

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.02.008

不同金属离子 EAA 型离聚体的制备与表征

王瑞华, 李长宇, 于晓璐, 黄兆阁

(青岛科技大学, 山东青岛 266042)

摘要: 利用熔融中和的方法, 用 NaOH, $Mg(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ 制备了以乙烯-丙烯酸聚合物 (EAA) 为基体的 EAA-Na, EAA-Mg 和 EAA-Zn 三种离聚体。通过傅立叶变换红外光谱仪、热失重分析仪、广角 X 衍射仪、偏光显微镜和扫描电子显微镜对最终产物进行了表征分析。结果表明, 采用实验方法成功制备出了三种离聚体, 金属离子的种类对反应过程有较大的影响, 同时金属离子的引入提高了 EAA 的热稳定性, 但都使得 EAA 的结晶度有不同程度下降; 通过对三种离聚物断面的观察, 发现其海-岛相结构随着离子基团的不同而明显不同。

关键词: 乙烯-丙烯酸聚合物; 碱金属离子; 离聚体

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)02-0036-05

Preparation and Characterization of EAA Ionomer of Different Metal Ions

Wang Ruihua, Li Changyu, Yu Xiaolu, Huang Zhaohe

(Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Three kinds of ionomers of EAA-Na, EAA-Mg and EAA-Zn based on ethylene acrylic acid (EAA) were prepared with NaOH, $Mg(OH)_2$ and $Zn(OH)_2$ alkali metals by melt neutralization reaction. The final products was characterized by Fourier transform infrared spectrometer, thermogravimetric analysis, wide angle X diffractometer, polarizing microscope and scanning electron microscope. The results showed that three ionomers were prepared successfully by this method. It was found that the types of metal ions had a great influence on the reaction process. At the same time, the thermal stability of EAA was increased by the introduction of metal ions, but the crystallinity of EAA was decreased. Through the observation of the cross-section, it was found that the sea-island phase structure was obviously different with the ionic groups.

Keywords: ethylene acrylic acid; alkali metal ion; ionomer

离聚体是指大分子主链上含有少量离子基团的聚合物, 离子基团的含量一般不会超过 15%。离聚体中既有离子键也有共价键, 离子键可以将离子对聚集在一起, 形成类似交联的结构, 因此赋予离聚体材料独特的结构和性能^[1-2], 此特性可以使其应用于增容剂、包装材料、导电材料、胶粘剂、涂料等领域^[3-5]。离聚体的制备方法主要为熔融共聚法和接枝法。赵江等^[6]研究了中和度对离聚体结晶性能的影响; 吴波等^[7]利用动态中和的方法制备了乙烯-丙烯酸聚合物 (EAA) 的钙离聚体, 并计算了产物的实际中和度; 王林等^[8]使用熔融法成功制备了三元乙丙橡胶接枝马来酸锌的离聚体, 利用正交法探

究了不同因素对产物接枝率的影响; 李爱平等^[9]利用氯化聚乙烯接枝马来酸酐制备的离聚物与无规共聚聚丙烯进行了共混研究, 发现适量的离聚物加入后, 能提高共混材料的强度; 杨叶华等^[10]以聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 为基体, 以熔融共混的方式制备了 PET 离聚体, 发现离子基团的引入降低了 PET 的结晶度; 孔令光等^[11]利用离聚物作为增容剂成功提高了 PET/热致液晶聚合物共混体系的相容性; 夏英等^[12]利用聚丙烯与马来酸钠熔融聚合制备了一种离聚体, 并成功利用其增强了聚丙烯/乙烯-乙酸乙烯酯复合材料。

笔者利用熔融中和的方法以 EAA 为基体, 利

通讯作者: 黄兆阁, 副教授, 主要研究方向为高分子材料与工程 E-mail: 13808986601@163.com

收稿日期: 2017-11-16

引用格式: 王瑞华, 李长宇, 于晓璐, 等. 不同金属离子 EAA 型离聚体的制备与表征 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(2):36-40.

Wang Ruihua, Li Changyu, Yu Xiaolu, et al. Preparation and characterization of EAA ionomer of different metal ions[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):36-40.

