

熔融法制备 EPDM-g-GMA 及其对 PEN 脆韧转变的研究

李海东^{1,2} 程凤梅¹ 罗靖¹ 关微¹

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

摘要 利用 Haake 流变仪对(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)进行熔融接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA), 考察了单体、引发剂(DCP)用量对接枝率的影响。结果表明, 随着 DCP 用量的增加, 接枝率增大; 随着 GMA 用量的增加, 接枝率趋于一个平衡值。聚苯二甲酸乙二酯(PEN)/EPDM-g-GMA 共混物的脆韧转变主要受温度和 EPDM-g-GMA 用量的影响, 增加 EPDM-g-GMA 用量可以降低 PEN/EPDM-g-GMA 共混物的脆韧转变温度。

关键词 聚苯二甲酸乙二酯 甲基丙烯酸缩水甘油酯 (乙烯/丙烯/二烯)共聚物 接枝率 冲击强度 脆韧转变

随着聚酯工业的发展, 聚酯逐渐由纤维扩大到非纤维应用领域。在聚酯非纤维应用中, 更多地应用于生活领域。许多性能更优良的聚酯逐渐被开发和应用。

聚苯二甲酸乙二酯(PEN)是一种新兴聚酯, 它的结构与聚苯二甲酸乙二酯(PET)十分相似, 且具有 PET 所有的优良性能。此外, 它还有良好的阻透性、较好的力学强度和更高的耐热性等特点, 具有很好的发展前景。但是由于 PEN 质脆, 在不同的环境条件下对其韧性有着不同的要求。PEN 经改性后其韧性可得到显著提高, 可以适应各行各业的使用要求。针对其冲击韧性差的缺点, 可在 PEN 中加入分子链柔顺的弹性体如(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM), 使其韧性提高, 但 PEN 与 EPDM 的相容性较差, 当将 EPDM 直接与 PEN 共混时, 二者不能很好地混合, 必须增加第三组分作增容剂。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)是一种常用的接枝单体, 它能使 EPDM 与 PEN 更好地相容, 达到增韧 PEN 的效果。采用 EPDM-g-GMA 增韧 PEN 拓宽了 PEN 的应用领域, 具有重大的意义^[1~3]。

1 实验部分

1.1 主要原料

PEN: 江苏仪征化纤联合总公司;

EPDM: 4045 型, 三井石油化学工业株式会社;

GMA: 苏州安利化工厂;

过氧化二异丙苯(DCP): 化学纯(使用之前滤去保护液, 用 P_2O_5 干燥), 上海化学试剂厂;

二甲苯、氢氧化钾(KOH): 分析纯, 北京化工厂;

乙醇、异丙醇、盐酸(HCl): 分析纯, 吉林省军区

化工厂。

1.2 主要仪器

流变仪: 德国 Haake 公司;

平板硫化机: QLB-D600 ×600 型, 沈阳金象橡胶塑料机械厂;

细木工带锯机: MJ344D 型, 山东工友集团股份有限公司;

缺口制样机: QK-20 型, 河北承德试验机公司;

悬臂梁冲击试验机: XJ-40A 型, 吴忠材料试验机厂;

红外光谱仪: AUATOR-360 型, 美国尼高利公司。

1.3 试样制备

(1) 接枝物的制备

将 EPDM 切成大小均匀的颗粒, 然后细化, 增加其表面积。按配方准确称取细化的 EPDM, 将其溶于含有一定量 DCP 的 DCP-丙酮溶液中, 使 DCP 均匀地分散于 EPDM 表面, 经充分混合后放入表面皿, 自然晾干 12 h, 使丙酮充分挥发。利用 Haake 流变仪制备接枝物, 在转速 30 r/min、温度 160℃条件下, 待 EPDM 完全熔融后, 注入一定量的 GMA, 混合 5 min。将 EPDM-g-GMA 接枝物取出, 并在其未完全凝固成块时迅速剪成小条, 备用。

(2) 共混物的制备

将 EPDM-g-GMA 在 60℃真空干燥箱中干燥 6 h, 将 PEN 在 120℃真空干燥箱中干燥 24 h, 按一定比例加入 Haake 流变仪, 在温度 270℃、转速 50 r/min 条件下制备共混物样品。

1.4 性能测试及计算

(1) 接枝率的测定

提纯:取干燥过的接枝物样品在二甲苯中充分溶解,尔后放入丙酮溶液中使其沉淀,将提纯后的接枝物置于真空烘箱中,于 40℃干燥至恒重后备用。

准确称取提纯后的样品 0.4 g 加入 50 mL 二甲苯中,稍冷后再加入 5.0 mL 的 0.7 mol/L 的 KOH-乙醇溶液,以麝香酚蓝为指示剂,用 2.978 mol/L 的 HCl-异丙醇滴定至终点。

