

尼龙/ 乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物接枝马来酸酐共混体系的研究

张 军, 陈民杰, 万吴军, 殷会玉

(南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘 要: 通过双螺杆挤出机利用熔融挤出法制备了增韧的尼龙 66/ 乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物接枝马来酸酐共混物 (PA66/ EVA-g-MAH)。实验结果表明, 未经接枝改性的 EVA 与 PA66 是不相容的, 对增韧 PA66 几乎没有贡献, 而 EVA-g-MAH 则出现了明显的增韧效果。在熔融挤出过程中, PA66 与 EVA-g-MAH 发生了原位化学反应, 生成了 PA66-EVA 共聚物。这种共聚物细化了分散相尺寸, 使得分散相在 PA66 基体中分散得更均匀, 提高了两相的相容性。同时增强了两相界面间的结合力, 使得应力能够在两相间有效地传递, 这种界面形态的改善直接影响到共混物力学性能的变化。随着 EVA-g-MAH 含量的增加, PA66/ EVA-g-MAH 共混物的冲击强度提高, 当 PA66/ EVA-g-MAH 的共混比为 70/30 (质量比) 时, 体系发生了脆韧转变, 冲击强度达到了最大, 比纯 PA66、PA66/ EVA (70/30) 共混物提高了 12 倍。和 PE-g-MAH、PP-g-MAH 相比, EVA-g-MAH 对 PA66 的增韧效果最好。

关 键 词: 乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物; 马来酸酐; 尼龙 66; 增韧

中图分类号: TQ342⁺12 文献标识码: A 文章编号: 1001-9278(2003)02-0033-06

Study on PA66/ EVA Copolymer Grafted Maleic Anhydride Blends

ZHANG Jun, CHEN Min-jie, WAN Wu-jun, YIN Hui-yu

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Super-tough polyamide 66 (PA66) was prepared by using ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) grafted with maleic anhydride (EVA-g-MAH) as a compatibilizer in a twin-screw extruder. The experimental results showed that the unmodified EVA was incompatible with PA66 and had hardly any contribution to the toughness of PA66, whereas the EVA-g-MAH had an obvious compatibilizing and toughening effect on PA66. During the melt extrusion process, the in-situ reaction between PA66 and EVA-g-MAH was performed and the in-situ PA66-g-EVA graft copolymer was formed, which acted as an interfacial agent between the elastomer disperse phase and the PA66 matrix. The in-situ PA66-g-EVA graft copolymer improved the dispersion and interfacial morphology. The improvement of morphology directly affected mechanical properties of PA66/ EVA-g-MAH blends. A transition from brittle to ductile occurred in the PA66/ EVA-g-MAH blend with composition ratio of 70:30 (mass ratio) and the maximum impact strength was obtained, which was about twelve times higher than that of PA66/ EVA blend. Compared with PE-g-MAH and PP-g-MAH, the toughening effect of EVA-g-MAH was the best.

Key words: ethylene vinyl acetate copolymer; maleic anhydride; polyamide 66; toughening

针对尼龙缺口和低温冲击强度这一缺点, 将聚烯烃与尼龙共混制备增韧尼龙的研究很多。其中的关键是要解决非极性的聚烯烃与强极性的尼龙之间相容性差的问题。通常采用的方法是先在聚烯烃的分子链上接枝能够和尼龙分子链末端胺基或酰胺基反应的小

分子, 如马来酸酐和丙烯酸, 然后在和尼龙熔融挤出的过程中, 改性聚烯烃与尼龙反应, 生成原位共聚物, 加强了相界面间的粘接力, 细化了分散相尺寸, 扩大了分散相在连续相中的分布范围, 使得共混物的性能得到明显改善^[1~7]。

