

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.07.009

PE-LLD-g-GMA 增韧 PBT 研究

周吉¹, 范煜炜¹, 吕通建¹, 刘玉倩¹, 陈利猛²

(1. 辽宁大学化学学院, 沈阳 110036; 2. 沈阳科通塑胶有限公司, 沈阳 101142)

摘要: 采用熔融挤出法制备甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝线型低密度聚乙烯 (PE-LLD-g-GMA), 探讨不同接枝率 PE-LLD-g-GMA 及其含量对聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 性能的影响, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 和差示扫描量热 (DSC) 仪分析 PBT 增韧的机理。结果表明, 随着增韧剂 PE-LLD-g-GMA 接枝率的增加, PBT 的缺口冲击强度增大; 当添加 15 份接枝率为 2.18% 的 PE-LLD-g-GMA 时, 材料出现脆-韧转变, 缺口冲击强度达到 35.68 kJ/m², 相比纯 PBT 提高 580.9%, 断裂伸长率为 36.78%。DSC 结果显示, 随着接枝率为 2.18% 的 PE-LLD-g-GMA 含量的增加, PBT 的结晶度明显降低。SEM 分析表明, GMA 含量的增加提高了两相间界面结合力, PE-LLD-g-GMA 与 PBT 基体相容性提高, 材料的韧性得到提升。

关键词: 增韧; 聚对苯二甲酸丁二酯; 力学性能; 甲基丙烯酸缩水甘油酯

中图分类号: TQ323.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)07-0054-06

Study on PBT Toughened by PE-LLD-g-GMA

Zhou Ji¹, Fan Yuwei¹, Lyu Tongjian¹, Liu Yuqian¹, Chen Limeng²

(1. School of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China; 2. Shenyang Ketong Plastic Co., Ltd., Shenyang 101142, China)

Abstract : Linear low density polyethylene grafted glycidyl methacrylate (PE-LLD-g-GMA) was prepared by melt-extrusion method. The effects of PE-LLD-g-GMA with different grafting ratio and its content on the properties of PBT were investigated. The toughening mechanism of PBT was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC). The results show that as the grafting rate of the toughening agent PE-LLD-g-GMA increases, the notched impact strength of the PBT increases, when 15 phr of PE-LLD-g-GMA with grafting ratio of 2.18% is added, the material undergoes a brittle-to-toughness transition, the notched impact strength reaches 35.68 kJ/m², which is 580.9% higher than that of pure PBT, and the elongation at break is 36.78%. The DSC results show that with the increase of the content of PE-LLD-g-GMA, the crystallinity of PBT decreases significantly. The SEM analysis shows that the increase of GMA content improves the bonding force between the two phases, the compatibility of the PE-LLD-g-GMA and the PBT matrix is improved, and the toughness of the material is improved.

Keywords : toughening ; polybutylene terephthalate ; mechanical property ; glycidyl methacrylate

聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 是一种结晶型聚酯, 耐药品性、耐老化性佳, 吸水率低, 且具有良好的成型加工性, 得到广泛应用^[1-3]。但是由于 PBT 韧性较差, 从而限制了其在某些领域的应用^[4]。因此, 对 PBT 增韧改性一直是研究的重点。常用的方法是通过与弹性体、聚烯烃 (PO) 或热塑性塑料等共混来改善 PBT 的抗冲击性能^[5]。陈秀宇等^[6]采用双螺杆挤出机将马来酸酐接枝聚乙烯-辛烯弹性体 (POE-g-MAH)、聚乙烯-辛烯弹性体 (POE) 及

聚丙烯 (PP) 与 PBT 熔融共混, 研究不同增韧剂对 PBT 的性能影响, 结果表明, PBT/POE/PP 体系的增韧效果最明显, 当 PBT : POE : PP 质量比为 7 : 3 : 1 时, 共混物的缺口冲击强度提高了 8 倍。Shang Mengyao 等^[7]采用熔融法制备 PBT/POE/POE-g-GMA 共混物, 并对其增韧机理进行了综合分析, 当 POE-g-GMA 质量分数为 10% 时, 共混物的冲击强度最高, 是纯 PBT 的 18.0 倍, 扫描电子显微镜 (SEM) 和流变学测试表明, POE-g-GMA 有效

通信作者: 吕通建, 教授, 主要研究方向为高分子材料改性

收稿日期: 2021-04-12

引用格式: 周吉, 范煜炜, 吕通建, 等. PE-LLD-g-GMA 增韧 PBT 研究 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(7) : 54-59, 64.

Zhou Ji, Fan Yuwei, Lyu Tongjian, et al. Study on PBT toughened by PE-LLD-g-GMA[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7) : 54-59, 64.

