

(E/VAC)-g-MAH/PA6 共混物的热致形状记忆功能

金 和 顾有伟 王海鹏

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要 采用马来酸酐接枝(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物[(E/VAC)-g-MAH]与尼龙 6(PA6)共混制备了具有微晶物理交联结构的(E/VAC)-g-MAH/PA6 形状记忆体系。研究了 PA6 含量与聚合度、形变拉伸温度与形变回复温度及回复次数等因素对形状记忆功能的影响。结果表明, 形状回复率随着 PA6 含量的增加而上升, 在形变回复温度为 80 ~100℃时达到最大值(大于 95%), 并随着回复次数的增多而显著下降。

关键词 (乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物 尼龙 6 接枝 共混物 形状记忆功能

具有热致形状记忆功能的马来酸酐接枝聚乙烯/尼龙 6(PE-g-MAH/PA6)体系属于微晶物理交联共混体系, 其形变回复响应温度高达 130℃^[1], 因而限制了它的应用范围。由于(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)的分子结构与 PE 相比在其主链上引入了极性的乙酸基团($\text{CH}_3\text{COO}k$)所组成的短支链, 因而其结晶状态与 PE 有所不同, 其结晶度和熔点都比 PE 有所降低。同时乙酸支链的存在还增加了大分子链之间的距离, 使得 E/VAC 比 PE 更富有柔软性和弹性^[2]。因此, 用(E/VAC)-g-MAH 替代 PE-g-MAH 与适当聚合度的 PA6 共混可明显降低形变回复响应温度。同时, 还应注意到普通 PA6 的熔点为 220℃左右^[3], 而 E/VAC 依 VA 含量的不同, 其熔点多为 70 ~100℃^[4]。由于 E/VAC 的热稳定性比 PE 有所降低, 所以采用普通 PA6 与其共混将使(E/VAC)-g-MAH/PA6 体系在熔融加工过程中易产生焦化现象。另外, 普通 PA6 的聚合度较大, 一般为 115 ~124^[3]。PA6 端基与 MAH 反应会在(E/VAC)-g-MAH 主链上形成很长的支链, 将导致(E/VAC)-g-MAH/PA6 体系的流动性变差, 使后续加工极为困难。

考虑到上述因素, 笔者从高、低聚合度 PA6 中优选了聚合度较低的低熔点 PA6 来制备(E/VAC)-g-MAH/PA6 共混物, 并研究了其热致形状记忆功能。

1 实验部分

1.1 原材料

(E/VAC)-g-MAH: MEVA-800 型, 熔体流动速率(MFR)为 0.8 g/10 min, 熔点 74℃, 南京聚星高分子材料有限公司;

PA6: 熔点 107℃, 聚合度 50 ~80, 北京纺织科学研究院;

PA6: 熔点 220℃, 聚合度 120, 岳阳化工总厂。

1.2 实验仪器、设备

万能塑化仪: PLV-151 型, 德国 Brabender 公司;

平板硫化仪: 规格 400 mm ×400 mm, 辽宁铁岭化工机械厂;

形状记忆功能测试装置: 自制。

1.3 试样制备

用万能塑化仪分别在 120℃和 250℃分别将(E/VAC)-g-MAH 与一定比例的低聚合度 PA6 和高聚合度 PA6 在螺杆转速 120 r/min 下熔融共混, 经造粒、干燥后, 用平板硫化仪分别在 120℃和 260℃熔融压制成片材, 裁切成 50 mm ×10 mm ×1 mm 的试样。

