http://pmse.scu.edu.cn

马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯酯共聚物对乙烯-醋酸乙烯酯共聚物/热塑性聚酰胺弹性体共混物相容性的影响

李 赛[1], 陈佳敏[1], 赵彦冰[2], 董卫龙[2], 缪培峰[3], 徐建平[1]

(1. 常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164; 2. 常州市顺祥新材料科技股份有限公司,江苏 常州 213160;
3. 江苏培达塑料有限公司,江苏 张家港 215600)

摘要:文中在乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)/热塑性聚酰胺弹性体(TPAE)共混物中加入不同量马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA-g-MAH),保持 EVA/TPAE(70/30)配比不变,考察了 EVA-g-MAH 用量对 EVA/TPAE 共混物扭矩、熔体流动速率、力学性能、热性能、流变性能、微观结构等的影响。结果表明,EVA-g-MAH 中的酸酐基团与 TPAE 中的酰胺基团发生反应,生成了 EVA-g-TPAE 接枝共聚物;过多的 EVA-g-MAH 使体系产生凝胶;EVA-g-TPAE 接枝共聚物起到明显的增容作用,使 EVA/TPAE 共混物力学性能提高,熔体流动速率下降;EVA-g-TPAE 接枝共聚物的生成使共混物中 EVA 熔点及结晶温度上升,而共混物中 TPAE 分子链的运动受到限制,导致难以结晶。扫描电镜显示,随着 EVA-g-MAH 用量增加,共混物中分散相尺寸减小,分布均匀,共混物相容性提高。流变性能测试表明,随着 EVA-g-MAH 用量增加,共混物的储能模量(G')、损耗模量(G'')和复数黏度(η^*)均上升,损耗因子($\tan\delta$)下降。

关键词:热塑性聚酰胺弹性体;乙烯-醋酸乙烯酯共聚物;相容化;共混物
中图分类号:TB332 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)10-0031-07

乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)发泡材料具有无毒、质轻及柔韧性好等优点,广泛应用于鞋底[1,2],但其力学性能、耐曲挠性能、回弹性及耐磨性较差,这在一定程度上限制了其广泛应用[3]。将高性能材料加入 EVA 中对其进行共混改性是提高 EVA 发泡材料综合性能的有效途径[4~6]。热塑性聚酰胺弹性体(TPAE)是由聚酰胺硬段和聚醚或聚酯软段组成的线形嵌段共聚物,具有低密度、高回弹、抗冲击、耐低温等优异性能。目前,发泡 TPAE 正逐渐成为鞋材行业关注的焦点。但 TPAE 价格昂贵,大大限制了其在鞋材行业的应用[7~9]。近期,人们采用 EVA 与 TPAE 共混的方法来提高 EVA 发泡材料性能。Huang 等[10]研究发现,与纯 EVA 泡沫相比,添加 15% TPAE1012 的复合发泡材料的韧性好、比强度和撕裂性能明显提高。徐杰等[11]用化学发泡法制备了 EVA/TPAE 复合发泡材料,结果显示,EVA 与 TPAE 的界面结合力差,过多 TPAE 会导致其分布不均匀,力学性能下降。本文结合尼龙与聚烯烃相容化研究[12~15],在 EVA 分子链上接枝马来酸酐,利用马来酸酐与 TPAE 中胺基氢反应,生成马来酸酐接枝共聚乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA-g-MAH),该接枝物有利于提高 EVA/TPAE 相容性。本文在 EVA/TPAE 共混物中加入不同量 EVA-g-MAH,保持 EVA/TPAE(70/30)配比不变,考察了 EVA-g-MAH 用量对 EVA/TPAE 共混物扭矩、熔体流动速率、力学性能、热性能、流变性能、微观结构等性能的影响,该研究目前还未见报道,对提高 EVA 与 TPAE 间相容性,进一步提高相关产品性能具有重要意义。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0178
收稿日期: 2024-10-10
基金项目: 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX223030)
通讯联系人: 徐建平, 主要从事聚合物加工改性的研究工作, E-mail: xjp@cczn. edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

