

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.07.021

POE 对 PET 挤出吹膜性能的影响

李辰昊¹,何继敏¹,王翔宇²,张玉霞²,鲍泉¹,高枢健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:以聚烯烃弹性体 (POE) 为增韧剂,马来酸酐接枝 POE (POE-g-MAH) 为相容剂,与扩链改性后的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 共混后,加入单螺杆吹膜机中进行吹膜成型。研究了 POE 添加量对 PET 吹塑薄膜性能的影响。结果表明,随着 POE 添加量的增加, PET 薄膜的断裂伸长率显著提高。当 POE 添加量为 10% 时, PET 吹塑薄膜断裂伸长率提高至 154.6%,得到柔韧性好、断裂伸长率高的 PET 吹塑薄膜。

关键词:聚对苯二甲酸乙二酯;聚烯烃弹性体;吹塑薄膜;增韧改性

中图分类号:TQ323.4+1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2017)07-0107-04

Influence of POE on Properties of Blown Extrusion Film of PET

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

(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: Polyolefin elastomer (POE) as toughening agent and maleic anhydride grafted POE (POE-g-MAH) as compatibility agent were mixed with modified polyethylene terephthalate (PET) with chain extender, and then was blown to film. The influence of different contents of POE on mechanical properties of the PET blown films was investigated. The results show that with increasing contents of POE, mechanical properties and elongation at break of the PET blown films was improved gradually. When POE addition amount is 10%, the elongation at break increases to 154.6%. Good flexibility, high breaking elongation PET blown film can be prepared.

Keywords: polyethylene terephthalate; polyolefin elastomer; blown film; toughening modification

聚氯乙烯 (PVC) 薄膜有良好的力学性能,常用于包装产业,但在生产过程中,常添加一些对人体有害增塑剂,很多国家已经限制 PVC 薄膜的使用^[1]。聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 具有价格便宜、卫生安全性、力学性能好等优点,同时具备优良的耐热性能和耐腐蚀性,广泛用于包装领域^[1-2]。如今我国所有 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。所以 PET 吹塑薄膜的研究对于降低 PET 薄膜成本、拓展应用领域有着十分重要的意义。

但 PET 材料具有刚性强,韧性差的特点,制成的吹塑薄膜制品呈脆硬性、皱褶多、断裂伸长率差等缺点^[3],需要对其进行增韧改性,以满足正常需求。国内外学者对 PET 增韧进行大量研究,主要有弹性体增韧和其他聚酯改性 PET 两大类,其中弹性体增韧效果较好^[4-5],常用的弹性体增韧剂包括聚烯烃弹性体 (POE)、三元乙丙橡胶 (EPDM)、苯乙烯嵌段

共聚物 (SEBS) 等^[6-8],其中 POE 具有耐高温、韧性好、易加工等特点,添加马来酸酐接枝聚烯烃弹性体 (POE-g-MAH) 后能够得到更好的增韧效果^[9-10],笔者选取 POE 作为增韧剂,POE-g-MAH 作为相容剂,研究其对 PET 吹塑薄膜的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PET: CB-608S, 特性黏度 $[\eta]=0.865$ dL/s, 远纺工业 (上海) 有限公司;

POE: 市售;

POE-g-MAH: A2616, 接枝率 0.8%~1.0%, 上海坤震材料科技有限公司;

扩链剂: 市售;

抗氧剂: 168, 1010, 德国良制化学有限公司。

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;

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: 2017-05-01

单螺杆挤出吹膜机: MLF-600 型, 美国 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;

电子万能试验机: UTM2502 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-4700 型, 日本 Hitachi 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, POE, POE-g-MAH 在 60℃ 环境下干燥 4 h, 与适量的抗氧剂 168 和抗氧剂 1010 以及 0.7% (质量分数, 下同) 的扩链剂混合均匀, 通过同向双螺杆挤出机造粒, 挤出机各段温度依次为 210, 230, 250, 260, 250℃, 螺杆转速为 100 r/min; 挤出样条经过水冷后切粒, 然后将粒料在 140℃ 温度下干燥 6 h; 最后将按照表 1 配方分别混合均匀, 加入单螺杆挤出吹膜机中吹膜成型, 挤出机各段温度依次为 275, 282, 285, 285, 280℃, 吹膜机头口模温度为 270℃, 吹胀比为 3.0, 牵引速度为 5 m/min。薄膜在室温下放置 24 h 后裁成测试试样, 然后进行性能测试。

