

聚烯烃/聚酰胺合金层状结构 形态控制研究进展

乔放 朱晓光 关淑敏 王德禧 漆宗能

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 具有层状结构的聚合物合金由于成功应用于阻隔材料, 近年来获得了人们的极大重视。

本文综述了层状聚合物合金形态控制的研究进展, 特别分析了形态参数、流变学参数等对 HDPE/尼龙共混合金的阻隔性能的影响。

关键词 聚合物共混物, HDPE/尼龙, 阻隔性能, 层状结构, 形态控制

迄今, 共混复合仍然是获得高性能高分子合金的最简便、有效的方法。聚合物共混物的力学性能和功能特性强烈地依赖于其结构形态, 而结构形态是由各组份性能、组份间化学物理作用、相界面性能及加工历史所决定的。对聚合物共混体系进行形态控制, 即对共混组份的互容性、多相结构的相界面形态、流体粘弹性、流变性能、共混模式及动态加工工艺进行严格的设计和优化, 才可能获得所期待的性能。近年来, 具有层状结构的聚合物共混合金体系的研究取得了积极的进展, 其中比较具有代表性的是美国杜邦公司在 1983 年首次公布的通过形态控制获得层状 HDPE(高密度聚乙烯)/尼龙共混物的专利, 即 Selar RB 技术^[1~5]。

HDPE 是制造中空容器的主要材料, 但 HDPE 为非极性高聚物, 溶解度参数与大多数烃类溶剂相近, 对氧化、二氧化碳等气体及烃类溶剂的阻隔性差, 尼龙具有优良的阻隔性能, 但其熔体熔程短, 熔体强度低, 难以直接吹塑成型。图 1 给出不同聚合物的溶解度参数与渗透性的关系, 可见, HDPE 与尼龙的渗透性相差很大^[6,7]。

改进 HDPE 阻隔性能的方法是与尼龙共混复合。由于二者为非均相热力学不相容体系^[8,9], 造成共混物力学性能大幅度下降; 通常, 可加入第三组份, 即界面相容剂以增加 HDPE/尼龙二元体系的相容性; 尼龙可以通过

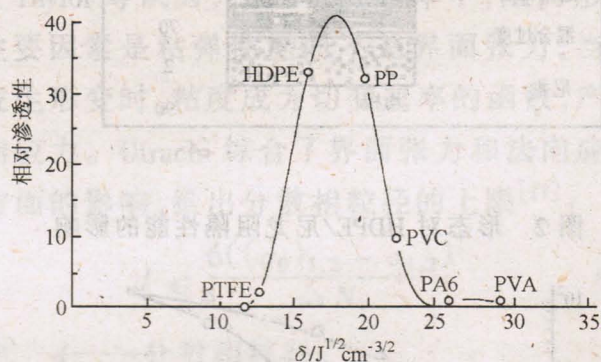


图 1 树脂的溶解度参数与渗透性的关系

PTFE—聚四氟乙烯; HDPE—高密度聚乙烯; PP—聚丙烯;

PVC—聚氯乙烯; PA6—尼龙 6; PVA—聚乙烯醇

共聚以降低结晶度, 增加熔程, 并可在其脂肪主链上引入刚性环芳烃以增加其熔体强度。但是, 阻隔性能的好坏, 很大程度上亦取决于分散



乔放 1957 年 11 月生于北京, 1989 年毕业于中国科学院兰州化学物理研究所物理化学专业, 获硕士学位。硕士论文主要从事硅基陶瓷/环氧树脂及其橡胶增韧复合材料的表面物理化学及摩擦学性能的研究。同年入

北京塑料研究所工作, 1992 年到中国科学院化学研究所工作至今。主要从事复合材料、共混物及合金的结构与性能关系方面的应用基础研究。参加过国家“七五”、“八五”科技攻关项目。已发表或待发表文章 10 篇。

相的形态,特别是阻隔分散相的二维粒径特征。如图2、图3所示,如果混炼不充分,阻隔树脂颗粒得不到充分伸展变形,因而阻隔性得不到改善;如果混炼过度,阻隔层又会被破坏成小粒子,同样阻隔性改进极少^[4]。由此可见,如何控制分散相形态,使之形成大量二维、相互平行的多层带状结构,是获得具有优良阻隔性能的HDPE/尼龙共混合金的关键因素。

