

MDI 对低粘度 PET 树脂改性的结构和性能研究

孙 俊 王庆海

(华东理工大学材料科学与工程学院,上海 200237)

摘要 利用双螺杆挤出机将改性剂 4,4'-亚甲基对苯二异氰酸酯(MDI)和低粘度聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)进行反应挤出,使 PET 的力学性能得到显著提高,当加入 4 份 MDI 时,改性 PET 的缺口冲击强度提高了 6 倍,断裂伸长率提高了 1.6 倍。通过粘度测定、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)等手段对改性 PET 的结构进行了研究。结果表明,MDI 的加入能够同时实现扩链和结晶改性,改性 PET 的特性粘度提高到 1.38 dL/g;FTIR 测试表明,过量的 MDI 对 PET 中含有的 TiO_2 进行了偶联处理;XRD 测试显示出现了两个新衍射峰,说明改性 PET 的结晶性能得到改善;SEM 观察显示,PET 中出现了尺寸约为 5 μm 的微孔。

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯 4,4'-亚甲基对苯二异氰酸酯 扩链 结晶 力学性能

对于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)扩链的研究一直十分活跃,主要目标是希望通过扩链提高 PET 的各项力学性能,使其能够在工程塑料领域具有更多的用途,同时为废旧 PET 的回收利用铺平道路。

使用 4,4'-亚甲基对苯二异氰酸酯(MDI)对 PET 进行扩链的实验很多。法国 N. Rorres 等^[1]就专门研究了不同芳香族、脂肪族二异氰酸酯及其用量对新 PET 和回收 PET 的扩链效果;我国汤先文等^[2-3]在回收 PET/聚乙烯(PE)和回收 PET/聚碳酸酯(PC)的共混合金中加入 MDI,并进行了扩链、共混效果的研究。在这些实验中,采用的都是纯 PET,添加的 MDI 质量分数最多达 1.1%,并没有考虑 PET 结晶方面的改性。而本研究采用的是含有 TiO_2 微粒的半消光 PET 树脂,旨在考察 MDI 的加入对 PET 分子量和结晶性能的影响,并探讨通过一次反应挤出同时提高 PET 分子量和结晶性能的方案。

1 实验部分

1.1 主要原料

MDI: Wannate MDI-100S,烟台万华聚氨酯股份有限公司;

PET: 半消光树脂,特性粘度 0.64 dL/g,仪征化纤股份有限公司;

其它试剂:市售。

1.2 主要仪器、设备

双螺杆挤出机: Rheocord System 40 型,德国 HAAKE 公司;

蠕动泵(MDI 加料): BT 01-100 型,保定兰格恒流泵有限公司;

注塑机: CJ80MZ B-II 型,震德塑料机械厂;

冲击试验机: XJJ-5 型,承德试验机厂;

电子万能试验机: SANS CMT6303 型,深圳新三思检测仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet 5700 型,美国热电公司;

X 射线衍射(XRD)仪: Rigaku D/max 2550 VB/PC 型,日本理学公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6305LV 型,日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

将 PET 在 140℃ 下干燥 4 h 后,使用单螺杆加料器计量输送,MDI 通过蠕动泵计量加入,液、固相采用同时进料,进料段通压缩空气冷却。将 100 份 PET 分别与 0、1、2、3、4 份 MDI 混合均匀后,在挤出机转速 60 r/min、挤出温度 220~265℃ 下,反应挤出粒料(分别记为 PU、M1、M2、M3、M4),将各粒料在与原料相同条件下干燥后,在注塑压力 50 MPa、机筒温度 220~265℃、保压时间 4 s、模温 40℃ 下注塑成标准试样,记为 PU、M1、M2、M3、M4 试样。

1.4 性能测试

特性粘度按 GB 17931-2003 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试;

密度按 GB/T 1033-1986 测试;

XRD 测试条件:采用扫描速率 8°/min, Cu 靶辐射($\lambda=0.154\text{ nm}$),管电压 40 kV、管电流 10 mA;

FTIR 测试:测试前对样品进行干燥处理,采用热涂膜制样测试;

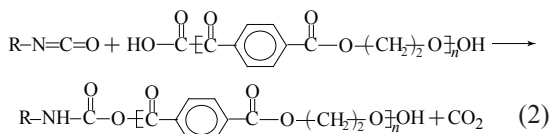
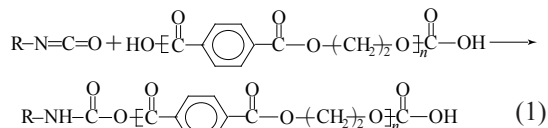
SEM 分析:对冲击断面喷金后,用 SEM 观察并

拍照。

2 结果与讨论

2.1 MDI与PET的反应

二异氰酸酯的端基(—NCO)非常活泼,可以同时与PET的端羟基、端羧基发生反应,相对来说,与端羟基反应活性较高^[1],其反应式见式1、式2:



之所以选用芳香族二异氰酸酯而不是脂肪族二异氰酸酯,是因为芳香族二异氰酸酯的反应活性高^[1]、便宜易得。

2.2 MDI对PET结晶性能的影响

图1为纯PET及改性PET的FTIR谱图。从图1可看出,在 3440 cm^{-1} 附近明显的吸收峰为—OH的伸缩振动峰^[4],改性PET的峰高明显高于纯PET,这是由于半消光PET中使用了 TiO_2 ,而在 TiO_2 的表面含有一OH基团,并且这些基团存在于 TiO_2 晶体表面晶格中^[5-7]。从FTIR谱图可以发现,随着MDI含量的增加,—OH的伸缩振动峰越来越小,当MDI含量达到并超过2份后,其峰值保持稳定。可以认为 TiO_2 晶体表面的活性—OH基团已经反应饱和。

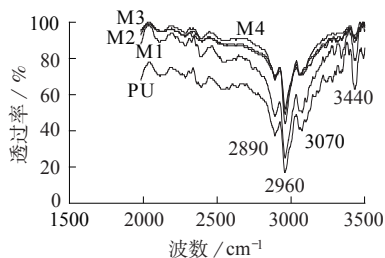


图1 纯PET及改性PET的FTIR谱图

从图1中的各曲线基底看,纯PET整体红外吸收比较强。据马佳彬等^[7]的研究表明, TiO_2 的表面含有吸附水,这些吸附水导致材料红外吸收增强,当 TiO_2 被加热到 700°C 以上,这些吸附水才能够被除去,其FTIR测试结果才不受水的影响。然而随着MDI含量的增加,吸收曲线的基底开始下降,当MDI含量达到或超过2份后,红外吸收曲线基底才稳定下来。

图2是纯PET及改性PET的XRD谱图。从图2看出,M3、M4试样的XRD谱图中出现了两个新的衍射峰,对应 2θ 分别在 16.9° 和 14.1° 附近,对应PET晶体的(010)和(010)面^[6],新衍射峰的出现说明在相同加工工艺条件下,材料的结晶更趋完善。

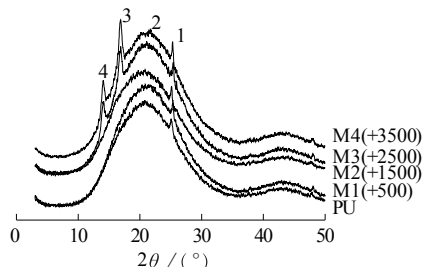


图2 纯PET及改性PET的XRD谱图

通过以上分析看出,随着MDI的加入,其部分端基与 TiO_2 表面的羟基和羧基发生了反应而起到偶联剂效果,改善了 TiO_2 与PET的界面作用;另一方面,随着分子量增大,熔体粘度提高,挤出中的剪切作用更强烈,也促进 TiO_2 在PET中分散均匀。综合以上两方面因素,PET的结晶性能得到提升。

2.3 MDI对PET物理、力学性能的影响

表1示出纯PET及改性PET的特性粘度 $[\eta]$ 、重均分子量 M_w 和粒子密度 ρ 。其粒子密度以比重瓶测定,重均分子量按照Mark-Houwink公式计算, 25°C 时,取 $K=7.44 \times 10^{-4}\text{ dL/g}$ 、 $\alpha=0.684$ ^[1]。

表1 纯PET及改性PET的 $[\eta]$ 、 M_w 及 ρ

项 目	PU	M1	M2	M3	M4
$[\eta]/\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$	0.64	0.86	1.02	1.22	1.38
$M_w/10^4\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	3.38	5.33	6.94	9.16	11.06
$\rho/10^3\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.314	1.408	1.392	1.384	1.349

由表1可见,随着MDI的加入,材料的特性粘度明显增加,说明MDI对PET的增粘效果明显。而改性PET的密度先增加后减小,从MDI与PET的反应式(2)中可以看出,当MDI与端羧基反应时,将释放出一个 CO_2 分子。图3示出改性PET(M4试样)的SEM照片。由图3可以看出,材料断面分布着一些尺寸约 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔,导致材料密度减小。

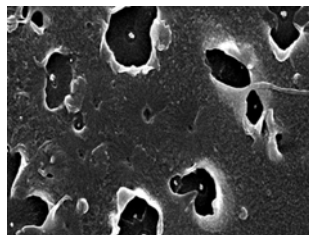


图3 改性PET(M4试样)的SEM照片

表2给出了纯PET及改性PET的各项力学性

能。由表 2 可以看出, 加入 MDI 后, 改性 PET 的各项力学性能得到提升。相对于纯 PET (PU 试样), M1 试样的拉伸屈服强度增加了 10%, 而后随着分子量的增加, 其拉伸屈服强度略有增加, 变化趋缓; 改性 PET 的缺口冲击强度随着 MDI 含量的增加而持续提高, M4 试样的缺口冲击强度比 PU 试样提高了 6 倍; 而断裂伸长率则在加入 1 份 MDI 时达到最大值, 随后随着 MDI 含量的增加而下降, 但是 M4 试样的断裂伸长率比 M3 试样有所提高。