EVA:7470M,台湾塑胶工业股份有限公司;TPAE:PEBAX 4533,法国阿科玛;MAH:分析纯,国药集团;丙酮:分析纯,国药集团。

密炼机,SUYUAN-70,常州溯源橡胶科技有限公司;平板硫化机:YF-8017,扬州市源峰试验机械厂;熔体流动速率仪:ZRZ-1402,深圳凯强利试验仪器公司;万能试验机:WDT-30,深圳凯强历实验仪器有限公司;扫描电子显微镜:JSM-IT100,日本电子株式会社;傅里叶变换红外光谱仪:NICOLETIS10,美国赛默飞尼高力;差示扫描量热仪:DZ-DSC300A,上海久滨仪器公司;旋转流变仪:MRC301,德国安东帕公司;

1.2 试样制备

1.2.1 EVA-g-MAH 的制备:以双叔丁基过氧化二异丙基苯(BIBP)为引发剂,将 EVA/BIBP/MAH(质量比 100∶0.5∶5)混合后加入密炼机中制备 EVA-g-MAH。温度为 180 ℃,转速为 60 r/min,时间为 8 min。

1.2.2 EVA/TPAE/EVA-g-MAH 共混物的制备:EVA/TPAE/EVA-g-MAH 共混物按配方(Tab.1)于密炼机中混炼 5 min,温度 150 ℃,转速 60 r/min 制得。

Tab. 1 Composition of EVA/TPAE/EVA-g-MAH blends

Samples	m(EVA) /g	m(TPAE) /g	m(EVA-g-MAH) /g
EVA-g-MAH-0%	70	30	0
EVA-g-MAH-10%	60	30	10
EVA-g-MAH-20%	50	30	20
EVA-g-MAH-30%	40	30	30
EVA-g-MAH-40%	30	30	40

1.3 测试与表征

1.3.1 力学性能测试:依据国标 GB/T1040—2006,使用电子万能试验机进行测试。拉伸速率为 50 mm/min,每组试样测 5 次取平均值。

1.3.2 凝胶含量测试:准确称量约 0.5 g 样品,把试样剪碎,使用铜网包裹好并准确称量记录,把包好的样品加入到抽提器里,倒入一定量的二甲苯,加热沸腾回流约 7 h,取出铜网包先放进通风橱中静置数分钟,最后放入真空干燥箱烘至恒量后取出称量,然后按式(1)计算凝胶含量(W)

$$W=\frac{m_3-(m_2-m_1)}{m_1} \tag{1}$$

式中:m_1——初始质量;m_2——铜网包裹后的质量;m_3——铜网包裹后抽提烘干后质量。

1.3.3 熔体流动速率测试:依据国标 GB/T3682—2018,使用熔体流动速率仪(MFI)进行测试。测试温度为 200 ℃,负荷为 2.16 kg。

1.3.4 差示扫描量热分析:称取共混物样品 3~5 mg,使用差示扫描量热仪(DSC)进行分析。分析时,在氮气范围下,以 50 ℃/min 的升温速率升温至 180 ℃,恒温 1 min,再以 10 ℃/min 降温至 30 ℃,恒温 1 min,最后以 10 ℃/min 升温至 180 ℃。

1.3.5 流变性能测试:使用旋转流变仪对共混物样品进行频率扫描。频率扫描范围 0.1~100 rad/s,实验温度为 200 ℃。

1.3.6 共混物的分离与红外分析:取简单共混物和增容共混物样品加入抽提器,以甲酸抽提 6 h。抽提物烘干后压成薄片。使用红外光谱仪(FT-IR)分析。扫描范围为 500~4000 cm^{-1}

1.3.7 扫描电镜分析:在液氮中脆断,断面喷金 2 min,使用扫描电镜(SEM)观察断面形貌,放大倍数为 1000 倍。

2 结果与讨论

2.1 共混物的扭矩分析

从 Fig.1 可以看出,随着 EVA-g-MAH 含量的增加,共混物的扭矩逐渐增大,这说明共混体系中产生了接枝或交联反应,使体系相对分子质量增大,扭矩提高。

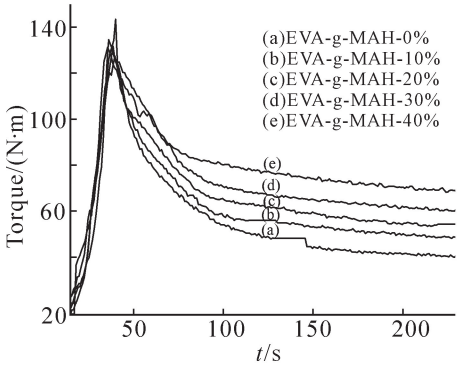


Fig. 1 Torque curves of EVA/TPAE/EVA-g-MAH blends with different EVA-g-MAH contents

