

# 乙烯-乙烯醇共聚物/尼龙 6 复合材料的加工流变性能

Processing rheological properties of ethylene-vinyl alcohol copolymer/nylon 6 composites

易著武<sup>1</sup>, 刘跃军<sup>1,2</sup>, 刘小超<sup>1</sup>, 杨 坚<sup>1</sup>, 李祥刚<sup>1</sup>, 范淑红<sup>1</sup>

(1 湖南工业大学 先进包装材料与技术湖南省重点实验室, 湖南 株洲 412007; 2 厦门理工学院 聚合物加工原理与应用厦门市重点实验室, 福建 厦门 361024)

YI Zhu-wu<sup>1</sup>, LIU Yue-jun<sup>1,2</sup>, LIU Xiao-chao<sup>1</sup>, YANG Jian<sup>1</sup>, LI Xiang-gang<sup>1</sup>, FAN Shu-hong<sup>1</sup>

(1 Key Laboratory of Advanced Packaging Materials and Technology of Hunan Province, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, Hunan, China; 2 Key Laboratory of Polymer Processing Principle and Applications of Xiamen City, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, Fujian, China)

**摘要:** 采用熔融共混法制备了乙烯-乙烯醇共聚物/尼龙 6(EVOH/PA6)复合材料,用高级毛细管流变仪和旋转流变仪研究了复合材料的加工流变特性。通过幂律模型对 EVOH/PA6 复合材料的黏度与剪切速率( $\dot{\gamma}$ )的关系进行了拟合,并用 Arrhenius 方程描述了复合材料黏度与温度的关系。结果表明,EVOH/PA6 复合材料为假塑性流体,复合材料的表观黏度( $\eta_a$ )和非牛顿常数( $n$ )随着 EVOH 添加量的增加而增大。在角频率( $\omega$ )扫描范围内,EVOH 的加入提高了 EVOH/PA6 复合材料的储能模量( $G'$ )、损耗模量( $G''$ )和复数黏度 $|\eta^*|$ 。用 Han 曲线、Cole-Cole 曲线和扫描电子显微镜(SEM)等方法研究发现,EVOH 和 PA6 之间具有较好的相容性。另外,EVOH/PA6 复合材料在 EVOH 的添加量达到 15%(质量分数)时形成了微观相分离结构。

**关键词:** 尼龙 6; 乙烯-乙烯醇共聚物; 复合材料; 流变性能; 幂律模型; Arrhenius 方程

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.001133

中图分类号: TB324 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2021)08-0145-08

**Abstract:** Ethylene-vinyl alcohol copolymer/nylon 6 (EVOH/PA6) composites were prepared by a melt blending method. The processing rheological properties of EVOH/PA6 composites were studied by advanced capillary rheometer and rotational rheometer. The relationship between viscosity and shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) of EVOH/PA6 composites were fitted by power law model, and the relationship between viscosity and temperature of composites were described by Arrhenius equation. The results show that the EVOH/PA6 composites are pseudoplastic fluid. Apparent viscosity ( $\eta_a$ ) and non Newtonian constant ( $n$ ) of EVOH/PA6 composites are all enhanced with the increasing contents of EVOH. In the angular frequency ( $\omega$ ) scan range, the storage modulus ( $G'$ ), loss modulus ( $G''$ ), and complex viscosity  $|\eta^*|$  of EVOH/PA6 composites are enhanced by the addition of EVOH. Han curve, cole-cole curve and scanning electron microscope (SEM) study show that EVOH and PA6 have good compatibility. Furthermore, EVOH/PA6 composite forms a microphase separation structure when containing 15% (mass fraction) EVOH.

**Key words:** nylon 6; ethylene-vinyl alcohol copolymer; composite; rheological property; power law model; Arrhenius equation

尼龙 6(PA6)是一种耐热、耐寒、耐油、耐有机溶剂的半结晶热塑性塑料,具有优异的防护性能,但其在阻隔性能方面相对于铝箔等高阻隔材料仍有一定的差距,这极大限制了 PA6 在阻隔领域的应用<sup>[1-4]</sup>。与 PA6 相比,乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)展现出更优异的气体阻隔性,其阻隔性约为 PA6 的 70 倍<sup>[5]</sup>。研究发现,通过熔融共混将 EVOH 加入 PA6 基体中能有效提高 PA6 的阻隔和力学性能。如 Cerruti 等<sup>[6]</sup>研究了 PA6 与 EVOH 共混膜的气体透过性及其力学性能。实验数据表明,EVOH 的存在降低了 PA6 的水蒸气和氧气渗透性,阻隔性能提高了约 1 倍,并且 PA6 的强度和模量也有所提高。Yeh 等<sup>[7]</sup>采用吹膜法制备了改性 EVOH/PA6 复合材料薄膜,结果表明薄膜的阻隔性能随着 EVOH 含量的增加而增加。Russo 等<sup>[8]</sup>研究发现,未吸水 EVOH/PA6 复合材料的模量随着 EVOH 含量的增加而提高。由于 PA6 上的酰胺键与 EVOH 上的羟基之间易形成氢键,EVOH 和 PA6 基体之间有较好的相容性<sup>[9-10]</sup>;在共混时无需加入额外的相容剂,EVOH/PA6 复合材料便能形成良好的相结构,提高 PA6 的阻隔以及力学性能。

