

支化PET共聚酯的合成及其性能研究

游 斌, 曾龙龙, 高灵强, 温浩宇, 钟 鹏

四川省宜宾普拉斯包装材料有限公司, 四川 宜宾

Email: 834910282@qq.com

收稿日期: 2020年10月21日; 录用日期: 2020年11月4日; 发布日期: 2020年11月11日

摘 要

分别以丙三醇、三羟甲基乙烷和三羟甲基丙烷作为第三单体采用酯化-缩聚两步法合成了一系列支化PET共聚酯。并采用DSC、TG、力学分析和透光率以及阻隔性测试等手段对材料进行了表征。研究表明: 低于1%含量的第三组分的加入会降低PET的熔点和玻璃化转变温度, 但这并不影响PET加工中的稳定性, 同时还能极大的改善PET的流动性, 这对PET的加工带来了一些的便利; 在力学性能测试中发现支化共聚酯较纯PET并没有发生太大的变化, 可以基本满足材料的应用需求。当第三组分含量超过1%时, 缩聚反应中, 体系粘度急剧加快, 后期产品无法进行二次加工。在阻隔性测试中发现, 支化聚酯的阻隔性有部分提升。

关键词

PET, 支化, 力学性能, 阻隔性

Synthesis and Properties of Branched PET Copolyesters

Bin You, Longlong Zeng, Lingqiang Gao, Haoyu Wen, Peng Zhong

Sichuan Yibin Plass Packaging Materials Co., Ltd., Yibin Sichuan

Email: 834910282@qq.com

Received: Oct. 21st, 2020; accepted: Nov. 4th, 2020; published: Nov. 11th, 2020

Abstract

A series of branched PET copolyesters were synthesized by esterification-polycondensation two-step method using glycerol, trimethylolethane and trimethylolpropane as third-monomers, respectively. The materials were characterized by DSC, TG, mechanical analysis, light transmittance and barrier of oxygen and water. Study showed that the addition of third-monomers will re-

duce the melting point and glass transition temperature of PET, and greatly improve the flow of PET without reducing of stability, and could also greatly improve the flow of PET, which can provide some convenience in PET processing. In the mechanical performance test, it's found that there was not too much changed between branched copolyesters and pure PET, which can basically meet the application requirements of the material. When the content of third-monomers exceeds 1%, the viscosity of the system increases sharply during the polycondensation reaction, and the later product cannot be processed by secondary processing. In the barrier property test, it was found that the barrier property of branched polyesters partially improved.

Keywords

PET, Branching, Mechanical Properties, Barrier

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

PET 具有良好的机械性能、耐热性能、耐化学性和透明性, 因此 PET 材料被广泛用于纤维制品、饮料瓶以及包装薄膜等产品。但是随着 PET 生产规模的逐年扩大, 聚酯行业的发展遇到了瓶颈, 近年来逐年增高的生产成本对普通 PET 聚酯的利润也是进一步的压缩。所以对于企业和各科研工作者而言, 就如何降低聚酯产品的生产成本、提高聚酯产品的附加值以及对其使用领域的扩展变成了当前研究的重点。

在聚酯的加工过程中, 改善熔点是一个非常有效的节约能源的方式。目前文献中有报道的改善熔点的方式有很多, 常用的手段是在聚酯合成的过程中引入第三单体, 如醇类的有: 丙二醇、丁二醇、戊二醇以及新戊二醇等各类脂肪族二元醇, 酸类的则有: 丁二酸、己二酸、癸二酸和间苯二甲酸等[1] [2] [3] [4]。这种思路的原理都在于改变原有 PET 长链的刚性结构, 让新的 PET 共聚酯分子链变得更加柔顺, 从而降低其熔点。在包装领域方面, 增强 PET 的阻隔性也一直是一个亟待解决的问题[5] [6], 常见的方法有物理方法[7]和化学方法[8], 物理方法分为共混法、表面涂覆法[9] [10], 以及多层共挤改性[11] [12]等方式, 化学法通常是采用共聚改性的方式。添加纳米材料等物理改性, 常见思路都是增强 PET 自身的结晶能力来提升其阻隔性, 但纳米颗粒在溶剂中极易团聚, 严重影响复合材料的性能, 而且纳米材料作为一种成核剂而不会直接参与反应, 通过改善 PET 的结晶性来增强 PET 的阻隔性会极大的降低 PET 透明性; 而表面涂覆的方式得到的阻隔性会在长期使用过程中逐渐丢失; 至于多层共挤因为工艺以及设备的限制, 目前推广起来还有极大的困难。因此化学共聚改性成为了目前最有潜力的一种, 但目前这种方式具体实施起来也是极其困难, PET 合成单体上只具备羟基和羧基两种基团, 改性起来十分困难, 鉴于目前塑料包装对材料的透明性有很高的要求(透光率 90%以上), 找到合适的单体也是十分困难。

