

MAH 改性 PE/PA6 共混体系的热致形状记忆功能

金 和 顾有伟 罗 磊

(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(MAH)改性聚乙烯(PE)与尼龙6(PA6)接枝共混方法制备具有微晶物理交联结构的形状记忆体系。在不同条件下,对不同组分含量试样的形状回复率进行测试,研究回复温度、拉伸率、形变固定时间、回复次数等因素对该体系形状记忆性能的影响。结果表明,这些因素对体系微晶物理交联结构稳定的影响是导致形状记忆性能变化的根本原因。

关键词 功能高分子 接枝共聚物 形状记忆功能

在非极性聚乙烯(PE)主链上,通过引入带有极性官能团的马来酸酐(MAH)支链,可以有效地提高PE的表面粘结性^[1],改善PE与尼龙6(PA6)的相容性^[2]。MAH改性的PE与高熔点的PA6共混制备的体系,由于PE与PA6的熔点相差达100℃,所以在PE熔点以上时,尚未熔融的PA6微晶区形成物理交联网络,可制成热致形状记忆功能材料^[3]。但这种形状记忆功能材料与采用过氧化物进行微交联制备的形状记忆功能材料在记忆功能形成的机理方面有着本质的区别。前者的交联网络仅由分子链物理缠结形成的微晶区构成,而后的交联网络则由化学键形成的微交联构成。因此由于微晶物理交联的特点,MAH改性PE/PA6共混体系的热致形状记忆效应易受到回复温度、拉伸率、形变固定时间、回复次数等因素的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

低密度聚乙烯(LDPE):熔体流动速率(MFR)为2 g/10 min,燕山石油化工公司;
PA6:I型,岳阳化工总厂;
MAH:化学纯,北京金龙化学试剂厂;
过氧化二异丙苯(DCP):分析纯,北京金龙化学试剂厂。

1.2 设备

双螺杆挤出机:ZSK25WLE型,德国 Krepp Werner Pffrderer 公司;
平板硫化仪:规格400 mm×400 mm,辽宁铁岭化工机械厂;

形状记忆性能测试装置:自制。

1.3 试样制备

用双螺杆挤出机先将PE与DCP、MAH在200℃熔融共混,然后再与PA6在260℃熔融共混,

螺杆转速为200 r/min。所得产物经造粒、干燥后用平板硫化仪在230℃熔融压片用于形状记忆性能测试。配方中的MAH、PA6用量见表1。

表1 配方中MAH、PA6用量

试样编号	MAH 用量 / %	PA6 用量 / %
1 [#]	0.3	10
2 [#]	0.7	10
3 [#]	1.0	10
4 [#]	1.0	5
5 [#]	1.0	8

1.4 形状回复率测试

将熔融压片制成50 mm×10 mm×1 mm的试样,在其中部标记相距约20 mm的两条标线,精确测定其间距 L_0 。置于自制夹具后,放入恒温油浴5 min,将试样拉伸至所需长度,从油浴中取出并冷却至室温。松开夹具放置5 min,测定其间距 L 。将拉伸后的试样呈自由状态置于油浴中,5 min后取出再测两标线间距 L_1 ,由下式计算形状回复率 R :

$$R = \frac{L - L_1}{L - L_0} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 回复温度对形状回复率的影响

对于热致形状记忆高分子材料,回复温度是产生形状记忆功能最重要的外界刺激条件。图1为MAH改性PE/PA6共混体系在不同拉伸率下回复温度对形状回复率的影响。由图1可见,每条曲线都呈现一峰值,说明对应于这一峰值在高于PE熔点时,存在一个回复率最高的回复温度(约130℃),通常称为形状回复响应温度^[4]。

热致形状记忆高分子材料一般由可逆相和固定相组成^[5]。试样中可逆相为PE,固定相为PA6。由

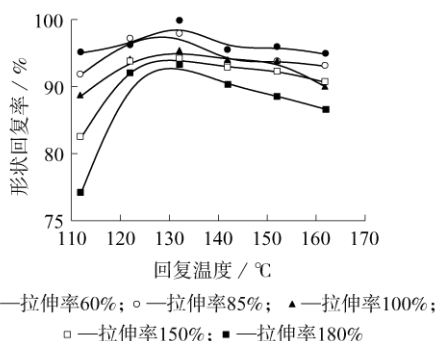


图1 不同拉伸率下回复温度对形状回复率的影响

于在刚超过可逆相 PE 的熔点时,可逆相 PE 中有一部分链段尚不能充分地运动,造成可逆相功能的削弱,以致回复率较低。而在较高温度下,可逆相虽已完全熔融,但由于温度的升高使固定相 PA6 分子链段运动增加,导致 PA6 微晶发生部分熔融倾向,从而也降低了回复率。只有在一个适当的温度下可逆相完全熔融,且物理交联网络中固定相微晶熔融倾向不大时,才呈现最高回复率。

