

文章编号: 1005-8893 (2004) 04-0005-05

## HDPE/EVOH 共混物结晶行为研究

承民联, 俞强, 周波

(江苏工业学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213016)

**摘要:** 使用示差扫描量热方法对聚乙烯接枝马来酸酐相容改性的 HDPE/EVOH 共混体系的结晶行为进行了研究。实验发现相容作用对 HDPE/EVOH 共混物中两组分的结晶行为有较大影响, 由于熔融共混过程中相容剂与 EVOH 之间形成的 EVOH-g-HDPE 对 EVOH 的结晶具有阻碍作用, 导致 EVOH 分散相的结晶速度下降, 晶粒尺寸分布变宽, 结晶熔点和结晶度明显低于共混前纯组分。共混物中 EVOH 分散相对 HDPE 基体的结晶具有异相成核作用, 而且相容作用使异相成核更加明显, 从而使 HDPE 相结晶速度加快, 结晶度增大。

**关键词:** HDPE/EVOH 共混物; 结晶行为; 相容性; 示差扫描量热

**中图分类号:** TQ 325

**文献标识码:** A

在塑料包装材料中, 高密度聚乙烯 (HDPE) 以其低廉的价格、优良的韧性、耐化学腐蚀性和耐湿性得到广泛应用。但是由于 HDPE 对氧气、二氧化碳气体及烃类溶剂的阻隔性差, 使其在食品、医药和化学品包装领域的应用受到一定限制。而乙烯-乙烯醇无规共聚物 (EVOH) 是一种对氧气、二氧化碳气体和多种烃类有机溶剂具有优异阻隔性能的热塑性塑料, 同时还兼有透明、耐候、加工方便等优点, 但是其脆性较大, 而且具有很强的吸湿性。因此将 HDPE 与 EVOH 通过多层共挤或者层状共混的方法可以制备综合性能优异的高阻隔性复合包装材料<sup>[1~4]</sup>。

由于 EVOH 与 HDPE 极性的差异, 二者之间不相容, 在使用层状共混技术制备复合阻隔包装材料时必须加入相容剂来改善二者之间的相容性。研究发现<sup>[4~7]</sup>, EVOH/HDPE 之间相容程度和成型加工条件对 EVOH 能否在聚乙烯基体中形成层状形态分布并且在相界面形成牢固的结合至关重要。此外, 由于 HDPE 和 EVOH 都是半结晶聚合物, 相容共混后结晶形态的变化对材料的阻隔性能和力学性能会产生较大影响。因此我们在研究 HDPE/

EVOH 共混阻透容器的基础上, 使用示差扫描量热方法测定了共混体系中两组分的结晶热力学参数, 研究了共混组成和相容程度对共混体系中两组分结晶行为的影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要原料

EVOH 由日本 Kuraray 公司生产, 牌号 T102, 其乙烯摩尔含量为 32%, 10 min 熔体流出量为 2.8 g (190 °C, 2.160 g); HDPE 由大庆石化公司生产, 牌号为 2200J; 使用高密度聚乙烯接枝马来酸酐 (HDPE-g-MAH) 作为相容剂, 由实验室自制, MAH 含量为 0.3%。

#### 1.2 实验设备

双螺杆挤出机组, TE-34, 南京科亚化工机械有限公司; 示差扫描量热仪 (DSC), Pyris-1, 美国 PE 公司; 扫描电子显微镜, JSM-6360LA, 日本电子。

**收稿日期:** 2004-09-15

**基金项目:** 江苏省自然科学基金 (BK2001094); 中国石油化工股份有限公司资助 (X503021)

**作者简介:** 承民联 (1946-), 男, 江苏常州人, 教授, 主要从事聚合物改性及成型加工的研究。

### 1.3 共混物制备

EVOH 在 90 °C 真空烘箱中干燥 8 h, 与 HDPE 以及 HDPE-g-MAH 按一定比例预混合后在双螺杆挤出机中进行熔融共混挤出。挤出温度为 200~210 °C, 螺杆转速 210 r/min。未加相容剂的 EVOH/HDPE 简单共混体系作为参比。由于在层状共混体系中聚乙烯是阻湿基体, 而 EVOH 是呈层片状分散的阻隔树脂, 所以共混体系中 HDPE 占较高比例, HDPE/EVOH 的质量配比分别为: 90/10, 80/20, 70/30。除特殊说明外, HDPE-g-MAH 在 HDPE 中的用量为 25%。