地改善了 PBT 与弹性体之间的相互作用。

PO 性能优良,价格便宜, PBT 与 PO 共混不仅可以改善 PBT 的性能,同时可以节约成本,但单纯的二元共混可能会出现相容性差、改性效果不理想等问题,采用甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 改性 PO 可以改善材料的粘结能力、亲水性及其与极性聚合物的相容性^[5,8],且 GMA 中含有环氧官能团,能够与羧基、羟基和氨基等官能团发生反应, GMA 接枝 PO 与含此类官能团的聚合物共混可获得性能优良的合金材料^[9]。笔者采用熔融接枝法制备了 GMA 接枝线型低密度聚乙烯 (PE-LLD-g-GMA),用于增韧 PBT,探究了不同接枝率的 PE-LLD-g-GMA 及其含量对 PBT 的性能影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PBT: 1100, 长春化工 (江苏) 有限公司;

PE-LLD: 7024, 中国石油化工股份有限公司茂名分公司;

GMA: 工业级, 南京荣安化工科技有限公司;

双叔丁基过氧化二异丙基苯 (BIPB): 化学纯, 湖南以翔科技有限公司;

抗氧剂: 1076, 168, 瑞士汽巴公司;

润滑剂: PETS, 意大利发基有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: TE-30 型, 南京达利特挤出机械有限公司;

高速混合机: GH-100Y 型, 北京市塑料机械厂;

注塑机: MJ-55 型, 震雄机械 (宁波) 有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet iS5 型, 赛默飞世尔科技公司;

电子万能拉力试验机: CMT6000 型, 美斯特工业系统 (中国) 有限公司;

摆锤冲击试验机: SS-3700CZ 型, 东莞市松恕检测仪器有限公司;

切粒机: C-40 型, 南京瑞华机械电子有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: SS-3600F 型, 东莞市松恕检测仪器有限公司;

SEM: SU8010 型, 日本日立有限公司;

真空干燥箱: DZF-6030A 型, 上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 样品制备

(1) PE-LLD-g-GMA 的制备。

将 PE-LLD 和 GMA 于 80℃ 下干燥 24 h, 然后

与引发剂 BIPB, 抗氧剂等助剂按表 1 中比例混合均匀, 经双螺杆挤出机熔融挤出, 冷却, 切粒后, 制得 PE-LLD-g-GMA, 其接枝率分别为 0.98%, 1.56%, 2.18%, 2.41%, 依次将不同接枝率的 PE-LLD-g-GMA 编号为 R₁, R₂, R₃, R₄。双螺杆挤出机各区加工温度为 180, 185, 190, 190, 190, 185, 180℃, 反应时间为 3 ~ 5 min。

表 1 PE-LLD-g-GMA 制备配方

编号	PE-LLD	GMA	BIPB	抗氧剂 1076	抗氧剂 168
R ₁	100	2	0.25	0.1	0.1
R ₂	100	3	0.25	0.1	0.1
R ₃	100	4	0.25	0.1	0.1
R ₄	100	5	0.25	0.1	0.1

(2) PE-LLD-g-GMA 增韧 PBT 的制备。

将干燥好的 PBT, PE-LLD-g-GMA 及抗氧剂、润滑剂按表 2 和表 3 中比例充分混匀, 然后将物料投入双螺杆挤出机中进行熔融挤出, 冷却, 切粒, 得到 PE-LLD-g-GMA 增韧 PBT 颗粒, 注塑标准试样。双螺杆挤出机各区温度分别为 225, 230, 235, 240, 240, 240, 235℃, 注塑机各区温度分别为 250, 240, 230℃。

表 2 不同接枝率 PE-LLD-g-GMA 增韧 PBT 配方

原料	编号				
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
PBT	100	90	90	90	90
R ₁	0	10	0	0	0
R ₂	0	0	10	0	0
R ₃	0	0	0	10	0
R ₄	0	0	0	0	10
抗氧剂 1076	0	0.2	0.2	0.2	0.2
抗氧剂 168	0	0.2	0.2	0.2	0.2
润滑剂	0	0.3	0.3	0.3	0.3

表 3 不同含量 R₃ 增韧 PBT 配方

PBT	R ₃	PETS	抗氧剂 1076	抗氧剂 168
100	0	0.3	0.2	0.2
95	5	0.3	0.2	0.2
90	10	0.3	0.2	0.2
85	15	0.3	0.2	0.2
80	20	0.3	0.2	0.2

1.4 性能测试与结构表征

力学性能测试: 拉伸性能按照 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率 20 mm/min; 缺口冲击强度按照 GB/T 1843-2008 测试, A 型缺口。每组 5 个试样, 结果取平均值。

MFR 按照 GB/T 3682-2000 测试, 温度 240℃, 负荷 3.8 kg, 每组 5 个试样, 结果取平均值。

断面形貌分析: 对冲击试样断面喷金后, 用 SEM 进行观察, 加速电压 5.0 kV。

FTIR 分析: 称取 2 g 接枝物 PE-LLD-g-GMA

加入 80 mL 二甲苯中加热溶解,回流 90 min,趁热将溶液倒入 250 mL 丙酮溶液中搅拌,静置后过滤溶液中的沉淀物,再用丙酮洗涤 2 次,然后将所得沉淀物置于 90℃ 真空干燥箱中干燥 10 h。将纯化后的 PE-LLD-g-GMA 于 180℃ 下热压成膜,采用 FTIR 进行表征,测试范围 400 ~ 4000 cm^{-1} 。

