

## 尼龙 66/ 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物接枝马来酸酐 共混体系的研究

### ( ) 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物熔融接枝马来酸酐的制备与表征

陈民杰, 张 军\*, 万吴军

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

**摘 要:**以马来酸酐为单体、过氧化物为引发剂,采用熔融挤出法制备了乙烯-醋酸乙烯酯共聚物接枝马来酸酐(EVA-g-MAH)。重点讨论了不同型号的 EVA、过氧化物引发剂品种及用量、单体 MAH 用量和加工工艺条件等因素对接枝反应的影响。通过化学滴定法和傅立叶红外光谱法(FTIR)证实部分马来酸酐确实以化学键连接到 EVA 分子链上。与聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)相比,EVA 中由于含有醋酸乙烯(VA)基团,极性较大,与 MAH 的相容性较好,因而在相同的条件下接枝效率也更大;而且 VA 含量越大,越有利于接枝反应。比较不同的过氧化物引发剂 BPO 和 DCP,发现 DCP 的引发效果更好。实验结果还表明,在 EVA 进行接枝反应的同时存在着交联反应,引发剂 DCP 的用量不宜过高,为得到接枝率适中,交联度很小的接枝产物,还要选择合适的 MAH 与 DCP 的用量。

**关键词:**乙烯-醋酸乙烯酯共聚物;马来酸酐;熔融接枝;接枝率;表征

**中图分类号:** TQ 316.343 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-3174(2003)06-0016-05

尼龙作为第一大工程塑料,具有高强度、耐磨、耐油、自润滑和耐化学腐蚀等特点,广泛应用于汽车制造、电子电器、机械设备、航空航天等领域。但尼龙也存在低温和干态冲击强度差、吸水率大等特点,从而限制了它的应用。将弹性体或橡胶与尼龙共混,能大幅度提高尼龙的韧性,是提高其性能,扩大其应用范围的简便而有效的方法。这其中的关键是解决弹性体与尼龙相容性差的问题。通常的办法是将聚烯烃或弹性体进行接枝改性,如聚乙烯接枝马来酸酐(PE-g-MAH)<sup>[1~2]</sup>、聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)<sup>[3]</sup>、乙丙橡胶接枝马来酸酐(EPDM-g-MAH)<sup>[4]</sup>、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯接枝马来酸酐(SBS-g-MAH)<sup>[5]</sup>、氢化(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)接枝马来酸酐(SEBS-g-MAH)<sup>[6]</sup>、乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐(POE-g-MAH)<sup>[7]</sup>等。

乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)与聚乙烯相比,在分子链上引入了 VA 基团,从而降低了结晶

度,提高了柔韧性、耐冲击性。同时,EVA 由于极性提高,因而与强极性的尼龙 66 相容性会有所提高。针对熔融温度高、加工困难、极性更强的尼龙 66(PA66),拟选择乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)与极性单体马来酸酐的熔融接枝物作为增韧剂。笔者首先研究了乙烯-醋酸乙烯酯共聚物接枝马来酸酐(EVA-g-MAH)的制备与表征,重点探讨了 EVA 中 VA 基团的含量、不同引发剂品种及用量、接枝单体用量、加工工艺条件等因素对接枝反应的影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 原料及设备

EVA: 型号 2805,VA 质量分数为 28%,法国阿托公司产品; 型号 P3307,VA 质量分数为 33%,日本三井公司产品;高密度聚乙烯(HDPE): 型号 5000S,扬子石化公司产品;聚丙烯(PP): 型号 F401,扬子石化公司产品;无水乙醇:化学纯,南京化学试剂一厂产品;丙酮:化学纯,南京化学试剂一厂产品;二甲苯:化学纯,南京化学试剂一厂产品;异丙醇:化学纯,南京化学试剂一厂产品;顺丁烯二

收稿日期:2003-05-29

作者简介:陈民杰(1973-) ,河南平顶山人,上海交通大学在读博士生,主要从事聚合物改性方面的研究工作。

\*通讯联系人,电话:025-3587264。

酐(马来酸酐,MAH):分析纯,上海化学试剂总厂产品;过氧化二异丙苯(DCP):工业品,上海高桥化工厂产品;过氧化苯甲酰(BPO):化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司产品;其它试剂均为市售,使用前未处理。

