

不同特性黏度 PET 切片的制备及加工特性研究

袁效东,马建平,张先明,陈文兴

(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室,杭州 310018)

摘 要:以对苯二甲酸和乙二醇为原料,三氧化二锑(Sb_2O_3)作为催化剂,在 1 L 缩聚反应釜中制备不同特性黏度的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。利用旋转流变仪对样品的流变性能进行了对比,讨论特性黏度、剪切速率和温度对复数黏度、零切黏度、黏流活化能的影响。结果表明:4 组样品均为假塑性流体,复数黏度随剪切速率和温度的增加而降低;随特性黏度的增加,样品零切黏度、黏流活化能也逐渐增大。

关键词:聚苯二甲酸乙二醇酯(PET);特性黏度;流变性能;加工特性

中图分类号: TS102.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2017) 02-0208-06

0 引 言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是典型的线型热塑性树脂材料,是一种半结晶性聚合物,具有晶区和非晶区域^[1]。其主要特征是模量高、耐摩擦、尺寸稳定性好、绝缘性能优良、耐化学药品性优良,因此广泛用于纤维、薄膜、聚酯瓶及各种包装容器等^[2-3]。同时,PET 材料也存在成型加工困难、耐高温水解性差等问题,特别是分子量过高时,大分子链段相互缠绕,熔融流动性差^[4-5]。而且,PET 材料在熔融过程中会发生多种复杂的化学反应,从而影响分子量^[6]。前人对 PET 切片在加工过程中的变化作了大量研究。比如,Assadi 等^[7]研究了 PET 材料在单螺杆挤出机加工过程中质均分子量从 55 kg/mol 降低到 46 kg/mol;Harth 等^[8]研究了具有长支链的 PET 材料的流变行为与支化度的关系。

本文给出不同特性黏度 PET 的零切黏度与黏流活化能,系统地研究了特性黏度对零切黏度、黏流活化能的影响规律。首先以对苯二甲酸(TPA)与乙二醇为原料,使用锑系催化剂,在缩聚反应釜中制备 4 组 PET 样品,比较不同特性黏度样品的性能差异。然后对于不同特性黏度的 PET 的流变性能作

了分析,采用 Carreau 模型对不同特性黏度 PET 样品的复数黏度进行拟合分析,得到 4 组样品零切黏度,并由 $\ln\eta_0$ 与 $1/T$ 关系曲线计算 4 组样品的黏流活化能,为 PET 的加工应用提供参考。

1 实验部分

1.1 原料

对苯二甲酸(分析纯)、三氧化二锑(纯度大于 99%)、1,1,2,2-四氯乙烷(分析纯),均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乙二醇(纯度大于 99%,上海麦克林生化科技有限公司),苯酚(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司)。

1.2 实验设备及仪器

1 L 缩聚反应釜,2XZ-2 型旋片式真空泵,PM-4 流体型麦氏真空计。

1.3 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的制备

酯化反应:在 1 L 的反应釜中加入一定摩尔比的对苯二甲酸和乙二醇,再按照相对于对苯二甲酸不同摩尔分数加入催化剂三氧化二锑。缓慢通入氮气,排空釜内空气。通氮气稍加压,设定转速为 50 r/min,缓慢升温至 230 °C 进行酯化反应。酯化过程中柱顶温度在 120 °C 左右,当柱顶温度小于 100 °C

时,酯化反应结束。

缩聚反应:酯化反应结束后,关闭酯化阀,打开缩聚阀。体系缓慢升温,常压反应 0.5 h 左右,随后打开真空油泵,半真空缩聚 0.5 h,蒸出过量的乙二醇。缓慢提高体系内的真空度,最后升温至 275 ℃进行高真空缩聚。保持真空度在 100 Pa 以内,同时增大转速至 70 r/min。随缩聚进行,搅拌功率逐渐升高,分别在搅拌功率为 12、16、20、24 W 出料,制备 4 组不同特性黏度的 PET。缩聚结束后,出料并切粒。