尼龙 66 的熔融温度高、极性很强、加工困难, 选择它的增韧剂、增容剂难度很大。与 PE、PP 相比, 乙烯 -

收稿日期: 2002-10-10

醋酸乙烯酯共聚物 (EVA) 的分子链中引入了极性的 VA 基团, 极性增大, 因而, 与强极性的尼龙 66 的相容性提高, 是较为合适的增容 (韧) 剂。本文在乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物熔融接枝马来酸酐的制备与表征工作的基础上, 进一步选择乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物接枝马来酸酐作为尼龙 66 的增容 (韧) 剂, 通过双螺杆挤出机利用熔融挤出法, 制备了增韧的尼龙 66/ 乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物接枝马来酸酐共混物 (PA66/ EVA-g-MAH)。通过力学性能测试、扫描电子显微镜 (SEM) 等方法考察了共混物的界面形态和力学性能, 取得了较为满意的结果。

1 实验

1.1 原料

PA66, AF1111, 美国杜邦公司;

乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物 (EVA), 2805, VA 含量 28%, 法国阿托公司;

EVA, 3307, VA 含量 33%, 日本三井公司;

高密度聚乙烯 (HDPE), 5000S, 扬子石化公司;

聚丙烯 (PP), F401, 扬子石化公司;

EVA-g-MAH、HDPE-g-MAH、PP-g-MAH, 接枝率和熔体流动速率如表 1 所示, 自制。

表 1 各种聚烯烃及其接枝物的接枝率和熔体流动速率

Tab. 1 The grafting degree and melt flow rate of polyolefins

聚合物	接枝率/ %	熔体流动速率/ g · (10min) ⁻¹
EVA2805 *	-	6
EVA3307 *	-	30
EVA2805-g-MAH(A)	0.5819	2.2
EVA2805-g-MAH(B)	1.2131	测不出
EVA3307-g-MAH	0.8998	6
HDPE-g-MAH	0.3818	测不出
PP-g-MAH	0.3008	5.7

注: *熔体流动速率的值由相应的生产公司提供, 其余为实测。

1.2 仪器设备

双螺杆挤出机, TE-35, 长径比 38, 南京科亚公司;

注塑机, ZT-400, 浙江震连机械有限公司;

万能材料试验机, DL Y-6, 长春材料试验机厂;

热变形维卡温度测定仪, XWB-300B, 河北承德试验机厂;

悬臂梁冲击试验机, DCJ-500, 河北承德仪表机床厂;

扫描电子显微镜, SX-40, 日本明石公司。

1.3 试样制备

(1) EVA-g-MAH 的制备

配方 (质量比): EVA 100, MAH 2, DCP 0.1。

按比例称取 MAH 和引发剂 (DCP), 用适量的丙酮

充分溶解, 然后与成比例的 EVA 混合。待丙酮完全挥发后, 在双螺杆挤出机上控制温度 205℃, 螺杆转速 60 r/min 进行熔融挤出造粒, 粒料于 50℃ 下真空干燥 8 h。接枝物的接枝率和熔体流动速率如表 1 所示。

(2) PA66/ EVA-g-MAH 共混物的制备

尼龙 66 在 80℃ 下真空干燥 24 h, EVA-g-MAH 在 50℃ 下真空干燥 8 h, 然后按不同配比在双螺杆挤出机中挤出造粒。粒料于 80℃ 下真空干燥 24 h 后, 经注塑机注塑成待测样条。