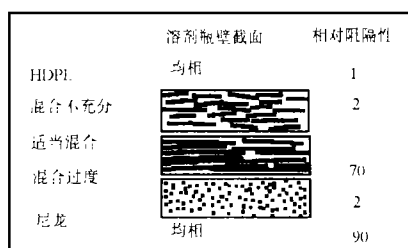


图2 形态对HDPE/尼龙阻隔性能的影响

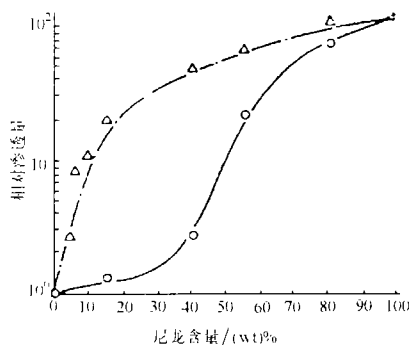


图3 相对渗透性与分散相形态和含量的关系
△—均相; □—层状

在挤出吹塑过程中,具有层状分散的两相体系形成多层流动。形成层状结构的步骤分为两步,即在剪切流动场(熔体挤出混合区)和拉伸流动场(型坯双轴拉伸区)过程中分散相的形态变化控制。本文根据有关文献,对HDPE/尼龙二元共混合金层状结构形态控制、层状结构形态表征等方面研究的进展加以综述。

1 溶剂分子的扩散模型

球形分散相的二元聚合物合金的渗透性可

由Maxwell方程表示^[10]:

$$\frac{P}{P_1} = 1 + 3 \left[\frac{P}{P_2} - 1 \right] V_f \left[\left(\frac{P}{P_2} + 2 \right) - \left(\frac{P}{P_2} - 1 \right) V_f \right] \quad (1)$$

式中 P ——合金的渗透性;
 P_1 ——连续相的渗透性;
 P_2 ——分散相的渗透性;
 V_f ——分散相体积分数。

体系渗透性的理论上限 P_u 和下限 P_l , 分别由Maxwell并联模型和串联模型描述。理论下限 P_l 实际代表多层共挤出HDPE/尼龙共混合金的阻隔性能。

溶剂分子的扩散过程可由Fick定律来描述^[11]:

$$\text{渗透量} = D_f A \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

式中 D_f ——扩散系数;
 A ——横截面积;
 c ——溶剂分子的浓度;
 x ——扩散层厚度;
 $\frac{dc}{dx}$ ——浓度梯度。

假设溶剂蒸气通过HDPE/尼龙共混物为二维稳态扩散,Tzong-Ming Yeh等提出二维稳态分子扩散模型,将HDPE/尼龙共混物设定为三层结构模型,如图4所示^[13]。定义蒸气在层边界浓度分别为 c_a 和 c_b , 其通过层边界的浓度分布和渗透量可由迭代法计算^[12]。

稳态流动下溶剂分子的扩散量可由Fick定律来描述:

