http://pmse.scu.edu.cn

超临界CO_2辅助聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚对苯二甲酸丁二酯珠粒发泡

陈先娇[1]，梁锦涵[2]，胡圣飞[1]

（1. 湖北工业大学 绿色轻工材料湖北省重点实验室；2. 湖北工业大学 电气与电子工程学院，湖北 武汉 430068）

摘要：聚对苯二甲酸丁二酯（PBT）与聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）化学结构相似，熔融温度相近且结晶速率、熔体强度等性能互补的特点在PET/PBT合金化方面得到广泛应用。文中采用扩链剂乙烯-丙烯酸甲酯共聚物接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯（EMA-*g*-GMA）和碳纳米管（CNTs）协同改性PET/PBT，并通过超临界CO_2浸渍辅助发泡制备了PET/PBT发泡珠粒。结果表明，EMA-*g*-GMA（EG）的加入起到了扩链增容效果，提高了体系交联度和黏弹性；CNTs的加入有效提高了体系稳定性和黏度，并延缓了PET/PBT基体的降解；EG和CNTs的加入使可发泡温度从260 ℃降至200 ℃，泡孔分布趋于均匀，泡孔结构得到改善；在260 ℃，平均泡孔尺寸从4.4 μm降至3.37 μm，泡孔密度从3.06×10^9 cm^{-3}提高至5.32×10^9 cm^{-3}；PET/PBT/EG，PET/PBT/CNTs和PET/PBT/EG/CNTs的拉伸强度相比于PET/PBT，分别提高了97%，67.6%和79.3%，断裂伸长率分别提高了93.4%，57.4%和80.3%。

关键词：聚对苯二甲酸乙二醇酯；聚对苯二甲酸丁二酯；碳纳米管；乙烯-丙烯酸甲酯共聚物接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯；珠粒发泡
中图分类号：TQ328　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2024）08-0050-10

聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）发泡材料因具有高耐热性、高刚性及高的比强度在环保建材、汽车内饰、运动器材、风力发电和航天工业等应用领域受到广大研究工作者的重视[1]。但PET材料结晶速率慢、熔体强度较差[2]，导致发泡过程中泡孔易并泡、破裂[3]，是目前PET珠粒发泡存在的一大挑战。而同样作为结晶型热塑性聚酯的聚对苯二甲酸丁二酯（PBT）化学结构与PET相似[4]，熔融温度相近，且其结晶速率快，熔体强度比PET好，且具有良好的加工性能和尺寸稳定性[5]，因此人们在将2种聚合物合金化方面做了大量的研究工作。研究发现，PET/PBT共混体系在非晶区相容，但两组分分别结晶，晶相分离[6]，因其组分相容性对合金体系的宏观性能有很大影响，所以提高PET/PBT合金的相容性是至关重要的。Durmaz等[5]研究了多功能环氧化低聚物Joncryl和缩水甘油酯异辛基低聚硅氧烷GPOSSS增容还原氧化石墨烯(rGO)/PET/PBT纳米复合材料体系，研究发现，增容剂的加入对共混物的热稳定性影响较小，拉伸实验证明相容剂的加入使得PET/PBT/rGO纳米复合材料的力学性能增强。Eleonora等[7]将3种相容剂——苯乙烯-丙烯酸低聚物（ESAo）、亚甲基二苯二异氰酸酯（MDI）和乙烯共聚物（EMAco）用于聚碳酸酯/聚对苯二甲酸乙二醇酯（PC/PET）共混物，实验证明3种相容剂均能改善共混物的相容性能，提高了力学性能。

此外，PET结晶速率慢会导致PET/PBT体系结晶度和力学性能降低，且在加工过程中，PET/PBT容易水解导致其黏度降低，极大地影响到合金体系的发泡性能，为此，人们通过添加扩链剂、成核剂或填料来对PET/PBT共混物进行改性。吴峰等[8]引入聚四氟乙烯（PTFE）和有机改性蒙脱土（MMT）做成核剂，均苯四甲酸酐（PMDA）为端羟基加成型扩链剂，

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0157
收稿日期：2023-09-27
基金项目：湖北省重点研发计划（2021BGD018）
通讯联系人：胡圣飞，主要从事聚合物轻量化与功能化研究，E-mail: hghsf@163.com

研究发现，成核剂及扩链剂的加入可以提高熔体强度和黏弹性，促进异相成核，从而制备出泡孔尺寸小，发泡倍率高达40倍的PET开孔泡沫。Yao等[3]使用ADR-4368C和PMDA改性PET，使其形成长支链结构，增加了其黏弹性，并提出支链结构可以充当结晶位点，而快速形成的细晶体不仅可以诱导泡孔成核，还能够抑制CO_2的逸出。Bocz等[9]使用环氧官能团扩链剂用于可再生PET，使其特性黏度从0.62 dL/g增至0.87 dL/g，为泡孔稳定提供了足够的流变性能。Himmelsbach等[10]添加扩链剂（CE）ADR4468改善PBT的熔体强度，发现扩链剂CE的使用可显著提高熔体黏度并获得均匀的泡孔结构。

乙烯-丙烯酸甲酯共聚物接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯（EMA-*g*-GMA，EG）为含有环氧官能团的接枝聚合物，其分子链上的环氧基团能够与PET，PBT分子链末端的羧基、羟基发生反应，同时起到扩链和增容的作用。碳纳米管（CNTs）被认为是改善聚合物基体力学性能最有前途的纳米增强材料之一，具有高比表面积、高长径比、力学性能优异等优势，能够在低用量的情况下有效增强聚合物体系[11]，同时还可以抑制水分子渗透进聚合物基体中，提高热分解温度（T_d），从而改善基体的热稳定性并延缓聚合物的降解[12]，纳米颗粒还可以降低聚合物之间的界面张力，提高界面黏附力[13]，将EMA-*g*-GMA与CNTs结合用于改善PET/PBT的发泡性能还未见报道。基于上述内容，本文在PET/PBT合金体系中引入EG和CNTs，制备了PET/PBT，PET/PBT/EG，PET/PBT/CNTs和PET/PBT/EG/CNTs 4种共混物样品，研究其各项性能，并采用绿色环保的超临界CO_2浸渍样品然后升温发泡的方法制备了发泡材料。