1.4 形状固定率与形状回复率测试

在试样中部标记相距约 20 mm 的两条标线, 精确测定其间距 L_0 。置于自制拉伸夹具后, 浸入形变拉伸所需温度 T 的恒温硅油浴中 5 min, 将试样拉伸, 其拉伸率应达到 100%。从油浴中取出拉伸夹具并冷却至室温, 在拉伸状态下测定标线间距 L_1 ; 松开夹具静止 3 min, 再次测定标线间距 L_2 。将拉伸后的试样呈自由状态置于形变回复所需温度 T' 的硅油浴中, 5 min 后取出测定两标线间距 L_3 。试样的形状固定率 S 为:

$$S = (L_2 - L_0) / (L_1 - L_0)$$

试样的形状回复率 R 为:

$$R = (L_2 - L_3) / (L_2 - L_0)$$

2 结果与讨论

形状固定率 S 与形状回复率 R 是表征材料形状记忆功能的两个最重要的参数。现对(E/VAC)-

g-MAH/PA6 共混体系中 PA6 含量与聚合度、形变拉伸温度与形变回复温度及回复次数对共混物形状记忆功能的影响进行讨论。

2.1 PA6 含量与聚合度对共混物形状记忆功能的影响

在 (E/VAC) -g-MAH/PA6 共混体系中 PA6 微晶的存在是产生物理交联点的前提。因此体系中 PA6 含量与聚合度对形状记忆功能有重要的影响。图 1 为 (E/VAC) -g-MAH/PA6 的共混体系中不同聚合度的 PA6 含量对形状固定率的影响。由图 1 可见,对低聚合度 PA6 而言,随着其含量的增加,形状固定率下降,当含量高于 7% 以后,下降趋于平缓。而对高聚合度 PA6 来说,随着含量的增加,其形状固定率急剧下降。

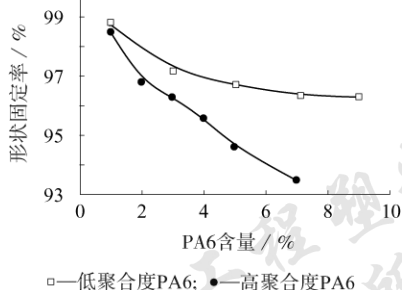


图 1 不同聚合度 PA6 含量对共混物形状固定率的影响

形状记忆聚合物材料在其熔点以上实施拉伸变形后,由于在应力存在下冷却至室温,所以除去外力后会产生一定的普弹回缩形变^[4],故试样的形状固定率均小于 100%。就 (E/VAC) -g-MAH/PA6 共混体系而言,其普弹形变回缩的程度主要取决于体系中 PA6 固定相物理缠结点的密度、完整性及分布状况。随着 PA6 含量的增多,体系中物理交联点密度增大,普弹形变回缩应力增加,形状固定率下降。对于高聚合度 PA6,由于结晶度较高,晶型较规整,使体系物理交联网络的回缩应力增大,导致形状固定率下降更为明显。而低聚合度 PA6 的结晶能力较差,物理交联网络的回缩应力较小且易于形成稳定的结构,所以随着其含量增加,形状固定率降低较为缓慢并趋于稳定。

图 2 为 (E/VAC) -g-MAH/PA6 共混体系中不同聚合度的 PA6 含量对共混物形状回复率的影响。由图 2 可见,PA6 含量较低时,共混物的形状回复率随 PA6 含量的增加而迅速上升,当 PA6 含量高于 5% 时,形状回复率的上升趋于平缓。这是由于 PA6 为高结晶聚合物,其熔点高于 E/VAC,当 E/VAC 熔

融后,PA6 尚未熔融,因而形成物理交联网络结构。这种物理交联限制了 (E/VAC) -g-MAH/PA6 共混体系的不可逆形变,所以形状回复率得到显著提高。随着 PA6 含量的继续增加,物理交联点增多,交联程度不断提高,当 PA6 含量高于 5% 时, (E/VAC) -g-MAH/PA6 共混体系的物理交联网络已很完善,其形状回复率都在 95% 以上。同时由图 2 还可看到,PA6 的聚合度对形状回复率的影响并不很明显,说明形状回复率仅与物理交联网络的完善与否有关,而形成物理交联网络的 PA6 微晶的熔点对其影响并不大。当然过低的熔点将导致 E/VAC 熔融后物理交联网络的不稳定,直接影响形状回复率。

