

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.12.006

PETG 增黏改性研究

袁永浩, 郭凯, 陈金周, 牛明军, 刘玉坤

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 为提高对苯二甲酸-乙二醇-1,4-环己烷二甲醇共聚物(PETG)的平均分子量和熔体黏度,改善其成型工艺性能和使用性能,以国内试产PETG为研究对象,分别考察了 γ -辐照、交联-扩链和固相聚合等方法对PETG的特性黏数和熔体流动速率的影响。结果表明,三种方法对PETG均有增黏作用,其中,以甲苯二异氰酸酯作交联-扩链剂的反应挤出和固相聚合是增黏PETG较为适宜的方法。

关键词: PETG; 黏度; 熔体流动速率; γ -辐照; 交联-扩链; 固相聚合

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)12-0028-04

Modification of Increasing Viscosity for PETG

Yuan Yonghao, Guo Kai, Chen Jinzhou, Niu Mingjun, Liu Yukun

(College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to increase the average molecular weight and melt viscosity of poly(ethylene terephthalate glycol)(PETG), and improve its melt forming technology, the effects of γ -irradiation, crosslinking-chain extension and solid-state polymerization on the limiting viscosity number and melt flow rate of domestic PETG were investigated. The results show that three kinds of methods all have the function of increasing the viscosity for PETG, and crosslinking-chain extension with toluene diisocyanate through reaction extrusion and solid phase polymerization is the most effective method.

Keyword: PETG; viscosity; melt flow rate; γ -irradiation; crosslinking-chain extension; solid-phase polymerization

PETG 是美国 20 世纪 80 年代开发并成功商业化的新型聚酯材料,是由对苯二甲酸(PTA)、乙二醇(EG)和 1,4-环己烷二甲醇(CHDM)为单体的三元共聚物。与常用的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)相比,PETG 分子链中含有 CHDM 结构单元^[1-2],破坏了 PET 分子链整体的规整性,使得结晶能力明显减弱,而其透明度和光泽度显著提高。PETG 具有优异的综合力学性能、透明性和卫生性等优点,有着广泛的应用前景,现已在高透明瓶料、板材和标签用薄膜等方面得到商业化应用^[3-7]。

我国 21 世纪初开始重视这类材料,开始较大量地进口并对其进行二次开发和应用^[8-9],最近几年国内开始进行此类材料的工业化合成及热收缩和非收缩薄膜材料工业化生产试验。由于聚酯类聚合物的平衡常数较低,常用的工业化缩聚所得聚酯的平均分子量较低,熔体黏度较小,很难适宜于要求高熔体黏度的薄膜、片材和管材等的挤出加工,所以 PETG 的增黏改性研究和开发应用具有重要的现实意义。

笔者以国内试产的 PETG 切片为原料,探讨采用 γ -辐照、交联-扩链和固相(后)聚合等增黏改

性方法,考察这些方法对 PETG 的特性黏数($[\eta]$)和熔体流动速率(MFR)的影响规律,为 PETG 相关产品的国产化合理加工提供科学依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PETG: 牌号为 SHJ, 3~4 mm 的切片粒子(玻璃化转变温度 72~78℃),新乡银金达彩印有限公司;

苯酚: 分析纯,天津市化学试剂三厂;

1,1,2,2-四氯乙烷: 分析纯,天津市化学试剂三厂;

三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC): 工业品,北京科贝尔有限公司;

甲苯二异氰酸酯(TDI): 分析纯,德国拜耳公司。

1.2 主要仪器与设备

乌氏黏度计: 毛细管直径 0.8 mm, 自制;

联系人, 陈金周, 教授, 主要从事塑料包装材料研究

收稿日期: 2013-09-12

MFR 测定仪: RL-5 型, 上海思尔达科学仪器有限公司;

红外光谱仪: 460 型, 美国沃特斯公司;

热分析仪: DSC 204 型, 德国耐驰公司;

^{60}Co γ -射线源: 20 万 Ci, 河南省辐照中心;

电子万能试验机: CMT4104 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-22 型, 承德材料试验机厂。

1.3 试样制备

(1) 交联-扩链改性。

将 PETG(预先经过 80 $^{\circ}\text{C}$, 10 h 的鼓风干燥)分别与 TAIC 和 TDI 按比例高速混合 5 min 后, 在挤出机上熔融挤出造粒(料筒最高温度 200 $^{\circ}\text{C}$), 得到熔融混合物 PETG-TAIC 和 PETG-TDI, 备用。