表 2 纯 PET 及改性 PET 的各项力学性能

项 目	PU	M1	M2	M3	M4
拉伸屈服强度 /MPa	55.60 ± 0.50	59.13 ± 0.30	60.16 ± 0.25	60.95 ± 0.30	61.50 ± 0.30
断裂伸长率 /%	158 ± 10	524 ± 30	498 ± 25	308 ± 25	411 ± 15
简支梁缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	1.57 ± 0.08	4.18 ± 0.11	5.72 ± 0.09	7.56 ± 0.22	9.03 ± 0.24

拉伸屈服强度体现了材料的刚性性能, 随着分子量的增加, 链之间的作用力增强, 其拉伸性能有所上升是合理的。

缺口冲击强度和断裂伸长率体现的是材料的韧性性能, MDI 的加入, 在 PET 链中引入了部分柔性链段, 从而改善了材料的韧性性能; 同时, 结合材料的密度减小, 以及图 3 可知, 随着 MDI 含量的增加, 材料出现发泡现象, 这些气泡也起到发泡增韧的效果, 对材料韧性的提高起到促进作用, 这也能够部分解释 M4 试样的断裂伸长率相对 M3 试样有所上升的现象。另外, 在测试中发现 M4 试样在拉伸过程中都发生二次屈服, 材料有明显的二次颈缩现象, 而在 M3 试样的拉伸测试中没有出现此现象。二次屈服是因为分子链在拉伸取向后发生了再结晶, 这一过程可增加材料的断裂伸长率。

3 结论

(1) XRD 和 FTIR 分析表明, MDI 的加入能够与

PET 中的 TiO₂ 表面的羟基反应, 改善了 PET 与 TiO₂ 的界面作用, 促进 TiO₂ 在 PET 中分散, 使 PET 的结晶度得到提高。

(2) PET 特性粘度的测定表明, MDI 的加入能够将 PET 的特性粘度提高到 1.38 dL/g, 满足了工程塑料的使用要求。

(3) 改性 PET 的力学性能测试表明, 其拉伸屈服强度提高 10% 以上, 缺口冲击强度提高近 6 倍, 断裂伸长率提高 1.6 倍, 在提升韧性的同时没有损失刚性。

(4) 对于在 XRD 谱图中都出现两个新衍射峰的 M3、M4 试样, 只有 M4 试样在拉伸过程中出现了二次屈服现象, 而 M3 试样并没有出现, 将做进一步研究。

参考文献

- [1] Rorres N, Robin J J, Boutevin B. Chemical modification of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) by adding of chain extenders during processing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79: 1816 - 1824.
- [2] Tang Xianwen, Guo Weihong, Gao Yuanji, et al. Preparation of novel super-tough poly(ethylene terephthalate) engineering plastic[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2005, 44(2): 39 - 43.
- [3] Zhang Hongsheng, Yu Yingbo, Guo Weihong, et al. Structure and properties of compatibilized recycled poly(ethylene terephthalate)/linear low density polyethylene blends[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(8): 3662 - 3668.
- [4] 顾宇辉, 古宏晨, 徐宏, 等. PET 聚酯缩聚用改性二氧化钛催化剂的制备研究[J]. 合成纤维, 2004, 33(4): 25 - 27.
- [5] 林华香, 王绪绪, 付贤智. TiO₂ 表面羟基及其性质[J]. 化学进展, 2007, 19(5): 665 - 670.
- [6] 杨丹. 广角 X-射线衍射对 PET 结晶度的研究[J]. 高分子学报, 1990(3): 283 - 293.
- [7] 马佳彬, 李新勇, 曲振平, 等. 纳米二氧化钛的改性及光催化氧化烷烃研究[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(1): 44 - 47.

STUDY ON STRUCTURE AND PROPERTY OF LOW VISCOSITY PET MODIFIED BY MDI

Sun Jun, Wang Qinghai

(School of Materials Science and Engineering, ECUST, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT Semi-dull PET were used to reactive extrude with MDI in twin-extruder. After this process, we observed an increase in the notched charpy impact strength of 1.57 kJ/m² (virgin semi-dull PET) to 9.03 kJ/m² (PET reacted with MDI at the ratio of 100/4) and an expend in elongation at break of 154% (virgin semi-dull PET) to 524% (PET reacted with MDI at the ratio of 100/1). The methods of FTIR, XRD, SEM and the intrinsic viscosity was used to study the structure of the material. It is useful for chain extension and crystal modification of PET by reactive extrusion with MDI. After reactive extrusion, the intrinsic viscosity was increased to 1.38 dl/g; the reaction between diisocyanates and hydroxyl group existed in the crystal of TiO₂ was proved by FTIR curve; the two new peaks (2θ = 14.1° and 16.9°) in XRD showed that the crystal of PET was more completeness; and the micro-hole about 5 μm was observed in the picture of SEM.

KEYWORDS poly(ethylene terephthalate), 4,4'-methylene-bisphenylisocyanate, chain extension, mechanical property