

超临界二氧化碳环境下 PET 聚酯的物理性能分析^{*1}

刘君玉¹, 康明¹, 梁倩倩², 孙蓉¹, 王浩¹, 陈超¹

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川绵阳 621010; 2. 四川东材科技集团股份有限公司, 四川绵阳 621010)

摘要:以 PET(对苯二甲酸乙二醇酯)为对象,研究了超临界二氧化碳状态下体系温度和压力对原料物理性能的影响.通过 TA Universal Analysal 2000 热分析仪(DSC)表征样品的玻璃化转变温度(t_g),熔点(t_m)和结晶度;通过自动黏度测定仪表征样品的特征黏度($[\eta]$);通过红外光谱仪(FT-IR)分析样品结构变化情况.结果表明,在超临界温度为 130 °C、超临界压力为 20 MPa 时,样品的 t_g 、 t_m 、 $[\eta]$ 最低,结晶度从原料的 28% 降到了 23%,能使 CO₂ 最大量地分析扩散进入材料中,最适宜溶胀发泡.红外表征结果表明样品分子结构没有变化,说明超临界 CO₂ 没有与 PET 发生化学反应,物理参数变化由 CO₂ 扩散进入材料分子链中引起的结晶度的变化而产生.

关键词:超临界 CO₂; PET; 物理性能; 结晶度

中图分类号: TB 383 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2012)03-0315-05

近年来,由于超临界 CO₂ 的临界温度和临界压力都不高,同时还具有与聚合物不发生相互作用,且能降低聚合物的玻璃化转变温度、熔点和熔体黏度,价廉,无毒等特点,因此超临界 CO₂ 成为超临界流体技术中最常用的发泡剂^[1].超临界二氧化碳发泡聚合物,通常是指首先经超临界二氧化碳饱和和聚合物体系,然后通过快速卸压或快速升温进入热力学不稳定状态,从而诱导大量的气核在聚合物基体中同时形成而得到发泡聚合物^[2].可见超临界二氧化碳饱和和聚合物是很关键的一步.但是对于结晶聚合物来说,受到结晶的影响,气体在结晶区域的溶解度较低.关于聚酯的结晶对发泡的影响已有相关报道^[3-7],研究发现 CO₂ 的溶胀作用会使聚酯晶片显著增厚;聚合物结晶度越大,越不利于气体的扩散,即 CO₂ 的溶解度随聚合物结晶度的增大而减小.

为探寻超临界二氧化碳发泡聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的最适宜工艺条件,即材料在超临界环境中具有最低结晶度,CO₂ 在材料中的溶解度达到最大值.蒋春跃等^[8-14]探讨了超临界环境对其

玻璃化转变温度(t_g)的影响.但是,以上研究都只针对了单一物理参数,并没有其它物理性能分析.因此,本课题组利用自制的超临界 CO₂ 发泡装置与四川东材科技集团股份有限公司提供的 PET 聚酯进行超临界环境实验,通过表征样品的玻璃化转变温度(t_g)、熔融温度(t_m)、结晶度和特征黏度 $[\eta]$ 等物理性能,说明 PET 聚酯结晶度随超临界温度和压力的变化,从而为超临界 CO₂ 发泡 PET 聚酯找到适宜的溶胀工艺条件.

1 实验部分

1.1 实验仪器 实验由四川东材科技集团股份有限公司提供 PET 片材,其结晶度为 28%.装置见图 1^[15]

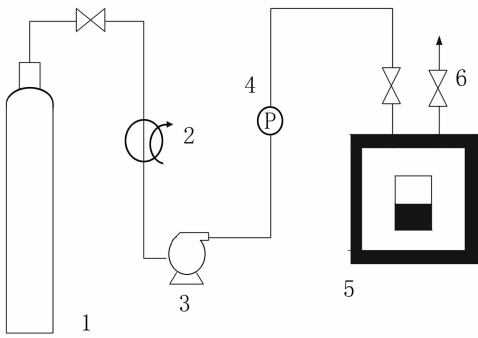
本装置主要组成部分有:制冷循环系统、高压釜、加热及温控系统、增压泵、空气压缩机、电磁换向阀等.其工作原理如下:首先,二氧化碳气体经制冷循环系统转化为液态二氧化碳;然后,通过增压泵打入高压釜内,再通过加热及温控系统调节实验温度,使二氧化碳处于超临界状态;在超临界环境

* 收稿日期:2011-09-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10976023);四川省生物质工程技术研究中心基金资助项目(09zxbk09).