PET 是二元醇(乙二醇)和二元酸(对苯二甲酸)缩聚形成的长链分子, 我们知道多官能度的单体在缩聚反应中会发生交联, 交联的后果就是产品在生产过程中的粘度急剧增加, 因此在 PET 的共聚改性中, 鲜有采用多官能度单体来进行研究的。本文分别以丙三醇、三羟甲基乙烷和三羟甲基丙烷作为第三单体分别与 PET 参与共聚合, 并对各产品性能进行了分析研究, 以期最终产品形成一定的交联网状结构, 从而限制分子链的运动来提升阻隔性。

2. 实验部分

2.1. 主要实验原料

根据实验需求, 实验所需主要原料和规格如下表 1 所示, 其中稳定剂为磷酸系复合稳定剂, 催化剂选取钛系和锑系复合催化剂。

Table 1. Main raw materials and specifications

表 1. 主要原料和规格

名称	规格或纯度	厂家
精对苯二甲酸(PTA)	工业级	四川能投
乙二醇(EG)	工业级	彭威石化
稳定剂	工业级	/
催化剂	工业级	/
丙三醇(GL)	分析纯	国药
三羟甲基乙烷(TME)	工业级	上海沂庆贸易有限公司
三羟甲基丙烷(TMP)	工业级	上海沂庆贸易有限公司

2.2. 主要设备及仪器

100 L 聚酯反应合成装置, 江苏惠通化工;
固相缩聚反应装置, 江苏瑞邦化工有限公司;
热重分析仪(TGA), TG 209F1, 德国耐驰公司;
差热扫描量热仪(DSC), DSC214, 德国耐驰公司;
同向双螺杆挤出机, HPL27/40, 成都先锋塑胶装备有限公司;
海天注塑机, MI1600/540, 海天塑机有限公司;
万能试验机, XLD-10L, 承德金建公司;
摆锤冲击试验机, XJC-10, 承德金建公司;
透光率/雾度测试仪, SGW-820, 上海仪电物理光学仪器有限公司;
压差法气体渗透仪, VAC-V2, 济南兰光机电技术有限公司;
水蒸气透过仪, C390M, 济南兰光机电技术有限公司。

2.3. 样品合成及表征

将称量好的 PTA、EG 以及第三单体加入酯化反应釜, 控制条件在 260~300 kpa、220°C~250°C 下进行酯化反应, 待酯化出水合适后停止酯化反应并加入称量好的催化剂和稳定剂。将酯化物倒入到缩聚釜, 低真空下反应半个小时, 然后逐步提高真空度, 保持缩聚反应温度在 260°C~280°C, 待搅拌电流达到 2.2 后停止反应并切粒。切粒得到的粒子为未增黏前粒子, 再将粒子经固相增粘后得到增黏后的粒子。试验配方如下表 2 所示, 其中第三单体含量相对于 EG 所占摩尔分数。

TG 在氮气氛围下测试, 流速为 10 mL/min, 升温范围为 50°C~700°C, 升温速率为 10°C/min;

DSC 在氮气氛围下测试, 流速为 50 mL/min, 升温速率为 10°C/min, 从第一次升温从 30°C~280°C, 然后降至 50°C 后再升至 280°C;

力学性能测试参照 GB/T1043.1-1993 测试其冲击性能, 参照 GB/T1040-2006 测试其拉伸性能;

阻隔性测试选用双螺杆片材挤出机挤出 0.4 mm 厚度片材在阻隔仪上进行测试, 参照 GB/T 1038-2000 和 GB/T 21529-2008;

透光率和雾度在室温干燥环境使用相应仪器直接测量色板得出。

Table 2. Composition and viscosity of copolyester

表 2. 共聚酯的组成及粘度

编号	第三单体	单体含量%	粘度 $[\eta]$ /dL/g	增粘后 $[\eta]$ /dL/g
1#	0	0	0.64	0.732
2#	GL	0.5	0.638	0.744
3#	GL	1	0.632	0.746
4#	GL	1.5	0.585	0.684
5#	TME	0.5	0.640	0.743
6#	TME	1	0.634	0.745
7#	TME	1.5	0.583	0.680
8#	TMP	0.5	0.642	0.744
9#	TMP	1	0.634	0.742
10#	TMP	1.5	0.581	0.689