(2) 辐照改性。

将挤出粒料在 23 $^{\circ}\text{C}$ 空气气氛中用 20 万 Ci ^{60}Co - γ 射线源以剂量率 50 Gy/min 进行辐照, 辐照吸收剂量范围为 0~20 kGy。

(3) 固相聚合改性。

将挤出粒料在真空度为 720 mm 汞柱、温度 50~120 $^{\circ}\text{C}$ 下固相聚合 0~32 h, 备用。

1.4 测试与表征

(1) 特性黏数的测定。

将 PETG 原料、增黏改性粒料, 分别溶解于苯酚与四氯乙烷质量比为 1:1 的溶剂中, 配成浓度为 1.00 g/100 mL 的溶液, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中, 用乌氏黏度计测定特性黏数 $[\eta]$ 。

(2) MFR 的测定。

按照 GB/T 3682-1989, 在熔体温度 230 $^{\circ}\text{C}$ 、负荷 2 160 g 下测定各种待测料的 MFR。

2 结果与讨论

2.1 辐照对 PETG-TAIC $[\eta]$ 和 MFR 的影响

许多高分子材料在高能射线作用下能够发生交联——辐射交联, 但其交联的同时也伴随着高分子的裂解或降解。为了避免明显的辐射降解和提高辐射交联效率, 可以用辐射敏化交联(即在高分子体系中引入小分子敏化剂, 在较低辐射剂量下即可实施辐射交联)方法来达到此目的^[10-12]。为了提高国内试产 PETG 的平均分子量和熔体黏度, 笔者将多官能团(在此为双键)的 TAIC 混入 PETG 中, 用 γ -辐照的方法来改善其黏度。

表 1 示出不同 TAIC 含量 γ -辐照 PETG 的 $[\eta]$

和 MFR。由表 1 可知, 引入少量的 TAIC, 即可明显提高 PETG 的 $[\eta]$ 和降低其 MFR, 如吸收剂量为 10 kGy 时, 原料 PETG 的 $[\eta]$ 和 MFR 分别为 0.67 dL/g 和 13.11 g/10 min, 而含有 2.5% TAIC 的 PETG 其 $[\eta]$ 和 MFR 相应变为 0.78 dL/g 和 11.04 g/10 min, 表明其平均分子量和熔体黏度明显提高。

表 1 不同 TAIC 含量 γ -辐照 PETG 的 $[\eta]$ 和 MFR

TAIC 质量 分数 / %	辐照吸收剂量 10 kGy		辐照吸收剂量 20 kGy	
	$[\eta]/$ (dL $\cdot$ g $^{-1}$)	MFR/ [g $\cdot$ (10 min) $^{-1}$]	$[\eta]/$ (dL $\cdot$ g $^{-1}$)	MFR/ [g $\cdot$ (10 min) $^{-1}$]
0	0.67	13.11	0.67	13.11
1.0	0.78	12.50	0.75	12.44
2.0	0.70	12.30	0.76	12.13
2.5	0.78	11.04	0.77	11.16
3.0	0.71	12.91	0.75	12.56
4.0	0.72	12.37	0.71	11.92

但是, 在同一吸收剂量下, 随着 TAIC 含量的增加, PETG 的 $[\eta]$ 和 MFR 变化幅度不明显。这与笔者实验室过去的 TAIC 辐射敏化工艺能够大幅度提高聚-L-乳酸(PLLA)的熔体黏度^[10]的结果差异较大。这可能是由于半芳香的 PETG 与脂肪族手性 PLLA 虽然同为聚酯类高分子材料, 但因两者分子主链存在较大差异(如 PETG 分子主链含有大量芳香性的苯环), 导致辐射敏化效果存在较大差异。

2.2 固相聚合对 PETG-TAIC $[\eta]$ 和 MFR 的影响

对于缩聚物, 固相聚合可以提高其平均分子量和熔体黏度, 而其效果与反应温度、真空度等因素密切相关。据差示扫描量热仪测试 PETG 的结果, PETG 为非结晶聚合物, 其玻璃化转变温度(T_g)为 75 $^{\circ}\text{C}$ 。所以笔者设计固相聚合反应温度范围为 25~80 $^{\circ}\text{C}$ 。