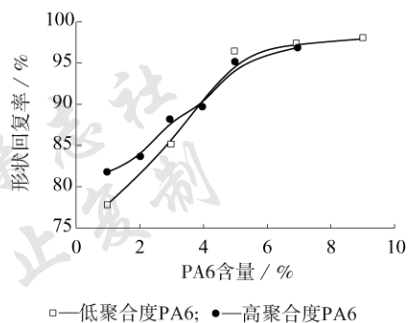


图 2 不同聚合度 PA6 含量对共混物形状回复率的影响

2.2 形变拉伸温度与形变回复温度对共混物形状记忆功能的影响

图 3 为不同含量低聚合度 PA6 的 (E/VAC) -g-MAH/PA6 共混体系形变拉伸温度对其形状固定率的影响。由图 3 可见,当形变拉伸温度为 70℃ 时,由于略低于 (E/VAC) -g-MAH 的熔点,可逆相 (E/VAC) -g-MAH 中尚存在部分结晶,体系的普弹形变回缩应力较大,因而形状固定率较低。随着温度的升高,当处于可逆相 (E/VAC) -g-MAH 的熔点与固定相 PA6 的熔点之间时,可逆相 (E/VAC) -g-MAH 的晶区完全熔融,固定相 PA6 的晶区尚未熔融,从而形成物理交联网络,形状固定率基本不变,对应曲线出现一平台区。当形变拉伸温度继续升至 100℃

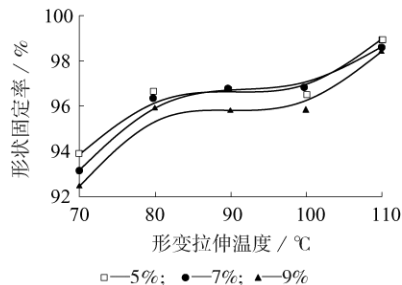


图 3 低聚合度 PA6 不同含量时形变拉伸温度对共混物形状固定率的影响

时,低聚合度 PA6 的结晶相逐渐熔融,导致物理交联网络消失。在外部拉力的作用下,体系中大分子的整链运动逐渐开始。此时冷却后体系内的回缩应力较低,因此形状固定率又开始明显上升。

图 4 为不同含量低聚合度 PA6 的 (E/VAC)-g-MAH/PA6 共混体系形变回复温度对其形状回复率的影响。由图 4 可见,当形变回复温度为 70℃ 时形状回复率较低,随着形变回复温度的上升,形状回复率升高。当温度处于 80~100℃ 时曲线出现一平台区,形状回复率基本保持恒定,达 95% 以上,可满足形状记忆功能材料的使用要求。可以认为这一温度区间是该体系的形状回复响应温度区,温度再升高,形状回复率则又迅速下降。这是由于可逆相 (E/VAC)-g-MAH 分子链本身具有一定的结晶能力,在略低于其熔点的回复温度 (70℃) 时, (E/VAC)-g-MAH 处于半结晶状态,分子链尚不能完全自由移动,运动时受到的内摩擦力较大,因而形状回复率较低;当形变回复温度为 80~100℃ 时,已超过可逆相 E/VAC 的熔点,分子链可自由运动,同时固定相 PA6 的结晶尚未熔融,保持完整的物理交联网络,具有良好的形状记忆功能;当温度超过 100℃ 后低聚合度 PA6 开始熔融,物理交联网络消失,则形状回复率下降。

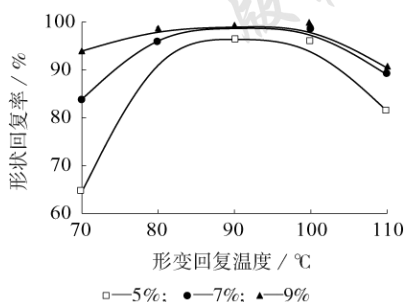


图 4 低聚合度 PA6 不同含量时形变回复温度对共混物形状回复率的影响

2.3 回复次数对共混物形状记忆功能的影响

由于 (E/VAC)-g-MAH/PA6 共混体系的物理交联特点,回复次数是影响其形状记忆功能及使用性能的重要因素。图 5 和图 6 分别为不同含量低聚合度 PA6 的 (E/VAC)-g-MAH/PA6 体系回复次数对共混物形状固定率和形状回复率的影响。由图 5、图 6 可观察到随着回复次数增加,共混物的形状固定率略有升高,而形状回复率降低。

