

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.08.002

PET-PEN 共聚酯对 PET/PEN 共混物的增容作用及其机理

吴唯,王涛,钟宇华,姜卉

(华东理工大学材料科学与工程学院,中德先进材料联合研究中心,上海 200237)

摘要: 使用聚对苯二甲酸乙二酯(PET)-聚萘二甲酸乙二酯(PEN)无规共聚酯作增容剂,通过双螺杆挤出机熔融共混,制备了不同 PET-PEN 共聚酯用量的 PET/PEN 共混物,采用差示扫描量热分析、热重分析、热变形温度测试以及力学实验等方法,研究了该共混物的相容性及其它性能。结果表明, PET-PEN 共聚酯对 PET/PEN 共混物具有明显的增容作用,能有效提高 PET/PEN 共混物的热稳定性,其用量越高,热稳定性提高越明显,当 PET-PEN 共聚酯用量为 15 质量份时,起始失重温度提高了 20.3℃。PET-PEN 共聚酯增容剂能提高 PET/PEN 共混物的维卡软化温度、拉伸和弯曲性能以及冲击性能,当 PET-PEN 共聚酯用量为 5 质量份时,增容改性的综合效果最好。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二酯-聚萘二甲酸乙二酯共聚酯;聚对苯二甲酸乙二酯;聚萘二甲酸乙二酯;共混;增容

中图分类号: TQ323.41 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2012)08-0010-05

Compatibilizing Effect of PET-PEN Copolyester on PET/PEN Blends and Its Mechanisms

Wu Wei, Wang Tao, Zhong Yuhua, Jiang Hui

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology,

Sino-German Joint Research Center of Advanced Materials, Shanghai 200237, China)

Abstract : With PET-PEN random copolyester as compatibilizer, PET / PEN blends with different PET-PEN copolyester content were prepared by means of twin-screw extruder. The compatibility and other properties of the blends were investigated by DSC, TG, heat distortion temperature test and mechanical test etc.. The results showed that PET-PEN copolyester had significant compatibilizing effect on PET / PEN blends and could improve the thermal stability of the blends effectively. The higher PET-PEN copolyester content was, the more thermal stability of PET / PEN blends was improved. The starting temperature of weight loss increased by 20.3℃ when PET-PEN copolyester content was 15 phr. The vicat softening temperature, tensile and bending properties, impact toughness of PET / PEN blends were improved by PET-PEN copolyester. The comprehensive properties of the blends were best when PET-PEN copolyester content was 5 phr.

Keywords : PET-PEN copolyester ; PET ; PEN ; blending ; compatibilization

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)以其价格低廉、质轻、无毒、外观洁净透明等优点,在饮料包装领域得到广泛应用,但其强度、耐热性一般,不能灌装热的饮料或食品。聚萘二甲酸乙二酯(PEN)是一种新型高性能聚酯,具有比 PET 优异的热性能、阻隔性、力学性能及化学稳定性,但 PEN 价格昂贵,限制了其应用和发展。因此通过 PET 和 PEN 共混的方法,结合 PET 的经济性和 PEN 的优良性能,可达到既降低成本又改善其产品性能的目的^[1-3]。

但 PET 和 PEN 的物理共混物为不相容体系,只有在共混物加热至熔融状态并保持一定时间,发生酯交换反应生成 PET-PEN 共聚酯后,通过其对 PET 与 PEN 的增容作用,使该共混物的性能得以发

挥^[4-5]。但 PET 与 PEN 在熔融态高温下共混时间较长,虽能发生有效的酯交换反应,但共混组分降解十分明显,使共混物的性能变差^[6]。

笔者采用第 3 组分 PET-PEN 共聚酯作增容剂,与 PET 和 PEN 共混,研究在不延长熔融共混时间的前提下,提高 PET 与 PEN 的相容性及其共混物综合性能的材料组成和共混物性能,并阐述其机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PEN : 8065S, 日本帝人公司;