2.2　共混物分离与红外分析

为了证明 EVA-g-MAH 能与共混物中的 TPAE 发生反应。采用甲酸抽提 6 h,抽提物烘干后压成薄片,使用红外光谱仪分析。得到的红外光谱图谱如 Fig.2 所示。Fig.2(a)是 EVA/TPAE 简单共混物分离的红外谱图,从中可以看到,分离后的 EVA,2916 cm^{-1} 和 2849 cm^{-1} 是 C—H 键的伸缩振动吸收峰,1737 cm^{-1} 是 C═O 的吸收峰,1237 cm^{-1} 和 1020 cm^{-1} 是 C—O 键伸缩振动峰,与纯 EVA 完全一致,并未出现 TPAE 的酰胺峰,说明该分离方法可以有效去除 TPAE。Fig.2(b)是 EVA/EVA-g-MAH/TPAE 经过同样方法分离出的 EVA 红外光谱图,图中显示,3292 cm^{-1} 处出现了 N—H 键的伸缩振动峰,1636 cm^{-1} 的羰基(C═O)伸缩振动峰和 1566 cm^{-1} 的 N—H 弯曲振动峰及 1112 cm^{-1} 的 C—O 伸缩振动峰。上述特征峰的存在说明,EVA/EVA-g-MAH/TPAE 反应共混物经过抽提后依然存在 TPAE,这是由于 EVA-g-MAH 可以与 TPAE 发生反应,生成接枝物 EVA-g-TPAE。

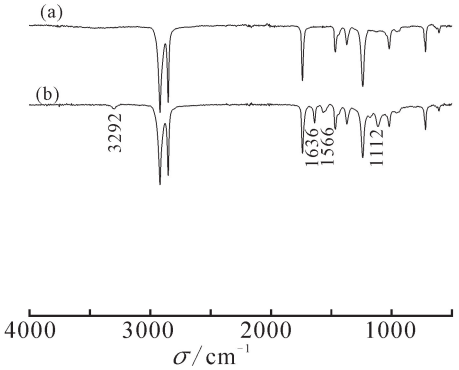


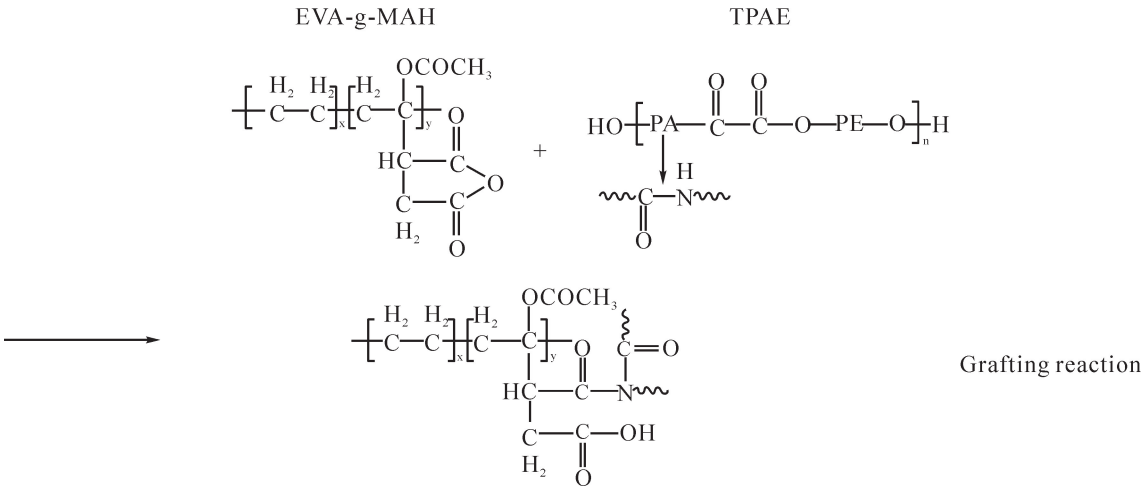
Fig. 2　FT-IR spectra of the extract separated from (a)EVA/TPAE and (b)EVA/TPAE/EVA-g-MAH blends respectively

