

EPM-*g*-GMA 接枝率的测定及其增韧 PBT 的力学性能和形态结构研究*

董丽杰¹ 张会轩² 杨海东² 熊传溪¹

(¹ 武汉理工大学材料学院 武汉 430070)(² 吉林工学院化学工程系 长春 130012)

摘 要 在同向双螺杆挤出机中通过熔融接枝反应制备了 EPM-*g*-GMA, 将其与 PBT 在转矩流变仪中熔融共混可以获得增韧的 PBT 工程塑料. 实验中 EPM-*g*-GMA 接枝率的测定采用红外工作曲线法, 选用 CCl₄ 做溶剂以避免溶剂对样品吸收峰的干扰. 随着 EPM-*g*-GMA 接枝率的增加, PBT/EPM-*g*-GMA 的缺口冲击强度相应提高, 共混物中 EPM-*g*-GMA 的粒径尺寸减小, 当 EPM-*g*-GMA 的接枝率为 4.7 mL/100 gEPM 时, EPM-*g*-GMA 的粒径尺寸可达 0.5 μm , PBT/EPM-*g*-GMA 的缺口冲击强度达到 51.6 kJ/m², 是纯 PBT 的 31 倍.

关键词 EPM-*g*-GMA, PBT, 接枝率, 熔融共混

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种综合性能优良的工程塑料,但其缺口冲击敏感性^[1-3]限制了它在许多领域中的应用,PBT的增韧不像增韧尼龙那么容易实现,对于尼龙的改性研究有过许多报道^[4,5],但用于PBT的增韧目前报道不多.由于普通橡胶在PBT中的分散性较差,因此,对橡胶进行官能团化,再与PBT共混,可以获得增韧的工程塑料.Greco^[6]等在乙丙三元共聚物主链上引入马来酸二丁酯,Parikh等用马来酸酐与乙丙胶反应接枝获得了改性乙丙胶,本文使用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)与二元乙丙胶在同向双螺杆挤出机中熔融反应接枝获得了EPM-*g*-GMA,与PBT共混,制备的PBT/EPM-*g*-GMA共混物的缺口冲击强度达到51.6 kJ/m²;为考查接枝率对共混物缺口冲击强度的影响,本文测定了样品的接枝率.利用标准工作曲线,采用红外面积法,选取CCl₄作溶剂在溶液中测定样品的接枝率,CCl₄不对选取的吸收峰产生干扰.

1 实验部分

1.1 材料及药品

PBT,上海涤纶厂,阻燃型,使用前于120℃下真空干燥24 h;GMA,苏州安利试剂厂;EPM,0280型,吉林化学公司有机合成厂.

1.2 EPM-*g*-GMA 的制备及表征

1.2.1 制备 反应接枝在同向双螺杆挤出机上进行,螺杆直径30 mm,长径比为25,反应温度160~220℃,螺杆转速30 r/min,反应挤出的物料进行干燥处理.

1.2.2 提纯及表征 取干燥的挤出样条在环己烷中充分溶解后,在丙酮中沉降,将沉降物用索氏提取器于丙酮中抽提8 h,提纯后将产物于40℃下真空烘干至恒重备用;将提纯后样品一部分溶于环己烷,在玻璃板上成膜干燥做红外定性分析检验接枝反应是否发生;为与工作曲线条件相对应,再另取一定量的样品溶于CCl₄中,在液体池中进行红外定量分析测定接枝样品的接枝率.

1.3 工作曲线的确立

根据 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作为参照物进行定量分析^[7],因此配制一系列已知浓度的 GMA-EPM 溶液,进行 FTIR 分析,可以确立工作曲线.由于 GMA 与 EPM 混合溶液成膜时,GMA 与 EPM 易分层、龟裂,因此需要在液体池中对 GMA 与 EPM 混合液进行红外分析,考虑到溶剂的吸收峰不能对样品的吸收峰有干扰,因此在本实验中选用 CCl₄ 为溶剂,配制不同浓度的 GMA/EPM-CCl₄ 混合液,进行 FTIR 分析.

根据红外曲线,—CH₃ 谱带的峰面积在接枝

反应前后没有明显的变化,挤出样条在环己烷中溶解时,没有凝胶,说明没有发生交联,断链的 EPM 在提纯中已经被除去,因此吸收率在 50% 处 1376 cm^{-1} 对应的 EPM 中 $-\text{CH}_2$ 谱带可以作为参比特征吸收峰,以 1730 cm^{-1} 对应的 $\text{C}=\text{O}$ 谱带作为 GMA 的特征吸收峰,红外谱图见图 1.

