

PET/PET-co-PEN 共混物的中空吹塑研究

苗迎春^{1,2} 高绪珊³ 刘雅丽² 李中新²

(1. 四川大学纺织研究所, 成都 610065; 2. 中国石油化工股份有限公司洛阳分公司研究院, 洛阳 471012;

3. 北京服装学院, 北京 100029)

摘要 介绍聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/PET共聚聚苯二甲酸乙二酯(PET-co-PEN)共混物的成型加工特性, 探讨利用加工PET的设备、两步法注射拉伸吹塑工艺, 生产耐热和阻隔PET/PET-co-PEN共混物制品的可行性。结果表明, 为了得到理想的制品外观和性能, 需要对挤出螺杆、加工工艺参数、型坯设计和拉伸比进行改进。

关键词 PET PEN PET/PET-co-PEN 共混物 中空吹塑 阻隔

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)由于成本低、外观性能好, 在饮料包装领域得到了广泛应用, 但其强度、阻隔性和耐热性不够。为了满足新的包装性能要求, 理想的选择是使用与PET性质相似, 而耐热性、阻隔性和力学性能均优于PET^[1]的聚苯二甲酸乙二酯(PEN), 但其价格比PET昂贵。把成本低的PET与阻隔性、耐热性优异的PEN结合起来的方法是将两者共混。该共混物可用于对抗渗透或耐热性要求较高的而传统一直使用玻璃或其它包装材料的领域, 近几年受到工业界和学术界的普遍关注。在国外已有PET与PEN的共混物制品投放市场, 而国内对PEN、PET/PEN共混物的研究开发尚处于起步阶段, 还未有实际应用的报道。笔者利用现有的PET中空吹塑设备和两步法工艺, 研究了PET和PET共聚PEN(PET-co-PEN)共混物的型坯制作及其中空吹塑成型。

1 PET/PET-co-PEN 共混物的加工工艺特性

PEN分子中含有刚性苯环, 与PET结构类似。由于苯环比苯环的共轭分子结构大, 且呈平面分布, 故PEN分子链刚性更高, 结构更紧密, 熔体粘度、特性粘度、玻璃化转变温度(T_g)也比PET高。分子结构单元大, 使得PEN结晶比PET慢, 同时能够高温脱模, 比PET成型速度有所提高, 拉伸吹塑时易发生应变硬化, 有利于提高制品的物理性能。因此, 注射拉伸吹塑PEN均聚物、PET/PEN共混物和PET-co-PEN的加工工艺特性与PET有所不同^[2]。

由于PET与PEN为不相容体系, 挤出时需要高剪切力及较长的停留时间发生酯交换反应才能形成均匀透明的共混物, 因此利用现有的PET中空吹塑设备加工难度较大, 同时也会造成物料粘度降低并产生过量乙醛。目前PET与PEN混合技术的应用主要是用PET/PET-co-PEN共混物, PEN含量低于

15%(质量分数, 下同)或高于85%的PET-co-PEN注射拉伸吹塑时能结晶成无定形型坯; PEN含量在15%~85%时, 虽然PET-co-PEN的分子结构有利于型坯保持无定形, 但在注射拉伸吹塑时不能形成结晶, 无法制作取向结晶容器, 还会使容器耐热性和阻隔性降低^[3]。对于PET/PET-co-PEN共混物, PEN含量在1%~99%的型坯注射拉伸吹塑后, 均能形成可满足吹塑瓶性能要求的结晶, 另外随着PEN含量的增加, 瓶子的阻隔性和耐热性提高, 因此, 可选择适当的PEN含量以满足瓶子对阻隔性和耐热性的要求, 达到食品和饮料行业中追求的“双阻隔”目标。

2 原料

PEN的 T_g 、熔点和熔体粘度比PET高, 两者相容性差, 容易损伤制品外观、引起性能降低。而PET含量低的PET-co-PEN(如8.0%的PET和92%的PEN, 均为物质的量含量), 其结晶熔融温度、熔体粘度均与特性粘度为0.80 dL/g的PET相近, 与PET共混挤出时有利于熔体的混合和增加接触时间, 可达到改善相容性的目的。另外选用的PET和PET-co-PEN的切片尺寸应相同。