材料流变性能决定其可加工性,目前有部分学者对 EVOH/PA6 的流变性能进行了初步的探索。如 Oan 等<sup>[10]</sup>通过旋转流变仪研究了不同乙烯含量的 EVOH 对 EVOH/PA6 复合材料复数黏度的影响,发现由于 PA6 上的酰胺键与 EVOH 上的羟基之间易形成氢键,EVOH 提高了复合材料的黏度。Incarnato 等<sup>[11]</sup>通过毛细管流变仪研究了 EVOH 对 EVOH/PA6 复合材料表观黏度的影响,发现 EVOH/PA6 复合材料的黏度随着 EVOH 含量的增加先增加后降低,在 EVOH 的添加量为 25%(质量分数,下同)时达到最大值。上述这些工作为研究 EVOH/PA6 复合材料的流变性能提供了一定的借鉴,但都只是定性的分析,没有系统的定量研究。仅仅通过定性分析的结果无法简便准确地指导 EVOH/PA6 复合材料的加工过程,而系统的定量研究推导出相关公式以描述材料的流变行为,对实际加工过程提供强有力的指导,目前尚无相关文献报道。这在一定程度上制约了 EVOH/PA6 复合材料的大规模应用。为了拓展 PA6 的应用范围,本工作将 PA6 与 EVOH 通过熔融共混制成 EVOH/PA6 复合材料,利用毛细管流变仪和旋转流变仪分别研究了 EVOH/PA6 复合材料在高剪切速率和低剪切速率下的加工流变特性。深入分析了 EVOH 含量和温度对 EVOH/PA6 复合材料流变行为的影响,并得到定量结果,以期了解材料的加工成型特性,为高性能 EVOH/PA6 包装材料的加工成型提供一定的理论指导。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

PA6 购自日本宇部兴产株式会社,型号为 1022B;EVOH 购自日本可乐丽株式会社,型号为 F171B,乙烯含量 32%;抗氧剂 168,1010 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,抗氧剂 B215 为抗氧剂 168 与抗氧剂 1010 质量比为 2:1 的混合物。

1.2 EVOH/PA6 复合材料的制备

EVOH 和 PA6 首先分别置于温度为 60℃和90℃的真空烘箱(ZKG-4048 型)中干燥 18 h,待干燥完成后将 EVOH,PA6 和抗氧剂 B215(EVOH/PA6 复合材料的配方详见表 1,抗氧剂的质量分数为 0.2%)加入高速混合机中混合均匀;然后利用双螺杆挤出机(CTE 35 PLUS 型)熔融挤出,水冷切粒后获得 EVOH/PA6 复合材料。挤出时的加工温度为 215~230℃。为了方便对比,纯 PA6 和纯 EVOH 也经过相同的步骤加工。

表 1 EVOH/PA6 复合材料的配方(质量分数/%)  
Table 1 Composition of EVOH/PA6 composites  
(mass fraction/%)

| Sample   | PA6 | EVOH |
|----------|-----|------|
| PA6      | 100 | 0    |
| EVOH-5%  | 95  | 5    |
| EVOH-15% | 85  | 15   |
| EVOH-25% | 75  | 25   |
| EVOH-35% | 65  | 35   |
| EVOH     | 0   | 100  |

1.3 性能测试与表征

毛细管流变测试:采用 RH7-D 型高级毛细管流变仪测试材料的稳态流变性能;其中,口模直径 1 mm,口模长度 16 mm,剪切速率范围 100~5000 s<sup>-1</sup>,测试温度为 230,240,250℃和 260℃。

旋转流变测试:采用 AR-2000ex 型旋转流变仪,采用平行板模式对样品进行应变和动态频率扫描;其中,平行板间距 1 mm,直径 25 mm,测试温度 230℃;应变扫描范围为 0.01%~100%,频率 6.28 rad·s<sup>-1</sup>;频率扫描范围为 0.0628~628 rad·s<sup>-1</sup>,应变 1%。

扫描电子显微镜测试:先将样品在液氮中脆断,再对试样脆断表面进行喷金处理,利用扫描电子显微镜(MIRA3 LMU 型)在 20 kV 的电压下观察样品的表面形貌。

2 结果与分析

2.1 EVOH/PA6 复合材料稳态流变性能

2.1.1 剪切速率-表观黏度-EVOH 含量实验曲线  
图 1 为 EVOH/PA6 复合材料在不同 EVOH 含

量下表观黏度( $\eta_a$ )与剪切速率( $\dot{\gamma}$ )的关系图。如图所示,纯 PA6 及 EVOH/PA6 复合材料的表观黏度随着剪切速率的增加而降低,出现“剪切变稀”现象,说明纯 PA6 及 EVOH/PA6 复合材料属于典型的非牛顿流体。此外,随着 EVOH 添加量的增加,复合材料的表观黏度显著提高,这是由于 PA6 上的酰胺键与 EVOH 上的羟基之间易形成氢键<sup>[10,12]</sup>。氢键的存在阻碍了 PA6 和 EVOH 分子链的运动,在宏观上表现为复合材料表观黏度增加。材料的黏度对制品的成型有较大的影响,如在双向拉伸工艺中,具有较高黏度的材料在制备预制膜片时更容易成型。当 EVOH 的添加量为 5% 时,相比于纯 PA6, EVOH/PA6 复合材料的表观黏度只有较小幅度的提高;而当 EVOH 添加量增加到 15% 时,复合材料的黏度在低剪切速率时有较大幅度的提高;添加量质量分数继续升高,黏度继续增加,但增黏的效果降低,推测复合材料的微观结构在 EVOH 的添加量为 15% 时有所变化,此现象将在后面详细讨论。对图 1 中的表观黏度和剪切速率采用 Ostwald-de Wale 幂律方程进行拟合,拟合数据见表 2。幂律模型的表达式如下:

$$\eta_a = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$$

(1)