DSC 分析:从颗粒样品中部取样 5 mg,在 N_2 氛围下,从 20℃ 升温到 270℃,升温速率为 10℃ / min,到达 270℃ 时保温 5 min 以消除热历史,再以 10℃ / min 速率降温至 20℃,再以相同速率升温至 270℃。结晶度 (X_c) 按式 (1) 计算:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 W_f} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m ——样品的熔融热焓;

ΔH_m^0 ——100% 结晶时 PBT 的熔融热焓,取值为 142 J/g^[7];

W_f ——样品中 PBT 的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 PE-LLD-g-GMA 的 FTIR 分析

纯 PE-LLD 与 PE-LLD-g-GMA 的 FTIR 谱图如图 1 所示。

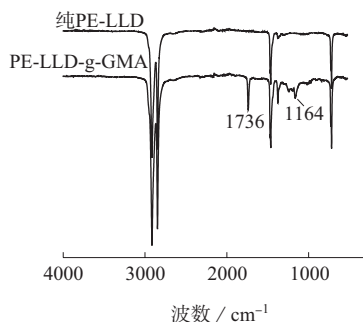


图1 纯 PE 与 PE-LLD-g-GMA 红外光谱图

在 FTIR 谱图中,1640 cm^{-1} 处 C=C 的伸缩振动吸收峰及 1736 cm^{-1} 处 C=O 的伸缩振动吸收峰是 GMA 的主要特征吸收峰。由图 1 可以看出,纯化后的 PE-LLD-g-GMA 谱图在 1736 cm^{-1} 处出现 C=O 的伸缩振动吸收峰,1164 cm^{-1} 处出现 C—O 的伸缩振动吸收峰,表明 GMA 成功接枝到 PE-LLD 上。而 1640 cm^{-1} 处未出现 C=C 的伸缩振动吸收峰,说明未反应的 GMA 单体已经被消除。

2.2 不同 PE-LLD-g-GMA 对 PBT 力学性能的影响

不同接枝率 PE-LLD-g-GMA 增韧 PBT 的缺口冲击强度如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随着 PE-LLD-g-GMA 接枝率的增加,增韧 PBT 的缺口冲击强度增大。这是由于

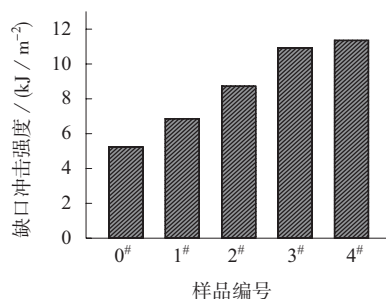


图2 不同接枝率 PE-LLD-g-GMA 增韧 PBT 的缺口冲击强度

GMA 分子中的环氧基团会与 PBT 的末端羧基和羟基发生接枝反应,生成的接枝共聚物能有效增强界面附着力,改善两相分散形态,从而达到增韧效果^[7-10]。加入 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 后,材料的缺口冲击强度分别为 6.86, 8.72, 10.93, 11.35 kJ/m^2 ,相较于纯 PBT 的 5.24 kJ/m^2 ,分别提升了 30.9%, 66.4%, 108.6%, 116.6%。由于 1# 样品中 PE-LLD-g-GMA 的接枝率低,所以增韧效果不明显,随着 PE-LLD-g-GMA 接枝率的提高,两相界面粘结增强,3# 样品的缺口冲击强度明显提高。但加入 R_4 后,增韧 PBT 的缺口冲击强度提升幅度降低,从图 3 中 PE-LLD-g-GMA 与 PBT 的反应示意图可看出,由于接枝 GMA 的空间位阻效应,PE-LLD 基体含量不变,GMA 含量过高,反而使得 PE-LLD 和 PBT 结合变得困难^[11]。