用不同的碱金属体系制备了 EAA-Na, EAA-Mg 和 EAA-Zn 三种离聚体,并对产物进行了表征与分析,探究了不同金属离子对产物微观结构的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

EAA: Primacor3460, 美国陶氏公司;

NaOH, Mg(OH)₂, Zn(OH)₂: 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂;

抗氧剂 1010: 张家港保税区优诺商贸有限公司;

聚乙烯蜡: 青岛赛诺化工有限公司。

1.2 主要仪器设备

哈克转矩流变仪: Rheomix OS 型, 德国 Haake 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Vertex70 型, 德国 Bruker 公司;

热重 (TG) 分析仪: 1SF 型, 瑞士梅特勒-托利多公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6700F 型, 日本电子公司;

广角 X 射线衍射 (WAXD) 仪: Ultima IV 型, 日本理学株式会社;

偏光显微镜 (PLM): OLYMPUS 型, 元中光学仪器国际贸易有限公司。

1.3 试样制备

基本配方如下: EAA 50 g, 聚乙烯蜡 3.5 g, 抗氧剂 1010 0.18 g。NaOH, Zn(OH)₂, Mg(OH)₂ 分别为 1.078, 1.332, 0.777 g。

设定哈克转矩流变仪的温度为 180℃, 转速为 55 r/min, 按配方称取各原料, 依次加入 EAA、聚乙烯蜡、抗氧剂和金属离子化合物, 反应时间 12 min, 中和度 70%, 然后排料, 分别制备三种金属离子的离聚体。以 NaOH, Zn(OH)₂, Mg(OH)₂ 制得的离聚体分别记为 EAA-Na, EAA-Zn, EAA-Mg。

1.4 测试与表征

红外光谱分析: 将试样在 150℃, 15 MPa 条件下在油压机上熔融压膜 5 min, 在室温下自然冷却, 以空气为参比, 采用 FTIR 仪进行测试, 扫描范围 4000~400 cm⁻¹, 取 2000~1000 cm⁻¹ 范围分析。

转矩流变仪分析: 通过扭矩-时间关系曲线来分析密炼机内的交联反应情况。

TG 分析: N₂ 气氛, 测试温度范围 20~650℃, 升温速率 10℃/min。

SEM 分析: 采用液氮低温淬断制备样品, 并在断裂面表面进行喷金, 观察其断裂面形貌。

WAXD 分析: 将样品在 160℃, 5 MPa 条件下用油压机熔融 3 min 压成有一定厚度的薄膜, 利用 WAXD 仪测试。测试条件为 Cu 靶, K_α 射线, 波长为 0.154 nm, 电流为 40 mA, 电压为 40 kV, 衍射角 (2θ) 为 2°~40°, 扫描速率为 3°/min。

PLM 观察: 将试样在 180℃ 下用热台熔融压制成 10 μm 厚的薄膜, 然后将试样迅速移至 70℃ 下等温结晶 1 h, 然后自然冷却至室温, 然后用 PLM 对其结晶形态进行观察。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

利用羧酸与羧酸盐红外光谱的区别, 可以表征产物的生成^[13], 红外分析结果如图 1 所示。EAA 与三种离聚体在 1700 cm⁻¹ 左右存在一个吸收峰, 此峰为 EAA 共聚物中羧酸羰基的吸收峰, 在 1460 cm⁻¹ 左右存在一个吸收峰, 此峰为乙烯链段的吸收峰。除此之外, 在 1559 cm⁻¹ 处出现羧酸钠的特征吸收峰, 在 1623 cm⁻¹ 处出现了羧酸镁的特征吸收峰, 在 1592 cm⁻¹ 处出现了羧酸锌的特征吸收峰, 说明 EAA 与三种金属离子均发生了反应, 并且离子基团均成功接枝到了 EAA 分子链上。

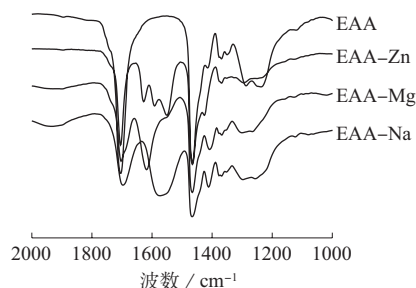


图 1 EAA 和三种离聚体的红外谱图

2.2 转矩流变仪分析

EAA 和三种离聚体的转矩-时间曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出, 纯 EAA 只有一个加料峰, 之后 EAA 的熔融转矩迅速下降, 达到一定值后便不再变化; 而在加入碱的体系中, 除了加料峰外, 在反应一段时间后扭矩开始缓慢上升, 并且加料后体系的转矩下降程度要大。说明在密炼过程中, 碱的加入起到了润滑的作用, 同时三种离聚体发生了离子交联反应, 形成了物理交联点, 从而限制了分子链的运动, 熔体黏度升高, 流动性变差, 表现为转矩增大, 且随着反应的进行交联程度越来越高, 转矩也越来越大, 最终反应结束趋于一个稳定值。比较三种离

