

热罐装瓶PET/PCTG共混性能研究

李敏雯^{1,2}, 李夏君¹, 张钦发²

(1. 无限极(中国)有限公司, 广州 510640; 2. 华南农业大学, 广州 510640)

摘要:目的 研究聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯(PCTG)与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的共混相容性,和PET/PCTG共混材料热罐装瓶的注塑拉伸吹塑成型性。方法 分别测定PET,PCTG和PET/PCTG共混材料的差示扫描量热(DSC)曲线和热重分析(TG)曲线以及特性黏度,研究PET,PCTG和PET/PCTG共混材料的结晶性能和共混相容性。结果 PET具有良好的结晶性,而PCTG却没有结晶性,当PET与PCTG质量比值<32.7%时,两者共混具有良好的相容性;两者共混也会造成PET冷结晶温度明显下降,且升温速率越大,降低幅度越大。结论 PET与PCTG共混有良好的相容性,可提高热罐装的耐热温度,但PET/PCTG共混物瓶的注塑拉伸温度范围会比PET瓶窄。

关键词: PET; PCTG; 共混; 热罐装瓶

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)23-0053-05

Properties of Blends of Polyethylene Terephthalate (PET) and Poly (ethylene-co-cyclohexane1,4-dimethanol) Terephthalate (PCTG) for Hot-filled Bottles

LI Min-wen^{1,2}, LI Xia-jun¹, ZHANG Qin-fa²

(1. Infinitus (China) Co., Ltd., Guangzhou 510640, China;

2. South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

ABSTRACT: This paper studied the compatibility of poly (ethylene-co-cyclohexane1,4-dimethanol) terephthalate (PCTG) with polyethylene terephthalate (PET) and the processing property of PET/PCTG hot-fill bottles by injection-stretch-blow molding. Crystallinity and compatibility of PET and PCTG were analyzed using differential scanning calorimetry (DSC) curve, thermogravimetry (TG) curve and intrinsic viscosity. PET had good crystallization and PCTG was no-crystallization. PET/PCTG blends were well when PET/PCTG < 32.7%. The cold crystallization temperature of PET was lower in PET/PCTG blends than pure PET. The larger the rate of rising temperature was, the larger the decrease amplitude of crystallization temperature of PET was. PET was well compatible with PCTG and the heat durability of PET/PCTG bottles could be improved by blending with PCTG, but the temperature range of stretch blow molding of PET/PCTG-blended bottles would be narrower compared to PET bottles.

KEY WORDS: PET; PCTG; blending; hot-filled bottling

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)已成为果汁饮料及茶饮料等产品的主要热灌装容器^[1-2]。由于PET瓶本身耐热温度和强度不高,易造成热充填时瓶身呈现软化和出现凹罐的现象^[3-4],因此将PET瓶作为热灌装瓶

还需进一步改进,这成为了各界努力研究的目标。目前减少热灌装瓶变形的办法,一方面是通过热灌装瓶的真空挡板和加强筋设计等方式,增加PET瓶耐负压的性能;另一方面是通过PET的共混改性,这是

收稿日期: 2015-05-09

作者简介: 李敏雯(1973—),女,硕士,无限极(中国)有限公司包装研发与工程部经理,主要研究方向为日化和保健品新包装开发。

通讯作者: 张钦发(1963—),男,博士,华南农业大学教授,主要研究方向为包装新工艺与新材料。

获得其优异性能的另一种有效途径。常与PET共混的聚酯类聚合物研究主要有PET/PBT^[5], PET/PC^[6], PET/PTT^[7], PET/PP^[8-10], PET/PEN^[11]。由于聚对苯二甲酸乙二醇/环己烷二甲醇酯(PCTG)具有较高的玻璃化温度且与PET具有结构上相似^[12-13], 使PET/PETG在形态结构和力学性能上都表现出很好的相容性, 因此PCTG与PET的共混将可以改善较高温度条件下PET的强度, 从而可以改善PET热灌瓶因热产生的热变形和耐冲击性能, 而对PCTG/PET共混体系性能的研究, 可为PET/PCTG共混物成型加工工艺提供基础, 也为进一步改进PET/PCTG耐热变能力提供基础。

