

PET/MMT 纳米复合材料的制备及其在液体包装中的应用

李晓俊 刘小兰

李铭新

(山东省科学院新材料研究所, 济南 250014) (青岛 DIC 精细化学有限公司, 青岛 266101)

摘要 针对聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 熔体强度差、结晶速率慢、尺寸稳定性差等缺点, 利用蒙脱土 (MMT) 的可膨润性和层间的阳离子可交换性, 采用有机处理的 MMT 对 PET 进行改性, 采用熔融插层共聚法制得 PET/MMT 纳米复合材料。该复合材料的结晶速率快, 对气体、液体的阻隔性好, 强度、模量、热变形温度高, 且透明、无毒、无味, 不易破碎, 完全可应用于茶饮料、油品及碳酸类饮料等液体的包装。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯 蒙脱土 纳米复合材料 液体包装

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 是一种饱和线性热塑性工程塑料。PET 瓶质轻、强度高、无色透明、表面光泽度高、呈玻璃状外观, 可塑性和力学性能好, 且无毒、无味。近年来, 普通 PET 瓶已被广泛应用于碳酸类饮料、矿泉水及纯水的包装, 成为全球最主要的饮料包装形式。然而, PET 在应用方面存在一些制约因素: 熔体强度差、结晶速率较慢、尺寸稳定性差, 不能满足工业上快速注射成型的需要。加入成核剂虽有助于 PET 结晶速率的提高, 但成核剂价格昂贵, 成为制约其大规模应用的一个“瓶颈”。

蒙脱土 (MMT) 具有可膨润性和层间的阳离子可交换性。笔者巧妙地利用它的这两个特性, 用经有机化处理的 MMT 对 PET 进行熔融插层共聚, 制得 PET/MMT 纳米复合材料, 应用于瓶级 PET 的生产并取得了很好的效果。

1 原材料

钠基 MMT: 粉状, 粒径 20 ~30 μm , 阳离子交换容量为 1 mmol/g, 西安矿物化工研究所;

PET 树脂: 瓶级, 扬州瑞邦化工技术有限公司;

大分子分散剂: 市售。

2 PET/MMT 纳米复合材料瓶的制备

2.1 钠基 MMT 的有机化处理

MMT 层间有大量的无机离子, 对有机化合物呈疏性, 影响与 PET 的相容性。采用有机阳离子交换金属离子使 MMT 有机化, 使得其对插层的 PET 有了良好的亲和性, 从而使 PET 较容易进入 MMT 的层间^[1]。同时, 在离子交换过程中, MMT 粒子表面形成离子键, 产生了较强的物理吸附力, 保证了 MMT 在插层工艺过程中具有很好的稳定性。

采用离子交换处理, 以交换 MMT 层间的碱金属阳离子。这种交换处理是在水或其它极性溶剂中进行的。将钠基 MMT 加水制成 4% 的悬浮液, 在强

烈搅拌下升温至 80℃, 加入对氨基苯甲酸盐处理剂, 控制钠基 MMT 与氨基苯甲酸盐的质量比为 1 : 1.3。在 30 min 内逐渐升温至 100℃, 保持 1 h, 自然冷却至室温, 过滤, 并用去离子水洗涤直至检测不出游离的处理剂, 真空 110℃干燥至恒重, 再次研磨至所需粒径。

2.2 PET/MMT 纳米复合材料及切片的制备

采用聚合物熔融挤出插层法^[2]具有工艺简单、成本低、易工业化等特点。

为了制得均匀的 PET/MMT 纳米复合材料, 采用两步法: 第一步, 将充分干燥的 PET 树脂、大分子分散剂、有机化 MMT 按一定比例在高速搅拌机中混合均匀, 再用双螺杆挤出机熔融共混、造粒, 制得母料; 第二步, 将充分干燥的母料、PET 树脂混匀, 再经过双螺杆挤出机熔融共混、造粒, 制得 PET/MMT 纳米复合材料。具体工艺流程见图 1。

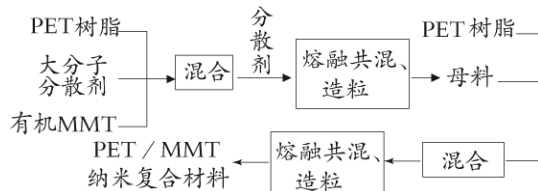


图1 PET/MMT 纳米复合材料的制备工艺流程

将制得的 PET/MMT 纳米复合材料加工成瓶级切片, 其加工流程见图 2。

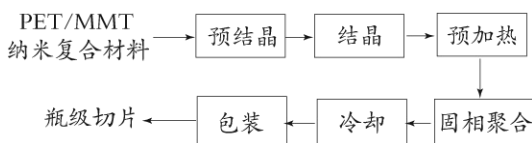


图2 PET/MMT 纳米复合材料瓶级切片的加工流程

2.3 PET/MMT 纳米复合材料瓶的生产路线

采用注-拉-吹成型工艺制备 PET/MMT 纳米

复合材料瓶。其工艺过程为,先注射有底瓶坯,冷却后由输送带连续送至加热炉(红外线或电加热),经加热至拉伸温度,然后纳入吹塑模内借助拉伸棒进行轴向拉伸,最后经吹胀吹制成型^[3]。吹瓶工艺流程见图3。