### 1.4 结晶热力学参数测定

使用 DSC 测定共混物的结晶热力学参数, 将 8 mg 左右共混样品加入 DSC 样品池, 以 50 °C/min 速度加热到 220 °C, 恒温 5 min 以消除热历史; 然后以 -10 °C/min 冷却至 50 °C, 记录共混物冷却结晶 DSC 谱图; 然后再以 10 °C/min 的速度升温到 220 °C, 记录样品的结晶熔融 DSC 谱图。

对两条 DSC 曲线进行处理, 可以得到共混物中两个组分的结晶温度、结晶峰半峰高的宽度、结晶熔点和熔融热等结晶热力学参数。

### 1.5 共混物形态表征

将共混挤出样条在液氮中冷冻折断, 对断面喷金处理后在扫描电子显微镜上观察共混形态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 EVOH/HDPE 共混物冷却结晶行为

将 HDPE/EVOH 共混物从熔融态冷却结晶, 其 DSC 谱图上出现了两个结晶峰 (见图 1)。表明共混物中两个组分分别单独结晶, 分散相 EVOH 组分先进行结晶, 其结晶峰出现在 160 °C 左右, 而 HDPE 基体则冷却至 120 °C 后才开始结晶。简单共混体系中 EVOH 相的结晶峰形状和位置与纯组分几乎完全相同, 而在相容共混体系, EVOH 相的结晶峰则由原来的单峰转变为双峰, 表现出与简单共混体系完全不同的结晶行为。

相容共混体系中 EVOH 组分的结晶双峰温度与共混组成的关系曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出, EVOH 组分结晶双峰中的高温结晶峰温度与 EVOH 纯组分相同, 且不随共混组成变化。但是

其低温结晶峰温度则较纯组分下降了 8 °C, 表明分散相 EVOH 中出现了两部分, 其中一部分的结晶速度明显放慢。我们推测, 相容共混体系中 EVOH 组分冷却结晶出现双峰以及结晶速度的明显下降与相容剂和 EVOH 之间所发生的化学反应有关。马来酸酐接枝聚乙烯分子链上的酸酐基团在熔融共混过程中与 EVOH 分子链上的羟基反应, 形成了 EVOH 与 HDPE 的接枝共聚物 (EVOH-g-HDPE), 在 EVOH 相的 EVOH-g-HDPE 富集区, 粘度的增加以及分子链运动能力的下降导致 EVOH 结晶速率放慢, 结晶温度降低。

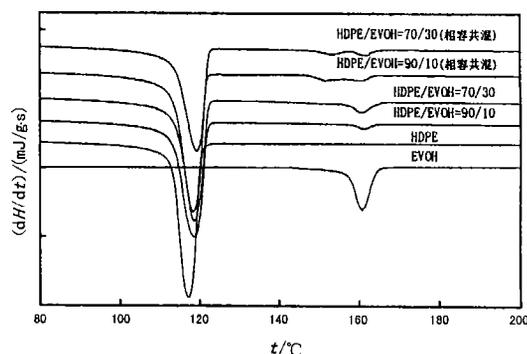


图 1 HDPE/EVOH 共混体系冷却结晶的 DSC 曲线  
Fig. 1 DSC curves for cooling crystallization of HDPE/EVOH blends

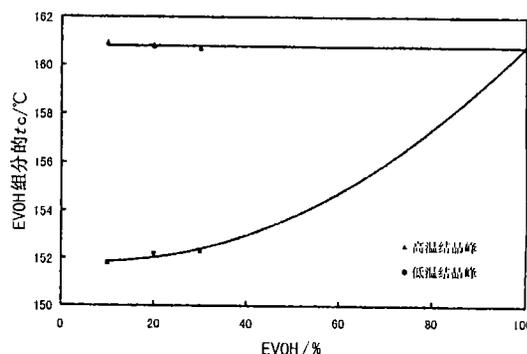


图 2 相容共混体系中 EVOH 组分结晶温度与共混组成的关系  
Fig. 2 Relation between the  $t_c$  of the EVOH and the composition in the blends