式中: $K$  为材料常数; $n$  为非牛顿指数。

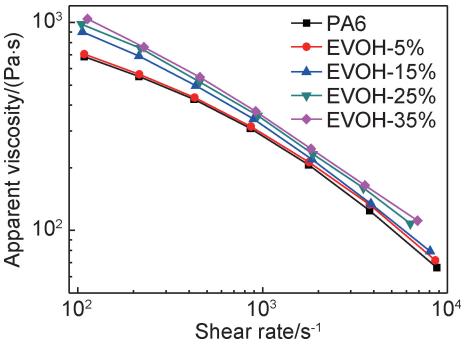


图 1 不同 EVOH 含量 EVOH/PA6 复合材料的表观黏度与剪切速率关系 ( $T=230\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Fig. 1 Apparent viscosity versus shear rate curves of EVOH/PA6 composites at various EVOH contents ( $T=230\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

表 2 不同 EVOH 含量 EVOH/PA6 复合材料的幂律模型拟合数据 ( $T=230\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Table 2 Fitting data of power law model of EVOH/PA6 composites at various EVOH contents ( $T=230\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

| Sample   | $K$   | $n$   | Adj. R-Square <sup>*</sup> |
|----------|-------|-------|----------------------------|
| PA6      | 43358 | 0.287 | 0.997                      |
| EVOH-5%  | 38480 | 0.308 | 0.993                      |
| EVOH-15% | 40045 | 0.309 | 0.999                      |
| EVOH-25% | 27394 | 0.348 | 0.997                      |
| EVOH-35% | 22165 | 0.361 | 0.979                      |

Note: <sup>\*</sup> Adj. R-Square is correction of coefficient of determination in linear fit.

对拟合数据进行分析后可以发现, $K$  值与 EVOH/PA6 复合材料中 EVOH 的含量  $\Phi$  相关, $K$  值随着  $\Phi$  的增大而减小,可以将其看作是  $\Phi$  的函数,设为  $K(\Phi)$ 。 $n$  在 0.287~0.361 之间变化,可以作为 EVOH/PA6 复合材料  $n$  值的取值范围。可以将式 (1) 表示如下:

$$\eta_a = K(\Phi) \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$$

(2)

函数  $K(\Phi)$  可以通过对表 2 中  $K$  和  $\Phi$  的值进行拟合求得,将拟合得到的数据代入式 (2) 中可以得到:

$$\eta_a = (-596.793\Phi + 43837.361) \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$$

(3)

2.1.2 剪切速率-表观黏度-温度实验曲线分析

由 2.1.1 节可知,当 EVOH 添加量增加到 15% 时,复合材料的黏度在低剪切速率时有较大幅度的提高,所以选取 EVOH-15% 研究 EVOH/PA6 复合材料在不同温度下的表观黏度( $\eta_a$ )与剪切速率( $\dot{\gamma}$ )之间的关系。如图 2 所示, EVOH/PA6 复合材料的表观黏度随着温度的升高而降低。这主要是因为温度升高后, EVOH/PA6 复合材料中自由体积增加并且分子链之间的缠结点减少,导致 PA6 和 EVOH 分子链的无规则热运动加剧,宏观上表现出黏度降低的现象<sup>[13]</sup>。

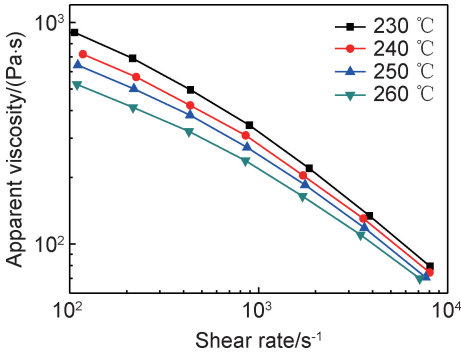


图 2 含 15% EVOH 的复合材料在不同温度下的表观黏度与剪切速率的关系

Fig. 2 Apparent viscosity versus shear rate curves of composites with 15% EVOH at various temperatures

当温度在复合材料黏流温度和熔点以上时,复合材料的黏流活化能( $E_\eta$ )可以通过 Arrhenius 方程式 (4) 进行计算:

$$\eta_a = K e^{E_\eta/RT}$$

(4)

式中: $R$  为摩尔气体常数,  $R=8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $T$  为绝对温度,对式 (4) 两边取对数后得到下式<sup>[14]</sup>

$$\ln \eta_a = \ln K + \frac{E_\eta}{2.303RT}$$

(5)

图 3 为 EVOH/PA6 复合材料的  $\eta_a$  对温度倒数 ( $1/T$ ) 的流变曲线图。通过对  $\ln \eta_a$  和  $1000/T$  作图并

