

# 瓶片聚酯与纺丝级聚酯流变性能的比较

谢玉福, 陈建勇, 张华鹏

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

**摘要:** 利用 RH7 双柱型毛细管流变仪对瓶片聚酯及纺丝级聚酯熔体的流变性能进行了对比研究。讨论剪切速率和温度对表观粘度、非牛顿指数、结构粘度指数及粘流活化能的影响。结果表明: 两种熔体都属于非牛顿假塑性流体, 表观粘度都随着剪切速率和温度的增加而降低; 在相同的温度下, 瓶片聚酯熔体的非牛顿指数比纺丝级聚酯熔体的小, 而结构粘度指数则比后者大; 两种熔体的粘流活化能均随剪切速率的增大而减小。

**关键词:** 瓶片聚酯; 流变性能; 非牛顿指数; 假塑性流体

**中图分类号:** TS102.5      **文献标识码:** A

## 0 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种结晶型热塑性树脂,因其具有高强度、高刚性、耐热性好、优良的尺寸稳定性和耐化学药品性等良好的物理化学性能,广泛用于饮料瓶、纤维、薄膜、片基及电器绝缘材料等领域<sup>[1]</sup>。目前,我国正处于 PET 饮料包装的高速发展阶段,包装用聚酯瓶的需求量每年以二位数增长,PET 瓶的高消费量使得每年产生的废料以万吨计。因此,大力开发聚酯回收技术,对其进行综合利用,变废为宝,减少能耗,对于环境保护和促进我国聚酯工业的可持续发展具有重要意义。

目前,有关瓶片聚酯再生利用的研究主要有两个方面:一是瓶到瓶再生产技术的研究,该技术是将清洗后的瓶片转换成可以替代新鲜料而直接和食品接触的食品级切片,当前国外有许多家公司专门从事该技术的研究<sup>[2]</sup>,如瑞士 Buhler AG 公司、日本帝人集团、美国 Wellman 公司等;二是瓶片聚酯回收料已经大量运用于生产短纤维和非织造布<sup>[3-4]</sup>,可用作夹克、枕头、睡袋等的保温材料或填料纤维等,或者通过选用合适的工艺能纺出合格的涤纶长丝,如采用结晶工艺专利技术处理的瓶片聚酯可直接用于纺丝,此种工艺方法加工的再生聚酯短纤维各项技术性能基本可达到标准切片纺丝质量。东华大学的潘婉莲等<sup>[5]</sup>采用日本进口的瓶片聚酯回收料在合适的工艺条件下纺制出了涤纶长丝。

本研究利用毛细管流变仪分别测试瓶片聚酯和纺丝级聚酯的流变性能,并作对比研究,探讨温度及剪切速率对两种熔体流变性能的影响,为瓶片聚酯的加工应用提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

回收级瓶片聚酯(r-PET),特性粘度为 0.78 dL/g,熔点为 245℃。

纺丝级聚酯(PET),特性粘度为 0.64 dL/g,熔点为 260℃。

纤维用 PET 和瓶用 PET 性能指标如表 1 所示<sup>[6]</sup>。

1.2 实验仪器

RH7 型双柱毛细管流变仪(英国 Rosand 公司)。

1.3 原料的干燥

将 r-PET 和 PET 置于真空干燥箱中,在真空度为 0.09 MPa、干燥温度为 110℃ 下干燥 12 h。

1.4 实验条件

试样加入料筒经过两次预压(压力为 0.2 MPa)和两次预热(共计 6 min)后进行流变测试。测试温度为 265、270、275、280℃,剪切速率为 800~12 000 s<sup>-1</sup>,毛细管直径为 0.5 mm,长径比  $L/D=16$ ,使用零口模对剪切速率和剪切应力进行校正。