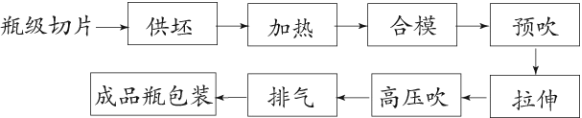


图3 吹瓶工艺流程

3 结果与分析

3.1 MMT 对 PET 结晶性能的影响

图4为PET及PET/MMT(97/3)纳米复合材料分别在290℃熔融10 min,然后以150℃/min的降温速率快速降温至50℃,再以5℃/min的升温速率升温的DSC曲线。由图4可看出,PET在153℃有冷却结晶峰,但面积比熔融峰面积略小。这表明在如此降温速率下PET都冻结为非晶态,而PET/MMT在同样的降温速率下几乎看不出冷结晶峰,它大部分冻结为晶态和微晶态。

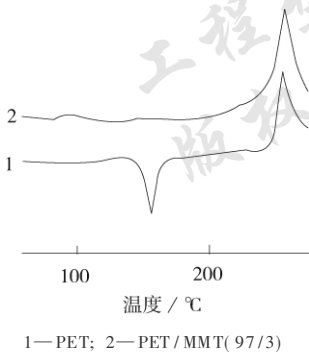
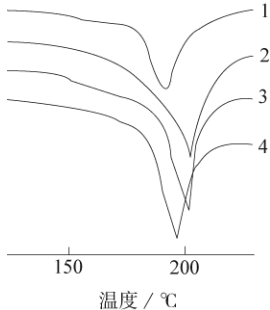


图4 PET及PET/MMT纳米复合材料的先降温后升温DSC曲线

图5为PET和不同MMT含量的PET/MMT纳米复合材料在290℃熔融10 min,然后以10℃/min的降温速率降温的DSC曲线。根据表征结晶速率快慢的两个参数——过冷温度和半峰宽可知,PET/MMT纳米复合材料的结晶速率要比PET快很多,而且MMT含量越大,结晶速率越高。这种结晶速率的加快显然与MMT的成核作用有关。MMT的异相成核对PET的结晶起到一定的促进作用,由于有机化MMT本身就是一种很好的成核剂,参与了PET链的反应,使得MMT片层在体系中的成核作用得到充分发挥,使结晶速率大大提高。

3.2 MMT 对 PET 热性能的影响

表1示出MMT对PET热性能的影响。由表1可以看出,MMT与PET插层复合后对基体的结晶结



1—PET; 2—PET/MMT(99/1);
3—PET/MMT(97/3); 4—PET/MMT(95/5)

图5 PET及PET/MMT纳米复合材料的降温DSC曲线

构和形态产生了影响,随着MMT含量的增加,PET的玻璃化转变温度 T_g 提高,熔点 T_m 降低,PET的结晶完善程度受到一定破坏。

表1 MMT对PET热性能的影响

试样组成	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
PET	190.5	256.3
PET/MMT(99/1)	198.4	248.6
PET/MMT(97/3)	211.6	236.2
PET/MMT(95/5)	223.8	221.8

MMT破坏PET结晶行为的机理,可能是由于复合材料中的纳米级无机物与PET分子之间存在着强烈的相互作用所致。根据晶体理论,MMT的层状结构可以看作是以硅氧四面体层-铝氧八面体层-硅氧四面体层为主结构的多层复合结构,铝氧八面体上的部分铝被镁置换,由于铝是三价而镁是二价,因此在层内具有过剩的负电荷。在插层之前,过剩的负电荷通过层间吸附的阳离子进行补偿。当单体通过阳离子交换插层到层间进行聚合时,将导致层状结构的破坏,进而解离成纳米级的粒子,此时体系为了达到电荷平衡,过剩的负电荷将与PET的大分子链端形成一定形式的离子键,由于这种离子键的强度较大,对于PET分子链段的运动产生了明显的阻碍作用,导致晶体的生长自由度降低,生长过程受阻,故形成的结晶不完善,晶粒尺寸也比较大,这就导致了PET/MMT纳米复合材料的熔点降低。