2.3　共混物熔体流动速率及凝胶含量分析

对共混物进行熔体流动速率及凝胶含量测定,其结果如 Tab.2 所示。由 Tab.2 可得,随着 EVA-g-MAH 含量的增加,共混物的 MFR 下降,凝胶含量提高。这是因为未添加 EVA-g-MAH 的 EVA/TPAE 简单共混物,EVA 与 TPAE 之间没有产生使相对分子质量增大的接枝反应,其熔体流动速率最大,凝胶含量为零。随着 EVA-g-MAH 的加入及含量的增加,共混物的熔体流动速率逐渐减小,凝胶含量逐渐增多。这是由于 EVA-g-MAH 中的酸酐基团可以与 TPAE 中的酰胺基团发生反应,生成 EVA-g-TPAE;EVA-g-MAH 分子链中的多个酸酐基团与 TPAE 分子链中多个酰胺基团发生反应,导致体系交联反应产生,形成凝胶,但总体凝胶含量不高。反应机理如 Fig.3 所示。

Tab.2　Gel content and melt flow rate (MFR) of EVA/TPAE/EVA-g-MAH blends

Samples	Gel content/%	MFR/(g·(10 min)$^{-1}$)
EVA-g-MAH-0%	0	3.5
EVA-g-MAH-10%	2	1.3
EVA-g-MAH-20%	12	1.1
EVA-g-MAH-30%	25	0.6
EVA-g-MAH-40%	26	0.4



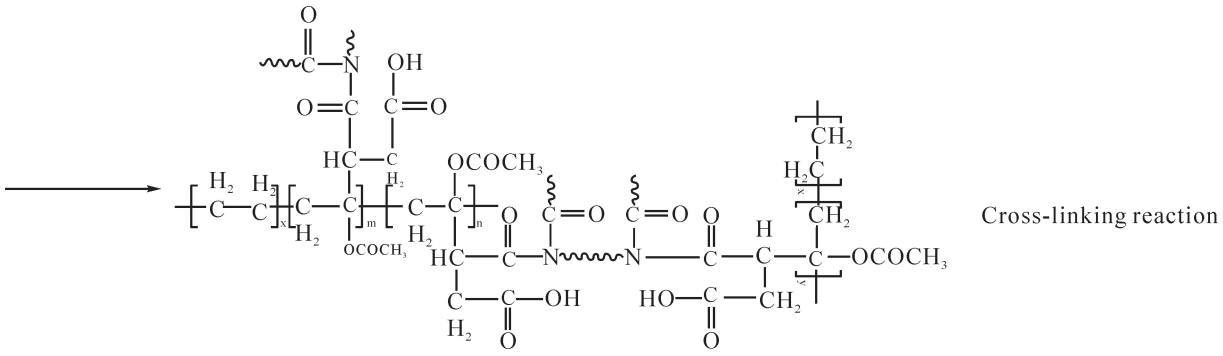


Fig. 3 Reaction mechanism between TPAE and EVA-g-MAH

2.4 共混物的力学性能

不同 EVA-g-MAH 含量的 EVA/TPAE/EVA-g-MAH 共混物的力学性能如 Tab.3 所示。由表可知，随着 EVA-g-MAH 含量增加，共混物的力学性能得到明显提高。以简单共混物为基准，当加入质量分数为 30% 的 EVA-g-MAH 时，共混物的拉伸强度从 14.4 MPa 提升至 24.7 MPa，增加了 71.5%。断裂伸长率从 1100% 提升至 1344.1%，提高了 22.2%。这是由于 EVA-g-MAH 中的酸酐基团与 TPAE 中的酰胺基团发生了反应，生成了 EVA-g-TPAE 接枝共聚物，该接枝物处于相界面，降低了界面张力，提高了共混物各相的界面黏合力，改善了 EVA 和 TPAE 的相容性，从而提高了共混物的力学性能。

