

废 PET 改性二聚酸型 PA 及其应用

杜 郢¹; 蔡华兵¹; 张寿军², 杨恩华², 陈海东¹

(1. 江苏工业学院化工系, 江苏常州 213164; 2. 仪征祥瑞热缩制品有限公司, 江苏仪征 211414)

摘要:利用废弃对苯二甲酸乙二醇酯(PET)对国产二聚酸型聚酰胺(PA)进行改性,合成了满足热缩材料、电视机和汽车等领域使用要求的聚酰胺热熔胶。采用 GPC、DSC、SEM 等测试手段对产品进行表征,分析了合成过程,考察了影响产品性能的主要因素,并将所得产品与改性前 PA 及进口同类产品性能进行比较。结果表明:该反应主要由酯-酰胺交换、醇解和缩聚三步构成;共混时间延长,温度升高,酯-酰胺交换程度加深,产品软化点升高;PET 加量增加,产品软化点提高,超过 20% 时,体系相容性变差,产品呈脆性;缩聚时间越长,产品黏度越大,软化点越高。

关键词:二聚酸型 PA; 废 PET; 聚酰胺热熔胶

中图分类号: TQ 630.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4312(2007)11-0066-04

Wasted Poly (Ethylene Terephthalate) Modified Dimer Acid Polyamide and Its Application

Du Ying¹, Cai Huabing¹, Zhang Shoujun², Yang Enhua², Chen Haidong¹

(1. Jiangsu Polytechnic University, Changzhou Jiangsu 213164;

2. Yizheng Xiangrui Heat shrinkable Material Co., Ltd., Yizheng Jiangsu 211414, China)

Abstract: The title polyamide hot-melt adhesive has been prepared by modification of domestic dimer acid PA with wasted PET, which can meet the demands of heat shrinkable joint closure, TV and vehicles. The reaction process and structure of products were investigated using GPC, DSC and SEM. Factors affecting the properties of copolymer were studied. The properties of the product was compared with unmodified PA and the similar imported products. The results show that ester-amide exchange, alcoholysis and polycondensation are primary reactions. Ester-amide exchange is stressed if the blending time is prolonged and temperature is increased, which will cause increase of the softening point of products. The softening point is also increased with the increasing of PET amount and when it is above 20%, the compatibility of system is down and the product becomes brittle. The apparent viscosity and softening point of products are augmented with increasing of polycondensation time. The properties of the products have been reached the standard of the imported products.

Key Words: dimer acid PA; wasted PET; polyamide hot-melt adhesive

0 引言

聚酰胺热熔胶广泛应用于热塑材料、汽车、彩电偏转线圈等民用及工业领域,近年来市场需求剧增。国产二聚酸型 PA 原料丰富、产量大,但室温呈脆性,软化点、黏度较低,主要用于涂料及油墨行业,难于满足热熔胶领域的使用要求。国内聚酰胺热熔胶市场基本被进口产品垄断,且每吨价格高达几万至十几万元人民币,因此对国产二聚酸 PA 改性,将其用于热熔胶领域,具有重要的社会效益和经济价值。本实验利用废 PET 对国产二聚酸型 PA 进行改性,经过酯-酰胺交换、醇解和缩聚三步

反应,调节合成条件,可得到聚酰胺热熔胶系列产品。

PET 在包装领域用量巨大,废弃后不易生物降解,其污染已遍及城乡,以其作为合成原料,不仅能降低产品成本,还为解决白色污染提供了新的途径。PA 和 PET 为不相容体系,有关其增容方法、相态结构、结晶行为等已得到了较深入的研究^[1-3]。但上述研究主要以高分子 PA(如尼龙 6、尼龙 66)/PET 为对象,对二聚酸型 PA/PET 的研究未见报道。