2 结果与讨论

2.1 r-PET 和 PET 流动曲线

瓶级切片和纤维级切片的生产工艺基本相同,但为了满足瓶级切片一些性能而加入了第三单体间苯二甲酸(IPA)和一些添加剂,第三单体的加入降低了切片的熔点和熔体的结晶速率,提高了瓶子的透明程度,并且瓶级聚酯切片的平均相对分子量一般超过 30 000<sup>[7]</sup>,而纤维级聚酯则为 15 000~22 000 左右,上述因素的不同会对两种聚酯的流变性能产生影响。

从图 1 的流动曲线可以看出,在各种温度条件下,两种样品的熔体都呈现出剪切应力随着剪切速率增大而增大的规律,且近似线性关系;而在同一剪切速率下,各个熔体的剪切应力均随着温度的升高而减小,这说明随着温度的升高,熔体的表观粘度下降。

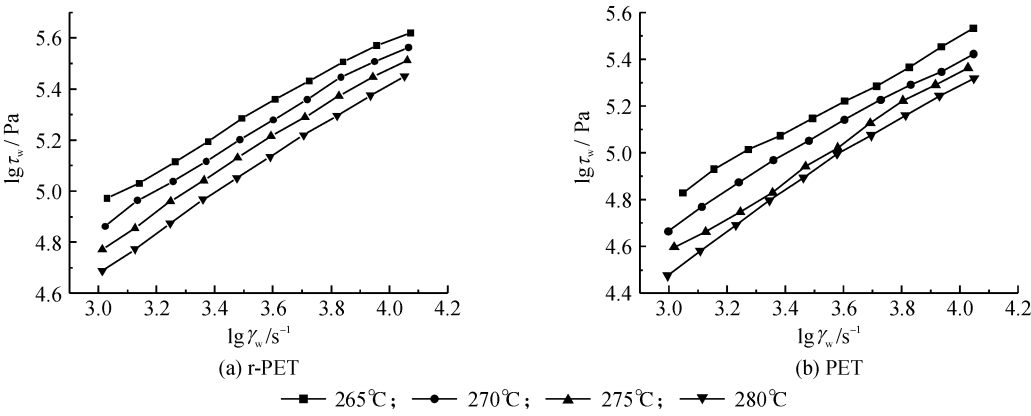


图 1 不同温度下 r-PET 与 PET 熔体的流动曲线

2.2 剪切速率与表观粘度的关系

由图 2 可见,两种样品的表观剪切粘度都随着剪切速率的增加而下降。在低剪切速率时,大分子物理缠结点开始解缠,体系中缠结点的浓度降低,熔体的表观粘度对剪切速率十分敏感,表观粘度下降明显;当在高剪切速率时,大部分缠结点已经被解除,所以熔体的表观粘度变化不大。从图 2 还可以看出,在相同的温度下,在低剪切区随着剪切速率的增大,分子量较小的纺丝级 PET 的表观粘度下降较为明显。这是由于熔体在低剪切区时,分子间的作用力大,熔体的粘度来自于分子间的内摩擦,分子链移动变慢。相对分子质量越大,分子链越长且包括的链段数目越多,流动越困难;相对分子质量较小时,链段运动较容易,而且某些小分子量的链段还可能起到增塑作用,因此与分子量较大的瓶片相比,分子量较小的纺丝级聚酯具有较好的流动性。此外可以看出,随着温度的升高,两种聚酯熔体的剪切速率对表观粘度的影响逐渐减小。

2.3 非牛顿指数的分析

非牛顿指数  $n$  是判断高聚物流体偏离牛顿流体的程度,同时  $n$  与高聚物在纺丝加工中的可纺性存在一定的关系。对于假塑性切力变稀流体其非牛顿指数小于 1<sup>[8]</sup>,且  $n$  越小,流体的弹性越大<sup>[9]</sup>。非牛顿流体的剪切速率  $\dot{\gamma}_w$  和剪切应力  $\tau_w$  的关系符合幂律公式:

表 1 瓶级、纤维级 PET 性能参数

指标	纤维用 PET	瓶用 PET
熔点/℃	260	245~253
特性粘度/(dL/g)	0.65~0.68	0.78~0.85
相对分子质量	15 000~22 000	26 000~36 000
端羧基含量/(mol/t)	≤30	≤35
灰分/%	≤0.025	≤0.08
结晶度	25~30	>35

$$\tau_w=K\gamma_w^n$$

(1)

取其对数形式:

$$\lg\tau_w=\lg K+n\lg\gamma_w$$

(2)

因此,从曲线  $\lg\tau_w-\lg\gamma_w$  的斜率可以求出非牛顿指数  $n$  的值。

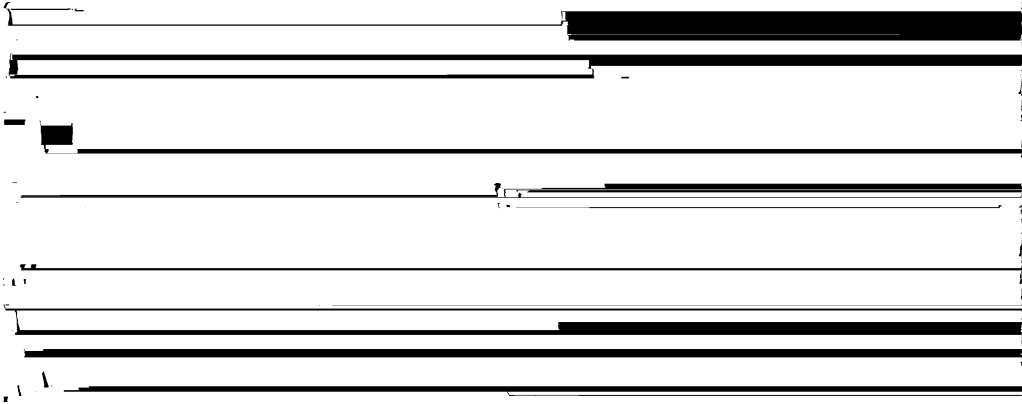


图2 剪切速率和表观粘度的关系

由表2和图3可以看出,在不同的温度和剪切速率下,两种聚酯熔体的非牛顿指数均小于1,表明两者都属于假塑性流体,且都随着剪切速率的增加而降低,即越来越偏离牛顿流体的流动特性。由于纺丝级聚酯的分子量比瓶片小,分子链移动较快,剪切变稀现象明显,因此纺丝级聚酯的  $n$  值随剪切速率的升高而下降的幅度较为明显。在相同的剪切速率下,随着温度的升高,两种聚酯熔体的  $n$  值都不断增大,并且说明升高温度可以提高两种熔体的流动性能,使熔体的弹性减小,向牛顿流体靠近。这是因为温度升高,分子链的运动加剧,分子间的作用力减弱,有利于大分子运动,同时熔体的自由体积变大,分子运动空间增大,流动性越来越接近牛顿流体。

表2 两种样品的非牛顿指数  $n$  的值

温度/℃	非牛顿指数( $n$ )	
	r-PET	PET
265	0.644 6	0.679 4
270	0.677 5	0.713 1
275	0.713 1	0.789 9
280	0.737 2	0.802 2

