚀以除去 EVOH 相。断面经表面真空镀金处理, 采用日本日立公司 Hitachi、S3400 + EDY 型扫描电子显微镜观察样品的形貌结构。

1.4.4 差示扫描量热仪 (DSC) 分析 采用美国

TA 公司 Q20 型热分析仪对不同试样进行 DSC 分析.取 5 ~ 10 mg 样品在 50 mL/min 流量的氮气流保护下,以 10 K/min 的速度升至 230℃,恒温 5 min 以消除热历史;再以 10 K/min 的降温速度降温到 25℃,然后再以 10 K/min 的升温速度升温至 230℃,记录降温结晶曲线.

1.4.5 组分含量的确定 利用索氏抽提法测定样品的组分配比.取适量样品,干燥至恒重,称其质量记为 W_1 ,在甲酸中进行 24 h 的索氏抽提,以除去 EVOH 相;收集不溶物,干燥至恒重,称其质量记为 W_2 ,以此来确定复合材料中 EVOH 的含量(计算公式为 $EVOH(\%) = (W_1 - W_2)/W_1 \times 100\%$).

2 结果与讨论

2.1 微层共挤出样品的相形态

图 2 为 8 和 64 层共挤出复合材料沿挤出方向脆断后的 SEM 照片.可以看出,PP 层和 (PP + EVOH) 层在平行于挤出方向上呈连续交替层状分布,层与层平行排列,且层间粘结良好,界面清晰.这种相形态明显不同于传统方法得到的海岛和双连续相结构.

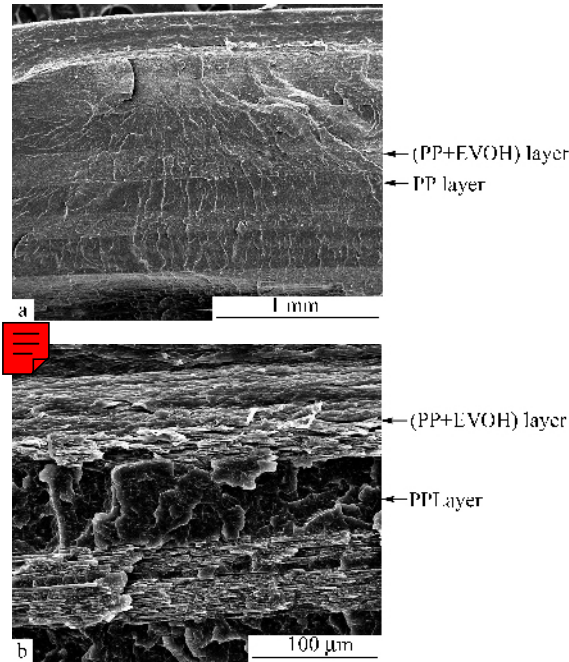


Fig. 2 SEM micrographs of layered structure of (a) MC-8 and (b) MC-64

2.2 EVOH 相形态与阻隔性能的关系

图 3 显示了 EVOH 在普通共混物以及在微层共挤出样品中 (PP + EVOH) 层的分散状态,EVOH

在 (PP + EVOH) 层的含量均为 20%,其中图 3 (a) 为 CB-1 沿平行挤出方向脆断的电镜图片,图 3 (b)和 3(c)分别为 MC-8 沿平行和垂直挤出方向脆断的电镜图片,图 3(d)和 3(e)分别为 MC-64 沿平行和垂直挤出方向脆断的电镜图片.可以看出,普通共混物为海岛结构,EVOH 以零维球状形态均匀分散在 PP 基体中.而微层共挤出样品中 EVOH 沿挤出方向取向,具有一定的形状比.进一步比较 MC-8 和 MC-64 可以发现,在垂直于挤出方向上,MC-8 断面上 EVOH 相基本呈圆形,因而 EVOH 是以一维纤维状分散在 PP 基体中;而 MC-64 断面上 EVOH 相大部分仍具有形状比,且长径平行于挤出方向,因此 EVOH 是以二维片状分布在 MC-64 中.