联系人: 吴唯,教授,博士生导师,研究方向为新型功能性高分子材料及复合材料

收稿日期: 2012-06-07

PET: CB651S, 远纺工业(上海)有限公司;

PET-PEN 共聚酯: 上海石油化工股份有限公司涤纶事业部;

使用苯酚-四氯乙烷混合溶剂(质量比为 3:2), 在 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 测得 PET, PEN, PET-PEN 共聚酯的特性黏度分别为 0.746, 0.543, 0.687 dL/g。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: TE-34 型, 螺杆直径为 34 mm, 长径比为 28, 化工部化工机械研究院;

注塑机: CJ80M2 型, 震德塑料机械厂有限公司;

核磁共振波谱(NMR)仪: Advance 500 型, 瑞士 Bruker 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-1 型, 美国 Perkin-Elmer 公司;

热重(TG)分析仪: TGA2910 型, 美国 TA 公司;

热变形维卡测定仪: XRW-300 型, 吉林大学科教仪器厂;

万能试验机: CMT4204 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: UJ-40 型, 承德材料实验机厂。

1.3 共混工艺

表 1 为 PET/PEN/PET-PEN 共混材料的配方。按表 1 材料配方, 分别将 PET, PEN 和 PET-PEN 在 140°C 真空干燥 16 h, 紧接着在双螺杆挤出机上熔融共混, 挤出, 造粒。螺杆转速为 24 r/min, 共混温度为 $250 \sim 280^\circ\text{C}$ 。

表 1 PET/PEN/PET-PEN 共混材料配方

试样编号	PET/PEN/PET-PEN 质量比
1 [#]	85 / 15 / 0
2 [#]	85 / 15 / 1
3 [#]	85 / 15 / 3
4 [#]	85 / 15 / 5
5 [#]	85 / 15 / 9
6 [#]	85 / 15 / 15

1.4 试样制备

粒料经真空干燥后用注塑机注塑成标准测试试样, 注塑温度为 $270 \sim 275^\circ\text{C}$, 模温为 25°C 。

1.5 性能测试

NMR 分析: 测试核磁共振氢谱(^1H NMR), 以氘代三氟乙酸(CF_3COOD)为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标。

DSC 分析: 先升温至 290°C , 恒温 3 min, 消除热历史, 然后降温至室温, 再升温至 290°C , 记录第二次升温曲线及其数据。升温与降温速率均为

$10^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气流量为 $20\text{ mL}/\text{min}$, 全程氮气保护。

TG 分析: 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试温度范围为室温至 700°C , 空气气氛, 样品质量约 5 mg。

维卡软化温度测试: 按 GB/T 1633-2000 测试共混材料的维卡软化温度, 升温速率为 $120^\circ\text{C}/\text{h}$, 载荷为 5 kg。

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试。

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试。

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 PET-PEN 共聚酯的 ^1H NMR 分析

图 1 为 PET-PEN 共聚酯的 ^1H NMR 谱图。由于共聚酯中乙烯基的质子共振峰对其 TT, TN, NN (T 表示苯环, N 表示萘环) 3 种序列分布敏感, 可利用 ^1H NMR 法确定 PET-PEN 共聚酯的组成、数均序列长度和无规度等结构参数, 测试结果见表 2。

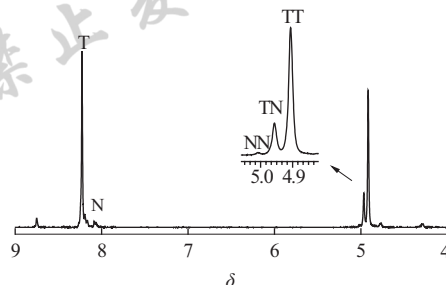


图 1 PET-PEN 共聚酯的 ^1H NMR 谱图

表 2 PET-PEN 共聚酯的结构参数

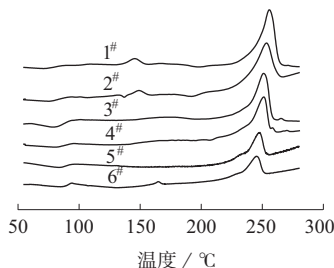
PET-PEN 共聚酯组成	3 种序列的摩尔分数	数均序列长度	无规度
(T, N 链段物质的量比)	f_{TT} f_{TN} f_{NN}	L_{NT} L_{NN}	r
0.874 : 0.126	0.763 0.222 0.015	7.874 1.068	1.06