1.4 力学性能测试

缺口冲击强度按 GB 1043-79 测试, 熔体流动速率按 GB 3682-83 测试。

1.5 扫描电镜 (SEM) 分析

冲击试验样条的断面经真空溅射法镀金, 使用 SX-40 扫描电镜仪观察并拍照。加速电压 25 kV。

1.6 接枝率的测定

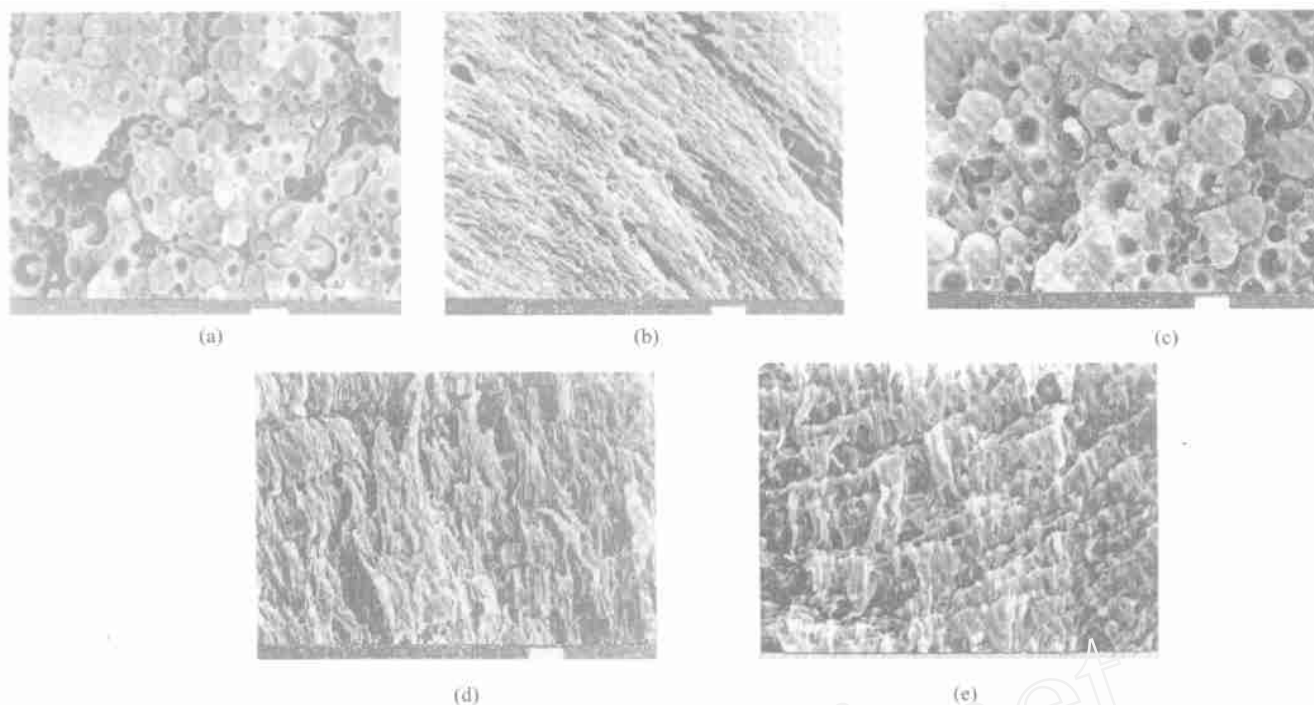
接枝率的测定同前文^[8]。

2 结果与讨论

2.1 EVA 和 EVA-g-MAH 对共混体系的界面形态和力学性能的影响

图 1 中给出了两种牌号的未接枝 EVA (EVA3307、EVA2805) 和相应接枝上 MAH 后的接枝物 (EVA3307-g-MAH、EVA2805-g-MAH) 与 PA66 的共混物冲击断面的 SEM 照片。从图中可以看出, 未接枝的纯 EVA, 不管是 EVA3307 [图 1(a)] 还是 EVA2805 [图 1(c)], 作为分散相在 PA66 之间存在着清晰的界面, 粒径大小分布很宽, 这是二者相容性很差造成的。同时, EVA 粒子与 PA66 之间存在着清晰的界面, 基体中分布着许多球状和椭球状的空腔, 且腔壁表面光滑, 这是 EVA 颗粒从基体中拉脱造成的, 这说明两相的界面结合力也很弱。相比较而言, EVA 3307 在 PA66 基体中的分散相粒子小于 EVA 2805, 这可能是前者的 VA 含量较高, 与 PA66 相容性较好所致。而当两种 EVA 接枝上 MAH 后 [图 1(b)、(d)、(e)], 从 SEM 照片上已经看不到明显的分散相颗粒, 断面形貌呈强烈的拉丝状。一方面, 这说明 EVA-g-MAH 在 PA66 基体中分散得很好, 二者的相容性很好; 另一方面, 两相的界面结合力也变得很强, 材料的断裂已不发生在两相界面上。这种界面形态的变化, 直接引起材料宏观力学性能的变化。