进行线性拟合,可以得到  $E_\eta$  和  $K$  值,拟合的结果见表 3。

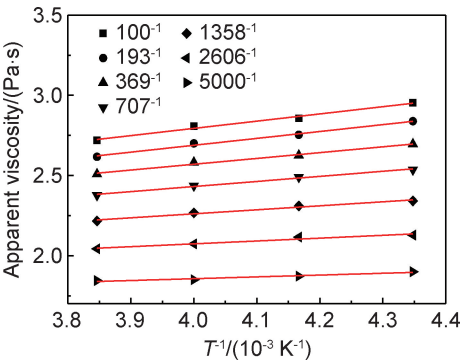


图 3 含 15%EVOH 的复合材料表观黏度与温度的拟合曲线

Fig. 3 Fitting curves between apparent viscosity and temperature of composites with 15% EVOH

表 3 含 15%EVOH 的复合材料表观黏度与温度拟合数据

Table 3 Fitting data between apparent viscosity and temperature of composites with 15% EVOH

| $\dot{\gamma}/\text{s}^{-1}$ | $E_\eta/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $K$    | Adj. R-Square |
|------------------------------|--|--------|---------------|
| 100                          | 8.629                                      | 9.798  | 0.981         |
| 193                          | 8.215                                      | 9.381  | 0.988         |
| 369                          | 6.935                                      | 13.217 | 0.984         |
| 707                          | 6.064                                      | 14.596 | 0.987         |
| 1358                         | 4.780                                      | 18.297 | 0.971         |
| 2606                         | 3.391                                      | 23.194 | 0.926         |
| 5000                         | 2.165                                      | 25.351 | 0.919         |

对拟合数据进行分析可以发现,  $E_\eta$  和  $K$  与  $\dot{\gamma}$  呈现出一定的相关性,即  $E_\eta$  随着  $\dot{\gamma}$  的增大而减小,  $K$  值随着  $\dot{\gamma}$  的增加而增大,因此可以将  $E_\eta$  和  $K$  看作  $\dot{\gamma}$  的函数,分别设为  $E_\eta(\dot{\gamma})$  和  $K(\dot{\gamma})$ 。可以将式(4)表示如下:

$$\eta_a = K(\dot{\gamma})e^{E_\eta(\dot{\gamma})/RT} \tag{6}$$

对表 3 中  $E_\eta$ ,  $K$  和  $\dot{\gamma}$  的值进行拟合,将拟合数据代入式(6),可以得到:

$$\eta_a = K(\dot{\gamma})e^{E_\eta(\dot{\gamma})/RT} =$$

$$(-17.844e^{-\frac{\dot{\gamma}}{1571.133}} + 26.214)e^{\frac{2+6.790\exp(-\dot{\gamma}/1377.037)}{RT}} \tag{7}$$

由上可得,EVOH/PA6 复合材料的  $\eta_a$  可以根据 EVOH 含量  $\Phi$ 、温度  $T$ 、剪切速率  $\dot{\gamma}$  的关系求出。由于在实际生产中,含量、温度、剪切速率通常是同时变化的,因此,式(3)和式(7)可以较好地预估加工时的参数,具有较高的实用价值。

2.1.3 剪切速率-剪切应力-温度实验曲线分析

图 4 为不同温度下 EVOH-15%复合材料的剪切应力( $\sigma$ )与剪切速率( $\dot{\gamma}$ )的关系。如图所示,当温度相同时,复合材料的剪切应力随着剪切速率的增加而增

大。在相同的剪切速率下,复合材料的剪切应力随着温度的升高而降低。

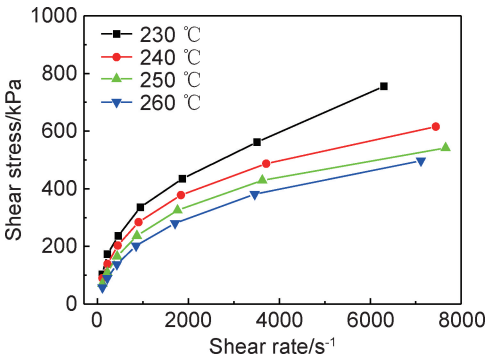


图 4 含 15%EVOH 的复合材料在不同温度下的

剪切应力与剪切速率的关系

Fig. 4 Shear stress versus shear rate curves of composites with 15% EVOH at various temperatures

表 4 列出了通过式(1)计算得到的纯 PA6 及 EVOH/PA6 复合材料在不同温度下的  $n$  值。由表可得,在相同温度下,EVOH/PA6 复合材料的  $n$  值随着 EVOH 含量的增加逐渐增加,与 1 的差距不断缩小。这表明 EVOH 的加入有助于使 EVOH/PA6 复合材料的流变行为更趋近于牛顿流体,剪切应力对复合材料表观黏度的影响比纯 PA6 更弱,使得材料在加工成型时更加稳定<sup>[15]</sup>。EVOH/PA6 复合材料的  $n$  值随着温度的升高而增大,说明复合材料的表观黏度随着温度的升高对剪切应力的敏感性下降。此外,纯 PA6 及 EVOH/PA6 复合材料的  $n$  值从 250 °C 到 260 °C 出现了一个较大幅度的增加,说明材料的非牛顿性在此温度范围内出现了显著的降低,可能是材料发生了降解。