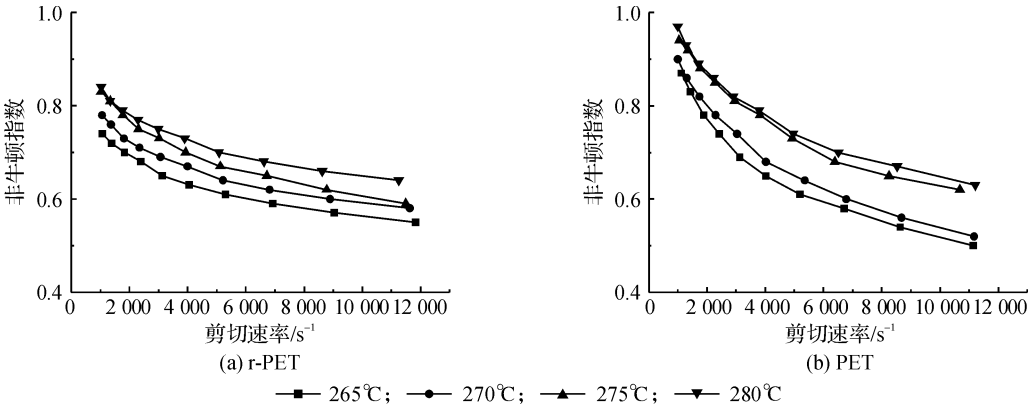


图3 不同温度下剪切速率与非牛顿指数的关系

2.4 结构粘度指数

结构粘度指数( $\Delta\eta$ )表征聚合物熔体的结构化程度,是衡量纺丝流体可纺性好坏的重要指标<sup>[10]</sup>,其定义为:

$$\Delta\eta=\frac{-d\lg\eta_a}{d\gamma_w^{1/2}}\times10^2$$

(3)

在非牛顿区域,剪切变稀熔体的结构粘度指数  $\Delta\eta>0$ ,其数值越小,流体的结构化程度越小,可纺性越好, $\Delta\eta$ 值越大,熔体的可纺性越差,纤维成形越困难,纤维力学性能也越差。

图4是不同温度下 r-PET 及 PET 熔体的剪切速率与表观粘度之间的关系图。对图4的  $\lg\eta_a-\gamma_w^{1/2}$  曲线分别求得其斜率,然后根据结构粘度指数定义公式,求得在不同温度下 r-PET 及 PET 熔体的结构粘度指数  $\Delta\eta$ ,如表3所示。

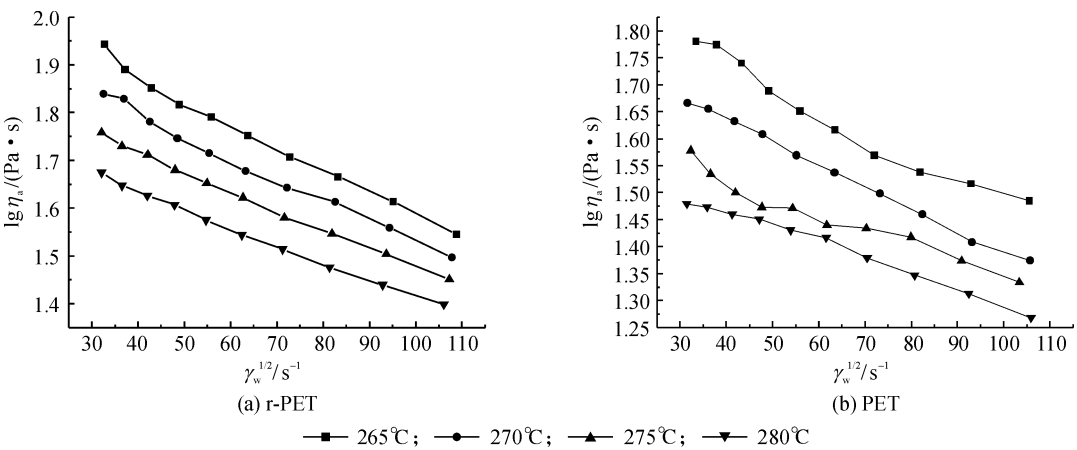


图 4 不同温度下 r-PET 及 PET 熔体剪切速率与表观粘度的关系

从表 3 中可以得知,在相同的温度条件下,r-PET 熔体的结构粘度指数比 PET 熔体大,即瓶片聚酯熔体的结构化程度较高,其纺丝流体的可纺性比纺丝级 PET 要差。这是因为分子量越高,缠结越多,流体的流动性越差。另外随着温度的升高,两种聚酯熔体的结构粘度指数呈现出降低的趋势,表明随着温度升高,分子运动加快,分子间的空隙增大,熔体的流动性得到改善,结构化程度减小,表观粘度降低,因此提高温度有利于纺丝的进行。

