

环氧基低聚物改性聚对苯二甲酸乙二醇酯的流变性能和发泡性能

杨兆平¹ 信春玲^{1,2} 何亚东^{1,2*}

(北京化工大学 1. 机电工程学院; 2. 教育部高分子材料加工装备工程研究中心, 北京 100029)

摘要: 为了提高聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的流变性能和发泡性能,采用环氧基扩链剂(ADR)对PET进行反应挤出改性,并利用动态旋转流变仪和单轴拉伸黏度仪对PET的流变性能进行系统表征,同时通过快速降压法研究了改性PET的发泡性能。流变测试结果表明:与未改性PET相比,ADR改性PET具有更高的复数黏度和低频区储能模量、更低的损耗角正切,呈现出明显的应变硬化现象;当ADR质量分数超过0.5%时,改性PET表现出凝胶结构的流变特性。采用间歇发泡工艺得到了发泡倍率为30倍、泡孔均匀细密的PET发泡材料,说明改性PET具有优异的可发泡性能。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET); 环氧基扩链剂; 流变; 发泡

中图分类号: TQ322.2 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.06.008

引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)具有优异的机械性能、高的热变形温度、优良的电绝缘性能以及化学稳定性^[1],是一种高性价比的工程塑料,被广泛应用于纤维、薄膜及泡沫等领域。PET泡沫具有良好的抗压缩能力和尺寸稳定性,被大量用作三明治结构的芯材,在包装、绝热和绝缘领域有广阔的应用前景。但是,目前市场上常规的线性PET熔体黏度和熔体强度都偏低,无法适应发泡工艺对材料性能的要求。提高PET流变性能的方法有很多,包括固相缩聚、熔融缩聚和反应挤出加工工艺等,其中反应挤出加工是一种高效的增黏工艺^[2],受到工业界和学术界的广泛关注。

反应挤出改性工艺是PET和扩链剂在熔融混合时发生扩链/支化反应的过程。扩链剂一般是含有至少两个可反应官能团的化合物,酸酐基和环氧基化合物是两类常用的扩链剂。均苯四甲酸二酐(PMDA)是一种酸酐基扩链剂,一些研究者已经通过添加PMDA成功制备了高分子量支化PET^[3-4]。

相比于PMDA,环氧基扩链剂在同PET反应的过程中不会导致体系中端羧基含量的增加,而端羧基含量过高会导致PET热稳定性变差。Japon等^[5-6]通过反应挤出工艺使用四缩水甘油基二氨基二苯甲烷增加了PET的熔体强度,同时发现环氧-端羧基能够快速反应,凝胶色谱(GPC)和流变数据证明反应形成了无规支化PET。Joncryl是一种多官能团环氧基低聚物,能够与聚乳酸反应从而提高熔体黏弹性,但是并没有文献系统研究Joncryl对PET黏弹性的影响。

本文利用环氧基低聚物Joncryl对PET进行反应挤出改性,采用流变仪研究了改性PET的剪切流变性能和单轴拉伸流变特性,并运用熔融降压发泡工艺分析了流变性能对发泡效果的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),牌号BG80,特性黏度0.8 dL/g,中国仪征化纤股份有限公司;多官能团环氧低聚物,Joncryl[®] ADR-4368-CS(ADR),德国BASF,重均分子量约为6800 g/mol,环氧当量285 g/mol,平均官能度约为23.9。

1.2 主要仪器和设备

Polylab型Haake多功能转矩流变仪,Mars III型Haake旋转流变仪以及SER拉伸流变模块,美国赛默飞世尔公司;S4700型扫描电子显微镜,日本日

收稿日期: 2017-05-12

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0302202)