PET和PET-co-PEN易吸湿, 共混前必须在除湿型的斗式干燥机中于150~160℃干燥5~6h(露点在-40℃以下), 使水分含量低于 5×10^{-5} , 避免因水解引起物料特性粘度降低而造成气泡发生及熔体强度、透明性等性能的降低。干燥还能对熔融塑化提供50%的热能, 使注塑时共混物受螺杆的剪切减小, 有利于减小特性粘度的降低幅度, 从而避免力学性能的损失和过量乙醛的产生。但过高的干燥温度和过长的干燥时间也会引起原料性能的降低。

3 型坯成型

型坯成型是指原料切片加入注塑机后,被螺杆剪切和外部加热而熔融成均质熔体,然后通过注射成型得到半熔融状态的塑料管坯(型坯)。为制得高质量的型坯,特别是当共混物中 PEN 含量增加时,必须改变工艺参数,适当提高混合温度并延长熔体的停留时间。成型过程中影响型坯和制品性能的主要因素是加工温度、螺杆及其转速和背压。

3.1 加工温度

PET/PET-co-PEN 共混物注塑时,如果熔体发生相分离,制作的型坯不透明,呈乳白色,拉伸吹塑瓶透明性差。为了制得拉伸吹塑时能够结晶的透明型坯,需适当提高加工温度以促进并控制适量的化学反应(8% ~10%的酯交换率,若酯交换率过低则云雾状严重,过高则树脂接近 PET-co-PEN,不结晶)从而使两者相容。瓶级 PET 和 PET-co-PEN 的结晶熔融温度为 250 ~260℃,为了使两者能在较短的停留时间内发生适量的化学反应,料筒温度一般控制在 280 ~310℃。且加工温度高于 300℃时若共混物在成型机内停留 4 min 以上,会因热分解而引起材料性能降低。若共混物干燥不均匀时,此现象更为严重。共混物虽具有结晶性,但骤冷时呈无定形状态,为保证型坯透明度,注塑模具必须具有较高的冷却能力,当用冷却剂冷却模具时,会增加制品透明度,一般注塑模具温度取 10 ~50℃。

3.2 螺杆及其转速

加工 PET/PET-co-PEN 共混物可用普通的螺杆,为了达到完全熔融和最大吐出量,最好用新型的屏障螺杆。屏障螺杆设计的过渡段螺槽被分割成固体螺槽和熔体螺槽两个不同的区域。该种螺杆具有足够大的空间容纳熔体而不让固体通过,强制分散、混合未熔融部分,强制原料在螺槽内前后移动以增进混合,在低剪切下增强原料混合力,以达到高混合低剪切的目的。相对来说,新型屏障螺杆的混合效果为普通螺杆的 3.3 倍,而原料承受的总剪切没有增加,对乙醛含量和特性粘度无负作用,同时也不需过高的背压和停留时间就能完成均匀混合^[4]。

螺杆转速也影响塑化,转速越高,螺杆前部冷切片的传送越快,易引起切片的不完全熔融。此外,因螺杆转速过高产生的剪切热会提高熔体温度,进而导致乙醛含量的增加,尤其是机筒温度较低时,由于熔体粘度较高,螺杆旋转产生剪切热的趋向更大,对乙醛含量增加的影响也更明显。为了使所有固体有

效地熔融并增加熔融态两组分的接触时间,从而提高混合效果,在保证共混物塑化均匀的前提下,应尽可能降低螺杆转速,一般采用慢转速(40 ~60 r/min)。但转速太慢时,共混物在螺杆中停留时间过长,易引起降解;其次增加了停留时间,使成型周期延长,不利于生产效率的提高。