1.4 性能测试

1.4.1 特性黏度测试

将试样溶于苯酚与 1,1,2,2-四氯乙烷混合溶液(质量比为 1:1),浓度为 0.5 g/dl,在 25 ℃下用乌氏黏度计测定流出时间,通过下列公式,计算出 4 组样品特性黏度(IV):

$$\eta_r = \frac{t_1}{t_0} \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = \frac{t_1 - t_0}{t_0} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 1.4\eta_{sp}} - 1}{0.7c} \quad (3)$$

式中: t_1 为溶液流出时间,s; t_0 为溶剂流出时间,s; η_r 为相对黏度; η_{sp} 为增比黏度; c 为溶液浓度,g/dl; $[\eta]$ 为特性黏度,dl/g。

1.4.2 端羧基含量测试

称取 2 g 试样溶于 50 mL 苯酚与氯仿混合溶液(体积比 7:3)中。用 0.05 mol/L 的氢氧化钾-乙醇溶液滴定,溴酚蓝为指示剂,当溶液由黄色变为蓝色即为滴定终点。

1.4.3 色相测试

使用美国 Datalogic 公司 SF600X 测色光谱仪测试样品色相。将样品颗粒压成不透明圆片,置于载物台上,自动测试样品的 L 值、a 值、b 值。

1.4.4 热性能测试

采用瑞士 Mettler-Toledo 公司的 DSC 差示扫描量热仪,测试过程通入氮气保护,流量为 45 mL/min,参比物为铝坩埚。测试样品以 10 ℃/min 升温速率从 25 ℃至 280 ℃,保温 3 min,以消除热历史;随后以 100 ℃/min 降温至 25 ℃,淬冷,保温 3 min;以 10 ℃/min 升温至 280 ℃,得到升温曲线。从曲线中读取样品的玻璃化转变温度(T_g)、冷结晶温度(T_{cc})、熔融温度(T_m)。

1.4.5 TGA 测试

采用瑞士 Mettler-Toledo 公司的热重分析仪,氮气流量为 45 mL/min,从 25 ℃以 10 ℃/min 的升温速率升至 600 ℃,测量样品的热失重百分比。

1.4.6 流变测试

采用安东帕 MCR301 型旋转流变仪,选用直径为 25 mm 的转子,测试位置 0.8 mm,氮气保护下分别在 250、260、270、280 ℃4 个温度对样品进行时间扫描、频率扫描。时间扫描测试时,将干燥的样品预热 2 min,保证样品完全熔融并且消除样品中的内应力,剪切速率 $\omega=1$ rad/s,测试时间 1000 s;频率扫描测试时,同样将干燥样品预热 1 min,测试时间 500 s 左右,剪切速率范围 100~0.1 rad/s。

2 结果与讨论

2.1 常规性能分析

不同特性黏度的 PET 切片的性能指标如表 1 所示,随聚合时间增加,样品特性黏度逐渐增大,端羧基浓度逐渐减小,但色相的 L 值减小,b 值增大,表明随黏度增大样品的亮度减小,黄度增大。特性黏度表示单个分子对溶液黏度的贡献,与高分子的相对分子质量存在着定量关系,因此可作为分子量的量度。

表 1 不同特性黏度 PET 切片性能参数

| 样品 | 聚合时间/min | $[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$ | $C_{[\text{COOH}]}/(\text{mol} \cdot \text{t}^{-1})$ | L | a | b |
|-------|----------|--|--|-------|-------|------|
| PET-1 | 150 | 0.78 | 7.08 | 75.64 | -2.29 | 5.99 |
| PET-2 | 120 | 0.69 | 11.25 | 77.26 | -2.95 | 4.28 |
| PET-3 | 100 | 0.56 | 16.25 | 83.61 | -1.34 | 3.61 |
| PET-4 | 80 | 0.44 | 24.00 | 83.58 | -0.90 | 3.98 |

