

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.06.004

席夫碱型四官能度环氧化合物扩链改性PET的性能

吴永涛¹, 刘述梅¹, 赵建青¹, 薛锋¹, 刘玉飞²

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640; 2. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025)

摘要: 为弥补聚对苯二甲酸乙二酯(PET)在加工和使用过程中因分子链降解引起的力学性能下降,以3,4-二羟基苯甲醛、对苯二胺和环氧氯丙烷为原料合成了一种带有席夫碱可逆动态键的四官能度环氧化合物(TNM),并通过反应性挤出将其用于PET及其回收料(rPET)的扩链改性。系统研究了TNM用量对PET或rPET的特性黏数、加工性能、结晶性能、力学性能等的影响,并与商业化ADR环氧类扩链剂进行对比。结果表明,添加质量分数2.0%的TNM后,PET特性黏数由0.58 dL/g提高到0.95 dL/g,效果明显;并且,达到同样的特性黏数时,平衡扭矩的增加较ADR更小,对加工流动性的负面影响更小。当添加质量分数为0.5%的扩链剂时,TNM改性PET和rPET的各力学性能指标均高于ADR改性的材料;添加质量分数1.0%的TNM后,rPET的拉伸强度从25.5 MPa提升到52.2 MPa。将扩链PET在不同温度下密炼,通过测定端羧基含量的变化计算得到PET的表观降解活化能从扩链前的 2.27×10^4 J/mol增加到 3.80×10^4 J/mol,更难降解。该席夫碱型四官能度环氧化合物能在较低程度影响加工流动性的前提下有效扩链,显著提高了rPET的力学性能。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二酯;席夫碱;环氧化合物;扩链;降解动力学

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)06-0028-08

Properties of PET chain-expanded modified by Schiff base type tetra-functional epoxide compounds

WU Yongtao¹, LIU Shumei¹, ZHAO Jianqing¹, XUE Feng¹, LIU Yufei²

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: To compensate for the decline in mechanical properties of polyethylene terephthalate (PET) caused by degradation during processing and service, a tetrafunctional epoxy compound (TNM) with reversible Schiff base dynamic bonds was synthesized using 3, 4-dihydroxybenzaldehyde, p-phenylenediamine, and epichlorohydrin as raw materials, and then used for the chain extension modification of PET and its recycled material (rPET) through reactive extrusion. The effects of TNM dosage on the intrinsic viscosity, processing properties, crystallization properties, and mechanical properties of PET or rPET were systematically investigated and compared with those of the commercial ADR epoxy chain extender. The results show that the adding of 2.0 wt% TNM increases the intrinsic viscosity of PET from 0.58 dL/g to 0.95 dL/g. For the same intrinsic viscosity, the increase in equilibrium torque is smaller than that of ADR, and the negative impact on processing fluidity is less. When the chain extender is added at 0.5 wt%, all mechanical property indicators of TNM-modified PET and rPET are higher than those of ADR. After adding 1.0 wt% TNM, the tensile strength of rPET increases from 25.5 MPa to 52.2 MPa. When the chain-extended PET is kneaded at different temperatures, the apparent degradation activation energy of PET that calculated from the change in carboxyl end group content, increases from 2.27×10^4 J/mol before chain extension to 3.80×10^4 J/mol, indicating that the material becomes more difficult to degrade. This Schiff base-type tetrafunctional epoxy compound can effectively extend the chain while having minimal impact on processing fluidity, significantly improving the mechanical properties of rPET.

Keywords: poly(ethylene terephthalate); Schiff base; epoxy compound; chain extension; degradation kinetics

基金项目: 贵州省科技计划项目[黔科合中引地(2025)013]

通信作者: 薛锋, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高分子材料改性与功能助剂制备

收稿日期: 2026-03-04

引用格式: 吴永涛, 刘述梅, 赵建青, 等. 席夫碱型四官能度环氧化合物扩链改性PET的性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(6): 28-35.

WU Yongtao, LIU Shumei, ZHAO Jianqing, et al. Properties of PET chain-expanded modified by Schiff base type tetra-functional epoxide compounds[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(6): 28-35.

