

丙烯酸共聚物增容 PA6/(E/VAL) 共混体系的研究

沈彦涵 王启飞 戚嵘嵘 刘翹楚 周持兴

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要 在聚酰胺 6(PA6) 和(乙烯/乙烯醇) 无规共聚物(E/VAL) 的共混体系(50/50) 中添加第三组分丙烯酸共聚物(简化为“AA”),研究了 AA 对共混体系相容性和性能的影响。红外光谱分析、差示扫描量热(DSC) 仪测试和流变实验证实,AA 与 PA6 间的氢键作用及其与 E/VAL 之间的酯化作用,削弱了 E/VAL 与 PA6 间氢键的作用;同时通过扫描电子显微镜观察到适量地添加 AA 可引起共混体系的相分离,在保证材料具有一定阻隔性能的同时,提高了材料的力学性能。

关键词 (乙烯/乙烯醇) 共聚物 聚酰胺 6 增容剂 氢键

(乙烯/乙烯醇) 无规共聚物(E/VAL) 是一种具有优异阻隔性能的热塑性树脂,还兼有透明、耐候性和加工性能优良、力学强度突出等优点,其缺点是易结晶、脆性较大,极易吸水且吸湿后其阻隔性能明显下降。而聚酰胺 6(PA6) 具有良好的物理、力学性能和可加工性,可以弥补 E/VAL 的上述缺点。

笔者^[1] 在研究不同配比的 PA6/(E/VAL) 共混物的相容性及性能中发现,由于 PA6 与 E/VAL 之间可以发生诸如氢键等相互作用,确保体系一定的相容性,但力学性能不够理想。为了提高 PA6/(E/VAL) 共混物的力学性能和片层结构的稳定性,前人^[2~5] 尝试了通过对 PA6 或 E/VAL 进行改性来控制 E/VAL 在 PA6 基体中形成的片层结构,以达到提高材料阻隔性的目的。这种做法的缺点,一是提高阻隔性往往以牺牲材料的力学性能为代价;二是片层结构的形成对工艺条件的要求十分苛刻且很难重复。目前很少有人考察在 PA6/(E/VAL) 体系中加入第三组分后对体系结构和性能的影响。实际上,采用分子链上含有活性基团如—COOH 的共聚物可以与 PA6 和 E/VAL 中的官能团发生诸如氢键^[6] 等相互作用,所以在 PA6/(E/VAL) 共混体系中加入增容剂,就有可能通过其与 PA6、E/VAL 之间的相互作用来抑制 PA6 与 E/VAL 间的反应,有望得到类似于抑制 PBT 与 PC 间酯交换反应^[7~9] 的结果,确保体系力学性能的提高。

笔者在 PA6/(E/VAL) 共混体系中加入第三组分丙烯酸共聚物(简化为“AA”)作为增容剂,考察了 AA 对体系微观结构和宏观性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: II, 金山石化公司;

E/VAL: G170, 乙烯含量 48%, 日本 Karury 公司;

AA: 含有活性的羧基基团, 美国杜邦公司;

二甲苯: 化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 实验仪器、设备

双螺杆挤出机组: TSE-35 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: HTBH0X/1 型, 宁波海天塑料机械有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR) 仪: Paragon-1000 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

差示扫描量热(DSC) 仪: DSC-7 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-2150 型, 日本日立公司;

电子拉力机: Instron 4465 型, 美国 Instron 公司;

刻槽机、冲击试验仪: Uinversal 型, 英国 Ray-Run 公司;

平板流变仪: Gemini 200 Rheometer 型, 英国 Bo-lin 公司。

1.3 试样制备

将 E/VAL、PA6 放入到 80℃ 真空烘箱中干燥 16 h, 选择 PA6、E/VAL 的质量比为 50/50, 分别加入 1、3、5、7 份增容剂 AA, 在高速搅拌机中混合均匀, 装入双螺杆挤出机中, 控制机筒到口模的温度分别为 225、240、255、255、255℃, 螺杆转速为 100 r/min, 挤出造粒, 制得粒料。