(E/VAC)-g-MAH/PA6 共混体系中构成物理交联网络的分子链在外力作用下会产生滑移。回复次数越多,滑移程度越大,从而影响了物理交联网络的

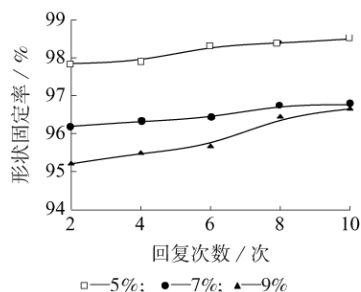


图 5 低聚合度 PA6 不同含量时回复次数对共混物形状固定率的影响

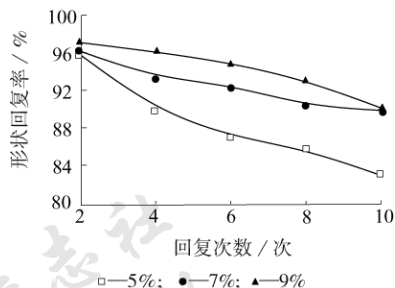


图 6 低聚合度 PA6 不同含量时回复次数对共混物形状回复率的影响

稳定,导致体系中普弹形变回缩应力变小,使形状固定率有所上升,形状回复率降低。同时随着 PA6 含量的增加,物理交联网络趋于完善,因而如图 6 所示,随着回复次数增加,PA6 含量越高,形状回复率下降趋势越缓慢。

3 结论

(1) 通过将 (E/VAC)-g-MAH 与低聚合度 PA6 共混的方法可制备具有微晶物理交联结构的 (E/VAC)-g-MAH/PA6 热致形状记忆功能材料。

(2) (E/VAC)-g-MAH/PA6 共混体系中 PA6 含量与聚合度、形变拉伸温度与形变回复温度、回复次数是影响其形状记忆功能的重要因素。

(3) 随着 PA6 含量的增加,共混物的形状固定率下降,形状回复率上升,PA6 含量大于 5% 时,形状回复率可达 95% 以上。

(4) 随着形变拉伸温度上升,共混物的形状固定率总体呈上升趋势,但在 80~100℃ 时呈现一平台区,形状固定率基本保持不变;随着形变回复温度上升,共混物的形状回复率在 80~100℃ 时可达 95% 以上。

(5) 随着回复次数的增多,共混物的形状固定率有所上升,而形状回复率显著下降。

参考文献

- 1 金和,顾有伟,罗磊. MAH 改性 PE/PA6 共混体系的热致形状记忆功能. 工程塑料应用, 2004, 32 (2): 11

2 Li Fengkui, Zhu Wei, Zhang Xian, et al. Shape memory effect of ethylene-vinyl acetate copolymers. J of Applied Polymer Science, 1999, 71: 1063

3 龚云表,石安富.合成树脂与塑料手册.上海:上海科学技术出版社,1994.

4 朱光明.形状记忆聚合物及其应用.北京:化学工业出版社,2002.

THERMAL SHAPE MEMORY FUNCTION OF (E/VAC) -g-MAH/PA6 BLENDS

Jin He, Gu Youwei, Wang Haipeng

(Material Science and Engineering School, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The shape memory system (E/VAC) -g-MAH/PA6 of microcrystalline physical crosslinking structure was prepared by blending nylon 6 and (E/VAC) -g-MAH. The influences of such factors as PA6 content and polymerization degree, deformation stretch and recovery temperature, recovery times on the shape memory function were studied. The result showed that the shape recovery rate was maximum when recovery temperature ranged from 80 °C to 100 °C. The shape recovery increased with the increase of PA6 contents, and decreased with the increase of recovery times.