第一作者: 男,1990年生,博士生

* 通讯联系人

E-mail: heyd@mail.buct.edu.cn

立公司;ZSK25 型双螺杆挤出机,德国 W&P;Y501 乌氏黏度计,Viscotek 公司。

1.3 反应挤出工艺

熔融加工前,先将 PET 在 140 ℃ 下真空干燥 12 h,ADR 在 50 ℃ 下真空干燥 12 h。将干燥后的 PET 和不同质量份数的改性剂在高速搅拌机中进行混合,具体的配方设计方案见表 1。

表 1 配方设计
Table 1 Formula design

样品	m/g	
	PET	ADR
PET-ex *	100	0
ADRO. 3	100	0. 3
ADRO. 6	100	0. 6
ADRO. 8	100	0. 8
ADRI. 0	100	1. 0

* 为经过双螺杆挤出机加工后的未改性 PET。

在进行反应挤出前,首先通过密炼机检测整个扩链反应过程,密炼产物不参与后续的特征和发泡实验。密炼机转速设置为 50 r/min,加工温度 270 ℃,加工持续 10 min,加工过程中实时记录转矩和熔体温度的变化趋势。

将干混后的 PET/ADR 加入双螺杆挤出机中进行反应挤出。双螺杆采用 10 段温控,从喂料口到口模的各温区设置为 100、150、200、240、260、270、270、270、270、270 ℃,螺杆转速 100 r/min,产量 5 kg/h,物料停留时间大约为 2 min。挤出产物在 140 ℃ 下真空干燥 12 h,用于发泡和后续测试。

1.4 性能表征

特性黏度 将 PET 放入苯酚/四氯乙烷(质量比 60/40)混合溶剂中,在 120 ℃ 下搅拌溶解 30 min,冷却至室温,并通过 1 μm 过滤网过滤。最后在 25 ℃ 下使用乌氏黏度计测试过滤后溶液的特性黏度。

凝胶含量 将物料在混合溶剂中溶解并过滤,使用溶剂冲洗不溶物并在 140 ℃ 下真空干燥后称重,凝胶含量通过不溶物与初始样品的质量比值来表征。

端羧基含量 根据 GB/T 14190—93,采用自动电位滴定法测试。

剪切流变性能 通过 Haake Mar III 旋转流变仪测试扩链产物的动态剪切流变性能。采用平行平板模式,测试温度 270 ℃,将干燥后的物料放在平行平

板中间,在 270 ℃ 氮气保护下将样品模压为直径 20 mm、厚度 1 mm 的圆形片材。角频率扫描范围 100 ~ 0. 1 rad/s,熔体的变形采用应力控制,所有样品的应力都设置为 10 Pa,振幅扫描证实测试过程中熔体处于线性黏弹区。

拉伸流变性能 使用 SER 拉伸模块测试样品的拉伸流变行为,所采用的样品是通过平行平板模压得到的尺寸为 18 mm × 5 mm × 1 mm 的片材。测试温度 270 ℃,分别在 3 个拉伸速率(0. 01、0. 1、1 s⁻¹)条件下进行测试。测试过程中采用氮气保护样品。

1.5 发泡过程

采用熔融间歇发泡工艺。首先将高压釜升温至 240 ℃,然后将长 20 mm,直径为 2 mm 的圆柱状样品放入高压釜中,随后开启真空泵抽取 3 min,确保釜内没有空气和水分,接下来通过增压装置将 CO₂ 注入釜内,并保证釜内压力稳定在 15 MPa。压力稳定后将高压釜加热到 270 ℃,饱和 40 min 后通过气动阀门快速释放压力。最后快速打开高压釜,取出发泡样品并在室温大气下冷却定型用于随后的泡沫表征。

1.6 泡沫表征

发泡样品的泡孔形态通过扫描电子显微镜观察,采用 Image J 软件对发泡样品的电镜照片进行分析,发泡样品的发泡倍率 R_v 采用式(1)估算

$$R_v = \frac{\rho_0}{\rho_f}$$
(1)

其中 ρ_0 为未发泡样品密度, ρ_f 为发泡样品密度。泡沫的平均泡孔直径 D 通过式(2)进行计算

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}$$
(2)

