

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.11.002

大分子环氧扩链剂与 PET 的反应共混研究

刘世纯^{1,2}, 崔秀丽^{1,2}, 谭志勇^{1,2}

(1. 长春工业大学合成树脂与特种纤维教育部工程研究中心, 长春 130012; 2. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012)

摘要:采用连续自由基聚合法合成的大分子环氧扩链剂(聚甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸环氧丙酯)共聚物(PMMA-co-GMA)作为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的改性剂,考察了大分子环氧扩链剂的用量及聚合度对 PET 流变性能和结晶性能的影响。结果表明,随着扩链剂用量及聚合度的增加, PET 共混物的扭矩和温度都明显提高,到达最大扭矩及温度的时间均提前;大分子环氧扩链剂的引入使 PET 共混物的结晶温度降低,结晶峰峰值降低,峰面积减小, PET 的结晶度降低; PET 共混物经热处理后结晶行为发生变化。

关键词:聚对苯二甲酸乙二醇酯;扩链剂;反应共混;结晶

中图分类号: TQ326.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)11-0009-05

Reaction Blending of PET with an Epoxy Macromolecular Chain Extender

Liu Shichun^{1,2}, Cui Xiuli^{1,2}, Tan Zhiyong^{1,2}

(1. Engineering Research Center of Synthetic Resin and Special Fiber, Ministry of Education, Changchun University of Technology Changchun 130012, China; 2. School of Chemical Engineering, Changchun university of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: An epoxy macromolecular chain extender(PMMA-co-GMA) was synthesized by continuous random free radical polymerization, which was introduced into poly(ethylene terephthalate)(PET) and PET blends. Influences of the content and the polymerization degree of PMMA-co-GMA on rheological and crystallization properties of PET blends were investigated. The results show that the modified PET blends exhibited higher torque and temperature with increasing the content and the polymerization degree of PMMA-co-GMA. The time of reaching maximum torques and temperature are in advanced. The crystallization temperature, crystallization peak value and crystallization degree of PET blends decreased when adding PMMA-co-GMA. The crystallization behaviors of PET is effected by annealing.

Keywords: poly(ethylene terephthalate); chain extender; reaction blending; crystallization

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种乳白色或浅黄色、高度结晶的聚合物,是重要的合成材料之一。它具有优良的物理、力学性能,如耐磨、耐热、耐化学药品性、尺寸稳定性、电绝缘性。PET 的力学性能和耐热性都比聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)好很多,并且价格较其它工程塑料低很多^[1-3]。由于 PET 具有优良的性能,在瓶用切片、纤维、包装、感光材料、工程塑料等领域得到广泛应用,故对 PET 的分子量要求越来越大,为了满足生产需要,高分子量的 PET 成为现在研究的一个重点^[4-6]。研究者通常采用固相缩聚法、直接合成法和大分子端基反应法等方法来合成高分子量 PET。而选用合适的扩链剂,成为提高 PET 分子量最简单可行的方法之一^[7]。

采用大分子环氧扩链剂(聚甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸环氧丙酯)共聚物(PMMA-co-GMA)为 PET 的改性剂,在高速密炼机中充分共混,制备出高分子量的 PET,并通过各种表征方法考察了扩链剂

用量、扩链剂的聚合度等对 PET 扩链产物流变性能及结晶性能的影响,研究了扩链产物的结晶温度的变化。

1 实验部分

1.1 原材料

PET: J155, 日本三井公司;

PMMA-co-GMA: 自制,其中 GMA 质量分数分别为 0%, 4%, 8%, 分别记为 PMMA, PMMA-GMA4[#] 及 PMMA-GMA8[#], 其性能如表 1 所示。

1.2 主要设备与仪器

真空烘箱: DZG-6050 型, 杭州卓驰仪器有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪: μ PXRZ-400C 型, 吉

联系人: 谭志勇, 理学博士, 副教授, 主要从事工程塑料共混改性研究工作

收稿日期: 2013-08-12

表1 扩链剂的物理性能

试样	$M_n /$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$M_w /$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	多分散性 (M_w / M_n)	$MFR^{(1)} /$ [$\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$]
PMMA	49,800	114,800	2.305	
PMMA-GMA4 [#]	49,500	113,600	2.295	1.64
PMMA-GMA8 [#]	49,600	114,400	2.306	1.26

