

开发与应用

成纤 PET 改性研究进展

成晓燕¹ 马海燕^{1,2*}

(1.南通大学化学化工学院,南通 226009;2.南通新帝克单丝科技股份有限公司,南通 226003)

摘 要 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)无毒、透明性好、抗拉强度高,在纺织、食品、医药等领域应用广泛,改性 PET 可以弥补 PET 韧性差、结晶速率慢、加工温度高等缺陷。介绍了共混改性、纳米粉体改性、熔融缩聚、固相缩聚、化学增黏等 PET 改性方法,指出了 PET 工业化生产过程中需要解决的问题,并对 PET 的发展前景进行了展望。

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯,共混,扩链,成核剂,纳米材料

Research development on modification of PET

Cheng Xiaoyan¹ Ma Haiyan^{1,2}(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Nantong University,Nantong 226009;
2.Nantong Newtec Monofil Ament Technology Co.,Ltd.,Nantong 226003)

Abstract Polyethylene terephthalate (PET) is non-toxic,good transparency,high tensile strength,and is widely used in textile,food,medicine and other fields.Modified PET can make up for the shortcomings of PET such as poor toughness,slow crystallization rate and high processing temperature.The modification methods of PET such as blending modification,nano-powder modification,melt polycondensation,solid phase polycondensation,chemical thickening,etc.were introduced.The problems that need to be solved in the process of industrialized production of PET and prospects for the development of PET were pointed out.

Key words PET,blending,chain extension,nucleator,nanomaterial

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是典型的半结晶热塑性聚酯,又称“涤纶”,具有极强的韧性,抗拉强度高、无毒、透明性好^[1],广泛应用于纺织、食品、医药等领域。但是 PET 存在韧性差、加工温度高、结晶速率慢等缺陷,需要经过改性才能充分发挥其作用。改性 PET 具有优异的加工性能,适合挤出、吹膜和注塑。目前国内外有关 PET 改性的方法较多,主要集中在共混改性、增加相对分子质量改性、纳米粉体改性等方面。

1 PET 改性方法

1.1 共混改性

PET 能与聚烯烃、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、工程塑料、弹性体等熔融共混,得到的聚合物合金能够弥补 PET 的不足,如 PET 与 PBT、PTT 或者聚酰胺

(PA)共混,能改善 PET 纤维的可染性和阻隔性,与聚烯烃、弹性体共混则能起到增强增韧的效果,还可以通过添加增容剂的方式增容。增容剂在聚合物中的作用类似于表面活性剂,可以降低界面张力,改善微观两相界面粘结松散的现象^[2],硅烷偶联剂也可用作增容剂^[3]。

1.1.1 PET 与 PBT 共混改性

PBT 的结晶速率远大于 PET 的结晶速率,将两者共混可以解决 PET 结晶速度慢的问题。当 PET 与 PBT 共混时,最重要的是要防止酯交换反应的发生,酯交换反应会形成无规共聚物,降低材料的加工性能和力学性能。为防止酯交换反应的发生以及降低体系的含水量,必须控制好共混温度和停留时间,可加入酯交换抑制剂亚磷酸三苯酯(TPPi)或亚磷酸二苯酯(DPP)^[4]。Wang 等^[5]研究了纯 SiO₂、改性 SiO₂ 对 PET/PBT 复合材料酯交换反应

作者简介:成晓燕(1995-),女,硕士,主要研究方向为 PET 改性及其大直径单丝成型。

联系人:马海燕(1964-),男,博士,教授,主要研究方向为高性能纤维成型。

的影响。结果表明,纯 SiO_2 是性能优良的酯交换抑制剂,其表面有很多高活性羟基,羟基与 PET/PBT 复合材料中的端羟基进行缩合反应,使得 PET 端羟基含量降低,从而抑制酯交换反应。

1.1.2 PET 与 PA 共混改性

PA6 也称尼龙 6、聚酰胺 6,分子链上有多个柔性的亚甲基和酰胺基团。亚甲基赋予 PA6 极好的韧性,而酰胺基团容易形成氢键,使得 PA6 具有优良的吸湿性和结晶度。将 PA6 与 PET 共混,可以实现提高 PET 结晶速率和吸湿能力的目标。

