

PETG 的制备与性能研究

王凯莉

(四川省宜宾普拉斯包装材料有限公司聚酯事业部, 四川 宜宾)

摘要:乙二醇、对苯二甲酸、1,4-环己烷二甲醇(CHDM)通过反应得到聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯(PETG),研究CHDM含量为20%~50%的PETG的性能。随着CHDM含量的增加PETG的冲击强度逐渐增加最高值为9.1 kJ/m²,但是反应速率、拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量逐渐降低,玻璃化转变温度、热变形温度、透光率逐渐升高。最终制备出热变形温度为72℃透光率为89.3%的高透明耐温聚合物。

关键词:聚对苯二甲酸乙二醇酯-1;4-环己烷二甲醇酯(PETG);CHDM;透光率;冲击强度

中图分类号: TQ330.44

文章编号: 1009-797X(2025)03-0010-04

文献标识码: B

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2025.03.003

0 前言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是常用的热塑性树脂,广泛应用于包装、纤维和薄膜领域,但是结晶速率较慢,生产时结晶导致制品发白制约着PET的应用。1,4-环己烷二甲醇(CHDM)是一种新型的二元醇,其分子结构中的环己基团的刚性能够改善PET的结晶度高及韧性差等缺点^[1-2]。CHDM、对苯二甲酸(PTA)、乙二醇(EG)通过缩聚反应制备聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯(PETG),得到PETG聚合物是高度透明的聚合物^[3-5]。通过调整CHDM的添加量制备出性能优异的PETG满足应用需求。PETG具有高韧性、优异的抗拉伸性能、较好的抗冲击性能和高透光率。这些优异的性能使得PETG广泛应用于高透明片材和板材、高性能收缩膜、热封膜以及化妆品包装领域。除此之外PETG是环保型材料,符合食品接触管理要求,对人体和自然环境均无害,加工和焚烧过程不会产生有害气体。所以急需使用这类环保材料来保护环境^[6-7]。目前市场上CHDM改性制备的PETG主要有由美国Eastman公司和韩国SK公司的产品垄断。国内PETG暂时处于工业化实验阶段,目前国内PETG需求量25万t,每年以10%左右的需求量在逐渐增加,国内需求量增加和产量较小使得开发PETG具有重要意义。

本文采用PTA、EG、CHDM缩聚反应制备4种PETG,研究不同CHDM的含量对PETG性能的影响,期望得到性能优异的PETG,实验主要是降低共聚酯

的结晶度提高透明度,使改性后的共聚酯在透明材料和薄膜领域拥有更好的应用场景。

1 实验测试

1.1 主要原料

实验中所需原料和试剂见表1。

表1 实验中所需原料和试剂

原料	级别	来源
PTA	工业级	中国石化扬子石油化工有限公司
EG	工业级	中国石油四川石化有限责任公司
CHDM	工业级	广州昊毅新材料科技股份有限公司
乙二醇梯	工业级	江苏大康实业有限公司

1.2 测试仪器

实验主要仪器见表2。

表2 本实验主要用的仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
缺口冲击试验机	QT-7045-MDL	高铁检测仪器公司
电子拉力试验机	E44	美特斯工业系统(中国)有限公司
黏度分析仪	3H-2000	贝士德仪器科技(北京)有限公司
透光率/雾度测定仪	SGW-820	上海向帆仪器有限公司
注塑机	MA1500	宁波海天塑机集团有限公司
烘箱	DHG-9140A	上海齐欣科学仪器有限公司

1.3 PETG 聚合物的制备

制备PETG的反应方程式如图1所示,按一定的比例将PTA、EG、CHDM等原料加入100L的酯化

作者简介:王凯莉(1990-),女,硕士研究生,主要从事功能性聚酯的制备方面的研究工作。

反应釜, 酯化温度控制再 245~255 °C 之间, 酯化压力控制在 280 MPa 左右, 酯化出水量达到理论出水量的 95% 即为酯化完成。酯化完成后将催化剂、调色剂等助剂加入酯化釜, 随后将釜体的浆料导入缩聚釜, 然后缓慢抽至高真空, 缩聚温度控制在 280 °C 左右, 在

高真空环境下反应 1~2 h 待电流达到一定值后破真空切粒, 得到聚合物。CHDM 含量为 0、20%、30%、40%、50% 分别记为 PET、PETG-20、PETG-30、PETG-40、PETG-50。