分散相 EVOH 的这种形态演变归功于熔体在经过分层叠加单元时所经历的变薄变宽形变,类似于受到双向拉伸作用.当层数较小时,经过的分层叠加单元较少,EVOH 的形变也较小,因此呈纤维状;随着层数的增加,EVOH 的形变增加,在垂直于轴向方向上也产生了形变,EVOH 呈片状.因此通过微层共挤出技术,分散相在基体中由零维球状变为一维纤维状,进而变形为二维片状结构,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,从而大幅度改善材料的阻隔性能.

图 4 为氮气在上述 3 种材料中的渗透曲线图,显示了气体渗透仪下腔压力与时间的关系,由此得到的氮气渗透系数列于表 2.可以发现,CB-1 的渗透系数与 MC-8 相近.CB-1 中 EVOH 的含量为 20%,而 MC-8 是 CB-1 与纯 PP 共挤出得到,由于纯 PP 层的引入,EVOH 在 MC-8 中的含量降低至 11%.因此通过微层共挤出技术调控 EVOH 的形态,可以大幅度减少 EVOH 用量的同时得到与普通共混物相近的阻隔性能,从而节约了成本.相同 EVOH 含量的 MC-64 和 MC-8 相比,前者的渗透系数大幅度降低,这得益于片状 EVOH 具有更好的气体阻隔作用.

Table 2 Permeability coefficient of materials prepared by different methods

Sample	CB-1	MC-8	MC-64
Permeability coefficient ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)	3.322×10^{-14}	2.847×10^{-14}	1.079×10^{-15}

2.3 共挤出层数对复合材料阻隔性能的影响

图 5 显示了微层共挤出复合材料的层数与

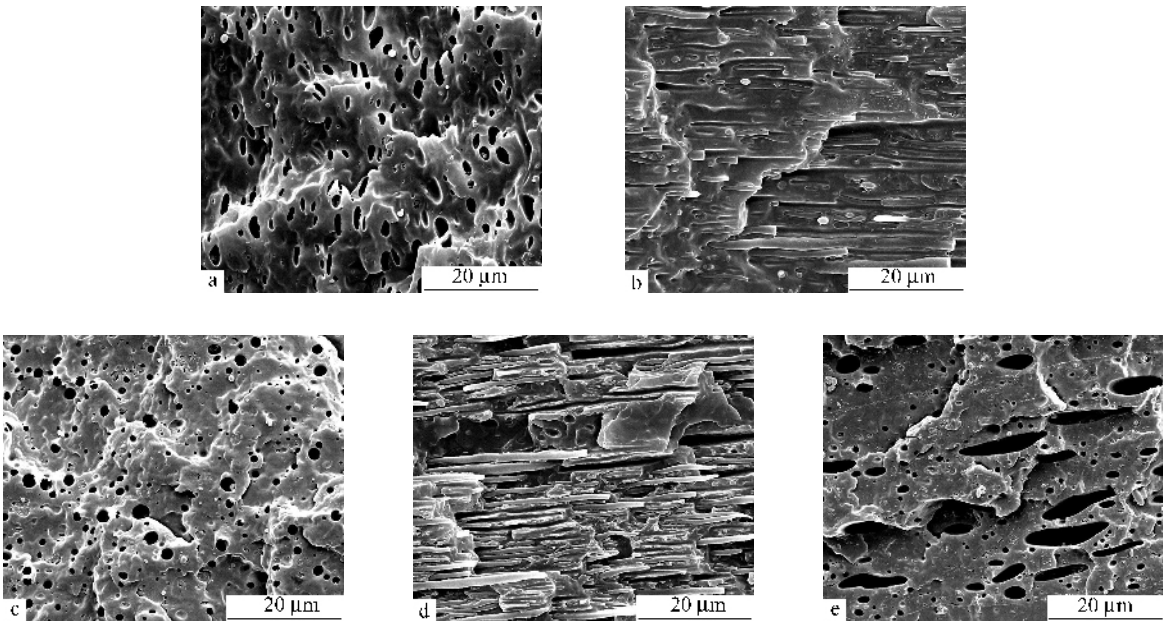


Fig. 3 SEM micrographs of (PP + EVOH) layer of (a) CB-1, (b) MC-8, (c) MC-8, (d) MC-64 and (e) MC-64
a, b, d) Parallel to extrusion direction ; c, e) Perpendicular to extrusion direction