3.3 MMT 对 PET 阻隔性能的影响

表2示出MMT对PET阻隔性能的影响。由表2可知,MMT的加入改善了PET的阻隔性能。有机化MMT与PET树脂相容性好、结合力强,生成紧密的晶体结构,呈纳米分散的MMT粒子能够抑制PET大分子的运动,提高材料的阻隔性(针对气体和液体);同时部分PET进入MMT的片层之间,气体难于穿过PET,增加了高阻隔成分。并且由于呈纳米

分散的 MMT 粒子的尺寸小于可见光的波长, 可使 PET/MMT 纳米复合材料保持一定程度的透明性和光泽度。

表 2 MMT 对 PET 阻隔性能的影响

试样组成	O_2 透过系数 / $10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot (24 \text{ h})^{-1}$
PET	4.06
PET/MMT(99/1)	3.62
PET/MMT(97/3)	2.63
PET/MMT(95/5)	2.25

3.4 MMT 对 PET 力学性能的影响

通常 PET/MMT 纳米复合材料中的 MMT 片层厚度仅为数十纳米, PET 与 MMT 之间具有非常大的界面, 可将无机物优良的力学性能、耐热性能与聚合物的韧性有效地结合在一起^[4]。表 3 示出 MMT 对 PET 力学性能的影响。由表 3 可知, 加入 MMT 后 PET 的力学性能都显著增强。

表 3 MMT 对 PET 力学性能的影响

试样组成	拉伸强度 /MPa	拉伸弹性模量 /GPa	弯曲强度 /MPa	弯曲弹性模量 /GPa	冲击强度 / $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$
PET	56	1.2	80.1	1.8	10.6
PET/MMT(99/1)	59	1.4	88.6	1.9	13.9
PET/MMT(97/3)	66	1.7	99.3	2.4	20.6
PET/MMT(95/5)	69	1.9	103.8	2.6	22.4

4 PET/MMT 纳米复合材料瓶在液体包装中的应用

PET/MMT 纳米复合材料瓶具有高强度、高模量、高热变形温度等优异性能, 能很好地满足液体包装的要求。

4.1 在啤酒包装中的应用

目前市场上啤酒包装容器中, 玻璃容器仍占据大部分。众所周知, 玻璃容器用于啤酒包装存在着几个难以克服的缺点, 如能源浪费、破损率高、运输成本高及安全问题等^[5]。易拉罐包装由于其强度差, 只能应用于小包装且制作成本高。而 PET 材料以其质轻、强度高、可塑性好、力学性能好、耐化学试剂、无毒无味、透明美观等特性及来源丰富、价格便宜等优点备受人们关注。

啤酒对包装材料要求的一个重要指标是对气体的阻隔性, 首先要保证在 6 个月的货架期内 CO_2 损失率小于 10%, 同时 O_2 的透过量不超过 1 mL/m^3 。啤酒对 O_2 尤为敏感, 极微量的 O_2 就可以使啤酒产生异味从而影响口感, 甚至是塑料瓶体材料自身溶解的氧的渗出都会影响啤酒的品质, 塑料作为啤酒包装材料首先必须解决的就是对气体的阻隔性问

题。

将 PET/MMT 纳米复合材料进行多层复合, 即采用 PET/MMT - 阻隔层 - PET/MMT - 阻隔层 - PET/MMT 的形式获得高阻隔性能的材料应用于啤酒包装, 其 O_2 透过率见表 4。

表 4 PET/MMT 纳米复合材料多层复合制瓶的 O_2 透过率

试样组成	O_2 透过率 /%
PET	25.1
PET/MMT(99/1)	18.3
PET/MMT(98/2)	9.2
PET/MMT(97/3)	4.5
PET/MMT(95/5)	1.9

注: 阻隔层材料为 (乙烯 / 乙酸乙烯醇) 共聚物。

由表 4 可以看出, PET/MMT 纳米复合材料多层复合极大地降低了 O_2 透过率, 可以应用于啤酒包装。同时, 由于 PET/MMT 纳米复合材料热变形温度的提高, 使其耐高温性能大大提高, 有利于在啤酒加工过程中进行高温巴氏消毒。

4.2 在液态茶饮料包装中的应用

液态茶饮料中的多酚类物质及其氧化产物极易在贮藏过程中与咖啡碱、可溶性蛋白、果胶质等发生反应而形成混浊或出现沉淀; 多酚类物质还易氧化、易与铁离子形成黑色络合物从而导致饮料色泽和风味变劣; 茶汤经长时间高温杀菌, 香气容易损失且易产生熟汤味 (蒸煮味), 从而影响液态茶饮料本身的风味; 液态茶饮料多属低酸性饮料, 一般要采用高温杀菌^[6]。所以对用于茶饮料的灌装瓶有一定的特殊要求。