表 4 不同 EVOH 含量 EVOH/PA6 复合材料的非牛顿指数

Table 4 Non-Newtonian index of EVOH/PA6 composites at various EVOH contents

| Sample   | Non-Newtonian index ( $n$ ) * |        |        |        |
|----------|-------------------------------|--------|--------|--------|
|          | 230 °C                        | 240 °C | 250 °C | 260 °C |
| PA6      | 0.287                         | 0.346  | 0.347  | 0.401  |
| EVOH-5%  | 0.308                         | 0.351  | 0.352  | 0.409  |
| EVOH-15% | 0.309                         | 0.349  | 0.364  | 0.415  |
| EVOH-25% | 0.348                         | 0.357  | 0.368  | 0.428  |
| EVOH-35% | 0.361                         | 0.371  | 0.376  | 0.435  |

Note: \* Non-Newtonian index ( $n$ ) was calculated from the linear fitting of the  $\ln \eta_a$  versus  $\ln \dot{\gamma}$  curve at high shear rates.

2.2 EVOH/PA6 复合材料动态流变性能

2.2.1 EVOH/PA6 复合材料的应变扫描

图 5 为不同 EVOH 含量下 EVOH/PA6 复合材料的储能模量( $G'$ )与应变( $\gamma$ )的关系曲线。由图可知,



在  $\gamma$  较小时, PA6 及 EVOH/PA6 复合材料的储能模量保持不变, 各样品均出现线性黏弹区域 (linear viscoelastic region)。然而, 当达到临界应变 ( $\gamma_c$ ) 后, 储能模量随着应变的增加而迅速降低, 材料进入非线性黏弹区域, 这一非线性行为称之为“Payne 效应”<sup>[16]</sup>。随着 EVOH 含量的增加, 材料的线性黏弹区域变窄, 表明网络结构随着 EVOH 含量的增加而增强<sup>[17]</sup>。另外, 当应变在 1% 内时, 各样品均处于线性黏弹区域, 因此, 动态流变测试时应变振幅可选 1% 进行。

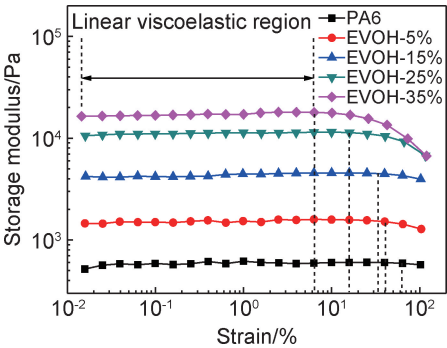


图 5 不同 EVOH 含量的 EVOH/PA6 复合材料的储能模量与应变的关系

Fig. 5 Storage modulus versus strain curves of EVOH/PA6 composites at various EVOH contents

2.2.2 EVOH/PA6 复合材料的频率扫描

图 6 为不同 EVOH 含量下 EVOH/PA6 复合材料储能模量 ( $G'$ )、损耗模量 ( $G''$ ) 和损耗因子 ( $\tan \delta$ ) 与

角频率 ( $\omega$ ) 的关系曲线。由图可知, 各样品均表现出典型的线性流变行为, 其储能模量与损耗模量均随角频率的增加而增大, 并且损耗模量均大于储能模量, 表明复合体系的黏性强于弹性。不同 EVOH 含量下储能模量随角频率变化曲线见图 6 (a), 由图可知, EVOH/PA6 复合材料的储能模量高于纯 PA6, 在 EVOH 添加量达 15% 后, 复合材料的储能模量高于两种纯料, 间接说明 PA6 与 EVOH 之间发生了相互作用。其中, 当 EVOH 的添加量为 15% 时, EVOH/PA6 复合材料的储能模量有较大幅度的提高 (与表观黏度的变化趋势相似), 并且在添加量为 25% 时达到最大值。类似于稳态流变测试分析, 储能模量升高是因为 PA6 和 EVOH 分子链之间生成了氢键, 氢键的存在阻碍了 PA6 和 EVOH 分子链的运动, 并且在低频区较为明显<sup>[10]</sup>。不同 EVOH 含量下损耗模量随角频率变化曲线见图 6 (b), 由图可知, EVOH 对 EVOH/PA6 复合材料损耗模量的影响与储能模量的趋势相同。图 6 (b) 同时展现了不同 EVOH 含量下损耗因子随角频率的变化关系。如图所示, 当 EVOH 的添加量小于 15% 时, 损耗因子随着角频率的降低而升高, 这说明此时 EVOH/PA6 复合材料的黏弹行为对剪切速率非常敏感。而当 EVOH 的添加量大于等于 15% 时, 损耗因子随着角频率的降低几乎不变。这是由于 EVOH 添加量过多时, 复合材料内部的微观结构产生了变化, EVOH 与 PA6 基体之间的作用力变大, 导致复合材料的储能模量急剧增大, 而损耗模量增大却没有储能模量明显, 因此损耗因子降低<sup>[18]</sup>。