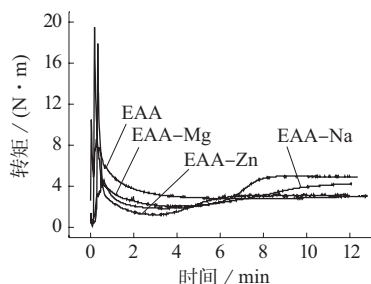


图2 EAA 和三种离聚体的转矩-时间图

聚体的转矩变化, EAA-Na 在 4 min 时转矩便开始上升, 且随着时间的延长转矩不断增大, 超过 10 min 后开始趋于恒定; EAA-Mg 的转矩-时间曲线的反应峰从 5 min 开始, 到 8 min 后趋于恒定; EAA-Zn 的转矩曲线在 3 min 时便开始上升, 大约 6 min 后转矩趋于平衡; 这说明金属离子的种类直接影响着离聚体的交联速度与交联程度。

2.3 TG 分析

TG 分析是评价聚合物热稳定性最直观的方法, EAA 与三种离聚体的 TG 曲线见图 3。

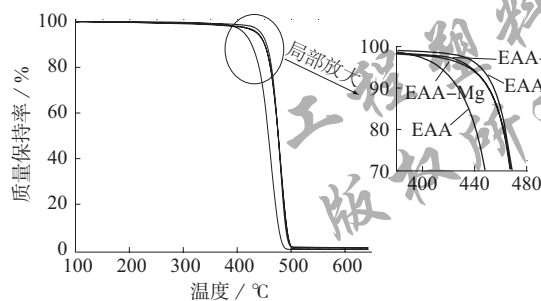


图3 EAA 和三种离聚体的 TG 曲线

从图 3 可以看出, 三种离聚体的 TG 曲线均在纯料的右方, 表明离子化后 EAA 的热稳定性提高; 但是不同离子的 TG 曲线基本相同, 只有 EAA-Na 的初始分解温度比其他两种略高。这是因为离子化后离聚体中生成的金属离子键具有较大的吸引力, 能够将离子对聚集在一起, 形成一种类似交联的结构, 这种交联使聚合物的热稳定性得到提高; 当中和度达到 70% 时, 离子种类对其热稳定性的影响较小。

2.4 WAXD 分析

离聚体存在一个特征, 即无关阳离子种类所有离聚体都存在着离子峰, 但离子峰的大小和位置取决于阳离子的性质。为了研究 EAA 型的三种离聚体是否存在离子峰以及离子峰位置差异, 设定 WAXD 的扫描范围为 $2^{\circ} \sim 40^{\circ}$, 对材料中和前后的衍射峰进行对比, 见图 4、图 5。