表 2 中列出了几种共混物的冲击强度, 对于 PA66/ EVA3307 和 PA66/ EVA2805, 在冲击断裂过程中, EVA 颗粒与基体间的界面发生空洞化, 颗粒间的基体略有塑性变形, 此时能量耗散的主要途径是颗粒界



(a) PA66/ EVA3307 (70/ 30) (b) PA66/ EVA3307-g-MAH (70/ 30) (c) PA66/ EVA2805 (70/ 30)
(d) PA66/ EVA2805-g-MAH(A) (70/ 30) (e) PA66/ EVA2805-g-MAH(B) (70/ 30)

图1 PA66/EVA和PA66/EVA-g-MAH共混物冲击断面的SEM照片($\times 3000$)

Fig. 1 SEM photographs of fracture surfaces of PA66/EVA and PA66/EVA-g-MAH blends

面引起的空洞化,而它耗散的能量是较少的,这与材料较低的冲击强度相对应。与纯PA66相比,冲击强度的提高不明显。而对于PA66/EVA3307-g-MAH、PA66/EVA2805-g-MAH(A)和PA66/EVA2805-g-MAH(B),其断面基体出现了拉丝状的塑性变形,属于剪切屈服的破坏机制^[8],因此,冲击过程中样品耗散大量的冲击能量,冲击强度得以大幅度提高。从表2可以看出,PA66/EVA3307-g-MAH的冲击强度较之PA66/EVA3307、纯PA66提高了11倍多。PA66/EVA2805-g-MAH(A)的冲击强度比PA66/EVA2805提高了8倍多,比纯PA66提高了12倍多。两种接枝的EVA都取得了满

表2 PA66/EVA共混物和PA66/EVA-g-MAH共混物的冲击强度

Tab.2 The impact strength of PA66/EVA and PA66/EVA-g-MAH blends

增韧剂品种	接枝物的接枝率 / %	简支梁缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
纯PA66		6.7
PA66/EVA3307	0	6.8
PA66/EVA2805	0	9.4
PA66/EVA3307-g-MAH	0.8998	80.8
PA66/EVA2805-g-MAH(A)	0.5819	88.2
PA66/EVA2805-g-MAH(B)	1.2131	67.7