1　实验部分

1.1　主要原料

PET CR-5083：密度1.28 g/cm^3，华润化学材料科技股份有限公司；PBT B 4500：密度1.3 g/cm^3，巴斯夫股份有限公司；乙烯-丙烯酸甲酯共聚物EMA 4503：密度0.94 g/cm^3，SK综合化学株式会社；EMA-*g*-GMA：实验室自制[14]；碳纳米管（CNTs-010-0）：纯度97%，密度0.15 g/cm^3，长度3~12 μm，长径比230~930，苏州碳丰石墨烯科技有限公司。

1.2　聚合物共混物的制备和超临界CO_2浸渍辅助发泡

将PET和PBT在真空干燥箱中100 ℃干燥12 h，EG和CNTs于60 ℃真空干燥12 h。按照Tab.1中配方，通过密炼机在260 ℃熔融共混10 min，转速为36 r/min，制备了PET/PBT，PET/PBT/EG，PET/PBT/CNTs和PET/PBT/EG/CNTs 4种材料样品。使用高速搅拌机将样品打碎，通过熔融指数仪挤出，温度设置为270 ℃，采用瞬间冷却的方法获得无定形状态的结晶度低的样品。然后切粒，将样品颗粒置于聚合釜中，先用CO_2冲洗反应釜1 min以排除空气，然后在15 MPa，100 ℃浸渍5 h，在10 min之内泄压，最后将样品置于烘箱中进行升温发泡。研究了不同发泡温度（200 ℃，215 ℃，230 ℃，255 ℃和260 ℃）的发泡行为。共混物样品制备配方见Tab.1，表中数据均为质量分数。

1.3　测试与表征

1.3.1　傅里叶变换红外光谱分析：采用Tensor II型傅里叶变换红外光谱仪（德国Bruker公司）对样品结构进行分析。红外光谱扫描范围为650~4000 cm^{-1}。采用压片法制样，先将样品及溴化钾（KBr）颗粒于真

Tab. 1　Formula of PET/PBT, PET/PBT/EG, PET/PBT/CNTs and PET/PBT/EG/CNTs

	w(PET)/%	*w*(PBT)/%	*w*(EMA-*g*-GMA)/%	*w*(CNTs)/%
PET/PBT	75	25	0	0
PET/PBT/EG	75	25	10	0
PET/PBT/CNTs	75	25	0	1
PET/PBT/EG/CNTs	75	25	10	1

空干燥箱中70 ℃干燥24 h，取试样0.5~2 mg，加入100~150 mg KBr，在玛瑙研钵中混合均匀并研细，加入压膜内，在压力机中边抽气边加压，制成0.3~0.5 mm厚度的待测薄片。

1.3.2 热重分析：采用SDT Q600型热重分析仪（TGA，Thermal Advantage仪器公司）在氮气气氛中测定样品的热稳定性。以10 ℃/min的升温速率从室温升温至600 ℃获得热失重曲线。

1.3.3 力学性能测试：采用万能材料试验机（美斯特工业系统（中国）有限公司CMT4204型）测定样品的拉伸强度和断裂伸长率。根据国标GB/T 1040.2-2006，定制了哑铃型镂空样条模具，称量密炼后所得物料置于模具上，然后采用热压机在270 ℃热压成型，得到测试样条。测试时拉伸速率设定为20 mm/min，每组样品测试5根样条，测试结果取平均值。

1.3.4 动态流变分析：使用旋转流变仪（MARS 60，HAAKE）分别在260 ℃，270 ℃和280 ℃研究动态流变行为。应变为0.1%，在100~0.1 Hz的频率范围内进行振荡频率扫描。

1.3.5 差示扫描量热分析：利用差示扫描量热仪（DSC，214 Polyma，德国Netzsch）在氮气气氛中表征共混物的熔融结晶行为。首先以10 ℃/min的升温速率从室温升温至280 ℃并恒温5 min以消除热历史，再以10 ℃/min降温至25 ℃用以研究冷却结晶行为，再以10 ℃/min升温至280 ℃用以研究熔融行为。

1.3.6 相形态及泡孔结构表征：采用扫描电子显微镜（SEM，SU 8010, 日本日立公司）对样品断面及泡孔形态进行表征，样品经液氮淬断并在断面喷金，在3 kV加速电压下观察并拍摄样品的微观结构。使用Nano Measurer对SEM图片进行处理，得到泡孔尺寸分布和平均泡孔直径，采用式(1)计算单位体积泡沫材料的泡孔密度（N，单位cm^{-3}）[15]，

$$N = (\frac{n}{A})^{3/2} \quad (1)$$

式中：A——面积，cm^2；n——一定面积内的泡孔数量。

2 结果和讨论

2.1 红外光谱结构分析

EMA，EMA-*g*-GMA及3种共混物样品的红外光谱图见Fig.1，PET，PBT及EG的结构式和反应原理图见Fig.2。由FT-IR谱图可知，1720 cm^{-1}附近的峰为羰基或羧基的碳氧双键（C═O）伸缩振动，1250 cm^{-1}和1100 cm^{-1}处的峰为对苯二甲酸酯基（C—C—O）的伸缩振动，723 cm^{-1}处的峰来源于芳环上碳氢键（C—H）的平面外弯曲振动，这些属于聚酯类材料的特征峰。与纯EMA样品谱图相比，EMA-*g*-GMA谱