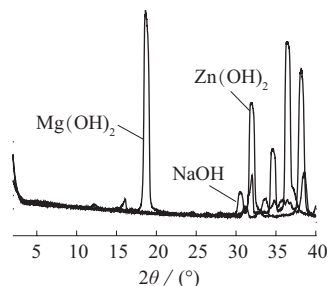


图4 三种碱的 WAXD 谱图

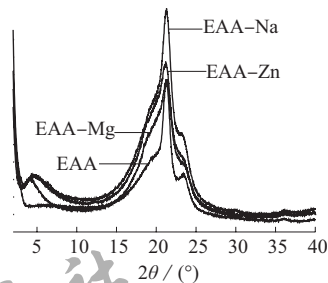


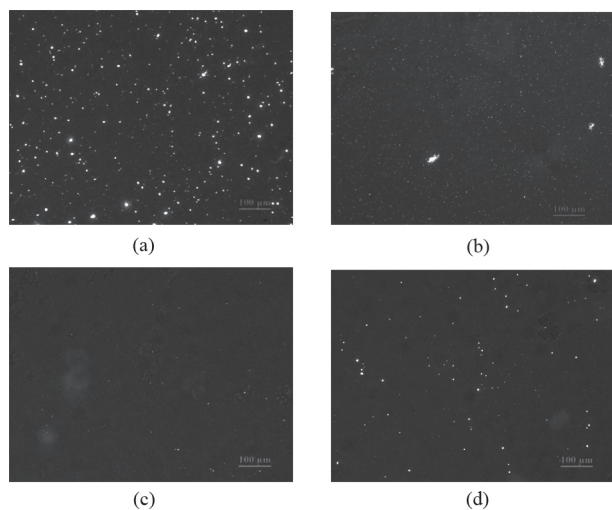
图5 EAA 和三种离聚体的 WAXD 谱图

从图 5 可以观察到, 2θ 在 22° 左右时, 四种物质都出现了一个衍射峰, 这个衍射峰是 EAA 中的乙烯链段的结晶峰, 金属离子的引入并没有改变这个结晶峰的位置, 只改变了峰面积的大小和峰的高度, 说明反应过程并未改变主链的晶型结构, 但改变了结晶的程度。另外, 在图 5 上 2θ 为 $4^{\circ} \sim 5^{\circ}$ 的位置上出现了新的衍射峰, 而在图 4 并未看到三种碱在该位置有衍射峰, 因此排除三种碱, 推测该峰为中和反应后形成的离子峰, 即离子微区的衍射峰, 中和后金属离子的引入形成的离子聚集区与聚合物基质的相容性差别较大, 因此在基质中明显的相分离出来, 这部分结构出现了自己的衍射峰-离子峰, 说明有离聚体的生成。

为了进一步探究交联后离聚体的结晶性能, 用 PLM 进行观察分析, 结果见图 6。从图 6 可看出, EAA 纯料的结晶区域较多, 结晶性能较好, 而交联后的离聚体中结晶区明显减少, 由于乙烯链段结构规整, 会形成部分结晶区, 但引入金属离子后使材料的结晶度降低。主要是金属离子的加入影响乙烯链段的结晶区结构或形成新的晶型, 但会破坏原分子链的规整性, 结晶性能一般会变差^[14-15]。并且还发现, 不同金属离子对结晶度的破坏程度不同, 镁离子的破坏程度最大, 而钠离子使得结晶相尺寸明显变小。

2.5 SEM 分析

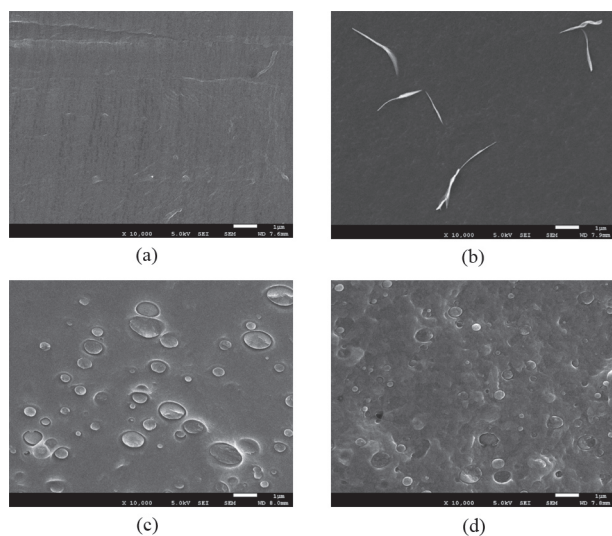
离聚体的微观结构形态与离子对的含量、金属



a—EAA ; b—EAA-Na ; c—EAA-Mg ; d—EAA-Zn

图6 EAA 和三种离聚体的 PLM 照片

离子的种类等都有关系,为了探究三种不同离聚体和纯料的微观形貌差异,利用液氮低温脆断样品,并用 SEM 观察其断裂面形貌,图 7 为放大 10 000 倍后的照片。从图 7 可以看出, EAA 和三种离聚体的 SEM 照片有明显差异,在相同放大倍数下,纯 EAA 的断面形貌属于均相结构,不存在相分离区域。而离聚体的 SEM 照片中则出现许多不规则的聚集体,无规地分散在基体中,证明三种离聚体中都生成了离子微区结构。并且三种离聚体的聚集体形态各不相同, EAA-Na 中离子微区是片层羽毛状,而在 EAA-Mg 和 EAA-Zn 中离子微区是大小不一的颗粒,说明了离聚体中分散相形态与金属离子种类有很大关联。



a—EAA ; b—EAA-Na ; c—EAA-Mg ; d—EAA-Zn

图7 EAA 和三种离聚体的 SEM 照片

3 结论

(1) EAA-Na, EAA-Mg, EAA-Zn 的红外谱图在 1 559, 1 623, 1 592 cm^{-1} 处分别出现出现羧酸钠、羧酸镁和羧酸锌的特征吸收峰,表明采用熔融中和的方法制备 EAA 基离聚体的方法可行。