表 2 为含 1.0% TAIC 的 PETG 在 25~80 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 24 h 的 $[\eta]$ 和 MFR。由表 2 可知, 在 25~80 $^{\circ}\text{C}$ 反应温度范围内, 材料的 $[\eta]$ 随着温度的提高而增大, MFR 则随之减小。这是因为在低于 T_g 时, 缩聚物的固相反应是化学反应控制过程, 温度越高, 反应速度越快, 表现出对 PETG 的增黏效果越明显。增黏效果较优的反应温度为 70~80 $^{\circ}\text{C}$, 即 T_g 附近, 此时 $[\eta]$ 达到最大值, MFR 达到最小值。

表 2 不同反应温度下 PETG 的 $[\eta]$ 和 MFR

反应温度 / $^{\circ}\text{C}$	$[\eta]/$ (dL $\cdot$ g $^{-1}$)	MFR/[g $\cdot$ (10 min) $^{-1}$]
25	0.67	13.11
50	0.75	9.91
60	0.78	9.22
70	0.80	8.89
80	0.83	9.01

反应时间也是固相聚合的重要因素,表3示出含1.0% TAIC的PETG在25~80℃反应不同时间的 $[\eta]$ 和MFR。由表3可知,在接近 T_g (如60~80℃)时,反应时间越长,PETG的 $[\eta]$ 越大,MFR越小。反应充分与否主要取决于化学反应速率,所以随着时间延长,反应也越加充分。并且交联剂含量有限,高分子的分子量大,无法在短时间内充分反应,而时间延长则可以促进交联剂与高分子反应的发生率增加。就PETG增黏的效果来看(与表1相比),固相聚合增黏的效果优于辐射敏化交联的效果。

表3 不同反应时间 PETG 的 $[\eta]$ 和 MFR

$T/^\circ\text{C}$	$[\eta]/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$				MFR/ $[\text{g}\cdot(10\text{ min})^{-1}]$			
	8 h	16 h	24 h	32 h	8 h	16 h	24 h	32 h
25	0.67	0.67	0.67	0.67	13.11	13.11	13.11	13.11
50	0.71	0.73	0.75	0.78	11.50	11.10	9.91	9.50
60	0.75	0.75	0.78	0.80	12.01	11.90	9.22	8.89
70	0.76	0.77	0.80	0.81	11.05	10.07	8.89	8.56
80	0.80	0.79	0.83	0.85	10.01	10.12	9.01	8.56

2.3 交联-扩链对 PETG 的 $[\eta]$ 和 MFR 的影响

TDI 含有易反应的碳氧双键和碳氮双键,能和 PETG 的端羟基和羧基发生反应而使其扩链、增黏,形成分子量和分子尺寸更大的聚合物。

表4为不同 TDI 交联-扩链剂含量的 PETG 在单螺杆挤出机中熔融挤出共混后,经过在75℃下抽真空(真空度为720 mm 汞柱)保持24 h的 $[\eta]$ 和MFR。

表4 PETG-TDI 的 $[\eta]$ 和 MFR¹⁾

TDI 质量分 数/%	$[\eta]/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$		MFR/ $[\text{g}\cdot(10\text{ min})^{-1}]$	
	A	B	A	B
0	0.67	0.67	13.11	13.11
1.0	0.75	0.87	9.31	5.41
2.0	0.80	0.89	7.26	4.32
3.0	0.83	0.92	5.21	3.01

注:1) A,未经固相聚合反应;B,经过固相聚合反应,时间24 h,温度75℃。

TDI 的异氰酸基除了可以和 PETG 的羧基及羟基反应外,也能和扩链反应中生成的氨基键和酰胺键中的活泼氢反应,使聚合物发生支化^[9-10],从而达到增黏的效果。由表4可知,随着 TDI 含量的增加,PETG 的 $[\eta]$ 增加,MFR减小,且经固相聚合后MFR显著减小,即对PETG增黏的效果更加显著。与表1~表3结果相比,TDI比TAIC对PETG的增黏效果更佳。表明 TDI 作为 PETG 的交联-扩链剂和所设计的固相聚合工艺均是适宜的,且效果更为显著。

