

加工工艺条件对 PET/PEN 共混瓶性能的影响

罗亚伟¹, 邓斌², 张蕾¹, 刘华²

(1. 天津科技大学, 天津 300222; 2. 中粮北海粮油工业(天津)有限公司, 天津 300454)

摘要: 对聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯(PET/PEN)共混复合瓶坯的成型温度和时间对瓶子表面和微观结构的影响进行了研究。使用扫描电镜、质子核磁共振(¹H-NMR)和透光率测定仪等方法,对 PET/PEN 共混复合瓶的微观结构、酯交换率和透明度进行了表征。结果表明,在 300 ℃下,PET 和 PEN 共混熔融时间为 180 s,制得的 PET/PEN 共混复合瓶具有很好的透明度;并且,其水蒸气透过量较 PET 瓶降低了 19.1%,阻湿性优于食用油常用的 PET 瓶。

关键词: PET/PEN 共混瓶; 注塑成型; 工艺参数; 酯交换率; 透明度; 阻湿性

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)05-0039-04

Effect of Process Parameters on Properties of PET/PEN Blend Bottle

LUO Ya-wei¹, DENG Bin², ZHANG Lei¹, LIU Hua²

(1. Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China; 2. COFCO Northsea Oil & Grains Industries (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin 300454, China)

Abstract: The effect of temperature and time of injection molding for PET/PEN blend parison on the structure of bottle were studied. The microstructure, ester group exchanging rate and transparency of PET/PEN blend bottle were analyzed by using SEM, ¹H-NMR, and light transmittance meter. The result showed that PET/PEN blend bottle's transparency is higher when the injection molding process parameters are molded temperature 300 ℃ and period 180 s; water vapor transmission rate decreased by 19.1% compared to original PET bottle; moisture barrier property is better than PET bottle for edible oil.

Key words: PET/PEN blend bottle; injection molding; process parameters; transesterification reaction rate; transparency; moisture barrier properties

PET 瓶具有良好的耐热性、力学性能、透明性及较高的性价比,所以被广泛用于液体的包装。作为高阻隔材料使用,PET 瓶还不能胜任,张卉子等人^[1]论述了提高 PET 果汁饮料瓶阻氧性的意义和方法,并介绍了国内外的发展现状。PEN 化学结构与 PET 相似,不同之处在于 PEN 分子链中由刚性更大的萘环代替了 PET 中的苯环。萘环结构的存在使 PEN 比 PET 具有更高的气体阻隔性。PEN 因其生产成本相对较高,导致其性能/价格比不能与 PET 相竞争,限制了单独制瓶的可能性。共混是改善聚合物性能的一种简单而有效的方法^[2],所以常用的办法是根据被包装产品对阻隔性的要求,在 PET 中适当添加

PEN 进行共混,制成满足要求的 PET/PEN 阻隔性瓶。

PET 瓶是透明的,而将 PEN 以一定比例加入 PET 中按原有生产工艺直接注塑制得的瓶坯则呈乳白色不透明状。影响 PET/PEN 瓶透明性的主要因素为二者的相容性、二者是否发生酯交换反应及发生酯交换反应的程度。生产过程中的共混加热时间和温度均对 PET 和 PEN 的相容性及酯交换反应产生影。而当酯交换反应达到一定程度时,PET 和 PEN 具有很好的相容性,因此许多学者对此进行了研究。苗迎春^[3]对不同配比的 PET 和 PEN 进行共混,测定了其共混物的酯交换率。认为 PET/PEN 共混物的

收稿日期: 2011-12-11

基金项目: 中粮北海粮油工业(天津)有限公司的资助

作者简介: 罗亚伟(1986—),女,内蒙古赤峰人,天津科技大学硕士生,主攻包装材料和技术。

酯交换反应属于二级可逆,酯交换反应速率与组分几乎无关,但酯交换反应受温度影响较大;提高温度可以提高酯交换率,从而得到透明的瓶子。盛厚平^[4-5]认为可以控制共混时间从而达到控制 PET/PEN 共混物酯交换的程度,反应程度随反应时间的延长而加剧。杨海华^[6]认为扩链剂促进了 PET/PEN 发生酯交换反应,并对其熔融行为进行了研究^[7]。Wagner M H^[8]对温度和时间叠加对 PET/PEN 共混材料均匀性的影响进行了研究。目前 PET/PEN 共混材料的研究主要在阻氧性上,对阻湿性的研究还未见报道。

笔者探讨在不改动原有设备基础上,通过提高工艺温度和延长 PET 和 PEN 共混物料在加热桶中停留的时间,生产透明、阻湿性高的 PET/PEN 复合瓶的可能性。

1 实验

1.1 原料

原料:PET(CZ-318 油瓶级),江苏三房巷集团有限公司生产,特性粘度为 0.839 dL/g;PEN(TN8065),日本帝人公司,特性粘度为 0.63 dL/g。