表 1 实验配方

试样编号	改性 PET	POE	POE-g-MAH
1 [#]	100	0	0
2 [#]	97.5	2	0.5
3 [#]	95.5	4	0.5
4 [#]	93.5	6	0.5
5 [#]	91.5	8	0.5
6 [#]	89.5	10	0.5

1.4 性能测试

拉伸性能测试: 按 GB/T 1040.3-2006 标准测试, 采用 II 型样条, 试验速度为 100 mm/min。

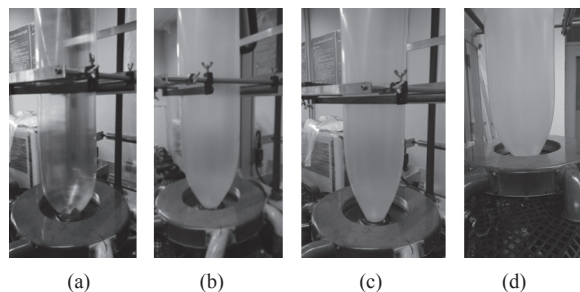
SEM 分析: 测试试样为吹塑薄膜制品, 将其置于液氮中一段时间后脆断, 然后在断口处喷金, 接着使用 SEM 进行观察, 其测试电压为 20 kV, 观察薄膜断口处混合物分界面、分散情况等。

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, 采用 GB/T 2410-2008 标准测试, 使用分光光度计对透光率进行测试。测试样条为厚度相同的矩形吹塑薄膜样条, 其长宽分别为 50 mm 以及 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

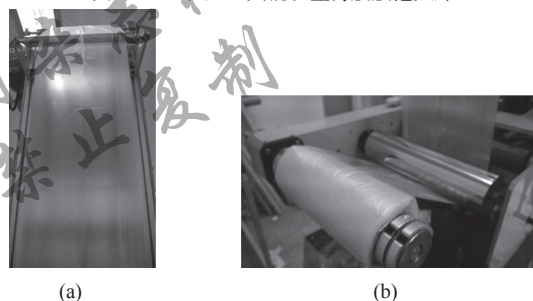
2.1 POE 含量对 PET 薄膜状态的影响

图 1 为 POE 增韧 PET 吹塑薄膜膜泡照片, 其中图 1a 为未添加 POE 时吹膜照片, 图 1b、图 1c、图 1d 分别为 POE 含量为 2%, 6%, 10% 的吹塑薄膜吹胀照片。图 2 为 POE 含量为 10% 时, 吹塑薄膜牵引、收卷照片。



POE 含量: a—0%; b—2%; c—6%; d—10%

图 1 PET/POE 共混吹塑薄膜膜泡照片



a—薄膜牵引照片; b—薄膜收卷照片

图 2 吹塑薄膜牵引、收卷照片

从图 1、图 2 可以看出, POE 增韧 PET 材料能够制出膜泡稳定的吹塑薄膜, POE 的加入会降低 PET 薄膜透明性, 并且薄膜透明度随着 POE 含量的提高而下降。

2.2 共混改性试样的微观结构

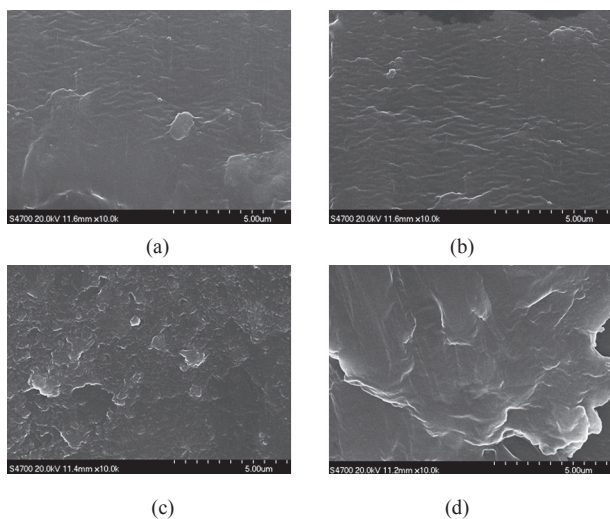
图 3 为 PET/POE 共混薄膜的 SEM 图, 其中图 3a~图 3d 分别为 POE 含量为 2%, 6%, 8%, 10% 共混薄膜的 SEM 图。由图 3 可以看出, PET, POE 分散形式呈“海-岛”形貌, 未出现明显的分界面, 说明两相界面之间联系紧密, 相容性较好。