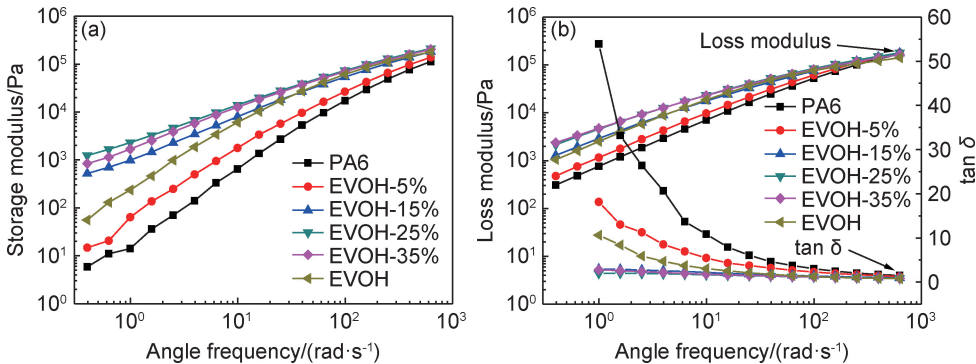


图 6 不同 EVOH 含量的 EVOH/PA6 复合材料储能模量与角频率的关系 (a) 以及损耗模量和损耗因子与角频率的关系 (b)

Fig. 6 Storage modulus versus angle frequency (a) and loss modulus and loss tangent versus angle frequency (b) curves of EVOH/PA6 composites at various EVOH contents

图 7 为不同 EVOH 含量的 EVOH/PA6 复合材料的复数黏度  $|\eta^*|$  随角频率 ( $\omega$ ) 变化的曲线。如图所示, EVOH 的加入提高了 EVOH/PA6 复合材料的复数黏度, 在 EVOH 的含量为 25% 时达到最大值。

此外, 在低角频率下, 当 EVOH 的含量不小于 15% 时, 复合材料的复数黏度高于两种纯料的复数黏度。与图 1 稳态流变测试的分析结果相似, 这是由于 PA6 和 EVOH 分子链之间发生了较强的氢键相互作用。

用<sup>[10,12]</sup>。另外,Han<sup>[19]</sup>的研究也表明,当共混物在较低剪切速率时发生了较强的相互作用或生成了相互连接的结构时,材料的复数黏度相应增加。

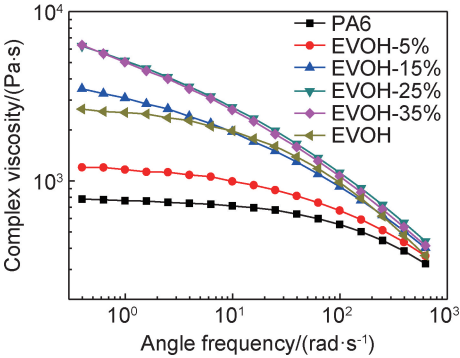


图 7 不同 EVOH 含量的 EVOH/PA6 复合材料复数黏度与角频率的关系

Fig. 7 Complex viscosity versus angle frequency curves of EVOH/PA6 composites at various EVOH contents

2.3 EVOH/PA6 复合材料的相容性

通过 Han 曲线和 Cole-Cole 曲线等方法研究了 EVOH/PA6 复合材料的相容性<sup>[20]</sup>。图 8 为不同 EVOH 含量的 EVOH/PA6 复合材料的 Han 曲线。由图可知,EVOH/PA6 复合材料储能模量  $\nu$ s 损耗模量的斜率与纯 PA6 和 EVOH 几乎一致,说明 PA6 与 EVOH 之间的相容性较好<sup>[20]</sup>。但仔细观察发现,EVOH 的加入使得 EVOH/PA6 复合材料的斜率在低损耗模量区稍稍偏离纯料,特别是当 EVOH 的添加量不小于 15% 时,并且当 EVOH 的添加量为 25% 时效果尤为明显。这一现象的出现验证了图 1 的推测,这主要是由于 EVOH/PA6 复合材料的微观结构发生了变化,形成了微观相分离的结构<sup>[21]</sup>。

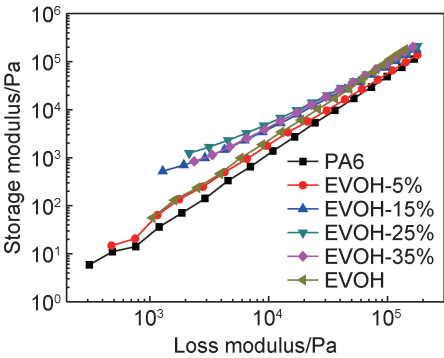


图 8 不同 EVOH 含量的 EVOH/PA6 复合材料的 Han 曲线

Fig. 8 Han plots of EVOH/PA6 composites at various EVOH contents

聚合物复合材料的相容性也可通过 Cole-Cole 曲线进行分析,在 Cole-Cole 曲线中,光滑的半圆形曲线

意味着聚合物复合材料在熔体状态下无宏观相分离现象<sup>[21-22]</sup>。图 9 为不同 EVOH 含量的 EVOH/PA6 复合材料的 Cole-Cole 曲线。由图可知,两种纯料以及 EVOH 的添加量为 5% 的 EVOH/PA6 复合材料有较好的半圆形曲线。但是,当 EVOH 的添加量大于等于 15% 时,在图中观察到明显拖尾的现象,这是由于 EVOH/PA6 复合材料内部出现了微观相分离的结构。与 Han 曲线的分析类似,Cole-Cole 曲线分析表明,随着 EVOH 的加入,EVOH/PA6 复合材料中出现了微观相分离的结构,并且在 EVOH 的添加量达到 15% 时就已经形成。