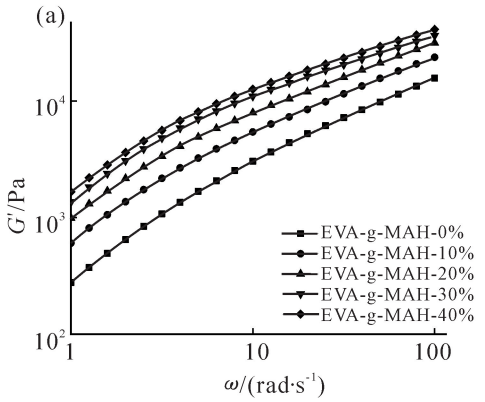
Tab. 3 Mechanical properties of EVA/TPAE/EVA-g-MAH blends

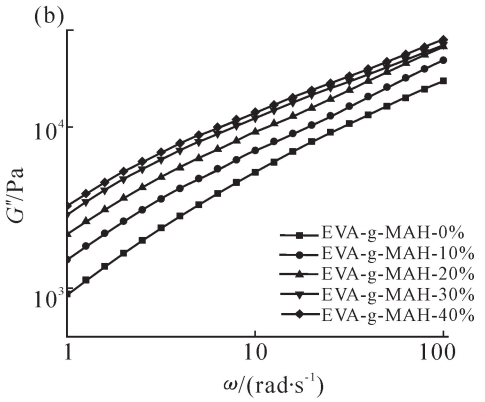
Samples	Elongation at break/%	Tensile strength /MPa
EVA-g-MAH-0%	1100.0±0.27	14.4±0.66
EVA-g-MAH-10%	1199.5±0.57	19.8±0.96
EVA-g-MAH-20%	1261.2±0.34	21.5±0.85
EVA-g-MAH-30%	1344.1±0.30	24.7±0.32
EVA-g-MAH-40%	1430.0±0.65	24.5±0.64

2.5 共混物的流变性能

Fig.4 是 EVA/TPAE/EVA-g-MAH 共混体系的动态流变行为。Fig.4(a)，Fig.4(b)和 Fig.4(c)是不同 EVA-g-MAH 含量共混物的储能模量(G')、损耗模量(G'')、复数黏度(η^*)随角频率(ω)的变化曲线图。从图中可以看出，在测试频率范围内，增容共混物的 G'，G'' 和 η^* 均高于简单共混物。这是因为 EVA-g-MAH 中的酸酐基团与 TPAE 的酰胺基团发生反应，生成 EVA-g-TPAE 接枝共聚物，并有少量凝胶，致使 EVA 与 TPAE 界面处相互作用增强，大分子链段运动困难，黏弹性提高。EVA-g-MAH 用量越多，界面作用越强，大分子链运动越困难，因此，测试频率范围内物料的黏弹性随 EVA-g-MAH 用量增加逐渐增强。

Fig.4(d)是不同 EVA-g-MAH 含量共混物的 tan δ 随角频率(ω)的变化曲线图。从图可得，随着 EVA-g-MAH 含量增加，共混物的 tan δ 下降。这是由于共混物体系的界面相互作用及体系相对分子质量增加，限制了大分子链的移动，降低了链间的摩擦，从而导致 tan δ 下降。





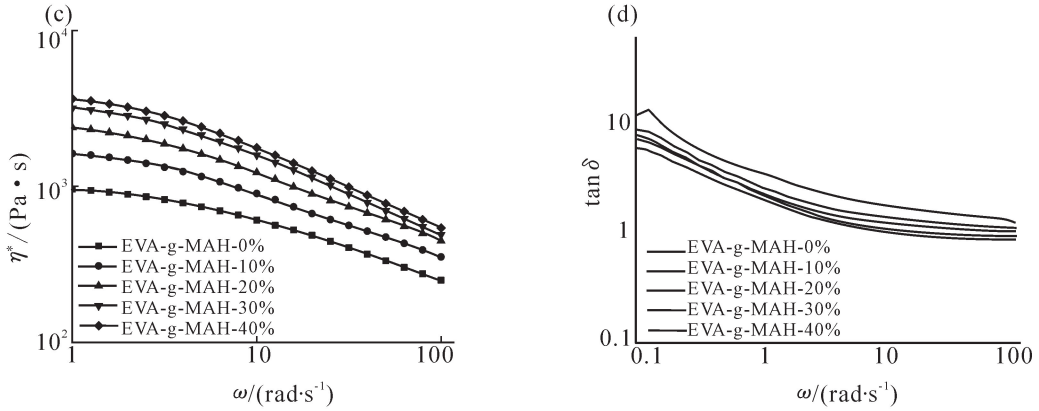


Fig. 4　Dynamic rheological behavior of EVA/TPAE/EVA-g-MAH blends with different EVA-g-MAH contents (a)storage modulus; (b)loss modulus; (c)complex viscosity; (d)tan δ

