

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.06.024

扩链改性对聚对苯二甲酸乙二醇酯挤出吹膜成型的影响

李辰昊¹, 何继敏¹, 张玉霞², 王翔宇², 高枢健¹, 鲍泉¹

(1. 北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所, 北京 100029; 2. 北京工商大学材料科学与工程系, 北京 100037)

摘要: 通过添加多官能团环氧扩链剂对聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 进行扩链改性, 然后用改性 PET 进行吹膜成型, 研究了扩链剂含量对 PET 特性黏度、膜泡稳定性及薄膜力学性能和透明度的影响。结果表明, 扩链剂的添加显著提升了 PET 的特性黏度; 随着扩链剂含量的增加, 薄膜膜泡稳定性以及表面质量、最大吹胀比、拉伸强度得到显著改善, 断裂伸长率呈先增大后减小的趋势。当扩链剂质量分数为 0.7% 时, PET 的特性黏度由纯 PET 的 0.71 dL/g 上升至 0.94 dL/g, 最大吹胀比则由 1.9 提高至 4.5, 横纵向拉伸强度分别为 61.7 MPa 和 64.4 MPa, 横纵向断裂伸长率达到最高, 分别为 12% 和 12.45%, 较扩链剂质量分数为 0.2% 时提高了 105.5% 以及 125.1%, 而透光率仅下降 1.4%, 得到了性能较优的吹塑薄膜制品。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 吹塑薄膜; 扩链; 熔体强度; 黏度; 吹胀比

中图分类号: TQ323.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)06-0122-04

Influence on Blown Film Extrusion of Polyethylene Terephthalate with Chain Extenders

Li Chenhao¹, He Jimin¹, Zhang Yuxia², Wang Xiangyu², Gao Shujian¹, Bao Quan¹

(1. Institute of Plastic Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical and Technology, Beijing 100029, China;

2. Department of Material Science and Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037, China)

Abstract: Polyethylene terephthalate (PET) was modified by adding epoxy chain extender with polyfunctional group, and the modified PET was blown to film. The influences of the chain extender contents on intrinsic viscosity, film bubble stability, mechanical properties and transparency of the PET blown films were investigated. It is found that, there is a significant increase in intrinsic viscosity and an improvement in melt strength by chain extender. With increasing contents of chain extender, the film bubble stability, surface quality, maximum blowing ratio, tensile strength are improved significantly, the elongation at break increases first and then decreases. When the mass fraction of chain extender is 0.7%, the intrinsic viscosity of the modified PET increases from 0.71 dL/g of the pure PET to 0.94 dL/g and the maximum blowing ratio increases from 1.9 to 4.5, the transverse/longitudinal tensile strength is 61.7 MPa and 64.4 MPa respectively, the transverse/longitudinal elongation at break reach the maximum and is 12% and 12.45%, which are improved by 105.5% and 125.1% compared with those of 0.2% chain extender, moreover, the transmittance only decreases by 1.4%, then the optimal blown film can be obtained.

Keywords: polyethylene terephthalate; blown film; chain extension; melt strength; viscosity; blowing ratio

由于聚氯乙烯 (PVC) 膜具有成本低、透明度高等优点, 故 PVC 膜成为包装薄膜的首选, 但其在制作中添加了对人体有害的增塑剂, 不能直接接触食物, 很多国家已经限制 PVC 材料在包装行业中的使用^[1]。聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 具有耐热性好、安全性高等特点, PET 树脂价格低廉, 来源广泛, 一些企业研究并生产 PET 薄膜, 拓展 PET 薄膜应用领域。

另一方面, 目前我国的 PET 薄膜均为流延薄膜, 但流延薄膜设备投资高, 且只能生产固定宽度的薄膜; 而吹塑薄膜具有设备投资低、薄膜利用率高、薄膜尺寸调节范围宽等优点, 广泛应用于薄膜生产

