

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.04.001

热定型温度对改性双向拉伸聚酯薄膜性能的影响

王 宝, 尹化洁, 王丽媛

(奥瑞金包装股份有限公司 上海分公司, 上海 200940)

摘要: 为研究热定型温度对改性双向拉伸聚酯(BOPET)薄膜性能的影响,对两种热定型温度的BOPET薄膜的结构、结晶度、热效应进行了测试和评估。研究表明: BOPET薄膜经不同温度热定型后,其化学组成未发生变化,但是其结晶状态发生了变化,热定型温度的提高会导致BOPET薄膜的结晶度降低;提高热定型温度对树脂 T_g 及熔点影响不大,而随着热定型温度的提高,冷结晶峰起始温度及峰顶温度向高温方向移动,提高热定型温度有利于抑制BOPET的二次结晶能力。

关键词: 热定型温度; 改性BOPET; 结晶度; 热效应

中图分类号: TB302.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2013)04-0001-04

Effects of Heat-Setting Temperature on the Properties of Modified Biaxially Oriented Polyester Film

Wang Bao, Yin Huajie, Wang Liyuan

(Shanghai Branch, O.R.G. Packaging Co., Ltd., Shanghai 200940, China)

Abstract : In order to study the effects of the heat setting temperature of modified Polyester (PET) film on its performance, the structure, crystallinity and the thermal effect of two kinds of PET film were tested and evaluated. The results showed that after heat setting with different temperatures, the chemical composition of two kinds of PET film did not change but with the change in crystallinity states. As heat-setting temperature went up, modified PET film's crystallinity decreased. Improving heat setting temperature had little effect on the T_g and melting point of the resin, and as heat-setting temperature went up, cooling crystallization peak temperature shifted to higher temperature. Increasing heat setting temperature helped to suppress the secondary crystallization ability of BOPET.

Key words: heat setting temperature; modified BOPET; crystallinity; thermal effect

0 引言

双向拉伸聚酯薄膜(biaxially oriented polyester film, BOPET)在软包装领域的应用非常广泛,如已被用于生产各种包装袋、瓶等。BOPET薄膜由于在受热和拉力的作用下,会产生一定程度的拉伸取向,使分子或分子链有序排列,从而使拉伸后的薄膜性

能得到改善,其拉伸强度、弹性模量明显增大,膜的光洁度、透明度提高;同时,由于分子排列整齐有序,会使得其阻隔性能有所改善,耐热耐寒性、尺寸稳定性都得到较大提高,因此BOPET薄膜在软包装领域中的应用越来越受到人们的重视^[1-10]。

本研究拟利用自制的改性BOPET薄膜,探讨热定型温度对薄膜性能的影响,以改善和提高薄膜的

收稿日期: 2013-09-05

作者简介: 王 宝(1984-),男,山东威海人,奥瑞金包装股份有限公司工程师,主要研究方向为高分子材料成型加工,

E-mail: wb@orgpackaging.com

使用性能,为改性BOPET薄膜的工业化开发提供科学依据。

1 实验

1.1 材料

改性BOPET薄膜(自制):样品A的热定型温度为220℃,样品B的热定型温度为235℃。样品A及B均为经质量分数为10%的改性单体改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯,特性黏度为0.65。

1.2 仪器

DSC分析仪,DSC8000型,珀金埃尔默股份有限公司生产;电热鼓风干燥箱,DHG-9140B型,上海申贤恒温设备厂生产;傅里叶转换红外线光谱分析仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR),NICOLET-IS10型,赛默飞世尔有限公司生产。

1.3 表征与测试

1)利用傅里叶红外光谱仪测定经不同温度热定型后的BOPET薄膜的红外光谱图;

2)在DSC分析仪上进行BOPET薄膜的热性能测试。将试样A及试样B在氮气保护下从20℃以10℃/min的速率升温至270℃,并保温10min;再以150℃/min的速率降至20℃,然后以10℃/min的速率升至270℃,测试样品在反复升温降温过程中的热性能参数,同时绘制其一次升温曲线及二次升温曲线。

2 结果与讨论

2.1 不同热定型温度对改性BOPET薄膜结构的影响

红外光谱的吸收峰位置及吸收强度与材料中各原子的振动频率有关,且与其化学组成和化学键类型密切相关。聚酯是一种半结晶性高聚物,因此其红外光谱还能反映出其分子链结晶、结晶取向程度等。已有很多研究者对BOPET结构单元的因子群进行了讨论及解释,但未对所有的吸收带进行正确归属,参考其他研究者的工作,对BOPET薄膜红外光谱中部分特征峰的归属进行列举,见表1^[11]。

