

二元乙丙橡胶的环氧官能化及其增韧尼龙6的研究*

孙树林¹ 徐新宇² 杨海东² 张会轩^{1,2**}

(¹中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022) (²长春工业大学化学工程学院 长春 130012)

摘 要 在双螺杆挤出机中制备了环氧官能化的二元乙丙橡胶(*g*EPR),采用红外光谱工作曲线法测量了EPR的接枝率,将环氧官能化的EPR与尼龙6(Nylon-6)熔融共混,并对共混体系的相形态、断裂形貌、增韧机理、力学性能进行了研究.结果表明,*g*EPR的环氧官能团与Nylon-6的端羧基和(或)端氨基发生了化学反应生成Nylon-6-*co*-EPR共聚物,该共聚物作为界面改性剂降低了Nylon-6与EPR之间的界面张力,使EPR在Nylon-6基体中均匀、稳定地分散,而且随着EPR接枝率的增加,EPR的粒径尺寸逐渐减小.断面形貌观察发现,与Nylon-6/EPR体系相比,Nylon-6/*g*EPR共混体系呈现明显的韧性断裂特征.通过对Nylon-6/*g*EPR共混体系缺口冲击形变区的研究得出EPR增韧Nylon-6的机理是橡胶粒子的空洞化和塑料基体的剪切屈服.力学性能测试表明*g*EPR的引入显著提高了Nylon-6的缺口冲击强度.

关键词 乙丙橡胶,环氧官能化,增韧,尼龙6,界面张力

尼龙6(Nylon-6)是一种重要的热塑性工程塑料,具有较高的强度和刚性、低的摩擦系数、耐磨耐化学腐蚀,因而应用十分广泛.同时,尼龙6是一种缺口敏感性材料,缺口冲击强度特别低,从而限制了它的应用^[1].为了提高尼龙6的缺口冲击强度,将尼龙6与弹性体共混改性是一种行之有效的方法.由于大多数弹性体与尼龙6是热力学不相容体系,两相间界面张力大,界面粘接作用小,弹性体在尼龙6基体中不能均匀、稳定分散,因而达不到理想的增韧效果^[2,3].为了改善弹性体与尼龙6之间的相容性,往往采用带有反应性官能团的单体接枝弹性体,然后与尼龙6共混,利用反应性官能团与尼龙6端氨基和(或)端羧基的化学反应提高二者的相容性.Paul等采用马来酸酐(MA)接枝改性的二元乙丙橡胶(EPR-*g*-MA)增韧尼龙6,利用酸酐基团与尼龙6的端氨基反应生成的Nylon-6-*co*-EPR作为增容剂,制备了高缺口冲击强度的尼龙6^[4];Majumdar等利用马来酸酐接枝改性的苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)弹性体增韧尼龙6^[5],同样取得了良好的增韧效果.总的来说,以往的弹性体改性尼龙6的研究多集中在马来酸酐改性的弹性体上.

本实验采用一种近年来应用日益广泛的反应性单体甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA)^[6-9]对二元乙丙橡胶(EPR)进行接枝改性,然后与尼龙6进行反应共混,利用GMA的环氧官能团与尼龙6的端

氨基和(或)端羧基反应生成的Nylon-6-*co*-EPR作为界面增容剂,改善Nylon-6与EPR的相容性.研究了共混体系的力学性能、形态结构、断裂形态,并对EPR增韧Nylon-6的机理进行了探讨.

1 实验部分

1.1 实验原料

Nylon-6,黑龙江省尼龙厂,使用前在80℃真空烘箱中干燥24 h;EPR,吉林化学公司有机合成厂,使用前在60℃真空烘箱中干燥12 h;GMA,苏州安利化工厂;苯乙烯(St),吉林化学公司有机合成厂;过氧化二异丙苯(DCP),京西化工厂.

1.2 GEPR的制备反接枝率的测定

1.2.1 EPR的官能化 将接枝单体GMA、St、引发剂DCP、EPR按照一定的比例混合均匀,加入到双螺杆挤出机中,进行熔融接枝反应.通过调节GMA、St的用量改变EPR的接枝率.实验反应温度设定为170℃,螺杆转速50 r/min.

1.2.2 接枝产物的纯化 将接枝后的乙丙橡胶(*g*EPR)在环己烷中充分溶解后将溶液在丙酮中沉降,使未接枝的游离GMA、St聚合物及未反应单体等被丙酮萃取除去,然后将沉降出的*g*EPR(沉降物)重新溶解在环己烷中,在KBr盐片上滴膜,用于红外分析测试.