3.3 背压

随着共混物中 PEN 含量的增加,应增加背压,延长原料在注塑机中的停留时间并提高料筒温度,这样有利于酯交换反应的发生,使所有配比的 PET/PET-co-PEN 共混物均能制得透明的型坯。因此,通过简单的工艺参数调整,可以用普通的注塑机加工该共混物。但背压越高,螺杆工作越费力;背压较高时,熔体开始反向打滑(即回转或自转),引起剪切力升高和在螺槽内出现明显的环形流动,虽然这有利于混合,但也加速了原料的降解,形成过量的乙醛,降低了特性粘度。

另外,PET/PET-co-PEN 共混物收缩率(0.4% ~0.6%)虽然较 PET 低,但制品的收缩率仍然受制品外观及成型条件的影响。槽口直径的大小以 2 mm 为宜,如果槽口太小,受注塑压力的影响易导致槽口的白化及发生沉积。该共混物对注射速率较敏感,高速注塑时,易引起流动痕及槽口的白化现象。笔者注射型坯采用的工艺参数如表 1 所示。

表 1 型坯成型工艺参数

项目	工艺参数
加工温度/℃	280 ~310
螺杆转速/r·min ⁻¹	40 ~60
注射时间/s	5 ~15
保压时间/s	4 ~8
冷却时间/s	2 ~6
模具温度/℃	10 ~50
成型周期/s	10 ~40

4 拉伸吹塑成型

拉伸吹塑成型是将型坯趁热于半熔融的类橡胶状时,置于各种形状的模具中,并立即向型坯中通入压缩空气将其吹胀,使其紧贴于模腔壁上成型,经冷却脱模后即得中空制品。该阶段的成型直接影响制品的外形、壁厚均匀性及制品的性能,其工艺参数主要包括拉伸比和取向温度。

4.1 拉伸比

拉伸比的增加有利于改善瓶子的力学性能和阻隔性能。碳酸饮料瓶的总拉伸比一般在 10 以上,其中周向拉伸比为 4 ~6,轴向拉伸比为 2 ~2.5。为了

考察拉伸比对瓶子性能的影响, 笔者使用 28 g 含 25% PEN 的型坯, 吹塑成不同容积的瓶子, 将吹塑瓶的瓶壁按 GB/T 1038 - 1970 剪裁成所需的试样, 测试其氧气渗透性, 结果如表 2 所示。由表 2 可以看出, 容积增大, 其渗透性明显降低。这是由于拉伸取向对结晶性聚合物影响较大, 结晶度较低时特别明显。拉伸吹塑促进了结晶相中链的堆砌, 同时使该共混物的微晶结构逐渐变成了微纤结构而排列起来, 无定形区域也变得有序化, 从而使渗透性降低^[5]。拉伸比越大, 越有利于结晶取向, 因此拉伸比较大的 1 250 mL 瓶, 其气体透过量比 500 mL 的低。另外, 实际应用时大容积瓶的容积与表面积比值高, 相对单位体积盛装物的渗透性较低, 有助于增强阻隔性。

表 2 拉伸比对氧气渗透性能的影响

瓶子容积/mL	气体透过量/ $10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot (24 \text{ h})^{-1}$
500	4.41
1 250	3.26

不同的取向温度下, 以 $2.8 \times 10^6 \text{ Pa}$ 的吹塑压力、30 s 的保压时间, 把 59 g 的型坯拉伸吹塑成 1.5 L 瓶, 用文献[6]介绍的根据密度计算结晶度的方法求得瓶子各部位的结晶度如表 3 所示。

表 3 取向温度、PEN 含量对共混物瓶子结晶度的影响

取向温度/℃	PEN 含量/%	结晶度				
		肩部	标签处	底座	棱	下部
95	0	27.2	25.1	26.1	28.7	24.8
	8	20.4	19.0	19.0	20.1	19.0
	15	22.2	20.4	19.1	20.4	20.2
	25	23.3	20.9	19.3	23.2	21.2
140	0	28.6	30.8	30.4	30.6	29.1
	8	28.1	27.4	27.1	27.3	28.2
	15	28.9	28.6	28.6	28.4	28.2
	25	29.2	27.7	27.3	27.6	26.2