$$\text{渗透量} = AD_{\text{eff}}(c_u - c_l)/x_2 \quad (3a)$$

$$= AD_{\text{HDPE}}(c_a - c_u)/x_1 \quad (3b)$$

$$= AD_{\text{HDPE}}(c_l - c_b)/x_3 \quad (3c)$$

式中 D_{eff} ——界面层的有效扩散系数;
 D_{HDPE} ——HDPE的扩散系数;
 c_u, c_l ——界面层处气体浓度。

c_u, c_l 可由式(3b)、式(3c)求出,然后,可由式(3a)计算出HDPE/尼龙界面层的有效扩散 D_{eff} 。图5给出计算结果。

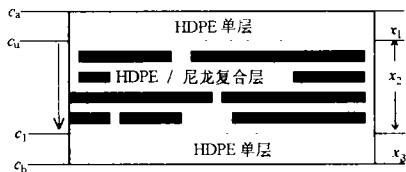


图 4 计算有效扩散性能的三层二维模型
分散相的含量为 20%；长径比 $a.r. = 10$

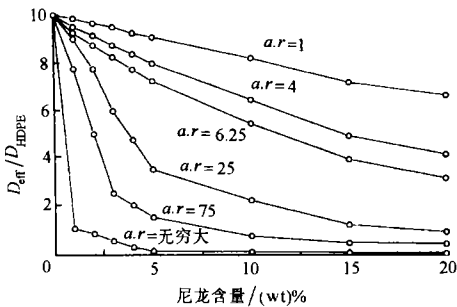


图 5 理论有效扩散性与尼龙分散相含量的关系

由图 5 可见,尼龙分散相含量和长径比的增加均使 D_{eff} 降低,即阻隔性能提高;在较低长径比条件下, D_{eff} 反比于尼龙浓度;当 $a.r. = 75$,分散相有较大拉伸比, D_{eff} 在低尼龙含量时大幅度下降,当尼龙含量超过 10%, D_{eff} 缓慢降低;当长径比为无穷大时,即尼龙粒子无限伸展的条件下, D_{eff} 可达到理论下限值,即达到多层 HDPE/尼龙共挤出的水平,尼龙含量为 3(wt)% 时即足以明显改进 HDPE 的阻隔性能。

2 分散相在剪切流动场中的形变及控制

2.1 界面张力及法向应力的影响

在稳态剪切流动场中,分散相液滴畸变成非球状不规则形状,低切变速率下,由 Taylor – Mason 公式可计算液滴的形变^[14,15]。Cox 理论给出了液滴的形变 D_m 和取向角 α ^[16]:

$$D_m = \frac{5(19K + 16)}{4(K + 1)[(20/W_e)^2 + (19k)^2]^{1/2}} \tag{4}$$

$$\alpha = \frac{1}{4}\pi + \frac{1}{2}\tan^{-1}(19kW_e/20) \tag{5}$$

$$k = \eta_d/\eta_m, D_m = (L - B)/(L + B)$$

$$W_e = \eta_m \dot{\gamma} a / \sigma$$

式中 $L、B$ ——液滴长轴和短轴;

$\eta_d、\eta_m$ ——液滴相和基体的粘度;

a ——液滴半径;

σ ——界面张力;

$\dot{\gamma}$ ——剪切速率。

由 Taylor – Mason 及 Cox 公式可看出,由于界面张力总是要使液滴从椭球状变回到球状,所以在流动场中液滴所受到的拉伸作用将被界面张力所减弱,因此,大分散相液滴比小分散相液滴更易产生形变;界面张力愈大,分散相液滴形变越小,。

Taylor 等认为,在聚合物熔体中,阻碍形变的主要因素是粘弹性能而不是界面张力,当液滴发生形变时,粘度成为切变速率的函数,产生法向应力。Utrachi 综合了界面张力和法向应力两方面的影响,给出分散相粒径的上限^[17]:

$$d \leq \frac{6((\sigma_0)_{1.2} - \sigma_{1.2})}{\Delta N_1} \tag{6}$$

式中 d ——分散相粒径;

$(\sigma_0)_{1.2}, \sigma_{1.2}$ ——静态和稳态流动条件下两相界面张力;

$\Delta N_1 = N_1 - N_2$,为两组份第一法向应力差。

当分散相粒径尺寸 $< 0.2\mu\text{m}$ 时,其行为实际等同于均相聚合物,因此可认为 $0.2\mu\text{m}$ 是层状聚合物共混合金分散相粒径的下限。因此可认为,分散相粒径的范围以 $0.5 \sim 50\mu\text{m}$ 之间为宜。

2.2 相对粘度的影响

图 6 为分散相与基体连续相粘度比对分散相粒径的影响^[14,18]。可见,分散相液滴形变的临界值介于 $0.05 < \eta_d/\eta_m < 2.0$ 之间,即为获得分散相液滴较大的形变,必须使粘度比足够大,即有:

$$\eta_d/\eta_m < 0.05 \text{ 或 } \eta_d/\eta_m > 2.0$$

2.3 剪切速率的影响

对 HDPE/尼龙共混体系,剪切速率与渗透性的关系如图 7 所示,剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的最佳范围是