注:所有PA66/EVA的配比均为70/30。

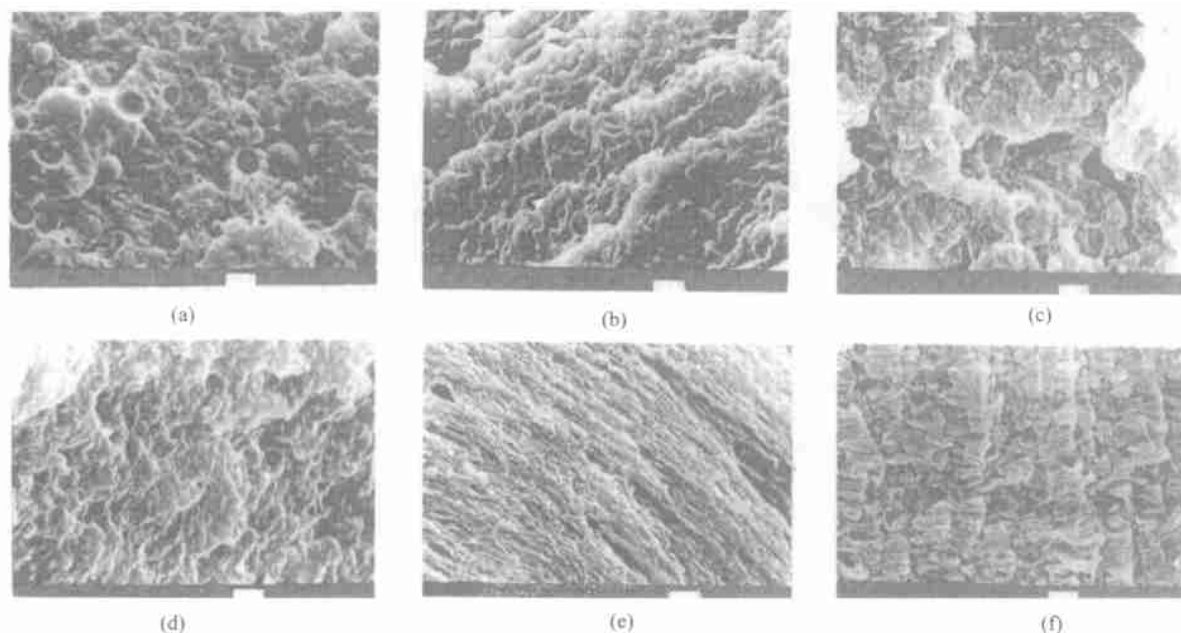
意的增韧效果。

表2还对比了两种接枝率不同的EVA2805-g-MAH(A)和EVA2805-g-MAH(B)对PA66的增韧效果。结果显示,接枝率较高的EVA2805-g-MAH(B)的增韧效果反而不如接枝率较低的EVA2805-g-MAH(A)。原因可能有两个:首先,EVA2805-g-MAH(B)在制备过程中为了追求较高的接枝率,使用的引发剂较多,造成接枝物的交联程度较深,熔体粘度很大,熔体流动速率值由于太小而无法测得(见表1)。熔融挤出过程中,粘度很大的EVA2805-g-MAH(B)在粘度较小的PA66中分散的不均匀,增韧效果差。其次,由于EVA2805-g-MAH(B)上接枝了较多的MAH,熔融挤出过程中与PA66反应生成了较多的PA66-EVA共聚物,同样限制了EVA分子链在PA66基体中的分散。因此,在EVA-g-MAH原位反应增韧PA66的过程中,不必追求很高的接枝率,较低的接枝率就能取得较满意的增韧效果。对照图1(d)、(e)这两种共混物冲击断面的SEM照片,可以清楚地看到,两种共混物微观界面形态的差异决定了它们冲击强度的不同。图1(e)中没有呈现图1(d)中那么强烈的拉丝状变形,证明PA66/EVA2805-g-MAH(B)中两相的界面结合力不如PA66/EVA2805-g-MAH(A),PA66基体的塑性变形也更小,因而冲击强度下降。

2.2 接枝物含量对 EVA 界面形态和力学性能的影响

图 2 中给出了 EVA 接枝物含量不同时, PA66/ EVA-g-MAH 共混物样品冲击断面的 SEM 照片。从图中可以看到, PA66/ EVA3307-g-MAH (95/ 5) [图 2(a)] 中仍然存在许多清晰可见的由于 EVA 粒子被拉脱而造成的光滑的球状孔穴或突出物。这说明加入的少量接枝物并未有效地改善两者的相容性, 界面粘接力并未得到明显提高。随着 EVA3307-g-MAH 用量的提高 [图 2(b)、(c)、(d)], 断面上已看不到球状空

洞, 界面已不明显, 而代之以阶梯状的波纹。这些波纹是由 EVA3307-g-MAH 粒子受到冲击时引发的银纹相互终止形成的。当 EVA3307-g-MAH 的用量提高到 30 份时 [图 2(e)], 断面呈强烈的拉丝状变形, 说明此时两相的界面结合力相当强, 使得断裂发生在 PA66 基体中, 而不是在两相的界面。断裂处的 PA66 被延展伸长, 呈典型的韧性断裂。而当 EVA3307-g-MAH 的用量进一步提高时 [图 2(f)], EVA3307-g-MAH 共混物的断裂面为层状结构, 界面结合力反而下降。