表1 PET部分红外特征峰归属

Table 1 Some of the infrared characteristic peaks of PET

吸收带波数/cm ⁻¹	吸收带的归属
845	反式CH ₂ 面内摇摆
973	反式C—O不对称伸展
1340	反式CH ₂ 扇形振动
1370	左右CH ₂ 扇形振动
1020/1400/1505	CH面内振动

本实验所得经不同温度热定型后的BOPET薄膜

的红外光谱图如图1所示。

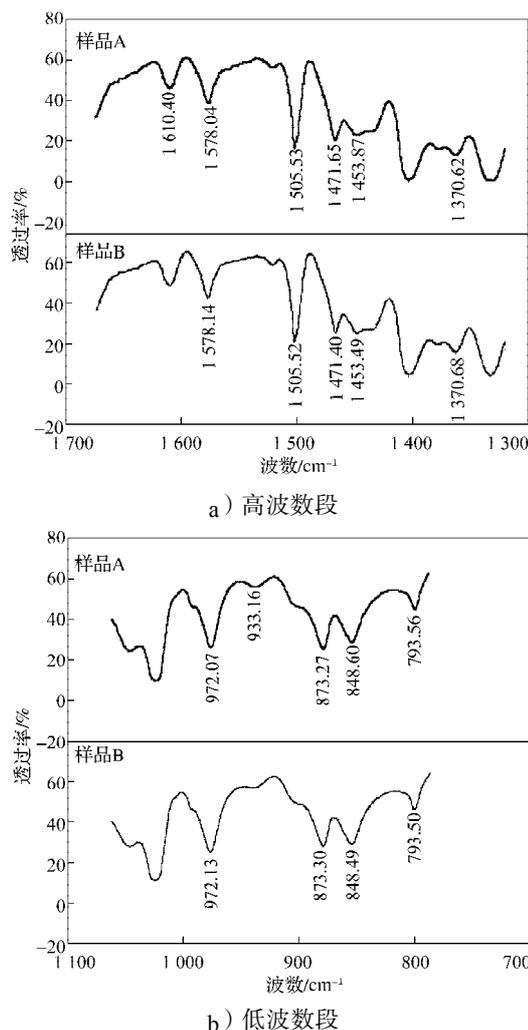


图1 不同热定型温度下BOPET傅里叶红外光谱图
Fig. 1 Fourier transform infrared spectra of BOPET after heat setting under different temperatures

由图1可看出,经不同温度热定型后的BOPET薄膜红外光谱图的各特征吸收峰峰形非常相似,且没有发生偏移,说明BOPET薄膜经不同温度热定型后其化学组成未发生变化。将谱图分峰处理后计算其积分面积及峰的校正高度,所得结果列于表2。

表2 BOPET红外特征峰积分吸光度及峰校正高度
Table 2 Integral absorbance and corrected peak height of Infrared characteristic peaks of BOPET

吸收带波数/ cm ⁻¹	峰校正高度		积分吸光度	
	样品A	样品B	样品A	样品B
845	0.286	0.256	13.65	14.06
973	0.498	0.372	16.40	15.74
1340	2.536	1.697	81.05	62.64
1370	0.187	0.219	20.02	22.44
1020	1.776	1.370	57.45	50.63
1400	1.766	1.752	55.10	59.51
1505	0.555	0.517	16.07	16.94

从表2可看出, BOPET薄膜谱图中各特征峰的吸收强度有一定程度的变化, 说明热定型后 BOPET薄膜的结晶状态发生了变化。

BOPET的结晶状态变化与其脂肪链节的内旋构象有关。在晶区中, 脂肪链节处于反式构象, 而在非晶区中, 主要是左右式的构象, 也有少量的反式构象。在BOPET的红外光谱中, 1340和1370 cm⁻¹处的特征吸收峰分别归属于具有反式和左右式构象的乙二醇链节的一CH₂扇形振动。由表2中的数据可知, 在波数为1340 cm⁻¹处, 样品A的校正峰较高, 且其积分吸光度比样品B要大; 而在波数为1370 cm⁻¹处, 样品A的校正峰高及积分吸光度比样品B要小。这说明随着热定型温度的升高, 反式构象的乙二醇链节减少, 而左右式构象的乙二醇链节增多。热定型温度的提高导致BOPET薄膜结晶度下降。参考文献[11], 采用如下公式计算BOPET的结晶度:

$$X = A_{1340} / (A_{1340} + A_{1370} \times 6.6),$$

式中: X为所测样品的结晶度;

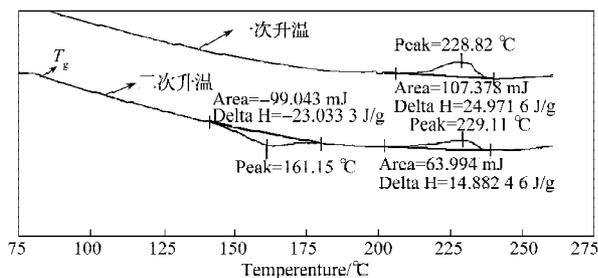
A₁₃₄₀为样品在1340 cm⁻¹晶带的积分吸光度;