1.2.3 接枝率的测定 由Lambert-Beer定律,对于一个未知浓度的混合物,可以用一系列已知

浓度的混合物为参照物进行定量分析.分析中将 1730 cm^{-1} 处对应的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰作为 GMA 特征吸收峰, 1376 cm^{-1} 对应的次甲基 $-\text{CH}_2-$ 吸收峰作为 EPR 特征吸收峰,分别求出其峰面积,二者的比值作为样品吸光度之比 A_1/A_2 .以 GMA、EPR 浓度比值为横坐标,以二者的吸光度比值为纵坐标,作出相应的工作曲线,如图 1.

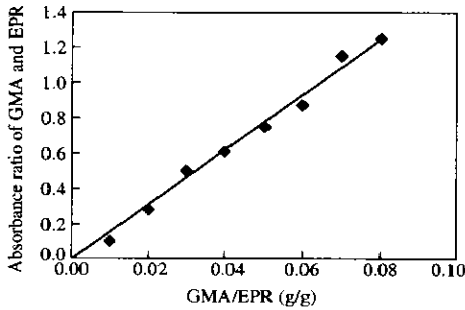


Fig. 1 Infrared calibration curves for the quantitative measurements of GMA grafted onto EPR

从 GMA 接枝改性的 EPR 红外谱图中计算出 GMA 与 EPR 二者特征吸收峰的吸光度的比值 A_1/A_2 ,通过图 1 的工作曲线可以求出 GMA/EPR 浓度比,由测得的 GMA/EPR 浓度比计算出接枝反应的接枝率.实验中 GMA 的接枝率定义为每 100 g EPR 中接枝 GMA 的质量,不同接枝率的 EPR 列于表 1 中.

Table 1 The degree of grafting of EPR

Samples	<i>g</i> EPR-0.1	<i>g</i> EPR-0.3	<i>g</i> EPR-0.6	<i>g</i> EPR-1.0
Degree of grafting	0.1	0.3	0.6	1.0

1.3 共混物的制备

将干燥好的 Nylon-6 与不同接枝率的 *g*EPR 按照 80/20 的比例在双螺杆挤出机中进行熔融共混,螺杆温度设定为 220~240℃,转速 60 r/min.挤出的样条水冷、造粒、干燥.干燥后的共混物用 EAST-1000 注塑机制成力学性能测试标准样条进行测试.

1.4 扫描电镜(SEM)观察

将 Nylon-6/EPR、Nylon-6/*g*EPR 样条在液氮冷冻状态下用超薄切片机将其表面修平,然后将表面平整的样条在二甲苯溶液中常温下刻蚀 4 h,刻蚀掉表面上的 EPR 橡胶粒子后表面镀金,用 JM-5600 型 SEM 观察 EPR 在 Nylon-6 中的分散状态.

将 Nylon-6、Nylon-6/EPR、Nylon-6/*g*EPR 样条在常温下缺口冲击断裂,将断面喷金后用 JM-5600

型 SEM 观察样条断面形貌.

2 结果与讨论

2.1 接枝反应的判定

将提纯后的 *g*EPR、EPR 进行红外光谱测试,结果如图 2.由图 2 可见,与 EPR 相比,*g*EPR 谱图在 1730 cm^{-1} 处产生了一个新的吸收峰,这个峰是 EPR 上接枝的 GMA 羰基基团的特征吸收峰;在 EPR-*g*-(GMA-co-St)谱图上除了在 1730 cm^{-1} 处出现了 GMA 的羰基特征吸收峰,在 701 cm^{-1} 处又产生了 St 的特征吸收峰.对比 EPR-*g*-GMA 与 EPR-*g*-(GMA-co-St)谱图中羰基吸收峰强度可以发现,St 的加入显著提高了 GMA 的接枝率.另外,在 *g*EPR 的红外光谱图上并没有发现 GMA 环氧官能团的特征吸收峰.一方面原因是 GMA 的环氧官能团红外吸收能力弱,另一方面 GMA 在接枝改性的 EPR 中含量很低,因此在 *g*EPR 谱图上没有看到环氧基团的吸收峰.但是,GMA 羰基官能团也必然有很强的红外吸收能力,羰基特征峰的存在已经可以证明 GMA 接枝到 EPR 上,从而将 GMA 的环氧官能团引入到 ERP 链上.

