

热塑性聚乙烯醇/乙烯-乙烯醇共聚物熔融挤出共混物 制备及性能研究

李 聪, 王洪学, 白 瑜, 周 炳, 李应成

中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208

摘要: 氢键作用对聚合物的共混改性影响显著, 通过双螺杆挤出机熔融共混的方式, 制备了不同质量比的热塑性聚乙烯醇 (TPVA) / 乙烯-乙烯醇共聚物 (EVOH) 的共混物, 采用差示扫描量热仪 (DSC)、动态热机械分析 (DMA)、熔融指数仪和高压毛细管流变仪等研究共混物中氢键作用对热学性能及流变性能的影响。结果表明: 共混物中 TPVA 与 EVOH 之间存在较强的氢键, TPVA 与 EVOH 相容性较好但尚未完全混溶, 彼此独立结晶, 分别归属于 TPVA 和 EVOH 组分的结晶峰温度 (T_c) 和熔融峰温度 (T_m) 的变化与共混物的组成呈线性关系。共混物的熔体流动速率明显高于两种起始原料, 呈现“熔体流动速率峰”现象; 共混物体系的熔体黏度变化趋势与剪切速率密切相关, 主要归因于体系中分子间氢键作用。

关键词: 热塑性聚乙烯醇 乙烯-乙烯醇共聚物 结晶行为 熔体流动速率峰 分子间氢键

中图分类号: TQ223.41

文献标识码: A

聚乙烯醇 (PVA) 是由醋酸乙烯聚合再经过醇解制备得到的多羟基极性聚合物, 以煤、石油和天然气为原料的合成路线均能大规模生产, 具有优异的耐化学腐蚀性、耐磨性和气体阻隔性。与阻隔材料聚偏二氯乙烯 (PVDC) 相比, PVA 不含有氯而具有生态环保的优势。PVA 薄膜一般采用以 PVA 水溶液为原料的湿法生产, 但湿法生产周期长、效率低、能耗高, 且难与非水溶性高分子复合制备多层共挤薄膜, 因此限制了 PVA 在多层共挤阻隔薄膜领域的应用。乙烯-乙烯醇共聚物 (EVOH) 一般由乙烯和醋酸乙烯酯共聚后水解得到, 由于分子主链包含乙烯醇单元而对湿度敏感^[1], 随着乙烯醇单元含量的增加, 氧气阻隔性能提升, 但其加工性能变差^[2]。

熔融共混是一种方便、高效、成本低的聚合物改性方法。在熔融共混过程中, 可以通过氢键的调节, 实现 PVA 综合性能的提升^[3]。Dai 等^[4]证实 PVA/SF (SF 为丝素蛋白, silk fibroin) 中加入甘油作为塑化剂, 组分分子间的氢键作用可以改善 PVA 与 SF 间的相容性, 提高共混物薄膜的力学性能。EVOH 可以与无定形聚酰胺 (PA) 进行共混提高其在较高湿度时的阻隔性能^[5]。Dai 等^[6]使用溶液共混浇筑的方式得到 PVA/EVOH 复合薄膜, 然后溶液纺丝制备纤维, 其利用红外光谱测试证实, 随 EVOH 含量 (质量分数为 0%~15%) 的增加, 薄膜中氢键作用减弱。对于纤维, 随 EVOH 含量的增加, 氢键的强度增加, 但氢键密度下降。唐运荣等^[7]以二甲基亚砜为溶剂, 采用干法流延成膜的方法制备得到 EVOH 质量分数为 0%~40% 的 PVA/EVOH 复合膜, 并研究了结晶对其力学性能的影响。结果表明, 薄膜的拉伸强度、弹性模量随 EVOH 含量的增加呈现先增加后减小的趋势。但共混物中氢键作用力对 PVA/EVOH 材料加工过程中尤为重要的流变性能的影响未见报道, 且溶液共混浇筑或干法流延成

收稿日期: 2022-06-21; **修订日期:** 2022-11-15。

作者简介: 李 聪 (1992—), 女, 博士; 王洪学 (1962—), 男, 研究员, 通讯联系人。E-mail: JamesWang.sshy@sinopec.com。

膜的方式由于溶剂回收和干燥其工业应用的成本也较高。本研究在不使用溶剂、生产成本低的双螺杆挤出机中进行, 首先把非热塑性的 PVA 转化成热塑性 PVA (即 TPVA), 再将 TPVA 与 EVOH 熔融挤出制备得到系列共混物, 研究共混物中的氢键作用与其热学性能及流变性能之间的关系。

1 实验方法

1.1 主要原料及试剂

聚乙烯醇聚合度约为 1 000, 醇解度约为 94%~96%, 中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司, 工业级。乙烯-乙醇共聚物的牌号为易包乐™ (EVAL™) F171B (乙烯质量分数为 32%), 日本可乐丽公司, 工业级。增塑剂, 甘油/二甘醇质量比为 90/10。