A₁₃₇₀为样品在1370 cm⁻¹晶带的积分吸光度。

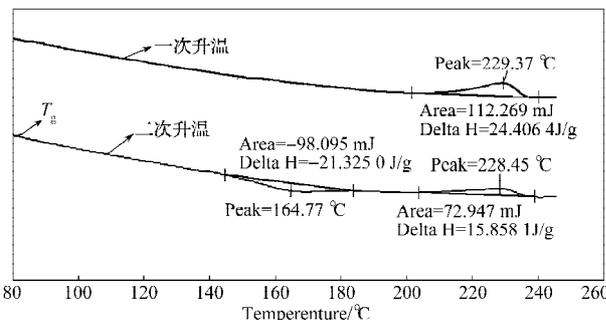
通过计算, 可得样品A的结晶度为38.02%, 样品B的结晶度为29.72%。

2.2 不同热定型温度对改性BOPET薄膜热性能的影响

通过DSC分析仪测试所得2种样品的一次升温曲线及二次升温曲线如图2所示。



a) 样品A



b) 样品B

图2 样品的一次升温及二次升温曲线

Fig. 2 DSC curves of the first and second heating process

玻璃化转变和冷结晶是BOPET升温过程中两个最主要的热转变现象, 玻璃化转变的起始温度反映了链段开始发生迁移、运动的温度, 中间温度反映了链段运动速度最快的温度; 冷结晶峰的起始温度反映了高分子链开始嵌入晶格的温度, 而峰顶温度对应结晶速率最快的温度^[12]。将样品A及样品B反复升温降温过程中的热性能参数列于表3中。

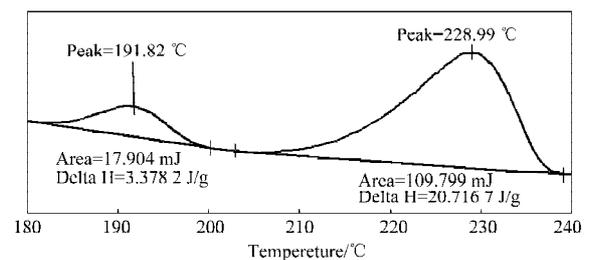
表3 不同热定型温度BOPET热性能参数

Table 3 Thermal performance parameters of BOPET after heat setting under different temperatures °C

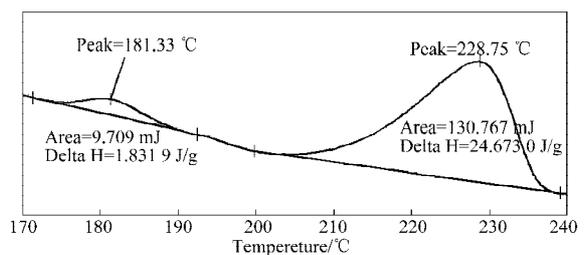
样品	T _g (起始)	T冷结晶		T熔点
		起始	峰顶	
A	80.8	148.0	161.1	229.1
B	80.7	152.2	164.7	228.4

BOPET冷结晶过程的情况与玻璃化转变有较大差异。BOPET的结晶过程是一个大分子链嵌入晶格的过程, 结晶过程中除了单个链段的运动外, 也会发生多个链段的协同运动。多个链段的协同运动需要在较高的温度下才能发生, 从而导致冷结晶需要在一定的温度范围内才能完成。从表3中可以看出, 提高热定型温度对树脂T_g及熔点影响不大, 而随着热定型温度的升高, 冷结晶峰起始温度及峰顶温度向高温方向移动, 即提高热定型温度有利于抑制BOPET的二次结晶能力。

为讨论不同热定型温度下BOPET的二次结晶能力, 将样品A及B置烘箱中, 于180 °C条件下放置10 h后取出, 并用DSC测试其热性能参数, 以10 °C/min的升温速率从20 °C升温至270 °C, 其升温曲线见图3。



a) 样品A



b) 样品B

图3 样品在180 °C恒温10 h后的升温曲线

Fig. 3 DSC curves of samples incubated 10 hours at 180 °C

如图3所示,样品A及样品B分别在低温(191℃和181℃)处出现了第二个熔融峰。因该结晶峰温度低于薄膜熔点,所以排除熔融再结晶现象;且因样品分别在180℃条件下处理10h,同样也排除了分子链解构或松弛造成的吸热峰。因此,这个多出来的峰大致可以这么理解:薄膜结晶过程中形成了2种不同稳态的晶体,其中热稳定性较差的在较低温度熔化,热稳定性较高的在较高温度熔化,从而形成熔融双峰。其中 $\Delta H'_{\text{样品A}}=3.37\text{ J/g}$, $\Delta H'_{\text{样品B}}=1.83\text{ J/g}$,且第二个熔融峰的温度 $T_{\text{样品B}}=181\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{样品A}}=191\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这些数据同样证明了提高热定型温度有利于抑制薄膜的二次结晶能力。