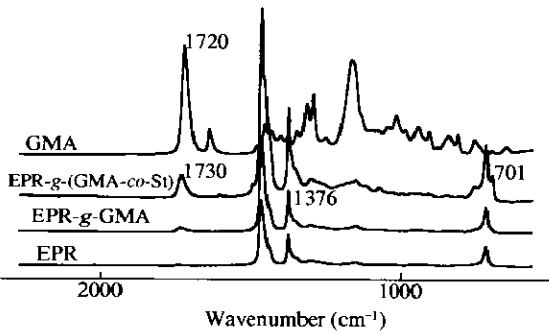


Fig. 2 FTIR spectra of EPR, GMA, EPR-*g*-GMA and EPR-*g*-(GMA-co-St)

2.2 共混物的相形态

图 3 为共混物试样低温冷冻状态下用超薄切片机切平的样条表面经二甲苯刻蚀后的 SEM 照片.从图 3(a)可以发现,Nylon-6/EPR 体系中,分散相 EPR 的粒径尺寸较大,平均尺寸在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右,并且大小很不均匀,Nylon-6 与 EPR 两相界面清晰、光滑,是典型热力学不相容的两相体系.图 3(b)、(c)是 GMA 接枝 EPR 与 Nylon6 共混体系的照片,从图中可以清晰的发现,随着 EPR 接枝率的提高,分散相 EPR 粒径尺寸明显地逐渐变小,粒子尺寸分布更加均匀,这表明 Nylon6 与 EPR 之间的相容性得到了显著的提高.

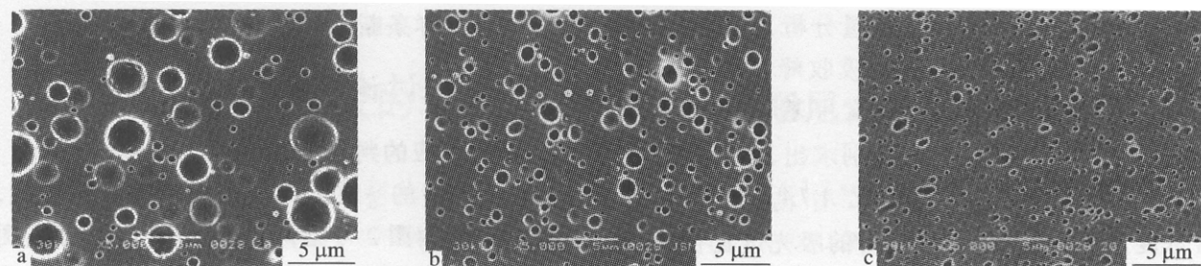


Fig. 3 The fracture surface of injection moulded impact specimens of Nylon6/EPR and Nylon6/gEPR

a) Nylon-6/EPR; b) Nylon-6/gEPR-0.3; c) Nylon-6/gEPR-1.0

在以往的研究中, Wu 发现在熔融共混体系中, 表面张力(γ)、基体与分散相粘度(η_m 、 η_r)、分散相粒径尺寸(d)、剪切速率(G)遵循如下关系^[10]:

$$G\eta_m d/\gamma = 4(\eta_r/\eta_m)^\beta \quad (1)$$

方程中 β 为常数, 当 $\eta_r/\eta_m > 1$ 时为 0.84, $\eta_r/\eta_m < 1$ 时为 -0.84.

由此可见, 在其他条件不变的情况下, 分散相尺寸而基体/分散相之间的界面张力呈线形关系. 在 Nylon-6 与 gEPR 共混过程中, 可能是 gEPR 的环氧官能团与 Nylon-6 的端羧基、氨基发生了化学反应生成 Nylon-6-co-EPR 共聚物, 该共聚物作为一种界面改性剂提高了基体与分散相之间的相容性, 降低了二者之间的界面张力, 从而使分散相的粒径尺寸变小, 形成了一种均匀稳定的分散形态. 而且随着 EPR 接枝率的提高, 反应性官能团的数量增加, 形成更多的 Nylon-6-co-EPR 共聚物, 有效地提高了 Nylon6 与 EPR 之间的相容性, 使分散相的尺寸不断细化. 共混物的粒径尺寸与 EPR 接枝率的关系如图 4 所示, 随着 gEPR 接枝率的提高, 分散相尺寸减小.