由表 2 可见, PET-PEN 共聚酯的 r 接近于 1, 分布接近于无规。对于大多数聚合物共混物, 添加两种组分的嵌段共聚物作为增容剂, 可以增强两相之间的界面作用, 使共混体系得以稳定。但嵌段共聚物的合成成本高, 容易发生相的聚集, 很难在两相之间分散开。有关研究证明, 长链无规共聚物的增容效果好于嵌段共聚物^[7], 无规共聚物分子链可以在两相之间反复穿插, 并与相组分形成分子间缠结, 有效降低表面张力。因此, 笔者采用 PET-PEN 无规共聚酯作为增容剂, 研究其对 PET/PEN/PET-PEN 共混物性能的影响。

2.2 PET-PEN 共聚酯对 PET/PEN/PET-PEN 共混物的增容作用

图 2 为不同 PET-PEN 共聚酯用量下, PET/

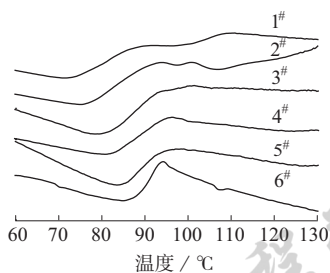
PEN/PET-PEN 共混物的 DSC 升温曲线,图 3 为图 1 中放大的玻璃化转变温度 (T_g) 区 DSC 升温曲线。表 3 为 DSC 升温曲线的测试数据。



PET/PEN/PET-PEN 质量比: 1[#]—85/15/0; 2[#]—85/15/1;
3[#]—85/15/3; 4[#]—85/15/5; 5[#]—85/15/9; 6[#]—85/15/15

图 2 不同 PET-PEN 用量的 PET/PEN/PET-PEN

共混物的 DSC 升温曲线



PET/PEN/PET-PEN 质量比: 1[#]—85/15/0; 2[#]—85/15/1;
3[#]—85/15/3; 4[#]—85/15/5; 5[#]—85/15/9; 6[#]—85/15/15

图 3 不同 PET-PEN 用量的 PET/PEN/PET-PEN 共混物

放大的 T_g 区 DSC 升温曲线

表 3 PET/PEN/PET-PEN 共混物升温过程中的 DSC 特征参数

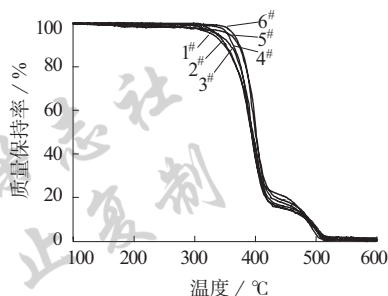
试样编号	$T_{g, PET} / ^\circ C$	$T_{g, PEN} / ^\circ C$	$T_m / ^\circ C$	$\Delta H_m / J \cdot g^{-1}$
1 [#]	81.8	104.7	255.5	39.7
2 [#]	83.9	100.3	253.5	38.1
3 [#]	87.1	100.2	250.8	36.5
4 [#]	89.4		250.7	32.2
5 [#]	90.2		246.9	26.9
6 [#]	91.2		244.5	23.5