相容剂与 EVOH 之间的化学反应导致 EVOH 相结晶速率放慢、结晶温度降低可以从相容剂用量对 EVOH 组分低温结晶峰温度的影响得到证实。从图 3 曲线可以看出, 随着相容剂用量增加, 有更多的马来酸酐与 EVOH 参与反应, 导致形成更多 EVOH-g-HDPE 共聚物, 从而对 EVOH 相的结晶阻碍作用增大, 使其低温结晶峰温度持续下降。

为了进一步证实相容剂与 EVOH 之间的化学

反应,我们对共混物的形态进行了扫描电镜分析,图4给出了EVOH组分含量20%时不同共混物低温断裂表面的SEM照片。简单共混物中EVOH在聚乙烯基体中呈颗粒分散,分散相尺寸较大,断面的球状空洞和突起物说明两相之间的界面结合很差,比较光滑的断裂表面则表现出共混物脆性断裂的特征。在共混体系中依次加入5%、15%、25%的HDPE-g-MAH作相容剂后,共混形态发生了明显变化,EVOH分散相粒径变得细小和不规则,界面结合作用增强,无法发现明显的相界面。而且随相容剂用量增加,共混体系形态的变化以及相容性的改进效果更加明显。

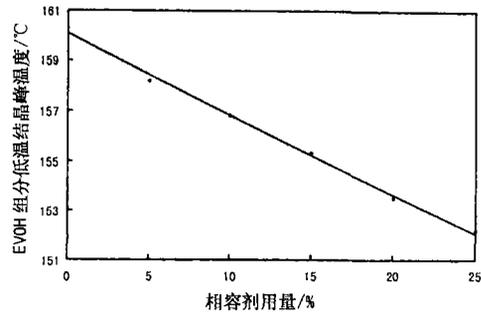


图3 相容共混体系中EVOH组分低温结晶峰温度与相容剂用量的关系 (HDPE/EVOH=80/20)

Fig. 3 Effect of the compatibilizer content on the lower crystallization temperature of EVOH in the blends (HDPE/EVOH=80/20)

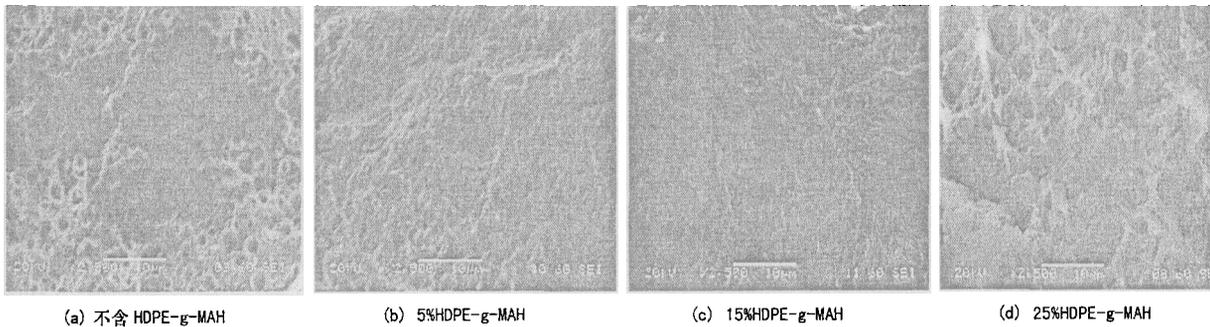


图4 HDPE/EVOH共混物SEM照片(2500倍)

Fig. 4 SEM photograph of HDPE/EVOH blends

共混形态的这种变化显然应该归因于马来酸酐接枝聚乙烯与EVOH之间的化学反应。聚乙烯的酸酐基团与EVOH分子链上羟基的反应所形成的聚乙烯与EVOH的接枝共聚物,大大降低了共混体系的界面张力,使得EVOH能够形成更加均匀的分散,而且富集在EVOH和HDPE相界面的EVOH-g-HDPE还起到促进界面结合的作用,在EVOH分散相与HDPE基体之间形成了牢固的结合,使相界面模糊不清。