2.5 粘流活化能

粘流活化能  $E_\eta$  是高聚物熔体粘度对温度依赖性的量度,通常聚合物分子链刚性越强,分子间作用力越大,则分子链空间位阻越大,其熔体粘度随温度的变化越明显。在温度变化不大的范围内,聚合物流体的表观粘度  $\eta_a$  随着温度的变化规律服从 Arrhenius 方程<sup>[11]</sup>:

$$\eta_a = A \exp(E_\eta / RT)$$

(4)

取其对数形式:

$$\lg \eta_a = \lg A + \frac{E_\eta}{2.303R} \cdot \frac{1}{T}$$

(5)

式中: $A$  是与熔体体系有关的常数, $R$  为气体常数, $T$  为绝对温度。

对  $\lg \eta_a - 1/T$  关系曲线进行线性回归,可求得粘流活化能  $E_\eta$ 。当高聚物熔体具有较大的  $E_\eta$  值时,为避免粘度发生较大的波动,须控制好温度的恒定;另外,从  $E_\eta$  的大小可以看出用温度改变熔体粘度的可能性。两种样品在不同剪切速率下的表观粘度与温度之间的关系,见图 5。

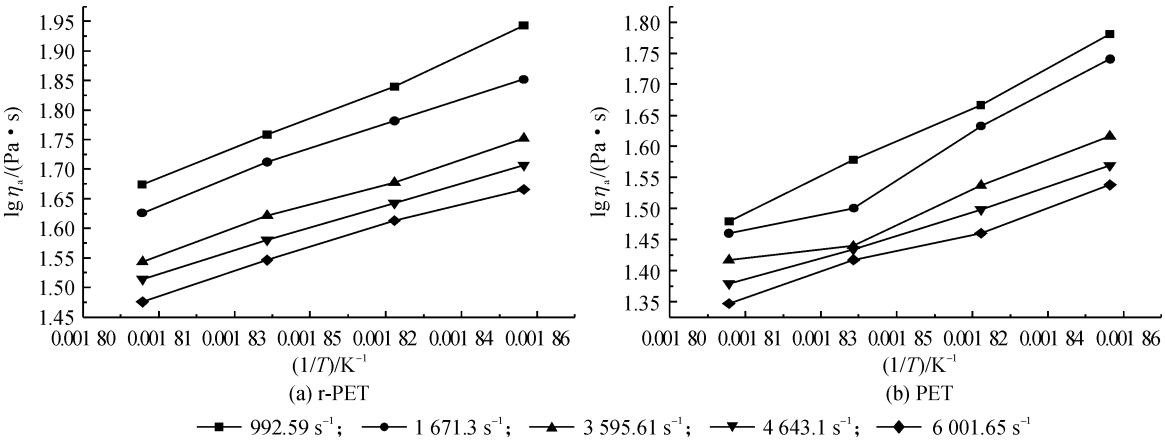


图 5 不同剪切速率下 r-PET 及 PET 熔体表观粘度与温度的关系

表 3 结构粘度指数( $\Delta \eta$ )与温度之间的关系

温度/℃	结构粘度指数( $\Delta \eta$ )	
	r-PET	PET
265	0.489	0.438
270	0.448	0.412
275	0.404	0.296
280	0.371	0.289

从图 5 中可以看出, r-PET 和 PET 熔体表观粘度  $\lg\eta_a$  与  $1/T$  具有较好的线性关系, 从直线的斜率可以求得两种聚酯在该剪切速率下的粘流活化能。不同剪切速率下的粘流活化能见表 4。