(2) 形成离聚体后扭矩有一定程度增加, EAA-Mg 的扭矩增加最大, EAA-Na 次之,而 EAA-Zn 增加幅度较小。

(3) 离聚体的热稳定性能皆有所提高, EAA-Na 的热稳定性最好。

(4) 离聚体中结晶区明显减少,结晶度较纯料有所下降,镁离子对结晶破坏程度最大,钠离子使结晶相尺寸明显变小。

(5) 不同金属离子引入后,在基体中形成的海-岛相结构明显不同, EAA-Na 中离子微区是片层羽毛状,而在 EAA-Mg 和 EAA-Zn 中离子微区是大小不一的颗粒。

参考文献

- [1] Eisenberg A, Hird B, Moore R B. A new multiplet-cluster model for the morphology of random ionomers[J]. *Macromolecules*, 1990, 23(18):4 098-4 107.
- [2] Thomas K, Mihoko N, Akihiro N, et al. Dynamic melt rheological properties of ionomers based on poly(ethylene-co-acrylic acid) and poly(ethylene-co-methacrylic acid)[J]. *International Journal of Polymeric Materials*, 2007, 56(2):135-145.
- [3] 于晓璐,徐慧,刘树骏,等. 羧酸型离聚体的研究进展 [J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(1):142-144.
Yu Xiaolu, Xu Hui, Liu Shujun, et al. Research progress of carboxylic acid type ionomer[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(1):142-144.
- [4] 吴波,郑贤,陈俊. 中和度对羧酸锌离聚体性能的影响 [J]. *石化技术与应用*, 2016, 34(2):11-13.
Wu Bo, Zheng Xian, Chen Jun. Effect of neutralization degree on properties of carboxylic zinc ionomer[J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2016, 34(2):11-13.
- [5] 刘大刚,谢洪泉. 羧酸型离聚体的研究进展 [J]. *合成橡胶工业*, 2004, 27(1):56-59.
Liu Dagang, Xie Hongquan. Research progress of carboxylate ionomers[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2004, 27(1):56-59.
- [6] 赵江,陈弦,李梅. 中和度对 EAA-Na 离聚体及 EAA-K 离聚体结晶形态的影响 [J]. *合成树脂及塑料*, 2015, 32(6):8-11.
Zhao Jiang, Chen Xian, Li Mei. Effects of neutralization degree of EAA-Na ionomer and EAA-K ionomer on the crystalline morphology[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2015, 32(6):8-11.
- [7] 吴波,陈弦,何波兵. 乙烯-丙烯酸钙离聚体的制备及研究 [J].

- 塑料工业,2011,39(4):14-16.
- Wu Bo, Chen Xian, He Bobing. Study and preparation of the calcium ionomer for EAA copolymer[J]. China Plastics Industry, 2011,39(4):14-16.
- [8] 王林,冯钠,张桂霞,等. 熔融法制备 EPDM-g-MAZn 离聚物影响因素的优化及表征[J]. 塑料科技,2011,39(12):42-45.
- Wang Lin, Feng Na, Zhang Guixia, et al. Optimization and characterization of the influencing factors on EPDM-g-MAZn ionomer prepared by melting method[J]. Plastics Science and Technology, 2011,39(12):42-45.
- [9] 李爱平,徐海青,曹莲,等. 氯化聚乙烯离聚物对 PP-R 性能的影响[J]. 工程塑料应用,2015,43(12):104-107.
- Li Aiping, Xu Haiqing, Cao Lian, et al. Effect of chlorinated polyethylene ionomers on properties of PP-R[J]. Engineering Plastics Application, 2015,43(12):104-107.
- [10] 杨叶华,王博成,胡涛,等. 聚对苯二甲酸乙二醇酯离聚物的合成与表征[J]. 塑料工业,2017,45(5):28-30,47.
- Yang Yehua, Wang Bocheng, Hu Tao, et al. Synthesis and characterization of poly(ethylene terephthalate) ionomer[J]. China Plastics Industry, 2017,45(5):28-30,47.
- [11] 孔令光,宁平,冉进成. 离聚物增容 PET/TLCP 共混物的研究及应用[J]. 工程塑料应用,2009,37(3):52-55.
- Kong Lingguang, Ning Ping, Ran Jincheng. Study on PET/TLCP compatibilized by ionomer and its application[J]. Engineering Plastics Application, 2009,37(3):52-55.
- [12] 夏英,王爽,贾腾,等. 离聚物的制备及其在 PP/EVA 复合材料中的应用研究[J]. 现代塑料加工应用,2013,25(4):33-36.
- Xia Ying, Wang Shuang, Jia Teng, et al. Preparation of ionomer and its application to PP/EVA composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2013,25(4):33-36.
- [13] 回瑞华,关崇新,侯冬岩. 羧酸及其盐红外光谱特性的研究[J]. 鞍山师范学院学报,2001,3(1):95-98.
- Hui Ruihua, Guan Chongxin, Hou Dongyan. Study on IR characteristics of carboxylic acid and their salt[J]. Journal of Anshan Teachers College, 2001,3(1):95-98.
- [14] 邹学良,徐建平. 熔融法制备聚乙烯离聚体及其性能研究[J]. 现代塑料加工应用,2011,23(6):25-28.
- Zou Xueliang, Xu Jianping. Study on properties of polyethylene ionomers and its preparation by melting method[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2011,23(6):25-28.
- [15] 冯钠,苑先佩,刘俊龙,等. 熔融法制备 PP-g-MAZn 离聚物的正交优化分析[J]. 合成树脂及塑料,2010,27(2):12-14.
- Feng Na, Yuan Xianpei, Liu Junlong, et al. Orthogonal design analysis for optimization of PP-g-MAZn ionomer prepared by melting method[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2010,27(2):12-14.