双螺杆挤出机型号为 TE-35,长径比(L/D)=38,南京科亚公司制造。

## 1.2 接枝物的制备

按比例称取 MAH 和引发剂(DCP 或 BPO),用适量的丙酮充分溶解,然后与成比例的 EVA、PE 或 PP 混合均匀。待丙酮完全挥发后,在双螺杆挤出机上熔融挤出造粒,粒料于 50 ℃ 下真空干燥 8 h。

## 1.3 接枝物的纯化

称取 2~3 g 接枝物,在 100 mL 二甲苯中回流 2 h,完全溶解后,使用布氏漏斗趁热抽滤,滤液迅速倒入丙酮溶剂中沉析,静置后过滤,得到的过滤物用丙酮洗涤数次,以除去游离的 MAH 和引发剂,然后 50 ℃ 真空干燥 24 h,待用。

## 1.4 接枝率的测定

称取提纯好的接枝样品 0.30 g 左右,加入 50 mL 二甲苯加热,在接枝物完全溶解后,再加入 50 μL 水或同时加入 50 μL 水和 50 μL DMF,其目的是促进水解,然后再回流 1 h 左右,在水浴条件下热溶液立刻使用浓度为 0.02 mol/L 的 KOH/乙醇溶液滴定,加入 7~8 滴百里酚蓝做指示剂,溶液变蓝后再加入 0.5~1.0 mL KOH/无水乙醇溶液,使用浓度为 0.02 mol/L 的 HCl/异丙醇溶液反滴定,至溶液由深蓝色变成亮黄色(等当点)。KOH/无水乙醇溶液使用邻苯二甲酸氢钾做标定物。根据酸值公式计算接枝率,以质量百分数表示,公式如下:

$$\text{酸值}(\text{mg KOH/g 接枝物质量}) = V_{\text{KOH}} \times C(\text{KOH}) \times 56.1/W$$

$$\text{接枝率}(\%) = [\text{酸值} \times 98.06 / (2 \times 56.1 \times 1000)] \times 100\%$$

式中:酸值为 mg KOH/g 接枝物质量; $V_{\text{KOH}}$ 为实际消耗氢氧化钾的体积, mL; $C(\text{KOH})$ 为氢氧化钾的浓度, mol/L; $W$ 为接枝物质量, g;56.1 为 KOH 的摩尔质量, g/mol;98.06 为 MAH 的摩尔质量, g/mol。

## 1.5 熔体流动速率(MFR)的测定

按 GB3682-83 测定接枝物的熔体流动速率(MFR),测定条件:190 ℃,预加负荷 2 160 g。

## 1.6 红外光谱分析

将纯化后的 EVA-g-MAH 接枝物在 110 ℃ 的

平板硫化机上,于 10 MPa 的压力下热压 10 s,制成透明薄膜后干燥。将精制的 EVA-g-MAH 和纯 EVA 在 NEXUS670FTIR (NICOLET, American) 傅立叶红外光谱分析仪上进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 EVA 中 VA 基团含量对接枝反应的影响

由于 EVA 中引入了极性的 VA 基团,使得它与 MAH 的接枝反应与其他的聚烯烃(如 PE、PP)不同。表 1 中列出了不同 VA 含量的 EVA 与 PE、PP 对比实验结果。从表 1 中可以看出,无论是接枝率还是接枝效率,EVA 都明显高于 HDPE 和 PP,这说明 VA 基团的存在对接枝反应是有利的。熔融接枝反应实际上是一种非均相反应,接枝反应只能发生在两相的界面上。熔融状态下反应物之间粘度和极性的差异决定了它们之间相容性的好坏,相容性越差,越不利于接枝反应的进行。HDPE 和 PP 是非极性高聚物,它们与极性的 MAH 之间的相容性较差。EVA 中引入了极性的 VA 基团,因而与 MAH 的相容性得到提高,有利于接枝反应的进行。