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)工程塑料具有优异的力学性能、化学稳定性和电绝缘性,应用十分广泛^[1],但在使用和熔融加工过程中,分子链会发生热氧化和水解^[2-4],分子量下降严重,力学性能大幅劣化。扩链改性是提高PET性能最常见的方法^[5],扩链剂是一种拥有两个或以上官能团的添加剂,通过与大分子链末端的羧基或羟基反应,修复断裂的分子链,提高熔体强度,从而提升PET性能^[6]。目前,含有不同数量和类型官能团的扩链剂如异氰酸酯类、噁唑啉类、酸酐类和环氧类^[6-8]获得应用,尤其是德国巴斯夫ADR系列环氧类扩链剂应用最广^[9-11],该系列是一类苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物,含多环氧官能团,其提高聚酯分子量和增黏作用明显。Yang等^[8]以ADR4368改善PET,经过转矩流变仪测试,发现在质量分数0.6%的添加量下可将PET的平衡扭矩从1.2 N·m提升到9.8 N·m,提升近700%;Nofar等^[12]将热稳定性更好的ADR4468引入聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)/回收PET(rPET)(质量分数配比为25/75)混合体系,扩链效果明显,在质量分数0.2%的添加量下使材料熔体流动速率由43.1 g/10 min降低至37.2 g/10 min,拉伸强度由53.4 MPa提升至56.2 MPa。然而,现有ADR系列分子量较大,一条分子链上平均含有9个环氧官能团,用量稍高就容易产生凝胶颗粒,影响加工性能。席夫碱键具有动态可逆特性,可在一定条件下实现键合与解离的动态平衡^[13],Liang等^[14]将席夫碱型二官能度环氧化合物应用于PA6扩链,在添加量为1.0%时能使端羧基含量由240.1 mol/t下降至162.4 mol/t,而平衡扭矩仅由4.7 N·m提升至6.2 N·m,对加工性能影响较小。目前,将席夫碱型扩链剂应用在PET上现尚未见报道。本文设计并合成了一种带有席夫碱的四官能度环氧化合物(TNM),将其应用于PET及rPET中,旨在通过环氧基团的高效扩链与席夫碱键的动态可逆特性,实现在高效增黏的同时,保持良好加工性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PET:瓶用PET树脂,YS-Y01,海南逸盛石化有限公司;

rPET:回收PET瓶片,金发科技股份有限公司;

对苯二胺(Im):纯度99%,伊诺凯试剂(北京)有限公司;

3,4-二羟基苯甲醛(CA):纯度98%,伊诺凯试剂(北京)有限公司;

环氧氯丙烷(ECH):纯度98%,伊诺凯试剂(北京)有限公司;

四丁基溴化铵(TBAB):纯度99%,伊诺凯试剂(北京)有限公司;

氢氧化钠(NaOH):分析纯,福晨(天津)化学试剂有限公司;

抗氧剂:四(2,4-二叔丁基)-4,4'-联苯二亚磷酸酯(PEPQ),苏州凯宝利新材料有限公司;

环氧类扩链剂:ADR-4468,环氧当量310 g/mol,德国巴斯夫化工有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机:HAAKE Rheomex PTW16,美国Thermo Fisher科技公司;

注射成型机:EC75N,日本东芝公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS50,美国Thermo Scientific公司;

核磁共振仪:Brucker Ascend 600,德国Brucker公司;

高分辨质谱(HRMS)仪:Bruker maXis impact,德国Brucker公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Netzsch 200F3,德国Netzsch公司;

热重(TG)分析仪:Netzsch 200F3,德国Netzsch公司;

转矩流变仪:RTOI-55/20,普同实验分析仪器有限公司;

塑料摆锤冲击试验机:PTM7000-B1,深圳三思纵横科技股份有限公司;

万能电子拉力试验机:AGS-10KN,日本岛津公司;

电子万能材料试验机:AGX-VD,日本岛津公司。

1.3 实验过程

1.3.1 环氧扩链剂TNM的合成

将29 g CA (0.21 mol)、10.8 g Im (0.1 mol)与200 mL无水乙醇加入到500 mL的三口烧瓶中,通入氮气,60 °C下反应5 h,抽滤,滤饼用无水乙醇洗涤数次,60 °C下真空干燥12 h,得到橙黄色固体粉末,即*N,N'*-双(3,4-二羟基亚苄基)-1,4-苯二胺(TNH),产率为82%。

将 12.2 g TNH (0.035 mol)、92 g ECH (1.0 mol) 与 0.5 g TBAB 加入 500 mL 三口烧瓶中,通入氮气, 90 °C 下反应 5 h,随后降温至 60 °C,在 30 min 内滴加由 12.0 g NaOH、28.0 g H₂O 配备的 NaOH 水溶液 (质量分数 30%),滴加完毕后继续反应 6 h。反应结束后,依次用饱和碳酸氢钠溶液和去离子水洗涤数次,分液取有机相,随后将有机相用大量甲醇沉淀,抽滤后在 60 °C 下真空干燥 6 h,得到黄色固体粉末,即 N,N'-双[3,4-双(环氧丙氧基)亚苄基]-1,4-苯二胺 (TNM),产率为 55%。TNM 的合成路线如图 1 所示。

