

# PET/PCTG/SiO<sub>2</sub> 共混材料热性能研究

李敏雯<sup>1,2</sup>, 张钦发<sup>2</sup>, 李夏君<sup>1</sup>, 张义珂<sup>2</sup>

(1.无限极(中国)有限公司, 广州 510640; 2.华南农业大学, 广州 510642)

**摘要:** 目的 PET 与 PCTG 和 SiO<sub>2</sub> 共混是提高 PET 综合性能的一种途径, 研究共混材料的热性能的变化规律来为共混材料的共混工艺提供理论基础。方法 测定 PET 与 PCTG 及不同粒径 SiO<sub>2</sub> 的共混材料的升温 and 降温 DSC 分析曲线, 研究 PCTG 和 SiO<sub>2</sub> 的粒径和用量对 PET/PCTG/SiO<sub>2</sub> 共混材料的冷、热结晶性能的影响。结果 PET 与 PCTG 和 SiO<sub>2</sub> 共混, PCTG 和 SiO<sub>2</sub> 的加入会降低 PET 的冷结晶温度, 提高热结晶温度, SiO<sub>2</sub> 用量越大, 冷结晶温度降低和热结晶温度提高的幅度越大。结论 PCTG 和 SiO<sub>2</sub> 对冷、热结晶温度的协同影响较大, SiO<sub>2</sub> 的粒度对 PET/PCTG/SiO<sub>2</sub> 冷结晶温度影响较小, 对热结晶温度影响较大, SiO<sub>2</sub> 的粒度越小, 热结晶温度越高。

**关键词:** 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 聚对苯二甲酸乙二醇/环己烷二甲醇酯; 二氧化硅; 共混材料

**中图分类号:** TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)13-0030-04

## Thermal Properties of PET/PCTG/SiO<sub>2</sub> Blends

LI Min-wen<sup>1,2</sup>, ZHANG Qin-fa<sup>2</sup>, LI Xia-jun<sup>1</sup>, ZHANG Yi-ke<sup>2</sup>

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

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

**ABSTRACT:** Blend of polyethylene terephthalate (PET) with SiO<sub>2</sub> and poly terephthalate (PCTG) is a way for improving comprehensive characteristics of PET. Investigation of the variation law of the thermal behavior of the blended material may provide theoretical basis for the blending technology of PET/PCTG/SiO<sub>2</sub>. By determination of the temperature increase and decrease differential scanning calorimetry (DSC) curves of the blends containing PET, PCTG and SiO<sub>2</sub> with different particle sizes, the effects of the particle size and dosage of SiO<sub>2</sub> and PCTG on the cold and hot crystallinity of PET/PCTG/SiO<sub>2</sub> blend were studied. In the PET/PCTG/SiO<sub>2</sub> blend, the addition of PCTG and SiO<sub>2</sub> would reduce the cold crystallization temperature and increase the hot crystallization temperature. The higher the SiO<sub>2</sub> dosage, the lower the cold crystallization temperature and the higher the hot crystallization temperature of PET/PCTG/SiO<sub>2</sub> blends. PCTG and SiO<sub>2</sub> had relatively large synergic effect on the cold and hot crystallization temperature, whereas the grain size of SiO<sub>2</sub> had relatively small effect on the cold crystallization temperature and relatively large effect on the hot crystallization temperature. The smaller the grain size of SiO<sub>2</sub>, the higher the hot crystallization temperature.

**KEY WORDS:** PET; PCTG; SiO<sub>2</sub>; blending

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罐装瓶常用包装材料<sup>[1-2]</sup>, 但 PET 耐热温度和强度不高, 易造成热充填罐装时瓶身呈现软化和出现凹罐的现象<sup>[3-4]</sup>, 对 PET 材料改性提

高 PET 综合性能成为研究的热点, 而 PET 与其他材料的共混成为 PET 改性研究较常用的手段。目前研究 PET 与 PBT, PC, PTT, PP 等共混<sup>[5-11]</sup>, 主要利用 PET 来改进 PBT, PC, PTT, PP 材料的强度,

收稿日期: 2016-01-07

作者简介: 李敏雯(1973—), 女, 广东台山人, 华南农业大学硕士生, 主攻食品包装材料。

通讯作者: 张钦发(1963—), 男, 江西万年人, 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。