表 1 不同聚合物对接枝反应的影响<sup>1)</sup>

聚合物	w(VA)/%	接枝率/%	接枝效率/%
HDPE	-	0.424 3	21.22
PP	-	0.300 8	15.04
EVA2805	28	0.581 9	29.10
EVA3307	37	0.740 9	37.05

1)  $m(\text{聚合物}) : m(\text{MAH}) : m(\text{DCP}) = 100 : 2 : 0.1$ 。

另外,EVA 中 VA 含量的不同,对接枝反应也有影响。EVA 3307 中 VA 含量大于 EVA 2805,它的接枝产物的接枝率和接枝效率均大于 EVA 2805。这是由于 VA 含量越高,EVA 的极性就越大,与强极性的 MAH 的相容性就越好,就越有利于只能发生在两相界面上的接枝反应的进行。

### 2.2 不同引发剂对接枝反应的影响

引发剂是影响聚烯烃与 MAH 接枝反应的重要因素,引发剂的选择很关键。EVA 在不同引发剂作用下进行接枝反应的结果见表 2。从表 2 中可以看出,两种引发剂对接枝反应的影响是不同的。在引发剂用量相同的情况下,DCP 作为引发剂而得到的产物的接枝率、接枝效率明显高于 BPO,而 MFR 则较低,这与两种引发剂的性质密切相关。因为在相同的温度条件下,BPO 与 DCP 的半衰期不等,且差别较大<sup>[8]</sup>。由于 BPO 的分解速度要远远大于 DCP,反应初期 BPO 引发产生的

大分子自由基数量远大于 DCP。而自由基自身的扩散速度是很低的,接枝反应主要靠螺杆的剪切作用导致界面翻新,使之与 MAH 接触而发生。由于 BPO 短时间内引发了大量的大分子自由基,来不及与 MAH 接触发生接枝反应,活性高的大分子自由基只好偶合终止或歧化终止。这样,由于 BPO 的分解速度快,过早消耗了大量大分子自由基,MAH 的接枝率就较低。而 DCP 由于有合适的分解速度,在反应的整个过程中,不断有 DCP 分解产生的自由基引发生成大分子自由基与 MAH 接触发生反应,因而接枝率较高。表 2 结果还表明,BPO 作为引发剂的接枝物的 MFR 要大于 DCP。这可能是由于 BPO 引发的大分子自由基在熔融状态下粘度高,扩散困难,产生“包裹”而单基终止,没有偶合终止发生交联。

表 2 不同引发剂对接枝反应的影响<sup>1)</sup>

引发剂种类	接枝率/ %	接枝效率/ %	熔体流动速率 / (g · 10 min <sup>-1</sup> )
BPO	0.489 7	24.49	15
DCP	0.740 9	37.05	8.3

1)  $m[\text{EVA}(3307)] : m(\text{MAH}) : m(\text{DCP}) = 100 : 2 : 0.1$ 。

由以上分析可知,选择引发剂时,不仅让引发剂有一定的分解速度,保证引发接枝反应,且分解速度又不能太快,以至在低转化率时就停止。本实验中选 DCP 为引发剂。

### 2.3 引发剂用量对产物接枝率和熔体流动速率的影响

聚烯烃熔融接枝马来酸酐的过程中,引发剂的用量对接枝反应及其副反应有着重要影响,其实验结果见表 3。

表 3 DCP 用量对接枝率和接枝物 MFR 的影响<sup>1)</sup>

DCP 用量/ 份	接枝率/ %	MFR/ [g · (10 min <sup>-1</sup> ) ]	接枝物表面外观
0.05	0.578 0	10	光滑
0.1	0.661 4	6.5	较光滑
0.2	0.689 0	4.2	有些粗糙

1) EVA(3307) 100, DCP 变量,  $m(\text{MAH}) : m(\text{DCP}) = 20 : 1$ 。

从表 3 可以看出,随着 DCP 用量的增加,产物的接枝率不断增加,而 MFR 却迅速减少。EVA 熔融接枝 MAH 与其它聚烯烃一样,属于自由基引发反应。这其中的自由基,一方面来自引发剂的引发作用;另一方面是在挤出过程中,EVA 大分子受到热和机械剪切作用发生断链而产生,其量很少。在熔融挤出过程中,大分子自由基在与 MAH 单体接触发生反应的同时,它们之间也会偶合终止,产生交联,导致 MFR 下降。这种交联反应属副反应。