使用注塑机将上述经干燥的粒料注射成型, 制得标准试样或样条。

1.4 性能测试

阻隔性能参照 ASTM D 2684-89 测试。

吸油值和吸油率测试方法为: 将样条裁切成 4 cm × 4 cm × 2 cm 的样品, 称重后装入盛有二甲苯的 25 mL 称量瓶中, 将瓶口密封后, 恒温 (20℃) 放置, 每隔 7 d 取出称重一次, 并根据下式计算样品的吸油值和吸油率:

$$\text{吸油值} = W_n - W_0$$

$$\text{吸油率} = [(W_n - W_0) / W_0] \times 100\%$$

式中: W_0 ——样品的初始质量;

W_n ——第 n 次称量时的样品质量。

吸油值表示在一定的时间间隔内所吸收溶剂的质量; 吸油率表示吸收的溶剂质量所占复合体系质量的百分比。吸油值和吸油率越大, 表明复合体系的阻隔性越差。

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试; 缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试。

流变性能测试: 动态频率扫描, 频率范围 0.01 ~ 100 Hz, 温度 230℃, 应变为 5%。

热力学性能测试: 称取约 5 mg 样品, 在 N_2 气氛下进行 DSC 测试, 先以 10℃/min 的升温速率从室温升至 250℃, 保温 3 min 以消除热历史, 再以 10℃/min 的降温速率降至室温, 然后以 10℃/min 的升温速率升温至 250℃, 观察 PA6/(E/VAL) 体系的结晶和熔融行为。

1.5 结构表征

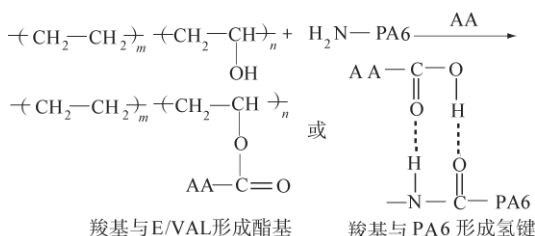
FTIR 分析: 热压法制样, 测试波长范围为 500 ~ 4000 cm^{-1} , 分辨率为 2 cm^{-1} ;

SEM 分析: 将试样在液氮下脆断, 用 SEM 观察微观形态并拍照。

2 结果与讨论

2.1 共混物结构的红外分析

增容剂 AA 的分子链上含有一 COOH 基团, 它既可以与 PA6 分子链上的端胺基发生化学反应, 又可与 PA6 分子链上的酰胺基团形成分子间的氢键, 另外其羧基与 E/VAL 之间也可能发生相互作用, 可能发生的反应式为:



为了考察 AA 对 PA6/(E/VAL) 体系的增容作用, 用 FTIR 进行了表征。图 1 给出了 PA6/(E/VAL)/AA 共混物在波数 500 ~ 4000 cm^{-1} 范围内的 FTIR 谱图。从图 1 可以看到, 在 1542、1636 cm^{-1} 和 3298 cm^{-1} 处分别出现了 PA6 酰胺基团中 N—H 的弯曲和伸缩振动峰、羰基的伸缩振动峰^[10], 同时在 3400 cm^{-1} 处还叠加着 E/VAL 中—OH 的红外吸收峰, 并且此处的峰会随着 AA 含量的增加而变得尖锐 (见图 1 中的曲线 3), 与之相对应的是在 1542 cm^{-1} 处 N—H 的弯曲振动峰也变得尖锐。此外, 加入 AA 后在 1734 cm^{-1} 处出现了很明显的酯基特征振动峰, 这很有可能是 AA 中的羧基与 E/VAL 的羟基发生作用而生成酯。