2.2 拉伸率对形状回复率的影响

图2为130℃时MAH改性PE/PA6共混体系在不同MAH用量条件下拉伸率对形状回复率的影响。由图2可见,在相同PA6用量时,随MAH用量增加,形状回复率提高,表明形状记忆性能提高。这是因为在一定的范围内,MAH用量的增加会使PE分子链活性点增加,从而使更多的PA6与PE分子链接枝,改善了PE与PA6两相的相容性,接枝上的PA6能更好地形成微晶物理交联网络,使形状记忆性能得到提高。

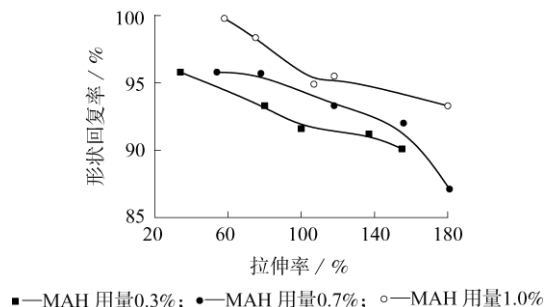


图2 不同MAH用量时拉伸率对形状回复率的影响

图1和图2均显示在相同回复温度下,形状回复率随拉伸率上升而下降。其原因是由于PA6链段结晶形成的物理交联网络随拉伸率上升,固定相分子链产生相对滑移,导致微晶熔融倾向增大所致。

图3为130℃时MAH改性PE/PA6共混体系在不同PA6用量时拉伸率对形状回复率的影响。由图3可见,随着PA6用量的不断增加,形状回复率

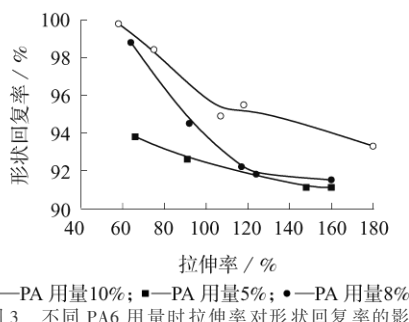


图3 不同PA6用量时拉伸率对形状回复率的影响

均有所提高。因为PE分子链上MAH的活性点有限,所以PA6分子不可能都接枝到PE链上,多余的PA6分子由于与PE的相容性不好,易自身形成连续相,这不仅破坏了可逆相PE结晶的形成,而且阻碍了PA6微晶物理交联点的均匀分布,必然导致材料形状记忆性的降低。

2.3 形变固定时间对形状回复率的影响

图4为MAH改性PE/PA6共混体系在拉伸率为100%、温度为130℃时,形变固定时间对形状回复率的影响。从图4可见,形状回复率随着形变固定时间的延长而逐渐降低。聚合物材料具有粘弹性,根据时温等效原理,在外力作用下其分子运动不仅依赖于温度,而且依赖于时间,升高温度与延长时间对分子运动是等效的^[6]。从前面的研究已知,升高温度可使PA6微晶熔融倾向增大,破坏微晶物理交联网络的稳定,从而降低回复率。而由于聚合物分子运动的时间依赖性,延长形变固定时间与升高温度具有同等作用,从而也可使PA6微晶的熔融倾向增大,导致回复率降低。