当 DCP 的用量少时,其引发的大分子自由基数量较少,这些自由基主要与活性较高的 MAH 发生接枝反应,而偶合终止的机会较小,表现为接枝率较小,MFR 较大。随着 DCP 用量的增加,大分子自由基数量增加很多,与 MAH 的接枝反应增加,接枝率上升;同时,大分子自由基之间发生碰撞而偶合终止的几率也大大增加,产生交联,MFR 下降。从挤出物的外观也可以看出,随着 DCP 用量的增加,样品表面由开始的很光滑,渐渐变得有些粗糙。并且,随着 DCP 用量的增加,交联增加的幅度要大于接枝率增加的幅度。也就是说,DCP 用量增加更有利于副反应的发生。因而,为得到接枝率适中,交联较少的接枝物,DCP 的用量不宜太大,用量以 0.05 ~ 0.1 份为宜。

### 2.4 马来酸酐用量对接枝反应的影响

马来酸酐用量是影响熔融接枝反应的另一重要因素,其实验结果见图 1。表 4 还列出了随着 MAH 用量的增加,接枝物外观的变化情况。

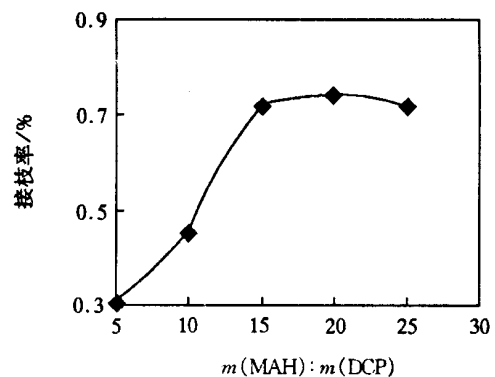


图 1 MAH/DCP 并用比例对接枝率的影响

由图 1 可以看出,随着 MAH 用量的增加,接枝率先是迅速增加,后来趋于平缓。在反应体系中,始终存在着接枝共聚与 MAH 自身均聚,接枝共聚与大分子自由基偶合终止两对竞争反应。MAH 属环状 1,2 二取代烯烃,空间位阻较大,一般不易均聚,但当 MAH 浓度高时,一定条件下还是可能发生的。由于 DCP 用量固定,体系中大分子自由基数量一定。当 MAH 浓度低于均聚极限浓度  $M_c$  时,均聚与接枝共聚这一对竞争反应中,接枝共聚占主导,MAH 以单链形式接在 EVA 主链上。同时,过量的大分子自由基也容易偶合终止,产生交联。因而此时接枝物的外观表现为颜色较白,表面较粗糙(见表 4)。随着 MAH 用量的增加,它与大分子自由基碰撞的几率增大,产物的接枝率迅速上升。此时由于大分子自由基大多参

加接枝反应,相互偶合终止产生交联的几率较少,接枝物的表面较光滑。当 MAH 的浓度大于 Mc 时,则 MAH 的均聚就有可能发生,因而接枝率的增势趋缓,接枝效率下降<sup>[9]</sup>。如果 MAH 的浓度过高,过多的 MAH 残留会使得接枝物性能下降,颜色很黄,表面起霜。

表 4 MAH/DCP 并用比例对接枝物外观的影响<sup>1)</sup>

项目	m(MAH) m(DCP)				
	5 1	10 1	15 1	20 1	25 1
接枝物外观	颜色白, 表面粗糙	较白, 较粗糙	稍黄, 较光滑	较黄, 光滑均匀	很黄, 起霜

1) EVA 100, MAH 变量, DCP 0.1。

综合以上分析,为得到交联程度较小,接枝率适中的接枝物,MAH 的用量可以稍大,但不能过大,控制  $m(\text{MAH}) : m(\text{DCP}) = 20 : 1$ 。