由图 2、图 3 和表 3 可见, PET/PEN 共混物存在两个 T_g , 其中, 低者是 PET 的 T_g , 高者是 PEN 的 T_g 。加入 PET-PEN 共聚酯后, $T_{g, PET}$ 和 $T_{g, PEN}$ 迅速靠拢, PET-PEN 用量越高, 两者靠拢程度越大, 当用量达到 5 质量份时, 只呈现一个 T_g 。说明 PET-PEN 共聚酯对 PET/PEN 共混物起到明显的增容作用。这种增容作用是由于 PET-PEN 共聚酯上的两种链段分别与 PET 和 PEN 的结构相同或相似, 能较好地相容, 导致其在熔融共混中通过粒子间的分散与聚并, 较容易地分散到 PET 和 PEN 两相的界面, 起到物理偶联作用, 提高了共混各组分的均匀分散, 形成稳定的相形态结构, 提高了共混物的综合性能。

由表 3 可见, 共混物的熔点 (T_m) 及熔融焓 (ΔH_m) 都随 PET-PEN 共聚酯用量的增加而下降, 说明 PET 与 PEN 相容性的提高, 使 PEN 上苯环的位阻效应, 通过 PET-PEN 共聚酯传递给了 PET 组分, 使共混物整体的结晶度下降, 结晶结构松散。这从另一侧面证明 PET-PEN 共聚酯对共混物增容效果的存在。

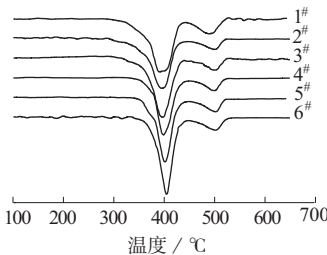
2.3 PET-PEN 共聚酯对 PET/PEN/PET-PEN 共混物热稳定性的影响

图 4、图 5 分别为空气气氛下不同 PET-PEN 共聚酯用量的 PET/PEN/PET-PEN 共混物的 TG 与差分热重 (DTG) 曲线, 表 4 为 TG 和 DTG 分析结果。



PET/PEN/PET-PEN 质量比: 1[#]—85/15/0; 2[#]—85/15/1;
3[#]—85/15/3; 4[#]—85/15/5; 5[#]—85/15/9; 6[#]—85/15/15

图 4 不同 PET-PEN 共聚酯用量下共混物的 TG 曲线



PET/PEN/PET-PEN 质量比: 1[#]—85/15/0; 2[#]—85/15/1;
3[#]—85/15/3; 4[#]—85/15/5; 5[#]—85/15/9; 6[#]—85/15/15

图 5 不同 PET-PEN 共聚酯用量下共混物的 DTG 曲线

表 4 TG 和 DTG 分析结果

试样编号	起始失重温度 / $^\circ C$	最大热失重速率温度 / $^\circ C$		终止失重温度 / $^\circ C$
		T_{max1}	T_{max2}	
1 [#]	315.7	395.4	495.5	524.2
2 [#]	319.4	395.7	502.2	524.7
3 [#]	320.5	396.5	502.9	524.9
4 [#]	326.6	398.6	503.7	525.3
5 [#]	334.8	401.3	505.0	526.1
6 [#]	336.0	403.5	505.2	529.9

由图 4 和图 5 可见, PET/PEN/PET-PEN 共混物有两个失重阶段: 第 1 个失重阶段在 310 ~ 450 $^\circ C$, 失重十分明显, 这是共混物中 PET, PEN 和 PET-PEN 因水解使大分子裂解成更小分子或链段的过程, 并伴随一定程度的氧化反应, 其中较小分子

的降解产物以气态形式逸出。第 2 个失重阶段在 450 ~ 540℃, 属于体系中上述降解后的较小分子或链段进一步断裂为小分子并逸出的过程, 部分可能会产生其它氧化产物。共混物的上述热降解特征与纯 PET 相似。