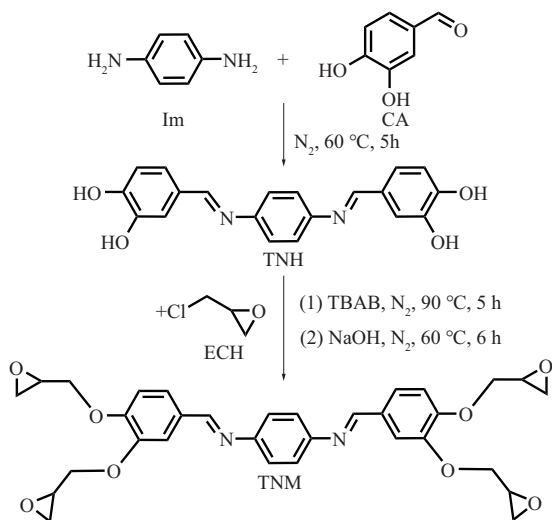


图1 TNM的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of TNM

1.3.2 试样制备

将 PET 或 rPET 于 100 °C 下干燥后与扩链剂、抗氧化剂混合均匀,加入双螺杆挤出机中挤出拉条,切成粒料;挤出机螺杆转速为 60 r/min,各区间温度依次为 250、260、270、270、270、270、270、260、250 °C。将粒料于 100 °C 下烘干后注塑得到测试样条,注塑机各区间温度依次为 260、270、270、265、260 °C。固定 PEPQ 抗氧化剂的质量分数为 0.2%,改变扩链剂的种类和添加量制备改性 PET 和 rPET,对应样品命名为基体/扩链剂名称-添加量,如含质量分数 1.5% TNH 扩链剂的改性 PET 样品记为 PET/TNM-1.5。

1.4 测试与表征

FTIR 测试:与溴化钾粉末混合,经压片模具制成透明薄片,全程在白炽灯下操作,保证充分干燥。随后将样品放入 FTIR 仪,在 4 cm⁻¹ 的分辨率下测

试。扫描次数设置为 32 次每秒、测试波数范围为 4 000~600 cm⁻¹。

核磁共振氢谱(¹H-NMR)表征:以氘代二甲基砜为溶剂,四甲基硅烷为内标,测试温度为 298 K,记录氢谱信号并进行归属分析。

HRMS 测试:以乙腈为溶剂,采用电喷雾电离(ESI)正离子模式进样,扫描范围为 100~1 000 m/z,测定化合物的精确分子离子峰质量。

TG 分析:氮气氛围中以 20 °C/min 的速率升温,从 30 °C 升温至 800 °C,测试环氧化合物的热稳定性。

DSC 测试:氮气氛围中,先以 30 °C/min 的速率从室温升至 270 °C,恒温 5 min 以消除热历史,再以 10 °C/min 的速率降温至 30 °C,恒温 5 min,最后以 10 °C/min 的速率升温至 270 °C。

流变性能测试:PET 首先在 80 °C 下干燥 12 h,按配方混料后,加入温度为 270 °C 的密炼混合腔,设定转速 50 r/min,并记录熔体的平衡扭矩。

特性黏数测试:按照 GB/T 1632.5-2008 进行测试,以苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷(质量比 3:2)混合液为溶剂,在 (25±2) °C 的条件下用乌氏黏度计测定,试样浓度约为 0.5 g/dL,用一点法公式计算特性黏数,见式(1)。

$$[\eta] = \frac{\sqrt{(1 + 1.4\eta_{sp})} - 1}{0.7c} \quad (1)$$

式中:[η] 为特性黏数,单位 dL/g; η_{sp} 为增比黏度,无量纲; c 为试样浓度。

端羧基滴定测试:以苯酚/氯仿(体积比 2:3)混合液为溶剂,按照 GB/T 14190-2008 进行测试。

力学性能:拉伸性能按照 ASTM D638-2014 进行测试,拉伸速率为 50 mm/min,样品尺寸为 120 mm×10 mm×4 mm;弯曲性能按照 ASTM D790-17 进行测试,测试速率为 10 mm/min,样品尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,在简支梁下跨距为 64 mm;悬臂梁缺口冲击强度按照 ASTM D256-2010 进行测试,A 型缺口,选用 2.75 J 规格摆锤。

2 结果与讨论

2.1 TNM 的结构与性能

图 2 为 TNH 和中间体 TNH 的 FTIR 谱图。相比 TNH, TNM 谱图上 3 476 cm⁻¹ 处的 O—H 键的伸缩振动峰消失,且在 1 020 cm⁻¹ 和 908 cm⁻¹ 处新出现

C—O—C键和环氧基团的伸缩振动峰,表明端羟基被成功环氧化;而位于 $1\,583\text{ cm}^{-1}$ 处的强峰可归属为苯环骨架C=C伸缩振动与亚胺键(C=N)伸缩振动的耦合叠加峰,由于TNH分子中C=N与苯环直接共轭,两者振动频率相近,发生强振动耦合,致使吸收峰合并且强度增强;在端羟基环氧化后,由于吸电子诱导效应,C=N键与C=C键共轭减弱,前者键力常数增大,伸缩振动向高频移动至 $1\,598\text{ cm}^{-1}$,后者向低频移动至 $1\,577\text{ cm}^{-1}$ 。

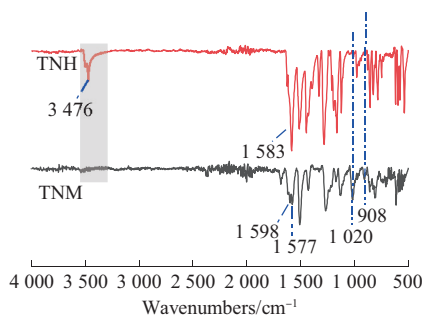
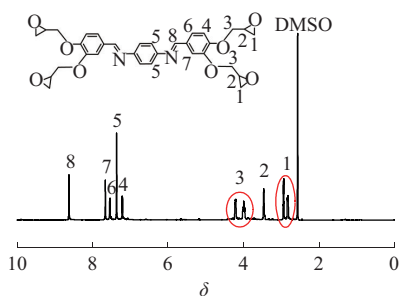