以EVOH组分结晶峰高度的一半所对应的峰宽对共混组成作图得到图5所示的曲线。结晶峰半峰高处的峰宽可以作为晶粒大小分布的一种量度,半峰宽度增加意味着晶粒分布变宽。从图5可以看出,简单共混体系中EVOH组分结晶峰半峰高处的峰宽相对于纯组分只有少许增加,而相容共混体系中EVOH组分的结晶峰半峰高所对应的峰宽明显增大,可以认为这也是由于EVOH-g-HDPE对EVOH结晶的干扰作用所致。分子链规整性下降、粘度的增加以及链运动能力减小,使得分子链在结晶时排列堆砌不充分,结晶停留在不同的阶

段,从而导致晶粒大小不一,半峰宽度增大。

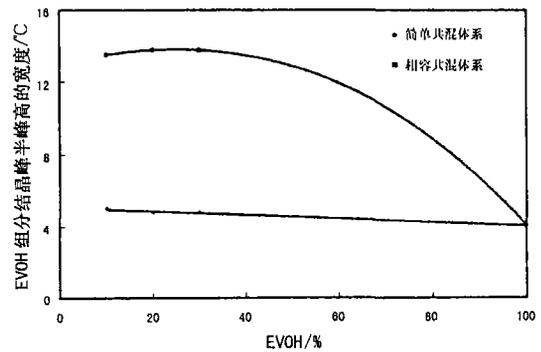


图5 EVOH结晶峰半峰高处的峰宽与共混组成的关系  
Fig. 5 Relation between the width at the half height of the crystallization peak of the EVOH and the composition of the blends

作为共混物的基体相,HDPE组分的结晶温度均高于纯HDPE的结晶温度(见图6),而且相容共混体系中HDPE组分结晶温度的升高幅度更加明显。HDPE组分结晶温度的升高及结晶速度的加快应该是共混物中EVOH分散相对HDPE组分结晶的异相成核作用所致。在共混物冷却结晶过

程中,当 HDPE 组分还处于熔融态时,作为分散相的 EVOH 已经完成了结晶过程,并且以细小的固体颗粒分散在 HDPE 熔体中。在聚乙烯的结晶过程中它们可以起到诱导成核作用,促进聚乙烯的结晶,使结晶温度上升。在相容共混体系中,EVOH 的均匀分散程度以及与 HDPE 相界面之间的结合作用均强于简单共混体系,因此其对 HDPE 结晶的促进作用更加明显。

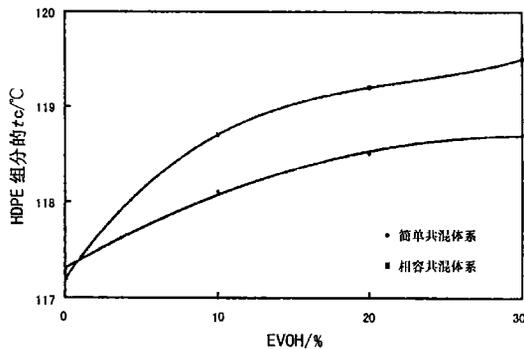


图 6 共混体系中 HDPE 组分结晶温度与共混组成的关系

Fig. 6 Relation between the  $t_c$  of the HDPE component and the composition of the blends

## 2.2 EVOH/HDPE 共混物结晶熔融行为

由共混物的结晶熔融 DSC 谱图(略)可以得到共混物中两组分的结晶熔点与共混组成的关系曲线,分别见图 7 和图 8。

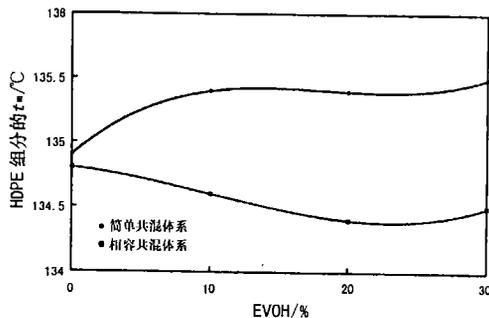


图 7 共混物中 HDPE 组分结晶熔点与共混组成的关系

Fig. 7 Relation between the  $t_m$  of the HDPE component and the composition of the blends