2.6　共混物的结晶结构分析

Fig.5(a)是不同 EVA-g-MAH 含量 EVA/TPAE 共混物的 DSC 升温曲线。由图可见,随着 EVA-g-MAH 含量增加,共混物中 EVA 的熔点逐渐上升,这是由于增容共混物中生成的 EVA-g-TPAE 起到成核剂作用,使结晶提前及完善。另外,共混物中 TPAE 的熔融峰逐渐减小,这是由于 EVA-g-TPAE 及少量凝胶限制了 TPAE 的运动,使其结晶不完善。

Fig.5(b)是不同 EVA-g-MAH 含量 EVA/TPAE 共混物的 DSC 降温曲线。由图可以看出,随着 EVA-g-MAH 含量增加,共混物中 EVA 的结晶温度逐渐上升,EVA/TPAE 简单共混物中 EVA 的 T_c 是 69.08 ℃,而含 40%EVA-g-MAH 的 EVA/TPAE 共混物中 EVA 的 T_c 是 69.35 ℃,这是由于 EVA-g-TPAE 起到成核剂作用,使 EVA 在较高温度结晶;此外,共混物中 TPAE 的 T_c 逐渐消失,这是由于 EVA-g-TPAE 接枝共聚物限制了 TPAE 的运动,在实验降温速度下难以结晶。

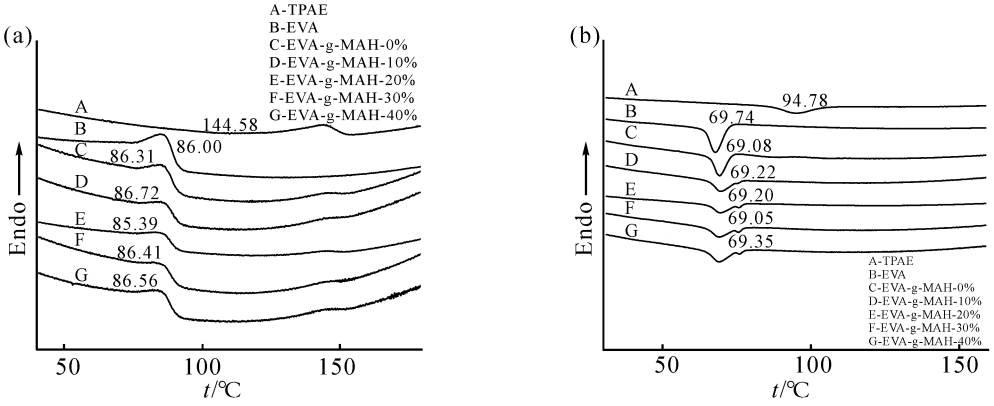


Fig. 5　(a)Heating and (b)cooling curves of EVA/TPAE/EVA-g-MAH blends with different EVA-g-MAH contents

2.7　共混物的形貌分析

不同 EVA-g-MAH 含量的共混物的微观结构如 Fig.6 所示。Fig.6(a)为 EVA/TPAE(70∶30)简单共混物,图中球形粒子大小不一、分布杂乱,两相界面清晰,说明两相相容性较差,存在相聚集现象。

随着 EVA-g-MAH 的加入及含量的提高,EVA/TPAE(70∶30)共混物中 TPAE 粒子和尺寸明显减小,两相界面模糊,无明显的相聚集现象(Fig.6(b)和 Fig.6(c))。这是由于体系加入 EVA-g-MAH 后生成了 EVA-g-TPAE 接枝共聚物,其处于两相界面,起到明显的增容作用。Fig.6(c,d)中断面有明显的韧性银纹出现,这是由于加入较多 EVA-g-MAH 后,体系相容性提高,并产生一定凝胶。