图2 TNH和TNM的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of TNH and TNM

TNM的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图3所示,其中化学位移(δ)为8.56处为CH=N结构的质子峰, δ 为2.75~4.35的多个独特裂分峰归属于环氧基团。各质子峰具体数据如下: $\delta=8.56(\text{s}, 2\text{H})$, $\delta=7.60(\text{s}, 2\text{H})$, $\delta=7.47\sim 7.48(\text{d}, 2\text{H})$, $\delta=7.30\sim 7.31(\text{s}, 4\text{H})$, $\delta=7.14\sim 7.16(\text{d}, 2\text{H})$, $\delta=4.42\sim 4.35(\text{m}, 4\text{H})$, $\delta=3.90\sim 3.96(\text{m}, 4\text{H})$, $\delta=3.39\sim 3.41(\text{m}, 4\text{H})$, $\delta=2.86\sim 2.89(\text{m}, 4\text{H})$, $\delta=2.75\sim 2.78(\text{m}, 4\text{H})$ 。

图3 TNM的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of TNM

TNM的HRMS谱图如图4所示,其理论分子量为572.2,谱图在质荷比(m/z)=573.2处出现 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 质子离子峰,与理论值吻合,表明合成产物的分子量与目标结构一致,进一步证实了TNM的成功合成。

综合FTIR、 $^1\text{H-NMR}$ 和HRMS的结果,可以确定成功合成了席夫碱型四官能度环氧化合物TNM。

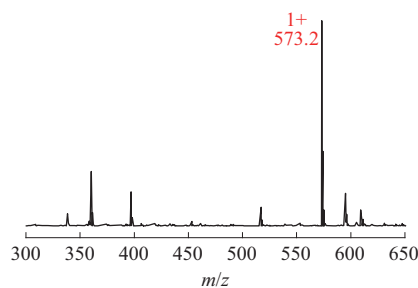


图4 TNM的HRMS谱图

Fig. 4 HRMS spectrum of TNM

PET的加工温度高达 $250\sim 280\text{ }^\circ\text{C}$,大多数环氧化合物在如此高的温度下很容易分解。TNM的TG分析曲线如图5所示,从图可知 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 前基本没有质量损失,质量损失5%温度($T_{5\%}$)为 $337.2\text{ }^\circ\text{C}$,表明TNM在PET加工温度下热稳定性好。

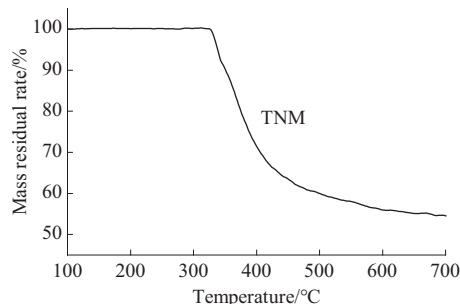


图5 TNM的TG曲线

Fig. 5 TG curve of TNM

2.2 PET的扩链改性

2.2.1 特性黏度

PET的特性黏数与分子量正相关,通过其变化来考察TNM质量分数(0.5%、1.0%、1.5%和2.0%)对PET的扩链增黏作用,并与商业化产品ADR进行比较,由于ADR用量通常在质量分数1.0%以内^[10-12](添加量提高会导致熔体黏度过大而无法加工),这里仅考察质量分数0.5%和1.0%两个添加量。TNM和ADR用量对PET或rPET特性黏数的影响对比如图6所示。从图可知,两者添加后PET和rPET的特性黏数均有一定程度的上升,且随添加量的增加而增加。TNM添加量为1.0%时,PET特性黏数从0.58 dL/g提升至0.77 dL/g,质量分数为1.5%和2.0%时,特性黏数分别提升至0.87 dL/g和0.95 dL/g;对于rPET,TNM质量分数为1.0%时,特性黏数由0.46 dL/g提升至0.64 dL/g,质量分数增至2.0%时进一步提升至0.76 dL/g。相同添加量下ADR的提升作用更大,ADR质量分数为1.0%时,PET特性黏数提升至0.87 dL/g,rPET特性黏数也能提升至

0.83 dL/g。这是由于TNM本身分子量更低,官能度更少,相对于ADR扩链后会形成的大分子结构^[11],其扩链后形成的分子链结构更小,而大分子对特性黏数的贡献更显著,因此添加TNM对体系特性黏数的提升效果较弱。