作者简介:刘君玉(1986-),女,四川人,硕士生,主要研究方向:高分子发泡. E-mail: liujunyu1986@163.com.

通讯作者:康明(1965-),男,四川人,教授,主要研究方向:功能复合材料. E-mail: kangm9690@163.com.



1. 二氧化碳气体瓶; 2. 冷却循环系统; 3. 增压泵; 4. 压力表; 5. 高压反应釜; 6. 排气阀

图 1 超临界二氧化碳发泡装置

Fig. 1 The supercritical carbon dioxide foaming device

下对样品进行溶胀和渗透,待二氧化碳饱和样品后,进行卸压发泡。

1.2 样品制备及其表征 将四川东材科技集团股份有限公司提供的 PET 片材放入反应釜中,通入已循环制冷的 CO_2 流体将反应釜冲洗 2~3 次,置换掉反应釜中的空气;然后继续向反应釜中通入循环制冷的 CO_2 流体,使反应釜内压力大于 CO_2 超临界点的压力,升温至实验所需温度;最好在超临界环境下保持一段时间,使 CO_2 充分溶入 PET 片材中,得到样品。

采用美国 TA Universal Analysal 2000 热分析仪综合热分析表征样品的玻璃化转变温度、熔点和结晶度;采用上海思尔达科学仪器有限公司生产的 NCY 自动黏度测定表征样品的黏度变化;采

用美国尼高力仪器公司生产的 Nicolet - 5700 傅立叶红外光谱仪 (FT - IR) 分析样品的微观结构。

2 结果与讨论

2.1 超临界温度对 PET 聚酯物理性能的影响

在超临界压力为 20 MPa, 保压时间 3 h, 超临界温度分别为 40, 67, 90, 110, 130, 150, 170 $^{\circ}\text{C}$ 时,进行溶胀,慢速卸压得到样品. 将样品进行综合热分析和黏度表征得到样品的玻璃化转变温度 (t_g)、熔点 (t_m) 与特征黏度 ($[\eta]$) 如图 2 所示。

由图 2 (由于该图表示样品 $t_g, t_m, [\eta]$ 的变化,而 3 个参数的单位不同,且值的大小也相差很大,所以图上纵坐标并没有把刻度和单位表示出来,该图的主要目的是表现 3 个参数的变化趋势) 可知,在不同超临界温度下,样品的玻璃化转变温度、熔点和特征黏度变化相一致,即在超临界温度为 130 $^{\circ}\text{C}$ 时,样品的玻璃化转变温度、熔点和特征黏度最低. 根据实验结果和图 3 可知,样品在 130 $^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下结晶度为 23% (由结晶度 = 测得熔融焓 / 完全熔融的理论熔融焓 $\times 100\%$ 计算得出,熔融焓为计算的熔融峰面积) 比原样的 28% 低. 这是因为在超临界 CO_2 溶胀原料的过程中,随着温度的升高材料中扩散的 CO_2 量增加, CO_2 对材料的增塑作用就越明显,所以材料的 t_g 下降了^[16]. 随着插入到聚合物分子链之间的 CO_2 削弱了分子链之间的应力,增加了聚合物分子链的移动性、聚合物的