3. 实验结果与讨论

3.1. 热性能分析

以表 1 所示配方在聚酯合成实验中发现, 各配方的酯化反应时间几乎没有什么变化, 但是缩聚过程中搅拌电流的增加特别迅速, 特别是 1.5%含量的配方, 甚至只需 30 min 就完成了整个缩聚过程, 然而在通过表 2 共聚酯的组成及粘度分析中可以看到, 1.5%含量配方的实际粘度并没有增大。这说明在缩聚反应过程中共聚酯并未发生实质的交联, 这种表观粘度(搅拌电流)的急剧增大是由于分子间氢键所致; 但是通过后期增黏后打样过程中出现的挤出胀大情况来看, 共聚酯的交联过程发生在固相增粘阶段。

Table 3. Thermal properties of copolyester

表 3. 共聚酯的热性能

编号	Td/ °C	50%/ °C	Tdm/ °C	Tg/ °C	Tm/°C
1#	402	425	452	82.1	249.8
2#	393	421	451	70.2	232.6
3#	386	421	452	69.7	229.3
4#	379	419	446	69.6	229.2
5#	392	423	452	70.1	231.9
6#	387	420	449	69.1	229.1
7#	379	417	446	68.6	228.2
8#	393	422	452	70.4	232.7
9#	387	420	451	69.8	229.6
10#	377	418	444	69.3	228.4

从表 3 共聚酯和纯 PET 的热性能分析中我们可以看到, 共混聚酯的玻璃化转变温度(Tg)和熔点(Tm)均较明显的降低了 10℃, 但并没有随着单体含量的增加而发生更大的变化, 这说明单体的引入会破坏 PET 分子结构本身的规整性, 这也是玻璃化温度发生了降低, 熔点降低的主要原因, 但也由于有支化结构的存在, 这种降低并不会一直持续。由 TG 和 DSC 可以共同看出: 共混聚酯的熔点发生了小幅度降低, 热稳定性却没有发生太大的变化, 能够在生产加工中降低一定的加工温度。

3.2. 力学性能分析

通过表 4 的共聚酯增黏前后的力学性能能够看到添加第三单体后, 材料的力学性能均会下降, 其中 0.5%和 1%含量的共聚酯下降很低, 但是 1.5%含量的共聚酯出现了急剧下降, 甚至出现增黏后无法加工的情况。这能说明支化单体的加入会降低材料的加工性能, 随着含量的增多会出现无法进行二次加工的情况, 这对未来 PET 的回收利用会产生较大影响。

Table 4. Mechanical properties of copolyester before and after viscosity increase

表 4. 共聚酯增黏前后的力学性能

编号	冲击强度/KJ*m ⁻²	冲击强度(增黏)/KJ*m ⁻²	拉伸强度/MPa	拉伸强度(增黏)/MPa
1#	8.03	8.12	60.1	61.2
2#	7.85	7.88	58.6	58.7
3#	7.25	7.64	54.7	54.8
4#	2.12	\	48.8	\
5#	7.79	7.81	58.1	57.9
6#	7.31	7.49	54.5	54.4
7#	2.03	\	46.8	\
8#	7.88	7.65	57.9	58.2
9#	7.19	7.74	54.3	54.8
10#	1.98	\	48.6	\

3.3. 透光率/雾度分析

表 5 为剔除掉部分不合格样品后共聚酯增黏前后的透光率和雾度, 从上表中我们能够看到 0.5%含量的单体对共聚酯的透明性和雾度影响较小, 达到 1%后共聚酯的透光率和雾度出现非常明显的下降, 特别是 1.5%含量的配方, 甚至会出现近 30%的降低。通过对材料表面的观察发现, 色板表面会出现有“鲨鱼皮质”结构, 这说明在注塑加工中, PET 粒子在螺杆挤出过程中会出现轻微交联, 而交联段与未交联段之间的由于相容性很差, 出现了分层结构, 这种情况在增黏后的产品出现的尤为明显。

3.4. 阻隔性测试

表 6 为 0.40 mm 共聚酯片材的阻水阻氧测试结果, 通过表中我们不难发现支化单体的加入确实可以提升 PET 的阻隔性, 但是提升也有限, 且不会随着单体的增加而继续增加。说明轻度的交联使聚合物分子间的作用力增加, 聚合物材料的内聚能增加, PET 材料的刚性增强, 限制了分子链的运动, 因此共聚酯的阻隔性得到了一定的提升。但也由于单体含量添加较少, 我们也很难发现三种单体的具体区别。