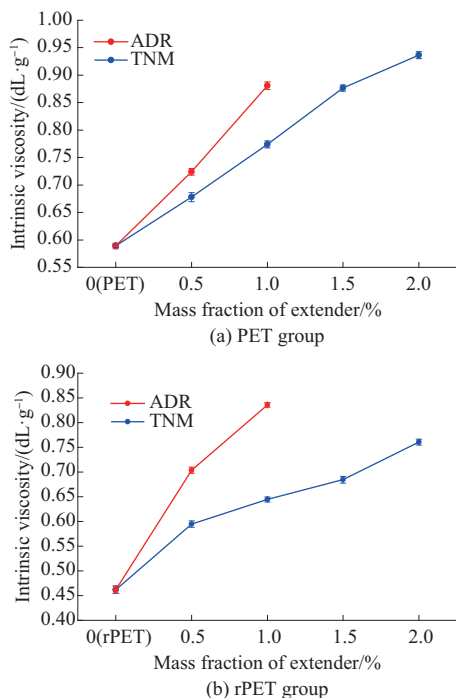


图6 扩链剂对PET和rPET特性黏数的影响

Fig. 6 Effect of chain extender on intrinsic viscosity of PET and rPET

2.2.2 加工性能

扩链对PET加工特性的影响十分关键,而平衡扭矩能很好地反映该影响。PET、PET/TNM-1.0、PET/TNM-1.5和PET/ADR-1.0的扭矩-时间曲线如图7所示。在质量分数1.0%的添加量下,ADR使PET平衡扭矩大幅提升至10.8 N·m, TNM仅使PET平衡扭矩提升至3.2 N·m,而与PET/ADR-1.0特性黏数接近的PET/TNM-1.5平衡扭矩提升至5.1 N·m。

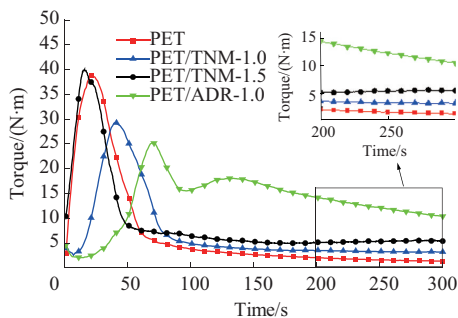


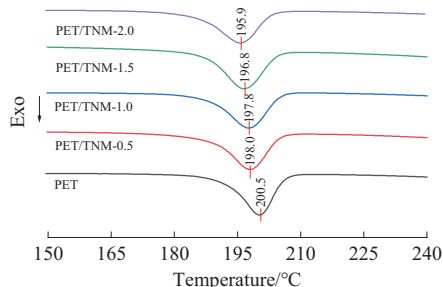
图7 扩链PET的时间-扭矩图

Fig. 7 Time-torque diagram of chain-extended PET

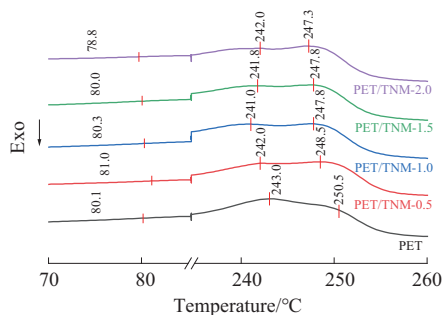
与ADR相比,获得同样高特性黏数的情况下, TNM导致的平衡扭矩的增加相对较小,这是由于席夫碱具有动态可逆性^[15-16],在较高温度下亚胺键会断开,这样加工时分子量未显著提高,因而平衡扭矩较低。在加工性能影响方面, ADR的加入会造成加工扭矩过高,显著增加加工难度,而席夫碱型扩链剂则对流动性影响相对较小,更利于加工。

2.2.3 DSC分析

对不同用量TNM改性PET进行了DSC测试,测试结果如图8所示,得到结晶温度(T_c)、熔融温度(T_{m1} 、 T_{m2})、熔融焓(ΔH_m)、结晶度(X_c)以及玻璃化转变温度(T_g)数据结果,见表1。PET的 T_c 为200.5 °C, X_c 为27.9%, T_g 为80.1 °C。随着TNM添加量的增加, T_c 与 X_c 均会逐渐下降,质量分数为2.0%时,从200.5 °C和27.9%下降到195.9 °C和22.1%,这可以归因于材料的分子量以及分子链结构的变化,由于TNM是两个席夫碱相连三个苯环的共轭结构,其与PET端基反应后不仅分子量增大,而且分子链的刚性也增加,这破坏了PET原链段结构,使结晶完整性下降^[17],导致结晶困难。而低添加量时刚性提高,限制链段运动,高添加量时, PET链段规整性被破坏,引入更多自由体积,导致了 T_g 先变大,后减小。值得注意的是,熔融双峰印证了PET典型的熔融、重结晶行为,低温峰对应不完善晶体熔融,高温峰对应重排后完善晶体的再熔融,且高温峰随TNM



(a) First cooling crystallization curves



(b) Second heating curves

图8 扩链PET的DSC曲线图

Fig. 8 DSC curves of chain-extended PET

表1 TNM扩链PET的DSC分析结果

Tab.1 DSC analysis results of TNM chain-extended PET

Samples	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$	$T_g/^{\circ}\text{C}$
PET	200.5	243.0	250.5	25.3	27.9	80.1
PET/TNM-0.5	198.0	242.0	248.5	23.6	25.7	81.0
PET/TNM-1.0	197.8	241.0	247.8	20.0	24.6	80.3
PET/TNM-1.5	196.8	241.8	247.8	19.0	23.8	80.0
PET/TNM-2.0	195.9	242.0	247.3	17.8	22.1	78.8

Notes: T_c is crystallization temperature; T_{m1} and T_{m2} are melting temperatures; ΔH_m is melting enthalpy; X_c is crystallinity; T_g is glass transition temperature.