2.2 热性能分析

4 组样品的玻璃化转变温度(T_g)如表 2 和图 1 所示。因为 PET 材料从玻璃态转变为高弹态时整个大分子链仍然不能相对移动。而 4 组样品虽然分子量不同,但主链结构完全一样,因此侧基、直链等

链段运动的所需能量基本没有差异,玻璃化转变温度也就基本相同。由表 2 和图 1 所示,4 组样品冷结晶温度(T_{cc})随特性黏度的升高逐渐降低。特性黏度低时,分子链相对较短,大分子链间形成的缠结点相对较少,链段运动相对比较容易,结晶速率快。

因此对于特性黏度较低的 PET 样品冷结晶温度较低。同时,从图 1 和表 2 可见,4 组样品的熔融温度均在 240 ℃ 左右,没有明显差异。图 2 为 4 组样品在 30~600 ℃ 温度范围内的热失重谱图。从图 2 和表 2 可见,4 组样品 5% 热失重温度 ($T_{5\%}$) 在

410 ℃ 左右,最大分解温度 (T_{dm}) 在 450 ℃ 左右,可见热失重温度与特性黏度无关。由于 PET 的热降解的初始阶段是大分子链中的酯键的断裂,生成乙烯酯基和端羧基。不同特性黏度的 PET 的结构完全相同,因此热失重基本相同。

表 2 不同特性黏度 PET 切片热性能

| 样品 | $T_g/^\circ\text{C}$ | $T_{cc}/^\circ\text{C}$ | $T_m/^\circ\text{C}$ | $T_{5\%}/^\circ\text{C}$ | $T_{dm}/^\circ\text{C}$ |
|-------|----------------------|-------------------------|----------------------|--------------------------|-------------------------|
| PET-1 | 72.46 | 141.33 | 240.78 | 410.43 | 446.67 |
| PET-2 | 71.49 | 140.52 | 237.08 | 414.50 | 447.67 |
| PET-3 | 73.71 | 136.66 | 243.53 | 410.67 | 450.67 |
| PET-4 | 71.22 | 135.82 | 235.27 | 404.56 | 448.54 |

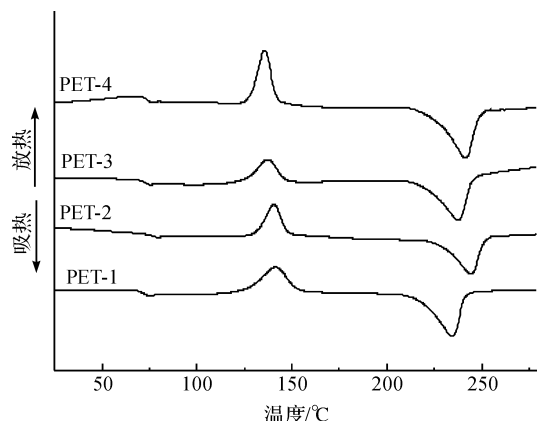


图 1 不同特性黏度 PET 切片 DSC 谱图

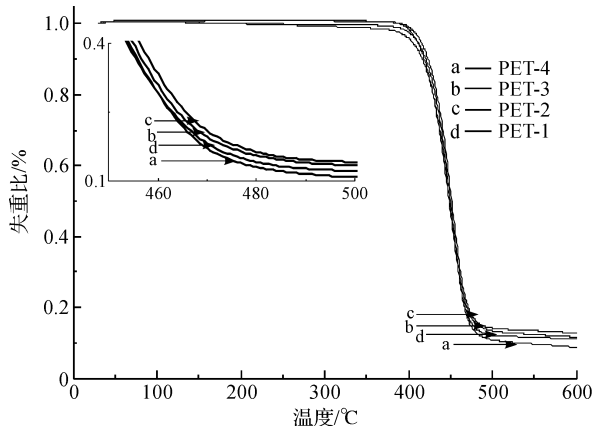
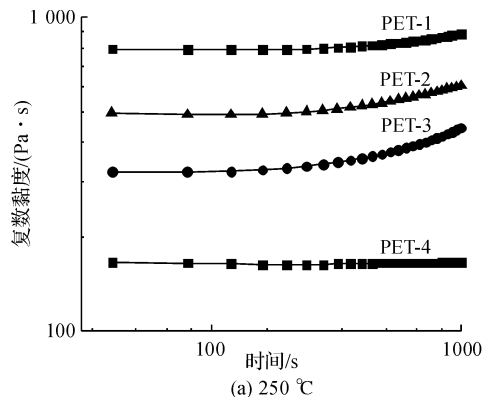