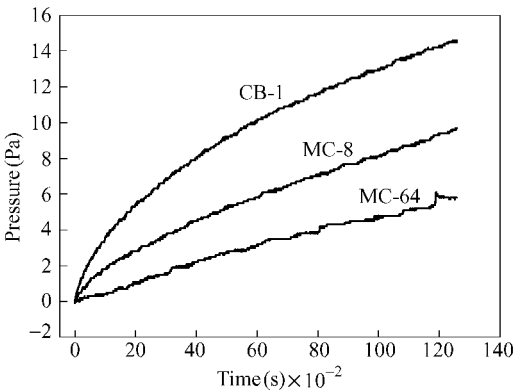


Fig. 4 The variation of pressure in the lower chamber of (PP + EVOH)/PP microlayered composites and PP/EVOH conventional blends

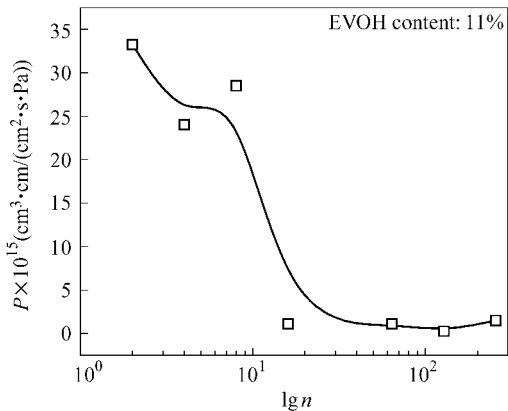


Fig. 5 Effect of layer number (n) on the permeability coefficient of (PP + EVOH)/PP microlayered composites

渗透系数的关系.可以看出,随着层数的增加,(EVOH + PP)/PP 微层共挤出复合材料的渗透系数下降明显,阻气性能增加显著.2 层复合材料的渗透系数为 $3.321 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,当层数增至 128 层时,渗透系数下降到 $2.329 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,已接近于纯 EVOH 的渗透系数 $3.861 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$.对于 (PP + EVOH)/PP 微层共挤出复合材料,影响其阻气性能的主要因素是气体小分子透过材料时路径的曲折程度.结合图 3 中不同层数共挤出材料的形态结构,观察到随着层数的增加,EVOH 从一维取向的纤维状逐渐变形为二维片状结构,这种形态结构的转变有效地增加了小分子透过材料的路径,

因此阻隔性能提高明显.

2.4 微层共挤出复合材料的结晶性能

图 6 为 PP、EVOH 以及不同层数的 (PP + EVOH)/PP 微层共挤出复合材料的降温结晶曲线.可以看出,当微层共挤出复合材料的层数较低时(2 层),MC-2 出现了 3 个结晶峰.与纯 PP 和纯 EVOH 的结晶曲线比较可知,110℃ 和 157℃ 附近的峰分别对应 EVOH 和 PP 层的结晶.根据前面的形态分析可知,EVOH 在微层共挤出过程中发生形变而具有一定形状比,当 EVOH 结晶成为固体后,这些具有形状比的 EVOH 表面将诱导周围 PP 结晶,使 (PP + EVOH) 层中 PP 的结晶温度提高到 124℃.需要指出的是,PP 层和 (PP + EVOH) 层界

面附近的 EVOH 也将诱导 PP 层结晶,但由于层数较低时,PP 层较厚,因此 PP 层中只有部分 PP 受到 EVOH 的异相成核作用,MC-2 在 110℃ 处出现 PP 的均相结晶峰.随着层数的增加,意味着 PP 层和 (PP + EVOH) 层的界面数增加而 PP 层变薄,因此 PP 层中有更多的 PP 受 EVOH 的异相诱导结晶作用而在 124℃ 附近结晶.从图 6 可以看出 MC-8、MC-16 和 MC-32 在 110℃ 处的均相结晶峰面积依次减小,当层数达到 64、128 和 256 层时,该峰消失,意味着 PP 层全部受到界面处 EVOH 的异相成核作用.