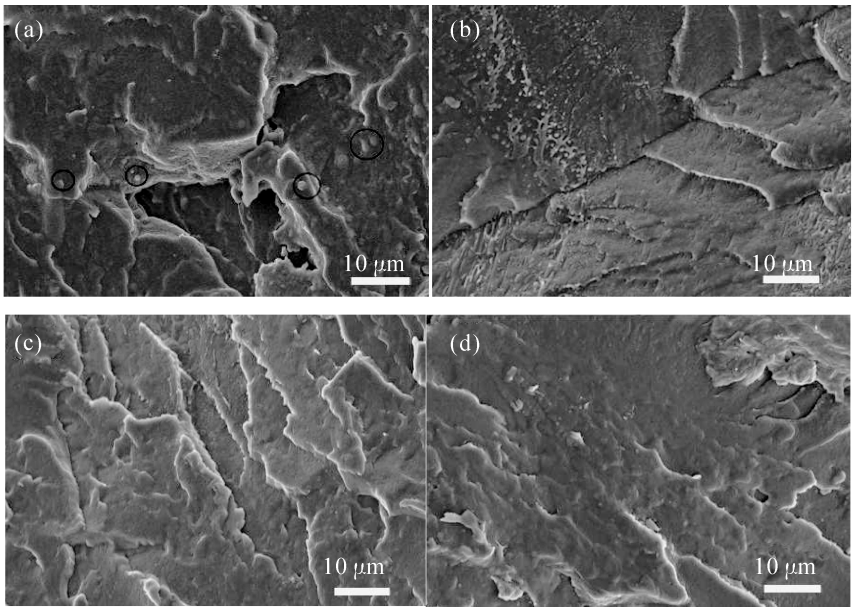


Fig. 6 SEM micrograph of EVA/TPAE/EVA-g-MAH blends with different EVA-g-MAH contents: (a) EVA-g-MAH-0%; (b) EVA-g-MAH-10%; (c) EVA-g-MAH-30%; (d) EVA-g-MAH-40%

3 结论

(1) EVA-g-MAH 中的酸酐基团与 TPAE 中的酰胺基团发生反应,生成了 EVA-g-TPAE 接枝共聚物,并产生少量凝胶。

(2) EVA-g-TPAE 接枝共聚物使 EVA/TPAE 共混物力学性能提高,熔体流动速率下降,共混物中 EVA 熔点及结晶温度上升,相容性明显提高。

(3) EVA/TPAE 共混物性能的提高,为改善 EVA 相关产品性能,制备新型高性能复合材料奠定了基础。

参考文献:

[1] Girard O, Morin J B, Ryu J H, *et al.* Customfoot orthoses improve performance, but do not modify the biomechanical manifestation of fatigue, during repeated treadmill sprints[J]. European Journal of Applied Physiology, 2020, 120: 20372045.

[2] Even T N, Weisz E, Hirsch F Y, *et al.* Role of EVA viscoelastic properties in the protective performance of a sport shoe: computational studies[J]. Biomedical Materials and Engineering, 2006, 16: 289299.

[3] Verdejo R, Mills N J. Heel-shoe interactions and the durability of EVA foam running shoe midsoles[J]. Journal of Biomechanics, 2004, 37: 13791386.

[4] Chang B P, Kurkin A, Kashcheev A, *et al.* Enhancing dynamic impact performance and cushioning of EVA copolymer foams with thermoplastic elastomers[J]. Materials Today Communications, 2024, 38.

[5] Yu C T, Lai C C, Wang F M, *et al.* Fabrication of thermoplastic polyurethane (TPU)/thermoplastic amide elastomer (TPAE) composite foams with supercritical carbon dioxide and their mechanical properties[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2019, 48: 127136.

[6] Sipaut C S, Halim H A, Jafarzadeh M. Processing and properties of an ethylene-vinyl acetate blend foam incorporating ethylene-vinyl acetate and polyurethane waste foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134: e44708.

[7] 黄国桃, 桂源, 李玉才, 等. EVA/聚酰胺弹性体微孔发泡材料的制备与性能表征[J]. 中国塑料, 2021, 35(9): 1-7.
Huang G T, Gui Y, Li Y C, *et al.* Preparation and characterization of EVA/ polyamide elastomer microcellular foam materials[J]. China Plastics, 2021, 35(9): 1-7.

[8] Barzegari M R, Hossieny N, Jahani D, *et al.* Characterization of hard-segment crystalline phase of poly(etherblockamide)(PEBAX®) thermoplastic elastomers in the presence of supercritical CO_2 and its impact on foams[J]. Polymer, 2017, 114: 1527.