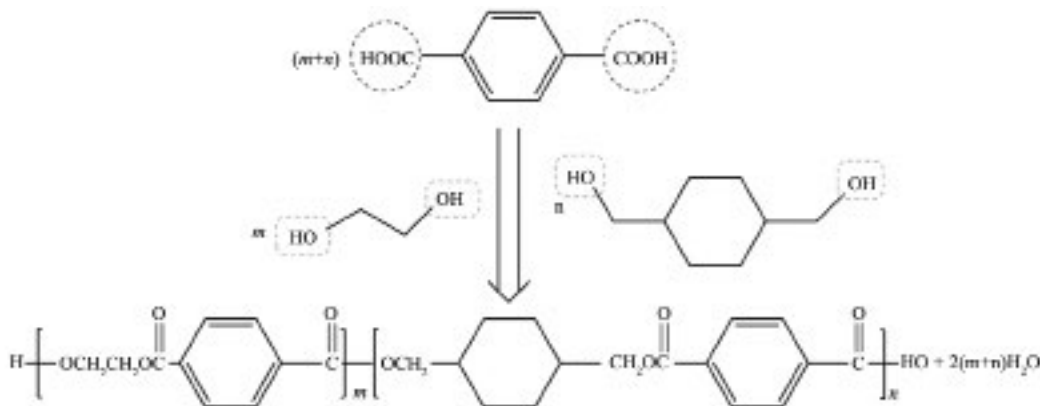


图 1 PETG 反应方程式

1.4 光学性能及力学性能标准样条的制备

将 2.3 中的 5 中聚合物样品干燥后注塑出标准的冲击样条、拉伸样条和色板。单螺杆的注塑温度为 250 °C、240 °C、230 °C、210 °C 和 200 °C。

1.5 性能测试

常规性能参照 GB/T14190—2017 纤维级聚酯切片测试;

冲击强度参照 GB/T1043.1—2008 测试样条缺口冲击强度;

拉伸强度参照 GB/T1040.2—2006 测试样条拉伸强度;

弯曲强度 / 弯曲模量参照 GB/T1040.2—2006 测试样条弯曲强度和弯曲模量;

透光率 / 雾度参照 GB/T2410—1980 透明塑料透光率和雾度试验方法。

量在 20%~30% 之间时聚合物为半结晶聚合物, 分子链的规整性被破坏, 分子流动阻力降低, 所以聚合物的黏度随着 CHDM 含量的增加而降低。当 CHDM 含量从 30% 升高到 50% 时聚合物为非晶聚合物, 聚合物内部分子为无序结构, 分子链之间相互缠结, 聚合物流动阻力增大, 所以聚合物黏度随着 CHDM 含量的增加而升高。

表 3 5 种聚合物的黏度测试结果

聚合物	投料比 EG/CHDM	PTA	黏度 / (dL·g ⁻¹)
PET	100/0	130	0.64
PETG-20	80/20	130	0.635
PETG-30	70/30	130	0.62
PETG-40	60/40	130	0.64
PETG-50	50/50	130	0.658

2 实验结果讨论与分析

2.1 聚合物的常规性能

表 3 表示聚合反应的投料比以及五种聚合物的黏度测试结果, PET 的黏度为 0.64 dL/g, PETG-20、PETG-30、PETG-40、PETG-50 的黏度分别为 0.635 dL/g、0.62 dL/g、0.64 dL/g、0.658 dL/g。CHDM 含量与聚合物的黏度变化为非线性关系, CHDM 含量从 20% 升高到 30% 时聚合物黏度降低, 当 CHDM 含量由 30% 升高到 50% 时聚合物黏度升高。CHDM 含

2.2 CHDM 对聚合物反应的影响

图 2 表示五种聚合物在同等电流输出的条件下的酯化反应时间和缩聚反应时间, PET、PETG-20、PETG-30、PETG-40、PETG-50 的酯化反应时间分别为 150 min、160 min、175 min、184 min、200 min, 缩聚反应时间分别为 45 min、62 min、70 min、100 min、120 min。随着 CHDM 含量的增加聚合物的酯化反应时间和聚合物的缩聚反应时间均延长, 结果证明随着 CHDM 含量的增加聚合物的酯化反应速率和聚合物的缩聚反应速率均降低。CHDM 是一种结构对称的脂环族二元醇, EG 为脂肪族二元醇, CHDM 中的环状环己烷单元比 EG 中的链状—CH₂—CH₂—单

元体积大,所以在反应过程中 CHDM 的反应位阻大,造成 CHDM 的反应速率低于 EG,所以随着 CHDM 含量的增加聚合物的酯化反应时间和缩聚反应时间均延长。