其中 d_i 为单个泡孔的直径, n 为 SEM 照片中所统计区域内的泡孔数目,一般 $n > 200$ 。每个样品的泡孔密度 N_0 通过式(3)进行计算

$$N_0 = \left(\frac{n}{A}\right)^{3/2} R_v$$
(3)

其中 A 为 SEM 照片中所统计区域的实际面积,cm²。

2 结果与讨论

2.1 扩链反应过程

在使用双螺杆对 PET 进行反应挤出改性之前,首先采用密炼机研究物料性质在整个加工过程中的变化规律。图 1 显示的是转矩随反应加工时间的变

化趋势。纯 PET 在 1 min 左右时完成熔融过程,表现为扭矩从剧烈下降变化为趋于平台。熔融以后扭矩仍然缓慢降低,这是由于熔体温度的升高以及热机械降解导致熔体黏度下降。对于 ADR 改性 PET,加工过程中扭矩出现两个上升峰,第一个出现在 0.5 min 左右,第二个出现在 2 min 左右,说明 ADR 同 PET 的反应速率非常快,PET 在熔融过程中已经同 ADR 发生反应,证明 ADR 是一种高效的 PET 扩链剂,同时也说明了在反应挤出的 2 min 停留时间内 ADR 能够和 PET 完全反应。除此之外,随着 ADR 添加量的增加,扩链效果提高,扭矩显著增加。

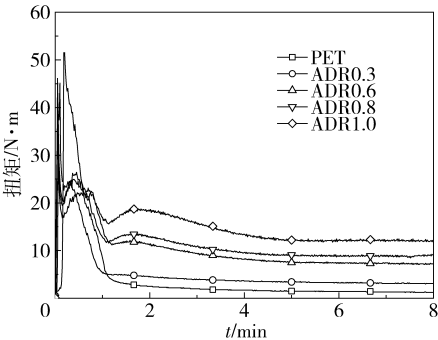


图1 扭矩随加工时间 t 的变化趋势

Fig. 1 Torque as a function of time in the internal mixer during the reactive processing

表 2 为双螺杆反应挤出产物的物性参数,可以看出 ADR 增加了 PET 的特性黏度。PET 同 ADR 的反应机理如图 2 所示,PET 的端羟基和端羧基可以同 ADR 的环氧基反应。由于端羧基和环氧基的反应活性(支化反应①)要显著高于端羟基同环氧基的反应(支化反应②)^[5],且在转矩流变仪或者挤出机中的反应加工阶段停留时间相对较短,所以 ADR 主要同端羧基 PET 反应。表 2 显示 ADR 的添加降低了 PET 的端羧基含量,说明端羧基参与了支化反应从而被消耗。由于 ADR 的高官能度和高反应活性,使反应很容易出现凝胶结构,如表 2,PET 在质量分数 0.6% ADR 改性下出现凝胶,且凝胶含量随着 ADR 含量的增加而增加。

2.2 流变性能

聚合物的剪切流变性能同发泡性能关系密切,聚合物树脂的发泡能力可以通过一些具有代表性的流变参数预测^[7]。图 3(a)显示了 PET 动态频率扫描中复数黏度 η^* 的变化规律。对于未改性的 PET 和 PET-ex,复数黏度在整个频率扫描范围内几乎不发生变化,呈现典型的牛顿流体特性,由于加工过

表 2 纯 PET 和改性 PET 的物性参数
Table 2 Typical characteristics of the neat PETs and modified PETs

样品	特性黏度/ dL·g ⁻¹	端羧基含量/ mmol·kg ⁻¹	凝胶 质量分数/%
PET	0.807	21.38	0
PET-ex	0.671	38.75	0
ADR0.3	0.818	31.58	0
ADR0.6	0.872	18.78	7
ADR0.8	0.894	13.81	30
ADR1.0	0.903	10.04	52