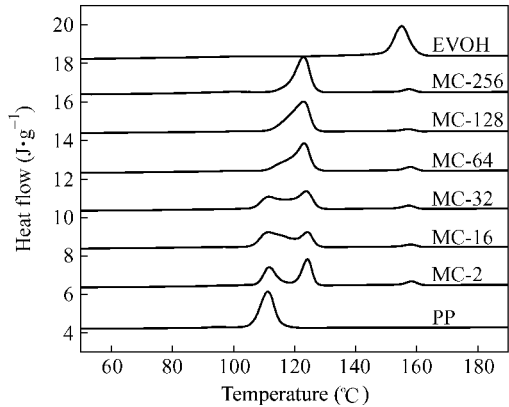


Fig. 6 DSC cooling thermograms of (PP + EVOH)/PP microlayered composites with various layer number
Cooling rate : - 10 K/min

2.5 复合材料的力学性能

通常,传统挤出方法得到的共混物由于球形 EVOH 的存在,阻碍了 PP 分子链的运动,并且 EVOH 的球形相界面不利于应力传递,极易成为应力集中点,从而表现出极低的断裂伸长率.图 7 比较了 PP + EVOH 普通共混物(一层)和不同层数 (PP + EVOH)/PP 微层共挤出复合材料的断裂伸长率.可以发现,与普通共混物的断裂伸长率 (26.3%) 相比,微层共挤出复合材料的断裂伸长率都得到大幅度提高,且随着共挤出层数的增加,断裂伸长率也随之提高,最高增幅为 27 倍.究其原因,是由于微层共挤出复合材料特殊的相形态结构.如图 2 所示,微层共挤出复合材料中,PP 层和 (PP + EVOH) 层沿挤出方向交替平行排列,当沿挤出方向拉伸时,韧性的 PP 层通过界面强迫 (PP + EVOH) 层运动,这种协同作用导致微层共挤出复合材料表现出较好的韧性.并且随着层数的增加,界面层数增加,协同作用加强,因而断裂伸长率增幅显著.

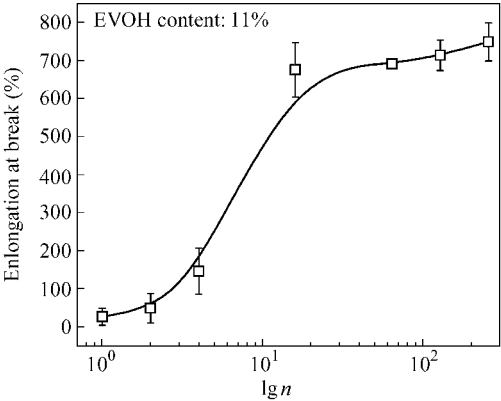


Fig. 7 Elongation at break of PP/EVOH convintional blends and (PP + EVOH)/PP microlayered composites with various layer number (*n*)

图 8 显示了普通共混物(一层)和不同层数复合材料的拉伸强度.可以发现,微层共挤出复合材料的交替层状结构不仅使断裂伸长率有大幅度提高,而且提高了拉伸强度,与普通共混物相比,拉伸强度最大增幅为 0.26 倍.这是由于在微层共挤出复合材料中,EVOH 受到类似双向拉伸的作用而沿挤出方向取向,如图 3 所示,这种具有形状比的纤维状或片状 EVOH 起到增强作用,从而使材料具有较高的强度.

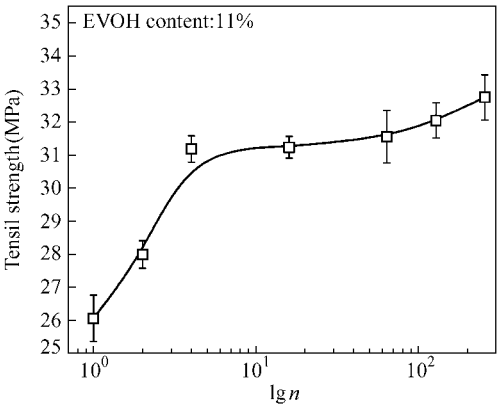


Fig. 8 Tensile strength of PP/EVOH conventional blends and (PP + EVOH)/PP microlayered composites with various layer number (*n*)

3 结论

利用微层共挤出技术,能够有效地调控 EVOH 分散相在 PP 中的形态结构,随着分层叠加单元的增加,EVOH 从零维球状变形为一维纤维状,进而演变成二维片状.这种形态结构的变化赋予了 (PP + EVOH)/PP 微层共挤出复合材料优异

的气体阻隔性能,和 PP/EVOH 普通共混物相比, 128 层复合材料氮气渗透系数的下降幅度超过了两个数量级,与纯 EVOH 的氮气渗透系数相近.与此同时,多层复合材料的断裂伸长率和拉伸强度

也大幅度提高,最大增幅分别高达 27 倍和 0.26 倍.材料的结晶行为也受到 EVOH 分散相形态结构演变的显著影响.

