

聚萘二甲酸乙二酯的性能和应用

朱博超

焦宁宁

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

(中国石油兰州石化公司石化研究院, 兰州 730060)

摘要 从耐热性、阻隔性、力学性能、耐化学药品性、耐紫外线性能等方面系统介绍了聚萘二甲酸乙二酯 (PEN) 的优异性能。详细阐述了 PEN 在薄膜产品 (磁带、录象带)、包装容器 (啤酒瓶、饮料瓶)、纤维制品 (耐热纺织品) 及注塑部件 (医疗器械、汽车部件、仪表部件) 中的应用。并从原料、技术及市场三个方面说明了我国开发 PEN 的有利条件。

关键词 聚萘二甲酸乙二酯 性能 应用

聚萘二甲酸乙二酯 (PEN) 是由 2,6-萘二甲酸二甲酯 (DM-2,6-DNC) 和乙二醇聚合而得, 其结构与聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 极为相似, 但由于萘环比苯环有更大的共轭结构, 故分子链刚性高, 结构更呈平面状, 因此耐热性、阻隔性、力学性能、耐化学药品性、耐紫外线性能等比 PET 更加优越, 在薄膜、包装容器 (特别是啤酒瓶) 和工业纤维中有着广阔的应用前景。目前, Eastman 公司、Du Pont 公司、帝人公司、Shell 公司等少数几家公司已工业化生产 PEN, BP Amoco 公司和三菱瓦斯化学公司工业化生产 PEN 单体 DM-2,6-DNC。到目前为止, 我国尚无 PEN 产业化的报道, 2001 年 5 月, 聪慧国际化工咨询中心为国内西南某化工企业调研了 PEN 项目, 并就以萘和甲醇为原料年生产 1 万 t PEN 的项目做了投资估算。

PEN 的合成路线与 PET 相似, 可分为直接酯化法和酯交换法, 但目前的工业化生产方法只有酯交换法。

1 PEN 的性能

表 1 列出 PEN 与 PET 的性能对比^[1]。

表 1 PEN 与 PET 的基本性能比较			
项 目	PEN 均聚物 TN8065	PEN 共聚物 TN8770	PET
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.33	1.33	1.33
熔点 / $^{\circ}\text{C}$	265	252	252
拉伸强度 / MPa	74	73	55
弯曲强度 / MPa	94	94	88
弯曲弹性模量 / GPa	2.3	2.3	2.2
缺口冲击强度 / $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$	39	39	29 ~49
热变形温度 / $^{\circ}\text{C}$ (0.45 MPa)	109	109	63
成型收缩率 / %	0.4 ~0.8	0.4 ~0.8	0.4 ~0.8

1.1 热性能

PEN 的玻璃化转变温度 (118 $^{\circ}\text{C}$) 比 PET 高 48 $^{\circ}\text{C}$ ^[2], 因而分子链段开始运动的温度高, 尺寸稳

定性好, 模塑收缩率小。PEN 的热变形温度比 PET 高 46 $^{\circ}\text{C}$, 长期耐热性可达 155 $^{\circ}\text{C}$, 已先后通过 UL 76B E52857-M 和 JEM 1322-1973 规格的认定, 适合于 F 级绝缘材料和热灌装^[3]产品, 且能满足巴氏消毒的要求。

1.2 阻隔性能

PEN 结构排列更紧密, 分子链刚性大, 故其阻隔性优于 PET, 其对 O₂ 和 CO₂ 的阻隔性是 PET 的 3 ~5 倍, 对 H₂O 的阻隔性是 PET 的 3 ~4 倍^[4], 而且不像 E/VOH (乙烯/乙酸乙烯醇共聚物) 和尼龙的阻隔性受环境温度影响, 阻隔性可与聚偏二氯乙烯相媲美。表 2 是 PEN 和 PET 阻隔性能比较。