注:1)测试条件为230℃,压力载荷38 N。

林大学科教仪器厂;

转矩流变仪: PolyLab OS RheoDrive7 型,美国 Thermo Scientific 公司;

平板硫化机: HD-015 型,上海橡胶机械厂;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D/max-2200/PC 型,日本理学株式会社 Rigaku 公司;

差示扫描量热分析 (DSC) 仪: DSC6100 型,美国 Perkin-Elmer 公司。

1.3 试样制备

将 PET 在 100℃ 真空烘箱中干燥 24 h,将烘干后的 PET 与 3 种不同聚合度的扩链剂共聚物分别在转矩流变仪中熔融共混,温度设定为 240℃,转子转速 60 r/min,共混 30 min。将完全共混的共混物用平板硫化机于 250℃ 模压成 125 mm×60 mm×1 mm 的试样,然后将试样裁成 1 mm×10 mm×10 mm 的样条。

1.4 性能测试

采用 XRD 仪对 PET 共混物进行扫描测试:取样条在 180℃ 的真空烘箱中分别放置加热 2 h,然后进行测试,扫描范围为 10°~30°,扫描速率为 2°/min,扫描步幅为 0.01;

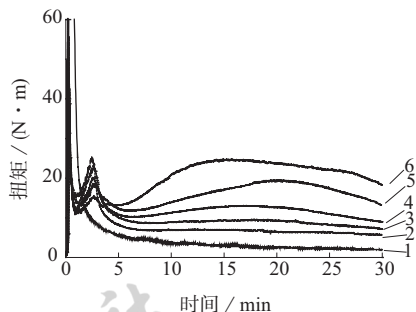
采用 DSC 仪测试 PET 共混物的结晶性能:取质量约为 3~6 mg 的样条,在氮气的保护下,首先消除热历史,然后以 10℃/min 的速率从 20℃ 升到 350℃ 再降温,记录热焓随温度的变化,以观察熔融行为及结晶性能的差异。

2 结果与讨论

2.1 大分子环氧扩链剂对 PET 共混物流变性能的影响

在扩链反应中,共混物扭矩的变化能够直接反应共混物分子结构的变化,是衡量物料加工流动性的重要指标。图 1 为 PET/PMMA-GMA4[#] 共混物的扭矩随时间变化的关系曲线。从图 1 可以观察到,共混物刚加入密炼仪时,其扭矩迅速增加;随着物料熔融程度的增加,物料的扭矩又快速降低,下降到某一数值后又逐渐上升;此后,随着反应时间的延长,共混物的扭矩逐渐降低至平衡。纯 PET 的平

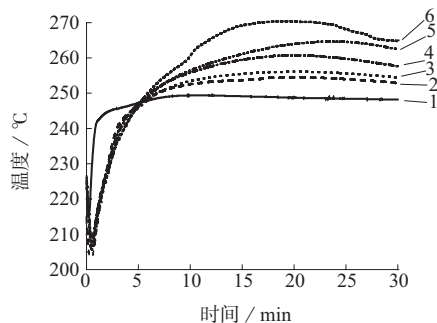
衡扭矩最低,大约为 2 N·m,随着扩链剂 PMMA-GMA4[#] 含量的增加,共混物的平衡扭矩值逐渐提高,且达到最大扭矩值的时间提前。当扩链剂质量分数为 30% 时,共混物的最大扭矩值达到 24.4 N·m。平衡扭矩的增加是由以下原因引起的,第一由于 GMA 中的环氧官能团与 PET 的端羧基、羟基发生化学反应,但含量过多也会引起交联现象;第二是由于聚合物扩链剂的含量增加引起的物理作用。



1—纯PET; 2—PET/PMMA-GMA4[#](10%);
3—PET/PMMA-GMA4[#](15%); 4—PET/PMMA-GMA4[#](20%);
5—PET/PMMA-GMA4[#](25%); 6—PET/PMMA-GMA4[#](30%)