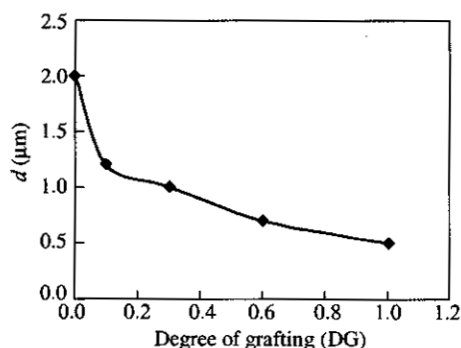


Fig. 4 The relation between the degree of grafting (DG) and the particle size of EPR

2.3 共混物的断裂形貌

高分子材料的力学性能与其断裂形貌有着密

切的关系. 在冲击测试过程中, 对于脆性断裂表面只在缺口尖端可以观察到应力发白现象, 断裂表面光滑, 没有塑性变形发生; 而韧性断口周围会发生大面积的应力发白, 断面粗糙, 塑性变形范围大. 图 5(a) 为 Nylon-6 的断裂表面, 可以看见 Nylon-6 的断面比较光滑, 没有塑性变形发生, 是典型的脆性断裂. 图(b) Nylon-6/EPR 共混物断面也很平整, 断裂方式仍为脆性断裂, 而且断面表面有许多裸露的 EPR 橡胶粒子和橡胶粒子脱落后留下的孔穴, 这进一步证明了界面粘结力低, 共混物受到外力冲击时, EPR 容易从断面脱离, 从而达到理想的增韧效果. 与(a)、(b)不同, 图(c)明显呈现韧性断裂的特征, 样品表面粗糙, 没有裸露的橡胶粒子. 塑料基体沿受力方向发生了塑性流动, 同时发现在基体表面出现了一些大的空洞, 其尺寸明显大于橡胶粒子的尺寸, 初步可以判定这些孔穴是橡胶粒子的空洞化引起的.

2.4 增韧机理的研究

为了观察 Nylon-6/gEPR-1.0 共混体系缺口冲击样条形变区域内的形变机理, 按图 6 所示把冲击样条冷冻、劈开, 选择离冲击断面由近到远(a~d)的不同位置拍摄扫描电子显微镜照片.

图 7(a) 的位置离冲击断面最近, 从中可以看到材料发生了显著的塑性形变, 并且有很多空穴, 空穴的尺寸比橡胶粒子大得多, 由此可以断定材料发生了空洞化; 图 7(b) 同样可以看到材料发生了显著的塑性形变, 空穴发生的范围和空穴的尺寸与图 7(a) 相比没有明显区别; 图 7(c) 离冲击断面较远, 塑性形变不大, 空穴尺寸较小; 图 7(d) 离冲击断面最远, 已经处于应力发白区域的边缘, 塑性形变很小. 通过这几张图片, 可以看出空穴起源于橡胶粒子. 橡胶粒子的空洞化与塑料基体的剪切屈服相伴发生, 因此两者之间应该有着一定的联系.

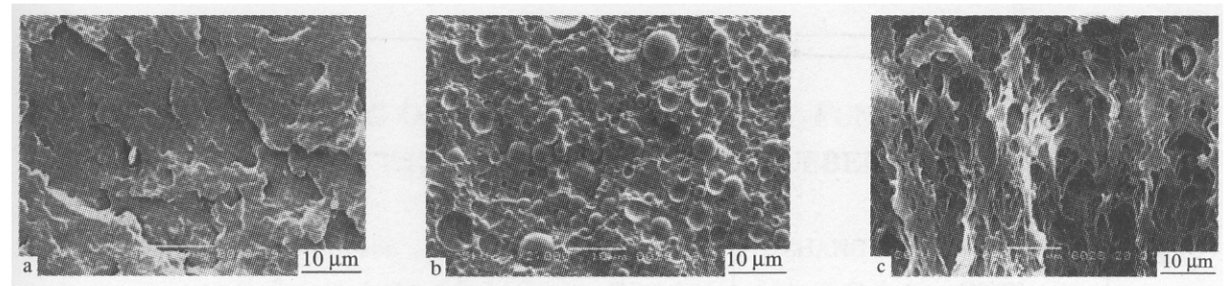


Fig. 5 SEM micrographs of the fracture surface of notched impact samples of Nylon-6 and its blends.
The fracture plane propagates from the top to the bottom
a) Nylon-6; b) Nylon-6/EPR; c) Nylon-6/*g*EPR-1.0