1.2 样品制备

PVA 粉料在 105 °C 条件下鼓风干燥 5 h 后与增塑剂一同在同向双螺杆挤出机(美国 Thermo Fisher Scientific 公司 PolyLab HAAKE™ Rheomex OS PTW16 型, 螺杆直径为 16 mm, 长径比为 40) 中进行热塑化改性并挤出造粒, 挤出机温度为 180, 190, 200, 200, 200, 200, 200, 200, 200 和 190 °C, 螺杆转速为 250 r/min, 喂料速率为 1.00 kg/h, 得到 TPVA, 增塑剂占热塑性聚乙烯醇质量的 20%。

EVOH 在 105 °C 条件下鼓风干燥 4 h 后, 与 TPVA 以设定比例 (TPVA 和 EVOH 的质量比计为 m/n) 加入上述双螺杆挤出机熔融共混挤出, 得到不同组成的 TPVA/EVOH 共混物粒子, 挤出机温度为 185, 195, 205, 205, 205, 205, 205, 205, 205 和 195 °C, 螺杆转速为 250 r/min。

上述 TPVA/EVOH 共混物粒子在单螺杆挤出机 (美国 Thermo Fisher Scientific 公司 HAAKE™ Rheomex OS 型, 螺杆直径为 19 mm, 长径比为 25) 上挤出吹制成薄膜。单螺杆挤出机的温度为 200 °C, 螺杆转速为 50 r/min, 共混物熔体经过一个圆环型口模挤出成一个中空膜泡, 经人字板压扁后, 再由一系列辊筒牵伸、冷却、收卷, 得到 TPVA/EVOH 薄膜。通过控制中空膜泡中的空气量以及辊筒牵伸速率, 将单层 TPVA/EVOH 薄膜厚度控制在 20~23 μm。

1.3 测试与表征

差示扫描量热测试 (DSC) 在 TA Instruments 公司生产的 Discovery 系列差示扫描量热仪上进行, 处理软件为 TA Instruments Trios 3.1.5 版, 配有 Refrigerated Cooling System 90 机械制冷附件, 测试气氛为 50 mL/min 的氮气。测试程序如下: 先将样品温度稳定在 40 °C, 再以 10 °C/min 升温到 220 °C 并恒温 1 min 去除热历史, 再以 10 °C/min 降温到 -50 °C 并恒温 1 min, 接着以 10 °C/min 二次升温到 220 °C。记录降温过程以及第二次升温过程, 以研究样品的热性能。

按式 (1) 计算样品结晶度:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H}{\Delta H^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c 为结晶度, %; ΔH 为实测熔融焓, J/g; ΔH^0 为原料 100% 结晶时的熔融焓变, J/g。

动态热机械分析 (DMA) 采用 TA Instruments 公司的 DMTA Q800 型动态热机械分析仪进行测试, 配有液氮制冷附件, 采用单悬臂夹具, 频率为 1 Hz, 振幅为 20 μm, 以 5 °C/min 的升温速率, 从 -50 °C 升至 205 °C, 采用 multi frequency strain 模式进行测量。

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 采用 Perkin-Elmer 红外光谱仪上全反射模式进行表征。测试温度为室温 (25 °C), 扫描范围为 4 000~400 cm^{-1} , 扫描速率为 32 s^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。

流变测试采用 Malvern Instruments Rosand RH7 型高压毛细管流变仪进行测定, 处理软件为 Launch Flowmaster®8.60 版本。测试选用压力量程为 68.96 MPa 的传感器以及 16 mm×1.0 mm×180 mm 的圆孔型毛细管口模。样品分批装填压实, 测试前需经过 2 次 0.5 MPa 的预压和 2 min 的预热 (210 °C) 过程, 以确保样品完全熔融和压实, 测试温度为 210 °C。

熔体流动速率 (MFR) 按 ISO1133 标准, 采用 Instron Ceast MF20 熔融指数仪测定, 料筒温度为 210 °C, 质量载荷为 2.16 kg, 口模直径为 2.095 mm、长度为 8 mm, 预加热时间为 4 min, 每隔设定时间自动切样, 取 5 次求平均值, 以每 10 min 的克数 (单位为 dg/min) 来表示测定结果。

2 结果与讨论

2.1 加工性能

在相同的加工温度和螺杆转速条件下, TPVA/EVOH 共混物制备过程中的各项参数见表 1。扭矩数据包含重要的加工性能信息, 由表 1 的扭矩可知, 随着共混物中 EVOH 含量的增加, 即使进料量降低, 扭矩依然维持在较高水平。特别是 EVOH 质量分数超过 50%后, 扭矩的增加更加明显, 同时扭矩的波动区间更大, 说明 TPVA 的存在可以有效提升材料的加工性能, 有助于降低加工能耗和生产成本。