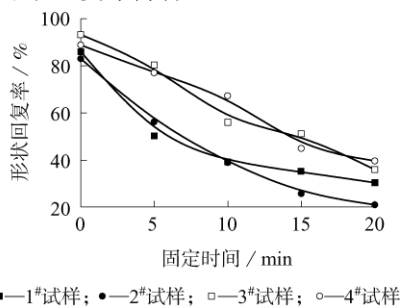


图4 形变固定时间对形状回复率的影响

2.4 回复次数对形状回复率的影响

回复温度与形变固定时间是影响微晶物理交联网络稳定的重要因素,除此之外,由于微晶物理交联网络的特点,回复次数亦是重要影响因素。

图5为回复次数对形状回复率的影响。从图5可知,随着回复次数的增多,试样的形状回复率明显降低,且相同回复次数时,拉伸率越高形状回复率越

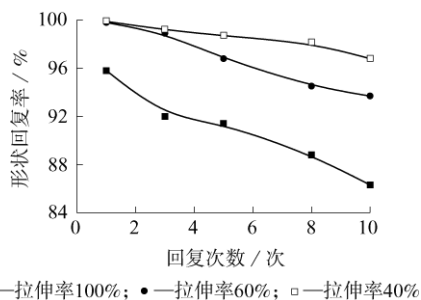


图5 拉伸回复次数对形状回复率的影响

低。这是由于在外力作用下试样中交联网络分子产生滑移,随着拉伸次数的增多,分子间滑移程度增大,交联网络变得不稳定所致。

3 结论

(1) 在自由基引发剂 DCP 的作用下,通过用 MAH 改性的 PE 与 PA6 接枝的方法可制备性能优良的具有微晶物理交联网络的形状记忆材料。

(2) 回复温度、拉伸率、形变固定时间、回复次

数是影响微晶物理交联网络稳定的重要因素。

(3) MAH 改性 PE/PA6 共混体系的形状回复响应温度为 130℃,拉伸率增加、形变固定时间延长、回复次数增多导致形状记忆性能下降。

参考文献

- 1 张明善,蔡玉奇. 线型低密度聚乙烯的熔融接枝及共混改性. 塑料, 1988, 17(2): 23
- 2 Raval H, Devi, Singh Y P, et al. Relationship between morphology and properties of polyamide-6/LDPE blend. Polymer, 1991, 32(3): 493
- 3 Li Fengkui, Chen Yan, Zhu Wei, et al. Shape memory effect of polyethylene/nylon 6 graft copolymers. Polymer, 1998, 39(26): 6929
- 4 Li Fengkui, Zhu Wei, Zhang Xian, et al. Shape memory effect of ethylene-vinyl acetate copolymers. J of Applied Polymer Science, 1999, 71: 1063
- 5 王诗任,吕智,赵伟岩,等. 热致形状记忆高分子的研究进展. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(1): 1
- 6 中国科技大学高分子物理教研室. 高聚物的结构与性能. 北京: 科学出版社, 1981.

THERMAL SHAPE MEMORY FUNCTION OF MALEATED PE/PA6 BLENDING SYSTEM

Jin He, Gu Youwei, Luo Lei

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

ABSTRACT Shape memory system with the microcrystalline physical crosslinking structure has been prepared by using graft-blending nylon 6 and PE modified by maleic anhydride (MAH). Through the shape recovery rates for a series of samples with different component content are tested under different conditions, the influences of such factors as recovery temperature, stretch ratio, recovery time, etc. on the shape memory function for the system have been studied. The results show that the influences of these factors on the stability of the physical crosslinking structure for the system of the microcrystalline are the basic reasons that result in variations of shape memory function.

KEYWORDS functional polymer, graft copolymer, shape memory function

欢迎订阅《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》

为推动我国工程塑料加工应用技术进步,中国工程塑料工业协会加工应用专委会与塑料助剂专委会于 2003 年 11 月 4 日~7 日联合在浙江余姚市召开“2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会”。为配合这次会议,《工程塑料应用》杂志社从本次会议征集的众多会议论文中优选了 105 篇优秀论文,编辑出版了本次会议的《论文集》。论文内容涉及有关塑料助剂和工程塑料的合成、改性、生产、加工、应用、测试、模具、加工设备、文献综述、供需市场及预测等。在这些论文中,有新型塑料助剂、国内外塑料助剂进展及市场、塑料加工新工艺、塑料改性新技术、塑料新材料及其应用,以及塑料模具与设备改进、计算机在塑料模具设计制造中的应用等反映塑料助剂及塑料改性、加工、应用等方面最新发展的论文。

该《论文集》内容丰富、技术水平高,集中研讨了当前行业人士关心的“热点”、“难点”问题,给塑料行业今后的发展指出了明确的方向。适于从事塑料助剂、工程塑料的研究、

生产和教学的工程技术人员、大专院校师生阅读。另我社尚有部分 2002 年、2001 年和 2000 年编辑出版的《论文集》,价格优惠,欢迎广大读者同时订阅。

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》 50 元/册;
《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 40 元/册;
《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》 30 元/册;
《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 20 元/册。

邮局汇款

收款单位:山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码:250031

电话:0531-5816706-802, 805 5947355

银行汇款

户名:中国兵器工业第五三研究所

开户银行:济南市工商银行八一分理处

帐号:1602001209014424079