中。现今对 PET 吹塑薄膜的研究与工业生产很少, PET 吹塑薄膜的研究对于降低 PET 薄膜生产成本、拓展应用领域方面具有十分重要的意义。

但是 PET 作为吹膜材料存在着一些缺陷, 例如 PET 的熔体强度较低, 同时在加工过程中伴随着热分解以及水解, 导致材料熔体强度进一步降低, 吹膜成型过程中难以形成稳定的膜泡^[2]; 同时 PET 材料韧性较差, 吹制薄膜柔韧性差, 薄膜表面产生皱褶, 薄膜制品断裂伸长率低, 不能满足产品的正常需求, 需要对其进行改性处理^[3]。扩链改性能够有效地提

联系人: 何继敏, 副研究员, 主要从事高分子材料加工成型研究

收稿日期: 2017-04-05

高 PET 分子链长度以及分子链支化程度,从而达到提高熔体强度的作用^[4];同时,扩链改性能够提高分子链间纠缠程度,增强抵抗破坏的能力,在一定程度上起到增韧的作用^[5-7]。酸酐扩链剂均苯四甲酸二酐(PDMA)与环氧扩链剂均能有效提高 PET 材料黏度,但 PDMA 毒性较大,会刺激人体皮肤和粘膜,所以 PDMA 的使用受到限制^[8-9]。

笔者采用一种多官能团环氧化合物 ADR-4368 作为扩链剂,其能与 PET 中的端羧基发生扩链反应^[10],并且 ADR-4368 通过美国 FDA 认证,可以应用于食品包装行业中。通过同向双螺杆挤出机对 PET 进行扩链改性,然后将改性材料喂入吹膜机中制备薄膜,研究了扩链改性对 PET 特性黏度、材料吹膜能力以及薄膜制品拉伸性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PET:CB-608S,特性黏度为 0.865 dL/g,远纺工业(上海)有限公司;

环氧类扩链剂:ADR-4368,德国巴斯夫集团;

抗氧剂 168,1010:德国良制化学有限公司;

苯酚,四氯乙烷:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆挤出机:KS20 型,昆山科信橡塑机械有限公司;

单螺杆挤出吹膜机:MLF-600 型,Labtech 公司;

电热恒温鼓风干燥箱:SFG-02.300 型,黄石市恒丰医疗器械有限公司;

乌氏黏度计:1833 型,毛细管直径为 0.8 mm,上海良晶玻璃仪器厂;

电子万能试验机:UTM2502 型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

紫外可见分光光度计:UV-3600 型,日本岛津公司。

1.3 试样制备

将 PET 在 140℃ 温度下干燥 6 h,加入适量的抗氧剂,并与质量分数为 0%,0.2%,0.4%,0.6%,0.7%,0.8% 的扩链剂混合均匀后,使用同向双螺杆挤出机挤出并过水冷却后切粒,挤出机各段温度设置为 210,230,250,260,250℃,螺杆转速为 100 r/min;然后立刻将改性粒料置于 140℃ 环境下干燥;最后将干燥的粒料加入挤出吹膜机中吹膜成型,挤

出各段温度设置为 275,282,285,285,280℃,吹膜机头口模温度为 270℃,牵引速度为 5 m/min。将薄膜在室温下放置 24 h 之后制得标准试样。

1.4 测试与表征

特性黏度按 GB 17931-2003 测试,称取 0.125 g 改性 PET 粒料,在 90℃ 环境下溶于 25 mL 苯酚/四氯乙烷溶液(质量比 3/2),溶解时间不超过 30 min,使用乌氏黏度计采用一点法在 25℃ 环境下测定溶液流经毛细管的时间,按照相关公式计算特性黏度。

拉伸性能按 GB/T 1040.3-2006 测试,采用 II 型试样,拉伸速率为 100 mm/min。

透光率测试:透光率定义为透过试样的光通量与射到试样上的光通量之比,参照 GB/T 2410-2008 测试,使用分光光度计对透光率进行测试;试样为厚度相同的矩形吹塑薄膜,其尺寸为 50 mm×10 mm;测试光源波长选为可见光波长,即 380~800 nm。