本文通过分析合成过程,探讨了影响产品性能的主要因素,找出了合成条件与产品性能的关系,为工业化生产提供了依据。

作者简介:杜郢(1957—),女,高级工程师,硕士,多年从事粘合剂、特种蜡、切削液及油田化学等研究工作。

1 实验部分

1.1 实验原料

二聚酸型聚酰胺(O10 树脂):工业级(YLB-120),江苏永林树脂厂;废弃 PET 聚酯:瓶级聚酯切片的下脚料,仪征化纤厂;处理或废弃饮料瓶;二元醇:工业级,上海化学试剂站中心化工厂。

1.2 合成过程

在装有搅拌的四口烧瓶中按一定比例加入 O10 树脂和废弃聚酯切片,熔融混合,搅拌,恒温一定时间后,加入二元醇,回流,最后抽真空缩聚,一定时间后出料,冷却后测试。

1.3 结构表征

用美国 Pekin Elmer DSC-1 型示差扫描量热仪对样品作 DSC 分析,样品量 5 mg 左右,氮气气氛,升温速率 10 °C/min,温度区间 50 ~ 280 °C。

将样品断面喷金,用日本 JSM-6360LA 扫描电镜观察。工作电压 15 kV,放大倍数 100 ~ 10 000 倍。

将样品用四氢呋喃溶解,用美国沃特斯公司的 1515 凝胶色谱仪分析,进样体积 20 μ L。

1.3 性能测试

软化点:参照 GB/T15332-1994 用环球软化点测定仪测定(环球法);黏度:参照 GB/T2918-1998 用 NDJ-79 型旋转黏度计测定;剪切强度:参照 GB/T7124-1986 胶粘剂拉伸剪切强度测定方法(金属对金属)。

2 结果与讨论

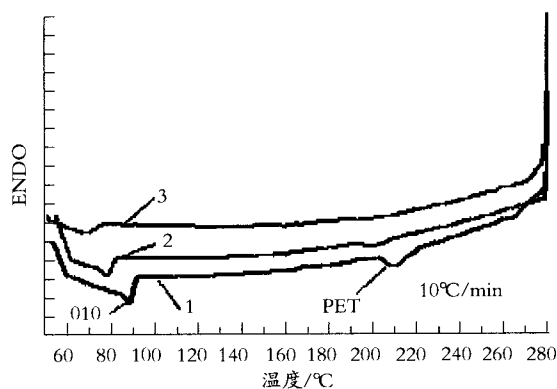
2.1 合成过程分析

本合成共有三步反应:酯-酰胺交换、醇解和缩聚反应。

聚酯和聚酰胺共热时,为两个不相容的共混体系,在醇的作用下进而醇解,并发生缩聚反应,生成聚酯酰胺嵌段共聚物,增加了 PET 与二聚酸型 PA 的相容性^[4-5],破坏了分子的等规排列及分子间氢键的形成,降低了产品的结晶度,使其柔韧性提高^[6];同时酯-酰胺交换反应在二聚酸型 PA 链上引入苯环刚性基团,能改善产品的耐热性能,提高软化点。

图 1 是 O10/PET 体系在不同共混时间后取样分析所得 DSC 曲线。可以看出,刚熔时 O10 和 PET 有明显的结晶峰,随着共混时间延长,体系中 O10 和 PET 结晶温度逐步降低,各自的峰面积逐渐减少。图 2 给出了共混物及最终缩聚产品的 DSC 曲线,可见共混体系在 O10 和 PET 各自熔点附近出现明显的结晶峰,而缩聚产品结晶峰消失,产品韧性明显提高。SEM 扫描电镜照片(图 3)同样证明了这一事实,即共混物出现明显的相分离,而反应后产品的相容性变好,结构均匀。

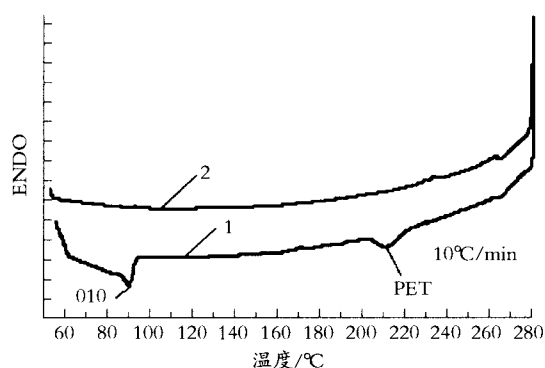
这是因为 O10 与 PET 的平均相对分子质量相差十几倍,且各自的结晶性不同,两者不能完全互容,形成两相结构。通过醇解,可将大分子聚酯链段解聚成低聚物,与体系中的 O10 树脂均匀混合,经减压缩聚后,产物分子中酰胺基和酯基无规分布,