接枝率 G_x 可按式(1)计算:

$$G_x = [(V_1 - V) N \times 98.06 / (2 \times 10^3 \times W)] \times 100 \% \tag{1}$$

式中: V_1 ——测接枝物时 HCl-异丙醇消耗的体积, mL;

V ——空白实验中 HCl-异丙醇消耗的体积, mL;

N ——HCl-异丙醇的浓度, mol/L;

W ——接枝物样品重, g。

(2) 接枝物的红外表征

将提纯后的样品溶于 CCl_4 溶液中,用红外光谱仪进行测试。

(3) 共混物的性能测试

冲击性能按 GB/T 1843-1996 测试。

2 结果与讨论

2.1 接枝物的红外光谱表征

纯 EPDM 和 EPDM-g-GMA 接枝物的红外光谱图见图 1。通过对比图 1a、图 1b 可以看到,在图 1b 的 1730.93 cm^{-1} 附近出现环氧丙酯的振动吸收峰,说明 GMA 基团已经接到 EPDM 分子链上。

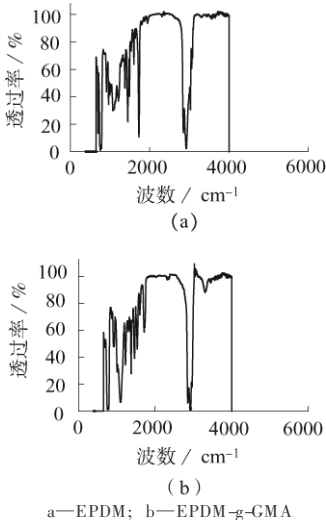


图 1 纯 EPDM 和 EPDM-g-GMA 接枝物的红外光谱图

2.2 DCP 及 GMA 用量对接枝率的影响

在 EPDM 和 DCP 用量一定(EPDM :DCP = 100 : 0.03)的情况下,改变 GMA 用量,可以得出不同 GMA 用量与接枝率的关系,见图 2。在 EPDM 和 GMA 用量一定(EPDM :GMA = 100 :4)的情况下,改变 DCP 用量,可以得到不同 DCP 用量与接枝率的关系,见图 3。

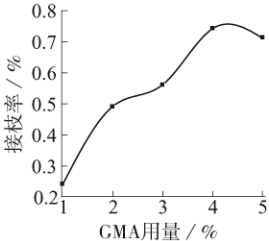


图 2 GMA 用量与 EPDM 接枝率的关系

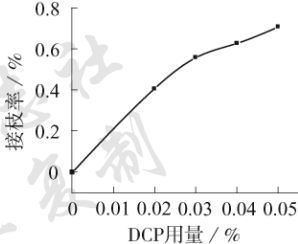


图 3 DCP 用量与 EPDM 接枝率的关系

由图 2 可知,在 EPDM 和 DCP 用量一定的情况下,接枝率随着 GMA 用量的增加而先迅速增加后缓慢增加,最后呈下降趋势。这是由于在 GMA 单体用量较低时,随着用量的增加,它与大分子自由基的碰撞机会增加,故接枝率增大;但是大量增加 GMA 用量对接枝率并没有太大的影响,接枝反应主要取决于 DCP 的分解,当 DCP 浓度一定时,大量增加 GMA 浓度对接枝率影响不大;相反,当 GMA 过量时,没有反应的 GMA 游离残留在接枝物中,GMA 部分气化,因而使接枝率下降。

由图 3 可以看到,在 EPDM 与 GMA 用量一定的情况下,接枝率随着 DCP 用量的增加而增大。但 DCP 的用量不能太多或太少,若用量过多,会引起 EPDM 分子链断裂,分子量减小,影响其力学性能;而用量太少则不能发挥作用。当然,影响熔融接枝反应的因素还有很多,如停留时间、反应温度、转速等也都制约接枝率。

2.3 PEN/EPDM-g-GMA 共混物的脆韧转变

试验结果表明,采用 EPDM :GMA :DCP = 100 :4 : 0.05、接枝率为 0.71% 的接枝物对 PEN 增韧可以得到较好的增韧效果。

图 4 为不同温度下 EPDM-g-GMA 用量对 PEN/

EPDM-g-GMA 共混物缺口冲击强度的影响。

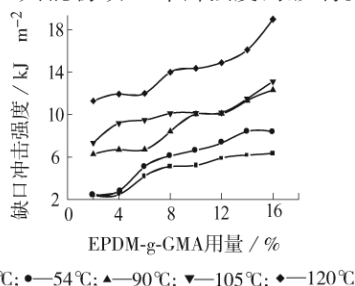


图 4 EPDM-g-GMA 用量对共混物缺口冲击强度的影响

由图 4 看出, 在温度恒定的情况下, PEN/EPDM-g-GMA 共混物的缺口冲击强度随 EPDM-g-GMA 用量的增加而先缓慢提高然后快速提高, 即共混物的韧性随着 EPDM-g-GMA 用量的增加而改善; 在相同 EPDM-g-GMA 用量下, 温度越高, 共混物的缺口冲击强度就越高。