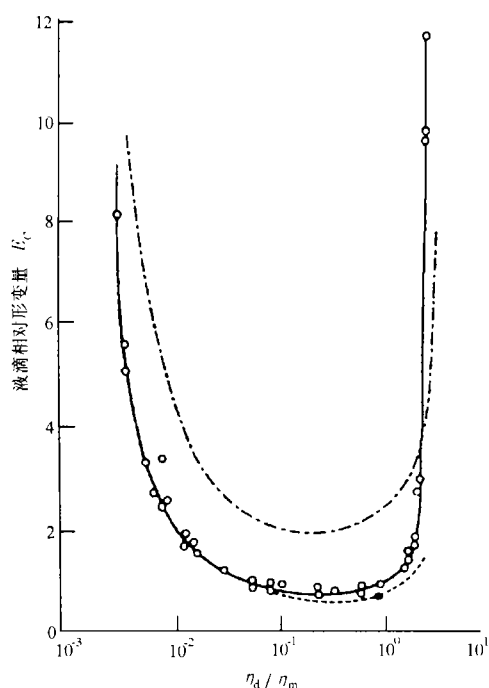


图 6 分散相液滴的相对形变量 E_r 与相对粘度的关系

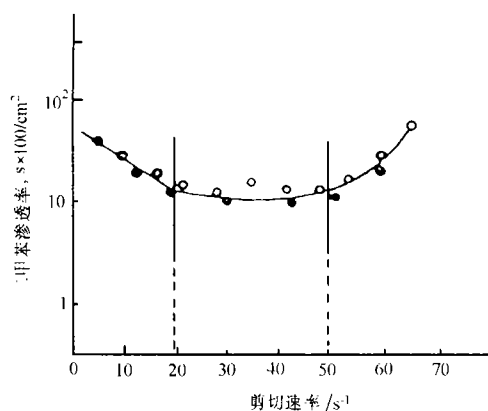


图 7 相对渗透性与切变速率的关系

20 ~ 50 s⁻¹[19]。在剪切场中牛顿流体的形变如图 8 所示[14,20]。可见,分散相颗粒需要受到适当的剪切应力,才能产生拉伸变形。剪切力过小,不足以使分散相取向、变形;剪切力过大,会使分散相液滴破碎成更加细小均匀的液滴。也会使两相产生不稳定湍流。可见,随着两相粘度比增加,分散相液滴破碎的可能性变小,而拉

成长条的趋势增加,有利于分散相液滴的形变。非牛顿流体较牛顿流体更倾向于形成细长条,可能是由于分散相熔体分子的缠结,延缓了液滴的破碎,维持其较大的尺寸和形变。

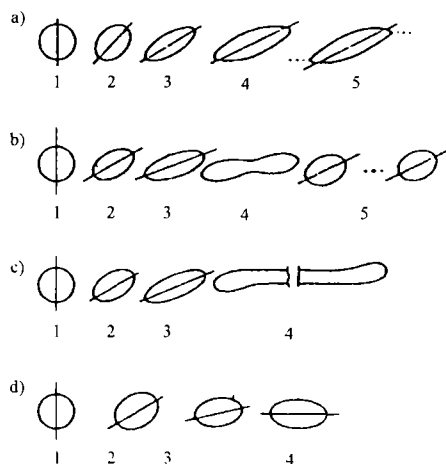


图 8 不同切变速率下分散相液滴的形变

η_d/η_m : a) 2×10^{-4} ; b) 1.0; c) 0.7; d) 6.0

2.4 尼龙分散相液滴形变的 WATS 计算

在剪切流动场中,分散相液滴从挤出机入口到最后成型阶段,均受到连续剪切应力的作用,假定分散相液滴的形变仅仅依赖于液滴的平均应变历史,总应变加权平均计算 WATS (Weighted Average Total Strain)可作为一定量指数描述分散相颗粒的形变[21~24]。