2 结果与讨论

2.1 扩链剂对改性 PET 特性黏度的影响

图 1 为扩链剂含量与改性 PET 特性黏度关系图。如图 1 所示,扩链剂的加入能够明显地提高 PET 的特性黏度,从而提高了 PET 的熔体强度,随着扩链剂含量的增加,特性黏度的提升幅度逐渐变缓。当扩链剂质量分数为 0.7% 时,特性黏度由纯 PET 的 0.71 dL/g 上升至 0.94 dL/g,提升幅度为 32.4%。这是由于当扩链剂含量较少时,扩链剂能充分与 PET 分子中的端羧基、端羟基发生反应,大幅提高了分子链长度和支化程度,从而提高了 PET 分子链间缠结程度,较大程度地提高了材料的特性黏度。随着扩链剂含量的继续增加,扩链反应接近饱和,长支链增加的速度缓慢,导致 PET 特性黏度增幅变小。

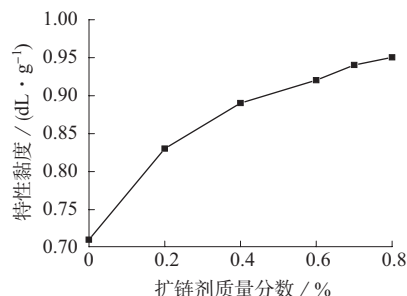


图 1 不同扩链剂含量下改性 PET 的特性黏度

2.2 扩链剂对改性 PET 吹膜性能的影响

图 2 为 PET 及其改性料吹膜成型时的膜泡照

片。由图2可以看出,纯PET由于其熔体黏度较低,吹胀时膜泡不稳定,产生摇摆。随着扩链剂含量的增加,PET改性料的黏度随之提高,膜泡稳定性也得以提高。图3为吹塑薄膜制品照片。从图3可以看出,扩链剂加入后,PET薄膜表面的皱褶减少,这是因为扩链反应使得PET分子链缠结程度增加,使其抗形变能力增强,从而减少了薄膜表面的皱褶。

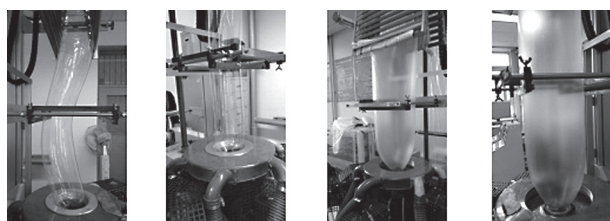


图2 PET及改性PET吹胀时的膜泡照片
扩链剂质量分数: a—0%; b—0.4%; c—0.6%; d—0.8%



图3 PET及改性PET吹塑薄膜制品照片
扩链剂质量分数: a—0%; b—0.7%

图4为扩链剂含量与最大吹胀比的关系图。吹胀比定义为吹胀后膜泡的直径和未吹胀时管坯直径(口模环形间隙)之比,最大吹胀比定义为材料能够稳定获取的最大膜泡直径时的吹胀比。一般来说,最大吹胀比越大,表明薄膜的吹膜稳定性和性能越好。

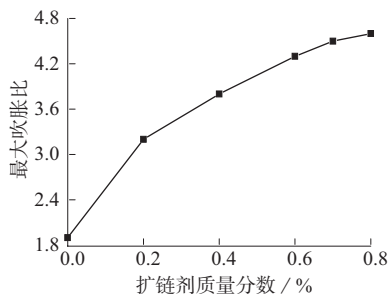


图4 不同扩链剂含量下PET薄膜的最大吹胀比

从图4可见,在牵引速度恒定为5 m/min时,随着扩链剂含量的提高,薄膜最大吹胀比也随之增大,当扩链剂质量分数为0.7%时,最大吹胀比由纯PET时的1.9增至4.5,提高了136.8%。这是因为扩链反应提高了PET分子链长度与支化程度,使分子链之间发生了更多的缠结,这种缠结结构可抵抗