PET 与 PA6 共混改性可以分为无增容剂共混、原位增容以及添加增容剂增容 3 种。PET 与 PA6 虽然属于晶晶不相容体系,但是可以通过添加催化剂如对甲苯磺酸,促进酯-酰胺交换反应的发生,得到的嵌段共聚物 PET-co-PA6 可以改善体系相容性^[6]。Zhou 等^[7]以环氧树脂 DGEBA 作为增容剂,通过熔融共混制备了 PET/PA6 合金。结果表明:环氧树脂 DGEBA 质量分数为 0.5% 时,分散相的相畴尺寸由 1~5 μm 减小到 0.2 μm ,共混物的熔体黏度变大;DGEBA 同时与 PA6、PET 发生反应,在 PA6 与 PET 之间形成分子间架桥,使得 PA6 与 PET 原本由于不相容形成的两相界面模糊,改善了 PET 与 PA6 的相容性。

1.2 增加相对分子质量改性

PET 的性能与其熔体黏度有关。熔体黏度越高,其屈服应力、拉伸强度等机械性能越好,而且高熔体黏度的 PET 适合挤出,可用于纺丝、发泡和拉伸薄膜。增加相对分子质量进行改性的方法包括熔融缩聚、固相缩聚、化学增黏,增加相对分子质量可以提高 PET 的熔体黏度。

1.2.1 熔融缩聚反应

熔融缩聚反应是通过延长 PET 缩聚反应时间增加相对分子质量,但随着反应的进行,产生的副产物水和乙二醇难以逸出,而且由于黏度的增加,使得搅拌困难,造成局部过热,最终导致 PET 降解及相对分子质量下降。熔融缩聚反应需要在 280℃ 条件下长时间反应,体系中由于副反应的发生,造成树脂发黄,产品变脆,乙醛质量分数增加 50~150 $\mu\text{g/g}$,不适合生产对乙醛含量要求较高的瓶用 PET,但熔融缩聚具有生产成本低的优势。

1.2.2 固相缩聚反应

固相缩聚反应是在真空或者氮气氛围中,将单体、低相对分子质量预聚物加热到玻璃化温度以上、

熔点温度以下的方法,使其在无定型区进行反应^[8]。由于固相缩聚反应是可逆反应,通过抽真空或者通氮气的方式及时移除生成的副产物水和乙二醇,可以使反应平衡向右移动,生成更多的高相对分子质量产物,制备的 PET 满足相对分子质量要求。固相缩聚反应具有以下优点:(1)温度低,能够抑制副反应的发生;(2)赋予 PET 良好的力学性能,特别适用于纺制高断裂强度、高模量的 PET 工业丝;(3)固相缩聚反应可以间歇操作,也能连续操作,反应器的选择余地大。固相缩聚反应的最大缺点是反应速度缓慢^[9]。

1.2.3 化学增黏

PET 在加工时,会发生热分解和水解,从而降低 PET 的特性黏度,可以通过添加扩链剂来改善其特性黏度。扩链剂能与 PET 发生化学偶联反应,在聚合物链间形成“分子桥”,增加 PET 的相对分子质量。扩链剂主要用于聚对苯二甲酸乙二醇酯回收料(r-PET)和 PET 发泡材料的增黏^[10]。

扩链剂与 PET 反应速率很快,一般 3~5 min 即可达到较高的反应程度,可在 PET 熔体纺丝和注射成型过程中发生扩链反应。扩链剂添加量极低,质量分数一般在 1% 左右,添加过量扩链剂会发生交联反应甚至形成凝胶,导致挤出困难^[11]。常用的扩链剂包括二环氧化物、二异氰酸酯、酸酐、二噻唑啉等^[12]。