1 实验

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)原材料采用远纺工业(上海)有限公司的CB-651S瓶级聚酯切片, 聚对苯二甲酸乙二醇/环己烷二甲醇酯(PCTG)采用伊士曼公司生产的Eastman Tritan copolyester TX1001, 热分析用PET/PCTG(50:50)共混材料采用PET/PCTG注塑拉伸吹塑瓶体。

差示扫描量热(DSC)分析采用DSC8000差示扫描量热仪, 美国PE公司。热重分析(TG(DTG))采用TG209F1热重分析仪, 德国NETZSCH公司。DSC和TG(DTG)测试条件: N₂流速为20.0 mL/min, 热处理过程为以10 °C/min的升温速率从30 °C升至300 °C, 保持2 min, 然后快速冷却至30 °C。

PET和PCTG以及共混物黏度测定: 先对PCT和PCTG分别采用混合溶剂(体积分数2%三氟乙酸+体积分数98%四氯乙烷)溶解, 再按一定的比例混合, 并在30 °C条件下用乌氏黏度计(0.5~0.6 mm)测定, 并根据增比黏度 η_{sp} 与浓度的关系简化式 $\eta_{sp}/c=[\eta]+bc$, 测定出不同比例PET/PCTG的特征黏度 $[\eta]$ 和系数 b 。

2 结果与分析

2.1 PET和PCTG材料热性能分析

PET材料DSC和DTG性能测试分析结果分别见图1和图2。

从图1可以看到, PET原母料存在236 °C和254 °C 2个熔融峰, 这可能是PET原料在加工过程中形成了2种不同的晶形, 从而造成了2个明显的结晶熔融峰, 说明PET容易产生结晶, 而且结晶由于加工条件不同会产生不同形式的结晶状态。经热处理后PET在升温

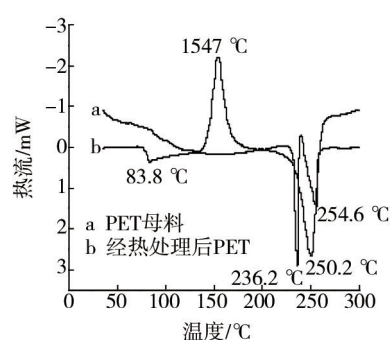


图1 PET原料的DSC分析结果(10 °C/min)

Fig.1 DSC graph of PET DSC graph

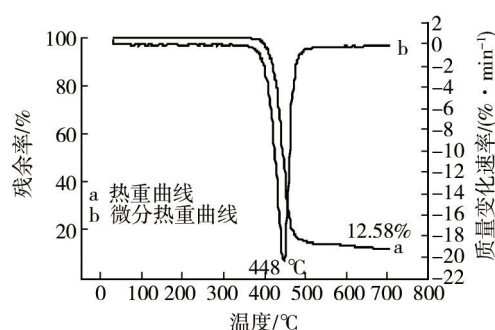


图2 PET原料的DTG分析结果(10 °C/min)

Fig.2 DTG graph of PET

速率10 °C/min条件下, 其玻璃化温度(峰值)为83.8 °C, 冷结晶峰值温度154.7 °C, 熔融峰值温度250.5 °C。

从图2可以得到, PET热性能较稳定, 在373.3 °C才开始分解失重, 在700 °C时, 其残余率为12.58%。

PCTG的DSC和DTG性能测试分析结果分别见图3和图4。从图3可以看到, PCTG原母料的玻璃化温度(峰值)为110.8 °C, 没有明确的熔融峰, 这说明PCTG母料不存在结晶, 同时经过热处理后的PCTG除其玻璃化温度稍有差异外, 与未处理的相近, 既没有结晶放热峰, 也不存在结晶熔融峰, 这说明PCTG属于非结晶性聚合物。这是由于PCTG是由对苯二甲酸(PTA)、乙二醇(EG)和1,4-环己烷二甲醇(CHDM)为单体的三元共聚物, 与PET比较多了1,4-环己烷二甲醇共聚单体, 环己基的体积较大, 链上可以内旋转的单键相对减少, 破坏了PCTG分子链整体的规整性, 使分子链的刚性增加, 结晶能力明显减弱。

