

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.04.002

双氧水浸泡对覆膜铁薄膜特性黏度及结晶度的影响

王丽媛, 尹化洁, 王 宝

(奥瑞金包装股份有限公司 上海分公司, 上海 200940)

摘要: 采用自动黏度测定仪和红外光谱分析研究了覆膜、双氧水浸泡及蒸煮过程对覆膜铁薄膜黏度和结晶度的影响。结果表明: 覆膜及蒸煮过程会使PET薄膜的特性黏度和结晶度下降, 双氧水浸泡可使PET薄膜的特性黏度和结晶度升高; 高温及水分子存在会使PET降解, 从而使其特性黏度降低, 同时结晶度下降; 双氧水会使PET薄膜聚合度增加, 从而使其特性黏度和结晶度升高。

关键词: 覆膜铁; 双氧水; 特性黏度; 结晶度; 红外光谱

中图分类号: TB303

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2013)04-0005-04

Influences of Hydrogen Peroxide Immersion on Intrinsic Viscosity and Crystallinity of Polymer Laminate Steel Film

Wang Liyuan, Yin Huajie, Wang Bao

(Shanghai Branch, O. R. G. Packaging CO., LTD, Shanghai 200940, China)

Abstract: The influencing factors in the process of laminating, hydrogen peroxide solution soaking and cooking stripping on intrinsic viscosity and crystallinity of PET film based on polymer laminate steel are systematically studied by automatic viscosity tester and IR. The result indicates that the intrinsic viscosity and crystallinity of PET film decrease through laminating and cooking stripping process while they increase through hydrogen peroxide solution soaking process. PET is degraded under high temperature or in the presence of water molecules with the result of the decrease in intrinsic viscosity and crystallinity. The degree of polymerization of PET film is increased by hydrogen peroxide with the improvement of the intrinsic viscosity and crystallinity.

Key words: polymer laminate steel; hydrogen peroxide; intrinsic viscosity; crystallinity; IR

0 引言

覆膜铁是金属包装行业于20世纪90年代推出的一种新型包装材料, 最初起源于日本, 其后一直备受关注, 是金属包装领域的一次革新^[1]。覆膜铁的制备采用热贴合工艺, 通过熔融法将聚酯薄膜热贴合于冷轧薄钢板上, 因而无胶水涂料之类的化学成分, 安全环保, 结合了薄膜与钢板的优点。

生产覆膜铁常用的薄膜为聚对苯二甲酸乙二醇酯 (poly(ethylene terephthalate), PET), PET的各种物理性能与其黏度有很大关联。为了深入研究覆膜铁的性能, 常需要将覆膜铁上的薄膜与基板分离开来。对于热贴合工艺的覆膜铁, 常用的分离方法为双氧水浸泡。为了研究双氧水浸泡对覆膜铁薄膜特性黏度的影响, 本文采用自动黏度测试仪测定了双氧水浸泡的原膜、原膜、双氧水浸泡覆膜铁剥离的薄膜及

收稿日期: 2013-09-04

作者简介: 王丽媛(1988-), 女, 黑龙江五大连池人, 奥瑞金包装股份有限公司测试工程师, 主要研究方向为覆膜铁用聚酯薄膜的开发, E-mail: wly@orgpackaging.com

覆膜铁蒸煮剥离的薄膜 (100 g 砝码, 130 °C, 30 min) 的特性黏度; 同时, 采用红外光谱对上述样品进行测试, 并计算其结晶度的变化。

1 实验

1.1 试剂和仪器

所用试剂有苯酚、四氯乙烷、醋酸和双氧水, 均为分析纯, 无需进一步纯化。

主要测试仪器包括: 自动黏度测试仪, NCY-2 型, 上海思尔达科学仪器有限公司; 红外光谱测试仪, IS10 型, 赛默飞世尔科技有限公司。

1.2 样品的前处理

测试样品包括双氧水浸泡的原膜、原膜、双氧水浸泡覆膜铁剥离的薄膜及覆膜铁蒸煮剥离的薄膜。双氧水浸泡处理的时间为 8 h, 温度为 40 °C。蒸煮剥离操作时, 覆膜铁悬挂 100 g 砝码, 并于 130 °C 条件下蒸煮 30 min。

测试样品的黏度和结晶度前, 所有样品均在真空烘箱中抽真空于 100 °C 下烘干 2 h, 以抽干溶剂。

1.3 特性黏度的测定

高聚物的黏度受浓度影响, 所以通常用特性黏度来表征其黏度。特性黏度是指高聚物溶液的浓度较稀时, 其相对黏度的对数值与高聚物溶液质量浓度的比值, 其定义为当高聚物溶液浓度趋于 0 时的比浓黏度 η_{sp}/c 或比浓对数相对黏度 $\ln\eta_r/c$, 即

$$\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c = \ln\eta_r/c = [\eta] \quad (1)$$