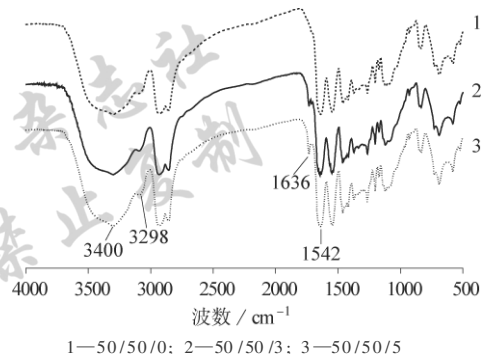


图 1 PA6/(E/VAL)/AA 共混物的 FTIR 谱图

根据振动光谱学的理论, 伸缩振动峰是否尖锐与伸缩振动的数目有关, 当羟基参与到氢键时, 对应—OH 的伸缩振动峰就会变宽, 强度也会增加^[11], 因此上述现象说明在 E/VAL 的羟基与 PA6 的酰胺基团之间所形成的氢键被加入的 AA 所破坏, 其原因有可能是 AA 与 PA6 之间的氢键作用强于 E/VAL 与 PA6 之间的相互作用所致。

由于所使用的 PA6 是用—COOH 封端的, 所以 AA 中的一 COOH 与 PA6 的端胺基发生反应的可能性较小, 因此二者之间的反应可能以分子间的氢键作用为主。同时酯基数量的增加, 则 E/VAL 的羟基减少, 意味着 E/VAL 与 PA6 形成的氢键减少。这两种作用导致了 E/VAL 与 PA6 之间的分子间氢键的强度减弱, 取而代之的是 AA 与 PA6、E/VAL 之间的更强的氢键作用, 进一步限制了 PA6 和 E/VAL 分子链的运动。

2.2 共混物的结晶和熔融行为

表 1 列出 PA6/(E/VAL)/AA 共混物的 DSC 分析数据。从表 1 可以看出, 共混体系中 E/VAL 的熔点和结晶温度均高于纯 E/VAL, 而 PA6 的熔点低于

表 1 PA6/(E/VAL)/AA 共混物的 DSC 分析数据

样 品	熔点/℃		结晶温度/℃	
	E/VAL	PA6	E/VAL	PA6
纯 E/VAL	157.3		138.5	
纯 PA6		219.4		174.8
50/50/0	161.5	213.4	146.4	179.1
50/50/1	161.2	213.4	145.5	179.0
50/50/3	161.5	214.6	146.5	177.6
50/50/5	162.8	213.8	145.4	176.7
50/50/7	161.4	213.7	146.0	176.2

纯 PA6, 结晶温度略高于纯 PA6。这表明 PA6 和 E/VAL 互相起成核剂的作用, PA6 对于 E/VAL 而言, 不仅促使 E/VAL 结晶而且使其结晶更完善, 从而导致 E/VAL 的熔点和结晶温度都升高。E/VAL 对 PA6 也起了成核剂作用而使其结晶温度提高, 但可能由于结晶快, 使 PA6 结晶颗粒小而不完善, 导致其熔点下降。而 AA 的加入对共混体系中 E/VAL 的结晶温度、熔点及 PA6 的熔点影响均不大, 没有明显的规律, 但共混体系中 PA6 的结晶温度随着 AA 的增加而有所降低, 这可能是由于 AA 与 E/VAL 的羟基作用(即上述的酯化作用)削弱了 E/VAL 对 PA6 的成核作用。

2.3 共混物的动态流变性能

图 2 为 PA6/(E/VAL)/AA 共混物的复合粘度与频率的关系曲线。从图 2 可以看出, 在 PA6/(E/VAL) 共混体系中加入 3 份 AA 后, 共混物的复合粘度比纯 E/VAL 和纯 PA6 都高。这是因为 AA 的加入使得 PA6 与 E/VAL 间的相互作用减弱, 而当频率提高时, 随着剪切作用的增强, 共混物的粘度大幅下降, 体现了非牛顿流体的剪切变稀特性; 随着频率进一步的提高, 共混物的粘度甚至低于纯 E/VAL 和纯 PA6 的粘度。同时也表明在高剪切作用下会使 E/VAL 与 PA6 之间形成的分子间的氢键受到破坏, 因为这种分子间氢键的作用要比 E/VAL 和 PA6 本身的分子内氢键要弱, 这与 C. S. Ha 等^[12]对 PA6/