3 结论

(1) γ -辐照增黏:在 TAIC 含量较小时,以 TAIC 作为敏化剂和采用低剂量的 γ -辐照对 PETG 的 $[\eta]$ 和MFR的影响不太显著。

(2) 固相聚合增黏:在 T_g 附近的温度范围内,含有少量 TAIC 的 PETG 的 $[\eta]$ 随固相聚合时间的增加而有所增大,其MFR则随之减小。

(3) 交联-扩链增黏:在少量 TDI 存在下,PETG 的 $[\eta]$ 显著增大,MFR大幅度降低,加上固相聚合则效果更加显著。

(4) 以 TDI 作交联-扩链剂的反应挤出和固相聚合是增黏 PETG 较为适宜的方法。

参考文献

- [1] Jr Howell E E, Quien D R, Edens A N. Process for manufacture of polyesters based on 1,4-cyclohexanedimethanol and isophthalic acid:US,6429278B1[P].2002-08-06.
- [2] Ranade A, D' Souza N, Thellen C, et al. Surfactant concentration effects on amorphous PETG-montmorillonite layered silicate(MLS) nanocomposite films[J]. Polymer International,2005,54:875-881.
- [3] 王开林,吴俊华,侯志忠,等. 板材用共聚酯 PETG 的合成[J]. 精细石油化工,2003(6):27-31.
Wang Kailin, Wu Junhua, Hou Zhizhong, et al. Synthesis of PETG copolyester sheet[J]. Fine Petrochemicals,2003(6):27-31.
- [4] 孙绪江,杨瑞玲,王开林.PETG 共聚酯纤维的性能研究[J]. 东华大学学报:自然科学版,2003,29(6):105-107.
Sun Xujing, Yang Ruiling, Wang Kailin. Performance of PETG copolyester fibers[J]. Journal of Donghua University:Natural Science,2003,29(6):105-107.
- [5] Zhang Xinlan, Wang Ke, Li Bo, et al. Brittle-ductile transition in the PETG / PC blends by adding PTW elastomer[J]. Polymers Advanced Technologies,2010,21:401-407.
- [6] Darvay D V, Saint Jean Ic Blane E D. Manufacturing process for laminated cards with intermediate PETG layer:US, 6803114B1[P].2004-10-12.
- [7] Dupaixa R B, Boyce M C. Finite strain behavior of poly(ethylene terephthalate)(PET) and poly(ethylene terephthalate)-glycol (PETG)[J]. Ploymer,2005,46:4827-4838.
- [8] 张雨,丁雪佳,郭甜甜,等.PETG/PC 共混物的制备及结构性能研究[J]. 工程塑料应用,2011,39(8):24.
Zhang Yu, Ding Xuejia, Guo Tiantian, et al. Preparation and structural properties of PETG / PC blends[J]. Engineering Plastics Application,2011,39(8):24.
- [9] 徐焱煊. 共聚酯的开发与应用[J]. 化工新型建材,2001, 29(8):24-25.
Xu Zhihuan. Development and application of copolyester[J]. New Chemical Materials,2001,29(8):24-25.

- [10] 陈金周,于伟东,田青亮,等. γ -辐射左旋聚乳酸的力学稳定性[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(11):23-27.
- Chen Jinzhou, Yu Weidong, Tian Qingliang, et al. The mechanical stability of *L*-polylactic acid of γ -radiation[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(11):23-27.
- [11] 平翔. PET 的辐射接枝及其增容增韧改性研究[D]. 北京: 中国科技大学, 2011.

- Ping Xiang. Toughening compatibilizer radiation grafting and its research of PET[D]. Beijing: China University of Technology, 2011.
- [12] 袁征. 聚乳酸与环氧类扩链剂的扩链反应[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- Yuan Zheng. Polylactic acid with an epoxy-based chain extender chain extension reaction[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008.

汉高公司开发新一代聚氨酯基体树脂

通过开发新的聚氨酯基体树脂乐泰 MAX3, 德国汉高公司向汽车工业复合材料组件的全自动化批量生产又迈出了重要一步。

粘合剂、密封剂和表面处理技术的全球市场领导者汉高公司通过携手克劳斯玛菲公司, 现已开发出基于玻璃纤维或碳纤维的组件制造工艺, 使用高压树脂传递成型技术为汽车车身外饰打造质量上乘的表面。Roding Roadster R1 车型的车顶部分就是使用这种质量轻、强度高的碳纤维材料模型, 该创新型生产工艺亮相于 10 月份的德国 K 展上。