由 WATS 定义,分散相液滴形变 $\bar{\gamma}$ 由下式表达

$$\bar{\gamma} = \int_{t_0}^{\infty} \gamma f(t) dt = \int_{t_0}^{\infty} \gamma f(t) dt = \int_{2/3}^1 \gamma f\left[\frac{\gamma}{H}\right] d\left[\frac{\gamma}{H}\right] \quad (7)$$

$f(t)dt$ 为挤出过程分散相停留时间分布函数,在螺杆中,总应变 γ 为 y/H 的函数(图 9)。如果聚合物熔体的流速分量为已知,可求得 $f(t)dt$ 和 γ 。由 Tadmor 模型,聚合物熔体的流速参数为

$$\frac{V_x}{V_{bx}} = \frac{\gamma}{H} \left[2 - 3 \frac{\gamma}{H} \right] \quad (8)$$

$$\frac{V_z}{V_{bz}} = \frac{\gamma}{H} + 3 \frac{\gamma}{H} \frac{Q_p}{Q_d} \left[1 - \frac{\gamma}{H} \right] \quad (9)$$

$$-\frac{Q_p}{Q_d}=\frac{1}{6\mu}\frac{\partial P}{\partial Z}\frac{H^2}{V_{bz}}\tag{10}$$

式中 $V_b=\pi ND_b$,为机筒与螺杆的相对速度;
 $V_{bx}V_{bz}$ —— V_b 在 X 轴和 Z 轴方向上的速度分量;
 $\frac{\partial P}{\partial Z}$ ——流体在 Z 轴方向上的压力梯度;
 μ ——熔体粘度。

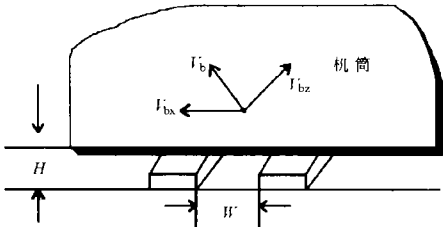


图 9 单螺杆挤出机的螺杆几何参数
 W —螺距; H —螺高

对等温牛顿流体,挤出机的体积流速可由下式求出

$$Q=Q_d+Q_p-Q_i\tag{11}$$

式中 Q_i ——泄流;
 Q_d ——拖曳流;
 Q_p ——压力流。

如果螺杆与机筒间隙忽略不计,则 $Q_i=0$, 并且有

$$Q_d=\frac{V_{bz}WH}{2}\tag{12}$$

体积流速 Q 可由实验测定, Q_d 可由式(12)求得,将 Q_d 、 Q_p 值代入式(8)、式(9),可求得流动速度分量,进而求得 WATS 值。表 1 给出几种不同加工条件、螺杆几何尺寸下 WATS 值。熔体温度均为 220℃。可见,螺杆几何尺寸比加工条件对 WAST 值的影响更为明显;螺杆 B 的 WATS 值高于螺杆 A,表明聚合物熔体所受到的剪切作用较大。WATS 值与层状结构的关系亦反映了对材料阻隔性能的影响上。因此,为获得适当的阻隔性能,WAST 值需要保持在适当的范围内。

表 1 Φ65 挤出吹塑成型机的 WAST 计算

螺杆	熔体温度 /℃	转速 /r·min ⁻¹	口模压力 /MPa	流动速率 /g·s ⁻¹	计量段 WATS
A	220	20	10.0	8.477	200.6
A	220	20	20.0	8.078	207.6
A	220	30	10.0	12.565	202.3
A	220	30	20.0	12.046	208.5
A	220	20	15.0	8.278	204.0
A	220	30	15.0	12.305	205.3
A	220	15	15.0	6.206	204.1
B	220	20	20.0	7.348	243.5
B	220	20	20.0	6.932	249.0
B	220	30	10.0	10.960	244.6
B	220	30	20.0	10.403	249.4
B	220	20	15.0	7.138	246.1
B	220	30	15.0	10.684	246.9
B	220	15	15.0	5.327	246.6