表 1 TPVA/EVOH 共混物制备过程参数

Table 1 Process parameters during the preparation of TPVA/EVOH blends

Numbers	Mass ratio of TPVA to EVOH	Feed/(kg·h ⁻¹)	Temperature/°C	Torque/Nm	Pressure×10 ² /kPa
1	100/0	1.00	200.6	60±2.0	4.0
2	90/10	1.00	201.3	63±4.0	5.3
3	80/20	1.00	201.5	62±5.0	4.5
4	70/30	1.00	201.2	64±5.5	3.3
5	60/40	0.90	201.8	62±6.0	3.0
6	50/50	0.85	202.7	67±5.5	3.7
7	40/60	0.75	202.8	68±4.0	2.2
8	30/70	0.65	203.1	72±5.0	3.5
9	20/80	0.55	203.8	71±7.0	2.3
10	10/90	0.45	205.7	75±9.0	2.7
11	0/100	0.40	205.6	77±9.0	2.5

2.2 热学性能

热塑性聚乙烯醇与乙烯-乙烯醇共聚物进行共混后, 共混物的损耗因子 ($\tan\delta$) 随温度变化的曲线如图 1 所示。损耗因子的峰值温度表示共混物的玻璃化转变温度 (T_g)。由图可知, TPVA 和 EVOH 的玻璃化转变温度分别为 34.5 °C 和 87.2 °C, 而共混物只有一个 T_g , 随 EVOH 含量的增加, 其值向 EVOH 的 T_g 方向移动。2 种具有不同玻璃化转变温度的聚合物共混时, 只显示一个介于两者之间的独立的 T_g , 表示两相在链段尺度相容性较好^[8]。

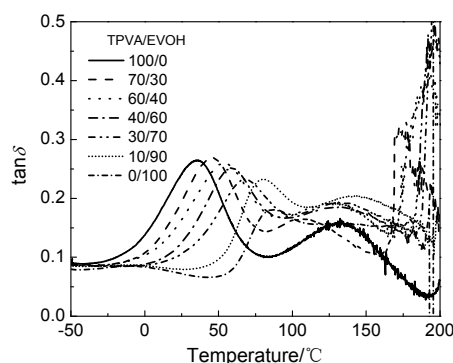


图 1 TPVA/EVOH 共混物的损耗因子与温度的关系曲线

Fig.1 Relationship between loss factor and temperature of TPVA/EVOH blends

共混物的降温 and 第2次升温 DSC 曲线如图 2 (a) 和图 2 (b) 所示。由图可知, 在降温过程中有 2 个结晶峰, 对应的结晶温度分别为 $T_{c,L}$ (较低结晶温度) 与 $T_{c,H}$ (较高结晶温度)。升温过程中也存在 2 个熔融峰, 对应的熔融温度分别为 $T_{m,L}$ (较低熔点) 与 $T_{m,H}$ (较高熔点), 两个结晶峰与熔融峰分别与 EVOH、TPVA 组分相对应。结晶过程中 TPVA 与 EVOH 分别独立结晶, 说明其相容性尚未达到分子水平的完全混溶, 呈现微相分离。

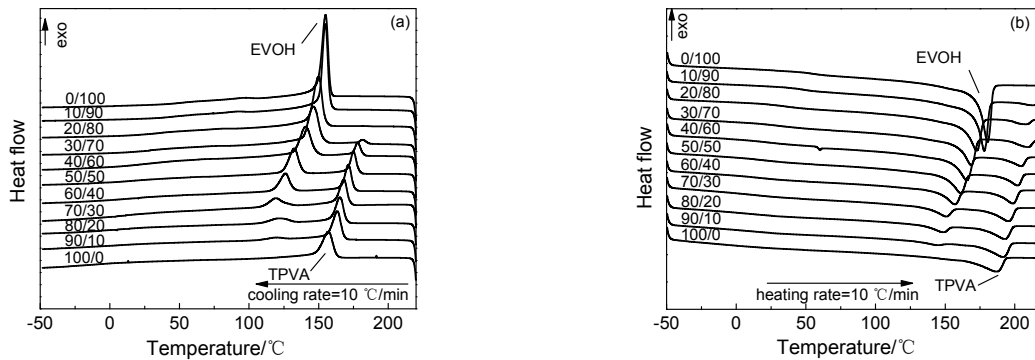


图 2 TPVA/EVOH 共混物的降温 (a) 及第二次升温 (b) DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of cooling (a) and reheating (b) of TPVA/EVOH blends

共混物中较低结晶温度 ($T_{c,EVOH}$) 随体系中 TPVA 含量的增加逐渐降低, 降低幅度可达 $35.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (TPVA/EVOH-90/10)。与之相反, 共混物中较高的结晶温度 ($T_{c,TPVA}$) 随体系中 EVOH 含量增加逐步升高, 升高幅度可达 $24.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (TPVA/EVOH-30/70), 熔融温度的变化也有同样的趋势。这可能是因为在熔融共混过程中 TPVA 相中的增塑剂在共混物中部分重新分配, 由于浓度差, 一部分增塑剂进入 EVOH 相中, 导致 TPVA 相中增塑剂含量降低, EVOH 相中增塑剂含量增加。迁移的增塑剂破坏了 EVOH 中的分子间氢键, 增加了聚合物分子链的自由体积, 因此 EVOH 分子链段需要更低的温度才可折叠并有序排列形成结晶。同时 TPVA 中增塑剂含量降低, 分子内及分子间氢键作用增强, 分子链排列更紧密, 分子链段折叠形成的晶体更完善, 因此晶体熔融所需的温度也更高。