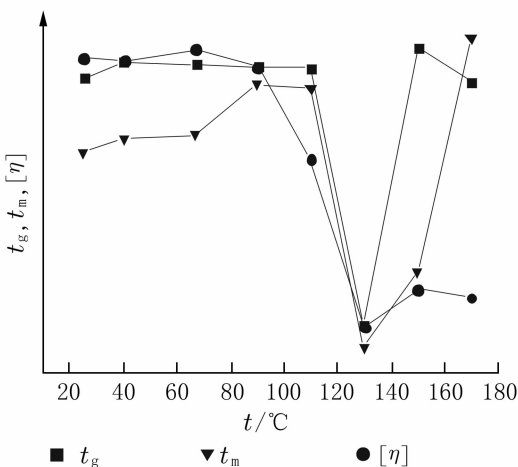


图 2 超临界环境下不同温度溶胀得到的 PET 的 $t_g, t_m, [\eta]$ 值

Fig. 2 $t_g, t_m, [\eta]$ of PET which treated in supercritical environment by different temperature

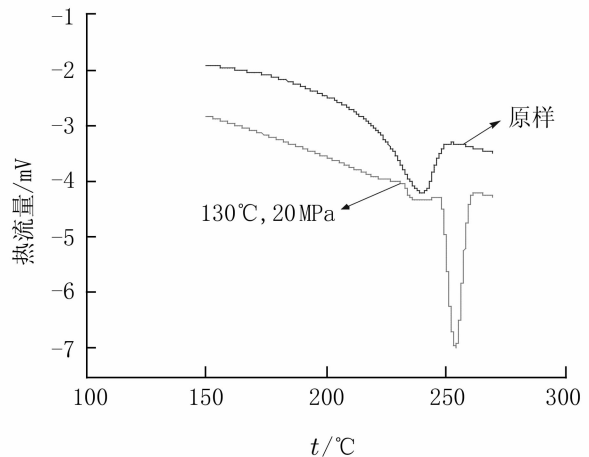


图 3 原样与 130 $^{\circ}\text{C}$, 20 MPa 处理得到的 PET 的熔融峰

Fig. 3 Molten peak of raw material and PET which treated in 130 $^{\circ}\text{C}$, 20 MPa

结晶度逐渐降低. 所以超临界 CO_2 在 PET 材料中的溶解度越高, 有越多量的 CO_2 降低材料的 t_m 、 $[\eta]$ 越多^[16]. 所以表现为在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 以上值均降低, 结晶度也降低. 因此, 在超临界温度为 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品的结晶度最低, 有利于超临界溶胀发泡. 但是随着温度的继续升高, t_g 、 t_m 、 $[\eta]$ 均升高了, 这是因为超临界二氧化碳处理时, 在高温作用下, PET 材料的大分子链段的活动性增强, 促使材料分子链在有序的位置发生重排, 非晶区大分子链段重排产生的结晶增多, 导致其结晶度提高, 所以处理后材料的熔点等物理参数增大. 这些变化与实验结果相一致.

为了进一步说明超临界环境下样品结构的变化, 实验对所有样品进行红外光谱分析, 结果如图 4 所示, 在超临界温度分别为 $40, 67, 90, 110, 130, 150, 170\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 各种样品的红外谱线基本重合, 由此说明超临界环境下样品的分子结构没有发生变化, 材料 t_g 等物理参数的变化是超临界二氧化碳引起的.

2.2 超临界压力对 PET 结构与性能的影响 根据温度单因素实验确定了 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 时材料的结晶度最低, 为最佳超临界发泡实验条件. 所以确定在温度为 $130\text{ }^\circ\text{C}$, 保压时间 3 h , 慢速卸压的实验条件下, 考察超临界压力分别为 $10, 15, 20, 25, 30, 35\text{ MPa}$ 时样品的物理性质与结构的变化. 将样品进行综合热分析和黏度表征得到样品的玻璃化转变温度 (t_g)、熔点 (t_m) 与特征黏度 ($[\eta]$), 如图 5 所示.