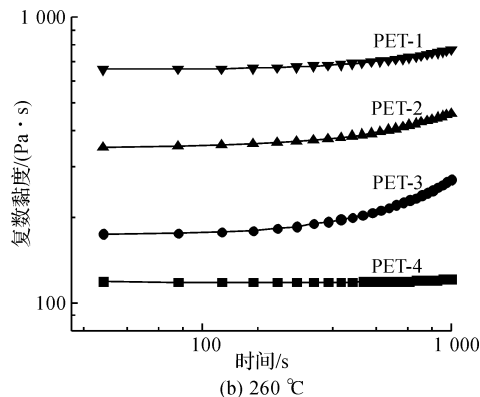
图 2 不同特性黏度 PET 切片 TGA 谱图



2.3 流变性能分析

2.3.1 时间扫描分析

高分子材料在高温加工过程中复数黏度的变化对于材料的加工非常重要,多数高分子材料在加工过程中会发生降解。因此,研究 250、260、270、280 ℃ 4 个温度下 4 组 PET 样品的黏度变化。从图 3 时间扫描谱图中可见,随测试时间的增加,4 组样品的复数黏度逐渐增大。由于在氮气条件下,PET 材料主要发生分子链间的缩聚反应及热降解反应,而热氧降解可以忽略。而缩聚反应速率大于热降解反应速率,因此随测试时间增加,PET 的黏度增大。^[10]而当特性黏度很小时,分子链段很短,聚合对复数黏度贡献小,当特性黏度很大时,小分子脱除反应体系比较困难,复数黏度增加也较缓慢。同时,随测试温度的升高,4 组样品的黏度均逐渐减小。这是因为当剪切速率保持恒定时,大分子链间的缠结和自由体积是聚酯熔体复数黏度的主要影响因素。当温度升高时,聚酯大分子运动加剧,并且自由体积增大,因此使分子链间的缠结点更容易消除,使熔体的复数黏度随温度升高而降低。从图 3 中可见,测试时间在 500 s 时黏度增加相对于初始值均在 10% 以内。因此,在频率扫描分析中测试时间也控制在 500 s 左右,此时测试过程中样品黏度变化较小,对数据影响可以忽略。