但由表 4 发现, 起始失重温度、终止失重温度及最大热失重速率温度 $T_{\max 1}$, $T_{\max 2}$ 均随 PET-PEN 共聚酯用量的增加而升高。当 PET-PEN 共聚酯用量为 15 质量份时, 起始失重温度提高了 20.3℃, 表明 PET-PEN 共聚酯能提高共混物的热稳定性, 其用量越高, 这一效应越明显。PEN 分子因存在萘环和较多的共轭双键, 与 PET 相比, 热分解所需的温度和能量更高。PET-PEN 共聚酯通过提高 PET 与 PEN 的界面相容性, 将 PEN 的这种热分解特性部分地传递到连续相 PET, 从而提高了共混物的热稳定性。

2.4 PET-PEN 共聚酯对 PET/PEN/PET-PEN 共混物维卡软化温度的影响

图 6 为 PET-PEN 共聚酯用量对 PET/PEN/PET-PEN 共混物维卡软化温度的影响。

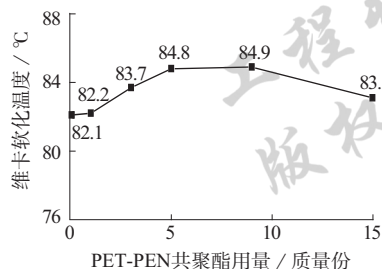


图 6 PET-PEN 用量对共混物维卡软化温度的影响

由图 6 可见, 添加 PET-PEN 共聚酯后, PET/PEN/PET-PEN 共混物的维卡软化温度提高, 随着共聚酯用量的增加, 其提高幅度先增大后减小。共混物 PEN 组分上萘环的分子链旋转活化能大, 发生等量形变所需的能量高于 PET。当 PET-PEN 共聚酯增加 PET 和 PEN 两者的相容性后, PEN 的上述热形变特征通过该增容剂部分传递给 PET, 结果使共混物的维卡软化温度提高。但如前所述, 这种增容作用会导致共混物的结晶度下降和结晶结构松散, 因此过量添加 PET-PEN 共聚酯后, 因共混物结晶的上述变化使维卡软化温度的提高幅度有所下降。

2.5 PET-PEN 共聚酯对 PET/PEN/PET-PEN 共混物力学性能的影响

图 7 和图 8 分别为 PET-PEN 共聚酯用量对 PET/PEN/PET-PEN 共混物拉伸性能、弯曲性能和

冲击性能的影响。

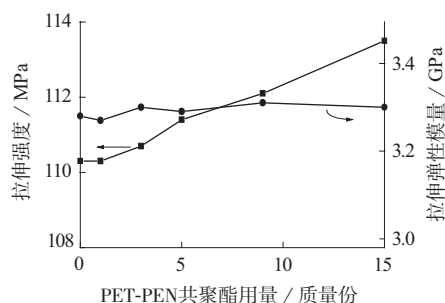


图 7 PET-PEN 用量对共混物拉伸强度和拉伸弹性模量的影响

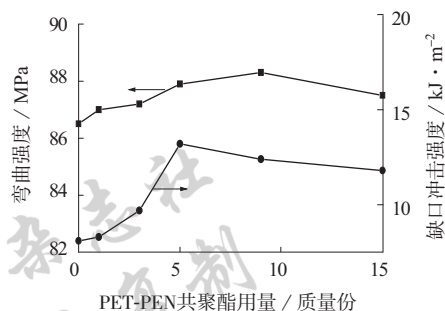


图 8 PET-PEN 用量对共混物弯曲强度和冲击强度的影响

从图 7 和图 8 可以看出, 添加 PET-PEN 共聚酯可提高 PET/PEN/PET-PEN 共混物的力学性能, 除拉伸强度外, 当 PET-PEN 共聚酯用量为 5 质量份时, 力学性能的改善效果最好。PET/PEN 共混物是微观分相结构, 通常 PET 为连续相, PEN 为分散相, 力学性能一方面取决于连续相力学性能的好坏, 另一方面也与两相的界面强度相关。而 PEN 由于萘环的存在, 其力学性能优于 PET。PET-PEN 共聚酯的增容作用, 使得 PEN 组分的力学性能优势对 PET 连续相的贡献度明显增加, 最终使共混物的力学性能提高。也是因为前述共聚酯对共混物结晶的影响, 当过量添加 PET-PEN 共聚酯时, 共混物力学性能的改善程度有所削弱。