(a) PA66/ EVA3307-g-MAH(95/ 5) (b) PA66/ EVA3307-g-MAH(90/ 10) (c) PA66/ EVA3307-g-MAH(85/ 15)
(d) PA66/ EVA3307-g-MAH(75/ 25) (e) PA66/ EVA3307-g-MAH(70/ 30) (f) PA66/ EVA3307-g-MAH(60/ 40)

图 2 不同接枝物含量的 PA66/ EVA3307-g-MAH 共混物冲击断面的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of fracture surfaces of PA66/ EVA3307-g-MAH blends ($\times 3\ 000$)

共混物界面形态随着 EVA 3307-g-MAH 用量的增加而发生的变化, 直接影响到共混物宏观力学性能的变化。图 3 是共混物的冲击强度随着 EVA 3307-g-MAH 用量增加而变化的实验结果。一开始, 冲击强度随

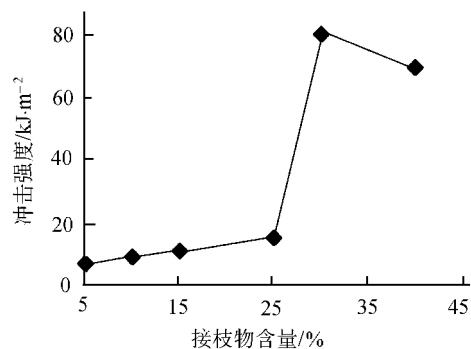


图 3 接枝物含量对 PA66/ EVA3307-g-MAH 冲击强度的影响

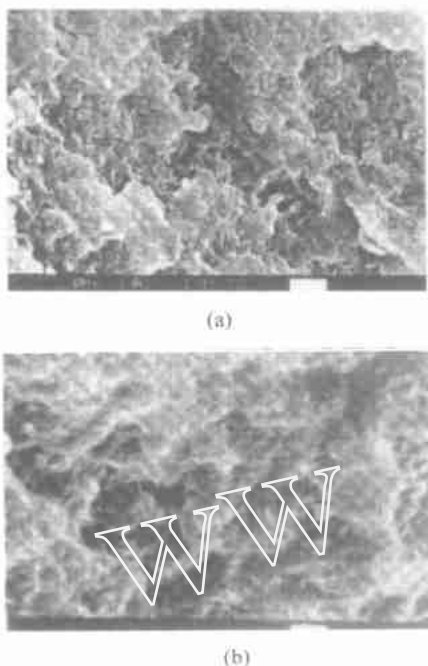
Fig. 3 The effect of EVA-g-MAH amount on the impact strength of PA66/ EVA3307-g-MAH blends

EVA3307-g-MAH 用量的增加而缓慢增加, 幅度很小。当用量达到 30 份左右时, 共混物出现了脆 - 韧转变, 冲击强度急剧增加, 出现峰值。进一步增加 EVA 接枝物含量, 冲击强度有所下降。在熔融挤出 PA66/ EVA3307-g-MAH 的过程中, EVA3307-g-MAH 中的酸酐与 PA66 末端胺基原位发生化学反应, 生成 EVA-PA66 共聚物。该共聚物分散在两相界面上, 起到类似表面活性剂的作用, 降低了表面张力, 增加了两相分子链之间的渗透, 提高了两相的相容性。同时, EVA-PA66 共聚物将 EVA 和 PA66 连接起来, 确保了应力在基体与分散相之间的有效传递, 使得共混物呈韧性破坏, 冲击强度得到提高。当共混物 EVA3307-g-MAH 的含量少时, 共混物受外力作用, EVA 粒子引发的银纹和剪切带不能有效地被周围的 EVA 终止, 易于演变成破坏性裂缝而使材料破坏, 共混物的冲击强度低。当 EVA3307-g-MAH 的含量达到 30 份时, EVA 周