而不能有效改进 PET 的强度。研究表明<sup>[12-16]</sup>, PET 与无机物二氧化硅、二氧化钛氧化锌和有机蒙脱土等共混可以有效改进 PET 常温下的强度,但在较高温度条件下对其强度改善不明显。聚对苯二甲酸乙二醇/环己烷二甲醇酯(PCTG)由于其具有较高的玻璃化温度体现出较高的耐热性<sup>[17-18]</sup>,但常温下强度较低,因此 PET/PCTG/SiO<sub>2</sub> 共混材料不仅可以改善 PET 常温下的强度,同时可以改善其在较高温度下的强度。PCTG 和 SiO<sub>2</sub> 的加入对 PET 的结晶性有较大的影响<sup>[12,18]</sup>,而塑料的结晶会降低材料的拉伸率,影响塑料瓶的拉伸吹塑,因此在塑料瓶的注塑(挤出)-吹塑料工艺中要求瓶的型坯结晶度较低,同时吹塑过程中尽可能不产生结晶。目前 PET 与微米级甚至更粗粒度的 SiO<sub>2</sub> 共混的研究报导甚少,这里将主要研究 PET 与 PCTG 及不同粒径的 SiO<sub>2</sub> 共混材料的热性能。研究考查 PCTG 和 SiO<sub>2</sub> 的粒径和用量对 PET/PCTG/SiO<sub>2</sub> 热性能的影响,为合理选择 SiO<sub>2</sub> 与 PET 共混以及 PET/PCTG/SiO<sub>2</sub> 共混材料的成型加工工艺提供理论基础。

## 1 实验方法和材料

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(特性粘度为 67.1 mL/g,熔点为 256 °C,密度为 1.4 g/cm<sup>3</sup>),PCTG 采用伊士曼公司生产的 Eastman Tritan™ copolyester TX1001(特性粘度为 76.7 mL/g,熔点为 260~280 °C,密度为 1.18 g/cm<sup>3</sup>)。SiO<sub>2</sub> 和硅油为深圳多彩化工有限公司生产。

PET/SiO<sub>2</sub>, PET/PCTG/SiO<sub>2</sub> 共混材料生产工艺:先把干燥后的 SiO<sub>2</sub> 加入混料筒中,加入硅油混合均匀后,再加入干燥的 PET 和 PCTG 进行混料,最后经过双螺杆挤出造粒-注塑成型片状样品。DSC 分析取材于片状样品的横截面,硅油的加入量为 PET 或 PET/PCTG 混合总量的质量分数(%)。

DSC 测试样品先以 10 °C/min 升温速率从 30 °C 升至 300 °C,并保持 5 min 后快速冷却至 30 °C 预处理。差示扫描量热(DSC)分析采用 DSC8000(美国 PE 公司),测试条件为 20.0 mL/min。

## 2 试验结果与分析

PET/PCTG/SiO<sub>2</sub> 共混材料升温(10 °C/min)DSC 分析结果见图 1。图 1a 中,曲线 1 为 PET,曲线 2

为 PET/PCTG(质量比为 70:30),曲线 3 为 PET/PCTG/SiO<sub>2</sub>(质量比为 68:28:4,硅油质量分数为 1.5%),曲线 4 为 PET/PCTG/SiO<sub>2</sub>(质量比为 69:29:2,硅油质量分数为 1%),曲线 5 为 PET/SiO<sub>2</sub>(质量比为 96:4,硅油质量分数为 1.5%),曲线 6 为 PET/SiO<sub>2</sub>(质量比为 98:2,硅油质量分数为 1%)。图 1b 中,曲线 1 为 PET,曲线 2 为 PET/PCTG(质量比为 70:30),曲线 3 为 PET/PCTG/SiO<sub>2</sub>(质量比为 69:29:2,硅油质量分数为 1%),曲线 4 为 PET/PCTG/SiO<sub>2</sub>(质量比为 66:28:6,硅油质量分数为 1.5%),曲线 5 为 PET/SiO<sub>2</sub>(质量比为 98:2,硅油质量分数为 1%),曲线 6 为 PET/SiO<sub>2</sub>(质量比为 94:6,硅油质量分数为 1.5%)。图 1c 中,曲线 1 为 PET,曲线 2 为 PET/PCTG(质量比为 70:30),曲线 3 为 PET/PCTG/SiO<sub>2</sub>(质量比为 69:29:2, SiO<sub>2</sub> 为 800 目,硅油质量分数为 1%),曲线 4 为 PET/PCTG/SiO<sub>2</sub>(质量比为 69:29:2, SiO<sub>2</sub> 为 400 目,硅油质量分数为 1%)。