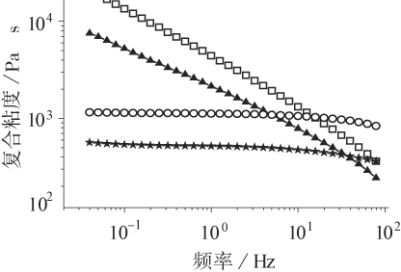


图 2 PA6/(E/VAL)/AA 共混物的复合粘度与频率关系曲线

(E/VAL) 共混物的研究所得的结论相一致。

图 3 为 PA6/(E/VAL)/AA 共混物的剪切弹性模量与频率的关系曲线。从图 3 也可以看出, 在测量的频率范围内, 两种共混体系的剪切弹性模量都高于纯 E/VAL 和纯 PA6 的剪切弹性模量(这是 PA6 与 E/VAL 相互作用的结果), 其中 PA6/(E/VAL)/AA 共混物的剪切弹性模量较 PA6/(E/VAL) 共混物有所下降, 即使到达高频区两者的剪切弹性模量之差仍基本维持在一个数量级。这说明 AA 与 PA6、E/VAL 之间发生了相互作用, 削弱了 E/VAL 与 PA6 之间的氢键作用。

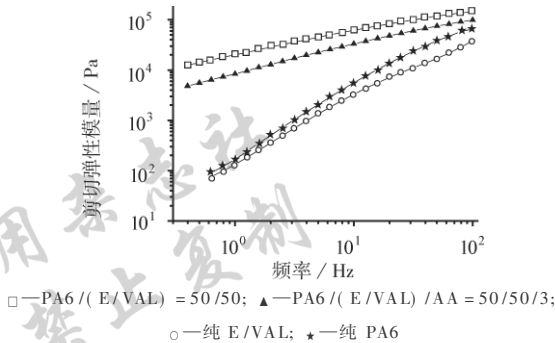
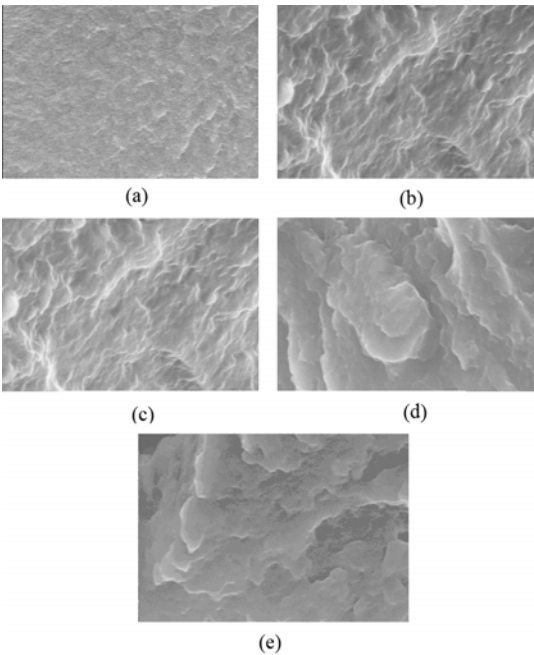