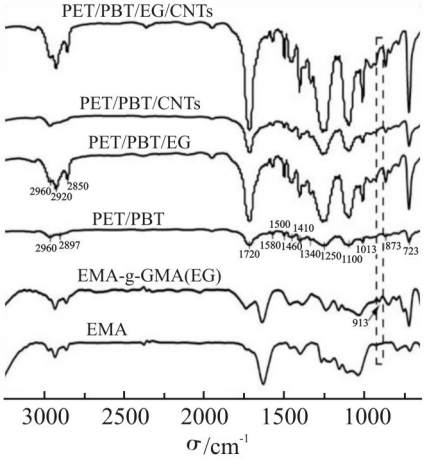


Fig. 1 FT-IR absorption spectra of EMA, EG and four blend samples

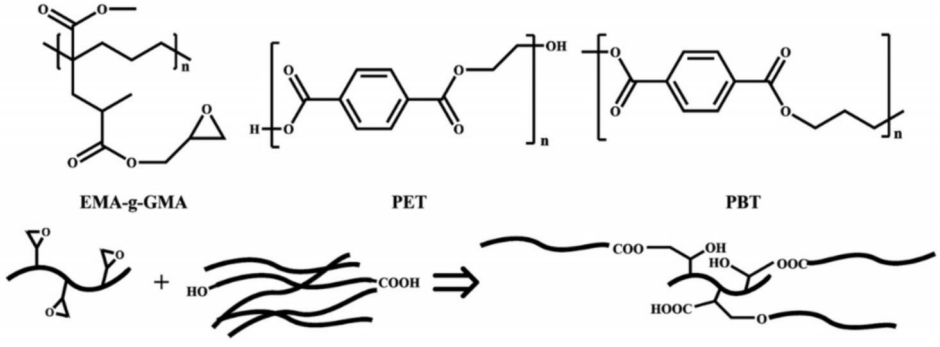


Fig. 2 Structural formulas and reaction schematic of EMA-*g*-GMA, PET and PBT

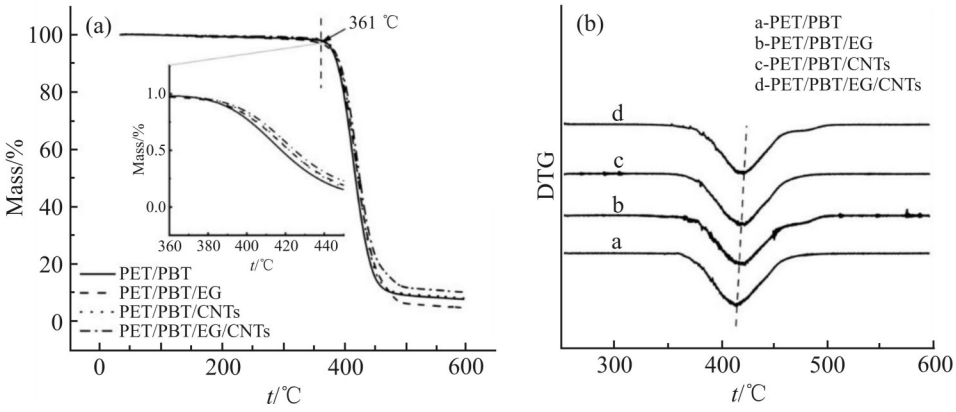


Fig. 3 Thermogravimetric curves of polymer blend samples: (a) TG curves; (b) DTG curves

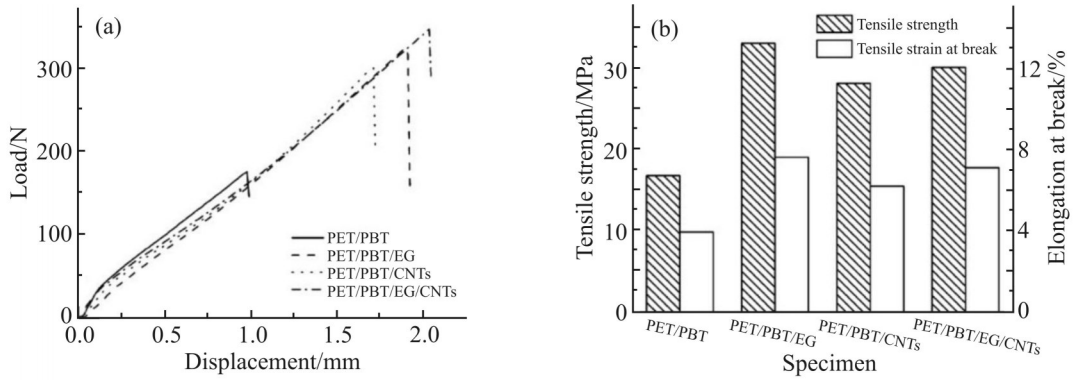


Fig. 4　Tensile properties of the four samples: (a) load-displacement curves; (b) tensile strength and elongation at break

图中913 cm^{-1}处的峰来源于环氧基团，表明接枝反应的发生，证明环氧基团成功接枝到EMA分子链上，并且在PET/PBT/EG和PET/PBT/EG/CNTs样品谱图中，均未发现环氧基团特征峰，证明环氧基团被消耗完。其原理如Fig.2所示，PET和PBT均含有反应性末端羟基和羧基，在剪切及熔融状态下，环氧基与羧基、羟基发生了开环反应。