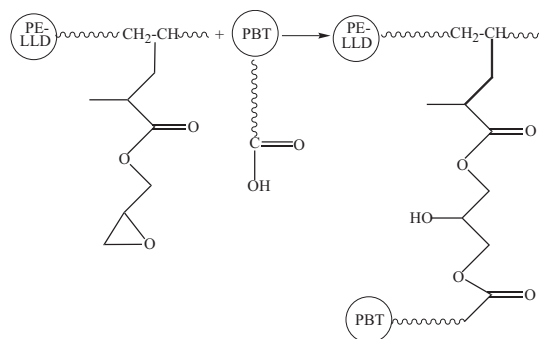


图3 PE-LLD-g-GMA 与 PBT 的反应

不同接枝率 PE-LLD-g-GMA 增韧 PBT 的拉伸性能如图 4 所示。

从图 4 可以看出,加入不同接枝率的 PE-LLD-g-GMA 后,增韧 PBT 的拉伸强度均有所下降,而断裂伸长率则不断增大。1#, 2#, 3#, 4# 样品的拉伸强度分别为 46.8, 45.2, 44.3, 43.8 MPa, 较纯 PBT 的 55.5 MPa 分别下降了 15.7%, 18.6%, 20.2%, 21.1%, 说明 PE-LLD-g-GMA 接枝率的提升对材料的拉伸强度影响不大,材料的拉伸强度降低主要是受 PE-LLD 的影响。1#, 2#, 3#, 4# 样品的断裂伸长率分别为 16.96%, 18.06%, 19.83%, 20.58%, 较纯 PBT 的

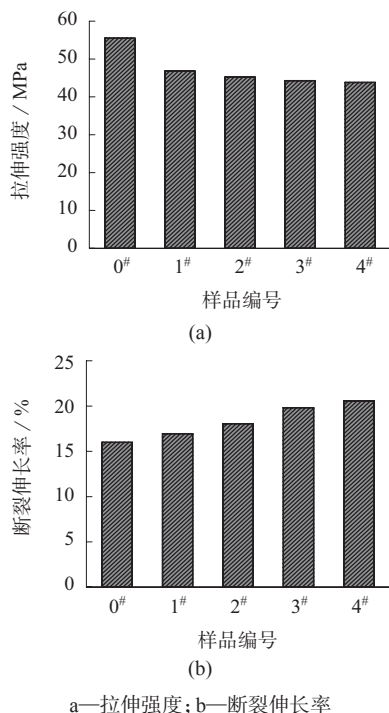


图4 不同接枝率 PE-LLD-g-GMA 增韧 PBT 的拉伸性能

15.99% 分别增长 6.1%, 12.9%, 24.0%, 28.7%。随着 PE-LLD-g-GMA 接枝率的提高, PE-LLD 和 PBT 间的相容性提高, 界面粘强度增强, 材料的断裂伸长率不断提高, 材料韧性提高。但加入 R_4 后, 断裂伸长率增加幅度减小, 这是由于高接枝率 GMA 引起的空间效应阻碍了 PE-LLD 和 PBT 结合, 对 PBT 与 PE-LLD-g-GMA 的相容性和力学性能产生负面影响, 因此接枝率过高反而不利于增韧效果的提升。

不同接枝率 PE-LLD-g-GMA 增韧 PBT 的 MFR 见表 4。

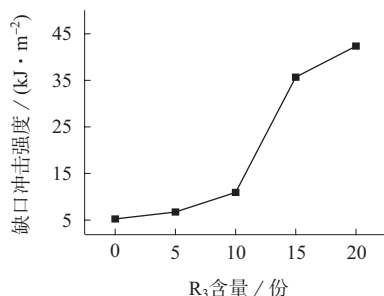
表4 不同接枝率 PE-LLD-g-GMA 增韧

项目	PBT 的 MFR				
	0#	1#	2#	3#	4#
MFR	40.68	33.81	33.19	32.42	32.06

从表 4 可知, 引入 PE-LLD-g-GMA 后, PBT 的 MFR 均有所减小。PE-LLD-g-GMA 的环氧官能团与 PBT 分子中的酯基会发生酯交换反应, 从而形成网状交联结构, 使得聚合物分子量增大, 同时也会导致熔体黏度增大, 从而降低材料的流动性。但加入 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 后, PBT 的 MFR 下降幅度不大, 说明当 PE-LLD-g-GMA 添加量为 10 份时, GMA 接枝率提高对材料的流动性影响较小。