从图4可以得到, PCTG在370.3 °C才开始分解失重, 失重速率最大出现在443 °C, 在700 °C时, 其残余率为0.64%。与PET相比, PCTG开始热分解的温度和失重速率最大温度均比PET要低3~5 °C, 且分解的残余量远低于PET, 这可能是由于PET对称性好, 易结

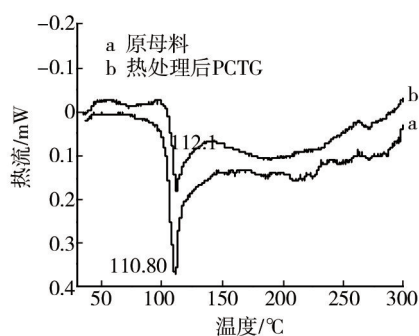


图3 PCTG原料的DSC分析结果(10 °C/min)

Fig.3 DSC graph of PCTG (10 °C/min)

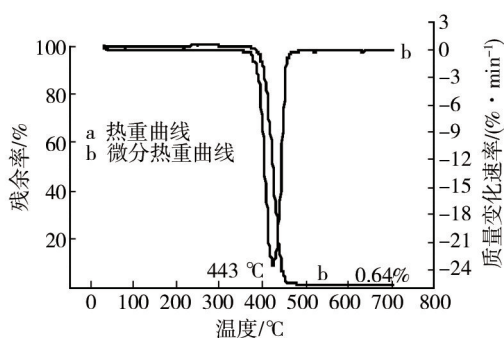


图4 PCTG原料的DTG分析结果(10 °C/min)

Fig.4 DTG graph of PCTG (10 °C/min)

晶,故比结晶性差的PCTG难分解,故其分解温度高,其残渣也多。

2.2 PET与PCTG的共混性能研究

2.2.1 PET与PCTG共混相容性黏度分析

PET与PCTG有相似的化学结构,理论上具有相容性,但相容性除与结构相关外,还与分子的大小等因素有关。PET和PCTG由于其分子大小的差异较大,同时内部结构也有一定的差异,因此会造成聚合物结晶性、流动性等有较大的差异,也会对PET与PCTG的共混造成不利的影响。测定共混材料的相容性的方式很多,其中特性黏度IV(Intrinsic Viscosity)就是测定共混材料相容性的有效方法之一^[14]。

PET/PCTG共混的特性黏度与PET的比例关系见图5。结果表明,特性黏度与PCTG/PET共混物中的PET含量成直线关系,PET比例越大,其特性黏度越小,纯PET的特性黏度为0.454,而纯PCTG的特性黏度为0.65,这是因为PCTG的相对分子质量要远大于PET,所以分子间力大,从而其摩擦力也越大。共混物的特性黏度分别为PET和PCTG贡献之和,即: $[\eta]_{\text{混合}} = W_{\text{PET}}[\eta]_{\text{PET}} + W_{\text{PCTG}}[\eta]_{\text{PCTG}}$ 。

根据Chee等^[10]相容性参数 μ 与特性黏度 $[\eta]$ 和系

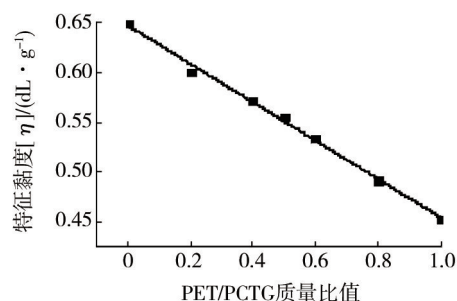


图5 PET/PCTG共混物特性黏度与PET质量分数的关系

Fig.5 Plot of intrinsic viscosity of PET/PCTG blend vs. mass fraction of PET

数间关系方程:

$$\mu = [(b - b_{22})/([\eta] - [\eta]_2) - (b_{33} - b_{22})/([\eta]_3 - [\eta]_2)]/[2([\eta]_3 - [\eta]_2)] \quad (1)$$

$$b = W_2^2 b_{22} + W_2^3 b_{33} + 2W_2 W_3 b_{23} \quad (2)$$

式中: $[\eta]_2$ 、 $[\eta]_3$ 和 $[\eta]$ 分别为高聚物2,3和2种高聚物混合溶液的特性黏度; b_{22} 、 b_{33} 和 b_{23} 分别为高聚物2,3和2种高聚物混合溶液体系中得到关系曲线中直线斜率; W_2 、 W_3 为混合物中高聚物2和高聚物3的质量分数。