在简单共混体系中,由于 EVOH 分散相对于 HDPE 结晶的异相成核作用,导致共混物中 HDPE 组分的结晶熔点略有增加。在相容共混体系中,更强烈的异相成核作用应该使 HDPE 组分的熔点也呈上升趋势,但实验结果表明,HDPE 的结晶熔点随 EVOH 用量增加反而有所下降,使其熔点要低于不相容共混体系。这种结果可以归因于部分溶解在 HDPE 相的 EVOH-g-HDPE 对

HDPE 结晶完善的破坏作用,这些接枝共聚物使得熔体粘度增加、分子链规整性下降,在一定程度上妨碍了分子链的规整排列,使结晶完善程度有所下降。这种在聚乙烯共混体系中加入接枝聚乙烯所导致的相容作用使聚乙烯熔点下降的现象在文献 [8, 9] 中也有报道。

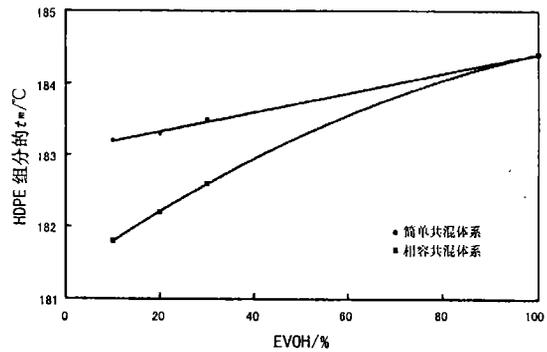


图 8 共混物中 EVOH 组分结晶熔点与共混组成的关系

Fig. 8 Relation between the  $t_m$  of the EVOH component and the composition of the blends

从图 8 可以看出,两种共混体系中 EVOH 组分的结晶熔点均低于纯 EVOH,而且相容共混体系中 EVOH 的结晶熔点明显低于简单共混体系。由于 EVOH 在聚乙烯基体中的高度分散以及它们之间的界面作用,EVOH 相结晶熔点的下降是可以理解的。至于相容共混体系中  $t_m$  的进一步下降,仍然应该归因于溶解在 EVOH 分散相中的 EVOH-g-HDPE 对 EVOH 结晶的限制作用,它们导致 EVOH 结晶形成的晶区尺寸更小,结晶更不完善。

HDPE 与 EVOH 共混后两组分结晶熔融热的变化如图 9,图 10 所示,结晶熔融热可以表示结晶度的高低。显然,对于 HDPE 组分,由于 EVOH 分散相对其结晶的促进作用,结晶度随 EVOH 含量增加而增大。尽管相容共混体系中 HDPE 的结晶度也呈增加趋势,但是由于溶解在 HDPE 相的 EVOH-g-HDPE 对 HDPE 结晶的妨碍作用,其增加幅度要小于简单共混体系。在共混体系中作为分散相的 EVOH 组分,其结晶度相对于纯 EVOH 明显降低,下降幅度达到 50%,表明共混极大地限制和破坏了 EVOH 分散相的结晶。由于在相容共混体系中 EVOH 的分散程度更高,其结晶度下降更大。

## 3 结论

(1) 相容剂对 HDPE/EVOH 共混物中 EVOH

的结晶行为有较大影响, 相容剂与 EVOH 的化学反应所形成的 EVOH-g-HDPE 阻碍了 EVOH 结晶, 导致其结晶速度下降,  $t_c$  降低, 出现结晶双峰。同时晶粒尺寸分布变宽。

(2) 共混物中 EVOH 分散相对 HDPE 基体的结晶具有异相成核作用, 而且相容剂使这种成核作用更加明显, 导致 HDPE 结晶速度加快,  $t_c$  升高。但是相容作用也造成 HDPE 结晶完善程度下降, 结晶熔点有所降低。