从表 4 中可以看出, 两种聚酯的粘流活化能随着剪切速率的增大而减小。这是由于增大剪切速率可以使得大分子间的缠结减少, 活动能力增强, 从而使粘流活化能降低, 说明表观粘度对温度的敏感性随剪切速率的增加而减小。这为瓶片聚酯纺丝成形工艺条件的选择提供了理论依据。

3 结 论

- a) 瓶片聚酯和纺丝级聚酯熔体都属于非牛顿假塑性流体, 表观粘度均随剪切速率和温度的增加而降低。在同样的条件下, 瓶片聚酯熔体的表观粘度比纺丝级聚酯高, 且表观粘度波动的幅度比纺丝级聚酯小。
- b) 两种熔体的非牛顿指数均随剪切速率的增加而减小, 越来越偏离牛顿流体的流动特性。在相同的温度条件下, 瓶片聚酯熔体的弹性比纺丝级聚酯大, 熔体的结构化程度比纺丝级聚酯高, 可纺性差。
- c) 两种熔体的粘流活化能都随着剪切速率的增加而降低。

参考文献:

[1] 张师民. 聚酯的生产及应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 295-296.  
[2] 田心平, 王 澜. PET 回收再生技术及应用[J]. 塑料制造, 2007(6): 65-71.  
[3] 来可华, 陈 鹰, 肖海燕. 浅谈我国再生 PET 短纤维工业的发展历史和前景[J]. 合成纤维, 2010, 39(2): 1-5.  
[4] 林世东, 谭亦武. 发达国家再生 PET 行业发展现状和进展[J]. 合成纤维, 2009, 38(1): 1-5.  
[5] 潘婉莲, 胡盼盼, 刘兆峰, 等. 用瓶片聚酯回收料试纺涤纶长丝[J]. 合成纤维工业, 2002, 25(3): 58-59.  
[6] 梁占平. 回收聚酯瓶片纺制非织造布的可行性探讨[J]. 产业用纺织品, 2005, 23(8): 33-35.  
[7] 林金平. 碳酸饮料瓶用 PET 结构与性能的研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2008: 3-4.  
[8] 张国耀, 徐 翔, 金 剑, 等. 阳离子可染聚酯的流变性能的研究[J]. 合成纤维, 1999, 28(5): 7-11.  
[9] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990: 261-293.  
[10] 杨涛锋, 李瑶君. 氨纶纺丝熔体的流变行为[J]. 弹性体, 2002, 12(5): 37-39.  
[11] 董纪震, 罗鸿烈, 王庆瑞, 等. 合成纤维生产工艺学[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1994: 84-89.

Comparative Study on the Rheological Properties of Bottle and Fiber Grade Polyester

XIE Yu-fu, CHEN Jian-yong, ZHANG Hua-peng

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology (Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The melt rheological properties of bottle and fiber grade polyester are comparatively studied by double capillary rheometer RH 7D. The influence of shear rate and temperature on the apparent viscosity, non-Newtonian index, structural viscosity index, and activation energy for viscous flow are discussed. The results show that the two kinds of melt belong to non-Newtonian pseudoplastic fluid and the apparent viscosity decreases with the increasing of shear rate and temperature. At the same temperature, the non-Newtonian index of bottle grade melt is smaller than that of fiber grade polyester, but the structural viscosity index is larger than fiber grade polyester. The activation energy for viscous flow of two kinds of melt decreases with the increasing of shear rate.

**Key words:** bottle grade polyester; rheological properties; non-Newtonian; pseudoplastic fluid  
(责任编辑: 张祖尧)

表 4 粘流活化能与剪切速率之间的关系

剪切速率/ $s^{-1}$	粘流活化能/ $(kJ \cdot mol^{-1})$	
	r-PET	PET
992.59	101.206	113.152
1 671.3	85.094	111.092
3 595.61	77.733	79.523
4 643.1	72.924	72.561
6 001.65	67.631	68.236