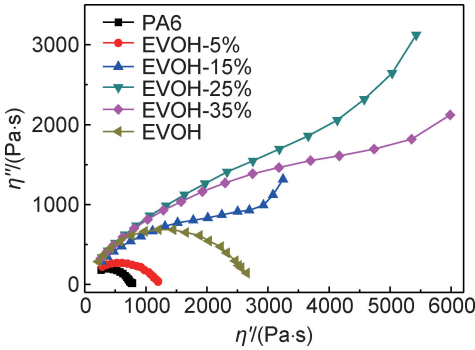


图 9 不同 EVOH 含量的 EVOH/PA6 复合材料的 Cole-Cole 曲线

Fig. 9 Cole-Cole plots of EVOH/PA6 composites at various EVOH contents

图 10 为 EVOH/PA6 复合材料脆断面的扫描电镜图像。由图可知,由于 PA6 和 EVOH 之间氢键的相互作用,EVOH/PA6 复合材料均没有出现相分离的情况,类似于之前的报道<sup>[9-10,12]</sup>。随着 EVOH 添加量的增加,复合材料的断面显得越来越粗糙,说明 EVOH 添加量的增加使 PA6 和 EVOH 之间的相互作用越来越强。

3 结论

(1)EVOH/PA6 复合材料的黏度与剪切速率的关系可以通过幂律模型拟合,复合材料黏度与温度的关系可用 Arrhenius 方程描述。所得的关系式具有较高的实用价值,能对实际加工时确定加工参数提供一定参考。

(2)EVOH/PA6 复合材料表现出假塑性流体的特征,出现剪切变稀现象。另外,随着 EVOH 添加量的增加,复合材料的表观黏度( $\eta_a$ )以及非牛顿常数( $n$ )随之增加,特别是当 EVOH 添加量增加到 15% 时,复合材料的黏度有较大幅度的提升。

(3)在 PA6 基体中加入 EVOH 后,EVOH/PA6

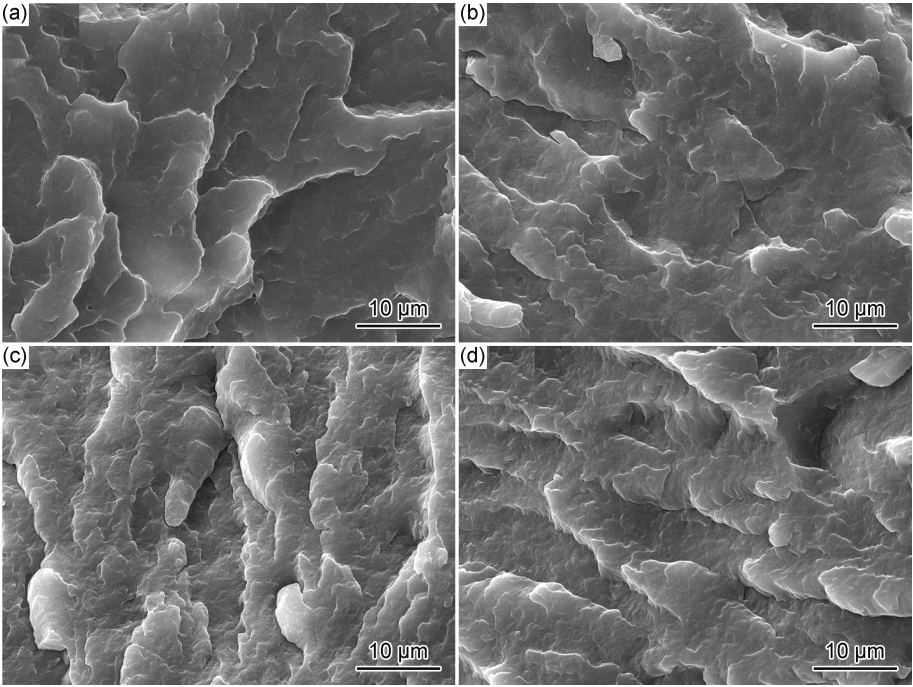


图 10 不同 EVOH 含量的 EVOH/PA6 复合材料的微观形貌  
(a)5%;(b)15%;(c)25%;(d)35%  
Fig. 10 Microstructure of EVOH/PA6 composites at various EVOH contents  
(a)5%;(b)15%;(c)25%;(d)35%

复合材料的储能模量( $G'$ )、损耗模量( $G''$ )和复数黏度 $|\eta^*|$ 在角频率( $\omega$ )扫描范围内均有所提高,并且在 EVOH 添加量达到 15%时,提升幅度较大,而损耗因子( $\tan\delta$ )降低。

(4)对 EVOH/PA6 复合材料进行相容性分析发现,PA6 和 EVOH 之间具有较好的相容性,并且在 EVOH 的添加量不小于 15%时,复合材料内部形成了微观相分离结构。

参考文献

[1] HOU W,FU Y,ZENG C,et al. Enhancement of flame retardancy and mechanical properties of polyamide 6 by incorporating melamine cyanurate combined with attapulgite[J]. Journal of Applied Polymer Science,2018,137(2):47298.