KEYWORDS ethylene/vinyl acetate copolymer, nylon 6, grafting, blend, shape memory function

我国塑料合金产业亟待突破

塑料合金是利用物理共混或化学接枝等方法获得的高性能、功能化、专用化的一类新材料。塑料合金可广泛用于汽车、电子、精密仪器、办公设备、包装材料、建筑材料等领域。它能改善或提高现有塑料的性能并降低成本,已成为塑料工业中最为活跃的品种之一,增长十分迅速。我国塑料行业要认清形势,找准差距,抓住机遇,加大科技投入,加快发展塑料合金产业,努力赶超世界先进水平。

世界塑料合金需求激增 1997年世界塑料合金市场消费量约175万t,2004年世界塑料合金总消费量超过260万t。随着经济的快速发展,预计2008年前后世界塑料合金年需求量将达到350万t。

目前世界塑料合金的最大用户是汽车部件,其次是机械和电子元器件。从日本主要工程塑料合金需求结构可以看出,汽车用塑料合金占62%,电子电气及办公自动化设备占20%,一般精密机械占6%,医疗、体育及其它占12%。从地区来看,目前北美是最大的塑料合金消费地区,占45%;其次是欧洲,占34%;亚太地区占21%。在北美,聚苯醚(PPO)合金占塑料合金需求总量的25%以上,其中尤以PPO/聚酰胺(PA)、PPO/聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和PPO/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)合金的需求量最大;聚碳酸酯(PC)合金占总需求量的12%以上;用于汽车的ABS合金占9.9%。

工程塑料合金市场最热 目前,通用塑料合金如聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PC)、聚苯乙烯(PS)合金虽然仍有广泛的使用价值,但因其生产技术被普遍掌握,所以国外各大公司专门供应的多为附加值较高的工程塑料合金。

工程塑料合金泛指工程塑料(树脂)的共混物,主要包括以PC、PBT、PA、聚甲醛(POM)、PPO、聚四氟乙烯(PTFE)等工程塑料为主体的共混物,以及ABS树脂改性材料。

最近十几年,世界塑料合金的年均需求增长率为10%左右,其中附加值最高的工程塑料合金的增长率更是高达15%左右,成为各跨国公司积极开发的品种。在美国、欧洲

和日本已工业化的塑料合金品种中,工程塑料合金占绝大多数,合金化已成为当前工程塑料改性的主要方法。而我国工程塑料合金品种少、质量差,每年的进口量占需求总量的60%以上。

PC/ABS作为世界上销售量最大的商业化聚合物合金,已经被广泛应用于电子电气领域和时尚消费品领域。2003年世界总产量超过70万t。近5年PC/ABS合金的产量每年都以10%左右的速度增长,其增速在塑料领域中名列前茅。目前,PC/ABS合金化研究已成为高分子合金研究热点。广阔的市场吸引众多的竞争者,拜耳、帝人化成、三菱等公司相继开发出许多成熟产品,我国已成为国际化工巨头的竞技场,国外产品占领着我国90%的工程塑料市场。虽然我国科研工作者做了很多研究工作,但产品的质量和数量都无法和国际化工巨头相比,在这方面我们还有很长的路要走。

国内研发生产水平亟待提高 我国对塑料合金的研究始于20世纪60年代,近几年发展较快。据统计,目前我国塑料合金(含改性树脂)总消费量为120万~140万t,而国内供应量不足60万t,每年进口量高达80万t左右,而且我国塑料合金(主要是掺混树脂和改性树脂)主要应用于家电、电子、汽车等行业,与发达国家相比,我国的塑料合金应用市场还有很大的拓展空间。预计到2008年,我国将成为全球塑料合金最大的进口国之一。

目前,我国塑料合金研究和生产两方面都还处于零星分散的状态,尚未形成规模,行业整体水平低下,与国外先进水平相差甚远。国内生产的塑料合金品种中,高附加值的特种工程塑料合金几乎处于空白,基本上是通用塑料合金和改性产品。2004年我国已有300多家塑料合金生产企业,估计塑料合金(含改性粒料)生产能力为70万~80万t/a,产量在60万t/a左右。但其中规模较大的企业只占15%,其产量约占全国塑料合金总产量的70%以上,且大部分企业是通过混炼挤出工艺生产塑料合金的。总之,我国塑料合金研发和加工工艺水平亟待提高。

(定槐)