表 2 PEN 和 PET 阻隔性能比较				
聚合物	条件	O ₂ ²⁾	CO ₂ ²⁾	H ₂ O ³⁾
PEN 均聚物	非拉伸薄膜	18	59	15
	拉伸薄膜 ¹⁾	5.9	24	7
PET	非拉伸薄膜	53	263	60
	拉伸薄膜 ¹⁾	23	105	21

注: 1) 拉伸倍数 3.5 $\times$ 3.5, 测试温度 30 $^{\circ}\text{C}$;
2) O₂ 和 CO₂ 单位为 $\text{mL} \cdot 100 \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$;
3) H₂O 单位为 $\text{g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 25 \mu\text{m})$ 。

1.3 力学性能

PEN 的拉伸强度比 PET 高 19 MPa, 弯曲强度高 6 MPa, 弯曲弹性模量高 100 MPa, 但断裂伸长率比 PET 低 27%。

1.4 化学性能

一般非结晶性透明材料耐化学药品性较差, 但 PEN 耐化学药品性良好 (表 3), 且优于 PET。

PEN 耐水解性良好, 其水解速度约为 PET 的 25%, 水解 200 h 后断裂伸长率保持率为 60%。

1.5 光学性能

PEN 在可见光范围内透明, 比 PET 更耐紫外线

表 3 PEN 的耐化学药品性

化学药品	外观	化学药品	外观	化学药品	外观
硝酸 10%	W	氢氧化钠 1%	W	丙三醇	W
硫酸 99%	W	氢氧化钠 10%	W	润滑油	W
盐酸	W	饱和氨水	W	发动机油	W
乙酸	W	过氧化氢	W	甲苯	×
甲酸	W	乙醇	W	二甲苯	×
柠檬酸	W	甲醇	W	苯酚	×
乙酸乙酯	W	丙酮	W	四氢呋	×
乙酸丁酯	W	汽油	W	苯	×

注:条件为室温,8 d;外观变化:W—良好;×—膨胀、泛白等。

照射,能吸收 383 nm 以下波长的紫外线(PET 仅能吸收 310 nm 以下波长的紫外线),可避免因紫外线辐射引起的食物变质,而且由光引起的力学性能的下降仅为 PET 的 20%。

1.6 电性能

PEN 的介电强度、体积电阻率和介电常数与 PET 相当,介电常数随温度变化的程度小。介质损耗角正切在室温下比 PET 大,但在约 60℃时 PET 的介质损耗角正切急剧上升,而 PEN 在较宽的温度范围内变化小,因而适用于电容器。

1.7 其它性能

PEN 用溶剂(三氯甲烷)抽出时齐聚物析出量少,尤其是在 160℃加热 30 min 后 PEN 的齐聚物析出量比 PET 少得多。

PEN 对有机溶剂的吸附量比 PET 小得多(见表 4),不会影响被包装食品的味道,因而被认为是最适于用作灌装的材料,并且清洗相对容易。

表 4 PEN 与 PET 吸附量比较 (mg/kg)

吸附物质	树脂	浸渍时间/d				
		0.1	1	3	7	14
丙酮	PET	15	8000	9500	10 000	10 000
	PEN	0	1000	2300	2550	3000
正辛烷	PET	35	750	1000	1200	1200
	PEN	0	90	180	150	200
对二甲苯	PET	271	4000	4500	5500	6000
	PEN	1	700	1300	1200	1500

PEN 耐放射线性能优异,对比⁶⁰Co-γ射线照射后的断裂伸长率可知,真空下 PEN 的耐放射线性能是 PET 的 10 倍,在 O₂ 中约是 PET 的 4 倍。

2 PEN 的应用

2.1 薄膜

PEN 薄膜的生产方法与 PET 薄膜基本相同,工艺过程中熔融—挤出一拉伸—热固定—绕卷所采用的设备也大体相同,但由于 PEN 的熔融粘度比 PET 高得多,所以 PEN 薄膜的加工温度(挤出温度 290 ~310℃,纵向拉伸温度 133 ~143℃,横向拉伸温度