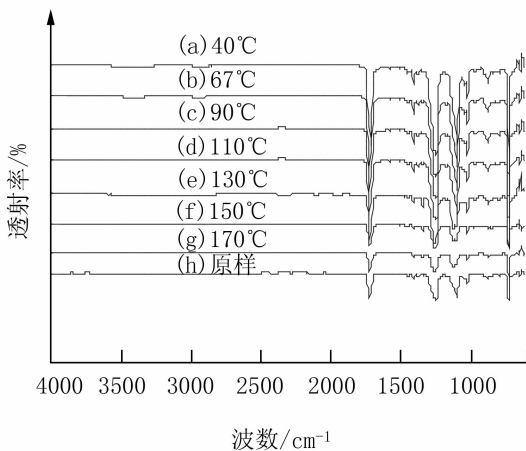


图 4 超临界环境下不同温度对 PET 结构影响的红外光谱图

Fig. 4 The FT-IR spectrum of PET which treated by different supercritical temperature

从图 5 (同图 2 一样, 该图的主要目的是表现 3 个参数的变化趋势, 所以图上纵坐标并没有把刻度和单位表示出来) 可知, 在不同超临界压力下, 样品的 t_g 、 t_m 和 $[\eta]$ 变化较一致, 即随着压力的升高, 样品在 20 MPa 时以上各值为最低. 这是因为随着超临界压力升高, PET 材料中无定形部分溶解的 CO_2 也增多. 在无定形部分与结晶相边界之间, 无定形部分溶解的 CO_2 分子逐渐将结晶部分的分子链之间的应力削弱了, 聚合物分子链的移动性增加了, 聚合物的结晶度也降低了. 此外, 聚合物被 CO_2 饱和以后, CO_2 与聚合物之间相互作用, 使得 CO_2/PET 混合体系的自由体积增加, 分子链的运动加剧, 熔体黏度就降低, 对材料具有明显的增塑作用, 样品在此时的结晶度最低为 23% (如图 3 所示), 导致其玻璃化转变温度、熔点也最低. 所以 20 MPa 下 CO_2 在材料的溶解度最大, 有利于溶胀发泡. 20 MPa 以后材料的 t_g 、 t_m 和 $[\eta]$ 逐渐升高, 这是因为等温升压过程中, CO_2 浓度增加, 促使 CO_2 进入材料的非晶区, 对材料的增塑和溶胀作用加强, 分子链段的活动频率升高, 在更有序的位置上重新排列产生结晶, 使结晶度提高, 从而使材料的玻璃化转变温度、熔点和黏度都升高^[17].

同样为进一步证明超临界压力下样品结构的变化, 实验对所有样品也进行了红外光谱分析, 结果如图 6 所示, 在超临界压力分别为 $10, 15, 20, 25, 30, 35\text{ MPa}$ 时, 各样品的红外谱线基本重合, 由此说明超临界环境下样品的分子结构没有发生变化.

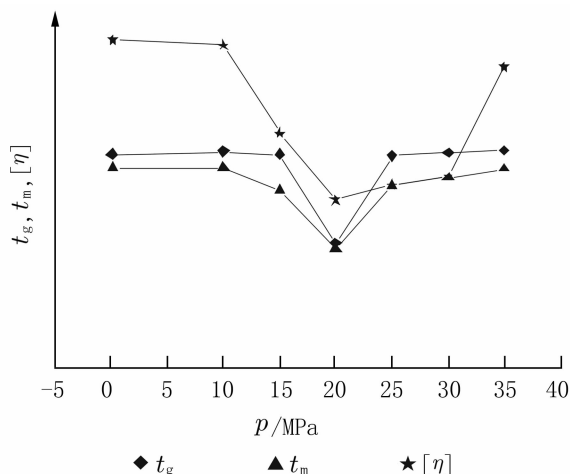


图 5 超临界环境下不同压力溶胀得到的 PET 的 t_g 、 t_m 、 $[\eta]$ 值

Fig. 5 t_g 、 t_m 、 $[\eta]$ of PET which treated in supercritical environment by different pressure