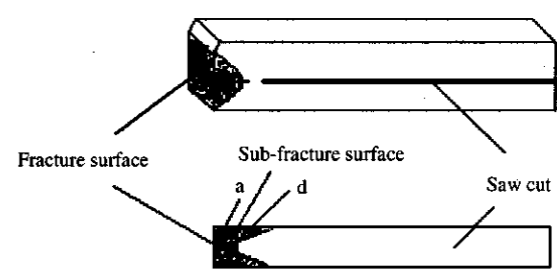


Fig. 6 Schematic preparation of deformed Nylon-6/*g*EPR-1.0 notched impact sample

在冲击实验中,样条的中间有一条较深的 V 形切口.当样条受到冲击时,V 形切口尖端产生一个三轴张应力系统.根据塑性力学中的 Tresca^[11] 屈服判据,V 形切口的收缩阻力可以使材料的屈

服应力成倍升高,使 $\sigma_Y > \sigma_B$,材料由韧性断裂转变为脆性断裂.空洞化能够释放掉由 V 形切口的收缩阻力而形成的三轴张应力,使材料由脆性断裂回到韧性断裂.增韧 Nylon-6 是两相结构,连续相是塑料,分散相是橡胶粒子.当样条受到冲击时,在三轴张应力的作用下,由于橡胶的强度低于塑料,橡胶粒子发生空洞化,释放掉三轴张应力,降低了屈服应力,促进了剪切屈服,使断口周围的材料发生大范围塑性形变,增加了材料的韧性.橡胶粒子的空洞化与塑料基体的剪切屈服两者之间是相互促进的.空洞化释放掉三轴张应力,为剪切屈服创造了条件.所以,空洞化是剪切屈服的前提,而剪切屈服又使空洞进一步长大.

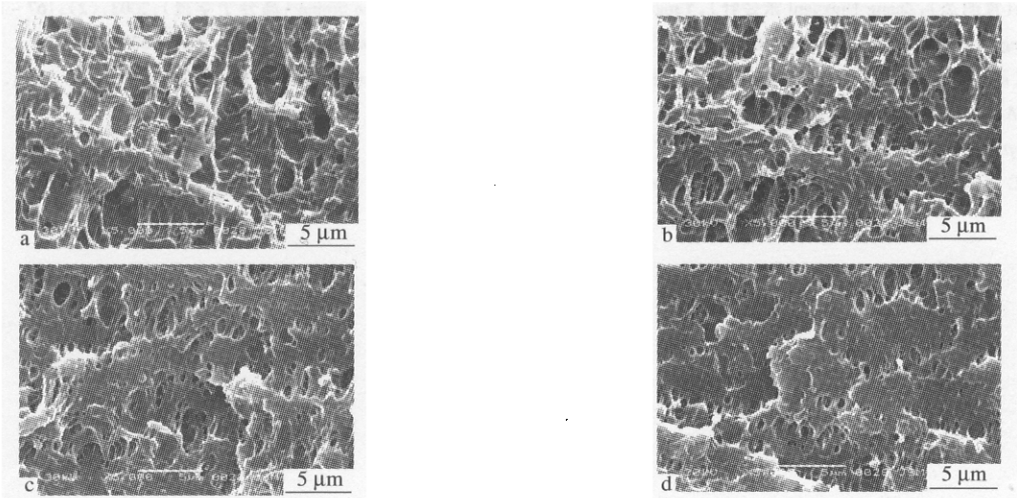


Fig. 7 Deformation zones in Nylon-6/*g*EPR-1.0 notched impact sample
The fracture plane propagates from the top to the bottom

2.5 共混物的力学性能

图 8,图 9 为 Nylon-6/EPR 共混物的缺口冲击强度、拉伸强度随 EPR 接枝率变化的关系曲线.从图中可以发现,随着 EPR 接枝率的增加,共混体系的力学性能也相应的逐渐提高.对于 Nylon

与 EPR 共混体系,缺口冲击强度与拉伸强度都很低,这与前面所研究的 EPR 与 Nylon-6 共混物的形态结构是一致的.由于 Nylon-6 与 EPR 相容性差,二者的界面张力大,界面粘接力小,共混物在受到外力作用时,基体与分散相容易剥离,造成缺

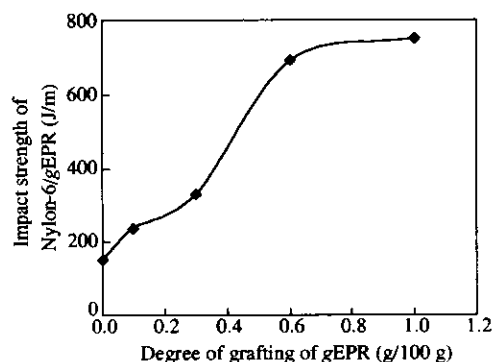


Fig. 8 Impact strength of Nylon-6/gEPR blends with different degree of grafting of EPR