TPVA/EVOH 共混物的结晶峰温度 (T_c)、熔融峰温度 (T_m)、玻璃化转变温度 (T_g) 与 EVOH 含量的关系曲线如图 3 所示。由图可知, T_c 、 T_m 与共混物中 EVOH 的含量存在较好的线性关系, 拟合优度 (R^2) 均在 0.95 以上。共混物 T_g 与组成的关系符合 Kelly-Bueche 方程^[9-10], 随着体系中增塑剂含量的增加, T_g 线性下降。与 T_g 类似, T_c 、 T_m 和增塑剂的量之间也存在一定关系。Jang 等^[11]研究证明在增塑剂含量低于 40% (质量分数) 时, 对于高醇解度的 PVA, 其 T_c 和 T_m 随增塑剂含量的增加呈线性下降。因此, $T_{c,TPVA}$ 和 $T_{m,TPVA}$ 升高主要由增塑剂向 EVOH 相扩散所致。与 EVOH 相比, TPVA 的分子链结构更规整, 主链中羟基密度更高, 链段折叠形成的晶体更致密完善。而 EVOH 相在共混过程引入增塑剂后其分子间作用力变化更显著, 因此共混物中归属 PVA 组分的结晶和熔融温度的变化趋势较归属 EVOH 组分的更平缓^[11]。

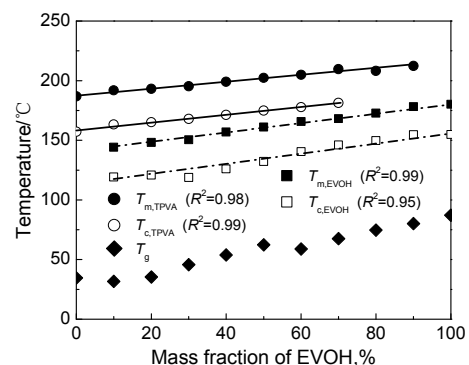


图 3 TPVA/EVOH 共混物的结晶峰温、熔融峰温度、玻璃化转变温度与 EVOH 含量的关系曲线

Fig.3 The relationship between peak crystallization temperature, peak melting temperature, glass transition temperature of TPVA/EVOH blends and EVOH content

2.3 氢键作用

TPVA、EVOH 和不同组成的 TPVA/EVOH 共混物的红外谱图如图 4 所示。图中 3 000~3 700 cm^{-1} 左右的峰归属于羟基的伸缩振动, 3 755 cm^{-1} 附近的小峰为未形成氢键的自由羟基伸缩振动峰, TPVA 和 EVOH 中未形成氢键的自由羟基数量极少, 3 300 cm^{-1} 附近的吸收峰为与 O 原子形成氢键的羟基伸缩振动产生^[7]。相对于自由羟基 (—OH), 当羟基参与形成氢键时 (O—H···O), 红外峰有如下的变化: 峰位向低频方向移动即红移, 峰型变宽且不再尖锐, 通常情况下峰强度更高。因为羟基中的 H—O 化学键受氢键的作用而被拉伸造成其伸缩振动变弱从而红外光谱发生红移, 一定程度上, 峰的红移程度标志着氢键的强弱, 红移越多说明氢键越强^[6]。聚合物分子链结构中主链上氢键形成基团的分布对氢键强弱有着显著影响^[12]。

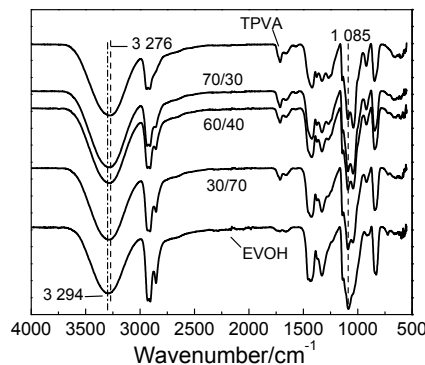


图 4 TPVA、EVOH 和不同组成比例的 TPVA/EVOH 共混物的红外图谱
Fig.4 Infrared spectra of TPVA, EVOH and their blends of different compositions

图 5 是 PVA 和 EVOH 的分子结构示意图。由图可看出, PVA 分子链中羟基的密度较 EVOH 高, 因此分子内氢键及分子间氢键作用力更强。通过图 4 可以看出, 在氢键的作用下, EVOH 羟基峰的位置在 3 294 cm^{-1} , TPVA 中氢键作用更强, 峰的位置在 3 276 cm^{-1} , 而对于 TPVA/EVOH 共混物而言, 峰的位置都在 3 276~3 294 cm^{-1} 。由于 EVOH 的引入, PVA 分子内及 PVA 与增塑剂分子间的氢键被打破, 由 EVOH 与 PVA 分子间氢键取代。由于 EVOH 中羟基含量较低, 因此体系中分子间氢键作用力减弱。