3 结论

PET-PEN 共聚酯对 PET/PEN 共混物具有明显的增容作用, 使共混各组分的均匀分散性提高, 形成稳定的相形态结构。PET-PEN 共聚酯能有效提高 PET/PEN 共混物的热稳定性, 且用量越高, 热稳定性提高越明显。PET-PEN 共聚酯能提高 PET/PEN 共混物的维卡软化温度、拉伸和弯曲性能以及冲击性能。当 PET-PEN 共聚酯用量为 5 质量份时, 增容改性的综合效果最好。

参考文献

- [1] 李桂娟, 任秀艳, 周恩乐, 等. PET/PEN 共混体系结构与性能研

- 究进展[J]. 高分子通报, 2005, 29 (4): 31-35.
- [2] 苗迎春, 高绪珊, 王春兰. PET/PEN 共混物的相容性与酯交换反应[J]. 高分子学报, 2006 (1): 87-91.
- [3] 宋月华, 李文刚. PET/PEN 共混体系的研究进展[J]. 合成技术及应用, 2010, 25 (2): 37-40.
- [4] Ihm D W, Park S Y, Chang C G, et al. Miscibility of poly (ethyleneterephthalate)/poly (ethylene2,6-naphthalate) blends by transesterification [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34 (14): 2841-2850.
- [5] Khonakdar H A, Golriz M, Jafari S H, et al. Correlation of sequence block lengths and degree of randomness with melt rheological properties in PET / PEN blends [J]. Macromol Mater Eng, 2009, 294 (4): 272-280.
- [6] 苗迎春, 吉振坡. 高阻隔耐热 PET/PEN 饮料瓶的研制[J]. 工程塑料应用, 2007, 35 (5): 43-47.
- [7] Dai C A, Dair B J, Dai K H, et al. Reinforcement of polymer interfaces with random copolymers [J]. Phys Rev Lett, 1994, 73 (18): 2472-2475.

沙特基础扩大 Stamax PP 复合树脂产能

沙特基础创新塑料计划在其位于比利时亨克 (Genk) 的工厂中增设一条新的生产线, 用于扩大 Stamax 品牌 PP 复合树脂。Stamax 是一种长玻纤 PP 复合材料, 被欧洲汽车制造商广泛采用以替代关键部件如前端模块和车门模块中的钢铁, 并可提供轻质解决方案以提高燃油效率并降低气体排放, 同时通过设计优化降低系统成本并提供更为高效的生产循环。

(工程塑料网)

2012 年 7 月份塑料市场点评

2012 年 6 月份, 我国进出口总值 3 286.9 亿美元, 同比增长 9%。其中出口 1 802.1 亿美元, 增长 11.3%; 进口 1 484.8 亿美元, 增长 6.3%; 贸易顺差 317.3 亿美元, 扩大 42.9%。今年上半年, 我国外贸进出口总值 18 398.4 亿美元, 同比增长 8%。其中出口 9 543.8 亿美元, 增长 9.2%; 进口 8 854.6 亿美元, 增长 6.7%; 贸易顺差 689.2 亿美元, 扩大 56.4%。7 月份, 汇丰中国制造业采购经理指数 (PMI) 升至 5 个月来新高, 为 49.5% (6 月份为 48.2%), 据汇丰表示, 7 月 PMI 的反弹主要受益于产出拉动。PMI 低于 50%, 表明中国制造业仍未摆脱困境。不过作为先行性指标, 该指数上升也暗示经济透露出回暖信号。表 1 列出 7 月份塑料市场行情。