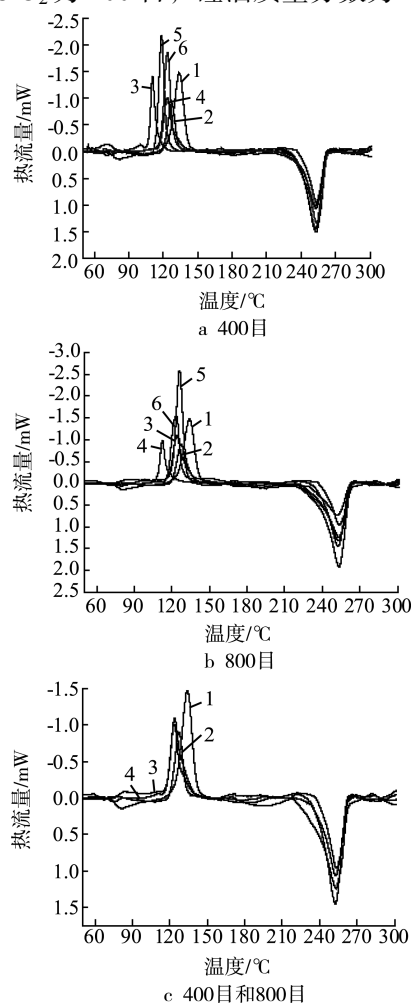


图 1 PET/PCTG/SiO<sub>2</sub> 共混材料升温(10 °C/min)DSC 分析结果  
Fig.1 DSC analysis results of PET/PCTG/SiO<sub>2</sub> blends at a heating rate of 10.00 °C/min

结果表明,无论是加入 400 目或 800 目的  $\text{SiO}_2$  颗粒, PCTG 和  $\text{SiO}_2$  的加入均会降低 PET 的冷结晶温度,冷结晶温度的大小依次为  $\text{PET} > \text{PET/PCTG} > \text{PET/SiO}_2 > \text{PET/PCTG/SiO}_2$ , 当  $\text{SiO}_2$  质量分数较小时(2%),  $\text{PET/PCTG/SiO}_2$  和  $\text{PET/SiO}_2$  冷结晶温度相近, PCTG 和  $\text{SiO}_2$  的综合影响不明显, 随着  $\text{SiO}_2$  用量的增加,  $\text{PET/PCTG/SiO}_2$  和  $\text{PET/SiO}_2$  冷结晶温度的差距增大, 这时 PCTG 和  $\text{SiO}_2$  的综合作用明显增强, 这主要是因为  $\text{SiO}_2$  颗粒可以提供良好的结晶中心, 使 PET 容易产生结晶, 从而使 PET 的冷结晶温度降低, 而 PCTG 由于不结晶, 所以 PCTG 的加入, 使 PET 分子稀释, 便于 PET 排布结晶, 同样也使 PET 结晶更容易。在塑料瓶的注塑吹塑工艺中, 要使吹塑过程中不产生结晶, 其吹塑温度必须控制在玻璃化温度和开始冷结晶温度范围内, 由于冷结晶温度的降低, 使得吹塑成型温度范围变窄, 增加了吹塑工艺的操作控制困难。从图 1c 可以看到,  $\text{SiO}_2$  粒径大小对  $\text{PET/PCTG/SiO}_2$  的冷结晶温度影响较小。