2.3 POE 含量对增韧改性薄膜制品表观质量影响

表观质量由两种方式表征, 一种是薄膜表面褶皱数量, 另一种为薄膜透明性。

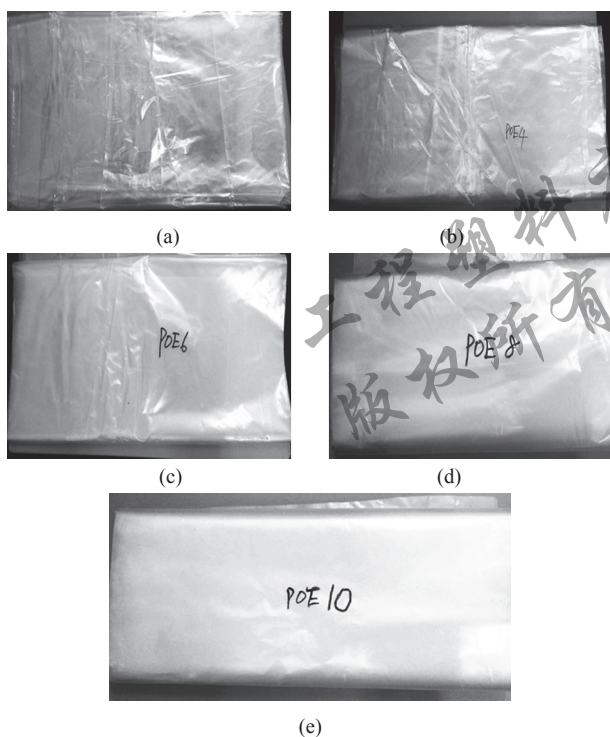
(1) 对制品表面褶皱的影响。

图 4 为 POE 增韧 PET 薄膜制品照片, 其中图 4a~图 4e 分别为 POE 含量 2%, 4%, 6%, 8%, 10% 的共混薄膜照片。



POE 含量: a—2%; b—6%; c—8%; d—10%

图3 PET/POE 共混吹塑薄膜 SEM 图



POE 含量: a—2%; b—4%; c—6%; d—8%; e—10%

图4 PET/PEG 共混薄膜制品照片

由图4可以看出,薄膜表面皱褶随着 POE 含量的提高而减少,当 POE 含量为 10% 时,薄膜表面无明显皱褶,表面平整度较好。

(2) 对制品透光率的影响。

图5为 PET/POE 共混薄膜制品透光率曲线,图6为不同 POE 含量制品的平均透光率。由图可知,未添加 POE 薄膜透光率为 89.46%, POE 含量分别为 2%, 6%, 10% 时,薄膜透光率分别 86.98%, 85.41% 以及 85.12%。由此可以看出, POE 的添加

会降低 PET 薄膜制品透光率,薄膜透光率随着 POE 含量的增大而降低。产生此现象的原因为 POE 材料分散在 PET 树脂基体,提高材料阻隔光线透过的能力,从而降低了制品透光率。

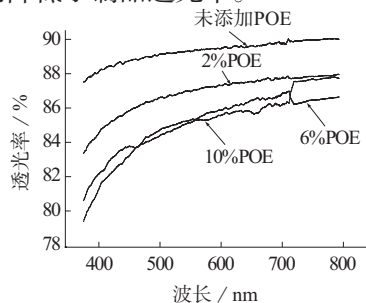


图5 PET/POE 共混薄膜制品透光率曲线

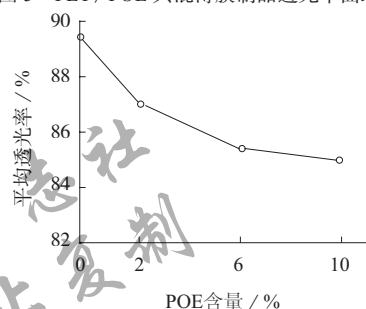


图6 不同 POE 含量制品的平均透光率

2.4 共混改性吹塑薄膜的力学性能

(1) POE 含量对拉伸强度的影响。

图7为不同 POE 含量时共混薄膜的拉伸强度。由图7可以看出,共混薄膜拉伸强度随着 POE 含量的提高而降低,未添加 POE 时,薄膜横向、纵向拉伸强度分别为 61.7 MPa, 64.8 MPa, POE 含量为 10% 时,薄膜横向、纵向拉伸强度达到最小值,分别为 36.9 MPa, 40.1 MPa, 分别降低了 40.2% 和 38.2%。