Table 5. Light transmittance and haze before and after copolyester viscosity increase
表 5. 共聚酯增黏前后的透光率和雾度

编号	透明度/%	透明度/%(增黏)	雾度/%	雾度/%(增黏)
1#	89	89	1.4	1.4
2#	89	88	1.7	1.6
3#	85	73	1.5	4.6
4#	65	/	8.8	/
5#	89	88	1.7	1.6
6#	85	74	1.5	5.1
8#	89	88	1.7	1.6
9#	84	72	1.5	4.5

Table 6. Barrier properties of copolyester before and after thickening
表 6. 共聚酯的增黏前后的阻隔性

编号	氧气透过率 cm^3/m^2	氧气透过率 cm^3/m^2 (增黏)	水蒸气透过率 $\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$	水蒸气透过率 $\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$ (增黏)
1#	9.66	9.67	10.25	10.23
2#	6.85	6.46	8.14	8.01
3#	6.83	6.39	8.00	7.89
5#	6.92	6.70	8.23	8.07
6#	6.83	6.49	8.03	7.99
8#	6.79	6.55	8.14	8.01
9#	6.68	6.42	8.16	7.96

4. 结论与展望

1) 对于共聚合成聚酯的热性能分析中, 三官能团单体的加入对于共聚酯的热稳定性降低不明显, 对玻璃化转变温度和熔点有 10°C 的降低, 还会降低 PET 的结晶能力, 但是在超过 1% 以后会出现明显的爆聚情况, 直接导致反应体系表观粘度急剧增强, 但是最终成品的实际粘度却并不高, 其中随着反应量的添加, 缩聚反应时间会显著缩短;

2) 在力学性能分析中, 随着支化单体的加入, 材料的性能均会下降, 加入量超过 1% 后会急剧下降, 且后期增黏后的产品在加工过程中出现了挤出胀大现象导致无法进行加工;

3) 在透光率和雾度的测试表征中, 可以看到低于 1% 时对透光率和雾度的影响极小, 1% 的添加量在增黏以后产品的透光率和雾度急剧下降, 已经完全低于合格线以下(88%, 3.0%);

4) 在阻隔性测试中, 支化 PET 能够提升一定的阻水和阻氧的能力, 大致在 30% 左右;

5) 综合来看, 由于三种单体添加量都不高, 三种共聚酯具体的差异性体现的不够明显, 三官能团的单体具有很强的支化能力, 作为第三添加单体参与反应能够提升体系反应速率, 在低于 0.5% 添加量时能够在不降低原产品质量的前提下达到最优的阻隔性效果。但是, 在工业化中建议应以更低的添加量来使用。

参考文献

- [1] 夏峰伟, 戴志彬. 新戊二醇共聚改性 PET 热性能研究[J]. 合成技术及应用, 2012, 27(2): 7-10.

-
- [2] 孙小甫. PET 共聚酯的制备及液相增黏研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江理工大学, 2019.
- [3] 黄志超. 超低熔点共聚酯材料的制备及其对织物抗起毛起球性能的影响[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江理工大学, 2018.
- [4] 邱守添. 聚丁二酸乙二酯基可降解共聚酯的合成、结晶行为和性能的研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [5] 张希伟. 高阻隔新型聚酯瓶级切片的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 齐齐哈尔: 齐齐哈尔大学, 2015.
- [6] 金小芳. 共聚酯/蒙脱土纳米复合材料[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2000.
- [7] 刘国信. 新型高阻隔性包装材料——GT 薄膜[J]. 塑料包装, 2006(1): 40-42+39.
- [8] 谢鸿洲, 吴林波, 李伯耿. 生物基聚酯——聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)合成与改性的研究进展[J]. 生物加工过程, 2019, 17(5): 449-459.
- [9] 周美丽, 岳蕾, 陈强. 微波表面波 PECVD 在有机 PET 表面沉积 DLC 薄膜的阻隔性研究[J]. 包装工程, 2019, 40(17): 72-80.
- [10] 李晓燕, 丁富传, 张和强, 谢美霞, 王圣权, 李娇. 改性 MMT/VAE 纳米复合水性阻隔涂层的制备及性能研究[J]. 中国塑料, 2019, 33(10): 1-5+10.
- [11] 董月芬. 石墨烯/PET 复合材料的化学性能研究[J]. 塑料工业, 2019, 47(7): 100-103.
- [12] 佚名. 联盟包装成功推出 EVOH 共挤多层薄膜[J]. 塑料科技, 2017, 45(5): 113.