更大的形变,因此可使膜泡的稳定性更好,进而使最大吹胀比更高。

2.3 扩链剂对改性PET薄膜力学性能的影响

一般来说,吹胀比越大,薄膜的力学性能就越好。由于纯PET薄膜的最大吹胀比很低(1.9),在此吹胀比下比较力学性能的实际意义不大,故将改性PET薄膜吹胀比设为3.0,比较了不同扩链剂含量下改性PET薄膜的拉伸强度和断裂伸长率,如图5和图6所示。

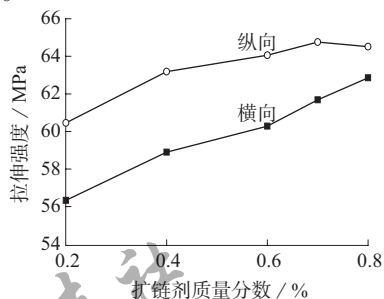


图5 不同扩链剂含量下PET薄膜的拉伸强度

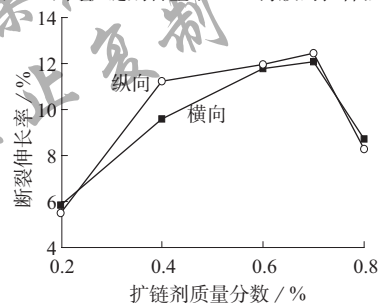


图6 不同扩链剂含量下PET薄膜的断裂伸长率

从图5可见,随着扩链剂含量的增加,薄膜的横纵向拉伸强度也随之增加,当扩链剂质量分数为0.2%时,横纵向拉伸强度分别为56.4 MPa和60.5 MPa,而当扩链剂质量分数为0.7%时,横纵向拉伸强度分别为61.7 MPa和64.4 MPa,分别较前者提高了9.4%和6.4%;随着扩链剂含量继续增加,拉伸强度上升趋势缓慢,扩链剂质量分数为0.8%时,横纵向拉伸强度分别为62.9 MPa和64.5 MPa,较扩链剂质量分数为0.7%时分别提高了1.9%和0.3%,变化较小。从图6可以看出,随扩链剂含量的增加,横纵向薄膜断裂伸长率均大幅提高。当扩链剂质量分数为0.7%时,横纵向断裂伸长率由扩链剂质量分数为0.2%时的5.84%和5.53%提高至12%和12.45%,分别提高了105.5%以及125.1%;但当扩链剂含量进一步提高时,断裂伸长率有所下降。

随着扩链反应的进行,PET分子链的支化程度提高,分子链间的纠缠程度提高,分子间作用力增

强,抵抗外力变形的能力也得到了提高,从而使拉伸强度和断裂伸长率提高明显。但当扩链剂添加过多时,扩链支化反应接近饱和,致使拉伸强度变化趋势减缓,同时过量的扩链剂会导致分子链过度缠结,这对韧性会产生一定程度的不利影响,从而导致断裂伸长率有所下降。

2.4 扩链剂对改性 PET 薄膜透明度的影响

图 7 为纯 PET 与扩链剂质量分数为 0.7% 的改性 PET 薄膜制品的透光率,透光率数值越大,说明材料透明度越高。由图 7 可以看出,纯 PET 透光率为 90.7%,扩链改性 PET 薄膜透光率为 89.4%,相比纯 PET 降低了 1.4%。说明扩链改性在一定程度上降低了 PET 吹塑薄膜透明度,其原因可能为扩链改性提高了分子链纠缠程度以及交联程度,分子链变成相互纠缠的长链,提高了阻挡光线透过的能力,从而降低了制品透光率,降低了材料透明度。但也可以看出,透光率的下降很小,表明扩链剂对 PET 薄膜的透明度影响并不大。

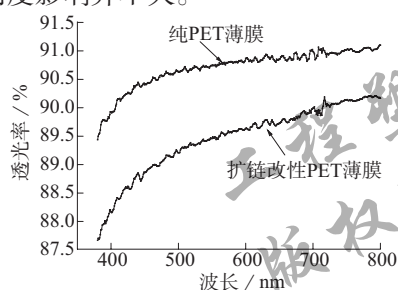


图 7 纯 PET 与扩链改性 PET 薄膜制品的透光率

3 结论

(1) 扩链改性提高了 PET 材料的特性黏度,扩链剂质量分数为 0.7% 时,特性黏度由纯 PET 时的 0.71 dL/g 上升至 0.94 dL/g,提高了 32.4%。