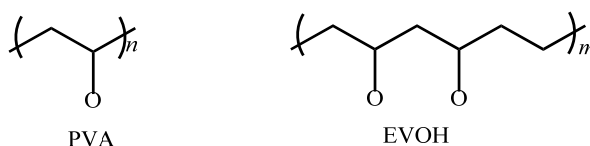


图 5 PVA 和 EVOH 分子结构
Fig.5 Molecular structure of PVA and EVOH

TPVA、EVOH 及 TPVA/EVOH 共混物红外谱图中羟基峰位移情况如表 3 所示。由表 3 可知, 随着共混物中 EVOH 的含量增加, 氢键位置蓝移, 向更高频移动。证实了共混物中氢键的作用力随 EVOH 的增加而减弱。此外, 红外谱图中在 1 085 cm^{-1} 左右的肩峰归属于羟基与主链相连的 C—O 单键的伸缩振动峰。氢键的存在同时会对 C—O 官能团的吸收峰产生影响。图 4 可以看到 TPVA 中 C—O 键肩峰显著且较尖锐, 引入 EVOH 后, 随着共混物中 EVOH 含量的增加, 峰逐渐变宽至单峰, 这是由于随着氢键强度减弱, 共混物体系中 C—O 键振动逐渐增强, 但体系中 C—O 键的数量下降, 因此吸收强度变弱。

表 3 TPVA、EVOH 及 TPVA/EVOH 共混物红外谱图中羟基峰位移情况
Table 3 Hydroxyl peak shift in the infrared spectra of TPVA, EVOH and their blends

Components	TPVA	TPVA/EVOH (70/30)	TPVA/EVOH (60/40)	TPVA/EVOH (30/70)	EVOH
Wavenumber/ cm^{-1}	3 276	3 278	3 284	3 288	3 294

2.4 流变行为

2.4.1 熔体流动速率

TPVA/EVOH 共混物在 210 °C 条件下的熔体流动速率见图 6。由图可知, TPVA 的熔体流动速率略高于 EVOH, 加工过程中流动性更好。另外, TPVA/EVOH 共混物的 MFR 均大于 2 种起始原料的线性加成理论值, 呈现“熔体流动速率峰”。共混物的 MFR 高于 2 种起始原料的线性加成理论值 50%, 最高可达 140% 左右 (TPVA/EVOH-60/40)。

整体而言, 增塑剂对 PVA 和 EVOH 都有塑化作用, 使其分子链活动性变好, 熔融流动速率增加。在 TPVA 质量分数高于 50% 的共混物中, 随 EVOH 加入量的增多, MFR 呈现增加的趋势, 即共混体系中分子间的作用力在逐步降低^[13], 当两者比例接近时 MFR 达到最大值。这可能是因为 TPVA 为连续相时, 分子间的氢键作用力极强, 在剪切速率较低的 MFR 测试条件下占主导作用。随 EVOH 的加入, TPVA 主相间的氢键作用被 PVA 与 EVOH 的分子间氢键代替, 作用力逐步减弱。同时, 由于 TPVA 和 EVOH 黏度接近, 在两者比例接近时相界面面积最大, 因此其 MFR 逐渐提高。在 EVOH 质量分数高于 50% 的共混物中, 虽然存在 32% (摩尔分数) 的乙烯单元, 但其分子内及分子间的氢键作用仍存在。随 TPVA 相中的增塑剂扩散进入 EVOH 主相, 促进了 EVOH 分子链的滑移, 共混物同样呈现熔融指数增加的趋势。因此, 共混物的熔融指数在组成 TPVA/EVOH 为 50/50 左右出现峰值, 熔融速率峰可能是氢键作用和界面相互作用的综合结果。

2.4.2 剪切流变

在 210 °C 下, TPVA、EVOH 及其共混物的表观剪切黏度与剪切速率的关系曲线如图 7 所示。由图可知, 无论原料还是共混物的表观剪切黏度都随剪切速率的增加而减小, 说明原料和共混物熔体均为剪切变稀的非牛顿流体。