Yan 等^[13]以均苯四甲酸酐(PMDA)和三环氧丙基异氰尿酸酯(TGIC)作为扩链剂,通过固态缩聚反应对 r-PET 熔融发泡。结果表明,PMDA 改性 r-PET 的特性黏度为 1.37 dL/g, TGIC 改性 r-PET 的特性黏度由 0.7 dL/g 增加至 1.07 dL/g,通过添加抗氧化剂和热稳定剂,特性黏度可以进一步增加至 1.15 dL/g。Yang 等^[14]将巴斯夫公司开发的 Joncryl ADR-4368(简称 ADR)作为扩链剂,将其性能与 PMDA 进行了对比。结果表明:与纯 PET 相比,用 ADR 和 PMDA 作为扩链剂改性的 PET 显示出更高的特性黏度;与 PMDA 改性 PET 相比,ADR 改性 PET 不黏稠,但弹性强,更适合发泡。

1.3 纳米材料改性

近年来,研究人员利用各种技术处理无机纳米材料,并将无机纳米材料添加到 PET 中,得到高性能、轻量化的复合材料。目前用于制备 PET 复合材料的纳米材料包括 SiO_2 、 TiO_2 、碳纳米管(MWNTs)、石墨烯等。

添加无机纳米粒子作为非均相成核剂,可以减小复合材料的球晶尺寸,减少复合材料折叠链表面的自由能,从而提高 PET 的结晶速率。此外,无机纳米粒子改性能赋予 PET 优良的抗菌性、阻燃性、阻隔性、自清洁性等,具有重要的研究价值。

1.3.1 纳米 SiO₂ 改性

Yang 等^[15]用硅烷偶联剂 A-187 修饰纳米 SiO₂ 表面,采用原位聚合法制备了 PET/SiO₂ 复合材料。透射电子显微镜分析表明,纳米 SiO₂ 粒径为 10~20nm,加入质量分数 2.5% 的纳米 SiO₂,复合材料结晶峰最窄,冷结晶温度增加范围在 28.5~44.9℃,此时的成核效果最佳。使用 PET/SiO₂ 复合材料进行熔融纺丝,研究表明纳米 SiO₂ 质量分数为 0.1% 时,复合材料力学性能最佳,拉伸强度比纯 PET 提高 17%。

Han 等^[16]制备了 3 种新型成核剂 SiO₂-二乙醇-低熔点聚对苯二甲酸乙二醇酯(LMPET)、SiO₂-三甘醇-LMPET、SiO₂-四甘醇-LMPET,分别将质量分数均为 2% 的成核剂与 PET 熔融共混制备复合材料。差示扫描量热法和 X 射线衍射分析表明,这 3 种成核剂均提高了 PET 的结晶速率。此外,含长乙氧基链段的成核剂具有优异的成核效果。SiO₂-四甘醇-LMPET 使复合材料冷结晶温度从 199℃ 提高到 216℃,结晶度从 23% 增加到 30%。

1.3.2 MWNTs 改性

MWNTs 是由石墨烯片绕卷而成的同心管。将 MWNTs 引入 PET 可以改善 PET 的机械性能和导电性。然而,MWNTs 之间存在着分子间范德华力的约束,极易聚集和缠结,可以通过表面活性剂修饰或者将 MWNTs 官能化使 MWNTs 均匀地分散在 PET 体系中。

作为两亲分子的表面活性剂,其疏水基团吸附在 MWNTs 表面,亲水基团之间的静电排斥或空间位阻能够防止 MWNTs 之间的聚集^[17]。辛菲等^[18]使用十二烷基硫酸钠(SDS)改性 MWNTs,与 PET 熔融挤出,制备了 SDS 改性碳纳米管(SCNT)/PET 复合材料。结果表明,SCNT 质量分数为 1% 时,复合材料导电率提高 10 个数量级,机械性能也显著提高。

通过氧化 MWNTs,在纳米管表面连接各种官能团实现 MWNTs 官能化。将 MWNTs 用强酸或混酸氧化,制备的酸化碳纳米管(MWNTs-COOH)