式 (1) 表示单个分子对溶液黏度的贡献, 它反映高聚物的特性黏度, 其值不随浓度而变。比浓黏度的定义式一般写为

$$\eta_{sp}/c = \eta_r - 1/c \quad (2)$$

式中 η_{sp} 为增比黏度, 其定义式为

$$\eta_{sp} = \eta - \eta_0/\eta_0 = \eta_r - 1 \quad (3)$$

增比黏度是一个量纲 1 的量 (即无量纲的量), η_{sp} 意味着已扣除了溶剂分子之间的内摩擦效应。对于高聚物溶液, 增比黏度 η_{sp} 往往随溶液浓度 c 的增加而增加。为便于比较, 将单位浓度下所显示出的增比黏度, 即 η_{sp}/c , 称为比浓黏度。 η_r 为相对黏度, 即:

$$\eta_r = \eta/\eta_0 \quad (4)$$

相对黏度也是一个量纲 1 的量, 它的物理意义是溶液黏度与纯溶剂黏度的比值。相对黏度是整个溶液的行为。根据式 (1) 的定义式, 可以用作图法求特性黏数 $[\eta]$, 只要测定一系列不同浓度 (c) 下的增比黏度和对数相对黏度, 然后对浓度 (c) 作图, 并外推到浓度为 0 时, 得到的增比黏度或对数相对黏度

就是特性黏度数^[2]。

本研究测定样品的特性黏度时, 设定的条件如下: 空白溶剂配比为 φ (苯酚): φ (四氯乙烷) = 1:1; 乌氏黏度计毛细管直径为 0.8 Φ ; 样品的质量浓度为 0.005 g/mL; 测试于 25 °C 恒温水浴中进行。

样品的特性黏度计算公式为:

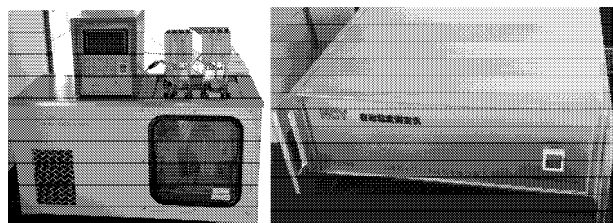
$$\eta_1 = \frac{\sqrt{1 + 1.4 \left(\frac{T_p}{T_0} - 1 \right)} - 1}{0.7c} \quad (5)$$

上式中: η_1 为特性黏度, g/dL;

T_p 为样品溶液流经毛细管所用时间, s;

T_0 为空白溶剂流经毛细管所用时间, s。

在软件上设定输入参数及测定项目, 测试次数为 3 次, 每次测试数据差值不能超过 0.2 s, 否则数据无效。自动黏度测试仪的结构见图 1。测试时, 首先测试空白溶剂流经毛细管所用时间, 即空白时间, 然后进行样品溶液的测试。待测试数据符合要求, 测试完成, 软件直接给出溶液的特性黏度数值。更换测试样品时, 需要更换乌氏黏度计, 且需重新测定空白时间。



a) 测试单元

b) 接口箱

图 1 自动黏度测试仪

Fig. 1 Automatic viscosity tester

1.4 红外光谱测试

随着高分子晶态学的发展, 各国学者们用 X-射线、差示扫描量热法 (differential scanning calorimetry, DSC) 及电子显微镜等对 PET 的结晶结构进行了研究, 并积累了一些可贵的经验。如日本的山下祐言和成都科技大学的上官镇华等人采用红外光谱法研究了 PET 的结晶结构^[3-7]。科研工作者们经过分析不同热处理的 PET 红外光谱, 发现 PET 的一些吸收带的吸光度与结晶有关, 定义为晶带; 另一些吸收带则与非晶有关; 另外, 还有一些吸收带仅与薄膜的厚度有关, 与热处理条件和结晶结构无关, 定义为参比带。因而利用 PET 红外光谱中晶带和参比带的吸光度值可以计算出 PET 的结晶度。

因此, 本研究采用红外透射法对双氧水浸泡后的原膜、原膜、双氧水浸泡覆膜铁剥离的薄膜、覆

膜铁蒸煮剥离的薄膜样品进行红外光谱测试。测试波数为 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 32 次。并根据如下经验公式计算各样品的结晶度^[8]:

$$X_c = 12.125 - \frac{314.5}{\frac{D_{845}}{D_{1505}} + 25.65} \quad (6)$$

式中: D_{845} 为样品在波数 845 cm^{-1} 处吸收峰的吸光度值, 该吸收带为 PET 的晶带;