2.5 在流动场中 HDPE/尼龙粘弹行为对相界面形态影响

二元体系两相相界面形态在流动场中取决于两相的粘弹性。根据 Maclean 和 Everage 对聚合物流体分层流动最小能量耗散原理,由低粘度组份环绕高粘度组份的皮芯结构比平展界面所需的能量更低^[25~28]。图 10 表示相对粘度对

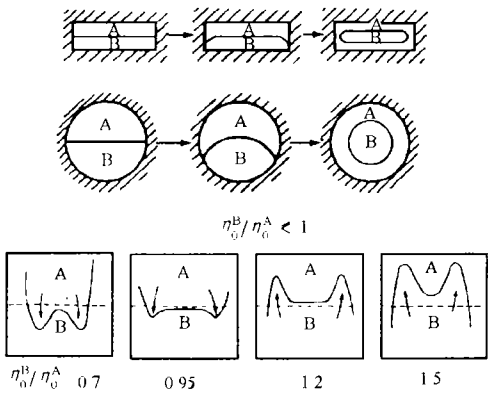


图 10 相对粘度的变化对相界面形态的影响

相界面形态的影响。图中表示出聚合物 A 和 B 以相同体积流过一长方形流道时相界面形态的变化。可见,两相相对粘度相差愈大,相界面形态变化愈大。要使分散相呈层状分散于连续相中,分散相的粘度必须高于基体粘度,即

$$\eta_d/\eta_m > 1$$

对照图6可以看到,相对粘度对分散相粒径尺寸与相界面形态的影响是一致的。较大的粘度比不仅有利于形成较大的分散相,也有利于分散相的层化。

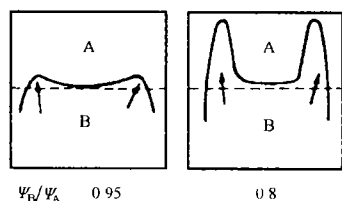


图11 相对弹性的变化对相界面形态的影响

图11为两相弹性比对界面形态的影响。可以看到,两相弹性相差愈大,越有利于形成清晰的相界面,也有利于形成层状分散,当分散相的第一法向应力差 N_1 小于基体相时,分散相将不再保持球状而层化。但是两相弹性也不能相差太大,一方面弹性增大会使加工变得困难,同时也可能使熔体破裂,导致层状结构破坏。

两相粘弹性能的差异愈大,愈有利于相界面形态的变化和分散相层化,但也会使相界面张力增大,两相界面相容性下降,因此采用合适的界面相容剂,改善界面粘接性能,以使分散相均匀分散并稳定化,对HDPE/尼龙体系至关重要。

3 HDPE/尼龙二元体系在拉伸过程中的形变

聚合物熔体在吹塑成型时,挤出型坯受到单轴或双轴拉伸,为非等温的拉伸流动。按照 Trouton 关系^[23],熔体的拉伸粘度 η_t 与牛顿表观粘度 μ 的关系为:

$$\eta_t = 3\mu \quad (13)$$

Trouton 关系只在 η 和零切粘度 η_0 之间有效。对于非牛顿流体,由于 $\eta(\dot{\gamma})$ 随剪切速率的增加而增加, $\eta_t/\mu > 3$; 对于牛顿流体,由于拉伸应变速率 $\dot{\epsilon}$ 是常量,因此拉伸粘度几乎与 $\dot{\epsilon}$ 无关。对

非牛顿流体, Denson 假定; a) 流动为平面拉伸流动; b) 流动是等温的; c) 型坯厚度与半径之比 $H/R \leq 1$, 由此得到低应变速率下拉伸粘度 η_t 与拉伸应变 $\dot{\epsilon}$ 关系^[29]:

$$\eta_t = k(\dot{\epsilon})^{n-1} \quad (14)$$

对于二元共混体系,当分散相的拉伸粘度 $\eta_{t,d}$ 与连续相的拉伸粘度 $\eta_{t,m}$ 相差较大,并且 $\eta_{t,d}/\eta_{t,m} > 1$ 时,有利于分散相形成拉伸变形。

在实际吹塑过程中,一般要求型坯在一个方向上有 100% ~ 500% 的伸长率,最好在 100% ~ 300% 之间。伸长率过低,不足以使分散相有足够的拉伸形变,伸长率过高,会导致熔体破裂。因此,控制一定吹胀比,使熔体得到足够的拉伸形变,有利于分散相的层化。