(2) 扩链改性能明显提高 PET 材料吹膜能力。一方面提高了吹塑薄膜膜泡稳定性,能够吹制出连续稳定的薄膜;另一方面提高了薄膜的最大吹胀比,当扩链剂质量分数为 0.7% 时,最大吹胀比由纯料时的 1.9 上升至 4.5,提高了 136.8%。同时与未改性 PET 薄膜相比,扩链改性能改善薄膜制品表面质量,减少表面皱褶数量。

(3) 扩链剂能够明显提高 PET 吹塑薄膜的力学性能,其拉伸强度随着扩链剂用量的增加而提高,同时薄膜的断裂伸长率呈先增大后降低的趋势,当扩链剂质量分数为 0.7% 时,薄膜的拉伸性能达到最优。

参考文献

- [1] 马志宇,刘晨阳. PVC 薄膜增塑原理及新型环保增塑剂的探究[J]. 科技展望,2016,26(27):131.
Ma Zhiyu, Liu Chenyang. Study on plasticizing principle of PVC film and new environmental plasticizer[J]. Science and Technology, 2016,26(27):131.
- [2] Raffa P, Coltelli M-B, Savi S, et al. Chain extension and branching of poly(ethylene terephthalate) (PET) with di-and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study[J]. Reactive & Functional Polymers, 2012, 72(1):50-60.
- [3] 王晓艳,严海彪,胡小明,等. PET 增韧改性研究进展[J]. 塑料科技,2009,37(11):87-91.
Wang Xiaoyan, Yan Haibiao, Hu Xiaoming, et al. Research progress on toughening modification of PET[J]. Plastics Science and Technology, 2009, 37(11):87-91.
- [4] 王勋林,孙文佳,杜宏伟. 环氧树脂对 PET 扩链的研究[J]. 塑料工业,2009,37(12):19-21.
Wang Xunlin, Sun Wenjia, Du Hongwei. Study epoxy resin on chain-extension of PET[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(12):19-21.
- [5] 颜克福,何继敏,李珊珊,等. 扩链改性对聚乳酸挤出吹膜成型的影响[J]. 塑料科技,2015,43(2):74-77.
Yan Kefu, He Jimin, Li Shanshan, et al. Influence on blown film extrusion properties of polylactic acid with chain extenders[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(2):74-77.
- [6] Li Bin, Lyu Yunwei, Zou Jiajia, et al. Synthesis of epoxy-type chain extender and the chain extension effect on the recycled PET[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(12):20-22.
- [7] 朱花竹,马海红,赵薇,等. 小分子环氧化合物增粘 PET[J]. 现代塑料加工应用,2014,26(4):35-37.
Zhu Huazhu, Ma Haihong, Zhao Wei, et al. PET thickened by low-molecular-weight epoxy compound[J]. Modern Plastics Process and Applications, 2014, 26(4):35-37.
- [8] 陈秋云,王益龙,刘佳,等. 各种扩链剂对 PET 瓶片反应挤出扩链作用的研究[J]. 中国塑料,2010,25(10):72-76.
Chen Qiuyun, Wang Yilong, Liu Jia, et al. Study on chain extension of PET flakes by reactive extrusion with chain extenders[J]. China Plastics, 2010, 25(10):72-76.
- [9] 高琨. PET 回收料的改性研究[D]. 北京:北京工商大学,2010.
Gao Kun. Study on modification of PET recycled[D]. Beijing: Beijing Technology and Business University, 2010.
- [10] 刘宝玉,唐舫成,汪加胜,等. 新型环氧扩链剂对回收 PET 性能的影响[J]. 塑料工业,2013,41(12):111-114.
Liu Baoyu, Tang Fangcheng, Wang Jiasheng, et al. The Influence of new epoxy-chain extender on the properties of recycled PET[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(12):111-114.