图 2 PET 和 ADR 的反应机理

Fig. 2 Mechanism of the reaction between PET and ADR
程热机械降解的作用,PET-ex 的黏度要低于 PET。ADR 改性 PET 在整个频率范围内表现出明显的剪切变稀现象,且随着 ADR 添加量的提高,剪切变稀程度增强,这些现象表明改性 PET 具有较长的最大松弛时间和较宽的松弛时间分布。改性过程中形成的长支链和凝胶结构是导致这些变化的主要原因^[3,6]。由于这些凝胶结构的生成,低频下的复数黏度甚至出现上翘的趋势^[8]。

储能模量 G' 对聚合物熔体弹性特别敏感。图 3(b)为 PET 的 G' 随角频率 ω 的变化规律。可以看出,随着扩链剂添加量的逐渐增加,扩链/支化程度增加, G' 也明显增大,增大的趋势在低频区表现尤其明显。众所周知,在低频区域,线性聚合物的 G' 和 ω 存在关系: $\lg G' \propto 2 \lg \omega$ 。从图 3(b)可以看出,PET 和 PET-ex 的 G' 末端斜率约为 2,是典型的线性聚合物特征。但随着扩链剂的增加,斜率显著减小,长支链结构和凝胶结构是造成这种现象的主要原因^[9-12]。损耗角正切 $\tan \delta$ 也是表征熔体弹性的重要参数,图 3(c)描述的是 PET 样品的 $\tan \delta$ 随 ω 的变化规律。添加 ADR 后, $\tan \delta$ 曲线快速向下移动,表明随着 ADR 添加量的增加,改性 PET 的熔体弹性不断增强。末端松弛时间的增加是熔体弹性提高的主要原因。除此之外,在 ADR 添加量超过 0.6% 的样品中, $\tan \delta$ 在整个频率扫描范围内基本不发生变化,这是含有凝胶的聚合物熔体表现出的特征^[13-17]。

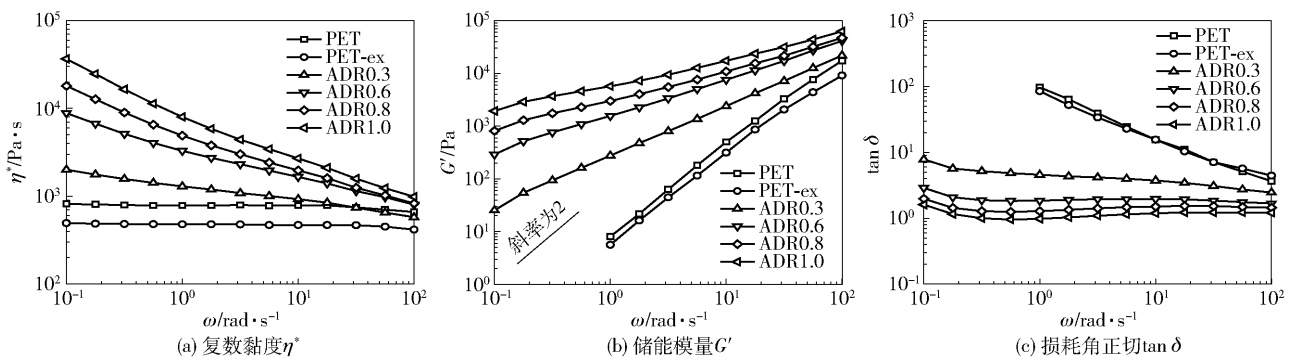


图 3 频率扫描曲线
Fig. 3 Frequency sweep curves

根据 Winter Chambon 准则,凝胶点的出现可以通过损耗角 δ 随 ADR 含量变化的规律确定^[16]。如图 4,不同扫描频率下的曲线相交于一点,即为凝胶点,当 ADR 添加量超过这一点,凝胶结构就会产生。图 4 的数据表明凝胶点为 0.5%。