图 3 PA6/(E/VAL)/AA 共混物的剪切弹性模量与频率的关系曲线

2.4 共混物的微观形态

图 4 为 PA6/(E/VAL)/AA 共混物试样液氮脆



PA6/(E/VAL)/AA 配比为: a—50/50/0; b—50/50/1; c—50/50/3; d—50/50/5; e—50/50/7

图 4 PA6/(E/VAL)/AA 共混物试样液氮脆断面的 SEM 照片

断面的 SEM 照片。从图 4 可看出, 在 PA6/(E/VAL) 共混体系中加入 1 份 AA 时, 由于 AA 含量很低, 在共混物中所起的作用很小, 不足以使共混体系的形态发生变化; 当共混体系中加入 3 份 AA 时, 通过 AA 与 PA6 间的氢键作用及其与 E/VAL 之间的酯化作用, 破坏了 PA6 与 E/VAL 间的相互作用, 使体系的相容性受到一定程度的破坏, 因而可观察到相分离的发生(见图 4c); 当 AA 用量达到 7 份时, 过量的 AA 又在 PA6/(E/VAL) 共混物中起到了增容剂的作用, 虽然使 E/VAL 和 PA6 两相的分子间氢键受到破坏, 但是它又起到桥梁的作用而使共混体系的分散更加均匀, 部分区域的相分离消失, 故而两者的相界面变得模糊不清, 看不到明显的相分离现象, 见图 4e。

2.5 共混物的力学性能和阻隔性能

表 2 列出 PA6/(E/VAL)/AA 共混物的力学性能和阻隔性能。从表 2 可以看出, 在 PA6/(E/VAL) 共混体系中加入 AA 之后, 体系的力学性能得到明显提高, 表现为共混物的缺口冲击强度随着 AA 含量的增加而提高, 这可能是由于适当的相分离有利于应力传递的缘故; 共混物的拉伸强度相对于纯 E/VAL 而言也有较大的提高, 但是在 AA 的用量高于 3 份时, 共混物的拉伸强度又有所下降, 其原因可能是增容剂本身的强度低, 加之破坏了 PA6 大分子链之间的氢键所致。从表 2 还可看出, 在 PA6/(E/VAL) 共混体系中加入 AA 后, 共混物的阻隔性能略有下降, 甚至低于纯 PA6。这是因为阻隔性能与氢键有关, AA 的加入在一定程度上削弱了 PA6 与 E/VAL 间的氢键作用, 从而为溶剂分子的吸收和渗透提供了更多的空间和路径。但对于共混物的实际应用而言, 在保证具有一定阻隔性能的同时提高了材料的力学性能, 因此 PA6/(E/VAL)/AA 共混物的开发仍具有一定的现实意义。

表 2 PA6/(E/VAL)/AA 共混物的力学性能和阻隔性能

试样	缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	拉伸强度/MPa	透过率/%
纯 E/VAL	10.49	50.16	0.115
50/50/0	6.98	51.38	1.341
50/50/1	8.39	64.39	1.390
50/50/3	7.03	61.52	1.417
50/50/5	13.59	58.88	1.438
50/50/7	14.67	54.18	1.450
纯 PA6	15.62	74.74	1.395

3 结论

(1) FTIR、DSC 和流变实验的结果证实, 在

PA6/(E/VAL) 共混体系(50/50) 中加入 AA 之后, 通过 AA 与 PA6、E/VAL 间的相互作用削弱了 E/VAL 与 PA6 间的氢键作用, 使得体系的相容性受到一定程度的影响。

(2) 在 PA6/(E/VAL) 共混体系中加入 3 份 AA 时, 由于 AA 分别与 PA6 和 E/VAL 发生相互作用, 体系内会出现明显的相分离。

(3) AA 的加入使 PA6/(E/VAL)/AA 共混物的力学性能得到很大程度的提高, 而其阻隔性能稍有下降, 但不影响实际应用。

参考文献

[1] 王启飞, 戚嵘嵘, 周持兴. PA6/EVAL 共混物的相容性及性能的研究[J]. 中国塑料, 2005, 19(9): 35-38.

[2] Lagaron J M, Gimenez E, Gavara R. 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(6): 9531-9539.