图1 PET/PMMA-GMA4[#]共混物的扭矩与时间关系曲线

图 2 为 PET/PMMA-GMA4[#] 共混物的温度与时间的关系曲线。由图 2 可以看出,在反应初期,纯 PET 的温度高于其它试样,但随着共混反应时间的延长,在反应 5 min 左右时,曲线上出现交叉点。之后,随着扩链剂 PMMA-GMA4[#] 含量逐渐增加,平衡温度增加,均高于纯 PET 的平衡温度,且当 PMMA-GMA4[#] 质量分数为 30% 时共混物的平衡温度明显高于其它试样。这是由于平衡温度值取决于共混体系的黏度和熔融反应程度。由于扩链剂含量增加,可参加反应的 GMA 基团增多,使 PET 共混物的分子量增加得多,体系黏度增加,从而使平衡温度增加。



1—纯PET; 2—PET/PMMA-GMA4[#](10%);
3—PET/PMMA-GMA4[#](15%); 4—PET/PMMA-GMA4[#](20%);
5—PET/PMMA-GMA4[#](25%); 6—PET/PMMA-GMA4[#](30%)

图2 PET/PMMA-GMA4[#]共混物温度与时间关系曲线

图3示出PET与大分子环氧扩链剂PMMA-GMA8[#]共混物的扭矩随时间变化的关系曲线。从图3可以观察到,共混初期,共混物的扭矩迅速增加,随着物料熔融程度的增加,共混物的扭矩又快速降到某一数值,而后随着共混时间的延长,共混物的扭矩先升高后降低,最后逐渐趋于平衡。曲线的变化规律与扩链剂中GMA质量分数为4%的共混物相一致。图4为PET/PMMA-GMA8[#]共混物温度与时间的关系曲线。由图4可见,温度随着熔融时间增加而逐渐升高,且所有试样的平衡温度都高于初始所设的温度值。曲线的变化规律与扩链剂中GMA质量分数为4%的共混物相一致,但是总体上GMA质量分数为8%的共混物的平衡温度要比GMA质量分数为4%的共混物要高一些。

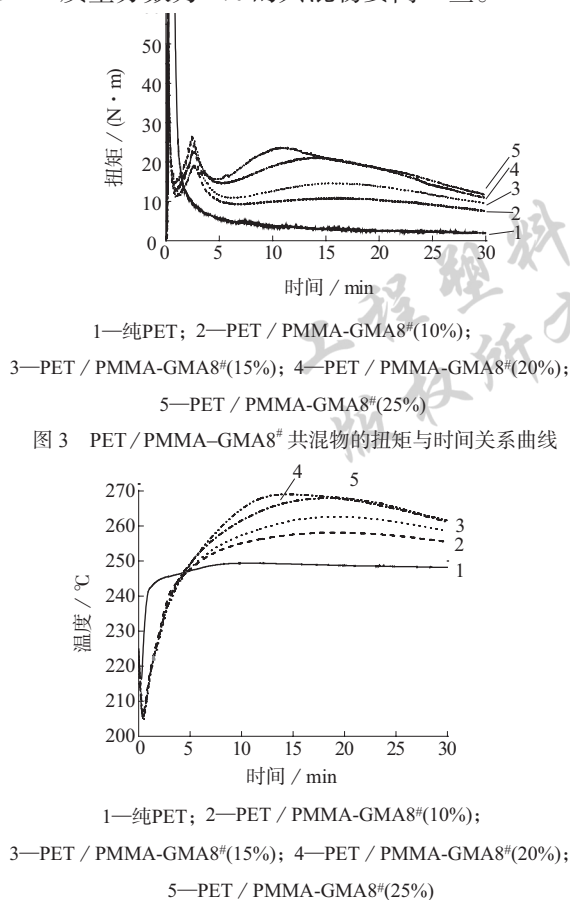


图4 PET/PMMA-GMA8[#]共混物温度与时间的关系曲线

为了对比不同聚合度的扩链剂对PET的扩链效果,固定共混物中扩链剂质量分数为20%,3种不同聚合度的扩链剂与PET的共混物的扭矩与时间关系曲线如图5所示。从图5可以看出,PET/PMMA的平衡扭矩值与纯PET的平衡扭矩值很接近,这表明PMMA的加工性能与PET很相似。随

着扩链剂中GMA聚合度的增加,共混物的平衡扭矩明显增加,且达到最大扭矩值的时间提前。这是由于GMA含量增加,可参加反应的GMA基团增多,使PET共混物的分子量增加得多,体系黏度增加,从而使扭矩增加。图6示出扩链剂聚合度对PET共混物温度的影响(其中固定扩链剂质量分数为20%)。从图6可以观察到,PET/PMMA共混物的平衡温度值与纯PET的平衡温度值很接近。随着扩链剂中GMA聚合度的增加,PET共混物的平衡温度明显增加。