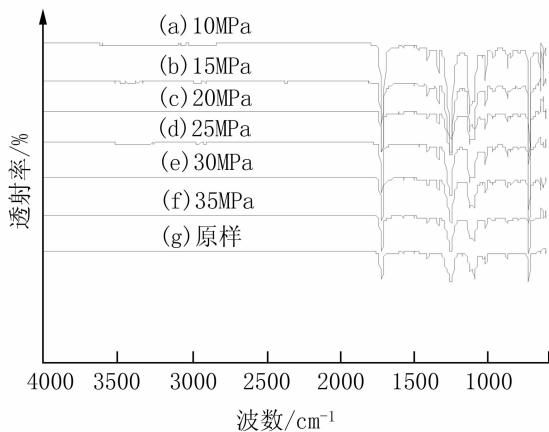


图 6 超临界环境下不同压力对 PET 结构影响的红外光谱图

Fig. 6 The FT-IR spectrum of PET which treated by different supercritical pressure

3 结论

本实验以超临界 CO₂ 发泡 PET 探寻最佳工艺条件为目的,利用自制的超临界二氧化碳发泡装置,通过综合热分析和自动黏度测定仪,研究 PET 聚酯材料的玻璃化温度(t_g)、熔点(t_m)、结晶度和特征黏度($[\eta]$) 在超临界二氧化碳环境下的变化情况,通过红外光谱仪分析样品结构变化情况,为超临界二氧化碳发泡 PET 聚酯材料提供一定理论基础. 具体结论如下:

(1) 在超临界压力为 20 MPa, 保压时间 3 h 条件下,超临界温度分别为 40, 67, 90, 110, 130, 150, 170 °C 时,溶胀 PET. 实验表明,在超临界温度为 130 °C 时,样品的 t_g 、 t_m 、 $[\eta]$ 最低,此时样品的结晶度最低为 23%,有利于溶胀发泡.

(2) 在超临界温度为 130 °C 下,保压时间 3h 条件下,超临界压力分别为 10, 15, 20, 25, 30, 35 MPa 时,溶胀样品. 实验表明,在超临界压力为 20 MPa 时,样品的 t_g 、 t_m 、结晶度和 $[\eta]$ 最低,此时样品的结晶度最低为 23%,有利于溶胀发泡.

(3) 通过红外光谱仪分析表明,在不同超临界温度和压力下,样品分子结构没有变化. 说明超临界二氧化碳环境下 PET 材料没有发生化学反应,材料 t_g 等物理参数的变化是超临界二氧化碳引起的.

因此,初步选择超临界温度为 130 °C、超临界压力为 20 MPa 时,作为超临界二氧化碳发泡 PET

聚酯适宜溶胀条件.

参考文献:

- [1] 余坚,何嘉松. 超临界 CO₂ 技术制备微孔聚合物中的基本问题[J]. 中国科学:化学,2010,40(1):1-15.
- [2] 王进,程兴国,袁明君,等. 超临界 CO₂ 在微孔聚合物制备中的应用[J]. 高分子通报,2001(6):8-17.
- [3] 龚鹏剑,刘涛,赵玲. PET 结晶形态对其微孔发泡材料泡孔结构的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27(4):71-74.
- [4] 熊春燕. 一种新型多孔 PET 发泡纤维的制备理论与实验研究[D]. 上海:东华大学,2006.
- [5] 陈森灿,赵玲,刘涛,等. 压力衰减法测定 CO₂ 在固态聚对苯二甲酸乙二醇酯中的溶解度[J]. 华东理工大学学报:自然科学版,2007,33(4):445-449.
- [6] SUN H L, MARK J E. Preparation, characterization, and mechanical properties of some microcellular polysulfone foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(7):1 692-1 701.
- [7] DOROUDIANI S, PARK C B, KORTSCHOT M T. Effect of the crystallinity and morphology on the microcellular foam structure of semicrystalline polymers[J]. Polymer Engineering and Science, 1996, 36(21):2 645-2 662.
- [8] 蒋春跃,谭训强,潘勤敏. 原位光学法研究 PET-CO₂ 系统的玻璃化转变[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(3):54-56.
- [9] 蒋春跃,谭训强,陈杰,等. 聚酯(PET)在超临界二氧化碳中溶胀玻璃化转变温度模型研究[J]. 化工时刊,2009,23(7):8-12.
- [10] 叶树明,蒋凯,蒋春跃,等. 高压环境中聚合物玻璃化转变温度的测量方法[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(2):160-162.
- [11] 姜波,皮建彪,谭训强,等. 原位光谱法研究聚合物/CO₂ 系统吸着、溶胀以及溶解度[J]. 浙江化工, 2009, 40(1):14-16.
- [12] WANG W V, KRAMER E J, SACHSE W H. Effects of high pressure CO₂ on the glass transition temperature and mechanical properties of polystyrene[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1982, 20(8):1 371-1 384.
- [13] 李志义,孟庭宇,刘学武,等. 压缩 CO₂ 中聚合物玻璃化转变温度的实验研究[J]. 高压物理学报,2006,20(3):243-248.
- [14] 柯钊,管蓉. PET 微孔发泡研究进展[J]. 胶体与聚合物,2011,29(2):91-93.
- [15] 冯培杰,宋丽贤,卢忠远,等. 超临界二氧化碳发泡热硫化硅橡胶的研究[J]. 材料工程,2011(8):62-67.