123 ~128℃,稳定温度 190 ~240℃)比 PET 高 10 ~30℃^[5]。虽然 PEN 薄膜加工温度比 PET 薄膜高,但两种薄膜的延伸比(纵向和横向均为 3 ~5)大体相同。

为了控制 PEN 薄膜的表面粗糙度,薄膜中可加入 CaCO₃、SiO₂ 和 TiO₂ 添加剂,添加量为 0.05% ~2%。

PEN 薄膜的断裂伸长率(纵向 30% ~93%,横向 33% ~80%)比 PET 薄膜(70% ~80%)低,但拉伸强度(纵向 196 ~265 MPa,横向 275 ~372 MPa)和拉伸弹性模量(纵向 5 000 ~6 670 MPa,横向 6 670 ~8 435 MPa)比 PET 薄膜高 50%。

PEN 薄膜是最早投入工业应用的 PEN 产品。其在磁带和录象带方面主要用于视频和数据存贮用的盒式磁带(如大容量的 S-VHS-C 视频盒式磁带、8 mm S-VHS 盒式磁带和存贮用的 DAT 磁带)、先进照相系统(APS)胶片、超高密度计算机软磁盘、高清晰度电视录象带、高温磁带、高温标签、胶卷、热敏打印带、涂布磁带等^[6,7]。

PEN 薄膜在电子和电气方面的用途有密封压缩机电机、电缆包皮、柔性印刷电路板、F 级绝缘膜、薄膜开关、柔性加热器、波焊平面式安装片状电容器、薄膜电容器、微波感受器、液晶面板显示器、热转移片材、旋转电机线圈、汽车传感器、扬声器、太阳能电池、变压器等^[8,9]。

2.2 包装容器

随着塑料包装容器的高性能化,原有的塑料包装材料难以满足要求,最明显的是不能满足为了杀菌必须采取的热灌装要求,还有许多其它多种多样的性能要求也不能满足,如以降低运输成本为主要目的的从玻璃容器转换为树脂容器及容器的小型化,为保护被包装物而要求的阻隔性、耐紫外线照射性能,为可重复使用而要求的耐化学药品性等。

PEN 的耐热性、阻隔性、耐紫外线、耐化学药品性等性能大大优于 PET,可满足高性能包装容器的要求。和 PET 瓶一样,PEN 瓶可用拉坯吹塑、注坯吹塑、直接吹塑等方法加工成型,但拉坯吹塑能最大限度地发挥 PEN 的各种优异性能。

啤酒瓶作为啤酒传统的包装物已经由来已久,在消费者眼里,玻璃瓶装啤酒是唯一的选择,但玻璃瓶的缺点是有目共睹的,它质重、易碎、易爆炸伤人、运输成本高,因此,改用塑料瓶装啤酒已势在必行。然而,啤酒极易氧化变质,若采用 PET 瓶,由于 O₂

很容易透过,仅适用于短时间存贮,而再加一层防渗透涂层或阻隔层来防止 O_2 渗入和 CO_2 渗出,虽然啤酒保存期延长了几周,但成本提高且不利于瓶子回收,PET 瓶表面容易刮伤,影响回收重复使用的美观性,此外,PET 瓶无法承受啤酒进行巴氏灭菌时的温度。

与 PET 相比,用 PEN 瓶装啤酒,存贮寿命可达 6~9 个月,是 PET 瓶的 5 倍以上,而且抗刮伤性好,便于回收重复使用,从而可以弥补 PEN 瓶成本较高的缺点。PEN 瓶在欧洲通过测试后发现,装在 PEN 瓶中的啤酒口味与装在玻璃瓶中的啤酒口味几乎没有什么差别,无论是在室温下还是在 40°C 下,PEN 啤酒瓶的耐紫外线能力与玻璃瓶一样(PEN 啤酒瓶的厚度是玻璃瓶的一半),且啤酒中的 CO_2 含量也几乎一样。因此,欧美日等许多啤酒生产企业准备采用 PEN 啤酒瓶。