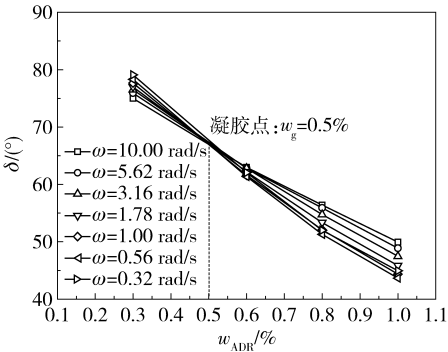


图 4 不同扫描角频率下损耗角 δ 随 ADR 添加量的变化趋势
Fig. 4 Loss angle as a function of ADR content at various scanning angle frequencies

聚合物发泡是熔体被双向拉伸的过程,拉伸流动特性直接影响着发泡效果。图 5 为改性 PET 在不同拉伸速率下的瞬态拉伸黏度 η_E^+ 曲线。纯 PET 和 ADR0.3 由于黏度太低,在进行拉伸之前出现熔垂现象,无法获得有效数据。从图 5 中可以看出,改性 PET 的拉伸黏度曲线在所测拉伸速率下都表现出了显著的应变硬化现象,凝胶结构是造成应变硬化现象的主要原因。

应变硬化能够显著提高 PET 的拉伸应力,保证熔体在发泡过程中能够承受更大的拉伸力。具有应变硬化现象也被作为聚合物具备发泡能力的标志^[18]。

2.3 发泡性能

图 6 为改性 PET 在 270 ℃ 下发泡的泡孔形态,

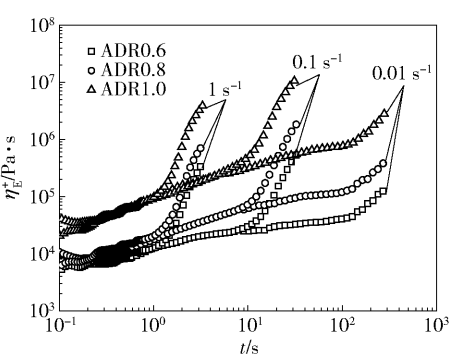


图 5 不同拉伸速率下瞬态拉伸黏度 η_E^+
Fig. 5 Transient tensile viscosity at different tensile rates
纯 PET 和 ADR0.3 均未能得到良好的泡沫。ADR0.3 呈现出大小不一的泡孔,而且有大量未发泡区域。造成这种现象的原因是 ADR0.3 的熔体黏弹性差,在发泡过程中无法稳定泡孔生长,大量泡孔破裂合并导致气体逃逸,因此得到的泡沫发泡倍率很低,泡孔直径较大,泡孔密度低(图 7)。

随着 ADR 含量的增加,熔体弹性和熔体强度增加,ADR0.6 的发泡倍率明显高于 ADR0.3,达到 24,但是 ADR 的泡孔尺寸仍然偏大。这是由于 ADR0.6 的熔体强度不是足够高,发泡过程中发生了一定程度的泡孔合并,导致泡孔分布较不均匀。当 ADR 的添加量达到 0.8% 以上时,改性 PET 的熔体强度已经能够维持泡孔在生长过程中不发生破裂,因此 ADR0.8 和 ADR1.0 呈现出均匀的泡孔结构,而且具有高的发泡倍率、高的泡孔密度和小的泡孔尺寸。