由表 3 可以看出, 各种配比的原料均会发生拉伸诱导结晶, 不同 PEN 含量的瓶子各部位的结晶度也不相同。这是由于型坯的特性粘度受原料组成的影响(如表 4 所示)和不同部位所受的拉伸比不同

表 4 型坯的特性粘度与 PEN 含量的关系

PEN 含量/%	特性粘度/ $\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$
0	0.78
8	0.64
15	0.65
25	0.64
50	0.66

所致。由表 4 可以看出, PET/PET-co-PEN 共混物型坯的特性粘度比纯 PET 的偏低且各不相同, 拉伸吹塑过程中出现拉伸变硬(结晶)行为也不同, 因此其最佳拉伸比与 PET 有一定的差别。这是因为在设计 and 加工 PET 用模具时, 力求型坯各部位受到合理的拉伸、瓶子各部位得到合适的结晶度以使生产的吹塑瓶的各部位性能均衡。如在 95℃时所制 PET 瓶的棱部结晶度最高(28.7), 下部最低(24.8), 而在 140℃所制含 25% PEN 的 PET/PET-co-PEN 瓶子肩部结晶度最高(29.2), 下部最低(26.2), 其它部位几乎相同, 这不利于整个瓶体性能的均衡, 会直接影响瓶子的性能及应用范围。所以针对不同于 PET 的拉伸应变行为, 在设计 PET/PET-co-PEN 共混物专用模具时必须予以考虑。

4.2 取向温度

将型坯拉伸吹塑时, 若取向温度过低, 则会明显提高拉伸应力而导致瓶子出现应力发白现象; 而较高的取向温度下吹塑的瓶子灌装热水后其体积收缩率要小得多, 有利于提高瓶子的耐热性和阻隔性, 但取向温度过高时会使瓶子出现结晶雾状。因此取向温度应取 PET/PET-co-PEN 共混物最易发生形变且伸长率最大的温度为宜。由于该共混物符合 Fox 经验方程^[7], T_g 随 PEN 含量的增加而升高, 取向温度应高于纯 PET 的取向温度, 一般为 90 ~140℃, 模具温度为 15 ~30℃, 吹塑压力为 10 ~18 MPa。取向温度不同时, 组成不同的 59 g 型坯制得的 1.5 L 瓶对氧气的渗透性如表 5 所示。由表 5 可知, 取向温度和 PEN 含量对瓶子阻隔性能都有较大的影响。取向温度相同时, 渗透性随 PEN 含量的增加而降低, 这可由自由体积理论得到较好的解释^[8]。PEN 含量相同时, 渗透性随取向温度的升高而降低, 根据两相模型理论, 小分子透过聚合物主要是通过非晶区、结晶缺陷部分实现的。取向温度的提高, 有利于取向诱导结晶和链段热重排, 无定形相的密度和结晶度均增加, 一方面增大了气体渗透路径的曲折度, 使扩散系数降低; 另一方面不渗透结晶相的增加降低

表 5 取向温度和 PEN 含量对氧气渗透性的影响

PEN 含量/%	气体透过量/ $10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot (24 \text{ h})^{-1}$	
	95℃	140℃
0	6.02	5.59
8	5.46	4.22
15	5.30	3.40
25	5.00	3.36

了氧气能够在其中扩散的无定形相的量,使溶解系数降低,所以阻隔性提高^[9]。其中结晶度随取向温度升高而增加的趋势在表3中也得到了较好的体现。

在低于熔点的取向温度下,链段运动的灵活性较弱,抑制了结晶的生成;当温度从95℃升高到140℃时,链段运动的灵活性提高,有利于分子链规整排列和密集堆砌,因此结晶度明显提高。取向温度相同时,由于PET/PET-co-PEN共混物的 T_g 比PET的高,结晶度比纯PET低。对于该共混物来说,PEN含量高的链段运动灵活性较弱,应表现为结晶度低;但在型坯吹塑过程中,加热温度低时需要较长的加热时间,这有利于链段的分子重排,加热时间的延长提高了结晶度,故加热温度低时PEN含量高的共混物的结晶度不降反而稍有增加。可见用合适的取向温度和拉伸比可以制得结晶度与纯PET相当或略高的瓶子,从而提高共混物瓶子的性能并拓宽其应用范围,因此利用加工PET的设备,生产PET/PET-co-PEN共混物中空制品是可行的。一般情况下,制备耐热性、阻隔性等性能优异的瓶子,应尽可能采用较高的取向温度。