PEN 齐聚物析出量和溶剂吸附量小,不吸收原装饮料中的气味和空瓶回收过程中带入的异味,耐水解并能承受高温下碱洗和消毒,其高阻隔性能使瓶内物质保持新鲜口味和营养,不串味、不变味、不变质。所以,PEN 瓶特别适宜装矿泉水、纯净水、碳酸饮料、果汁、运动饮料、咖啡等软饮料,而且可回收重复使用^[10~12]。除此之外,PEN 还适宜制成色拉油瓶、葡萄酒瓶、番茄酱瓶、婴儿食品瓶、微波炉和烤箱蒸煮食品容器、巴氏消毒牛奶瓶、调味品瓶、腌制食品瓶、蔬菜容器、海产品容器、药品瓶、化妆品瓶、工业容器等。

2.3 纤维

PEN 纤维由高分子量 PEN 经熔融纺丝和拉丝而制得,主要用于轮胎帘子线^[13]。轮胎帘子线应具有高的帘布强度、尺寸稳定性、耐热性、耐疲劳性、压缩弹性模量和收缩力。PEN 与橡胶的粘合力良好,因而成为客车和轻型卡车轮胎胎壳和包带理想的增强材料。PEN 轮胎帘子线可以使轮胎减重,降低滚动阻力,从而降低燃油用量。如果用 PEN 取代钢材作皮带和卡车轮胎侧壁,其优点将会更大。

PEN 纤维增强的 V-皮带具有优异的尺寸稳定性和耐久性。潜在的应用有传送带,传送机带,高压输水管,蒸气、燃料和冷却液管。

PEN 纤维制成的耐热纺织品是一种性能优异的 F 级(长期使用温度 155°C) 电气绝缘材料。PEN 高温工业过滤器可替代芳香族聚酰胺、聚苯硫醚、PET、尼龙高温过滤器。PEN 无纺布可用于汽车

座椅、家用设施和衬垫。PEN 还可用于通用绳索和缆索,取代芳香族聚酰胺;系船缆索,取代尼龙和人造纤维。PEN 单丝纤维可用于工业过滤织物、渔网绳和渔网、缝纫线、复合物增强材料。

2.4 注塑部件

PEN 可用于医疗器械、汽车部件、仪表部件等注塑部件。

3 结语

PEN 综合性能良好,应用前景广阔,是目前高分子材料中研究与开发的热点。目前 PEN 工业生产中存在的主要问题是产品成本高,解决的方法是:扩大单体 DM-2, 6-NDC 的生产能力,降低生产成本;生产低 DM-2, 6-NDC 含量的 PEN 共聚物;生产 PEN/PET 共混物。

我国开发 PEN 有 3 个有利条件:

(1) 原料 目前我国原油年加工量约为 2.2 亿 t, 乙烯年产量 540 万 t, 钢铁产量居世界前列, 煤炭产量居世界首位, 这些都为 PEN 的生产原料提供了保障。

(2) 技术 PEN 的生产技术和加工技术与 PET 相似, 对 PET 生产装置和加工设备加以改造即可生产和加工 PEN, 我国有多套 PET 生产装置, 可借鉴现有 PET 生产技术开发 PEN。

(3) 市场 我国是世界上最大的啤酒生产国和消费国, 目前啤酒年产量约 2 300 万 t, 且呈上升趋势, 即使有百分之几的啤酒瓶改用 PEN, 其市场容量也相当可观, 再加上碳酸饮料瓶、矿泉水瓶、药品瓶、化妆品瓶及胶卷、磁盘、电子电气、纤维等对 PEN 的需求, 市场需求不可估量。因此, 我国应加强 PEN 的研究与开发, 跟上世界发展潮流。