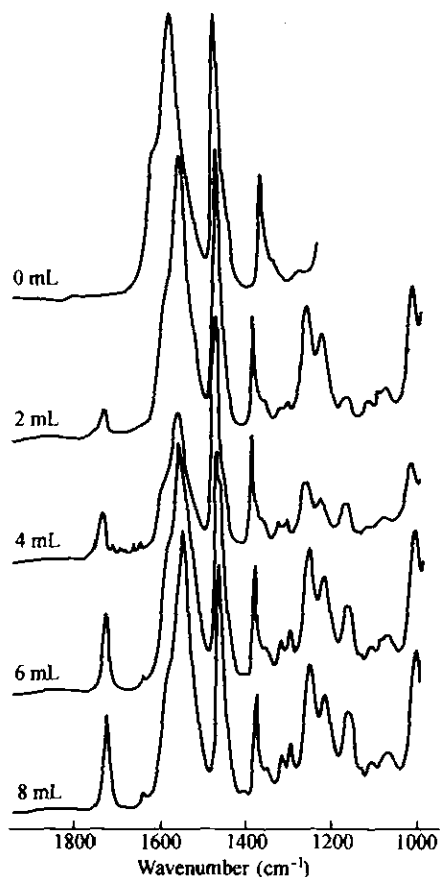


Fig. 1 The FTIR of EPM- CCl_4 and GMA mixture

求出各自的峰面积,其比值作为样品 GMA 和 EPM 吸光度之比 A_1/A_2 ,以浓度为横坐标,以吸光度比为纵坐标,做出相应的曲线见图 2,为一条通过原点的直线,符合 Lambert-Beer 定律,可以作为定量分析的工作曲线.

1.4 PBT/EPM-g-GMA 的制备

XSS-300 转矩流变仪,上海轻机模具厂.取 50 g 干燥的 PBT 在 240°C 下在转矩流变仪内熔融后,再加入 10 g EPM-g-GMA 进行共混,混炼时间 8 min 得到共混物样品.

1.5 力学测试

将共混物在热压机上于 245°C 下热压,然后在冷压机上保压 3 min,退火后在制样机上制成标准缺口冲击样条,于标准状况下在 XJV-22 悬臂梁

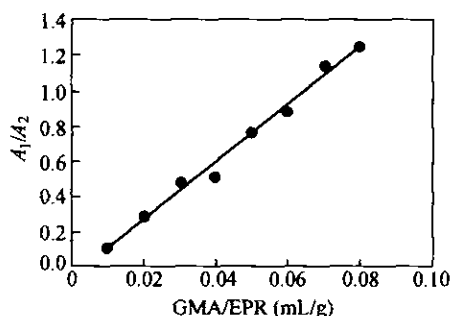


Fig. 2 Calibration curve

力学冲击实验仪(承德试验机厂)上进行 Izod 缺口冲击试验.

1.6 形态分析

将共混物样品经液氮冷冻脆断后,于甲苯中蚀刻后在 Eiko 箭射喷金仪上箭射一层金,在 JXA-840 扫描电镜上观察,进行形态分析.

2 结果与讨论

2.1 FTIR 定性分析

如图 3 所示,提纯后的接枝产物 FTIR 谱图中在 1730 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} 处均有明显的吸收峰,它们分别对应于 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸

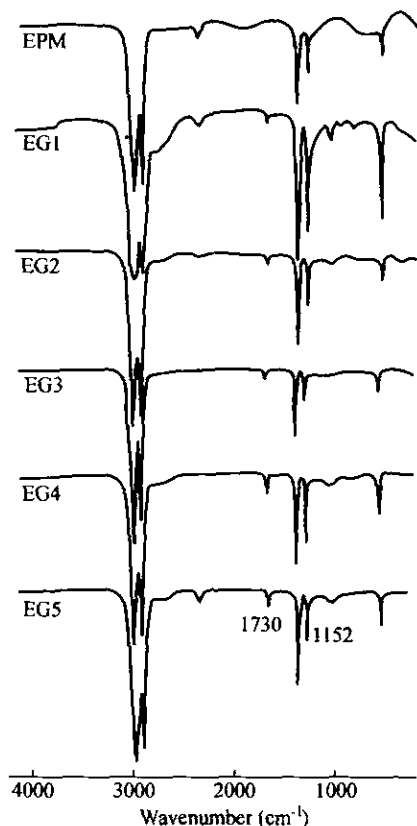


Fig. 3 The FTIR of EPM and EPM-g-GMA samples

缩振动,以及环氧官能团的特征吸收^[8],这说明,在同向双螺杆挤出机中发生了接枝反应,得到了EPM-g-GMA.