2.2　聚合物共混物的热稳定性及力学性能

在加工工程中，需要确保材料在加工温度范围内能够保持良好的热稳定性。由Fig.3(a)可知，3种样品的初始分解温度在361 ℃左右，在加工温度范围内均能保持稳定，添加EG与CNTs后，TG曲线均向高温方向移动，初始分解温度略有提高；PET/PBT，PET/PBT/EG，PET/PBT/CNTs和PET/PBT/EG/CNTs的残留率分别为7.8%，4.8%，8.2%和10.3%。Fig.3(b)中DTG曲线的峰值表示质量变化速率最大时所对应的温度，称为最大分解温度（T_{max}），PET/PBT，PET/PBT/EG，PET/PBT/CNTs和PET/PBT/EG/CNTs的T_{max}分别为413.7 ℃，418.5 ℃，419.8 ℃和421.0 ℃，结合残碳率来看，PET/PBT/EG/CNTs具有最高的残碳率和T_{max}，表明EG和CNTs的协同改性能够有效提高共混物体系的热稳定性[5]，对延缓材料在高温时的降解行为有积极影响。

Fig.4为共混物样品的拉伸性能。由Fig.4所示，样品拉伸强度和断裂伸长率的变化趋势一致，PET/PBT/EG的拉伸强度和断裂伸长率显著提高，这可归因于添加的反应性扩链剂EG中的环氧基团与PET，PBT基体中的羧基和羟基反应[16]，使基体分子链扩链和交联，同时也起到了界面增容剂的作用，增强了PET/PBT界面相容性。PET/PBT/CNTs相比于PET/PBT共混物，拉伸强度和断裂伸长率均明显提高，体系增强，这可能是由于CNTs和基体之间较好的相互作用和黏附性[5]。但相比于PET/PBT/EG样品，拉伸强度和断裂伸长率均有所下降，这可能是由于添加

CNTs虽然能使体系在一定程度上增强，但同时也形成了应力集中，所以在PET/PBT/EG/CNTs共混物体系中，扩链剂EG和CNTs的共同作用，使得PET/PBT/EG/CNTs拉伸强度和断裂伸长率均有所提高，但提高程度略小于PET/PBT/EG。由热失重及拉伸测试可知，添加EG和CNTs能够在不损失材料力学性能的情况下增强体系的热稳定性。

2.3 EG和CNTs对体系熔融结晶过程的影响

Fig.5为样品DSC曲线，相关熔融结晶特征参数见Tab.2。由前期纯PET和PBT颗粒DSC分析可知，原始PET和PBT的玻璃化转变温度（T_g）分别为79 ℃和45 ℃，而Fig.5(a)中PET/PBT共混物仅在2个温度之间的59.6 ℃处出现1个T_g，由此可以证明，PET和PBT在非晶相是相容的。同样地，Fig.5(a)中

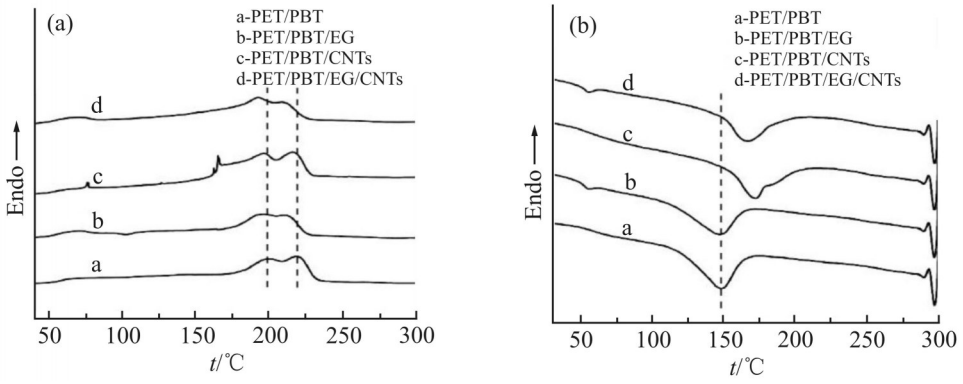


Fig. 5 DSC curves of polymer blends: (a) quadratic temperature curves; (b) crystallization curves

Tab. 2 DSC melting and crystallization characteristic parameters of four composite systems

Samples	$T_{m,1}$/℃	$T_{m,2}$/℃	ΔT_m/℃	T_c/℃	ΔH_m/ (J·g^{-1})	ΔH_c/ (J·g^{-1})	X_c/%
PET/PBT	198.5	218.2	19.7	147.3	30.8	30.0	22.0
PET/PBT/EG	196.1	211.0	15.0	146.6	26.3	23.9	18.7
PET/PBT/CNTs	196.2	215.5	19.3	171.6	45.8	29.5	32.8
PET/PBT/EG/CNTs	191.9	209.1	17.2	166.8	27.7	25.5	22.6

共混物显示出2个熔融峰，198 ℃附近的第1个熔融峰来自于PBT，218 ℃附近的第2个熔融峰来自于PET，这表明PET和PBT在结晶区域是不混溶的。Fig.5(b)为样品降温曲线，由图可知，与PET/PBT相比，PET/PBT/EG曲线的结晶峰值未产生明显偏移，PET/PBT/CNTs及PET/PBT/EG/CNTs样品的结晶峰值均向右偏移，开始结晶温度升高，从Tab.2数据可知，偏移程度分别为24.29 ℃和19.51 ℃。主要原因可能是CNTs的加入起到了结晶成核剂的作用，诱导体系晶体异相成核，加快了晶体的生长速度。Fig.6为共混物样品未发泡相界面SEM图像。由图可知，PET/PBT共混物为均相体系，在PET/PBT/EG和PET/PBT/EG/CNTs体系中，EG以海岛结构分布于PET/PBT基体相中。从PET/PBT/CNTs的SEM图像看，CNTs的加入使得填料-基体界面有一定程度的脱粘，形成空隙，这可能会有利于CO_2的渗透，从而获得较好的泡孔结构，该现象与Luk´acs等[17]用铝阻燃剂（FR）填充PET体系从而制备阻燃PET泡沫相似。