图 5 示出在不同 EPDM-g-GMA 用量时, 温度对 PEN/EPDM-g-GMA 共混物缺口冲击强度的影响。

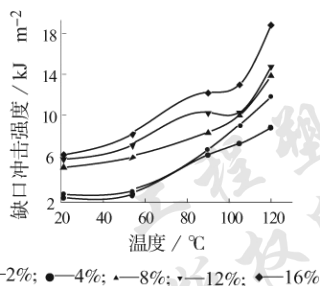


图 5 温度对共混物缺口冲击强度的影响

由图 5 可以看出, 当 EPDM-g-GMA 用量不变时, PEN/EPDM-g-GMA 共混物的缺口冲击强度随着温度的增加而提高, 并且当达到脆韧转变温度后急剧提高; 同时, 在相同温度下, EPDM-g-GMA 用量越大, 共混物的缺口冲击强度就越高。

笔者还探讨了 EPDM-g-GMA 用量与 PEN/EPDM-g-GMA 共混物脆韧转变温度之间的关系, 结果见图 6。从图 6 可看出, PEN/EPDM-g-GMA 共混物的脆韧转变温度随着 EPDM-g-GMA 用量的增加而

降低^[4~7]。

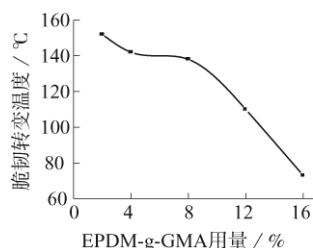


图 6 EPDM-g-GMA 用量对共混物脆韧转变温度的影响

3 结论

DCP 和 GMA 的用量对接枝反应有很大的影响, 在 GMA 用量一定的情况下, 接枝率随着引发剂 DCP 用量的增加而增大, 但 DCP 的用量过大, 反而会降低 EPDM 的分子量; 在 DCP 用量一定的情况下, 随着 GMA 用量的增加, 接枝率先迅速增加而后缓慢增加, 最后呈下降趋势。温度和 EPDM-g-GMA 用量是影响 PEN/EPDM-g-GMA 共混物脆韧转变的主要因素, 增加 EPDM-g-GMA 的用量可以降低 PEN/EPDM-g-GMA 共混物的脆韧转变温度。

参考文献

- 赵耀明. 非纤维用热塑性聚酯工艺与应用. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- 周晓沧. 新一代聚酯——聚萘二甲酸乙二醇酯. 合成技术及应用, 1994(1): 17
- 邓本诚. 橡胶并用与橡塑共混技术——性能、工艺与配方. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- 姜伟, 李海东, 梁好均, 等. 聚合物共混体增韧机理的研究——增韧剂和形变速率的影响. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(6): 102
- 姜伟, 梁好均, 李海东, 等. 含球形分散相周围基体中的形变能密度及其对聚合物共混体脆韧转变的影响. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(1): 10
- Jing W, An L J, Jiang B Z. Brittle-tough transition in elastomer toughening thermoplastics: effect of elastomer stiffness. Polymer, 2001, 42: 4 777
- Jiang W, Liang H J, Jiang B Z. Interparticle distance temperature strain rate equivalence for the brittle-tough transition in polymer blend. Polymer, 1998, 39: 4 437

PREPARATION OF EPDM-g-GMA BY MELT GRAFTING AND ITS EFFECTS ON THE BRITTLE TOUGH TRANSITION OF PEN

Li Haidong^{1,2}, Cheng Fengmei¹, Luo Jing¹, Guan Wei¹

(1. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. Changchun Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

ABSTRACT GMA grafting EPDM is prepared in Haake rheometer, and the effects of monomer and DCP contents on the grafting ratio are studied. The results show that the grafting ratio increases with increasing DCP content, and it reaches a balanced value when GMA content increases. The brittle tough transition is effected by the temperature and EPDM-g-GMA content, and the brittle tough transition temperature decreases by increasing EPDM-g-GMA content.

KEYWORDS PEN, GMA, EPDM, grafting rate, impact strength, brittle tough transition