D_{1505} 为样品在波数 $1\ 505\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰的吸光度

值, 该吸收带的吸光度不随 PET 的结晶度变化而改变, 为红外法测定 PET 结晶度的参比带。

2 结果与分析

2.1 特性黏度

试验所得样品溶液流经毛细管的时间以及根据样品的特性黏度计算公式计算所得样品特性黏度结果见表 1。

表 1 4 种样品的特性黏度数据表

Table 1 The intrinsic viscosity of four samples

样品名称	样品溶液流经毛细管时间 /s				空白时间 /s	特性黏度 dL/g
	1	2	3	平均		
双氧水浸泡后的原膜	154.11	154.27	154.23	154.20	104.54	0.829 67
原膜	192.03	192.03	192.03	192.03	133.15	0.778 40
双氧水浸泡覆膜铁剥离的薄膜	158.50	158.36	158.51	158.46	114.57	0.684 21
覆膜铁蒸煮剥离的薄膜	145.19	145.25	145.13	145.19	122.31	0.352 36

由表 1 可看出, 各样品的特性黏度从大到小依次是双氧水浸泡的原膜、原膜、双氧水浸泡覆膜铁剥离的薄膜、覆膜铁蒸煮剥离的薄膜。由此可知: 覆膜及蒸煮过程会使 PET 薄膜的特性黏度下降, 双氧水浸泡可使 PET 薄膜的特性黏度升高。这可能是因为高温及水分子存在会使 PET 降解, 从而使得其特性黏度降低。双氧水会使 PET 薄膜的聚合度增加, 从而使得其特性黏度升高。

2.2 红外测试结果

试验所得各样品的红外光谱图如图 2~5 所示。

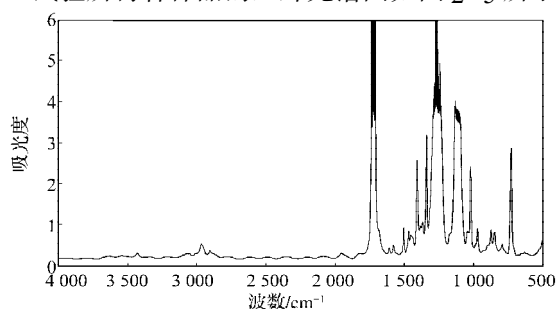


图 2 双氧水浸泡原膜红外谱图

Fig. 2 The IR spectrum of the original film by hydrogen peroxide solution soak

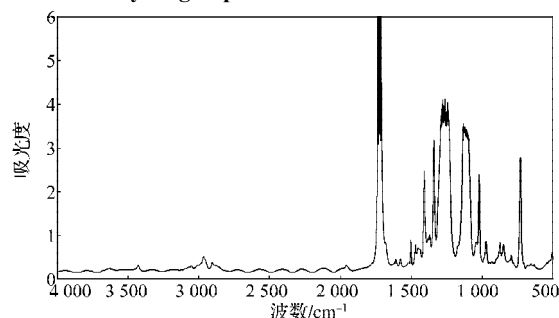


图 3 原膜红外谱图

Fig. 3 The IR spectrum of the original film

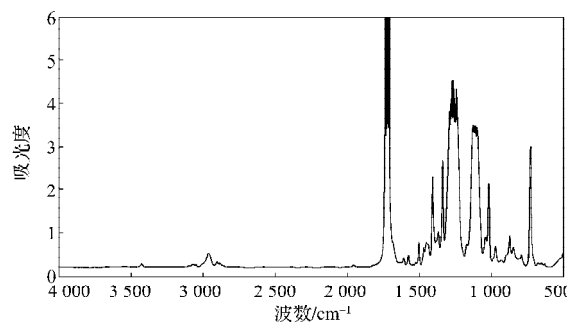


图 4 双氧水浸泡覆膜铁剥离薄膜的红外谱图

Fig. 4 The IR spectrum of polymer laminate steel by hydrogen peroxide solution soak

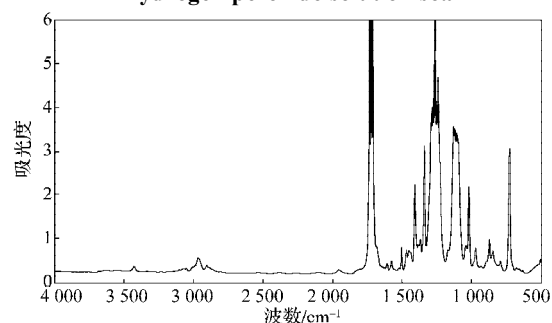


图 5 覆膜铁蒸煮剥离薄膜的红外谱图

Fig. 5 The IR spectrum of polymer laminate steel by cooking stripping

结合图 2~5 中的数据, 根据公式 (6), 经计算得出各样品的结晶度值, 见表 2。

表 2 结晶度结果表

Table 2 The crystallinity of four samples

样品名称	吸光度		结晶度
	D_{845}	D_{1505}	
双氧水浸泡的原膜	0.456	0.588	0.658
原膜	0.370	0.557	0.611
双氧水浸泡覆膜铁剥离的薄膜	0.270	0.503	0.557
覆膜铁蒸煮剥离的薄膜	0.322	0.746	0.511