REFERENCES

1 Demarquette N R,Kamal M R.J Appl Polym Sci,1993,70(1) 75 ~ 87
2 Faisant J B,Ait-Kadi A,Bousmina M,Deschenes L.Polymer,1998,39(3) 533 ~ 545
3 Shin E,Hiltner A,Baer E.J Appl Polym Sci,1993,47(2) 269 ~ 288
4 Schrenk W J,Alfrey T.Polym Eng Sci,1969,9(6) 393 ~ 399
5 Sung K,Hiltner A,Baer E.J Mater Sci,1994,29(21) 5559 ~ 5568
6 Wang Ming(王明),Shen Jiabin(沈佳斌),Du Qin(杜芹),Xu Shuangxi(许双喜),Li Jiang(李姜),Chen Guoshun(陈光顺),Guo Shaoyun(郭少云).Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报),2007,24(6) 36 ~ 43
7 Shen Jiabin(沈佳斌),Wang Ming(王明),Li Jiang(李姜),Du Qin(杜芹),Xu Shuangxi(许双喜),Chen Guangshun(陈光顺),Guo Shaoyun(郭少云).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(9) 827 ~ 832
8 Hu Y S,Rattipati V,Hiltner A,Baer E,Mehra S.Polymer,2005,46(14) 5202 ~ 5210
9 Schrenk W J,Alfrey T.Coextruded multilayer polymer films and sheets(Chapter 15).In Paul D R,Newman S,eds.Polymer Blends,Vol.2.New York : Academic Press,1978.157 ~ 159
10 Nazarenko S,Hiltner A,Baer E.J Mater Sci,1999,34 1461 ~ 1470
11 Nazarenko S,Dennison M,Schuman T,Stepanov E V,Hiltner A,Baer E.J Appl Polym Sci,1999,73(14) 2877 ~ 2885
12 Xu S X,Wen M,Li J,Guo S Y,Wang M,Du Q,Shen J B,Zhang Y Q,Jiang S L.Polymer,2008,49(22) 4861 ~ 4870
13 Guo Shaoyun(郭少云),Wang Ming(王明),Shen Jiabin(沈佳斌),Xu Shuangxi(许双喜),Du Qin(杜芹).Chinese Invention Patent(中国发明专利).Application Number(申请号) 200610022348.6.2006-11-29
14 Guo Shaoyun(郭少云),WangMing(王明),Shen Jiabin(沈佳斌),Xu Shuangxi(许双喜),Du Qin(杜芹).Chinese Practical New-type Patent(中国实用新型专利).200620036431.4.2006-11-29

STRUCTURE AND PROPERTIES OF (PP + EVOH)/PP BARRIER MATERIAL
PREPARED BY MICROLAYER COEXTRUSION

LI Ting, LI Jiang, ZHANG Yuqing, DU Qin, GUO Shaoyun

(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract A novel barrier material consisting of alternating layers of pure polypropylene (PP) and polypropylene conventionally blended with ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) was prepared by microlayer coextrusion. The morphology structure of (PP + EVOH)/PP microlayered composites and its effect on gas-barrier properties, mechanical properties and crystallization behavior were characterized by SEM, DSC, gas-permeability and tensile tests. The results suggested that, through microlayer coextrusion, PP layers and (PP + EVOH) layers were combined as an alternatingly multilayered structure along the extrusion direction. The morphology of EVOH phase in PP matrix was changed from zero-dimensional sphere to one-dimensional fiber, then to two-dimensional sheet with the increase of layer number, which caused significant improving of gas-barrier properties and enlongation at break of (PP + EVOH)/PP microlayered composites compared with (PP + EVOH) conventional blends. The crystallization behavior of microlayered composites was also influenced obviously by their structure and morphology. In addition to the PP phase in (PP + EVOH) layer, PP layer was also affected by the heterogeneous nucleation of EVOH due to the thin PP layer and the increase of interface when the layer number exceeded 64 layers.

Keywords Polyproplene, Ethylene-vinyl alcohol copolymer, Microlayer coextrusion, Morphology structure, Properties