2.2 接枝率的测定

将图3中的5个样品在液体池中进行FTIR分析,得到峰面积之比,根据红外工作曲线得到相应的GMA在EPM-CCl₄的体积数,本实验中接枝率的定义为100g乙丙胶中接枝GMA的体积数,即可得到样品的接枝率,其结果列于表1.

Table 1 Grafting yield of samples					
Samples	EG1	EG2	EG3	EG4	EG5
Grafting yield	1.0	2.2	3.4	3.6	4.7

2.3 力学测试

将PBT与上述的5个EPM-g-GMA样品进行混炼,得到共混样品,退火后制成标准缺口冲击实验样条,在标准状况下进行缺口冲击实验,选择储能为5.5g的摆锤,通过所得的冲击强度值与相应

的EPM-g-GMA样品的接枝率的对比发现,随着所加入EPM-g-GMA接枝率的增加,共混物的缺口冲击强度明显提高,其关系曲线见图4.当EG5的接枝率达4.7 mL/100 g EPM时,PBT/EG5的缺口冲击强度可达51.6 kJ/m²,是纯PBT(1.6 kJ/m²)的31倍.

2.4 形态分析

共混物的粒径尺寸与接枝共聚物EPM-g-GMA的接枝率的关系如图5所示,随着EPM-g-GMA接枝率的增加,共混物的粒径尺寸相应减小.

共混物低温淬断并在甲苯中蚀刻,对试样断面进行SEM分析,其照片如图6所示.

图6(a)是PBT/EPM的SEM照片,黑色的橡胶粒子作为分散相以规则球形分散于连续相PBT基质中,颗粒光滑,两相界面明显,粒径尺寸在3 μm左右,属典型的不相容共混体系;图6(b)、(c)分别是PBT/EG1和PBT/EG2的SEM照片,橡胶相的粒径尺寸比(a)的尺寸明显减小,分别在1 μm和