$\text{PET/PCTG/SiO}_2$  共混材料降温( $-10.00\text{ }^\circ\text{C/min}$ ) DSC 分析结果见图 2, 图 2a 中曲线 1 为 PET, 曲线 2 为  $\text{PET/PCTG}$  (质量比为 70 : 30), 曲线 3 为  $\text{PET/PCTG/SiO}_2$  (质量比为 68 : 28 : 4, 硅油的质量分数为 1.5%), 曲线 4 为  $\text{PET/PCTG/SiO}_2$  (质量比为 69 : 29 : 2, 硅油的质量分数为 1%), 曲线 5 为  $\text{PET/SiO}_2$  (质量比为 96 : 4, 硅油的质量分数为 1.5%), 曲线 6 为  $\text{PET/SiO}_2$  (质量比为 98 : 2, 硅油的质量分数为 1%)。图 2b 中曲线 1 为 PET, 曲线 2 为  $\text{PET/PCTG}$  (质量比为 70 : 30), 曲线 3 为  $\text{PET/PCTG/SiO}_2$  (质量比为 69 : 29 : 2, 硅油的质量分数为 1%), 曲线 4 为  $\text{PET/PCTG/SiO}_2$  (质量比为 66 : 28 : 6, 硅油的质量分数为 1.5%), 曲线 5 为  $\text{PET/SiO}_2$  (质量比为 98 : 2, 硅油的质量分数为 1%)。图 2c 中曲线 1 为 PET, 曲线 2 为  $\text{PET/PCTG}$  (质量比为 70 : 30), 曲线 3 为  $\text{PET/PCTG/SiO}_2$  (质量比为 69 : 29 : 2,  $\text{SiO}_2$  为 400 目, 硅油的质量分数为 1%), 曲线 4 为  $\text{PET/PCTG/SiO}_2$  (质量比为 69 : 29 : 2,  $\text{SiO}_2$  为 800 目, 硅油的质量分数为 1%), 曲线 5 为  $\text{PET/SiO}_2$  (质量比为 98 : 2,  $\text{SiO}_2$  为 400 目, 硅油的质量分数为 1%), 曲线 6 为  $\text{PET/SiO}_2$  (质量比为 98 : 2,  $\text{SiO}_2$  为 800 目, 硅油的质量分数为 1%)。

结果表明, PCTG 和  $\text{SiO}_2$  的加入会提高 PET

的热结晶温度, 其热结晶温度的顺序为  $\text{PET} < \text{PET/PCTG} < \text{PET/SiO}_2 < \text{PET/PCTG/SiO}_2$ , 且  $\text{SiO}_2$  用量越大, 其热结晶温度越高, 同时结果表明, PCTG 和  $\text{SiO}_2$  对 PET 热结晶温度的综合影响大于  $\text{SiO}_2$  和 PCTG 单独的影响, 且  $\text{SiO}_2$  粒度越小, 其  $\text{SiO}_2$  和 PCTG 的综合影响越明显, 见图 2c。这同样是由于  $\text{SiO}_2$  提供了 PET 的热结晶中心, 用量大和粒度小增加了结晶中心的数量, 使热结晶容易, 从而 PET 的热结晶温度升高。热结晶温度的高低将直接影响型坯的注射成型过程的结晶, 热结晶温度越高, 在瓶坯注塑成型过程中越容易形成结晶, 而型坯结晶的增加降低了材料的伸长率, 不利于后段的吹塑成型工艺。