1—刚熔的 O10/PET;2—共混 45min;3—共混 110min

图 1 不同共混时间后取样的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of different blending time



1—刚熔的 O10/PET;2—缩聚产品

图 2 O10/PET 共混体系与缩聚产品的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of blending and product of polycondensation



O10/PET 共混物

缩聚产物

图 3 共混物与产品的 SEM 照片

Fig. 3 Graph of SEM of blending and product

体系相容性增加,同时破坏了 O10 与 PET 各自的结晶,削弱了分子间氢键,产品韧性得到大幅度提高。

2.2 PET 加量对产品软化点及表观形态的影响

软化点是产品性能的一项重要指标,而产品的表观形态也影响其使用,表 1 给出了 PET 加量对产品软化点及表观形态影响的数据。

表 1 数据表明,PET 加量对产品软化点影响显著,随 PET 加量增大,产品软化点明显提高,当加量达一定程度时,产品由柔韧变为脆性。这是因为 PET 质量分数增加,聚合物中聚酯

表 1 PET 用量对产品性能的影响
Table 1 Influence of PET dose on properties of products

产品性能描述		
6	110	柔软,透明,颜色浅
9	124	柔韧,透明,颜色浅
12	128	柔韧,硬度提高,透明,颜色浅
18	155	柔韧,硬度提高,透明,颜色浅
20	167	脆,透明性差,颜色深

链段比例提高,二聚酸型 PA 链上引入苯环刚性基团含量增加,产品耐热性能增强,导致软化点提高。但超过 20% 时,体系相容性变差,韧性下降,不能用作热熔胶。合成时应综合考虑经济性和使用性,选择合适的配比。

2.3 反应时间对产品性能的影响

共混时间增加,酯-酰胺交换程度加深,生成的嵌段共聚物增多,聚酰胺链上引入的聚酯链段比例增加,有利于产品软化点提高;但是随着 PET 的消耗,反应速度减慢,生成嵌段共聚物的总量趋与定值,因而产品软化点变化趋缓,如图 4 所示。

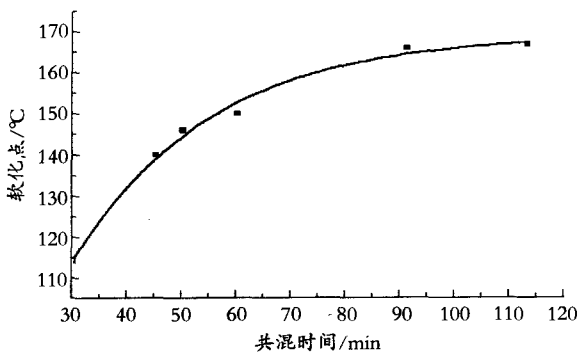


图 4 共混时间对软化点的影响

Fig. 4 Influence of blending time on softening point

缩聚时间延长,产品相对分子量增加,使体系黏度增大,同时也使产品软化点提高。但缩聚时间太长,导致产品黏度过大,甚至交联,失去流动性,使产品丧失了热熔胶的特点(见表 2)。合成时可根据实际需要决定缩聚时间。

表 2 缩聚时间对产品性能的影响

Table 2 Influence of polycondensation time on properties of products

缩聚时间/min	黏度(190 °C)/(mPa·s)	软化点/°C	数均相对分子量(M _n)
30	700	114	
60	2 900	128	2 095
85	7 200	128	
110	黏度极大,出现爬杆现象	152	2 220