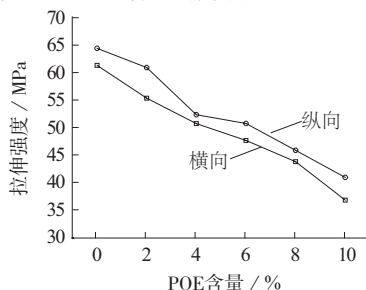


图7 POE 含量对薄膜拉伸强度的影响

出现此现象的原因为 POE 材料拉伸强度较低,与 PET 共混会降低材料的分子间作用力,降低了材料拉伸强度。

(2) POE 含量对断裂伸长率的影响。

图8为不同 POE 含量时 PET 吹塑薄膜的断裂伸长率。由图8可以看出,共混薄膜断裂伸长率随着 POE 含量的增加而大幅提高, POE 含量为 10%

时,横向、纵向拉伸强度由未添加 POE 时的 11.8%, 12% 提高至 117.4%, 154.6%, 分别提高了 6.3 倍以及 10.4 倍。由此可见,薄膜韧性得以显著提高。

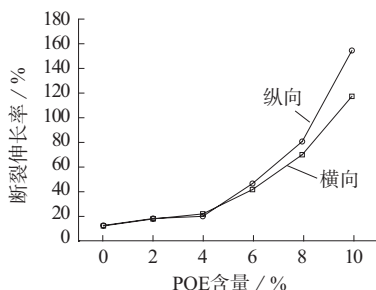
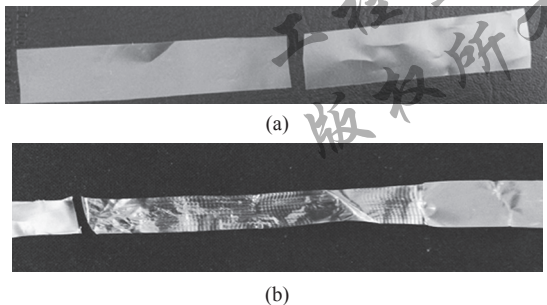


图8 不同 POE 用量时 PET 薄膜的断裂伸长率

(3) POE 含量对断裂形式的影响。

图9为 PET/POE 共混薄膜拉伸断裂样条,其中图9a为未添加 POE 薄膜试样,图9b为 POE 含量为 10% 薄膜试样。图10为 PET/POE 共混薄膜拉伸试样应力-应变曲线。由图10可以看出,未添加 POE 试样拉伸过程中未出现塑性变形,并且断裂缺口较为整齐,薄膜伸长量很小,断裂形式为脆性断裂。添加 POE 的样条拉伸过程中发生明显的塑性变形,并且断裂样条出现颈缩现象,断裂样条长度变化明显,并在表面生成银纹,断裂形式为韧性断裂。



POE 含量: a—0%; b—10%

图9 共混薄膜拉伸测试断裂样条

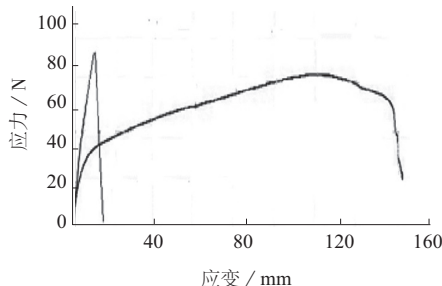


图10 拉伸测试应力-应变图

产生以上结果的原因是: (1) POE 在 PET 基体中充分分散,受到外力时 POE 作为应力集中中心源,导致银纹的生成,改变了材料的断裂形式,由脆性断裂变为韧性断裂; (2) 断裂样条产生大量银纹,是因为弹性体 POE 的添加能够控制银纹的发展,在