### 2.5 反应温度对接枝反应的影响

熔融接枝的工艺条件对反应有着极为重要的影响,在其他工艺条件不变的前提下,反应温度的变化对接枝率影响的实验结果见图 2。由图 2 可见,随着反应温度的提高,接枝率不断提高。这是因为温度升高,引发剂分解速率增大,大分子自由基的浓度增加,同时大分子链的活动性也提高。这样会促进反应的进行,接枝率增加。但反应温度也不宜过高,这样也会促进交联等副反应的发生。实验中选择 205 为宜。

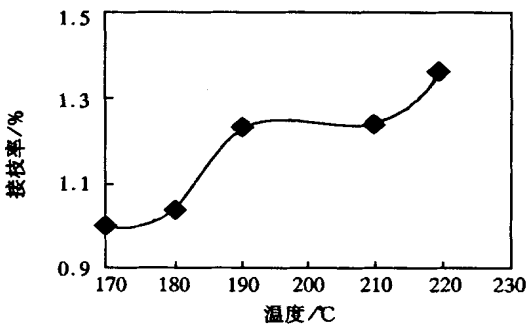


图 2 反应温度对接枝率的影响

### 2.6 螺杆转速对接枝反应的影响

螺杆转速是影响接枝反应的另一个重要因素,实验结果见图 3。从图 3 可以看到,随着螺杆转速的提高,接枝率呈下降趋势。这是由于螺杆转速的大小决定了反应时间(即物料停留时间)的长短。转速慢,物料在挤出机里停留的时间长,反应就可以进行得更充分,因而接枝率就较高。但是,过长的反应时间会使交联等副反应比较严重,造成产物的性能下降。螺杆转速除了影响反应时间外,还决定了反应体系剪切速率的大小,转速

高,剪切速率大。随着螺杆转速的增加,剪切速率增大,使得反应物间的碰撞几率增大,接枝率上升。螺杆转速引起的反应时间和剪切速率的变化对接枝反应的影响是相反的。从实验结果来看,反应时间的变化对接枝率的影响更大一些。综合分析,螺杆转速宜慢一些,但也不能太慢。在本实验条件下,选择螺杆转速为 60 r/min。

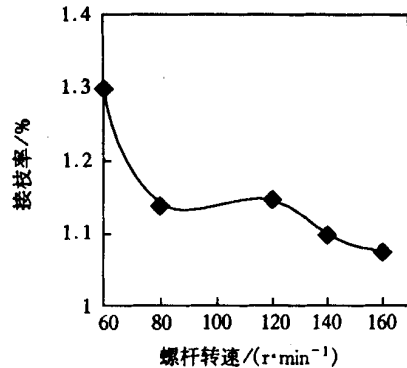


图 3 螺杆转速对接枝率的影响

图 4 是纯 EVA (P3307) 和纯化后的 EVA-g-MAH 的 FTIR 光谱图。可以看出,接枝产物在  $1861 \text{ cm}^{-1}$  和  $1782 \text{ cm}^{-1}$  的位置上出现了两个新的特征吸收峰,分别对应 C=O 的对称和不对称伸缩振动,是 MAH 的特征吸收峰。由于在纯化过程中已经除去了任何可能存在的均聚物、未反应单体、引发剂和各种助剂,说明 MAH 确实已经接枝到了 EVA 链上。

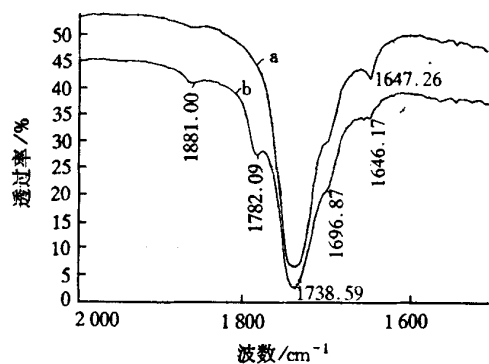


图 4 EVA(a) 和 EVA-g-MAH(b) 的 FTIR 光谱图

## 3 结 论

(1) EVA 中引入 VA 基团后,导致极性增大,有利于 MAH 的接枝反应,在相同的条件下其接枝效率大于 PE、PP,且 VA 含量越高,接枝反应越易进行。

(2) 不同的过氧化物引发剂对接枝反应的影

响不同,其中 DCP 的引发效果好于 BPO。过氧化引发剂的浓度不易过高,否则易产生交联反应,DCP 用量为 0.05 ~ 0.1 份时为宜。

(3) 为得到接枝率适中,交联较小的接枝产物,要选择合适的 MAH 用量。当选择 EVA 100 份,DCP 0.1 份时,MAH/DCP 的并用比例为 20 较佳。