把PET/PCTG混合物的特性黏度及系数测定值代入式(2),即可计算出不同PET比例的PET/PCTG共混物的相容性参数(μ),计算结果见图6,只有当 $\mu \geq 0$,其共混体系才有良好的相容性。结果表明,PET与PCTG共混的最佳质量比值 $< 32.7\%$,即所形成的共混体系才有良好的相容性。

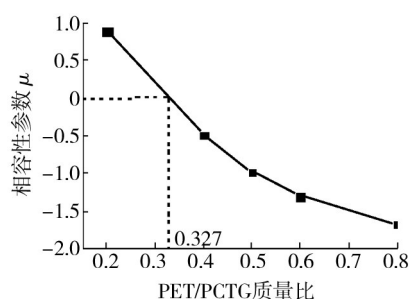


图6 PET/PCTG相容性参数与PET质量分数的关系

Fig.6 Plot of compatibility parameters of PET/PCTG blend vs. mass fraction of PET

2.2.2 PET与PCTG共混热性能分析

PET/PCTG共混物不同升温速率条件下的DSC分析结果见图7。图7结果表明,不同升温速率,PET和PET/PCTG共混物的冷结晶峰值温度差异较大(见图8),特别是PET/PCTG共混物。由于PCTG不结晶,PET在共混物中的结晶峰值温度比纯PET明显降低,且容易出现2个结晶放热峰,而且升温速率越快,其差别越

大。原因可能是PET被稀释,PET分子在共混体的运动比在纯PET中容易,使PET容易排列结晶,从而使PET的冷结晶温度降低,且容易形成二次结晶或结晶的转化,这样容易造成PET的结晶粒度不均匀。同时,由于出现多次结晶现象,也会形成多晶体的界面^[15],使PET/PCTG共混物容易产生不透明现象,