全耐塑料公布 29 亿美元的投资计划

法国塑料零部件供应商全耐塑料公布了投资 25 亿欧元(约合 29 亿美元)的计划,在未来四年里,提高新产能、研发新技术,包括在中国和印度新建工厂。

在投资者日新闻发布会上,这家汽车供应商表示,投资还将用于通过工业 4.0 及卓越运营来优化工业设施,并用于发展新规划及启动新的研究项目。

创新能力的提高将让该公司有能力应对汽车工业即将面临的挑战,包括无碳技术的发展、互联和自动驾驶汽车。

在无碳汽车领域,全耐塑料将自己定位为每种能源形式的存储供应商。该公司表示正在开发针对插电式混合动力汽车、涡轮增压发动机汽车和电动汽车的具体解决方案。该公司还参与了燃料电池的推进。

对于互联和自动驾驶汽车,全耐塑料把自己定位为互联集成商,并为此提高在外饰部件中集成雷达和传感器等复杂组件的创新能力。

全耐塑料表示:“到 2025 年,智能保险杠和智能后挡板将意味着更大的附加值和嵌入式智能。这些新定位将使全耐塑料能够追求长期盈利和价值创造上的增长。”

为了达到这些技术能力,该公司已经采取了许多措施:投资设在以色列的燃料电池研究中心 PO-CellTech;建设布鲁塞尔的新能源高级研究中心 Deltatech;在法国里昂附

近耗资 2350 万美元扩建其全球外饰配件与组件研发中心 Sigmatech。该公司还将于 2019 年在武汉设立燃料系统亚洲新测试与开发中心 Omegatech。

创新投资是全耐塑料保持其在外饰零部件领域的领先地位、成为未来推进能源的设备供应商战略的一部分。

投资计划还包括四家新工厂,一家在中国,一家在印度,两家在美国,都计划于 2018 年动工。美国的工厂包括位于南卡罗来纳州格里尔的工厂,这是该公司内部对工业 4.0 部署的试验工厂。

此外,该公司计划于 2019 年在印度、摩洛哥和斯洛伐克开设三家工厂。

在财务方面,全耐塑料相信,尽管有汇率波动的影响,其 2017 年的收入仍将达到 80 亿欧元(约合 94 亿美元),2016 去年的 69 亿欧元(约合 81 亿美元)增长近 16%。该公司预计,2021 年公司收入将达到 100 亿欧元(约合 118 亿美元)。

在市场增长方面,全耐塑料表示,其保险杠的市场占有率有望从 2017 年的 16% 提高至 2021 年的 19%。其燃料系统的市场占有率将从目前的 22% 提高到 2021 年的 25%。

就创新产品组合而言,该公司预计,其热塑性后挡板的市场占有率将从 2017 年的 40% 提高到 2021 年的 45%。该公司目前占有选择性催化还原系统 17% 的市场份额,计划于四年内增长到 26%。

(塑料新闻中国)