将要断裂之前,使银纹终止,生成新的银纹而不使银纹断裂,提高了材料断裂伸长率。

同时,由于 POE 的添加改变了材料断裂形式,当薄膜受到人字板挤压时,产生可以恢复原状的弹性变形,而不是不能恢复的塑性变形,提高材料抵抗外力变形的能力,降低了薄膜制品表面皱褶数量。

3 结论

(1) 添加 POE 大幅提高了材料韧性,含量为 10% 时,薄膜横向、纵向伸长率为 117.4% 和 154.6%,与未添加 POE 吹塑薄膜相比,提高了 6.3 倍以及 10.4 倍,薄膜断裂伸长率得到显著提高,并且薄膜断裂方式由脆性断裂转变为韧性断裂。

(2) POE 的添加降低了薄膜拉伸强度,薄膜横向、纵向拉伸强度分别降低了 40.2%, 38.2%; 并且 POE 的添加降低了薄膜透光率,使薄膜透明性下降。

参考文献

- [1] 林晓帆,王二卫,李雪花. 聚氯乙烯及其增塑剂综述[J]. 质量与标准化, 2006(2): 19-21.
Lin Xiaofan, Wang Erwei, Li Xuehua. Review of polyvinyl chloride and its plasticizers[J]. Quality and Standard, 2006(2): 19-21.
- [2] Park E S. Morphology, mechanical, and dielectric breakdown properties of PBT/PET/TPE, PBT/PET/PA66, PBT/PET/LMPE, and PBT/PET/TiO₂ blends[J]. Polymer Composites, 2008, 29(10): 1111-1118.
- [3] 甘晓平,张华集,张雯,等. r-PET/POE/EAA 共混材料性能的研究[J]. 塑料科技, 2011, 39(10): 37-40.
Gan Xiaoping, Zhang Huaji, Zhang Wen, et al. Study on properties of r-PET/POE/EAA blends[J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(10): 37-40.
- [4] 李佳娟,于宝洁,李安伟,等. EPDM 增韧 PET 的研究[C]//中国工程塑料加工应用技术研讨会. 成都: 2004.
Li Guijuan, Yu Baojie, Li Anwei, et al. Study on EPDM toughening PET[C]//Seminar on Application Technology of Engineering Plastics in China. Chengdu: 2004.
- [5] 杨依珍. 弹性体增韧 PET 合金材料的制备及性能研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2010.
Yang Yizhen. Research on the preparation and properties of elastomer toughened PET alloys[D]. Jilin: Jilin University, 2010.
- [6] 谭志勇,刘世纯,崔秀丽,等. 环氧官能化弹性体增韧 PET 的研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(7): 22-26.
Tan Zhiyong, Liu Shichun, Cui Xiuli, et al. Study on toughening of PET by epoxy-functionalized elastomer[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(7): 22-26.

$$a = \bar{y} - \bar{x}b = 93.2 - 4.2 \times (-1.78) \approx 100$$

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = \frac{-141.4}{79.6} = -1.78$$

因此,西双版纳地区 GFRP 材料库内暴露性能变化趋势的回归直线方程为 $y=100-1.78x$ 。

为检验回归效果的显著性,特以 T 检验法对上式进行检验。

$$Q=S_{yy}-b^2S_{xx}=261.6-(-1.78)^2 \times 79.6=10.08;$$

$$\sigma=Q/(n-2)=10.08/(9-2)=1.44;$$

$$T=-13.22。$$

当 $n=9$ 时,查 t 分布表值可得, $\alpha/2=0.05$, $t_{0.05}(7)=1.8946 < 13.22$,表明建立的双双版纳地区 GFRP 材料库内暴露性能变化趋势的直线方程回归效果显著。

当弯曲强度保留率下降到初始值的 75% 时,所需要的时间为:

$$x=(100-75)/1.78=14 \text{ 年}。$$

表 5 为 GFRP 西双版纳地区不同试验方式性能变化趋势回归方程。

表 5 GFRP 西双版纳地区不同试验方式性能变化趋势回归方程

试验方式	线性回归方程	自由度 (n)	T	$t_{0.05}$
大气暴露	$y=100-0.6x^*$	9	23.10	$t_{0.05}(7)=1.8946$
库内暴露	$y=100-1.78x^{**}$	9	13.22	$t_{0.05}(7)=1.8946$