3 结论

(1) 环氧基低聚物 ADR 对 PET 具有显著的扩链/支化效果,扭矩测试表明 ADR 增加了 PET 的熔体黏度。由于 ADR 较高的反应活性,在添加量大于

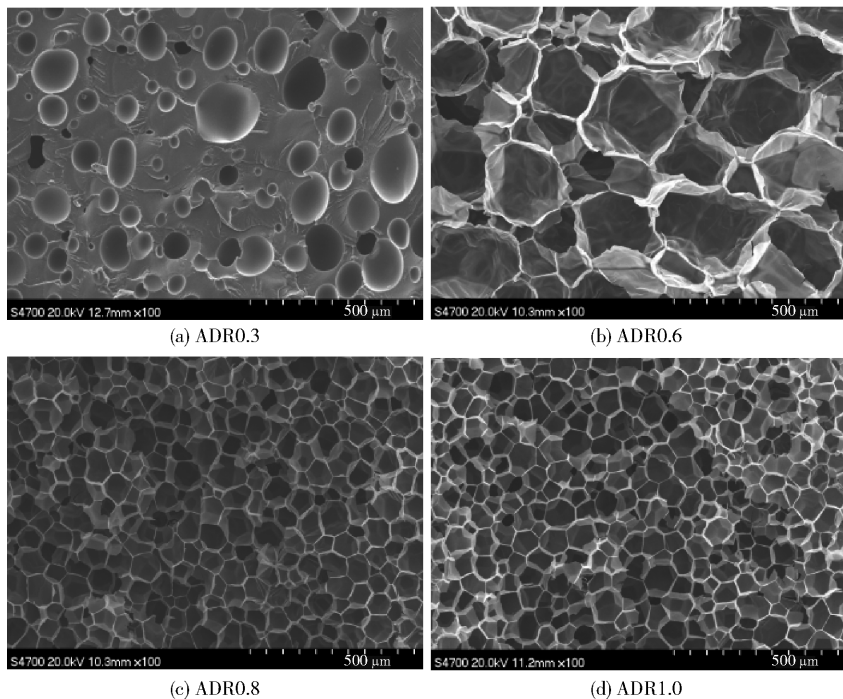


图6 改性 PET 泡孔形态的 SEM 图

Fig.6 SEM images of cell morphology

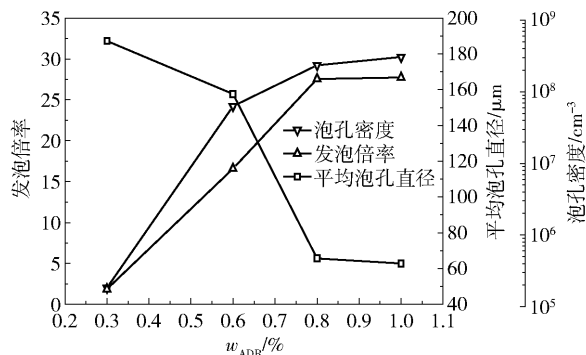


图7 ADR 添加量对发泡倍率,平均泡孔直径和泡孔密度的影响

Fig.7 Effects of ADR content on expansion ratio, average cell diameter and cell density

0.5%时,改性 PET 中出现凝胶结构。凝胶结构增加了 PET 的复数黏度和储能模量。

(2)由于支化结构和凝胶结构的存在,改性 PET 在拉伸流变测试过程中呈现出明显的应变硬化现象,有利于发泡过程中泡孔的稳定。发泡结果显示 1.0% ADR 改性 PET 获得了发泡倍率为 30、泡孔密度 $1.6 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ 和泡孔尺寸 $63 \mu\text{m}$ 的泡沫。

参考文献:

- [1] Awaja F, Pavel D. Recycling of PET [J]. European Polymer Journal, 2005, 41(7): 1453-1477.
- [2] Awaja F, Daver F, Kosior E. Recycled poly (ethylene terephthalate) chain extension by a reactive extrusion process [J]. Polymer Engineering and Science, 2004, 44(8): 1579-1587.
- [3] Härth M, Kaschta J, Schubert D W. Shear and elongational flow properties of long-chain branched poly (ethylene terephthalates) and correlations to their molecular structure [J]. Macromolecules, 2014, 47(13): 4471-4478.
- [4] Incarnato L, Scarfato P, Di Maio L, et al. Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion [J]. Polymer, 2000, 41(18): 6825-6831.
- [5] Japon S, Boogh L, Leterrier Y, et al. Reactive processing of poly (ethylene terephthalate) modified with multi-functional epoxy-based additives [J]. Polymer, 2000, 41(15): 5809-5818.
- [6] Japon S, Luciani A, Nguyen Q T, et al. Molecular characterization and rheological properties of modified poly (ethylene terephthalate) obtained by reactive extrusion [J]. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(8): 1299-1309.
- [7] Gendron R, Vachon C. Effect of viscosity on low density foaming of poly (ethylene-co-octene) resins [J]. Journal of Cellular Plastics, 2003, 39(1): 71-85.
- [8] Winter H H. Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the $G' - G''$ crossover? [J]. Polymer