增加呈下降趋势。以上表明TNM会抑制PET的结晶,总的来说,添加较少量的TNM对PET的结晶温度和结晶度影响尚小,结晶结构稳定性好。

2.2.4 力学性能

对于PET新料,其本身分子量已处于较高水

平,受临界分子量效应影响,进一步提高分子量对力学性能的改善作用有限;且扩链剂添加量的增加在提升分子量的同时,还会造成结晶度降低,刚性下降,影响材料的力学性能。ADR与TNM改性PET的力学性能测试结果见表2。由表2可知,随着TNM用量增加,扩链改性PET的拉伸强度呈现先增加后下降的趋势,断裂伸长率一直缓慢增加,而弯曲强度和缺口冲击强度则呈缓慢下降趋势。当扩链剂质量分数为0.5%时,TNM改性PET的各项力学性能如拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和缺口冲击强度均优于ADR;当添加的扩链剂质量分数提升至1.0%时,两者对PET的拉伸强度和断裂伸长率的提升作用相近;TNM对扩链改性PET缺口冲击强度的降低可能与其引起的刚性结构增强和其自身分子量低相关。

表2 扩链改性PET的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of PET with chain extender

Samples	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Bending strength/MPa	Notched impact strength/($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
PET	53.3	3.4	111.9	4.6
PET/ADR-0.5	54.4	2.5	96.7	3.8
PET/ADR-1.0	59.0	4.5	96.3	4.3
PET/TNM-0.5	55.8	3.9	104.0	4.4
PET/TNM-1.0	59.5	4.2	94.2	3.1
PET/TNM-1.5	56.3	4.6	92.9	2.9
PET/TNM-2.0	51.9	4.7	91.8	2.8

rPET因经历多次回收分子量下降较多,扩链剂的作用应会更明显,添加ADR或TNM后rPET的力学性能测试结果见表3。由表3可知,除缺口冲击强度提升幅度相近外,TNM对拉伸强度、断裂伸长率和弯曲强度的提升效果均优于ADR。这是因为TNM是刚性分子,引入后可以提高PET主链的刚性;而ADR是柔性链结构,官能度较高,形成的支化结构容易造成应力集中^[18]。其中拉伸强度在TNM质量分数1.0%时达到最大值52.2 MPa,较rPET的25.5 MPa提升104.7%,较rPET/ADR-1.0的39.8 MPa

提升31.2%。当TNM质量分数大于1.0%时,结晶度下降叠加部分未反应小分子的增塑作用,导致其拉伸强度开始降低。加入TNM后,PET和rPET的断裂伸长率有明显提升,在TNM质量分数为1.0%时由1.0%提升至4.3%,这主要源于结晶度下降导致非晶区比例增加,进而提升了分子链的滑移能力。

综上所述,TNM对rPET力学性能的提升要优于ADR,其能在扩链的同时保持良好的加工流动性,并能提高rPET的力学性能,这对于PET的回收利用有着重要意义。

表3 添加扩链剂rPET的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of rPET with chain extender

Samples	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Bending strength/MPa	Notch impact strength/($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
rPET	25.5	1.0	98.1	1.2
rPET/ADR-0.5	33.3	1.7	93.7	2.9
rPET/ADR-1.0	39.8	2.1	95.3	3.1
rPET/TNM-0.5	47.9	4.5	97.2	3.1
rPET/TNM-1.0	52.2	4.3	99.3	3.2
rPET/TNM-1.5	47.0	4.1	101.4	3.4
rPET/TNM-2.0	48.7	4.5	101.7	3.3

2.3 扩链PET的降解动力学

PET扩链后的降解对其使用周期影响较大,将PET以及添加了质量分数1.0%的TNM或ADR的PET分别在260、270、280 °C下密炼5、10、15、20、25 min,然后对其端羧基含量进行测定,所得结果见表4。

表4 扩链PET在不同温度下密炼不同时间的端羧基含量

Tab.4 Carboxyl end group content of chain-extended PET after different mixing times at different temperatures

Temperature/°C	Time/min	Carboxyl end group content/(mol·t ⁻¹)		
		PET	PET/ADR-1.0	PET/TNM-1.0
260	5	30.95	11.67	13.01
	10	35.74	14.43	15.79
	15	39.52	17.05	18.52
	20	42.30	19.04	20.32
	25	44.79	20.64	22.05
270	5	32.05	13.01	15.27
	10	38.66	16.98	19.71
	15	43.83	20.39	23.37
	20	47.79	23.01	26.41
	25	50.74	25.01	28.51
280	5	33.67	16.51	16.02
	10	42.41	21.53	22.38
	15	48.13	25.99	27.44
	20	52.99	29.09	31.20
	25	56.68	31.28	34.10