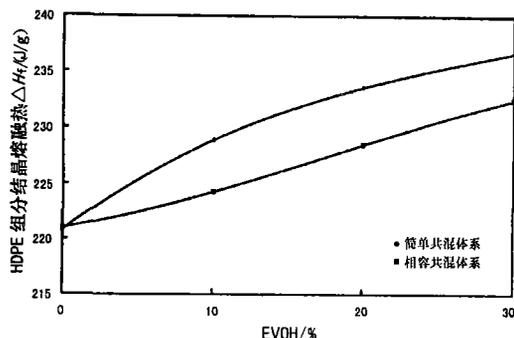


图 9 共混物中 HDPE 组分的结晶熔融热

Fig. 9 Melting enthalpy of the HDPE in the blends

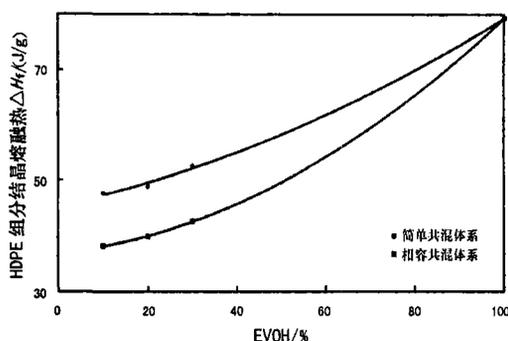


图 10 共混物中 EVOH 组分的结晶熔融热

Fig. 10 Melting enthalpy of the EVOH in the blends

(3) 共混物中 EVOH 组分的熔点和结晶度均明显低于纯组分, 相容共混体系下降幅度更大; 而 HDPE 组分的结晶度则高于共混前的纯组分。

#### 参考文献:

- [1] 刘萍, 王德禧. 阻隔型塑料包装材料新进展 [J]. 塑料, 2001, 9 (1): 9-11.
- [2] Degrassi. Blends of Polyamide and Ethylene Vinyl Alcohol Copolymers [P]. US: 4427825, 1984-01-24.
- [3] Kamal M R. Process for Laminar Polymer Extrusion [P]. US: 5188784, 1993-02-23.
- [4] 承民联, 丁永红, 陈旭, 等. HDPE/EVOH 共混阻透容器的研制 [J]. 中国塑料, 2003, 17 (2): 69-72.
- [5] Kamal M R, Garmabi H, Hozhabr S, et al. The Development of Laminar Morphology During Extrusion of Polymer Blends [J]. Polym Eng Sci, 1995, 35: 41-51.
- [6] Samios C K, Kalfoglou N K. Compatibilization of Poly (ethylene-co-vinyl alcohol (EVOH) and EVOH/HDPE Blends with Ionomer: Structure and Properties [J]. Polymer, 1998, 39 (16): 3863-3870.
- [7] Park S H, Lee G J, Im S S, et al. Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer/High Density Polyethylene Blends Compatibilized Through Functionalization [J]. Polym Eng Sci, 1998, 38 (9): 1420-1425.
- [8] Kalfoglou N K, Samios C K, Papadopoulou C P. Compatibilization of Poly (ethylene-co-vinyl alcohol) and EVOH-HDPE Blends: Structure and Properties [J]. J Appl Polym Sci, 1998, 68: 589-596.
- [9] 俞强, 李锦春, 承民联, 等. HDPE/尼龙 6 层状共混阻隔树脂结晶行为研究 [J]. 江苏石油化工学院学报, 1995, 7 (2): 33-38.

## Crystallization Behavior of HDPE/Poly (ethylene-co-vinyl alcohol) Blends

CHENG Min-lian, YU Qiang, ZHOU Bo

(Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** Crystallization behavior of HDPE/EVOH blends compatibilized with maleic anhydride-grafted HDPE was investigated using differential scanning calorimetry. It was found that the crystallization behaviors of the two components in the blends were significantly influenced by the compatibilizing effect. The constraint effect of EVOH-g-HDPE, formed by the reaction of maleic anhydride with the hydroxyl groups of EVOH during the melt blending, on the crystallization of the EVOH component gave rise to a slow crystallization rate and broad distribution of crystallite size. The melting temperature and the crystallinity of the EVOH phase were also substantially decreased, compared with the pure EVOH resin before mixing. The crystallization of HDPE in the blends was facilitated by heterogeneous nucleation induced with the presence of EVOH crystallites, and the nucleation effect became more evident in the compatibilized blending systems, resulting in a faster crystallization rate and a higher crystallinity of HDPE component.

**Key words:** HDPE/EVOH blends; crystallization; compatibilization; differential scanning calorimetry