表 1 2012 年 7 月份塑料市场行情

产品	月初价格 / 元 · t ⁻¹	月末价格 / 元 · t ⁻¹	涨跌幅 /%	
通用塑料	薄膜级 PE-LD	10 200	10 300	0.98
	拉丝级 PP	11 000	11 050	0.45
	注塑级 PP	11 050	11 000	-0.45
	注塑级 PE-HD	10 550	10 550	0
	拉丝级 PE-HD	11 400	11 400	0
	薄膜级 PE-LLD	10 100	10 100	0
	电石法 5 型 PVC	6 350	6 380	0.47
	ABS	15 400	15 150	-1.62
PS	11 300	11 500	1.77	
工程塑料	PA66	23 800	23 000	-3.36
	PMMA CM205	18 300	17 800	-2.73
	PA6	21 500	21 500	0
	PC1100	19 000	18 900	-0.53
	POM M90	10 000	9 900	-1
	PET	9 300	9 600	3.2

1 通用塑料

本月国内 PVC 市场走势疲弱, 呈现波浪式前进。下游开工无提升, 需求疲弱, 市场成交量无明显改善, 影响本月市

场波动的原因主要在于宏观基本面的变动。月初欧盟峰会就解决欧洲债务问题达成突破性协议, 国际原油出现罕见性暴涨, 带动 PVC 期货止跌反弹, 现货市场跟随一度拉涨。但此次拉涨缺乏基本面实质性支撑, 且 7 月 9 日本应该落实峰会决定的欧洲财长会议被推迟到了下一次, 欧债危机担忧情绪再度升温。月中期随着对美国宽松货币政策预期的升温, 市场止跌反弹, 但欧洲经济数据疲弱, 欧债危机利空频现, 打压期货市场商家心态, 月底现货市场持续弱势低迷态势。

7 月初, 原油大幅反弹, 聚烯烃石化企业趁机连续上调出厂价, 对市场的支撑力度明显走强, 市场看涨心态急剧升温。由于大部分贸易商一直维持低库存跟单操作, 因此库存压力不大, 市场报价跟随石化上涨步伐一路走高。但随着 6 月份经济数据的公布, 偏空的经济数据导致市场担忧情绪有所升温; 加之下游工厂对高企的货源成本抵触心理较强, 备货意愿更显清淡, 需求乏力导致贸易商出货难度加大, 为了完成本月的计划量, 部分出货压力较大的贸易商最终选择小幅让利促成交。中旬开始, 石化各个大区纷纷下调出厂价, 弱势整理行情贯穿整个中下旬市场。7 月份, 聚烯烃市场前涨后跌, 上涨时间较为短暂, 上冲速度却较快。经过中下旬的持续阴跌, 月末市场价格失去月初上涨的高地。

2 工程塑料

7 月份, PC 市场进入传统淡季, 因缺乏刚性需求有效支撑, 市场宽泛震荡。月初欧洲债务危机取得进展, 欧元汇率飙升, 股市和大宗商品暴涨, 国际油价急涨 7%, 在外围利好的烘托下, PC 场内交投气氛略显活跃, 加之多数贸易商前期库存消化殆尽, 市场存补货需求, 在贸易商的跟进炒作下, 市场报盘稳中有升, 其中低端料涨幅明显, 中高档稳中向好。上旬结束后笼罩在市场的因素淡去, 而国内企业因库存高企传下调预期, 需求低迷重新占据影响市场走势的主导地位, 中旬市场进入整理阶段直至月中, 月中后国际原油七连涨, 商品市场受提振再启涨势, 单体双酚 A 强势回归为 PC 反弹埋下伏笔, PC 生产企业为缓解生产成本压力, 多将美金价格试探性上调, 现货市场低价盘随即消失, 市场行情好转, 中间商及下游工厂适当入市采购, 成交放量略有改观。临近月底油价结束连涨, 欧债危机再起波澜, 多空外围利空齐发下, PC 市场开始回调, 气氛转淡。长线来看, 市场缺乏有效支撑, 弱势调整仍是主调。

(卓创资讯)