2.4 共混温度对产品软化点的影响

共混温度影响酯-酰胺交换的程度,进而影响产品相对

分子量及分子链的刚性,对产品的软化点影响显著。温度越高,产品软化点越高,如图 5。但温度过高,产品氧化严重,颜色加深,耗能也较大,合成时应综合考虑,或采用氮气保护。

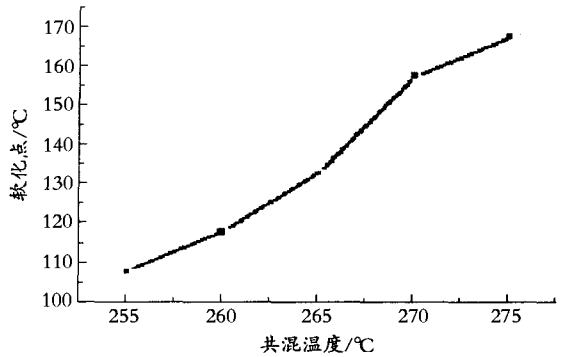


图 5 共混温度对软化点的影响

Fig. 5 Influence of blending temperature on softening point

2.5 产品性能

根据以上讨论结果,选取不同的配比及条件,可合成出适用于不同应用领域的二聚酸型 PA 热熔胶产品,并可根据需要随意调节软化点、黏度。与改性前 010 树脂相比,产品的各项使用性能大幅度提高,可满足热缩材料、电视机和汽车等领域的使用要求。表 3~6 分别给出了所得 3 个产品与 010 树脂及进口同类产品比较的结果。

表 3 本实验所得 3 个目的产品与 010 树脂的性能对比
Table 3 Compare data on properties of three aim productions and the 010 resin

项目	010 树脂	PA1	PA2	PA3
软化点/°C	110	155	158	138
黏度(190 °C)/(mPa·s)	500	3 100	4 400	6 500
剪切强度/(MPa) Fe-Fe	脆性,无法测试	4.31	7.44	0.93 (PE-PE)
柔韧性 ⁽¹⁾	折断(1次)	无痕	无痕	无痕
主要应用领域	涂料、油墨	电视机	汽车	热缩材料

注:(1):20 °C下,2 mm 薄片对折 100 次。

表 4 用于彩电偏转线圈的产品 PA1 与进口产品性能比较
Table 4 Compare data on properties of PA1 and the imported goods for CRT Deflection Coil

项目	PA1	进口产品
软化点/°C ⁽¹⁾	155	155 ± 5
黏度(190 °C)/(mPa·s) ⁽¹⁾	3 100	2 500~4 500
剪切强度/(MPa) Fe-Fe ⁽¹⁾	4.31	>4
破坏电压/(kV·mm ⁻¹) ⁽²⁾	17.2	8
体积电阻率/(Ω·cm) ⁽²⁾	1.4 × 10 ¹⁵	1.0 × 10 ¹²
难燃性(UL-94) ⁽³⁾	V-0	V-0

注:(1):本实验室测定;(2):国家涂料质量监督检验中心测定;(3):美国 UL 公司测定。

表 5 用于汽车空气滤芯器的产品 PA2 与进口产品性能比较
Table 5 Compare data on properties of PA2 and the imported goods for Auto Air Filter

项目	PA2	进口产品
软化点/℃	158	160
黏度(190℃)/(mPa·s)	4 400	5 000
剪切强度/(MPa) Fe-Fe	7.44	6.32

注:此表中数据均为本实验室测定。

表 6 用于热塑材料的改性树脂 PA3 与进口样品性能比较
Table 6 Compare data on properties of PA3 and the imported goods for Heat Shrinkable Materials

项目	PA3	进口产品
软化点/℃	138	137
黏度(190℃)/(mPa·s)	6 500	6 800
剪切强度/(MPa) (PE-PE)	0.93	0.51