[2] DANIELE B, ANGELA S, MARIA L M, et al. Mechanical and barrier properties enhancement in film extruded bio-polyamides with modified nanoclay[J]. Polymer Composites, 2019, 40 (7): 2617-2628.

[3] KANAI T, OKUYAMA Y, TAKASHIGE M. Dynamics and structure development for biaxial stretching PA6/MXD6 blend packaging films[J]. Advances in Polymer Technology, 2018, 37 (8):2828-2837.

[4] FENG J,ZHANG G,MACINNIS K,et al. Effect of compatibilizer on morphology and properties of HDPE/nylon 6 blends[J]. Journal of Polymer Science:Part B,2019,57(5):281-290.

[5] LAGARÓN J M. Multifunctional and nanoreinforced polymers for

food packaging [M]. Cambridge: Woodhead Publishing,2011.

[6] CERRUTI P, LAURIENZO P, MALINCONICO M, et al. Thermal oxidative stability and effect of water on gas transport and mechanical properties in PA6-EVOH films[J]. Journal of Polymer Science:Part B,2007,45(7):840-849.

[7] YE H J T, WEI-HUA Y, QIANGGUO D, et al. Blending and barrier properties of blends of modified polyamide and ethylene vinyl alcohol copolymer[J]. Journal of Polymer Science:Part B,2005,43 (5):511-521.

[8] RUSSO P, ACIERNO D, MAIO L D, et al. Thermal and mechanical characterisation of films from nylon 6/EVOH blends[J]. European Polymer Journal,1999,35(7):1261-1268.

[9] SANG Y L, KIM S C. Laminar morphology development using hybrid EVOH-nylon blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67(12):2001-2014.

[10] OAN T, KEE C, KIM B, et al. Binary blends of nylons with ethylene vinyl alcohol copolymers: morphological, thermal, rheological, and mechanical behavior[J]. Polymer Engineering & Science,1990,30(6):341-349.

[11] INCARNATO L, ACIERNO D, RUSSO P, et al. Influence of composition on properties of nylon 6/EVOH blends[J]. Journal of Polymer Science:Part B,1999,37(17):2445-2455.

[12] VENKATESH G M, GILBERT R D, FORNES R E. Fourier transform infra-red spectroscopy of nylon-6 blends: binary blends with poly(methyl methacrylate) and ethylene vinyl ester/alcohol copolymer[J]. Polymer,1985,26(1):45-49.

[13] 刘跃军,刘亦武,魏珊珊,等. EVOH/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的加工流变性能及应用[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27(5):124-

128.  
LIU Y J, LIU Y W, WEI S S, et al. Processing rheological property and application of EVOH/SiO<sub>2</sub> nanocomposites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(5): 124-128.

[14] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.  
WU Q Y, WU J A. Polymer rheology [M]. Beijing: Higher Education Press, 2002.

[15] LIU X, WANG C, LIU Y, et al. Rheology, crystallization, mechanical and barrier properties of polyamide 6/66 nanocomposites with exfoliated organoclays[J]. Journal of Polymer Science: Part B, 2018, 57(6): 1-26.

[16] PAYNE A R, WHITTAKER R E. Low strain dynamic properties of filled rubbers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1971, 44(2): 440-478.

[17] 胡洪国, 郑强, 陶小乐. 超细 SiO<sub>2</sub> 填充聚甲基乙烯基硅氧烷的动态流变特性[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(5): 985-987.  
HU H G, ZHENG Q, TAO X L. Dynamic rheological properties of poly(methyl vinyl)siloxane filled with untrafine porous silica [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 25(5): 985-987.

[18] 李根, 刘跃军, 谭海英, 等. 微晶纤维素/聚丁二酸丁二醇酯复合材料的流变行为[J]. 复合材料学报, 2017, 34(1): 210-216.  
LI G, LIU Y J, TAN H Y, et al. Rheological behavior of micro-crystalline cellulose/poly(butylene succinate) composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(1): 210-216.

[19] HAN C D. Multiphase flow in polymer processing [M]. New York: Academic Press, 1981.

[20] JAFARI S H, MOHAMMAD-NABI H, HOSSEIN A K, et al. Correlation of rheology and morphology and estimation of interfacial tension of immiscible COC/EVA blends[J]. Journal of Polymer Research, 2011, 18(4): 821-831.

[21] HAN C D. Rheology and processing of polymeric materials: Volume 1: Polymer rheology [M]. New York: Oxford University Press, 2007.

[22] WISNIEWSKI C, MARIN G, MONGE P. Viscoelastic behaviour of non-compatible polymer blends: polystyrene-polycarbonate [J]. European Polymer Journal, 1985, 21(5): 479-484.

**基金项目:**国家自然科学基金(11872179);湖南省自然科学基金(2018JJ4072, 2020JJ5137);福建省科技计划项目(2018H6024);湖南省高校创新平台开放基金(18K079);湖南省教育厅科学研究项目(19A138, 19B152);湖南省研究生科研创新项目(CX20190842)

**收稿日期:**2019-12-09; **修订日期:**2020-03-26

**通讯作者:**刘跃军(1970—),男,教授,博士,研究方向:包装新材料与技术,联系地址:湖南省株洲市天元区泰山路 88 号(412007),E-mail: yjliu\_2005@126.com

(本文责编:宗希宽)