[9] Karode N, Fitzhenry L, Poudel A, *et al.* Performance enhancement of PEBAX using supercritical fluid extrusion for biomedical applications[C]. Indianapolis: Proceedings of the Conference SPE ANTEC™, 2016: 13771382.

[10] Huang G T, Li S, Li Y, *et al.* Preparation and characterization of microcellular foamed thermoplastic polyamide elastomer composite consisting of EVA/TPAE1012[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: 50952.

[11] 徐杰, 付栋梁, 李广富, 等. 辐照交联 EVA/TPAE 复合发泡材料的制备及性能[J]. 塑料, 2023, 52(5): 51-55.
Xu J, Fu D L, Li G F, *et al.* Preparation and properties of irradiated crosslinked EVA/TPAE composite foam materials [J]. Plastics, 2019, 52(5): 51-55.

[12] 刘惠, 付晓, 陈延安, 等. 聚乙烯-尼龙共混材料的相容性及性能研究[J]. 广州化工, 2023, 51(2): 120-122.
Liu H, Fu X, Chen Y A, *et al.* Study on compatibility and properties of polyethylene-nylon blends[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2023, 51(2): 120-122.

[13] 林爱琴, 林渊智, 罗建辉. PP/POE/POE-g-MAH 对尼龙 66 的增韧改性研究[J]. 江汉大学学报(自然科学版), 2018, 46(3): 225-230.
Lin A Q, Lin Y Z, Luo J H. Study on toughening modification of Nylon 66 by PP/POE/ POe-G-MAH [J]. Journal of Jianghan University (Natural Science Edition), 2018, 46(3): 225-230.

[14] 蒋姗, 谢聪, 杜欣瑶, 等. PA66/PA6I6T 共混物非等温结晶动力学及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(5): 98-106.
Jiang S, Xie C, Du X Y, *et al.* Kinetics and properties of non-isothermal crystallization of PA66/PA6I6T blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 36(5): 98-106.

[15] 王利霞, 周宝凯, 史淼磊, 等. 超高分子量聚乙烯/聚烯烃弹性体共混材料结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(4): 73-79.
Wang L X, Zhou B K, Shi M L, *et al.* Structure and properties of UHMWPE/polyolefin elastomer blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(4): 73-79.

Effect of Ethylene Vinyl Acetate Grafted with Maleic Anhydride on the Compatibility of Ethylene Vinyl Acetate/Thermoplastic Polyamide Elastomer Blends

Sai Li[1], Jiamin Chen[1], Yanbing Zhao[2], Weilong Dong[2], Peifeng Miao[3], Jianping Xu[1]

(*1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;*
2. Changzhou Shunxiang New Materials Technology Co., Ltd., Changzhou 213160, China;
3. Jiangsu Peida Plastic Co., Ltd., Zhangjiagang 215600, China)

ABSTRACT: Different amounts of EVA-g-MAH were added to ethylene vinyl acetate (EVA)/thermoplastic polyamide elastomer(TPAE) blend, the mass ratio of EVA/TPAE (70/30) remained unchanged, and the effects of the amount of ethylene vinyl acetate grafted with maleic anhydride (EVA-g-MAH) on the torque, melt flow rate, mechanical properties, thermal properties, rheological properties, microstructure and other properties of EVA/TPAE blends were investigated. The results show that the anhydride groups in EVA-g-MAH can react with the amide groups in TPAE to form the grafted copolymer of EVA-g-TPAE.Excessive EVA-g-MAH can make the system produce gel; the EVA-g-TPAE graft copolymer plays an obvious compatibility role, improving the physical properties of EVA/TPAE blends and reducing the melt flow rate. The formation of EVA-g-TPAE graft copolymer can increase the melting point and crystallization temperature of EVA in the blend, but the movement of TPAE molecular chains in the blend is limited, resulting in difficulty in crystallization. SEM show that with the increase of EVA-g-MAH dosage, the size of the dispersed phase in the blend decreases, the distribution is uniform, and the compatibility of the blend increases. The rheological tests show that the energy storage modulus (G'), loss modulus (G'') and complex viscosity (η^*) of the blend increase with the increase of EVA-g-MAH dosage, and the loss factor ($\tan\delta$) decreases.

Keywords: thermoplastic polyamide elastomer; ethylene vinyl acetate copolymer; compatibility; blend