[3] Pereis S, Laurienzo P, Laurienzo M. Study of blends of nylon6 with EVAL and a preliminary approach to films for packaging application[J]. J Appl Poly Sci, 1998, 68(8): 637-654.

[4] Russo P, Acierino D, Maio L D. Thermal and mechanical characterization of films from nylon 6/EVAL blends[J]. European Polymer Journal, 1998, 35(8): 1261-1268.

[5] Incarnato L, Acierino D. Influence of composition on properties of nylon 6/EVAL blends[J]. J Polym Sci B Polym Phys, 1999, 37(11): 2445-2455.

[6] 陈弦, 宣平. PA6 与 EAA 共混物分子间相互作用的研究[J]. 塑料工业, 2001, 29(4): 29-31.

[7] Devaux J, Godard P, Mercier J P. Bisphenol A polycarbonate poly (butylene terephthalate) transesterification: II Structure analysis of the reaction products by IR and 1 hand ¹³C NMR[J]. Polymer Engineering and Science, 1982, 20(1): 881-894.

[8] 何天白, 胡汉杰. 海外高分子科学的新进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 86.

[9] Halder R S, Joshi M, Misra A. Morphological studies on the blends of poly (butylenes terephthalate) and bisphenol a polycarbonate [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 39: 1251-1264.

[10] Yeh J T, Yao W H, Du Q G. Blending and barrier properties of blends of modified polyamide and ethylene vinyl alcohol copolymer[J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2005, 43(5): 511-521.

[11] Dai Lixing, Ying Lina. Infrared spectroscopic investigation of hydrogen bonding in EVAL containing PVA fibers[J]. Macromol Mater Eng, 2002, 287(9): 509-514.

[12] Ha C S, Ko M G, Cho W J. Miscibility of nylon 46 and ethylene-vinyl alcohol copolymer blends[J]. Polymer, 1997, 38(5): 1243-1246.

EFFECT OF COMPATILIZER AA ON COMPATIBILITY AND PROPERTIES OF PA6/(E/VAL) BLENDS

Shen Yanhan, Wang Qifei, Qi Rongrong, Liu Qiaochu, Zhou Chixing

(School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT The effects of compatilizer AA on the compatibility and properties of PA6/(E/VAL) blends were investigated. The results showed that the intensity of the hydrogen bond between E/VAL and PA6 was greatly reduced with the addition of AA due to the interaction between AA and PA6, AA and E/VAL. Phase separation between E/VAL and PA6 was observed by SEM when adding proper content of AA. The addition of AA improved the mechanical properties of PA6/(E/VAL) blends with a slight loss of barrier properties.

KEYWORDS ethylene/vinyl alcohol copolymer, polyamide 6, compatilizer, hydrogen bond

我国气辅注塑技术研发获重大突破

南昌大学承担的气体辅助注射成型技术研究及气辅注射成型机研制项目,最近在南昌通过江西省科技厅主持的验收。该项目的研制成功为推动我国注射成型技术的进步,为塑料制品企业改进气辅注塑工艺奠定了扎实的理论和实验基础。

专家认为,该项目率先于国内外对气辅注射成型进行了较为成熟的理论和实验研究,建立了三维薄壁制件的气辅注射成型充填过程数学模型,自主开发的一套基于 Windows 平台的气辅注射成型注气控制系统软件实用性较强,可以通过模拟注塑过程,提前发现成型工艺缺陷。采用据此建立的气辅注射成型实验装置成功地实现了气辅挤出,气辅压力控制范围大,相对误差小。