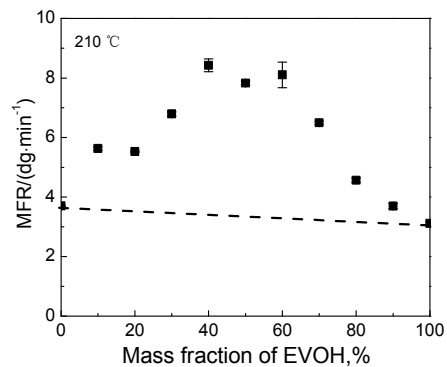


图 6 TPVA/EVOH 共混物粒子的熔体流动速率

Fig. 6. Melt flow rates of TPVA/EVOH blends

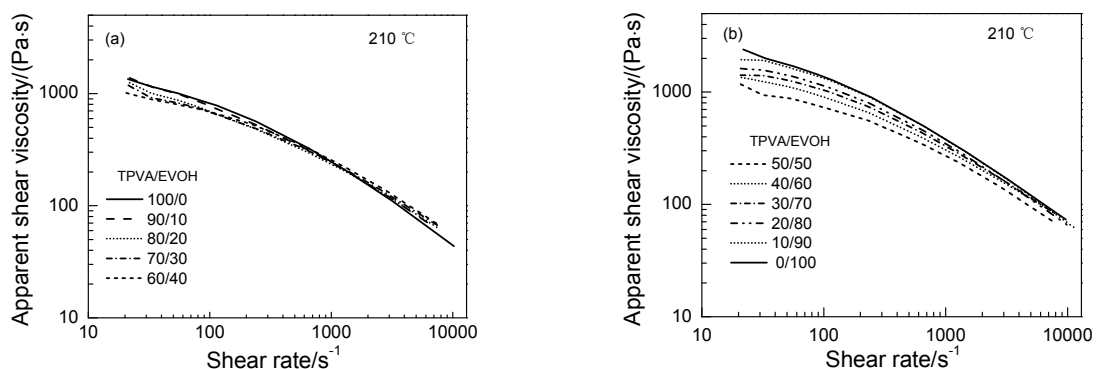


图 7 TPVA、EVOH 及其共混物的表观剪切黏度与剪切速率的关系曲线

Fig. 7 The relationship between apparent shear viscosity and shear rate of TPVA/EVOH blends

聚合物的熔体流动速率在测试条件下的表观剪切速率较低, 通常低于 100 s^{-1} ^[14]。因此, 通过毛细管流变仪在更宽的剪切速率范围内研究 TPVA/EVOH 共混物的流变性能。图 8 (a) 是在 210 °C、剪切速率为 30 s^{-1} 下的毛细管流变测试结果。由图可见, TPVA/EVOH 共混物的表观剪切黏度变化呈现与

“熔体流动速率峰”趋势相似的“黏度阱”现象,即共混物的表观剪切黏度与 EVOH 含量关系曲线上出现最低值,而且所有组成的黏度均低于线性加成理论值。同样,剪切速率为 200 s^{-1} 时也表现出“黏度阱”现象,如图 8 (b) 所示。然而,当剪切速率进一步升高时,如 $1\ 000\text{ s}^{-1}$ 时共混物体系黏度与共混物的组成比例接近线性关系,如图 8 (c) 所示。TPVA/EVOH 共混物体系仅在低剪切速率时出现“黏度阱”,随着 EVOH 含量的增加,表观剪切黏度先减小后增加,可能的原因是一定剪切速率范围内 TPVA、EVOH 两相内部及相界面由范德华力和氢键造成的分子间缠结发生解缠结。有报道指出熔融状态下体系中氢键作用力与剪切速率密切相关^[15]。

共混物中的氢键可分为分子内氢键及分子间氢键。聚合物与增塑剂间的氢键作用有利于大分子的熔融与共混。由于结构上的特殊性,TPVA 与 EVOH 均存在较强的分子内及分子间氢键相互作用^[16]。分子内氢键主要影响较高剪切速率时的流变行为,而分子间氢键可使聚合物分子链间形成类似网络结构,体现出较高黏度。分子间氢键主要影响较低剪切速率时的流变行为^[17]。

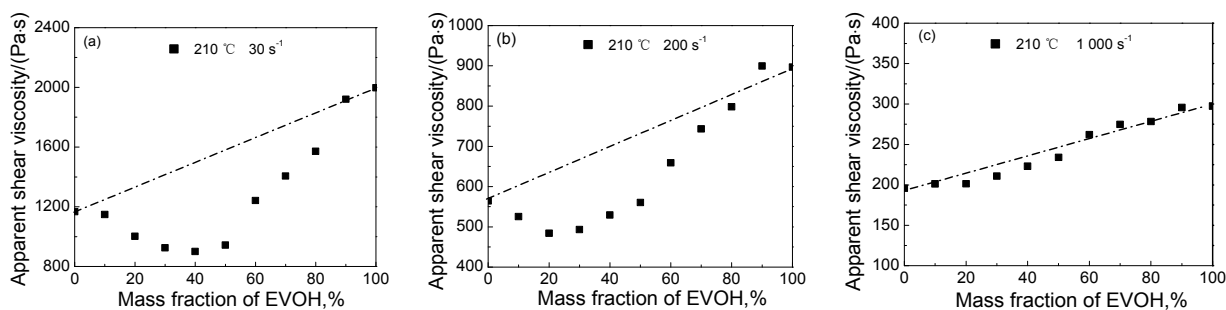


图 8 在不同剪切速率下 TPVA/EVOH 共混物的组成与表观剪切黏度的关系

Fig.8 Relationship between apparent shear viscosity and EVOH content of TPVA/EVOH blends at different shear rates