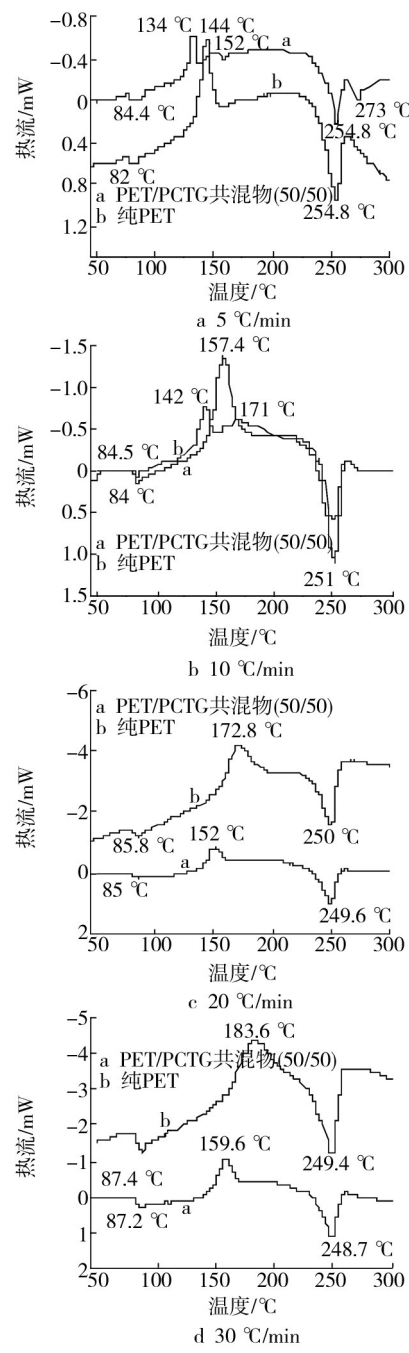


图7 不同升温速度条件下PET和PET/PCTG共混物的DSC分析结果

Fig.7 DSC graph of PET and PET/PCTG blend at different rising temperatures

PET/PCTG(50/50)共混瓶体的热重分析结果见图9。从图9结果得出,PCTG与PET共混后的瓶体PT热

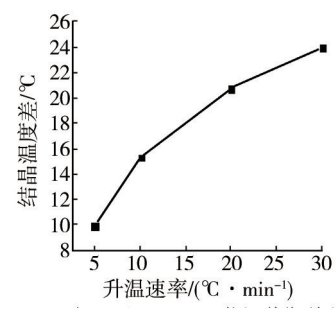


图8 纯PET和PET/PCTG共混体瓶结晶峰值温度差值与升温速率的关系

Fig.8 Plot of the difference of peak crystallization temperature between pure PET and blended PET/PCTG vs. rising temperature

失重虽介于PET和PCTG之间,但不完全是PET和PCTG的平均值,而是更加接近PET,其热稳定方面有所提高。这可能是PET的结晶使共混物不易分解造成的。

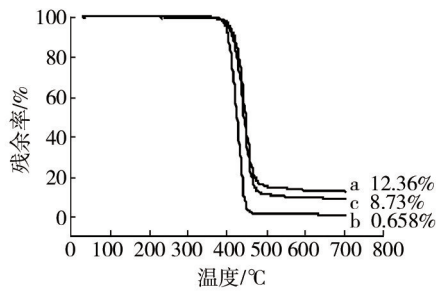


图9 PET,PCTG和PET/PCTG共混物TG分析结果(10 °C/min)

Fig.9 TGA graph of PET,PCTG, and PET/PCTG blend (10 °C/min)

3 结语

PET具有良好的结晶性且玻璃化温度不高,而PCTG却没有结晶性,但玻璃化温度较高,PET比PCTG的热分解温度及在700 °C时的残余率高。理论上当PET/PCTG的质量比值<32.7%时,PET与PCTG共混其相容性较好。PET与PCTG共混一方面可提高共混物的玻璃化温度和耐热性,同时也会造成PET冷结晶温度明显下降,且升温速率越大,降低幅度越大。玻璃化温度的升高和结晶温度的降低会使PET/PCTG共混物瓶的注塑拉伸温度范围变窄(注塑拉伸一般大于玻璃化温度,低于结晶温度)。

参考文献:

[1] 李娟,张蕾.啤酒塑料包装现状和研发趋势[J].包装工程,2008,29(2):195—196.