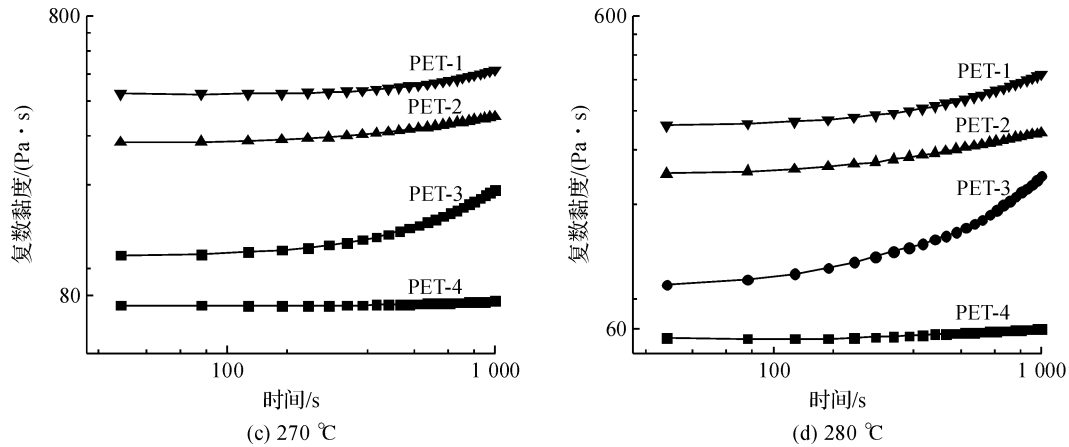


图 3 不同特性黏度 PET 切片复数黏度对时间谱图

2.3.2 频率扫描

为了能更直接地反映出 4 组 PET 聚酯在剪切速率变化范围内的流变行为,因此测试了 4 组样品在不同温度及剪切速率下熔体的复数黏度。图 4 为 4 组样品在 250、260、270、280 °C 条件下的流动曲线以及零切黏度的拟合曲线。从图 4 中可见,4 组样品的复数黏度均随剪切速率的增加而逐渐降低,均为剪切变稀非牛顿流体。这主要由于剪切速率变大时,熔体体系内产生的应力来不及消除,PET 大分子长链产生一定取向,大分子间相对流动阻力减小;

同时大分子链间形成的缠结点一部分会被破坏,缠结点的浓度下降,这两种因素均导致复数黏度下降。同时,从图 4 中也发现随着分子量的增加,切力变稀现象明显。这主要是因为,分子量增加,分子构象多,缠结点浓度增加,随剪切速率增大,缠结点更容易受到破坏使黏度减小;另外,分子量低,大分子链段运动相对容易,因为剪切而破坏的缠结点比较容易恢复。因此,随着分子量增加,PET 的假塑性行为更加明显。随测试温度升高,4 组样品的复数黏度逐渐降低,也是受大分子链间的缠结和自由体积的影响。