从表4中可以看出,随着密炼温度或时间的增加,各PET端羧基含量都是逐渐增加的,但同等条件下PET/TNM-1.0、PET/ADR-1.0的明显低于纯PET,表明TNM或ADR的扩链作用一直存在。相比之下,添加TNM的PET端羧基含量略高于添加ADR的体系。

对于PET的降解,其端羧基含量的增加可以被认为是一级反应^[18],满足式(2)。

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (2)$$

式中: r 为反应速率; C 为反应物浓度; k 为反应速率常数。

对该式进行积分并转化,得到式(3)和(4)。

$$\int_{C_0}^{C_t} \frac{1}{C} dC = -k \int_0^t dt \quad (3)$$

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (4)$$

假设 t 时刻,剩余能生成端基的键浓度为 $[C]$, $t=0$ 时该键初始浓度为 $[C]_0$, $t=\infty$ 时该键浓度为0;同时, t 时刻测得的端羧基浓度为 $[C_{\text{COOH}}]_t$; $t=\infty$ 时端羧基浓度为 $[C_{\text{COOH}}]_{\infty}$; $t=0$ 时端羧基浓度为 $[C_{\text{COOH}}]_0$,建立 $[C_{\text{COOH}}]$ 与 $[C]$ 关系式(5)和(6)。

$$[C_{\text{COOH}}]_t - [C_{\text{COOH}}]_0 = [C]_0 - [C]_t \quad (5)$$

$$[C_{\text{COOH}}]_{\infty} - [C_{\text{COOH}}]_0 = [C]_0 \quad (6)$$

将式(5)和(6)代入式(4),并令 $[C_{\text{COOH}}]_t$ 为因变量 y , t 为自变量 x ,令 $[C_{\text{COOH}}]_{\infty}=A$, $[C_{\text{COOH}}]_0=B$,可得式(7)。

$$y = A - (A - B)e^{-kx} \quad (7)$$

用该式对以上端羧基含量进行拟合,可以求出 A 、 B 和 k 值。以PET/TNM-1.0的270 °C组为例,如图9所示为拟合过程。

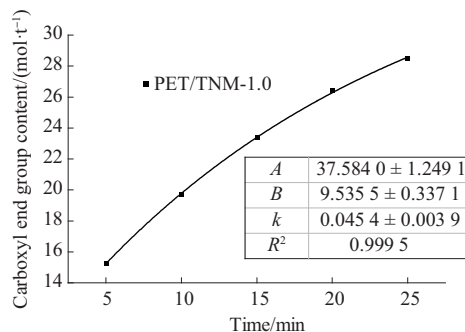


图9 270 °C下PET/TNM-1.0的端羧基含量拟合曲线

Fig. 9 Fitting curve of carboxyl end group content of PET/TNM-1.0 under 270 °C

尽管添加扩链剂后可能改变PET降解的反应级数,但仍可以均假设为一级反应,从而算出表观降解速率常数,结果见表5,为便于分析,将单位由 min^{-1} 转化为 s^{-1} 。

表5 扩链PET的表观速率常数

Tab.5 Apparent rate constant of adding chain extender PET

Temperature/°C	Apparent rate constant/s ⁻¹		
	PET	PET/ADR-1.0	PET/TNM-1.0
260	2.87±0.18	2.22±0.32	2.29±0.45
270	3.17±0.06	2.70±0.19	2.73±0.23
280	3.45±0.35	3.20±0.41	3.16±0.08

可以看出,随着温度的上升,表观降解速率常数逐渐上升,对PET,其水解存在自催化的过程,降解过程中累积产生的端羧基会进一步催化水分子攻击酯键,从而加速降解^[19],而添加扩链剂后,可以在反应开始削减端羧基的浓度从而减缓自催化水解速率;然而,随着温度逐渐升高,扩链剂组与纯PET组降解速率常数的差值减小,这是由于环氧基团在与羧基反应后形成的侧链亲水羟基会在一定程度上催化水分子攻击酯键^[20],这表明扩链剂在抑制降解的同时还会引入更复杂的降解机制。对比PET/TNM-1.0和PET/ADR-1.0,两者在三个温度点下的降解速率常数十分相近,这表明,尽管TNM扩链效果略差,但水解抑制效果与ADR接近,间接体现了TNM的反应有效性,证明了TNM在PET上的

应用潜力。

通过阿伦尼乌斯方程(8)计算表观降解活化能,结果见表6。

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (8)$$

式中: k 为反应速率常数,本文中单位 s^{-1} ; A 为指前因子,单位与 k 相同; E_a 为表观活化能,单位 J/mol ; R 为摩尔气体常数,单位 $\text{J/(mol}\cdot\text{K)}$; T 为绝对温度,单位 K 。