LI Juan, ZHANG Lei. Present Situation and Development

- Trend of Beer Plastic Packaging[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(2): 195—196.
- [2] 刘铁峰. 我国PET瓶的现状与发展趋势[J]. 塑料包装, 2010, 20(3): 19—20.
- LIU Tie-feng. Current Situation and Development Trend of Polyester Bottles in China[J]. Plastics Packaging, 2010, 20(3): 19—20.
- [3] 邵金荣. PET热灌装瓶瓶型要素及耐热性能的改善[J]. 中国包装, 2004(1): 99—100.
- SHAO Jing-rong. The Shape Specification and Heat Resisting Property Optimization of PET[J]. China Packaging, 2004(1): 99—100.
- [4] 王华山, 吴崇峰, 高雨茁, 等. PET瓶的常见质量缺陷分析[J]. 中国塑料, 2001, 15(4): 44—47.
- WANG Hua-shan, WU Chong-feng, GAO Yu-zhuo, et al. Analyses of Quality Defects of PET Bottles[J]. China Plastics, 2001, 15(4): 44—47.
- [5] 戴钧明. PET/PBT共聚酯的结晶性能[J]. 合成技术及应用, 2002, 17(1): 1—3.
- DAI Jun-ming. Crystallization Property of PET-PBT Copolyester[J]. Synthetic Technology and Application, 2002, 17(1): 1—3.
- [6] KIM W N. Compatibility Studies of Blends of Polycarbonate and Poly (Ethylene Terephthalate) [J]. J Polym Sci, 1990, 28: 1409—1429.
- [7] 李桂娟, 齐秀丽, 代国兴, 等. PTT/PET共混体系结晶行为和形态研究[J]. 中国塑料, 2005(5): 47—50.
- LI Gui-juan, QI Xiu-li, DAI Guo-xing, et al. Research on the Crystallization Behavior and Morphology of Blends of PTT/PET[J]. China Plastics, 2005(5): 47—50.
- [8] 蒋雪璋. PET/PP共混合金结晶动力学研究[J]. 合成技术及应用, 2003, 18(4): 14—16.
- JIANG Xue-zhang. Study on Crystallization Kinetics of PET/PP Blend[J]. Synthetic Technology and Application, 2003, 18(4): 14—16.
- [9] PAPADOPOUDOU C P. Comparison of compatibility effectiveness for PET/PP Blends: Their Mechanical, Thermal and Morphology Characterization[J]. Polymer, 2000, 41: 2543—2555.
- [10] 柳峰, 刘琼琼, 徐冬梅, 等. PP-PET共混改性研究进展[J]. 塑料科技, 2008, 36(1): 88—93.
- LIU Feng, LIU Qiong-qiong, XU Dong-mei, et al. Research Progress on Blending Modification of PET/PP[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(1): 88—93.
- [11] 李桂娟, 李伟, 任秀艳, 等. PET/PEN共混体系结构与性能研究进展[J]. 高分子通报, 2005(2): 31—35.
- LI Gui-juan, LI Yi, REN Xiu-yan, et al. An Advance in the Studies on Structure and Morphology of PET/PEN Blends System[J]. Polymer Bulletin, 2005(2): 31—35.
- [12] 邹海霞, 喻爱芳, 李文刚, 等. PETG的制备及性能研究[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2004, 30(6): 1—5.
- ZOU Hai-xia, YU Ai-fang, LI Wen-gang, et al. Preparation and Characterization of Poly (Ethylene Terephthalate-co-cyclohexanedimethylene Terephthalate) [J]. Journal of DongHua University, 2004, 30(6): 1—5.
- [13] MEDELLIN F J, PHILIPS P J, LIN J S, et al. Triple Melting Behavior of Poly (ethylene terephthalate-co-1, 4-cyclohexanedimethylene terephthalate) Random Copolyesters[J]. Journal of Polymer Science (Part B): Polymer Physics, 1998, 36: 763—781.
- [14] CHEE K K. Determination of Polymer-polymer Miscibility by Viscometry[J]. Eur Polym J, 1990, 26: 42.
- [15] 杨始堃, 陈玉君. 热罐装瓶用聚酯树脂开发研究[J]. 合成技术及应用, 2008, 23(1): 1—3.
- YANG Shi-kun, CHEN Yu-jun. Investigation of Polyester Resin Used Heat-Pouring Bottle[J]. Synthetic Technology and Application, 2008, 23(1): 1—3.

(上接第47页)

- lytical Chemistry, 2014(3): 403—408.
- [14] NOONAN G O, ACKERMAN L K, BEGLEY T H. Concentration of Bisphenol A in Highly Consumed Canned Foods on the U.S. Market[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59: 7178—7185.
- [15] ZHANG H, XUE M, LU Y B. Microwave-assisted Extraction for the Simultaneous Determination of Novolac Glycidyl Ethers, Bisphenol A Diglycidyl Ether, and Its Derivatives in Canned Food Using HPLC with Fluorescence Detection[J]. Journal of Separation Science, 2010, 33(2): 235—243.
- [16] 许亚宁, 王滢. 食品软包装材料中残留有害物研究[J]. 包装学报, 2015, 7(4): 19—24.
- XU Ya-ning, WANG Ying. Research on Harmful Residue in Food Flexible Packaging Material[J]. Packaging Journal, 2015, 7(4): 19—24.
- [17] 刘海波, 赵宇晖, 向红, 等. 三片食品罐外壁涂膜中有害物质向内涂的迁移[J]. 食品科学, 2012(6): 194—198.
- LIU Hai-bo, ZHAO Yu-hui, XIANG Hong, et al. Migration of Hazardous Substance Residues in the External Coating of Three-Piece Food Cans[J]. Food Science, 2012(6): 194—198.