参考文献

- 1 入江修二. PEN(ポリエチレンナフタレ! ト) その樹脂特性とボトル用途の展望. プラスチックスエ! ジ, 2001, 47(2): 94
- 2 入江修二. PEN(ポリエチレンナフタレ! ト). 工業材料, 1997, 45(1): 48
- 3 鈴木賢司. これから期待される PEN フィルム市場. 工業材料, 1996, 44(11): 104
- 4 入江修二. 食品包装容器. 工業材料, 1996, 44(11): 120
- 5 Cakmak M, Wang Y D, Simhambhatla M. Processing characteristics, structure development, and properties of uni and biaxially stretched poly(ethylene 2, 6 naphthalate) (PEN) films. Polymer Engineering and Science, 1990, 30(12): 721
- 6 松村伸一. 長時間大容量磁気テ! プ. 工業材料, 1996, 44(11): 114
- 7 品川幸雄. 新写真システム用フィルム. 工業材料, 1996, 44(11):

- 110
- 8 一家敏文. 面实装用コンデンサ. 工業材料, 1996, 44(11) : 117
- 9 Utsumi S. Polyethylene-2, 6-naphthalate film for capacitor. EP 0225631. 1986
- 10 甲田英明. PEN 系樹脂の中空プロ!. 中国塑料, 1998, 12(3) : 69
- 11 Sherman L M. Get ready for PEN blow molding. Plastics Technology, 1995, 41(5) : 55
- 12 梅田雅巳, 长野博纪, 佐藤公彦. ボトル用ポリエチレンナフタレ! ト. JP 9-77859. 1997
- 13 Jager J, Juijn J A. Poly(ethylene-2, 6-naphthalenedicarboxylate) fiber for industrial applications. J Appl Polym Sci, 1995, 57(12) : 1429

PROPERTY AND APPLICATION OF POLYETHYLENEGLYCOL-2, 6-NAPHTHALENE

Zhu Bochao

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China)

Jiao Ningning

(Petrochemical Institute of Lanzhou Petrochemical Company of Petrochina, Lanzhou 730060, China)

ABSTRACT The superior properties of polyethyleneglycol-2, 6-naphthalene (PEN), such as thermal resistance, gas barrier properties, mechanical properties, chemical resistance, UV light resistance, electric properties, extractability in chloroform, absorbance for organic chemicals and radioactive light resistance were systematically introduced. The application of PEN in film products (such as audio tape and video tape), containers (such as beer bottle and drink bottle), fiber products (such as heat resistance textiles) and injection molded parts (such as medical apparatus and instruments, automobile parts, instrument parts) were described in detail. From the aspects of raw materials, technique and markets, the advantages for developing PEN in China were expounded.