5 结语

PET/PET-co-PEN共混物制品可以满足许多食品和饮料包装所要求的性能,并降低原料及加工费用。当前,国外PET与PEN共混物中空吹塑成型制品已在热灌装和碳酸饮料灌装等方面得到应用,并已进入啤酒、葡萄酒之类酒精用容器市场,且前景被看好。我国对PEN及其共混物的研究开发才刚刚起步,受到料、机、模等各方面的制约,还未有产品面

市。使用传统的PET中空吹塑成型装置,对于所有配比的PET/PET-co-PEN共混物,通过工艺参数的调整,可以生产出阻隔性和耐热性较好的透明中空制品。由于PEN的特性粘度、玻璃化转变温度和熔点等高于PET,为了得到最佳的制品外观及性能,共混物中空吹塑成型所用设备和工艺还有待于进一步优化。

参考文献

- 1 Hyo J B, Jong K L, Kang H L. Phase behavior and structure development in extruded poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene-2,6-naphthalate) blend. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2000, 38: 2625.
- 2 Anon. Get ready for PEN blow molding. *Plastics Technology*, 1995 (5): 55
- 3 甲田英明. PEN系树脂的中空吹塑. *中国塑料*, 1998, 12(3): 69
- 4 伊清珍,宗殿瑞,杜玲玲. 普通螺杆和屏障螺杆挤出机的计算机模拟. *中国塑料*, 2000, 14(1): 88
- 5 Qureshi N, Stepanov E V, Schiraldi D, et al. Oxygen-barrier properties of oriented and heat-set poly(ethylene terephthalate). *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2000, 38: 1679.
- 6 Mcgonigle E A, Liggat J J, Pethrick R A, et al. Permeability of N_2 , Ar , He , O_2 and CO_2 through biaxially oriented polyester films-dependence on free volume. *Polymer*, 2001, 42: 2413
- 7 Yuji Aoki, Lin Li, Toru amari, et al. Dynamic mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene 2,5-naphthalate) blends. *Macromolecules*, 1999, 32: 1923
- 8 Polyakova A, Connor D M, Collard D M, et al. Oxygen-barrier properties of polyethylene terephthalate modified with a small amount of aromatic comonomer. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2001, 39: 1900
- 9 Sekelik D J, Stepanov E V, Nazarenko S, et al. Oxygen barrier properties of crystallized and talc-filled poly(ethylene terephthalate). *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1999, 37: 847

STUDY ON THE BLOW MOLDING OF PET/PET-co-PEN BLEND

Miao Yingchun^{1,2}, Gao Xushan³, Liu Yali², Li Zhongxin²

(1. Textile Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Research Institute of Luoyang Branch, China Petroleum & Chemical Co., Luoyang 471012, China; 3. Beijing College of Clothing Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The blow molding processing characteristics of PET/PET-co-PEN blend is introduced. The feasibility of processing heat-resistant and barrier PET/PET-co-PEN blend using conventional PET molding tool and two-stage injection-stretch-blow process is discussed. The results show that the optimal bottle performance requires modified screw, processing parameter, parison design and stretch ratio.

KEYWORDS PET, PEN, PET/PET-co-PEN blend, blow molding, barrier

高阻燃PE泡沫塑料开发成功

北京化工大学日前开发成功了高阻燃性聚乙烯泡沫塑料。

由于纯聚乙烯泡沫塑料阻燃性能差,在使用上受到较大

限制。北京化工大学为此开发出新产品。该材料为闭孔结构,热导率低,具有明显的阻燃效果、很高的氧指数和良好的力学性能及抗蚀性能。该产品生产工艺简单、可靠,可广泛用于化工、建筑、船舶等领域,市场前景广阔。(王小燃)