注: * 中 x 单位为月, ** 中 x 单位为年。

由此,当以西双版纳地区 GFRP 弯曲强度保留率下降到 75% 作为衡量指标时,不同试验方式下 GFRP 所需要的时间如表 6 所示,加速因子为 4.03。

表 6 GFRP 弯曲强度保留率下降到 75% 所需时间

试验方式	保留率到 75% 需要的时间 / 月
大气暴露	41.7
库内暴露	168

3 结论

(1) GFRP 样品在西双版纳地区经 3 年大气暴露后,材料颜色较未老化试样发生明显变化,同时光、氧、湿度等综合因素作用下,树脂与玻璃纤维间的桥接作用发生破坏,导致树脂脱落,增强相纤维发

生外露,而库内暴露 10 年后,材料无论是颜色还是表面面貌均未发生明显变化。

(2) GFRP 在西双版纳地区 3 年大气暴露和 10 年库内暴露中,材料的力学性能随老化时间的变化规律:初期性能保留率均上升,后期则出现降低。

(3) 以线性回归方法对 GFRP 在西双版纳地区的寿命进行预测,并以 GFRP 弯曲强度保留率作为考核指标,当材料的性能下降到初始值的 75% 作为失效判据,经计算西双版纳地区大气暴露所需时间为 41.7 个月,库内暴露所需时间为 168 个月,大气暴露加速因子为库内暴露加速因子的 4.03 倍。

参考文献

- [1] 刘景军,李效玉. 高分子材料的环境行为与老化机理研究进展[J]. 高分子通报,2005(3):62-69.
Liu Jingjun, Li Xiaoyu. Progress in study of polymer degradation behaviors and mechanisms in various environment conditions[J]. Polymer Bulletin, 2005(3):62-69.
- [2] 陈跃良,刘旭. 聚合物基复合材料老化性能研究进展[J]. 装备环境工程,2010,7(4):49-56.
Chen Yaoliang, Liu Xu. Progress of aging performance research of polymer matrix composites[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(4):49-56.
- [3] 王云英,刘杰,孟江燕,等. 纤维增强聚合物基复合材料老化研究进展[J]. 材料工程,2011(7):85-89.
Wang Yunying, Liu Jie, Meng Jiangyan, et al. A review on aging behaviors of fiber reinforced polymer-matrix composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2011(7):85-89.
- [4] 卢琳,石宇野,高瑾,等. 聚乙烯塑料在西沙自然环境中光老化行为研究[J]. 材料工程,2011(3):45-49.
Lu Lin, Shi Yuyue, Gao Jin, et al. Photo degradation behavior of media density polythene under xisha (paracel) islands environment[J]. Journal of Materials Engineering, 2011(3):45-49.
- [5] 张琦,黄故. 紫外线对玻璃纤维增强复合材料力学性能的老化研究[J]. 湖南科技大学学报,2009,24(4):35-38.
Zhang Qi, Huang Gu. Research on the effect of UV radiation to the mechanical properties of glass fiber reinforced composites[J]. Journal of Hunan University of Science & Technology, 2009, 24(4):35-38.
- [J]. 工程塑料应用,2013(10):34-37.
Liu Shichun, Cui Xiuli, Tan Zhiyong. Study on toughening of pet by poe grafted by different reactive monomer[J]. Engineering Plastics Application, 2013(10):34-37.
- [10] 杨慧,丁鹏,施利毅,等. PP-g-MAH 与 POE-g-MAH 增韧 PET[J]. 塑料工业,2008,36(12):17-20.
Yang Hui, Ding Peng, Shi Liyi, et al. Toughening of PET by PP-G-MAH and POE-g-MAH[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(12):17-20.

(上接第 110 页)

- [7] Loyens W, Groeninckx G. Ultimate mechanical properties of rubber toughened semicrystalline PET at room temperature[J]. Polymer, 2002, 43(21):5 679-5 691.
- [8] Zhang Yue, Zhang Hongsheng, Ni Luping, et al. Crystallization and mechanical properties of recycled poly(ethylene terephthalate) toughened by styrene-ethylene / butylenes-styrene elastomer[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2010, 18(4):647-653.
- [9] 刘世纯,崔秀丽,谭志勇. 不同反应基团接枝 POE 增韧 PET 研究