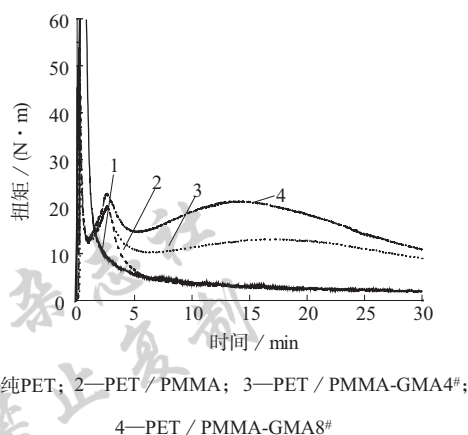


图6 扩链剂质量分数为20%的PET共混物温度与时间关系曲线

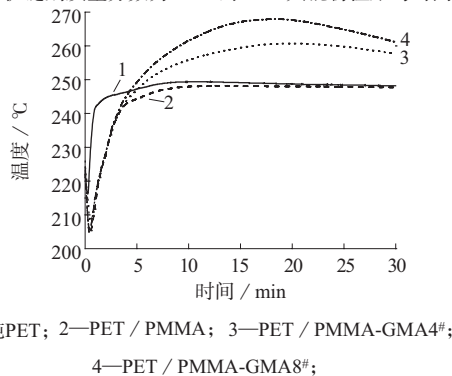
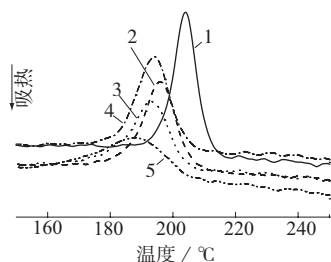


图7 扩链剂质量分数为20%的PET共混物温度与时间关系曲线

2.2 大分子环氧扩链剂对PET共混物热力学性能的影响

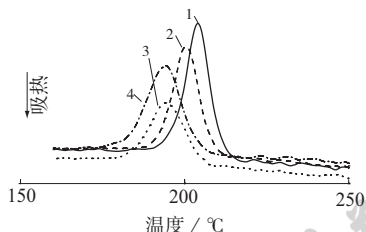
图7所示不同PMMA-GMA8[#]含量的PET共混物以10℃/min的速率降温的DSC曲线。从图7可以看出,纯PET在204℃出现了一个结晶峰,与纯PET对比,随着扩链剂含量的增加,共混物的结晶温度降低,结晶峰峰值降低,峰面积减小,结晶度降低。这是因为随着扩链剂含量的增加,参加反应的GMA增多,反应生成的支链增加,破坏了PET的结构规整性。

图8所示扩链剂质量分数为20%的PET共混



1—纯PET; 2—PET / PMMA-GMA8[#](10%);
3—PET / PMMA-GMA8[#](15%); 4—PET / PMMA-GMA8[#](20%);
5—PET / PMMA-GMA8[#](25%)

图7 不同PMMA-GMA8[#]含量的PET共混物的DSC降温曲线
物以10℃/min的速率降温的DSC曲线。由图8可以看出,随着扩链剂中GMA聚合度的增加,共混物的结晶温度较纯PET降低,结晶峰峰值降低,峰面积减小。这也是由于扩链剂中GMA含量越多,与PET反应的环氧基团越多。



1—纯PET; 2—PET / PMMA; 3—PET / PMMA-GMA4[#];
4—PET / PMMA-GMA8[#]