(4) 接枝工艺条件对接枝反应的影响较大,双螺杆挤出机中熔融接枝的最佳工艺条件为:温度 205 ,螺杆转速 60 r/min。

## 参 考 文 献:

- [1] Norman G. Gaylord, Mehendra Mehta. Role of homopolymerization in the peroxide-catalyzed reaction of maleic anhydride and polyethylene in the absence of solvent[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1982, 20(9): 481 - 486.
- [2] Gaylord N. G., Mehta M., Kumar V., et. al. High density polyethylene-g-maleic anhydride preparation in presence of electron donors[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1989, 38(2): 359 - 371.
- [3] Norman G. Gaylord, Munmayak. Mishra. Nondegradative reaction of maleic anhydride and molten polypropylene in the presence of peroxides[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1983, 21(1): 23 - 30.
- [4] Norman G. Gaylord, Mahendra Mehta, Rajendra Mehta. Degradation and crosslinking of ethylene-propylene copolymer rubber on reaction with maleic anhydride and/or peroxides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1987, 33(7): 2 549 - 2 558.
- [5] Helena Maria Wilhelm, Maria Isabel Felisberti. Bulk modification of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer with maleic anhydride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(13): 2 953 - 2 960.
- [6] Kristiina Oksman, Henrik Lindberg, Allan Holmgren. Nature and location of SEBS-MA compatibilizer in polyethylene-wood flour composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(1): 201 - 209.
- [7] 冯威, 武德珍, 罗欣, 等. 乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐的研究[J]. 北京化工大学学报, 1998, 25(4): 33 - 36.
- [8] 赵建青, 薛峰, 黄涛, 等. 聚乙烯固相接枝马来酸酐的研究[J]. 塑料工业, 1998, (1): 72 - 74.
- [9] K. E. Russell. Grafting of maleic anhydride to neicosane[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1988, 26(8): 2 273 - 2 280.

## Study on the blending system of MAH grafted nylon 66/ EVA copolymer ( ) Preparation and characterization of MAH grafted EVA copolymer

CHEN Min-jie, ZHANG Jun, WAN Wu-jun

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

**Abstract:** Peroxide acted as the initiators, maleic anhydride (MAH) grafted ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) was prepared by melt extrusion process. The effects of different types of EVA, different kinds of initiators and their dosages, dosages of monomer and processing technology on grafting reaction were discussed emphatically. It can be proved that MAH was surely grafted onto the main chain of EVA by the methods of chemical titration and FTIR spectroscopy. Compared with polyethylene (PE) and polypropylene (PP), it was indicated that the presence of vinyl acetate (VA) group increased the polarity of EVA, which improved the compatibility of polymer matrix and grafting monomer to some extent. Under the same conditions, grafting degree of EVA-g-MAH was higher than PE and PP. The more content of VA group was, the more advantageous it was to grafting reaction. Initiator dicumyl peroxide (DCP) was more appropriate for melt grafting than benzoyl peroxide (BPO). Experiment results also showed that during grafting reaction of EVA with MAH, there was cross-linking side reaction at the same time. To avoid the side reaction of cross-linking, the content of DCP should be 0.05 ~ 0.1 phr (EVA 100 phr). In order to gain grafting polymer with moderate grafting degree and low degree of cross-linking, appropriate contents of MAH and DCP should be selected. When the ratio of MAH to DCP was 20 (EVA 100 phr, DCP 0.1 phr, mass ratio), the result was best.

**Key words:** ethylene vinyl acetate copolymer; maleic anhydride; melt grafting; grafting degree; characterization