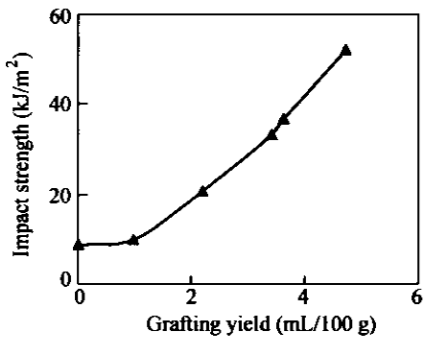


Fig. 4 The change of the impact strength with grafting yield

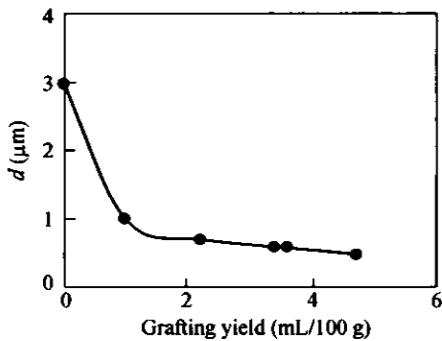


Fig. 5 The change of the particle size with grafting yield

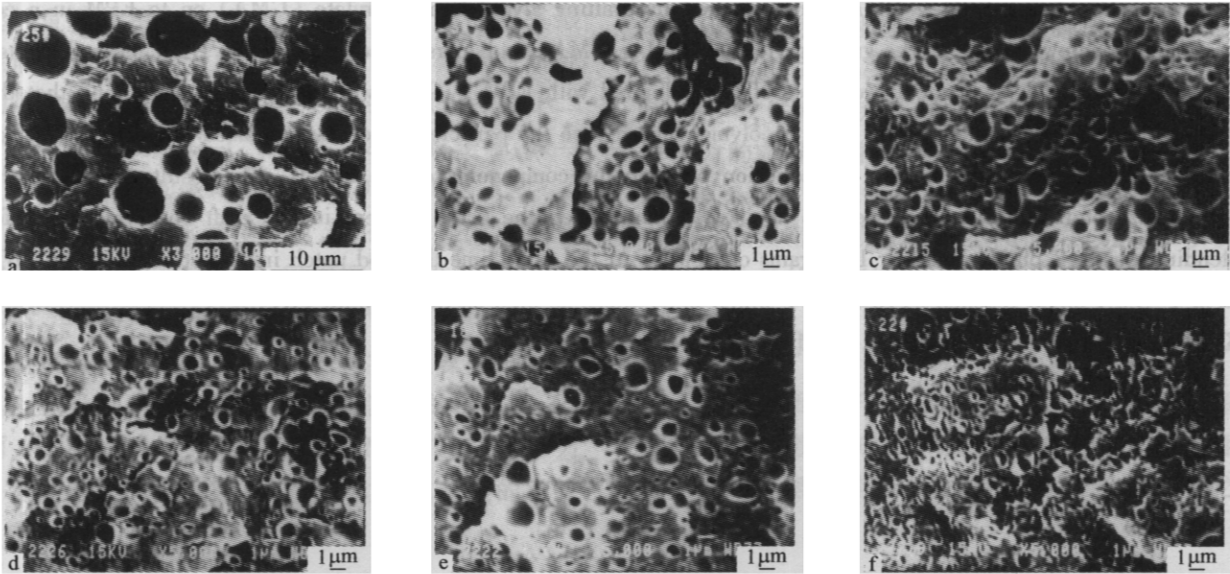


Fig. 6 The SEM micrographs of sample
a) PBT/EPM; b) PBT/EG1; c) PBT/EG2; d) PBT/EG3; e) PBT/EG4; f) PBT/EG5

0.7 μm 左右,大部分橡胶粒子依然呈球形分散在基质中,相容性依然很差;图 6(d~e)的 SEM 照片显示的两相界面粘结明显改善,橡胶粒子的尺寸约在 0.6 μm 左右,除球形粒子之外,还有部分条状、丝状和椭球形等;图 6(f)的粒径尺寸最小,约在 0.5 μm 以下,橡胶粒子均匀密集地分散在连续相之中,两相界面模糊,已属典型的增容体系。

综上所述,在同向双螺杆挤出机中进行熔融反应,通过 FTIR 谱图中特征官能团证实了 EPM-*g*-GMA 的存在;根据 Lambert-Beer 定律,选用 CCl_4

为溶剂,建立了定量分析的工作曲线,并根据工作曲线求出了接枝样品的接枝率;随着 EPM-*g*-GMA 接枝率的增加,共混物的缺口冲击强度明显提高,当 EG5 的接枝率达 4.7 mL/100 g EPM 时,PBT/EG5 的缺口冲击强度可达 51.6 kJ/m^2 ,是纯 PBT(1.6 kJ/m^2)的 31 倍;共混物的粒径尺寸随着 EPM-*g*-GMA 接枝率的增加而相应减小,当 EPM-*g*-GMA 的接枝率为 4.7 mL/100 g EPM 时,EPM-*g*-GMA 的粒径尺寸可达 0.5 μm 。

REFERENCES

- 1 Hourston D J. *Polymer*, 1991, 32: 1140 ~ 1145
- 2 Hourston D J. *Polymer*, 1991, 32: 2215 ~ 2220
- 3 Holsti-Miettinen M. *Journal of Applied Science*, 1995, 57: 573 ~ 586
- 4 Xie Xunming(谢续明), Chen Nianhuan(陈年欢), Li Song(李松). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1999, (5): 527 ~ 533
- 5 Chen Guanxin(陈广新), Liu Jinjiang(刘景江). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1999, (5): 557 ~ 563
- 6 Cecere A, Greco R. *Polymer*, 1990, 31: 1239 ~ 1244
- 7 Wei Quan. *Neoteric Structure Analysis Method*(Number 1). Changchun: Jilin University Press, 1989. 125 ~ 127
- 8 Hummel D O. *Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives*. Part 2, Vol 1. New York: Academic Press, 1969. 352 ~ 356

TOUGHENING OF PBT BY MEANS OF BLENDING WITH GRAFT COPOLYMER EPM-*g*-GMA

DONG Lijie¹, ZHANG Huixuan², YANG Haidong², XIONG Chuanxi¹

(¹ School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(² Department of Chemistry Engineering, Jilin Institute of Technology, Jilin 130012)

Abstract Copolymer EPM-*g*-GMA were prepared by grafting glycidyl methacrylate (GMA) on to EPM in a co-rotating twin-screw extruder. The grafting yield of EPM-*g*-GMA copolymers was determined by FTIR measurements. The morphology and mechanical properties of PBT blended with EPM-*g*-GMA were studied. It was found that the increase of the GMA content in the graft copolymer may reduce the particle size of the dispersed phase in the blends of PBT/EPM-*g*-GMA and improve the cohesion between the components of the blends. The results show that the particle size of the dispersed phase was about 0.5 μm , when the GMA content in the graft copolymer used for blending was 4.7 phr (grams per 100 grams of EPM). At the same time the izod notch impact strength of the PBT/EPM-*g*-GMA blend reached 51.6 kJ/m^2 , which is 31 times as high as that of pure PBT.

Key words Grafting yield, PBT, EPM-*g*-GMA, Reactive extrusion