1.2 仪器设备

仪器设备:塑化流变仪:RM-200A,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;瓶坯注射成型机(CJ180M3V),震雄集团有限公司;吹瓶机(JS600),浙江建盛机械有限公司;差示扫描量热(DSC-7),美国 PERKINELMER 公司;扫描式电子显微镜(SU-1510),日本日立公司;核磁共振仪(AVANCE III 400 MHz),瑞士 BRUKER 公司;透光率/雾度测定仪(WGT-S),济南百戈实验仪器有限公司;水蒸气透过率测试系统(W3/330),济南兰光机电技术有限公司。

1.3 样品制备

将 PET 和 PEN 粒料在 160 ℃ 下烘 5 h,去除水分。分别将烘好的 PET 和 PET/PEN 共混料(质量比为 100 : 7),在实验室通过塑化流变设仪挤出片材。同样将 PET 和 PEN 粒料去除水分后,在制瓶车间加入瓶坯注射成型机中,经加热—熔融—注射—冷却,制得 PET 瓶坯、PET/PEN 共混瓶坯(96 g),吹瓶。瓶坯注塑成型加工工艺条件(温度、加热时间)见表 1,加热区温度分布见表 2。

表 1 瓶坯注塑加工工艺参数

Tab.1 Process parameters of injection molding for bottle parison

样品编号	材料	加工温度	加热时间/s
P ₁	PET	T ₁	42
P ₂	PET/PEN	T ₁	42
P ₃	PET/PEN	T ₂	180

表 2 瓶坯注塑加热区温度分布

Tab.2 Temperature distribution in heater ℃

温度	一区	二区	三区	机头
T ₁	275	278	280	278
T ₂	295	298	300	298

1.4 方法

1.4.1 扫描电镜 SEM

分别把不同工艺条件下生产的 PET,PET/PEN 共混样品制成适当厚度片材,经液氮冷却脆断,使脆断面朝上,制成约 1 mm 长的试样,固定于 L 型台上进行喷金处理,置于扫描电子显微镜中,观察放大倍数为 10 K 时横断面的微观形貌。

1.4.2 质子核磁共振分析

¹H-NMR 操作频率为 400.13 MHz,以四甲基硅烷为标准物,选用氘代三氟乙酸/氘代氯仿(质量比为 30 : 70)作溶剂,在室温下对 PET 和 PET/PEN 共混样品进行测定。

1.4.3 透光率的测定

分别在待测 PET,PET/PEN 共混瓶上裁取 50 mm×50 mm 大小的样品(平均厚度为 0.5 mm),每种样品裁出 3 个样品,采用标准 C 光源(DC 12 V 50 W 卤钨灯+色温片),并用最佳积分半球式光学系统,测定通过每个样品光通量与射到样品上的光通量的百分比,以 3 个样品的算术平均值作为瓶子的透光率。

1.4.4 瓶子水蒸气透过量的测定

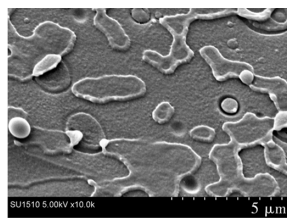
使用电解法,分别将容积为 5 L 的 PET 和 PET/PEN 共混瓶置于环境温度为 23 ℃,相对湿度为 90% 的条件下,测定其水蒸气透过量(g/d)。

2 结果与讨论

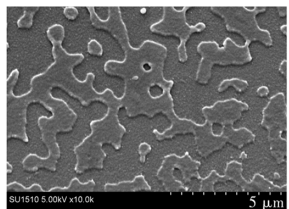
2.1 低温加热时间对 PET/PEN 共混片材微观结构的影响

PET 常用的成型加工温度为 280 ℃,通过延长

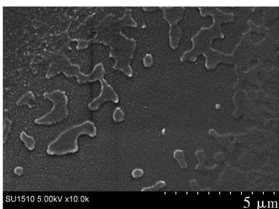
加热时间, PET/PEN 共混材料显示出不同的微观结构。实验室制得的 PET/PEN 共混片材纵向断面微观结构见图 1, 其加热时间分别为 100, 120, 330 s。图



a



b



c

图 1 不同加热时间下 PET/PEN 共混材料的扫描电镜
Fig. 1 SEM images of PET/PEN blend
under different heating times