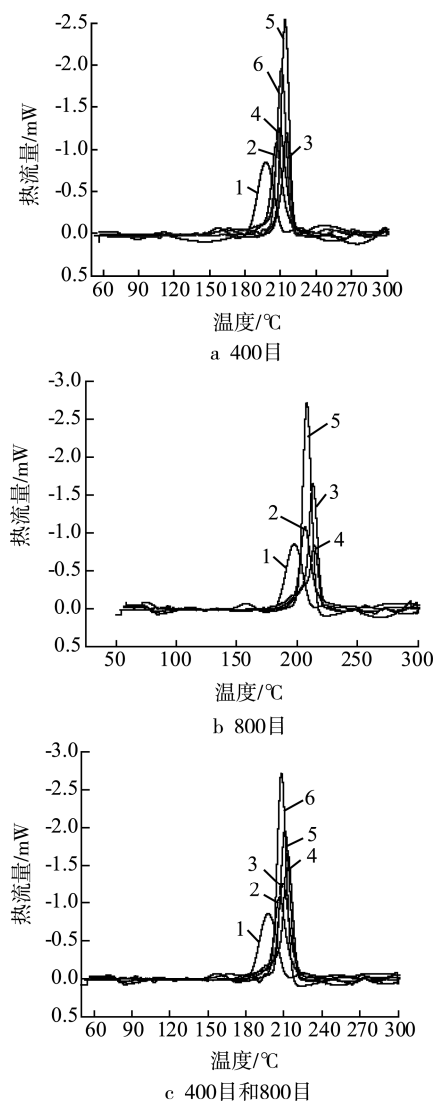


图 2 PET/PCTG/ $\text{SiO}_2$  共混材料降温( $-10\text{ }^\circ\text{C/min}$ ) DSC 分析结果

Fig.2 DSC graph of blends PET/PCTG/ $\text{SiO}_2$  at a cooling ratio of  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$

### 3 结语

PET与PCTG和SiO<sub>2</sub>共混会降低PET共混材料的冷结晶温度和提高热结晶温度。当PET/PCTG比例一定时,冷结晶温度的顺序为PET > PET/PCTG > PET/SiO<sub>2</sub> > PET/PCTG/SiO<sub>2</sub>,热结晶温度的顺序为PET < PET/PCTG < PET/SiO<sub>2</sub> < PET/PCTG/SiO<sub>2</sub>; SiO<sub>2</sub>用量越大,冷结晶温度降低和热结晶温度提高幅度越大,且PCTG和SiO<sub>2</sub>对冷、热结晶温度的协同影响越大, SiO<sub>2</sub>的粒度对PET/PCTG/SiO<sub>2</sub>冷结晶温度影响较小,对热结晶温度影响较大,即SiO<sub>2</sub>的粒度越小,热结晶温度越高,这不利于塑料瓶的注塑吹工艺。

### 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 Jin-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]. Journal of Applied Polymer Science, 1984, 29(11):3231—3240.
- [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]. Journal of Polymer Science, 2000(8):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,李祎,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] 徐德增,栾宇,郭静. TiO<sub>2</sub>/ZnO超细粉体共混改性PET的流变性能[J].合成纤维工业,2009,32(4):1—3.  
XU De-zeng, LUAN Yu, GUO Jing. Rheological Behavior of PET Blend-Modified with TiO<sub>2</sub>/ZnO Superfine Powder[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2009, 32(4):1—3.
- [13] 贺江平,黎华明,王霞瑜,等. PET/SiO<sub>2</sub>纳米复合材料的非等温结晶动力学[J].高分子材料与工程,2009,25(1):83—86.  
HE Jiang-ping, LI Hua-ming, WANG Xia-yu, et al. Nonisothermal Crystallization Dynamics for PET/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(1):83—86.
- [14] 包永忠,黄志明,翁志学. PET/ZnO纳米复合材料的制备及结晶性能[J].塑料工业,2004,32(10):21—23.  
BAO Yong-zhong, HUANG Zhi-ming, WENG Zhi-xue. Preparation and Crystalline Properties of PET/ZnO Nano-meter Composite[J]. China Plastics Industry, 2004, 32(10):21—23.
- [15] 刘学习,庄辉,张大陆,等. 纳米硫酸钡增强PET复合材料性能研究[J].塑料工业,2007,35(4):21—23.  
LIU Xue-xi, ZHUANG Hui, ZHANG Da-lu, et al. Study of Property of Nano-meter BaSO<sub>4</sub> Reinforced PET Composite[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(4):21—23.
- [16] KE Y C, WU T B, XIA Y F. The Nucleation Crystallization and Dispersion Behavior of PET-mondisperse SiO<sub>2</sub> Composites[J]. Polymer, 2007, 48(11):3324—3336.
- [17] 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,2004,30(6):1—5.  
ZOU Hai-xia, YU Ai-fang, LI Wen-gang, et al. Preparation and Characterization of PETG[J]. Journal of Donghua University, 2004, 30(6):1—5.
- [18] 李敏雯,李夏君,张钦发.热灌装瓶PET/PCTG共混性能研究[J].包装工程,2015,36(23):53—57.  
LI Min-wen, LI Xia-jun, ZHANG Qin-fa. Research on Properties of Blends of Polyethylene Terephthalate (PET) and Poly Terephthalate (PCTG) for Hot-Filled Bottle[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(23):53—57.