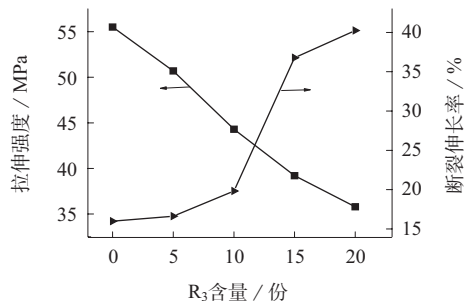
2.3 R_3 含量对 PBT 性能的影响

不同含量 R_3 增韧 PBT 的缺口冲击强度如图 5 所示。

图5 不同含量 R_3 增韧 PBT 的缺口冲击强度

由图 5 可以看出, 随着 R_3 含量的不断增加, 增韧 PBT 的缺口冲击强度明显提高。未增韧 PBT 的缺口冲击强度为 5.24 kJ/m², 当 R_3 含量为 5, 10 份时, 材料的缺口冲击强度分别为 6.72, 10.93 kJ/m², 相对纯 PBT 分别提升 28.2% 和 108.6%; 当 R_3 含量达到 15 份时, 材料出现脆-韧转变, 缺口冲击强度达到 35.68 kJ/m², 提升 580.9%; 当 R_3 含量增加到 20 份时, 材料的缺口冲击强度为 42.36 kJ/m², 提升 708.4%, 缺口冲击强度增幅变缓。分散相形态和两相间的界面粘结强度是影响聚合物韧性的重要因素, 随着 PE-LLD-g-GMA 含量增加, GMA 的环氧基团与 PBT 的端基之间相互作用增强, 两相界面以及 PE-LLD-g-GMA 与 PBT 之间形成氢键, 降低了界面张力^[12], 缺口冲击强度随着 PE-LLD-g-GMA 用量的增加而增大, 但 GMA 的环氧基也会和 PBT 的酯基发生交换反应形成交联结构, 而交联程度过高会导致分散困难, 从而导致弹性体增韧的效果降低^[13]。

不同含量 R_3 增韧 PBT 的拉伸性能如图 6 所示。

图6 不同含量 R_3 增韧 PBT 的拉伸性能

由图 6 可以看出, 随着 R_3 含量的增加, 材料的拉伸强度不断下降, 而断裂伸长率不断提高。PE-LLD-g-GMA 含量的增加会破坏 PBT 原本的结晶状态, 从而导致材料的拉伸强度降低。纯 PBT 的断裂伸长率为 15.99%, 当 R_3 含量达到 15 份时, 材料的断裂伸长率显著提高, 达到 36.78%, 相较纯 PBT 提高 130.0%; 当 R_3 含量继续增加到 20 份时, 材料的

断裂伸长率提升趋势减缓。GMA 含有环氧基,可以和 PBT 的酯基发生交换反应^[9],通过部分交联形成网络结构,但交联程度过高会导致分子链之间不能产生滑移,且 PE-LLD-g-GMA 含量过高,相应的 PBT 基体的含量会减少,分散相之间的间隙变小,分布不均匀,可能导致局部容易断裂,不利于断裂伸长率的提高^[14]。

不同含量 R_3 增韧 PBT 的 MFR 如图 7 所示。

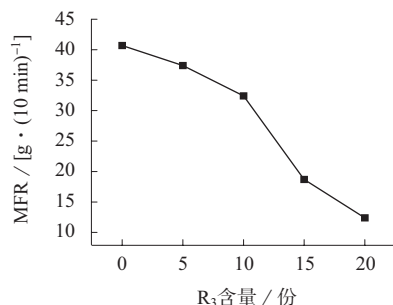


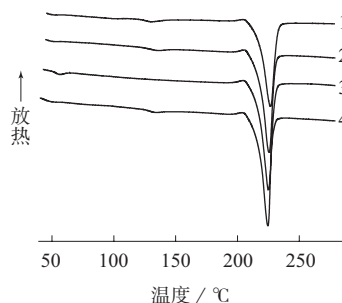
图 7 不同含量 R_3 增韧 PBT 的 MFR

由图 7 可以看出,当 R_3 含量为 5,10,15,20 份时,增韧 PBT 的 MFR 分别为 37.42,32.42,18.69,12.40 g/(10 min)。随着 R_3 含量的增加,材料的 MFR 不断降低。在熔融挤出反应中,GMA 的环氧基团与 PBT 分子链上的端基会发生反应,导致体系的分子量增大,从而降低材料的流动性^[15],MFR 是衡量高分子材料加工流动性的指标,MFR 值过低会影响材料的加工性能,因此对材料进行改性时,要选择合适的增韧剂添加量,充分考虑后续加工可行性。从综合效果来看,PE-LLD-g-GMA 含量为 15 份时,材料性能最佳。

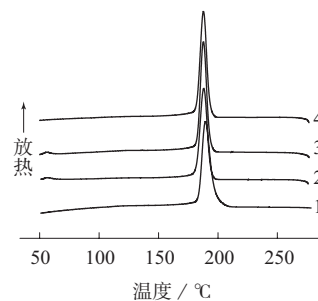
2.4 DSC 分析

不同含量 R_3 增韧 PBT 的 DSC 曲线如图 8 所示,相应 DSC 数据见表 5。

由图 8a 和表 5 可看出,与纯 PBT 相比,添加 R_3 后,增韧 PBT 的 T_m 和 T_c 变化程度较小,说明 PE-LLD-g-GMA 的加入对 PBT 的热行为及加工性能影响较小。增韧 PBT 的 ΔH_m 和 X_c 均随着 R_3 含量的增加而降低,说明增韧剂 PE-LLD-g-GMA 的加入使得 PBT 分子链活动能力变差^[16]。增韧 PBT 的 T_0 和 T_c 都向低温方向移动,过冷度 ΔT 增大,结晶速率减小,导致材料的 X_c 和强度降低,韧性提高。加入 15 份的增韧剂 R_3 后,增韧 PBT 的结晶度明显减小,有利于材料冲击性能提高,这与力学性能测试结果相符。



(a)



(b)