2.4 EG和CNTs对体系流变行为及泡孔结构的影响

Fig.7为动态剪切流变曲线，在线性黏弹区域内，复数黏度（$|\eta^*|$）、储能模量（G'）和损耗模量（G''）随频率的变化曲线可以揭示体系是否形成网络结构[18]。如Fig.7(a~c)所示，相比于原始共混物PET/PBT，PET/PBT/EG，PET/PBT/CNTs和PET/PBT/EG/CNTs的$|\eta^*|$，G'和G''在整个频率范围内均明显增强，且出现剪切变稀现象，其中PET/PBT/EG/CNTs的效果最

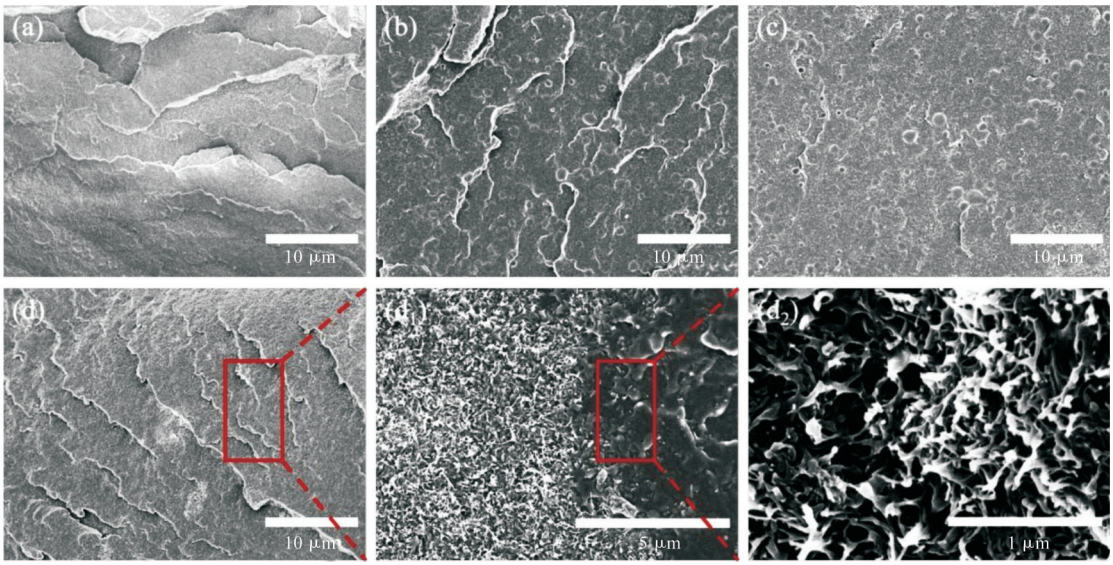


Fig. 6　SEM images of polymer blend sample extraction cross-section: (a) PET/PBT; (b) PET/PBT/EG; (c) PET/PBT/EG/CNTs; (d)~(d$_2$) PET/PBT/CNTs

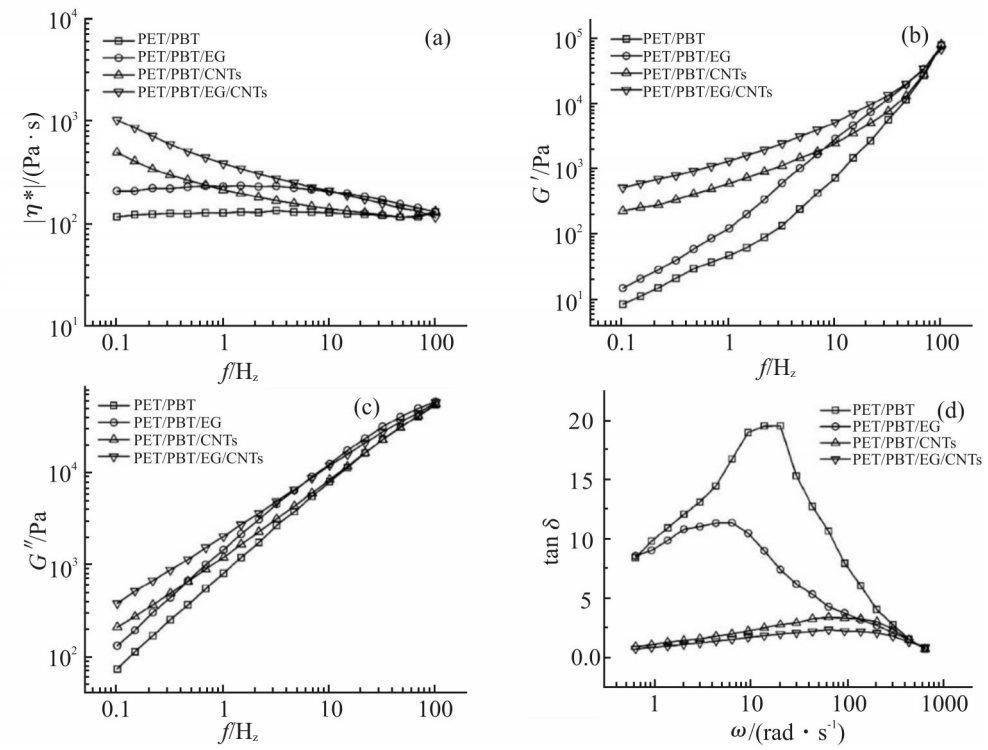


Fig. 7　Rheological properties of polymer blend samples: (a) complex viscosity; (b) energy storage modulus; (c) loss modulus; (d) loss factor

显著，这可能与EG的扩链作用和CNTs的增强作用导致熔体黏度上升有关。Fig.7(d)为损耗因子（tan δ）随角频率变化的曲线，随着EG和CNTs的加入，曲线向下偏移且趋于平稳，意味着体系发生了支化和交联反应，弹性效应越来越显著，进一步表明网络结构的形成。低频区 $|\eta^*|$的显著增加可以有效防止发泡过程中泡孔塌陷、破裂，对制备具有良好泡孔形态的发泡材料有非常积极的影响。