陷,导致共混物的力学性能很差. Nylon-6 与 gEPR 共混体系则不同,环氧化 EPR 的环氧官能团与 Nylon-6 的端基反应生成 Nylon-6-co-EPR 共聚物改善了基体与分散相的界面,使二者的界面张力明显减小,提高了 Nylon-6 与 EPR 的相容性,因此 EPR 在 Nylon-6 基体中以细小的尺寸均匀、稳定分

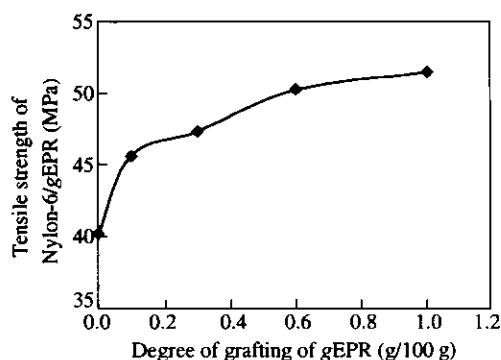


Fig. 9 Tensile strength of Nylon-6/gEPR blends with different degree of grafting of EPR

散.而且随着 EPR 接枝率的增加,分散相的尺寸逐渐变小,基体与分散相之间的界面层厚度逐渐变大.因此共混物在受到外力作用时,由于基体与分散相间作用力的增加,应力可以在基体中均匀的传递与分散,从而使材料的力学性能显著提高.

REFERENCES

- 1 Kudva R A, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 2000, 41: 225 ~ 237
- 2 Carone Jr E, Kopcak U, Goncalves M C. *Polymer*, 2000, 41: 5929 ~ 5935
- 3 Lu M, Keskkula H, Paul D R. *Polym Engi and Sci*, 1994, 34: 33 ~ 41
- 4 Okada O, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 2000, 41: 8061 ~ 8074
- 5 Majumdar B, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 1994, 35: 1386 ~ 1398
- 6 Dong Lijie(董丽杰), Zhang Huixuan(张会轩), Yang Haidong(杨海东). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2003, (2): 167 ~ 170
- 7 Xie Xuming(谢续明), Chen Nianhuan(陈年欢), Li Song(李松). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1999, (5): 527 ~ 533
- 8 Gao Ning(高宁), Ye Miao(叶苗), Zhang Jingchun(张景春), Xie Xuming(谢续明). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2001, (6): 711 ~ 715
- 9 Kudva R A, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 1998, 39: 2447 ~ 2460
- 10 Wu S. *Polymer*, 1987, (27): 335 ~ 339
- 11 Bucknall C B. *Toughened Plastics*. Essex: Applied Science Publishers, 1977. 150 ~ 155

TOUGHENING OF NYLON-6 WITH EPOXY-FUNCTIONALIZED ETHYLENE PROPYLENE RUBBER

SUN Shulin¹, XU Xinyu², YANG Haidong², ZHANG Huixuan^{1,2}

(¹ Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(² Institute of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012)

Abstract Epoxy-functionalized ethylene propylene rubber (*g*EPR) was prepared in a corotating twin-screw extruder. The degree of grafting of EPR was determined by FTIR measurements. The phase structure, fracture morphology, toughening mechanism and mechanical properties of Nylon-6/*g*EPR blends were studied in detail. The results show that the epoxy groups of *g*EPR can react with the carboxyl and (or) amine groups of Nylon-6 and form Nylon-6-*co*-EPR copolymer, which can act as compatibilizer to decrease the interfacial tension between Nylon-6 and EPR, and result in a more uniform dispersion of EPR in the Nylon-6 matrix. At the same time, the particle size of EPR decreases with the increase of the grafting degree of EPR. SEM observation of fracture surfaces indicates that Nylon-6/*g*EPR blends exhibit fractures of ductile mode, and from the SEM analysis of deformation zones it can be concluded that the cavitation of rubber particles and shear yielding of matrix are the main toughening mechanism. Mechanical tests also show that the addition of *g*EPR into Nylon-6 matrix improves the Izod notched impact strength of Nylon-6 significantly.

Key words Ethylene propylene rubber, Epoxy-functionalized, Toughening, Nylon-6, Interfacial tension