反应活性高,可以作为前驱体与醇类、胺类、卤代烃发生酯化、酰胺化、烷基化反应^[19],从而在 MWNTs 表面形成丰富的官能团,增强与 PET 的结合牢度。

Mun 等^[20]使用 2-羟乙基三苯基溴化磷对 MWNTs 进行官能化处理,通过原位聚合法制备了 PET/MWNTs 复合材料,该复合材料具有阻燃的特点。Yoo 等^[21]使用苄基异氰酸酯对 MWNTs 进行官能化处理,采用熔融共混法在 MWNTs 上引入氰基官能团,得到 PET/MWNTs 复合材料。Jin 等^[22]使用乙酸酐对 MWNTs 进行官能化处理,通过原位聚合法制备了 PET/MWNTs 复合材料,在 MWNTs 中引入酸酐结构,有望改善 MWNTs 的柔性和亲水性。

1.3.3 其他纳米粒子改性

纳米 TiO₂、石墨烯等也被用于改性 PET。纳米 TiO₂ 有 2 种晶型:锐钛矿型 TiO₂ 具有独特的光催化氧化作用,可以使织物具有良好的抗菌性能;红金石型 TiO₂ 一般作为紫外吸收剂和抗老化剂。

石墨烯的价格比 MWNTs 便宜,是改善 PET 电学性能、杨氏模量、断裂强度的理想填料。但石墨烯具有化学惰性,与 PET 结合能力差,可通过氧化石墨烯(GO)制备功能化 PET 纳米复合材料,但制备过程中需经过还原反应恢复被破坏的共轭结构,才能实现导电功能。

近年来,石墨烯与 MWNTs 自组装复合材料成为研究热点,即垂直排列的 MWNTs 以 π - π 键嵌入两层平行的石墨烯层间,形成三维 MWNTs/GO 复合材料。复合材料不仅克服了石墨烯片层的 π - π 堆积和 MWNTs 管网间存在间隙的缺点,而且显示出优异的协同效应,如更好的各向同性导电性能。李耀刚等^[23]将 PET 纤维浸泡在质量分数 2.0% 的表面活性剂(型号 BSA)水溶液中,浸泡 60min 后将织物浸入 GO-MWNTs 混合液中浸泡,60min 后取出晾干,最后用水合肼还原得到 PET 导电纤维,其表面电阻为 850Ω/sq。

1.4 添加成核剂改性

添加成核剂的目的是为了提高 PET 的结晶速率。成核剂包括均相成核剂和异相成核剂。滑石粉作为 PET 的异相成核剂应用广泛,滑石粉通过高的表面能和比表面积实现物理成核。最常用的均相成核剂是低分子有机羧酸钠盐(如硬脂酸钠)和大分子羧酸钠盐。

离子聚合物具有成核和增韧作用,它既可以作

为增容剂,也可以作为组分与 PET 共混改性。杜邦公司研发的成核剂 Surlyn 为乙烯-甲基丙烯酸共聚物钠盐。在 PET 中加入 1 份 Surlyn1605, PET 的熔点由 182℃ 上升到 204.5℃,模温可降到 65℃^[24]。胡峰等^[25]将离子聚合物 Surlyn8920、AClyn285P、聚丙烯酸钾分别与改性蒙脱土/耐高温润滑剂复合得到复合成核剂,再与 PET 共混挤出。结果表明,共混体系熔点达到 216.75~219.25℃,冷结晶温度降低了 5.71~11.85℃,结晶速率加快。