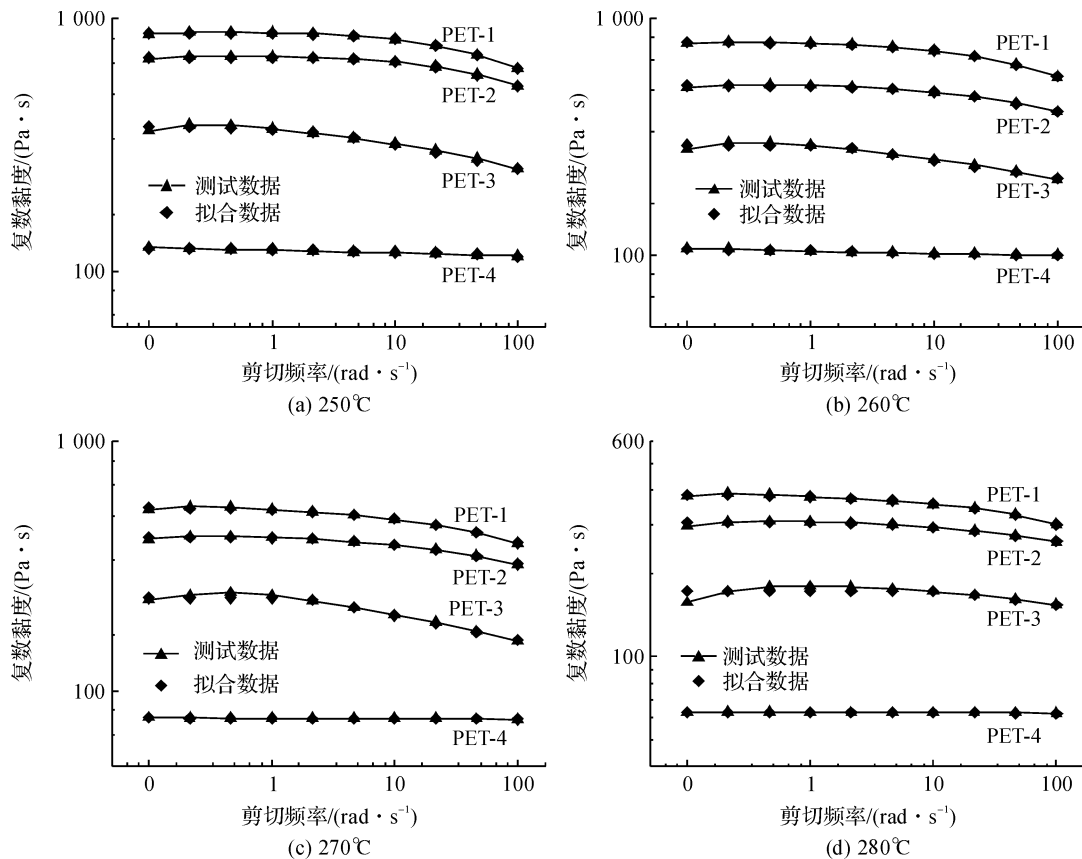


图 4 不同特性黏度 PET 切片复数黏度对剪切频率谱图

2.3.3 零切黏度的拟合

零切黏度作为表征聚物流动性的重要参数,表示流体在剪切速率趋于零时熔体的黏度,此时非牛顿流体可表现出牛顿性。在图4中,使用Carreau-Yasuda方程外推得到样品的零切黏度:

$$\eta = \eta_0 + (1 + \lambda \omega^a)^{\frac{n-1}{a}} \quad (4)$$

式中: η_0 为零切黏度; λ 为松弛时间; ω 为剪切速率; a 为控制流体由牛顿区向幂律区过渡的指数; n 为非牛顿指数。4组样品的零切黏度数值见表3,从表3可以看出:随特性黏度增加,样品零切黏度增大。

表3 不同特性黏度 PET 切片零切黏度与黏流活化能

| 样品 | $\eta_0^{250^\circ\text{C}}$ /(Pa·s) | $\eta_0^{260^\circ\text{C}}$ /(Pa·s) | $\eta_0^{270^\circ\text{C}}$ /(Pa·s) | $\eta_0^{280^\circ\text{C}}$ /(Pa·s) | E /(Pa·s) |
|-------|---|---|---|---|----------------|
| PET-1 | 881.80 | 794.76 | 544.46 | 389.46 | 69.95 |
| PET-2 | 704.82 | 522.52 | 412.79 | 304.90 | 67.08 |
| PET-3 | 372.74 | 293.04 | 235.10 | 173.08 | 61.49 |
| PET-4 | 123.97 | 107.28 | 77.96 | 62.92 | 57.91 |

2.3.4 黏流活化能

图5为4组样品的 $\ln\eta_0$ 与 $1/T$ 关系曲线。在黏流温度以上,高聚物流体的黏度和温度服从Arrhenius经验公式:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E_\eta}{RT}} \quad (5)$$

式中: η 为零切黏度,Pa·s; A 为常数; E_η 为黏流活化能,kJ/mol; R 为气体常数,8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度,K。由图5直线斜率可分别求得4组样品的黏流活化能,见表3。

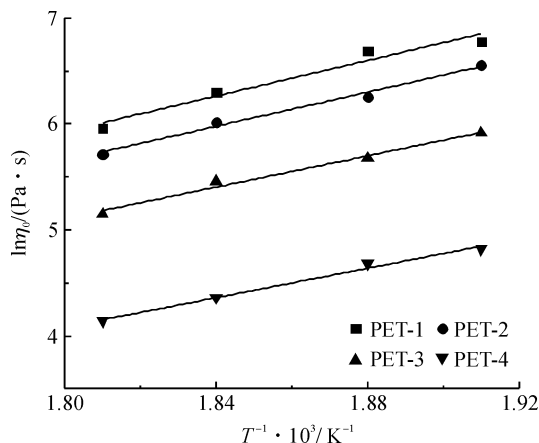


图5 不同特性黏度 PET 切片 $\ln\eta_0$ 与 T^{-1} 关系曲线

聚酯黏流活化能是链段向孔穴跃迁时克服周围分子作用所需要的能量,是高聚物流体黏度对温度敏感程度的一种量度,是调控高聚物加工温度的重

要参数^[11]。由图5和表3可见,PET熔体的黏流活化能随特性黏度的增大而升高,而当特性黏度达到0.69 dl/g,随特性黏度增大黏流活化能略有升高。由于当特性黏度较低时,分子链较短,可移动端基浓度大,分子链段跃迁所需能量较低。随特性黏度增大,大分子链增长,端基浓度降低,分子链段运动困难,运动需要能量增大,黏流活化能升高,温度对黏度影响大。而当特性黏度较大时,可移动端基浓度降低到临界值,分子链的增长对黏流活化能影响减弱,因此随特性黏度继续增大,黏流活化能略有增加。在加工中,高黏度聚酯需严格控制加工温度,避免黏度发生较大的变化。