Fig.8为不同发泡温度下聚合物共混物发泡样品的泡孔结构SEM图。由SEM图可知，PET/PBT只有在260 ℃才能够发泡，加入EG和CNTs后，体系可发泡温度从260 ℃降至200 ℃。PET/PBT/EG，PET/

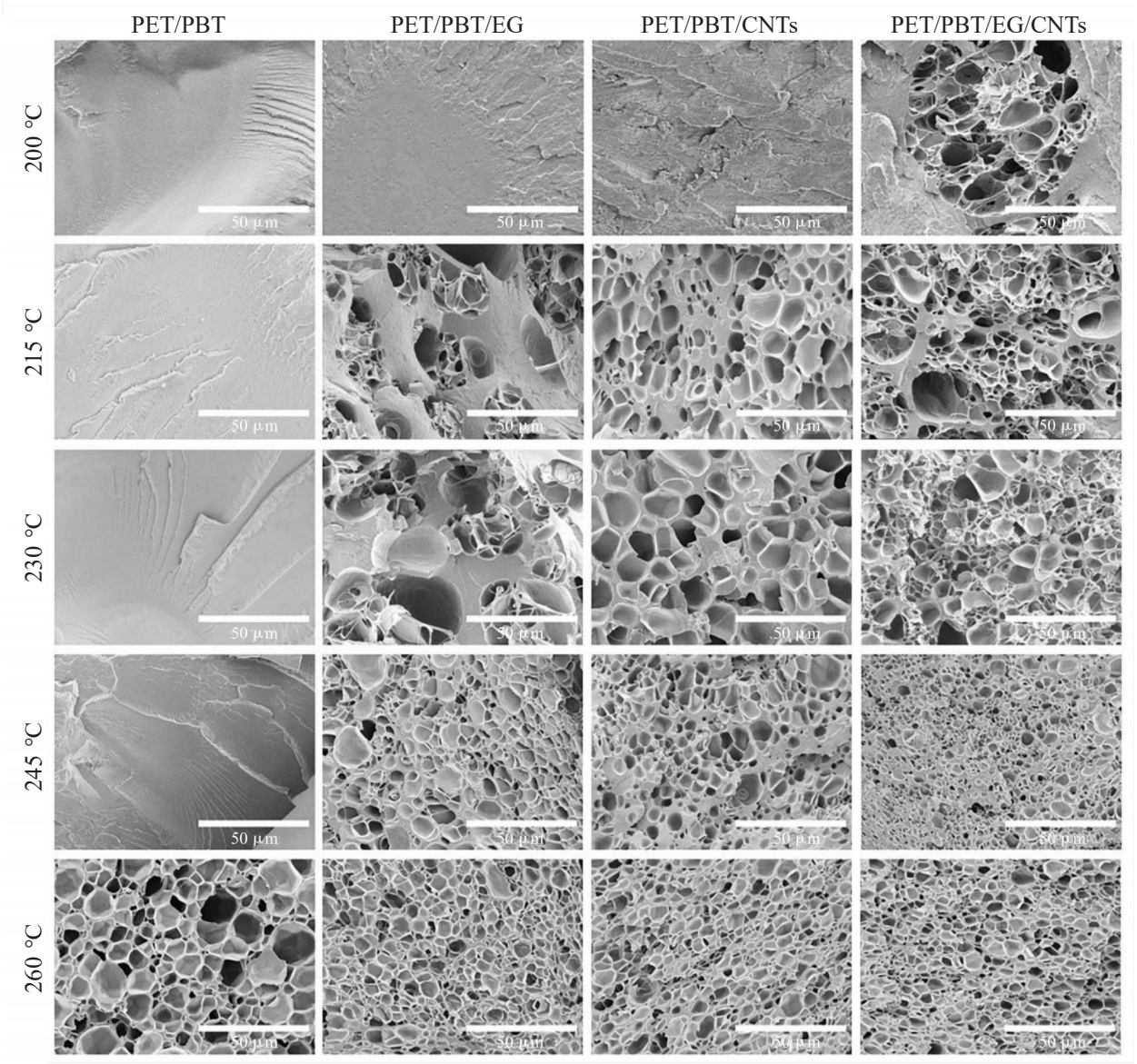


Fig. 8 SEM images of cell structure of polymer blend foam samples

PBT/CNTs 和 PET/PBT/EG/CNTs 的泡孔尺寸分布，平均泡孔尺寸及泡孔密度分别见 Fig.9(a~c)。由 Fig.9 可以看出，随着发泡温度的升高，泡孔尺寸分布逐渐变窄，发泡温度从 215 ℃升高至 260 ℃，PET/PBT/EG 和 PET/PBT/CNTs 样品的平均泡孔尺寸先增大后减小，泡孔密度随之先减小后增大，结合 Fig.8 中的 SEM 照片看，这是由于样品在较低温度下发泡不彻底导致的结果。当发泡温度为 260 ℃时，3 种共混物样品发泡较为完全，几乎不存在未发泡区域。相比于原始 PET/PBT 共混物，PET/PBT/EG，PET/PBT/CNTs 和 PET/PBT/EG/CNTs 能够在更低的发泡温度下进行发泡。当发泡温度相同时，PET/PBT/EG/CNTs 样品具有更加均匀完整的泡孔结构，在 260 ℃，平均泡孔尺寸从 4.4 μm 降至 3.37 μm，泡孔密度从 3.06×10^9 cm^{-3} 提高至 5.32×10^9 cm^{-3}。结合上述样品的流变性能，由于熔体黏度的提高，使得样品在发泡过程中支撑自身泡孔成核和生长的能力提高，泡孔不易塌陷合并，故能够形成质量较好的发泡材料。