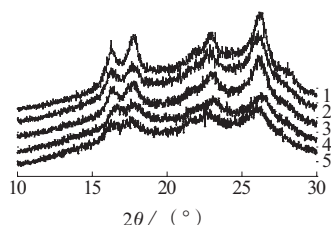
图8 扩链剂质量分数为20%的PET共混物的DSC降温曲线

2.3 大分子环氧扩链剂对PET结晶性能的影响

图9所示纯PET及加入扩链剂后的PET共混物在相同测试条件下测得的XRD曲线。从图9可以看出,试样在不经任何处理时,XRD曲线上有4个类似于结晶物质特征的衍射峰,同时还包含有非晶态物质的散射的特征信息;随着扩链剂含量的增加,PET的衍射峰强度明显减弱,结晶能力下降,与DSC中的结论一致。在考虑到影响结晶的几个因素中,最主要的是温度,故通过改变温度,选择适当条件进行处理,从而观察其结晶状态。经180℃热处理后的PET/PMMA-GMA8[#]共混物的XRD曲线如图10所示。随着扩链剂含量的增加,处理后的共混物出现4个衍射峰并且衍射峰强度明显减弱。为了研究扩链剂在不同热处理条件下对共混物结晶行为的影响,选择处理温度为180℃的共混物及未经过处理的共混物,所得XRD曲线如图11所示。

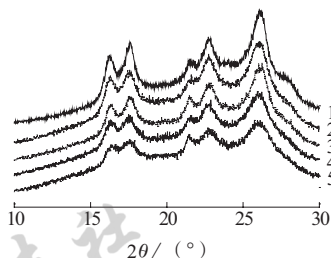
由图11可知,处理后的共混物与未处理的共混物相比,多出现1个小衍射峰,这说明适当的热处理

对PET的结晶行为有影响,但影响不大。



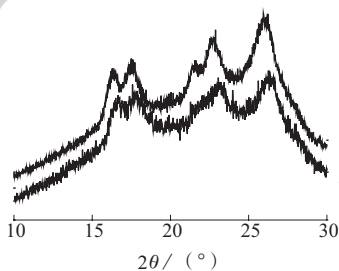
1—纯PET; 2—PET / PMMA-GMA8[#](10%);
3—PET / PMMA-GMA8[#](15%); 4—PET / PMMA-GMA8[#](20%);
5—PET / PMMA-GMA8[#](25%)

图9 未经处理的PET/PMMA-GMA8[#]共混物的XRD曲线



1—纯PET; 2—PET / PMMA-GMA8[#](10%);
3—PET / PMMA-GMA8[#](15%); 4—PET / PMMA-GMA8[#](20%);
5—PET / PMMA-GMA8[#](25%)

图10 经180℃热处理后的PET/PMMA-GMA8[#]共混物XRD曲线



1—加热180℃; 2—未处理

图11 未经处理和经180℃热处理后的PET/PMMA-GMA8[#]共混物的XRD曲线

3 结论

(1) 随着扩链剂用量及聚合度的增加,PET共混物的扭矩明显提高。

(2) 大分子环氧扩链剂的引入对PET共混物的热性能有影响,随着扩链剂用量及聚合度的增加,共混物结晶温度较纯PET减小,结晶峰值降低,峰面积减小。

(3) PET共混物经热处理后结晶行为发生变化。

参考文献

- [1] Mutsumasa K, Akhtar S. Structural, rheological, and mechanical properties of ternary blends of PEN, PET, and liquid crystalline polymer[J]. Polym Eng Sci, 1999, 39:1480-1488.
- [2] Giriya B G, Sailaja R R N, Madras G. Thermal degradation and mechanical properties of PET blends[J]. Polym Degrad Stabil,

- 2005, 90:147-153.
- [3] Torres N, Robin J J, Bountvin B. Chemical modification of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) by adding of chain extenders during processing[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 79:1 816-1 824.
- [4] Xiao Liren, Wang Hai, Qian Qingrong, et al. Molecular and structural analysis of epoxide-modified recycled poly(ethylene terephthalate) from rheological data[J]. Polym Eng Sci, 2012, 52:2 127-2 133.
- [5] Awaja F, Daver F, Koslor E. Recycled poly(ethylene terephthalate) chain extension by a reactive extrusion process[J]. Polym Eng Sci, 2004, 44:1 579-1 587.
- [6] Nascimento C R, Azuma C, Bretas R, et al. Chain extension reaction in solid-state polymerization of recycled PET: The influence of 2,2'-bis-2-oxazoline and pyromellitic anhydride[J]. J Appl Polym Sci, 2010, 115:3 177-3 188.
- [7] Dhavalikar R, Yamaguchi M, Xanthos M. Molecular and structural analysis of a triepoxide-modified poly(ethylene terephthalate) from rheological data[J]. J Polym Sci Part A: Polym. Chem, 2003, 41:958-969.