R_3 含量: 1—0 份; 2—5 份; 3—10 份; 4—15 份

a—升温曲线 b—降温曲线

图 8 不同含量 R_3 增韧 PBT 的 DSC 曲线

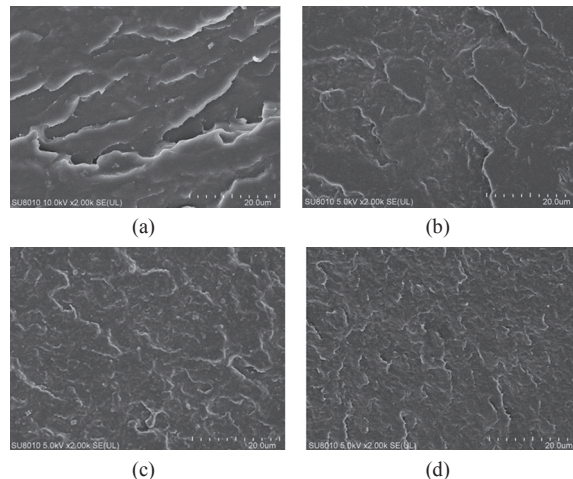
表 5 不同含量 R_3 增韧 PBT 的 DSC 数据

PBT / 份	R_3 / 份	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_0 / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	$X_c / \%$
100	0	226.04	45.97	194.41	189.50	4.91	32.4
95	5	225.53	42.62	192.95	187.82	5.13	31.6
90	10	224.58	39.85	192.60	186.96	5.64	31.2
85	15	224.00	30.12	191.47	185.75	5.72	25.0

注: T_m 为熔融温度, ΔH_m 为熔融热焓, T_0 为终止结晶温度, T_c 为结晶温度, $\Delta T = T_0 - T_c$ 为过冷度, X_c 为结晶度。

2.5 SEM 分析

不同含量 R_3 增韧 PBT 冲击断面的 SEM 照片如图 9 所示。



R_3 含量: a—0 份; b—5 份; c—10 份; d—15 份

图 9 不同含量 R_3 增韧 PBT 复合材料冲击断面的 SEM 照片

由图 9a 可以看出,纯 PBT 断面光滑,基体没有发生变形;由图 9b 可以看出,当增韧剂 R_3 含量较低时,PE-LLD 作为分散相在 PBT 基体中存在,界面附着力弱,导致裂纹扩展不稳定^[7],材料冲击强度较低;随着增韧剂 R_3 含量提高,增韧 PBT 中环氧官能团数量增加,PBT 与 R_3 之间的相互作用增强,两相粘合能力提高,界面张力减小,材料韧性提高。由图 9c、图 9d 可以看出,GMA 含量增加提高了两相之间的相容性,材料冲击试样断面都出现了银纹,基体产生一定的变形,银纹产生后引发脆韧转变,材料的缺口冲击韧性得到提高^[17]。

3 结论

(1) 通过对比纯 PE-LLD 和 PE-LLD-g-GMA 的 FTIR 谱图,可发现 PE-LLD-g-GMA 的 FTIR 谱图在 1736 cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,说明 GMA 已经接枝到 PE-LLD 上。

(2) 增韧剂 PE-LLD-g-GMA 能够有效增韧 PBT,在实验条件下,提高 PE-LLD-g-GMA 的接枝率,可提升 PBT 的增韧效果。

(3) 随着 R_3 含量的增加,增韧 PBT 的缺口冲击强度和断裂伸长率不断增大,拉伸强度和 MFR 不断减小,当增韧剂 R_3 含量为 15 份时,缺口冲击强度达到 35.68 kJ/m^2 ,相比纯 PBT 提升 580.9%,缺口冲击韧性显著提高。从综合性能和加工性能考虑, R_3 的最佳添加量为 15 份。

(4) DSC 结果显示,随着增韧剂 R_3 含量增加,材料的 T_m 向低温方向移动, X_c 降低。

(5) SEM 分析表明,随着 R_3 含量的增加, R_3 与 PBT 基体相界面结合能力增强,断面产生银纹,可吸收大量冲击能量,使 PBT 的韧性得到有效提高。

参考文献

- [1] 王林超,王兆亮,黄炜. PBT 工程塑料生产应用情况及发展趋势[J]. 工程塑料用,2019,47(4):144-147.
Wang Linchao, Wang Zhaoliang, Huang Wei. Production and application and development trend of PBT engineering plastics[J]. Engineering Plastics Application,2019,47(4):144-147.
- [2] 臧国强. 我国 PBT 的发展现状及展望[J]. 聚酯工业,2015,28(6):1-4.
Zang Guoqiang. The present developing situation and prospects of PBT in China[J]. Polyester Industry,2015,28(6):1-4.
- [3] 张强,雷濡豪. 聚对苯二甲酸丁二醇酯生产工艺、应用及市场[J]. 当代化工研究,2020(17):5-7.
Zhang Qiang, Lei Ruhao. A review of the production technology, application and market on poly butylene terephthalate[J]. Modern Chemical Research,2020(17):5-7.