- [16] SHIEH Y T, SU J H, MANIVANNAN G. Interaction of supercritical carbon dioxide with polymers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 59(4):695-717.
- [17] 余志成, 林鹤鸣, 张珍. 超临界二氧化碳处理对聚酯纤维结构及其性能的影响[J]. 功能高分子学报, 2005, 18(3):57-61.

Analysis of PET polyester physical properties in supercritical CO₂ environment

LIU Jun-yu¹, KANG Ming¹, LIANG Qian-qian², SUNG Rong¹, WANG Hao¹, CHEN Chao¹

(1. School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Sichuan East Material Technology Co, LTD, Mianyang 621010, China)

Abstract: The PET (Polyethylene terephthalate) as the object of study, in supercritical carbon dioxide environment, the influence of system pressure and temperature on the raw material physical properties was studied. And samples glass transition temperature (t_g), melting point (t_m), crystallinity, characteristic viscosity ($[\eta]$), molecular structure were characterized by TA Universal Analysal 2000 (DSC), automatic viscosity locator, FT-IR. The results showed that when the supercritical temperature is 130 °C and supercritical pressure is 20 MPa, samples' t_g , t_m , $[\eta]$ have minimum value. At the same time, the crystallinity of samples the lowest, which is dropped from 28% to 23% compared with raw material. So there is more CO₂ could diffuse into PET, it is to the benefit of foam PET. FT-IR characterization result showed sample molecular structure did not change, that supercritical CO₂ and PET haven't chemical reaction, physical parameters change is due to CO₂ diffuse into molecules chain caused the change of crystallinity change.

Key words: supercritical CO₂; PET; physical properties; crystallinity

(上接第 314 页)

Abstract: The focal mechanisms of 55 moderate - small earthquakes ($3.5 \leq M_L \leq 5.6$) in Xiaojiang fault zone and surrounding areas are calculated tentatively using Snoko method. According to the result of focal mechanisms, we got some information. First, source faulting types are mainly of strike - slip fault, then thrust fault in the area of the studied time period. Xiaojiang fault zone are mainly of left - lateral strike - slip motion. The maximum compression is generally in horizontal NNW - SSE direction in the study area, The result shows that there is a clockwise rotation tendency for the direction of maximum compression from north to south in the study area, which is consistent with slip and rotation functions along the direction of SE - SSE in the inner part of the Sichuan - Yunnan rhombic block. The direction change of tectonic stress in 0 - 20 km under the earth's surface is NWW to NNW, consider of there is no obvious change of elevation of compressional axis, we think that the direction of tectonic stress is relatively continuous in the range.

Key words: focal mechanisms; tectonic stress field; Xiaojiang fault zone; Yunnan province