KEYWORDS polyethyleneglycol-2, 6-naphthalene(PEN), property, application

广告索引

玉环真空泵厂(封面) 南京聚隆工程塑料有限公司(封二) 张家港市神舟机械有限公司(插1) 多米诺喷码技术有限公司(插2) 深圳市新三思计量技术有限公司(插3) 南京航空航天大学信立塑料机械厂(插4) 北京福田建材有限责任公司(插5) 青岛新大成塑料机械有限公司(插6) 深圳市瑞格尔仪器有限公司(插7) 张家港市欣荣机械有限公司(插8) 江苏联冠科技发展有限公司(插9) 浙江黄岩海鹰机械模具厂(插10) 海天机械有限公司(插11) 南京瑞亚高聚物装备有限公司(插12) 承德精密试验机有限公司(插13) 江苏白熊机械有限公司(插14) 承德市金建检测仪器有限公司(插15) 浙江金星螺杆制造有限公司(插16) 高铁检测仪器有限公司(插17) 山东道恩化学有限公司(插18) 上海神源电气有限公司(插19) 南京科亚公司(插20、插21) 广东泓利机器有限公司(插22) 南京杰恩特机电有限公司(插23) 东崎电气公司(插24) 三博高分子合金(宁波)有限公司(插25) 四川省得阳科技股份有限公司(插26) 无锡康达塑胶机械有限公司(插27) 南京智诚橡塑机械有限公司(插28) 重庆国际复合材料有限公司(插29) 无锡宏益塑胶机械有限公司(插30) 孝感市五岳传感器有限公司(插31) 无锡华辰机电工业有限公司(插32) 成都科强高分子工程公司(插33) 四川英杰电气有限公司(插34) 2003 昆山橡塑工业展览会(插35) 德国恩欣格国际有限公司(插36) 张家港白熊兰马机械有限公司(插37) 南京宁利实业有限公司(插38) 上海新星双螺杆机械有限公司(插39) 北京三林多乐商贸有限公司(插40) 张家港华明机械有限公司(插41) 张家港塑胶工业展览会(插42) 青岛科亚塑料机械有限公司(插43) 张家港市二轻机械有限公司(插44) 杭州康发塑料机械有限公司(插45) 张家港市德华机械制造有限公司(插46) 舟山市金海机械有限公司(插47) 上海金纬挤出发泡技术有限公司(插48) 广州智达公司(51) 江苏溧阳市新元窗帘制品有限公司(51) 北京普利宏斌化工材料有限责任公司(57) 广州番禺光耀星瀚塑料有限公司(68) 泉州三威化工有限公司(插49) 上海思尔达科学仪器有限公司(插50) 舟山市金岛机械有限公司(插51) 江苏才塑高分子有限公司(插51) 上海日之升新技术发展有限公司(插52) 江阴新达塑料机械有限公司(插53) 岳阳经济技术开发区巨力工程塑料有限公司(插54) 平顶山市华伦塑料有限公司(插55) 北京天罡助剂有限责任公司(插56) 杭州传化华洋化工有限公司(插57) 江苏靖江市化纤塑料助剂厂(插58) 青岛琴科工程塑料有限公司(插58) 聚赛龙工程塑料有限公司(插59) 鹿泉市安利达粉体材料厂(插59) 常熟市千禧橡塑机械厂(插60) 大连塑料机械厂(插61) 上海格利雅化工有限公司(插62) 北京加成助剂研究所(插62) 岳阳市维远实业有限公司(插63) 北京奥可发塑料有限责任公司(插63) 绍兴四维塑胶工程有限公司(插64) 长春市智能仪器设备有限公司(插65) 自贡鸿鹤特种工程塑料有限责任公司(插66) 湖北省洪湖双马树脂厂(插67) 辽宁调兵山市兴源超细增强材料有限公司(插67) 鞍山市龙马塑料有限公司(插68) 能达化学(鹤山)有限公司(插68) 南京沪江复合材料有限公司(插69) 深圳市现代宝实业有限公司(插69) 洪湖市恒基化工有限公司(插70) 北京实达丰商贸有限公司(插70) 中国兵器工业集团第五三研究所(插71) 上海方田弹性体有限公司(插72) 四川东方特种工程塑料有限公司(插73) 山西省化工研究院(插74) 南京中观机械电子有限公司(插75) 汕头富力机器制造有限公司(插76) 青岛高科技工业园润兴塑胶厂(插77) 上海艺孟橡塑有限公司(插78) 江苏华都科技有限公司(插79) 无锡麦可斯塑胶有限公司(插80) 慈溪市华通塑化有限公司(插81) 徐州超精细粉体厂(插82) 张家港天马机械厂(插83) 余姚市中发工程塑料有限公司(插84) 济南泰星精细化工有限公司(插84) 上海逊达橡塑机械制造有限公司(插85) 中芬合资南京金陵奥普特高分子材料有限公司(插86) 上海正美亚纳米超细材料制造有限公司(插87) 温州俊尔高聚物有限公司(插88) 上海宝碟塑料成套设备有限公司(插89) 江苏南大紫金智能科技有限公司(封三) 宝理塑料(中国)有限公司(封底)