围产生的应力场相互交叠,引发的银纹和剪切带能有效地得到终止,共混物出现脆-韧转变,冲击强度大幅提高。进一步增加 EVA3307-g-MAH 的用量,PA66 与 EVA3307-g-MAH 生成了许多的 PA66-EVA 共聚物,使得分子链的迁移受到限制,导致分散相分布不均,冲击强度下降。

2.3 三种改性聚烯烃增韧 PA66 效果的对比

作为对比,也将 PE 和 PP 接枝改性后进行了增韧 PA66 实验,结果见图 4 和表 3。对照图 4 中的(a)、(b)和图 1(d)三种改性聚烯烃增韧 PA66 共混物的冲击断



(a) PA66/PE-g-MAH(70/30) (b) PA66/PP-g-MAH(70/30)

图 4 改性聚烯烃增韧尼龙 66 共混物冲击断面的 SEM 照片(×3 000)

Fig. 4 SEM photographs of fracture surfaces of PA66/modified polyolefin blends(×3 000)

面的 SEM 照片可以发现,PA66/PE-g-MAH 和 PA66/PP-g-MAH 的断面上,只是出现了许多银纹相互终止而产生的阶梯状波纹,而 PA66/EVA2805-g-MAH(A) 的断面上则出现了基体强烈的拉丝状塑性变形。这些界面形态的差异,表明 PA66/EVA2805-g-MAH(A) 中两相界面间的结合力要比 PA66/PE-g-MAH 和 PA66/PP-g-MAH 强得多,应力在两相间的传递也有效得多,PA66 基体的塑性变形也更大。表 3 中三种共混物的宏观冲击性能的差异直接反映了微观形态的变化。PA66/EVA2805-g-MAH(A) 的冲击强度分别是 PA66/PE-g-MAH 和 PA66/PP-g-MAH 的 4 倍和 8 倍。这是由于一方面 PE 和 PP 是非极性的,与强极性的 PA66 的相容性很差,而 EVA 分子链中引入的 VA 和

MAH 基团提高了分子链的极性,使之与 PA66 的相容性有所增强。另一方面,PE 和 PP 易结晶,比较脆,增韧效果有限。而 EVA 分子链中引入的 VA 和 MAH 基团降低了 EVA 的结晶能力,使得 EVA 变得柔韧,成为了一种弹性体,增韧效果相应提高。

表 3 改性聚烯烃增韧尼龙 66 共混物的冲击性能

Tab. 3 The impact strength of toughened PA66/modified polyolefin

聚烯烃增韧尼龙 66 共混物	接枝物的接枝率 / %	简支梁缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
PA66/PE-g-MAH	0.3818	22.4
PA66/PP-g-MAH	0.3008	11.4
PA66/EVA2805-g-MAH(A)	0.5819	88.2

注:所有 PA66/PO 的配比均为 70/30。

3 结论

(1) PA66 和 EVA 是不相容的,界面形态很差。PA66 和 EVA-g-MAH 在熔融共混过程中发生了原位化学反应,生成的共聚物改善了分散相在基体中的分散状况,使得两相的相容性提高。同时它还增强了两相界面的结合力,使得应力能够在两相间有效地传递。结果,共混物界面形态的改善直接影响了宏观的力学性能,PA66/EVA-g-MAH 共混物的冲击强度较之纯 PA66、PA66/EVA(70/30) 共混物提高了 12 倍。

(2) EVA-g-MAH 的用量对 PA66/EVA-g-MAH 的界面形态和力学性能影响很大。随着 EVA-g-MAH 用量的增加,共混物界面形态的改善逐渐明显,冲击强度不断提高。当 PA66/EVA-g-MAH = 70/30 时,共混物出现脆韧转变,冲击强度达到最大。进一步提高 EVA-g-MAH 的用量,界面结合力反而变差,冲击强度降低。

(3) 对比 PA66/EVA-g-MAH、PA66/PE-g-MAH 和 PA66/PP-g-MAH 三种共混物的增韧效果,EVA-g-MAH 对 PA66 的增韧效果优于 PE-g-MAH 和 PP-g-MAH。