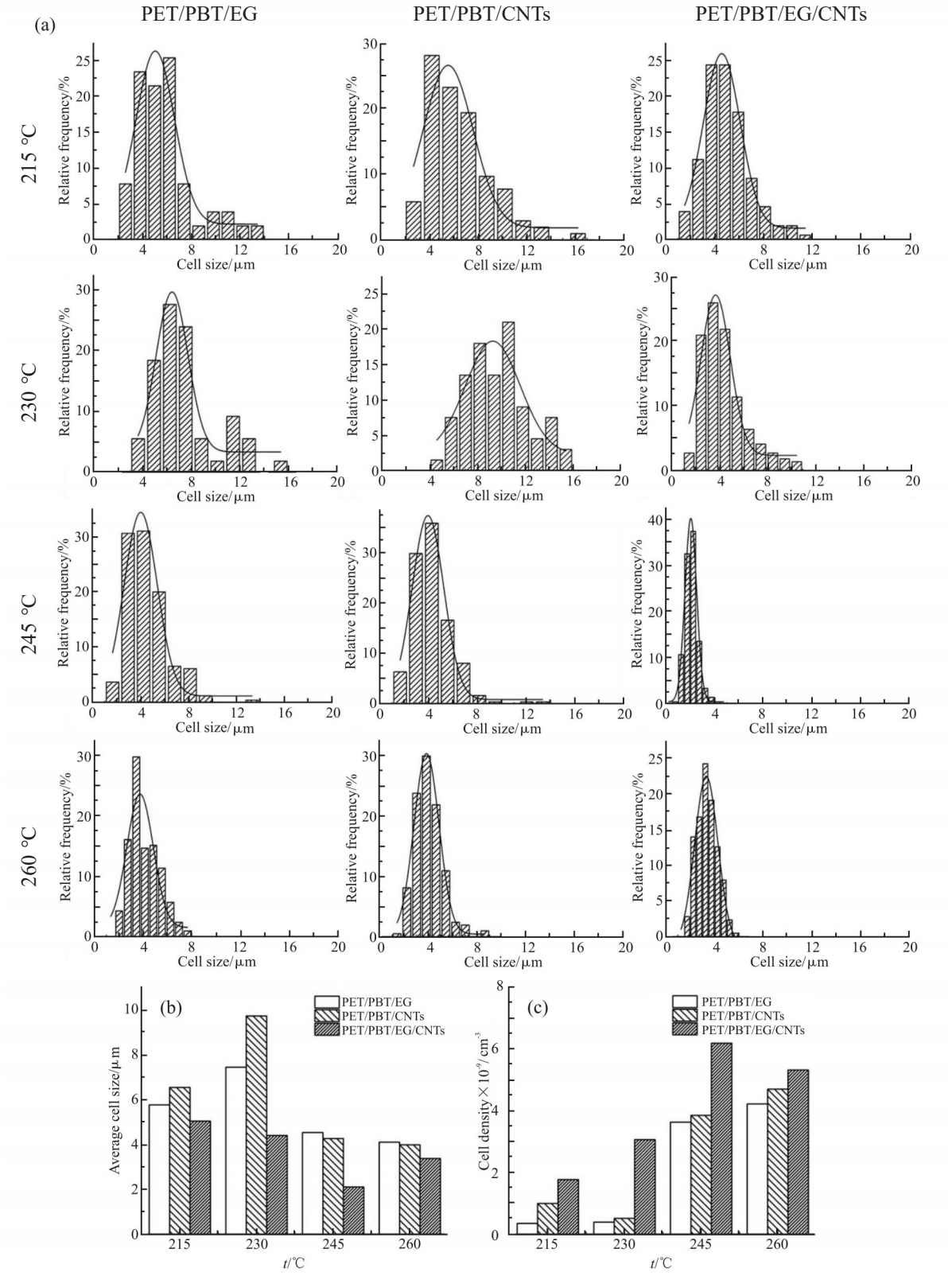


Fig. 9　(a) Cell size distribution; (b) average cell size; (c) cell density of polymer blend foam samples

3 结论

在PET/PBT合金体系中加入含有环氧基团的EG和纳米无机填料CNTs，能够有效提高共混物的热稳定性和力学性能；EG和CNTs的引入可以在一定程度上延缓PET/PBT基体的降解，CNTs在发泡过程中起到异相成核剂的作用，使得泡孔成核更加容易，降低了发泡温度；EG和CNTs对PET/PBT的协同改性使得体系分子链扩链并发生支化交联，熔体黏度上升，流变性能变好，发泡样品的泡孔尺寸分布变窄，平均泡孔直径减小，泡孔密度增大；随着发泡温度的升高，材料的泡孔结构也更加均匀完整，当发泡温度为260 ℃，发泡效果最好，其中PET/PBT/EG/CNTs发泡材料具有更细密且规则的泡孔。通过在PET/PBT合金体系中引入反应性扩链剂EG和纳米填料CNTs对其进行改性，改善各项性能，制备出具有良好泡孔质量的发泡材料，在环保建材、汽车内饰、运动器材、风力发电和航天工业等领域有较大的应用前景。

参考文献：

[1] 罗祎玮, 陈柏存, 傅华康, 等. 聚对苯二甲酸乙二醇酯发泡材料开发及应用进展[J]. 化工生产与技术, 2021, 27(6): 34-38.
Luo Y W, Chen B C, Fu H K, *et al.* Development and application of polyethylene terephthalate foaming materials[J]. Chemical Production and Technology, 2021, 27(6): 34-38.

[2] 白晓康, 何继敏, 王胜于, 等. 聚对苯二甲酸乙二酯反应挤出改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(10): 149-153.
Bai X K, He J M, Wang S Y, *et al.* Research progress on modification of polyethylene terephthalate by reactive extrusion [J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(10): 149-153.