- [4] 杨艳秋,孔玲佩,赵永仙,等. 热塑性聚酯改性的研究进展[J]. 工程塑料应用,2014,42(9):111-114.
Yang Yanqiu, Kong Lingpei, Zhao Yongxian, et al. Developments in modification of thermoplastic polyesters[J]. Engineering Plastics Application,2014,42(9):111-114.
- [5] 魏刚,余燕,黄锐. PBT 的增韧改性研究进展[J]. 工程塑料应用,2005,33(5):70-72.
Wei Gang, Yu Yan, Huang Rui. Development of toughening modification of poly(butylene terephthalate) resin[J]. Engineering Plastics Application,2005,33(5):70-72.
- [6] 陈秀宇,陈国奋,林谦. 不同增韧剂对 PBT 增韧改性的研究[J]. 塑料工业,2020,48(1):31-35.
Chen Xiuyu, Chen Guofen, Lin Qian. Study on the toughening of PBT by different toughening agents[J]. China Plastics Industry,2020,48(1):31-35.
- [7] Shang Mengyao, Wu Yijian, Shentu Baoqing, et al. Toughening of PBT by POE/POE-g-GMA elastomer through regulating interfacial adhesion and toughening mechanism[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2019,58(28):12 650-12 663.
- [8] 唐毓萍,应敏. 甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚烯烃及在塑料改性中的应用进展[J]. 江苏化工,2006(23):15-18.
Tang Yuping, Ying Ming. Polyolefin grafted with glycidyl methacrylate and advance of application on the modification of plastics[J]. Jiangsu Chemical Industry,2006(23):15-18.
- [9] 肖汉文,于逢源,黄世强. 甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚烯烃的新进展[J]. 化学与粘合,2004(4):218-222.
Xiao Hanwen, Yu Fengyuan, Huang Shiqiang. New advance of polyolefin grafted with glycidyl methacrylate[J]. Chemistry and Adhesion,2004(4):218-222.
- [10] 张师军,尹华,余鼎声. LLDPE-g-GMA 对 PET/LLDPE 性能的影响[J]. 工程塑料应用,2003,31(10):2-5.
Zhang Shijun, Yin Hua, Yu Dingsheng. The effect of LLDPE-g-GMA on the properties of PET/LLDPE[J]. Engineering Plastics Application,2003,31(10):2-5.
- [11] Jazani O M, Rastin H, Formela K, et al. An investigation on the role of GMA grafting degree on the efficiency of PET/PP-g-GMA reactive blending:Morphology and mechanical properties[J]. Polymer Bulletin,2017,74(11):4 483-4 497.
- [12] Yi Xin, Xu Ling, Wang Yuling, et al. Morphology and properties of isotactic polypropylene/poly(ethylene terephthalate) in situ microfibrillar reinforced blends:Influence of viscosity ratio[J]. European Polymer Journal,2010,46(4):719-730.
- [13] 杨运燕,付念,马静,等. 影响橡胶增韧塑料的主要因素[J]. 塑料科技,2013,41(8):90-93.
Yang Yunyan, Fu Nian, Ma Jing, et al. Main factors affecting rubber toughened plastics[J]. Plastics Science and Technology,2013,41(8):90-93.
- [14] 刘琪,何祥,吕通建,等. 乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物增韧 PBT 的研究[J]. 中国塑料,2016,