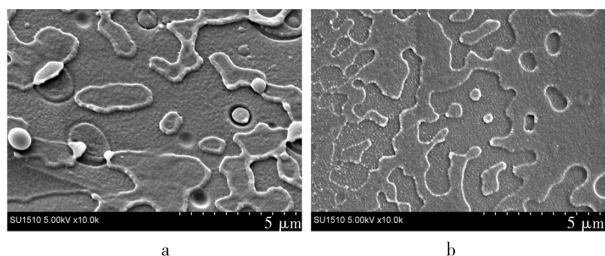
1a 显示, 在 PET 连续体上有明显的“颗粒”状物, 边缘清晰可见, 说明 PET 与 PEN 相容性不好; 图 1b 中“颗粒”很少, 与图 1a 比较, 其边缘轮廓淡化, 表明 PET 与 PEN 的相容性有所提高; 图 1c 中已经没有“颗粒”, 大部分区域已为均一体, 表明 PET 和 PEN 相容性很好。说明在一定加工温度下, 通过延长加热时间能够提高 PET/PEN 共混材料的相容性。

2.2 加热温度对 PET/PEN 共混材料微观结构的影响

延长加热时间会带来比较长的生产周期, 提高温度又面临 PET 热降解, 因此 PET/PEN 共混材料的加工温度的选择很重要。在加热时间皆为 100 s 时, 加工温度分布分别为 T_1 (280 °C) 和 T_2 (300 °C) 时 PET/PEN 共混材料的微观结构见图 2。与图 2a 相比, 图 2b 中几乎没有“颗粒”存在, “均一体”面积增大, 说明 PET 与 PEN 的相容性得到了很大的提高。与 T_1 (图 1c) 加工温度相比, 要使得 PET/PEN 较好地相容, 采用 T_2 (图 2b) 可以缩短加工时间的同时且不会发生降解。

2.3 加工温度和时间对 PET/PEN 共混瓶的影响

使用传统 PET 瓶坯加工工艺参数 (T_1 , 40 s) 制得 PET 瓶坯 (P_1)、PET/PEN 共混瓶坯 (P_2)。 P_1 呈透明状, P_2 则为乳白色, 不透明, 从外观上就不具备替代现有 PET 瓶的可能性。根据以上实验结果, 将

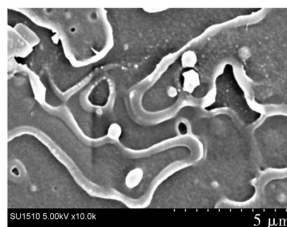


a

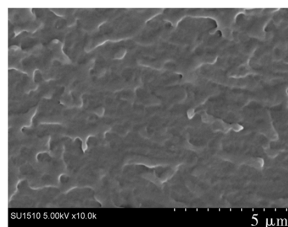
b

图 2 加热温度对 PET/PEN 共混材料微观结构的影响
Fig. 2 SEM images of PET/PEN blend
under different temperatures

PET/PEN 共混瓶坯的注塑成型最高加热温度提高到 300 °C (加热温度分布为 T_2)、加热时间为 180 s, 制得瓶坯 P_3 。将 P_2 和 P_3 瓶坯, 使用 SEM 对其纵向横断面的微观结构进行分析, 结果见图 3a, b。图 3a



a



b

图 3 加工温度和时间对瓶子微观结构的影响
Fig. 3 Effect of temperature and time
on microstructure of bottles

显示, PET/PEN 瓶坯内有明显的“颗粒”状结构, 说明 PET 与 PEN 相容性较差, 共混瓶坯的材质不均匀。图 3b 显示, 适当提高加热温度和延长加热时间后, PET/PEN 共混瓶的材质均匀, PET 与 PEN 相容性好。

对 PET/PEN 共混瓶 (P_2 和 P_3) 进行质子核磁共振试验, 结果见图 4。图 4a 中只存在 4.82 与 4.92 处出现分别对应于 PET 和 PEN 中 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基团中的氢原子的特征峰; 而图 4b 中在 4.82 与 4.92 两峰之间又出现了代表酯交换反应, 位于苯环和萘环间的乙烯基中的氢原子的特征峰 (约在 4.87 处)。说明提高 PET 和 PEN 共混时的温度和时间 (T_2 , 180 s) 有利于这 2 种分子发生酯交换反应, 使 PET/PEN 共混瓶显现良好的相容性。

瓶坯成型加工条件 (温度和时间) 对瓶子性能的影响见表 3。

PET 与 PEN 进行酯交换反应的化学反应式:

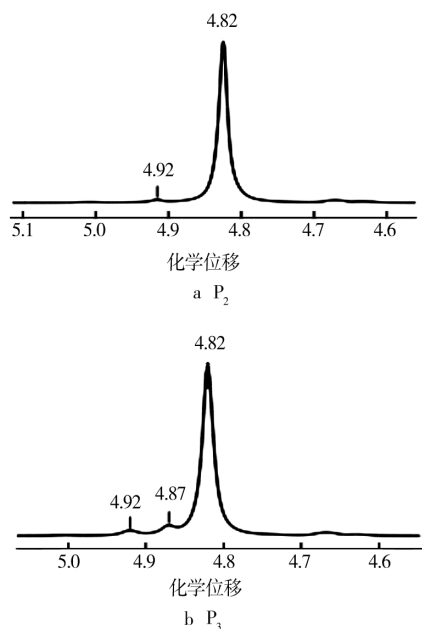


图4 PET/PEN共混瓶质子核磁共振谱
Fig. 4 ¹H-NMR of PET/PEN blends bottle

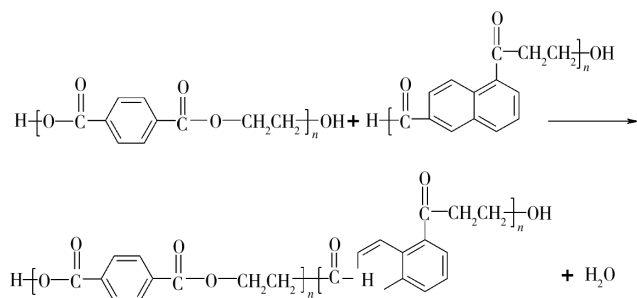


表3 瓶坯成型加工条件对瓶子性能的影响
Tab.3 Influence of parison molding condition on performance of the bottles

样品 编号	酯交换率 /%	透光率 /%	水蒸气透过量 /(g·d ⁻¹)
P ₁	—	89.2	0.105 5
P ₂	0	68.6	—
P ₃	8.3	88.7	0.085 4

PET含有大量酯基,PET与PEN共混时,加热温度和加热时间影响PET/PEN共混的相容性。提高温度和加热时间可以促进PET与PEN更好地相容。相容性较好的P₃瓶中PET/PEN的酯交换率达到8.3%,可以得到透明的PET/PEN共混瓶,且与传统PET瓶相比,阻湿性提高了19.1%。

3 结语

通过在PET中添加一定量的PEN进行共混的

方法,提高了原有纯PET油瓶的阻湿性。通过控制加工成型的温度和时间提高了PET/PEN共混酯交换反应程度,从而得到了微观结构均匀、透明度良好的PET/PEN共混瓶,并使得其阻湿性与原有纯PET瓶相比有显著提高。

参考文献:

- [1] 张卉子,张蕾.高阻氧性PET果汁饮料瓶的研究发展趋势[J].包装工程,2009,30(8):91-94.
ZHANG Hui-zi, ZHANG Lei. Development Trend of Oxygen Barrier PET Bottle for Juice[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(8): 91-94.
- [2] PAUL D R, NEWMAN S. Polymer Blends[M]. New York: Academic Press, 1978.
- [3] 苗迎春. PET/PEN共混物的相容性与酯交换反应[J]. 高分子学报, 2006(1): 87-91.
MIAO Ying-chun. Miscibility and Transesterification In Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Ethylene 2, 6-Naphthalene) Blends[J]. Acta Polymerica Sinica, 2006 (1): 87-91.
- [4] 盛厚平. 关于控制PET/PEN共混物酯交换反应的研究[J]. 塑料工业, 2001, 29(1): 10-12.
SHENG Hou-ping. Studies on Transesterification Reaction in PET/PEN Melt Blend[J]. China Plastics Industry, 2001, 29(1): 10-12.
- [5] 盛厚平. PET/PEN共混物结构和性能的研究[J]. 塑料工业, 2001, 29(5): 11-14.
SHENG Hou-ping. Studies on Structure and Property of PET/PEN Melt Blend Samples[J]. China Plastics Industry, 2001, 29(5): 11-14.
- [6] 杨海华. PET/PEN扩链反应共混的研究Ⅳ. 等温结晶动力学[J]. 合成技术及应用, 2001, 16(1): 1-5.
YANG Hai-hua. Study on PET/PEN Chain Extension Reactive Blending Ⅳ. the Isothermal Crystallization Kinetics[J]. Synthetic Technology and Application, 2001, 16(1): 1-5.
- [7] 杨海华. PET/PEN扩链反应共混的研究——结晶与熔融行为[J]. 华东大学学报(自然科学版), 2001, 27(4): 6-11.
YANG Hai-hua. Study on PET/PEN Chain Extension Reactive Blending-Effect on Crystallization and Melting Behavior[J]. Journal of Dong Hua University, 2001, 27 (4): 6-11.
- [8] WAGNER M H. Study on Phase Separation of PET/PEN Blends by Dynamic Rheology[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(1): 177-182.