PET/MMT 纳米复合材料瓶可耐 120°C 高温, 完全满足茶饮料的热灌装工艺。同时 PET/MMT 纳米复合材料的高阻隔性, 充分保证茶饮料原有的色香味, 延长了其储存期。

4.3 在食用油商品包装中的应用

食用油中含有部分不饱和键, 在储存中易氧化、变质。PET/MMT 纳米复合材料瓶的耐油性好、透明、无毒、无味、不易破碎, 对 O_2 的阻隔性好, 对紫外线亦有较好的阻隔性, 可保护食用油长期免受氧化并不变质。

4.4 在碳酸类饮料包装中的应用

PET/MMT 纳米复合材料瓶具有高阻隔性, 能够很好地阻隔碳酸类饮料中 CO_2 穿过包装瓶, 保持了其可口的味道。另外 PET/MMT 纳米复合材料的强度完全满足碳酸类饮料包装耐压的要求, 是碳酸类饮料理想的包装材料。

5 结论

(1) MMT 使得 PET 的结晶速率大大提高,而且在一定范围内 MMT 含量越大效果越明显,有利于复合材料的生产并降低成本。

(2) PET/MMT 纳米复合材料对气体、液体的阻隔性好,热变形温度提高,有利于啤酒、茶饮料、食用油及碳酸类饮料等液体的包装。

(3) PET/MMT 纳米复合材料将无机物优良的力学性能、耐热性能与聚合物的韧性结合在一起,使得复合材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度等力学性能得到很大提高。

参考文献

- 1 林鸿福.制备纳米复合材料的天然矿物——蒙脱石.化工新型材料,2001,29(4):20
- 2 Kang C C. Modeling of solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate). J Appl Poly Sci, 1998, 69: 1
- 3 周正华,戴建平.我国 PET 瓶的生产应用现状及发展前景.合成技术及应用,2002,16(2):21
- 4 俞强,林明德.PET/蒙脱土纳米复合材料的结晶行为.江苏石油化工学院学报,1999,11(1):21
- 5 徐锦龙.聚酯啤酒瓶技术现状及发展趋势.合成技术及应用,2003,15(2):22
- 6 钱晓军.PET 在茶饮料中的应用.中国茶叶,1997(5):11

PREPARATION OF PET/MMT NANOCOMPOSITE AND ITS APPLICATION IN LIQUID PACKAGING

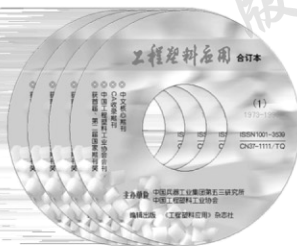
Li Xiaojun, Liu Xiaolan

Li Mingxin

(Institute of Materials, Shandong Academy of Sciences, Jinan 250014, China) (Qingdao DIC Fine Chemicals Co. Ltd., Qingdao 266101, China)

ABSTRACT Polyethylene terephthalate (PET) is modified by organic montmorillonite (MMT) to overcome the defects of PET such as low melt intensity, slow crystallization rate and dimensional stability, for MMT is expandable and the cations in its layers are exchangeable. PET/MMT nanocomposite is prepared by melting intercalation polymerization. The composite has fast crystallization rate, good barrier property to liquid and gas. The intensity, modulus and thermal deformation temperature of the composite are high. The composite is transparent, innocuous, odorless and not easy to be broken. So the composite can be used in preparing PET bottle for packaging liquids such as tea, oil and soda pop.

KEYWORDS polyethylene terephthalate, montmorillonite, nanocomposite, liquid packaging



《工程塑料应用》合订本光盘发行

1973-2004

创刊号 → 181期
(共32卷)

为满足广大读者查询、携带、收藏方便的要求,我社经过刻苦攻关、研发创新,已将《工程塑料应用》自创刊(1973年)至2004年所有刊期共32卷181期的期刊电子化,并制成《工程塑料应用》合订本光盘,现已公开发售。

利用该合订本光盘,既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、非常实用。该套合订本光盘共4张,可分盘检索也可跨盘检索。

为庆祝我刊合订本光盘发行,本刊全套光盘暂定优惠售价500元。需要订阅的读者,请立即办理订阅手续。同时本刊对订阅本套光盘的读者,将免费赠阅2005年上半年期刊(1~6期)。

邮局汇款:

收款单位:山东省济南市108信箱杂志社

邮编:250031 传真:(0531)5816706-808 5947355

电话:(0531)5816706-805,802,801 5947355

银行汇款:

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行八一分理处

帐号:1602001209014424079