从表2可看出,各样品的结晶度从大到小也依次为双氧水浸泡的原膜、原膜、双氧水浸泡覆膜铁剥离的薄膜、覆膜铁蒸煮剥离的薄膜。由此同样可知覆膜及蒸煮过程会使PET薄膜的结晶度下降,双氧水浸泡可使PET薄膜的结晶度升高。可能的原因也是高温及水分子存在会使PET降解,从而使其结晶度下降;双氧水会使PET薄膜聚合度增加,从而使其结晶度升高。

3 结论

利用自动黏度测试仪测定了双氧水浸泡的原膜、原膜、双氧水浸泡覆膜铁剥离薄膜及覆膜铁蒸煮剥离薄膜的特性黏度。采用红外光谱仪测定了各样品的红外透射光谱,并通过经验公式计算其结晶度的变化。通过对特性黏度及红外测试结果的分析可知,各样品的特性黏度及结晶度从大到小依次是双氧水浸泡的原膜、原膜、双氧水浸泡覆膜铁剥离的薄膜、覆膜铁蒸煮剥离的薄膜。这一结果表明:

1) 覆膜及蒸煮过程会使PET薄膜的特性黏度和结晶度下降,而双氧水浸泡可使PET薄膜的特性黏度和结晶度升高;

2) 高温及水分子存在会使PET降解,从而使其特性黏度降低,同时结晶度下降;

3) 双氧水会使PET薄膜聚合度增加,从而使其特性黏度和结晶度升高。

参考文献:

- [1] 刘志浩,曾科,赵宇晖.覆膜铁:金属食品包装的“绿色革命”[J].包装学报,2012,4(4):9-15.
Liu Zhihao, Zeng Ke, Zhao Yuhui. Polymer-Coated Steel: A Green Revolution in Metal Packaging for Food and Beverage [J]. Packaging Journal, 2012, 4(4): 9-15.
- [2] 彭辉.聚酯的特性黏度与聚合度[J].聚酯工业,2004,17(3):5-6.
Peng Hui. Relation Between Intrinsic Viscosity and Polymerization Degree of PET[J]. Polyester Industry, 2004, 17(3): 5-6.
- [3] 任夕娟,孟家明.PET纤维结晶度测定的研究[J].合成技术及应用,1998,13(4):1-6.
Ren Xijuan, Meng Jiaming. Studies on Measurement of Crystallinity of PET Fibers[J]. Synthetic Technology and Application, 1998, 13(4): 1-6.
- [4] 胡家聪,杨丹,陈平,等.广角X-射线衍射对PET结晶度的研究[J].高分子学报,1990(3):283-293.
Hu Jiacong, Yang Dan, Chen Ping, et al. Studies on the Crystallinity of PET by WADX[J]. Acta Polymerica Sinica, 1990(3): 283-293.
- [5] 陈重西,夏方遒,姚洪伟,等.用FTIR定量测定聚对苯二甲酸乙二酯晶区和非晶区反式构象含量[J].化学学报,1998,56(6):600-605.
Chen Chongyou, Xia Fangqiu, Yao Hongwei, et al. Quantitative Measurement of the Trans Conformation Content of Crystalline and Amorphous Regions Within Poly(Ethylene Terephthalate) by Means of FTIR[J]. Acta Chimica Sinica, 1998, 56(6): 600-605.
- [6] 沈德言,杨小震.用红外光谱谱带分离技术定量测定聚对苯二甲酸乙二酯的结构[J].光谱学与光谱分析,1984,5(4):19-22.
Shen Deyan, Yang Xiaozhen. The Quantitative Determination of the Structure of Polyethylene Terephthalate by Means of Reconstruction of Infrared Spectra[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1984, 5(4): 19-22.
- [7] 范庆荣,钱人元,Stamm M.取向非晶态聚对苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜的结晶[J].高分子学报,1991(5):567-571.
Fan Qingrong, Qian Renyuan, Stamm M. Crystallization of Poly(Ethylene Terephthalate) from Oriented Amorphous Film[J]. Acta Polymerica Sinica, 1991(5): 567-571.
- [8] 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. The Determination of PET Crystallinity by Infrared Spectroscopy[J]. China Plastics Industry, 1986(5): 54-58.

(责任编辑:廖友媛)