3 结论

1) BOPET薄膜经不同温度热定型后,其化学组成未发生变化,但其结晶状态发生了变化,热定型温度的提高导致BOPET薄膜结晶度降低;

2) 提高热定型温度对树脂 T_g 及熔点影响不大,而随着热定型温度的提高,树脂的冷结晶峰起始温度及峰顶温度向高温方向移动,即提高热定型温度有利于抑制BOPET的二次结晶能力。

参考文献:

- [1] 沈新元. 高分子材料加工原理[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2000: 10-25.
Shen Xinyuan. Principles of Polymer Processing[M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2000: 10-25.
- [2] 胡盼盼, 吴嘉麟, 刘兆峰. 不同质量PET切片的非等温结晶动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(5): 142-144.
Hu Panpan, Wu Jialin, Liu Zhaofeng. Study on the Non-Isothermal Crystallization Kinetics of PET with Different Quality[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2003, 19(5): 142-144.
- [3] 韩庆祥, 王朝生, 赵瑞辉, 等. PET/BaSO₄共混材料非等温结晶动力学的研究[J]. 合成纤维, 2008(11): 31-36.
Han Qingxiang, Wang Chaosheng, Zhao Ruihui, et al. Research on Non-Isothermal Crystallization Kinetics of PET/BaSO₄ Composites[J]. Synthetic Fiber in China, 2008(11): 31-36.
- [4] Holland B J, Hay J N. Analysis of Comonomer Content and Cyclic Oligomers of Poly(Ethylene Terephthalate)[J]. Polymer, 2002, 43(6): 1797-1804.
- [5] Seung Woo Hu, Hee Soo Myung, Jong Seok Bae, et al. Synthesis and Crystallization Behaviors of Modified PET Copolymers[J]. Fibers and Polymers, 2000, 1(2): 76-82.
- [6] 冯新德, 张鸿志, 林其棱, 等. 饱和聚酯与缩聚反应[M]. 北京: 科学出版社, 1986: 317.
Feng Xinde, Zhang Hongzhi, Lin Qileng, et al. Saturated Polyester and Polycondensation[M]. Beijing: Science Press, 1986: 317
- [7] 童玉华, 刘 净, 刘佑习, 等. PBT/PET共混体系的晶区的相容性及形态结构[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(5): 51-54, 58.
Tong Yuhua, Liu Zheng, Liu Youxi, et al. Miscibility and Morphology in the Crystalline Phase of Poly(Ethylene terephthalate) and Poly(Butylene terephthalate) Blends[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 1998, 14(5): 51-54, 58.
- [8] 曾凡龙, 金惠芬, 孙 桐. PBT/PET共聚酯的结晶和熔融[J]. 合成纤维工业, 1990, 13(4): 35-39.
Zeng Fanlong, Jin Huifen, Sun Tong. Crystallization and Melt of PBT/PET Copolyester[J]. Synthetic Fiber Industry, 1990, 13(4): 35-39.
- [9] 华 坚, 罗鸿烈, 刘碧卓, 等. PBT/PET共聚酯及其纤维的热性能[J]. 成都科技大学学报, 1994(4): 25-30, 42.
Hua Jian, Luo Honglie, Liu Bizhuo, et al. Thermal Properties of PBT/PET Copolyester and Its Fiber[J]. Journal of Chengdu University of Science and Technology, 1994(4): 25-30, 42.
- [10] 张志英, 曹振林. PA6/PET共混物的非等温结晶动力学研究[J]. 合成纤维工业, 1995, 18(6): 14-17.
Zhang Zhiying, Cao Zhenlin. Kinetics of Nonisothermal Crystallization of PA6/PET Blends[J]. China Synthetic Fiber Industry, 1995, 18(6): 14-17.
- [11] 上官镇华, 易延超. 红外光谱法测定PET结晶度[J]. 塑料工业, 1986(5): 54-58.
Shangguan Zhenhua, Yi Yanchao. PET Crystallinity by Infrared Spectroscopy[J]. China Plastics Industry, 1986(5): 54-58.
- [12] 肖海燕, 赵炯心. PET的非等温冷结晶动力学研究[J]. 聚酯工业, 2010, 23(5): 14-16.
Xiao Haiyan, Zhao Jiongxin. Study on the Non-Isothermal Crystallization Kinetics of PET Cooling Crystallization[J]. Polyester Industry, 2010, 23(5): 14-16.

(责任编辑: 廖友媛)