4 参考文献

- 1 Subramanian P M. 美国专利. U S Pat. 4410482, 1983
- 2 Diluccio R C. 美国专利. U S Pat. 4416942, 1983
- 3 Subramanian P M. 美国专利. U S Pat 4444817, 1984
- 4 Fetell A I. Modern Plastics, 1985, 5: 94
- 5 Subramanian P M. Polym. Eng Sci, 1985, 25(8): 483
- 6 秦功夫. ケラスステックスム, 1991, 43(9): 50
- 7 Kohan M I. Nylon Plastics, 1973. Interscience, New York
- 8 Serpe G, Jarrin J, Dawans F. Polym Eng Sci, 1990, 30: 9
- 9 Chen C C, Fontan E, Min K, White J L. Polym Eng Sci., 1988, 28: 2
- 10 Kamal M R, Jinnah I A, Utracki L A. Polym Eng Sci, 1984, 24: 16
- 11 Bird R B, Stewart W E, Lightfoot E N. Transport Phenomena, 1960
- 12 Holman J P. Heat Transfer, 1981, 5th ed; 12 Han C D. Multi-phase Flow in Polymer Processing, 1981
- 13 Tzong - Ming Yeh, et al. Polymer Blends, Proceedings of the International Chinese Symposium on Polymer Blends. 1995, July: 160
- 14 Nielson L E. Polymer Rheology, Marcel Dekker, 1977, 41
- 15 Taylor J I. Proc R Soc London, Ser. A, 1934, 146: 501
- 16 Cox R G. J Fluid Mech, 1969, 37: 601
- 17 Utracki L A. Polym Plast Technol Eng, 1984, 22(1): 27
- 18 Wu S. Polym. Eng Sci, 1987, 27(5): 335
- 19 秦功夫. 高分子(日), 1991, 40(4): 244
- 20 Utracki L A, Shi Z H. Polym Eng Sci, 1992, 32(24): 1824
- 21 McKelvey J M. Polymer Processing, 1962

- 22 Tadmor Z, Klein I. Engineering Principles of Plasting Extrusion, 1970
- 23 Tadmor Z, Gogos C G. Principles of Polymer Processing, 1979
- 24 Middleman S. Fundamentals of Polymer Processing, 1977
- 25 Han C. D. 聚合物加工流变学. 北京. 科学出版社
- 26 Maclean D C. Trans Soc Rheo. 1978, 17: 385
- 27 Minagawa N, White J L. Polym Eng. Sci, 1975, 15: 825
- 28 White J L, lee B L. Polym Eng Sci, 1975, 15: 481
- 29 Denson C D. Polym Eng Sci, 1973, 13: 125

Formation of Laminar Structure by Controlling Morphology of Polyolefin/Polyamide Blends

Qiao Fang, Zhu Xiaoguang, Guan Shumin, Wang Dexi, Qi Zongneng

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Summary Polymer blends with laminar structure such as HDPE/Nylon, owing to their unique barrier properties, have been gained attentions in literatures. In this paper, the key factors affecting the formation of laminar structure by controlled morphology of the dispersed phase and optimum formulation of the ingredients are discussed.

Key words HDPE/Nylon, Laminar structure, Barrier property, Controlled morphology

(上接第 70 页)

The Energy Band Engineering of Electroluminescent Polymers

Tian Wenjing, Ma Yuguang, Shen Jiacong

(Key Laboratory of Molecular Spectra and Structure, Jilin University, Changchun, 130023)

Summary Light-emitting diodes (LEDs) based on polymer have attracted much interest due to their possible application as large-area light-emitting displays. Up till the present moment, the performance of polymer LEDs is far from the demands in their practical application. During the improvement of their performance, the energy band engineering of electroluminescent polymers will take positive effect. In this article, the formation and characterization of the energy band of electroluminescent polymers and the application of the energy band engineering in polymeric light-emitting device were described briefly.

Key words Electroluminescent polymers, Energy band engineering, Polymer light emitting diode