参考文献:

- [1] BYUNG KYU KIM, SANG YUN PART, SANGJIN PARK. Morphological, thermal and rheological properties of blends. Polyethylene/nylon 6, polyethylene/nylon 6/ (maleic anhydride-polyethylene) and (maleic anhydride-g-polyethylene)/nylon 6[J]. European Polymer Journal, 1991, 27(4-5): 349 ~ 354.
- [2] A. GONZALEZ MONTIEL, H. KESKKULA, D. R. PAUL. Impact modified nylon 6/polypropylene blends. I. Morphology-property relationships[J]. Polymer, 1995, 36(24): 4 587 ~ 4 603.
- [3] MARTIN VAN DUIN, MARCEL AUSSEMS, REIN. J. M BORGREVE. Graft formation and chain scission in blends

- of polyamide-6 and -6,6 with maleic anhydride containing polymers[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1998, 36(1): 179 ~ 188.
- [4] R. A. KUDVA, H. KESKKULA, D. R. PAUL, et al. Morphology and mechanical properties of compatibilized nylon-6/polyethylene blends [J]. Polymer, 1999, 40 (22): 6 003 ~ 6 021.
- [5] ANDREA LAZZERI, MACRO MALANIMA, MARIANO PRACELLA. Reactive compatibilization and fracture behaviour in nylon 6/VLDPE blends [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(14): 3 455 ~ 3 468.
- [6] J. DUAVLL, C. SELLITTI, V. TOPOL KARAEY, et al. Effect of compatibilization on the properties of polyamide 66/polypropylene (75/25 wt/wt) blends [J]. Polymer, 1994, 35 (18): 3948 ~ 3957.
- [7] A. GONZALEZ-MONTIEL, H. KESKKULA, D. R. PAUL. Morphology of nylon 6/polypropylene blends compatibilized with maleated polypropylene [J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1995, 33(12): 1751 ~ 1767.
- [8] 于中振, 欧玉春, 冯宇鹏. 界面相互作用对尼龙 6/聚乙烯共混物形态结构和流变行为的影响 [J]. 高分子学报, 1995, (5): 566 ~ 571.

《中国塑料》征订启事

国内邮发代号: 82 - 371 全国各地邮局均可订阅

《中国塑料》是国家科委和国家新闻出版署批准的全国性(中央级)科学技术期刊, 国内外公开发行, 由中国塑料加工工业协会、轻工业塑料加工应用研究所主办。属全国中文核心期刊, 中国科技论文统计与分析源期刊, 美国工程索引(EI)、美国化学文摘(CA)收录核心期刊。

《中国塑料》以推动塑料工业的科技进步和发展为己任, 准确报道国内外塑料工业的发展趋势, 及时反映塑料工业的发展动态, 注重创造性、新颖性、实践性、可靠性; 以学术水平高、内容丰富为特色, 得到了广大读者的充分肯定, 成为行业中最有影响力的杂志之一。

《中国塑料》为月刊, 每月 26 日出版, 全国统一刊号为 CN11 - 1846/ TQ, 国内邮发代号 82 - 371, 全国各地邮局均可订阅, 逾期未订者可直接向本杂志社发行部订阅; 2003 年订价为 16 元/期, 全年 12 期, 共计 192 元。

在网络技术飞速发展的今天, 杂志社还创办了《中国塑料》电子版——www.plaschina.com.cn, 网上刊载了《中国塑料》自创刊以来所刊登的文章的全部摘要, 同时还发布大量业界新闻和新技术以及市场信息, 欢迎点击!

《中国塑料》杂志社发行部

地址: 北京阜成路 11 号 邮政编码: 100037 联系人: 刘琳玲

电话: 010 - 68905253 传真: 010 - 68457902

网址: www.plaschina.com.cn 电子信箱: chinplas@public.bta.net.cn

国外读者请向中国国际图书贸易公司订阅, 代码: M4125

地址: 北京市车公庄西路 35 号(邮编: 100044)