[3] Yao S, Guo T H, Liu T, *et al.* Good extrusion foaming performance of long-chain branched PET induced by its enhanced crystallization property[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 49268.

[4] Bai L, Liu Z, Yu C, *et al*. Enhanced interfacial adhesion for effectively stress transfer inducing the plastic deformation of matrix towards high-toughness PC/PBT/ EMA-GMA blends[J]. Polymer, 2022, 261: 125403.

[5] Durmaz B U, Ozturk C, Aytac A, *et al.* Reduced graphene oxide reinforced PET/PBT nanocomposites: compatibilization and characterization[J]. Polymer Engineering and Science, 2020, 60: 2606-2618.

[6] Durmaz B U, Atilgan M G, Aytac A, *et al*. A comparative study of graphene oxide or chemically reduced graphene oxide filled poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate)/ graphene nanocomposites[J]. Iranian Polymer Journal, 2022, 31: 991.

[7] Lago E D, Boaretti C, Piovesan F, *et al.* The effect of different compatibilizers on the properties of a post-industrial PC/PET blend[J]. Materials, 2019, 12: 49 .

[8] 吴锋, 韩硕, 陈士宏, 等. PET开孔泡沫的制备及其吸油性能研究[J]. 中国塑料, 2023, 37(2): 22-30.
Wu F, Han S, Chen S H, *et al.* Preparation and oil absorption performance of PET open-cell foams[J]. China Plastics, 2023, 37 (2): 22-30.

[9] Bocz K, Ronkay F, Moln´ar Be, *et al*. Recycled PET foaming: supercritical carbon dioxide assisted extrusion with real-time quality monitoring[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2021, 4: 178-186.

[10] Himmelsbach A, Standau T, Kuhnigk J, *et al*. Investigation of the reaction kinetics of poly(butylene terephthalate) and epoxide chain extender[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2023, 308: 2200683.

[11] 陈总, 李宁, 孙嘉鹏, 等. 碳纳米管含量对双组分聚氨酯合成革发泡层的影响[J]. 聚氨酯工业, 2021, 36(3):, 27-30.
Chen Z, Li N, Sun J P, *et al.* Effect of carbon nanotube content on the properties of foam layer of two-component polyurethane synthetic leathers[J]. Polyurethane Industry, 2021, 36(3): 27-30.

[12] Vu T, Nikaeen P, Chirdon W, *et al*. Improved weathering performance of poly(lactic acid) through carbon nanotubes addition: thermal, microstructural, and nanomechanical analyses [J]. Biomimetics, 2020, 5: 61.

[13] Zhao X P, Liu J C, Li J C, *et al.* Strategies and techniques for improving heat resistance and mechanical performances of poly (lactic acid) (PLA) biodegradable materials [J]. International

Journal of Biological Macromolecules, 2022, 218:115.

[14] 蔡昭军. 一种新型相容剂对PA/ABS合金力学性能的影响[J]. 广东化工, 2015, 42(7): 59-60.
Cai Z J. Influence of a new compatibilizer on mechanical properties of PA/ABS composites[J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(7): 59-60.

[15] 王博, 冯东. 超临界二氧化碳/乙醇共发泡法制备聚醚酰亚胺泡沫制品[J]. 材料导报, 2021, 35(16): 16201-16210.
Wang B, Feng D. Preparation of poly(ether-imide) foam parts by supercritical carbon dioxide/ethanol co- foaming method[J]. Material Reports, 2021, 35(16): 16201-16210.

[16] Wang Y Q, Chen S H, Mi J G, *et al.* Effect of the crystallization of modified polybutylene terephthalate on its foaming using supercritical CO_2: transition from microcellular to nanocellular foam[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2022, 181: 105463.

[17] Luk´acs N, Ronkay F, Moln´ar B, *et al*. Characterisation of flame retarded recycled PET foams produced by batch foaming [J]. Polymer Testing, 2023, 124: 108104.

[18] Zhou C X, Zhu P, Liu X R, *et al.* The toughening mechanism of core- shell particles by the interface interaction and crystalline transition in polyamide 1012[J]. Composites Part B, 2020, 206: 108539.

Supercritical CO_2 Assisted Polyethylene Terephthalate/ Polybutylene Terephthalate Beads Foaming

Xianjiao Chen[1], Jinhan Liang[2], Shengfei Hu[1]

(1.*Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of Technology;*
2. School of Electrical and Electronic Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

ABSTRACT: Polybutylene terephthalate (PBT) is widely used in PET/PBT alloying due to its similar chemical structure, similar melting temperature and complementary properties such as crystallization rate and melt strength. PET/PBT foamed beads were prepared by supercritical CO_2 foaming by using chain extender ethylene- methyl acrylate copolymer grafted glycyl methacrylate (EMA-*g*-GMA) and carbon nanotubes (CNTs) to modify PET/PBT. The results show that the addition of EMA-*g*-GMA (EG) can expand the chain and increase the cross-linking degree and viscoelasticity of the systems. The addition of CNTs effectively improves the stability and viscosity of the systems, and delays the degradation of PET/PBT matrix. At the same time, the addition of CNTs can induce crystallization and accelerate the crystallization rate. The addition of EG and CNTs can increase the cell density, make cell distribution more uniform, improve the cell structure, and reduce the foamable temperature from 260 ℃ to 200 ℃. Compared with PET/PBT, the tensile strength of PET/PBT/EG, PET/PBT/CNTs and PET/PBT/EG/CNTs is increased by 97%, 67.6% and 79.3%, respectively, and the elongation at break is increased by 93.4%, 57.4% and 80.3%, respectively.

Keywords: polyethylene terephthalate; polybutylene terephthalate; carbon nanotube; ethylene- methyl acrylate copolymer grafted glycyl methacrylate; bead foaming