注:此表中数据均为本实验室测定,仪征祥瑞热缩制品有限公司用该产品做成热缩封口,送样至成都信息产业部有线通信产品质量监督检验中心检测,结果表明,各项性能全部合格,符合通信行业标准:YD/T590.1~2-2005《通信电缆塑料护套接续套管》及泰尔认证中心:《电缆、光缆设备认证实施规则》(VC.2)的相关技术要求。

3 结 语

(1)用废 PET 改性二聚酸型 PA,通过酯-酰胺交换、醇解

(上接第 62 页)

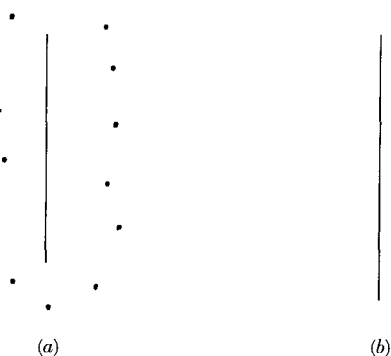


图 4 单向腐蚀情况

Fig.4 One-side corrosion result

图 4(a)中划线处没有单向锈蚀,未划线区未起泡。图 4(b)中划线处没有单向锈蚀,未划线区无变化。当然,未划线区

和缩聚反应,合成了满足使用要求的聚酰胺热熔胶,不仅拓宽了国产二聚酸型 PA 的应用领域,大大提高了其附加值,还为解决白色污染提供了新的途径。

(2)酯-酰胺交换时间延长,产品软化点升高;缩聚时间延长,产品黏度增加,软化点升高。

(3)PET 加量增加,产品软化点升高,但超过 20%时,体系相容性变差,柔韧性下降。

参考文献

- [1] PILLON L Z, UTRACKI L A, PILLON D W. Spectroscopic study of poly(ethylene terephthalate)/poly(amide-6,6) blend[J]. Polym Eng Sci, 1987, 27(8): 562-567.
- [2] 李瑞霞. 酯-酰胺交换反应对聚对苯二甲酸乙二酯/聚酰胺 66 共混体形态结构和流变性能的影响[J]. 高分子学报, 1994, 6(3): 307-315.
- [3] 李振华, 吴宏仁. PA6/PET 共混熔体流变性能和成丝过程的研究[J]. 合成纤维, 1991, 20(2): 13-18.
- [4] 解孝林. PET/PA66 共混体系的 DSC 分析及相容性研究[J]. 中国塑料, 1995, 9(4): 36-38.
- [5] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 227.
- [6] 张新颖, 谢建军, 敬波. 酯交换反应对 PET/PA6 共混体系性能的影响[J]. 中国塑料, 2004, 18(5): 19-22.

收稿日期 2007-07-28

有时也会有生锈、开裂、剥落等其他现象。

对单向锈蚀的量取, 应量取其有代表性的最大、最小、平均值, 一般如无特别说明均取有代表性扩蚀距离的平均值。

4 结 语

涂层试板耐盐雾试验的划线方法及试验后的评定方法比较多, 常见的有国际标准、国家标准、美国标准、欧洲标准等, 通过对常见几种方法的比较与讨论, 可以更好地了解这种传统的, 且又应用广泛的试验方法。

参考文献

- [1] 化学工业标准汇编[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [2] ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS 2005[S]. west conshohocken: ASTM Internatind, 2005.

收稿日期 2007-04-10

信息中心最新会议论文集(2007 年出版)

- | | |
|---|-----------|
| 《第五届环保型水性树脂涂料技术研讨会论文集》(2007 年 3 月出版) | 200 元/本 |
| 《2006 年涂料工业年度报告》(2007 年 4 月出版) | 1 200 元/本 |
| 《第 4 届国际防腐蚀涂料及海洋石油工业防腐技术研究会论文集》(2007 年 7 月出版) | 200 元/本 |
| 《首届涂料用树脂技术研讨会暨丙烯酸树脂应用研究全论文集》(2007 年 5 月出版) | 200 元/本 |
| 《中国涂料工业年鉴 2006 年》(2007 年 6 月出版) | 80.00 元/本 |
- 如需邮购者, 请与全国涂料工业信息中心联系。电话: (0519) 83299376