- 标效果的影响[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(6): 76-80.
- Liang Huiqiang, Li Hao, Zhong Yiwen, et al. Impacts of laser marking parameters on black halogen-free flame-retardant nylon marking effects[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6): 76-80.
- [3] 田际波, 郑友明, 张磊, 等. 黑色无卤阻燃尼龙复合材料激光标识性能的研究[J]. 塑料工业, 2020, 48(7): 90-94, 98.
- Tian Jibo, Zheng Youming, Zhang Lei, et al. Study on laser marking properties of black halogen-free flame retardant nylon composite[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(7): 90-94, 98.
- [4] 倪金平, 路丹, 叶耀挺, 等. 阻燃玻璃纤维增强 PA6 的紫外光稳定性[J]. 塑料工业, 2021, 49(2): 63-67.
- Ni Jinping, Lu Dan, Ye Yaoting, et al. Ultraviolet stability of flame retardant reinforced PA6 composites[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(2): 63-67.
- [5] 王忠强, 易庆锋, 王灿耀, 等. 良外观高玻纤含量聚酰胺 66 复合材料的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(9): 7-12.
- Wang Zhongqiang, Yi Qingfeng, Wang Canyao, et al. Preparation and properties of PA66 composites with high glass fiber content and good appearance[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(9): 7-12.
- [6] 秦铭骏, 翟一霖, 郭承鑫, 等. 高稳定微胶囊次磷酸铝制备及其阻燃 PA6 应用[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9): 139-143.
- Qin Mingjun, Zhai Yilin, Guo Chengxin, et al. Preparation of high stability microencapsulated aluminum hypophosphite and its application in flame retardant PA6[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9): 139-143.
- [7] 邹梦浩, 罗钟琳, 乔艺卉, 等. 二乙基次磷酸铝协同含磷有机硅阻燃 PA66 热分解动力学[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(4): 105-111.
- Zou Menghao, Luo Zhonglin, Qiao Yihui, et al. Thermal degradation kinetics of aluminum diethylphosphinate in synchronizing phosphorous silicone flame-retarded PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4): 105-111.
- [8] 陶四平, 索倩倩, 张现军. 二乙基次磷酸铝在增强聚酰胺体系中的阻燃机理[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(12): 133-139.
- Tao Siping, Suo Qianqian, Zhang Xianjun. Flame retardant mechanism of aluminium dipropylphosphinate in reinforced polyamide system[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(12): 133-139.
- [9] 吴长波, 张永, 丁超, 等. 湿热老化对二乙基次磷酸铝阻燃增强 PA66 的影响研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(8): 95-99, 115.
- Wu Changbo, Zhang Yong, Ding Chao, et al. Study on the influences of hydrothermal aging on halogen-free flame-retarded glass fiber reinforced PA66 composite[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(8): 95-99, 115.
- [10] 方基永, 李波, 俞雁, 等. 玻璃纤维增强聚酰胺 66 耐冷却液性能研究[J]. 中国塑料, 2020, 34(3): 14-19.
- Fang Jiyong, Li Bo, Yu Yan, et al. Study on coolant resistance of glass-fiber-reinforced polyamide 66[J]. China Plastics, 2020, 34(3): 14-19.
- [11] 许林利, 王成望, 丁斌, 等. 阻燃玻纤增强尼龙 66 的制备及性能研究[J]. 广州化学, 2015, 40(3): 13-18.
- Xu Linli, Wang Chengwang, Ding Bin, et al. Preparation and Properties of flame-retardant nylon-6, 6 (PA66) composites reinforced with glass fibers[J]. Guangzhou Chemistry, 2015, 40(3): 13-18.
- [12] 鲁哲宏, 冯伟丽, 康兴隆, 等. 苯并噁协效二乙基次磷酸铝阻燃 PA66 的研究[J]. 精细化工, 2019, 36(2): 322-327.
- Lu Zhehong, Feng Weili, Kang Xinglong, et al. Research of flame retardant PA66 composites with benzoxazine and diethyl-phosphate aluminum[J]. Fine Chemicals, 2019, 36(2): 322-327.
- [13] 王金泳, 王兴旺. 无卤阻燃剂二乙基次磷酸铝的热降解和阻燃机理[J]. 中国塑料, 2019, 33(2): 82-85, 130.
- Wang Jinyong, Wang Xingwang. Study on thermal degradation and flame retardant mechanisms of aluminum diethylphosphinate[J]. China Plastics, 2019, 33(2): 82-85, 130.
- [14] 舒颖, 叶林, 杨涛. 聚酰胺的长期紫外光氧化行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(7): 98-101.
- Shu Ying, Ye Lin, Yang Tao. The long-term ultraviolet-oxidative aging behavior of polyamide[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(7): 98-101.
- [15] 龙俊元, 李光吉, 李超, 等. PA6 在紫外光老化中的变色与结构变化[J]. 塑料工业, 2010, 38(12): 47-51.
- Long Junyuan, Li Guangji, Li Chao, et al. Changes in the discoloration and structures of PA6 during the course of ultraviolet aging[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(12): 47-51.
- [16] 魏刚, 彭娅, 黄锐. 官能化聚烯烃弹性体增韧 PBT[J]. 合成树脂及塑料, 2006(1): 29-32.
- Wei Gang, Peng Ya, Huang Rui. Toughening PBT by functionalized polyolefin elastomers[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2006(1): 29-32.
- [17] 朱文, 李坤泉, 柴生勇, 等. 不同增韧剂对 PBT 增韧效果研究[J]. 塑料工业, 2019, 47(5): 43-48.
- Zhu Wen, Li Kunquan, Chai Shengyong, et al. Study on the toughening effect of the PBT by different toughening agents[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(5): 43-48.

(上接第 59 页)

30(2):54-58.

Liu Qi, He Xiang, Lyu Tongjian, et al. Study on polybutylene terephthalate toughened by ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate terpolymer[J]. China Plastics, 2016, 30(2):54-58.

- [15] 汤俊杰, 史鹏伟, 李心良. GMA 官能化改性剂对 PC/PBT 合金材料性能的影响[J]. 塑料工业, 2018, 46(6): 13-17, 22.

Tang Junjie, Shi Pengwei, Li Xinliang. Effect of modifier containing GMA functional group on the properties of PC/PBT alloy[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(6): 13-17, 22.