3 结 论

a)随PET特性黏度的增加,样品冷结晶温度升高,结晶速率减小,而玻璃化转变温度、熔融温度、热稳定性无明显差异。

b)剪切速率恒定条件下,随测试时间的增加,4组样品复数黏度逐渐增加,而增加的速率略有差异。

c)4组样品均表现剪切变稀行为,且随特性黏度增加剪切变稀现象更加明显,零切黏度、黏流活化能也逐渐增加,而当特性黏度较大时,黏流活化能无明显增加。

参考文献:

- [1] LIANGBIN L, RUI H, LING Z, et al. A new mechanism in the formation of PET extended-chain crystal[J]. Polymer, 2001, 42(5): 2085-2089.
- [2] 韩亚东. PET树脂的生产现状及其发展趋势[J]. 塑料工业, 1988(6): 4-8.
- [3] 张师民. 聚酯的生产及应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 295-296.
- [4] 王志远, 陈福林, 张兴华. 国内PET改性研究的最新进展[J]. 聚酯工业, 2006, 19(3): 1-4.
- [5] 张义盛, 吴德峰, 曹健, 等. PET/PP共混体系的熔融及非等温结晶行为[J]. 塑料科技, 2007, 35(1): 28-31.
- [6] COLIN X, VERDU J. Polymer degradation during processing[J]. Comptes Rendus Chimie, 2006, 9(11): 1380-1395.
- [7] ASSADI R, COLIN X, VERDU J. Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion[J]. Polymer, 2004, 45(13): 4403-4412.
- [8] HARTH M, KASCHTA J, SCHUBERT D W. Shear and elongational flow properties of long-chain branched poly(ethylene terephthalates) and correlations to their molecular structure[J]. Macromolecules, 2014, 47(13): 4403-4412.

- 4471-4478.
- [9] SANCHEZ-SOLIS A, CALDERAS F, MANERO O. Influence of maleic anhydride grafting on the rheological properties of polyethylene terephthalate-styrene butadiene blends[J]. *Polymer*, 2001, 42(17): 7335-7342.
- [10] CHEN S C, ZHANG X M, LIU M, et al. Rheological characterization and thermal stability of different intrinsic viscosity poly (ethylene terephthalate) in air and nitrogen[J]. *International Polymer Processing*, 2016, 31(3): 292-300.
- [11] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 等. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2007: 131-132.

Preparation of PET Chips with Various Intrinsic Viscosity and Study on Processing Characteristics of PET Chips

YUAN Xiaodong, MA Jianping, ZHANG Xianming, CHEN Wenxing

(National Engineering Laboratory for Textile Fiber Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Poly(ethylene terephthalate) (PET) with various intrinsic viscosity was prepared by 1 L polycondensation reaction still by terephthalic acid (TPA) and ethylene glycol (EG) as the raw materials and Sb_2O_3 as the catalyst. The rheological properties of all samples were compared with the rotational rheometer. The influence of intrinsic viscosity, temperature, and shearing rate on the apparent complex viscosity, zero shear viscosity, and viscous flow activation energy were discussed. It was found that all samples were typical shear thinning non-newtonian fluid, and the complex viscosity decreased with the increase of shearing rate and temperature. In addition, with the increase of the intrinsic viscosity, the zero shear viscosity and viscous flow activation energy of samples also gradually increased.

Key words: poly (ethylene terephthalate) (PET); intrinsic viscosity; rheological properties; processing characteristics

(责任编辑: 唐志荣)