由表6可知,添加扩链剂后,PET表观降解活化能均有较大提升,表示降解难度提升,比较而言,PET/TNM-1.0材料的提升幅度略低于PET/ADR-1.0材料。

表6 添加扩链剂PET的表观降解活化能

Items	PET	PET/ADR-1.0	PET/TNM-1.0
Apparent activation energy/ $(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$2.27\times 10^4 \pm 9.94\times 10^2$	$4.51\times 10^4 \pm 1.31\times 10^3$	$3.80\times 10^4 \pm 2.35\times 10^3$

3 结论

(1)针对PET回收过程中性能劣化、传统扩链剂加工性差的问题,合成了带有席夫碱可逆动态键的四官能度环氧扩链剂TNM,并采用FTIR、 $^1\text{H-NMR}$ 和HRMS证明了其结构,TNM的 $T_{5\%}$ 为 $337.2\text{ }^\circ\text{C}$,符合PET熔融加工要求。

(2)TNM质量分数为2.0%时,能使PET的特性黏数由 0.58 dL/g 提升到 0.95 dL/g ,扩链效果显著;由于席夫碱键独特的动态可逆性,对PET加工性能影响较小,扩链剂质量分数为1.0%时,PET/TNM-1.0的平衡扭矩为 $3.2\text{ N}\cdot\text{m}$,远低于PET/ADR-1.0的 $10.8\text{ N}\cdot\text{m}$,适配现有反应性挤出工艺,能保持良好加工流动性,降低加工难度。

(3)TNM在力学性能上的提升效果相比ADR更好,对rPET尤为明显;当质量分数为0.5%时,TNM改性PET和rPET的各力学性能如拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和缺口冲击强度均优于ADR;添加量为1.0%时使rPET的拉伸强度由 25.5 MPa 提升至 52.2 MPa ,断裂伸长率由1.0%提升至4.3%。这为rPET高值化回收提供了高效方案。

(4)TNM的加入能有效降低PET的降解速率常数并提高表观降解活化能,PET/TNM-1.0与PET/ADR-1.0在 260 、 270 、 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 下的降解速率常数十分相近,TNM对表观降解活化能的提升幅度仅略低于ADR,不影响实际加工应用,实现了“扩链效率、加工流动性、热稳定性”的三者平衡,进一步验证了其工业化应用潜力。

参考文献

- [1] JANG J Y, SADEGHI K, SEO J. Chain-extending modification for value-added recycled PET: A review[J]. *Polymer Reviews*, 2022, 62(4):860–889.
- [2] ONGTHIP L, CHAIWUTTHINAN P, CHUAYJULJIT S, et al. Effects of chain extender types and contents on the properties of modified recycled polyethylene terephthalate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(38). DOI:10.1002/app.55971.
- [3] 赵恬娇,董亚鹏,王淑惠,等.回收PET力学性能的改性研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(10):167–172.
ZHAO Tianjiao, DONG Yapeng, WANG Shuhui, et al. Research progress of mechanical properties modification of recycled PET[J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(10):167–172.
- [4] SUHAIMI N A S, MUHAMAD F, ABD RAZAK N A, et al. Recycling of polyethylene terephthalate wastes: A review of technologies, routes, and applications[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2022, 62(8). DOI:10.1002/pen.26017.
- [5] VOZNAIAK A, HOSSEINNEZHAD R, VOZNAIAK I, et al. PET mechanical recycling. A new principle for chain extender introduction[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2024, 40. DOI: 10.1016/j.susmat.2024.e00886.
- [6] MAKKAM S, HARNNARONGCHAI W. Rheological and mechanical properties of recycled PET modified by reactive extrusion[J]. *Energy Procedia*, 2014, 56:547–553.
- [7] WANG Y Y, SHAVER M P, DE HOE G X. Antioxidant-containing polymeric additives for improved mechanical recycling of PET[J]. *Macromolecules*, 2024, 57(20):9 841–9 852.
- [8] YANG Z P, XIN C L, MUGHAL W, et al. High-melt-elasticity poly (ethylene terephthalate) produced by reactive extrusion with a multi-functional epoxide for foaming[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(8). DOI:10.1002/app.45805.
- [9] ODET F, YLLA N, DELAGE K, et al. Influence of chain extenders on recycled standard and opaque PET rheology and melt-spun filament properties[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(11): 8 290–8 302.
- [10] STANDAU T, NOFAR M, DÖRR D, et al. A review on multifunctional epoxy-based Joncryl® ADR chain extended thermoplastics [J]. *Polymer Reviews*, 2022, 62(2):296–350.
- [11] 杨兆平,信春玲,何亚东.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[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2017, 44(6):50–55.
YANG Zhaoping, XIN Chunling, HE Yadong. Rheological behavior and foaming properties of polyethylene terephthalate modified with epoxy-based oligomers[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition)*, 2017, 44(6): 50–55.
- [12] NOFAR M, OĞUZ H. Development of PBT/recycled-PET blends and the influence of using chain extender[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019, 27(7):1 404–1 417.

(下转第42页)