我国的塑料机械仿制现象较为严重

塑料机械在我国的工业领域属于发展比较迅猛的产业,但在高兴的同时,也存在着诸多问题,仿制现象严重便是其中之一,原因在于绝大部分尤其是中低端企业没有自主知识产权的技术。

塑料机械行业内认为,多数国产塑料机械产品如果去掉进口的关键部件和核心技术,剩下的就只是一堆钢材。据了解,塑料机械产品的市场在塑料加工领域,而我国这一领域的企业规模普遍较小,产能过于分散,产业集中度不高,造成市场低水平竞争。

有相当部分的企业只生产基本没有技术含量的日用塑料制品和简单的工业用品,且依靠劳动力成本低的优势,以低价进入市场。这样,大部分下游制品企业缺乏使用高技术塑料机械提高产品档次的能力,只满足于一般的加工。由于下游企业没有需求,塑料机械生产企业的技术创新难以获得市场回应,技术创新的冲动受到很大抑制。

因此要使我国的塑料机械水平尽快与世界接轨,单纯地靠引进国外技术是不够的,必须从前沿技术的自主研发入手,改变我国塑料机械水平的落后局面。

目前塑料机械技术在环保节能、可持续发展的研究上,我国与发达国家处于同一起跑线,差距不明显,国内企业可以从该领域着手,以此为契机,开拓高端市场,凭借高技术含量的产品改变我国塑料机械产业“大而不强”的局面,增强在国际市场的竞争力。

因此,对于竞争激烈、技术含量很高的塑料机械产业领域来说,唯有创新科技才能引领未来。(慧聪网)

环保可降解塑料医药瓶成热点

目前,随着可降解材料的不断出世,塑料医药瓶也加入了该行列,医药瓶是产销量最大的医用塑料制品之一。随着国内医疗产业的快速发展,国内医药瓶的用量将会呈现大幅的增长。

据尚普咨询发布的《2012~2016 年中国医药产品行业深度调研与投资战略规划分析报告》显示,部分国产医用塑料制品的优势逐渐减小,出口产品仍然以低端为主,而市场上需求量较大的塑料医药瓶产品的研发与生产及市场扩张仍有待加强。

当前,在国外,对于在微生物的作用下可完全分解为低分子化合物的塑料的研究越来越多。该类塑料的特点是贮存运输方便,只需保持干燥,不需避光,应用范围广,不但可以用于农用地膜、包装袋,而且广泛用于医药领域。随着现代生物技术的发展,生物降解塑料越来越受到重视,已经成为研究开发的新一代热点。

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。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。这种可降解包装运用到医药行业中,将会促进行业更好地发展。

对此,国内的中空设备制造商应当以此为契机,把握塑料药瓶的发展趋势,研发新型高效、高性能的药瓶成型设备,努力缩短与国际先进技术及设备的差距。(慧聪网)

和氏璧化工展示医疗设备领域配套解决方案

和氏璧化工凭借多年对医疗器械行业的探索,在 2013 年中国国际医疗设备设计与技术展览会(MEDTEC2013)上展示了独具和氏璧特色的优势产品及配套解决方案。

除此之外,和氏璧化工还带来了公司自主研发的创新知识管理系统——KM 知识管理系统。在网站上所有的产品都可以做到“一览无遗”,便捷和使用简单, KM 知识管理系统力求把复杂的工作变得简单和有效,减少反复的沟通“接触点”,以此拉近与客户、与供应商彼此的距离并使得工作更透明化,伙伴们能彼此快速分享产品和服务,有效地跨越和氏璧本身为客户提供解决方案的“知识鸿沟”。和氏璧化工为更好地配套服务客户,还创新性地推出了易货平台,该平台致力于盘活积压资金,平衡化工产业链产能。和氏璧化工不再是单纯的材料供应商,它会在需求和供应间起到平衡作用,按需求制定解决方案。

MEDTEC CHINA 已在我国成功举办 9 年,无疑已发展成为我国医疗器械制造业具有领导地位的专业展会,是行业发展的风向标,该展会的盛大召开圆满落幕也彰显了医疗设备领域欣欣向荣的蓬勃发展势头。

和氏璧化工作为优质参展商之一,更是对促进推动医疗设备行业更好的发展有着责无旁贷的责任,为该行业带来更多未来创新的解决方案,是和氏璧化工公司今后的一个重要课题。(工程塑料网)