2 结语

我国在 PET 改性方面进行了大量研究,改性配方、改性效果虽然不尽相同,但在一定程度上弥补了 PET 性能的不足。有些改性方法对 PET 的性能有一定的影响,而且大多数改性尚处于实验室开发阶段,实现工业化还需解决一系列的技术问题,如放大效应、体系黏度、反应时间、温度、压力等工艺参数的优化和控制。随着 PET 加工工艺的不断改进和功能性 PET 的产业化, PET 将具有更加广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 柯勇.聚对苯二甲酸乙二酯改性研究现状及进展[J].四川化工,2018,21(2):16-19.
- [2] 何梦苏,王忠奎,曹溪微,等.PET/PE 合金的物理性能与微观结构[J].塑料,2016,45(6):13-16.
- [3] 李辰昊,何继敏,李梦,等.吹膜用 PET 熔体强度的提高及其增韧改性研究[J].塑料工业,2017,45(2):44-47.
- [4] 王敏.PET 塑料在纺丝方面的应用[J].济南纺织化纤科技,2009(2):15-17.
- [5] Wang Feng, Meng Xiangfu, Xu Xinfeng, et al. Inhibited transesterification of PET/PBT blends filled with silica nanoparticles during melt processing[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(8): 1394-1404.
- [6] 李小宝,朱道吉,周正发,等.原位增容 PA6/PET 复合材料的制备及性能[J].塑料工业,2014,42(5):35-38.
- [7] Zhou J, Min B G, Lim M K, et al. Preparation and properties of poly (ethylene terephthalate) (PET)/polyamide-6 (PA6) alloy fibers using epoxy as a reactive compatibilizer: I. effect of epoxy on the phase separation of PET/PA6 alloys[J]. Textile Coloration and Finishing, 2012, 24(2): 145-151.
- [8] 孙亚芳. PET 固相缩聚改性及热降解特性研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017.
- [9] 周杰, 刘丽, 黄星, 等. PET 固相缩聚进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(2): 147-151.
- [10] 张军. 高分子量 PET 合成与 SSP 工艺优化研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [11] 毛晨曦, 李向阳, 王克智. 环氧聚合型扩链剂的合成及其应用研究综述[J]. 现代化工, 2014, 34(12): 33-36.
- [12] 潘小虎, 李乃祥, 庞道双, 等. 发泡 PET 研究进展[J]. 合成技术及应用, 2015, 30(1): 21-26.
- [13] Yan Haichao, Yuan Haitao, Gao Feng, et al. Modification of poly (ethylene terephthalate) by combination of reactive extrusion and followed solid-state polycondensation for melt foaming[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132: 42708.
- [14] Yang Z, Xin C, Mughal W, et al. High-melt-elasticity poly (ethylene terephthalate) produced by reactive extrusion with a multi-functional epoxide for foaming[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(8): 45805.
- [15] Yang Yongzhe, Xu Hong, Gu Hongchen. Preparation and crystallization of poly (ethylene terephthalate)/SiO₂ nanocomposites by in-situ polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(1): 655-662.
- [16] Han Z, Wang Y, Wang J, et al. Preparation of hybrid nanoparticle nucleating agents and their effects on the crystallization behavior of poly (ethylene terephthalate)[J]. Materials, 2018, 11(4): 587.
- [17] 彭刚, 蔡晓兰, 周蕾. 碳纳米管的分散性研究进展[J]. 化工新型材料, 2015, 43(9): 39-41.
- [18] 辛菲, 崔海龙, 许国志, 等. 十二烷基硫酸钠对多壁碳纳米管/聚对苯二甲酸乙二酯复合材料性能的影响[J]. 高分子学报, 2011, 42(10): 1224-1230.
- [19] 姚武, 陈雷, 刘小艳. 碳纳米管分散性研究现状[J]. 材料导报, 2013, 27(9): 47-50.
- [20] Mun S J, Jung Y M, Kim J C, et al. Poly (ethylene terephthalate) nanocomposite fibers with functionalized multiwalled carbon nanotubes via in-situ polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(1): 638-646.
- [21] Yoo H J, Jung Y C, Cho J W. Effect of interaction between poly (ethylene terephthalate) and carbon nanotubes on the morphology and properties of their nanocomposites[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008, 46(9): 900-910.
- [22] Jin S H, Yoon K H, Park Y B, et al. Properties of surface-modified multiwalled carbon nanotube filled poly (ethylene terephthalate) composite films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(2): 1163-1168.
- [23] 李耀刚, 郭洋, 王宏志, 等. 一种石墨烯-碳纳米管复合物包裹的导电织物的制备方法: 中国, 104674541A[P]. 2015-01-16.
- [24] 程红原. 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)结晶及其增强、增韧复合材料的研[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- [25] 胡峰, 陈忠海, 陈智军, 等. 复合成核剂对 PET 结晶性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(12): 121-126.

收稿日期: 2019-01-14

修稿日期: 2020-02-25