TPVA 或 EVOH 分子链上的羟基形成的氢键网络对体系的黏度有显著的影响^[17-18]。TPVA 中的羟基含量很高,分子间氢键作用显著。EVOH 中乙烯含量为 32%,分子间氢键作用相对较低。在较低剪切速率下如图 8 (a) 所示,在 TPVA 为连续相的组成中(EVOH 的质量分数小于 50%),TPVA 的分子间氢键主要影响体系的黏度,而分子间氢键随 EVOH 含量的增加而作用力减小,同时共混物中相界面的面积逐步增大,因此体系的黏度降低。当 EVOH 为连续相后,由于 TPVA 含量低而引起的分子间氢键作用力减小,体系的黏度主要与 EVOH 的分子内作用力相关,因此体系黏度也呈现随 EVOH 含量降低而降低的趋势。同时 EVOH 中增塑剂含量增加,相界面润滑作用增加,分子间滑移加剧,共混物黏度降低。此时出现黏度的最低值,即“黏度阱”。

在较高剪切速率下(如 200 s^{-1}),共混物熔体中分子间氢键构成的网络逐步被破坏^[19],氢键网络在共混物体系中对黏度的贡献程度减小,因此“黏度阱”随剪切速率提高而出现的极值左移,如图 8 (b) 所示,共混物体系在组成 TPVA 和 EVOH 质量比为 80/20 左右黏度最低。到更高剪切速率时,分子间氢键作用形成的缠结已不足以影响分子链的运动,体系的黏度主要与聚合物的组成相关,此时“黏度阱”消失,共混物体系的黏度与组成比例正相关。因此在剪切速率 $1\ 000\text{ s}^{-1}$ 时,如图 8 (c) 所示共混物体系的黏度与组成比例线性相关。

3 结论

通过双螺杆挤出机熔融共混制备得到了不同质量比的 TPVA/EVOH 共混物。共混物具有介于 2 种

原料之间的独立的 T_g , 冷却过程中 TPVA 和 EVOH 分别独立结晶, 说明二者未达到分子水平的混溶, 呈现微相分离状态。TPVA 和 EVOH 相的 T_c 及 T_m 的变化与共混物的组成呈线性关系。这可能是由于 TPVA 和 EVOH 相间增塑剂的迁移导致的。TPVA/EVOH 共混物红外光谱表明共混物分子之间存在较强的氢键作用, 且随 EVOH 含量提高而逐渐减弱。TPVA/EVOH 共混物的熔体流动速率均大于 2 种起始原料的线性加成理论值, 呈现“熔体流动速率峰”现象, 相应的表观剪切黏度与 EVOH 含量关系曲线表现出“黏度阱”现象, 这可能是由共混物中氢键作用和界面作用综合作用所致。随剪切速率的增加, 熔体中分子间氢键形成的缠结已不足以影响分子链的运动, 氢键网络在共混物体系中黏度的贡献程度减小, “黏度阱”极值向低 EVOH 含量方向移动。

参考文献:

- [1] LAGARON J M, POWELL A K, BONNER G. Permeation of water, methanol, fuel and alcohol-containing fuels in high-barrier ethylene-vinyl alcohol copolymer[J]. *Polymer Testing*, 2001, 20(5):569-577.
- [2] LAGARÓN J M, GIMÉNEZ E, GAVARA R, et al. Study of the influence of water sorption in pure components and binary blends of high barrier ethylene-vinyl alcohol copolymer and amorphous polyamide and nylon-containing ionomer[J]. *Polymer*, 2001, 42(23):9531-9540.
- [3] ABDULLAH Z W, DONG Y, DAVIES I J, et al. PVA, PVA blends and their nanocomposites for biodegradable packaging application[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017, 56(12):1307-1344.
- [4] DAI L X, LI J, YAMADA E. Effect of glycerin on structure transition of PVA/SF blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86(9):2342-2347.
- [5] KOROS J. Barrier polymers and structures: overview[C]//KOROS J, eds. *The 197th National Meeting of the ACS, Texas, 1989, US: ACS, 1990:8.*
- [6] DAI L X, YING L N. Infrared spectroscopic investigation of hydrogen bonding in EVOH containing PVA fibers[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2002, 287(8):509-514.
- [7] 唐运荣, 郭蕾, 黄良辉, 等. 乙烯-乙醇共聚物增强聚乙烯醇膜的结构与机理分析[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(10):57-61.
TANG Yunrong, GUO Lei, HUANG Lianghui, et al. Mechanical and structural analysis of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blend films[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2015, 31(10):57-61.
- [8] ZAINAL N, CHAN C. Crystallization and melting behavior of compatibilized polymer blends[M]//AJITHA A and THOMAS S. *Compatibilization of polymer blends*. UK: Elsevier, 2020:392.
- [9] SAKELLARIOUS P, HASSAN A, ROWE R C. Plasticization of aqueous poly(vinyl alcohol) and hydroxypropyl methylcellulose with polyethylene glycols and glycerol[J]. *European Polymer Journal*, 1993, 29(7):937-943.
- [10] SAKELLARIOUS P, ROWE R C, WHITE E F T. An evaluation of the interaction and plasticizing efficiency of the polyethylene glycols in ethyl cellulose and hydroxypropyl methylcellulose films using the torsional braid pendulum[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1986, 31(1/2):55-64.
- [11] JANG J, LEE D K. Plasticizer effect on the melting and crystallization behavior of polyvinyl alcohol[J]. *Polymer*, 2003, 44(26):8139-8146.
- [12] 李中皇, 辛梅华, 李明春. 聚合物共混材料中氢键的研究进展[J]. *化工进展*, 2008(8):1162-1169,1174.
LI Zhonghuang, XIN Meihua, LI Mingchun. Research progress of hydrogen bond in polymer blends[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2008(8):1162-1169,1174.
- [13] 麻 聪. 聚乙烯醇的增塑改性研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
- [14] 刘 鹏. 快速高效合成纺丝级聚乳酸的研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
- [15] 冯新娅. 剪切增稠流体的动态响应及其在防护结构中的应用[D]. 北京: 北京理工大学, 2014.
- [16] MÜLLER-PLATHE F, VAN GUNSTEREN W F. Solvation of poly(vinyl alcohol) in water, ethanol and an equimolar water-ethanol mixture: structure and dynamics studied by molecular dynamics simulation[J]. *Polymer*, 1997, 38(9):2259-2268.
- [17] 叶维娟, 吕维扬, 梅清青, 等. 氢键作用对聚乙烯醇水溶液流变行为的影响[J]. *高分子学报*, 2015, 10:1216-1222.
YE Weiyang, LV Weiyang, MEI Qingqing, et al. Influence of hydrogen-bond on the rheological behavior of poly(vinyl alcohol)[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015, 10:1216-1222.
- [18] 兰小蓉, 刘小亭, 华笋, 等. PAA 对 PLA 流变性能和热性能的影响[J]. *高分子学报*, 2013, 7:922-927.
LAN Xiaorong, LIU Xiaoting, HUA Sun, et al. Effect of poly(acrylic acid) on the rheological and thermal properties of poly(lactic acid)[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2013, 7:922-927.
- [19] 李勃天, 唐黎明, 邱义鹏, 等. 具有四重氢键识别基元超支化聚合物的特殊流变行为[J]. *高分子学报*, 2009, 6:581-585.
LI Botian, TANG Liming, QIU Yipeng, et al. Uncommon melt rheological behavior of hyperbranched polymers bearing quadruple hydrogen bonding units[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2009, 6:581-585.

Study on the Preparation and Properties of Melt-Extruded TPVA/EVOH Blends

LI Cong, WANG James Hongxue, BAI Yu, ZHOU Bing, LI Yingcheng

Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China

Abstract: Hydrogen bonding had a significant effect on the properties of polymer blends. Thermoplastic polyvinyl alcohol (TPVA)/ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) blends with different mass ratios were prepared by melt-blending extrusion with a twin-screw extruder. The effects of hydrogen bonding on the thermal and rheological properties of the blends were studied by differential scanning calorimetry (DSC), dynamic thermomechanical analysis (DMA), melt flow measurements and capillary rheology. The results showed the presence of strong hydrogen bonding between TPVA and EVOH. TPVA and EVOH in the blends were compatible but not miscible, both TPVA and EVOH crystallized independently. The changes of crystallization temperature (T_c) and melting temperature (T_m) as a function of EVOH content in the blends had linear relationships. The melt flow rates of the blends were significantly higher than those of the two starting materials and a "melt flow rate peak" phenomenon was observed. The apparent shear viscosities as a function of blend composition were dependent on the shear rates, which is possibly due to the strong intermolecular hydrogen bonding in the blends.

Key words: thermoplastic polyvinyl alcohol; ethylene-vinyl alcohol copolymer; crystallization behaviors; melt flow rate peak; intermolecular hydrogen bond

栏目编辑 王晓晨

上接第 514 页

Resource Utilization of MTO Spent Catalysts to Prepare Type A Molecular Sieve

QI Shengdong, SUN Xiaoxue, WANG Deju, LIU Li

State Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Industrial Catalysis, Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, SINOPEC, China

Abstract: Methanol to olefins (MTO) spent catalysts were pretreated with the nitric acid solution. By adjusting the ratio of solid to liquid, nitric acid concentration and leaching temperature, the molar ratio of Si to Al (Si/Al) of leaching slag was about 1, and the leaching rate of phosphorus was greater than 90%. The preparation of zeolite A using slag as raw materials was systematically studied. The results showed that the slag could be successfully converted into zeolite A through alkali fusion-hydrothermal crystallization under conditions of 60% dosage of NaOH in slag, alkali-activated at 450 °C for 3 h followed crystallization for 24 h at 80 °C with the water-slag ratio of 5. The static water adsorption rate of the prepared zeolite A was more than 24%, which reached the first-class of 4A molecular sieve activated powder.

Key words: methanol to olefins; spent catalysts; nitric acid solution; slag; alkali-activation; zeolite A

栏目编辑 王晓晨