该项目通过对气体辅助注射成型过程中充模流动过程的 CAE 分析及对成型工艺和制品成型缺陷进行理论和实验研究,得出了气体辅助注塑制品的表现及内在质量与气体辅助注塑模具结构、操作工艺参数和原料物性参数之间的规律性关系,进而提出了可用于指导模具设计、工艺路线制定和操作的准则,并对气体注塑装置及相应控制系统进行了研制,提出了变积分-不完全微分-带死区的多模态智能 PID 跟踪控制算法。同时,在自主开发的实验设备上,对气辅成型的关键因素——气垫膜层的形成和影响进行了实验研究,对不同截面口模在不同工艺参数、不同物性参数条件下的气辅挤出进行了三维、非等温粘弹数值模拟,得到了各种场量分布。研究表明,应用该气辅技术生产时口模压力降较之传统工艺可降低 20%~30%,挤出胀大率由 10%~28% 降到 1% 以下。目前,该气辅注塑装置及技术已在江西省多家塑料制品企业投入运行,使用效果明显,能用传统注塑机生产出工艺复杂的薄壁制品,成为传统注塑机技术改造的更新换代产品。专家指出,该项目研究成果达国际先进水平,应进一步完善气辅注塑机,使其尽早实现产业化。(化工报)

燕山石化公司开发高刚性、高耐热均聚 PP

为满足我国家电、汽车等行业的需求,燕山石化公司研制开发了高刚性、高耐热均聚聚丙烯(PP),先后有 K1708、K1712 等产品问世,现已实现稳定的工业化批量生产。制得高刚性、高耐热均聚 PP 的途径,一是通过调整催化剂体系来

提高 PP 等规度;二是在 PP 中加入一定量的添加剂来改变其结晶形态。燕山石化公司通过小聚合试验,研究了不同催化体系对聚合产物性能的影响。试验结果显示,通过调整催化剂体系可有效提高 PP 大分子链的规整性,使 PP 等规度提高。试验筛选的添加剂体系可细化 PP 球晶,改善体系结晶形态,使体系的弯曲弹性模量提高 11%~27%,负荷热变形温度提高 6.7~21.0℃。

燕山石化公司的 K1708、K1712 产品可满足家电、汽车等行业的使用要求,产品已通过 SGS 认证,其综合性能与进口产品相当。生产工艺路线可行,易于实现稳定的工业化批量生产。(工塑网)

我国塑料原料进口仍将劲增

据 Nexant Chem Systems 发布的最新研究报告,中国进口塑料原料仍将强劲增长,过去两年对中国进口聚合物的需求可能下降的担心是多余的。因为研究显示,尽管中国进口塑料新料的需求增速放缓,但同期进口废旧塑料在迅速增长。该机构称,2005 年中国进口各类废弃塑料的量已升至近 500 万 t,是 2002 年的 1 倍多。从进口新料转向进口废旧塑料,主要是因为新料价格较高,而中国市场价格非常敏感,如果新料价格下降,其进口量将会再次明显增长。(化工报)

宝理塑料公司将扩大液晶聚合物的产能

最近日本宝理塑料公司宣布将扩大其富士工厂液晶聚合物(LCP)“VECTRA”的生产能力。扩产后富士工厂的 LCP 聚合能力将从现阶段的年产 5 200 t 提高到 8 200 t。该工程计划于 2007 年 5 月开工,2008 年 3 月竣工,4 月投产。

LCP 作为高耐热超级工程塑料以电脑和手机等通讯设备所使用的电子部件为中心被广泛用于各产业领域,其市场以极高的增长率持续增长。宝理塑料公司的 LCP 销售量从 2003 年开始连续 3 年以年均 20% 以上的速度增长,2006 年约增长 25%,继续保持迅猛的增长势头。全球的 LCP 市场中 3/4 集中在亚洲地区,该公司认为,仅靠现有的生产能力难以满足市场需求,于是决定通过增加产能来应对需求量的扩大。宝理塑料公司表示:在进一步发展 LCP 事业的战略方针指导下,将一如既往地满足市场需求的新产品开发、市场投入,并通过此次产能的增强,确保能稳定地向持续增长的亚洲地区的 LCP 市场提供 LCP 产品。(峻岭)