- Engineering and Science, 1987, 27(22): 1698–1702.
- [9] Fang H G, Zhang Y Q, Bai J, et al. Bimodal architecture and rheological and foaming properties for gamma-irradiated long-chain branched polylactides [J]. RSC Advances, 2013, 3(23): 8783–8795.
- [10] Tian J H, Yu W, Zhou C X. The preparation and rheology characterization of long chain branching polypropylene [J]. Polymer, 2006, 47(23): 7962–7969.
- [11] Wang L Y, Jing X B, Cheng H B, et al. Rheology and crystallization of long-chain branched poly(L-lactide)s with controlled branch length [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(33): 10731–10741.
- [12] Xu H J, Fang H G, Bai J, et al. Preparation and characterization of high-melt-strength polylactide with long-chain branched structure through γ -radiation-induced chemical reactions [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(3): 1150–1159.
- [13] Yamaguchi M, Miyata H. Strain hardening behavior in elongational viscosity for binary blends of linear polymer and crosslinked polymer [J]. Polymer Journal, 2000, 32(2): 164–170.
- [14] Yamaguchi M, Suzuki K-I. Rheological properties and foam processability for blends of linear and crosslinked polyethylenes [J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2001, 39(18): 2159–2167.
- [15] Chambon F, Winter H H. Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking PDMS with imbalanced stoichiometry [J]. Journal of Rheology, 1987, 31(8): 683–697.
- [16] Li L, Aoki Y. Rheological images of poly(vinyl chloride) gels. 1. The dependence of sol–gel transition on concentration [J]. Macromolecules, 1997, 30(25): 7835–7841.
- [17] Winter H H, Morganelli P, Chambon F. Stoichiometry effects on rheology of model polyurethanes at the gel point [J]. Macromolecules, 1988, 21(2): 532–535.
- [18] Ruinaard H. Elongational viscosity as a tool to predict the foamability of polyolefins [J]. Journal of Cellular Plastics, 2006, 42(3): 207–220.

Rheological behavior and foaming properties of polyethylene terephthalate modified with epoxy-based oligomers

YANG ZhaoPing¹ XIN ChunLing^{1,2} HE YaDong^{1,2*}

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering; 2. Polymer Processing Equipment Engineering Research Center, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: An epoxy-based chain extender (ADR) has been used to improve the rheological behavior and foaming properties of polyethylene terephthalate (PET) obtained by a reactive extrusion process. The rheological behavior of PETs was characterized by using a dynamic rheometer and a uniaxial stretching viscometer. In addition, a rapid depressurization method was used to investigate the foaming properties of the modified PETs. Rheological results showed that PETs modified with ADR had higher complex viscosity and storage modulus, and lower loss tangent than the neat PETs. Furthermore, the modified PETs exhibited obvious strain hardening. When the ADR content exceeded 0.5 wt%, a gel structure appeared in the modified PETs. The modified PETs exhibited obvious strain hardening during tensile rheological tests. PET foam, with an expansion ratio of 30 and a fine cell structure, was obtained by using a batch foaming process, indicating the excellent foaming performance of the modified PETs.

Key words: polyethylene terephthalate (PET); epoxy-based chain extender; rheology; foaming

(责任编辑: 吴万玲)