轻型结构技术在汽车行业日益重要, 基于碳纤维或玻璃纤维的复合材料将轻量化与高强度相结合, 提供了与安全和防撞息息相关的卓越性能。但直至今今, 轻量化组件的使用还受到汽车行业与循环周期和自动化水平相关的要求限制。尤其是后续喷涂中必要的表面后处理程序太过耗时, 且必须通过人工完成, 因此, 复合材料很少用于生产车辆的外部组件。面向塑料制造与加工提供机械设备的领先制造商克劳斯玛菲, 联合基体树脂专家汉高与全球活跃的聚氨酯系统独立开发商 Rühl Puromer 公司, 已成功依靠全自动化过程生产出表面质量适合直接喷漆的复合材料组件。这一结果得益于汉高开发的三组分聚氨酯系基体树脂系统乐泰 MAX3——其不仅包含树脂和固化剂, 还包含与 Rühl Puromer 公司的自脱落型聚氨酯清漆相匹配的高性能内部脱模剂。

较之于树脂传递成型工艺中常使用的环氧树脂, 汉高公司开发的聚氨酯基体树脂技术大幅提高了固化速度。由于聚氨酯基体树脂的黏度低, 该树脂更容易渗入纤维材料, 所产生的分裂情况更少, 从而缩短注射时间, 缩短批量生产周期时间。乐泰 MAX3 的出众韧性也有利于获得优化的组件结构。汉高公司同样提高了聚氨酯树脂的耐温性, 从而使乐泰 MAX3 提升到此项特别属性上可媲美环氧树脂的高度。高耐温性能意味着纤维增强复合材料能更迅速地脱模。内部脱模剂确保组件与模具轻易脱离, 从而使合成材料的表面质量足够卓越, 实现立即喷涂和粘合。这加速了生产过程, 并确保能够生产具有优异表面质量的外部可见组件。

对汽车工业而言, 可集成于一个总体的成套方案对技术实现应用至关重要。为此, 汉高公司提供自主制造的粘合剂, 旨在确保在先进的复合材料概念框架内实现可靠的不同

组件材料的联合工艺。如果这些粘合剂要充分发挥其潜在作用, 需要确保各种不同元素得到完美协调。汉高公司汽车部全球市场经理 Frank Deutschländer 表示: “乐泰 MAX3 现在使我们拥有这样一个基体树脂系统, 它能够进一步提升利用复合材料制造汽车零部件所带来的可行性和吸引力。通过与克劳斯玛菲开展密切合作, 我们已对树脂的性能进行优化, 因此喷漆涂层和粘合剂均能应用于合成的复合材料表面, 而无需任何预处理。” 汉高公司的粘合剂产品组合提供了完整的系统解决方案, 从而确保汽车合成材料组件的生产与集成。(慧聪塑料网)

可降解塑料药瓶问世

日前, 西班牙塑料技术研究所 (Aimplas) 携手众塑料企业成功研制一种可降解塑料瓶, 将运用于医疗药物领域。

据悉, 该新型生物可降解包装经特殊工艺处理后会自动分解成水、二氧化碳、无机盐以及生物质能。除药物外, 该包装容器还可盛放面霜、凝胶、洗发水、漱口水等物质。

Aimplas 在发表的一份声明中指出, 受制作工艺水平及产品特性所限, 目前生物可降解药物包装只能以高密度聚乙烯为材料。

Aimplas 研究人员表示: “从现在起, 生物可降解材料也可被应用于药物领域, 在确保能够完好地保存药物特性的同时还能够增加药瓶的环保价值。” (环聚网)

2018 年全球车用塑料市值将突破 460 亿美元

据市场咨询机构 Marketsand Markets 最近发布的一份报告指出, 2018 年全球车用塑料市值有望由 2012 年的 216.16 亿美元增至 461.12 亿美元。2013 ~ 2018 年期间需求复合年增长率将达 13.4%。

2012 年, 亚太地区车用塑料消耗量全球第一, 占全球总量的 50.5%。紧随其后的是欧洲和北美, 其车用塑料消耗量分别占全球总量的 28% 和 11.3%。

品种方面, PP 在全球车用塑料中使用量最大, 占总消耗量的 37%。其次是 PUR 和 ABS 树脂, 分别占 17.3% 和 12.3%。此外, 因易成型、供应充足、造价低廉等优点, PE-HD, PC, PMMA 以及复合材料在汽车制造领域使用量也在逐年上升。

目前, 亚太地区对车用塑料日益增长的市场需求, 以及为迎合市场需求当地生产商所提供的有效供给已成为全球车用塑料消费不断增长的强大驱动力。(中聚网)