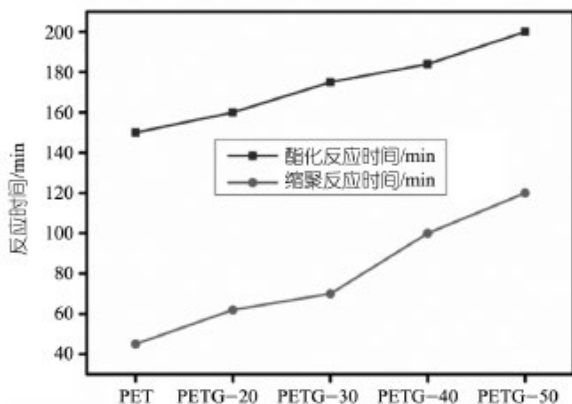


图2 聚合物酯化反应时间和缩聚反应时间

2.3 聚合物的力学性能

表4中测试PET、PETG-20、PETG-30、PETG-40、PETG-50的冲击强度分别为2.9 kJ/m²、3.2 kJ/m²、5.6 kJ/m²、7.0 kJ/m²、9.1 kJ/m²,随着CHDM含量的增加聚酯的冲击强度逐渐增加,其中PETG-50的冲击强度是PET的3倍,赋予PETG-50具有良好的抗冲击能力。此外5种聚合物的弯曲模量随着CHDM含量的增加逐渐降低,弯曲模量由2179 MPa降低至1760 MPa。图中3中PET、PETG-20、PETG-30、PETG-40、PETG-50的拉伸强度分别为64 MPa、55.9 MPa、53.2 MPa、51.8 MPa、50.2 MPa,弯曲强度分别为73.9 MPa、69.9 MPa、67 MPa、66.5 MPa、66 MPa。数据表明随着CHDM含量的增加,拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量均降低,冲击强度增加。主要因为CHDM的加入破坏聚合物分子结构的规整性,降低聚合物的结晶度。

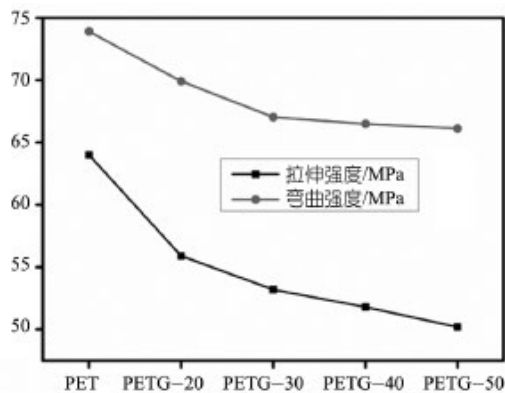


图3 五种聚合物的弯曲强度和拉伸强度测试结果

表4 五种聚合物的冲击强度和弯曲模量测试结果

聚合物	冲击强度/(kJ·m ⁻²)	弯曲模量/MPa
PET	2.9	2179
PETG-20	3.2	1990
PETG-30	5.6	1890
PETG-40	7.0	1820
PETG-50	9.1	1760

2.4 聚合物光学性能

图4表示是5种聚酯的透光率、雾度和结晶度的测试结果,测试条件为2.5mm厚的色板。PET、PETG-20、PETG-30、PETG-40、PETG-50的透光率分别为86.2%、87.3%、88.1%、88.6%、89.3%,雾度分别为1.4%、1.2%、0.8%、0.5%、0.3%。

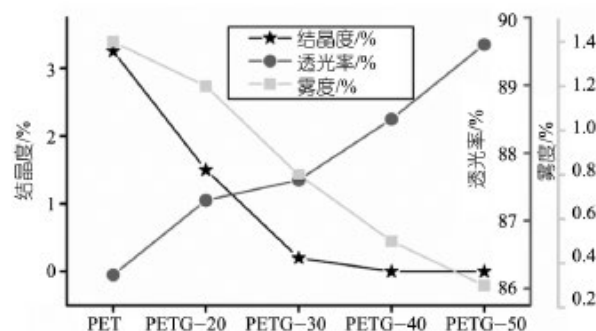


图4 5种聚合物的透光率、雾度和结晶度的测试结果

引入第三单体CHDM后透光率有明显的提升以及雾度明显的下降。除此之外随着CHDM的加入PETG的结晶度逐渐降低,当CHDM含量超过30%以上PETG非晶聚合物。由于CHDM加入破坏聚合物分子链段的规整性,使得链段运动受阻,结晶性能下降而减少晶区的比例,从而提高聚合物的透光率。当CHDM的添加量达到一定的比例时,合成的PETG为非晶聚合物,更利于后期工艺的加工。

2.5 聚合物热性能

图5表示的是不同含量CHDM的聚酯切片的热变形温度和玻璃化转变温度。其中PET、PETG-20、PETG-30、PETG-40、PETG-50的热变形温度分别为65℃、66℃、68℃、69℃、72℃。玻璃化转变温度分别为73℃、74.5℃、76.6℃、77.6℃、79℃。结果表明随着CHDM含量的增加。聚合物的热变形温度和玻璃化转变温度逐渐升高。是因为CHDM代替部分EG与PTA发生缩聚反应,将CHDM中的环己烷单元引入聚合物分子主链中,环己烷单元比EG的-CH₂-CH₂-单元体积大,造成主链上含环己烷单元的高分子链上内旋的单键相对较少,使得分子链的柔性降低刚性增强,所以随着CHDM含量的增加聚合

物的热变形温度和玻璃化转变温度升高。当 CHDM 含量为 50% 时, PETG-50 的热变形温度为 72 °C, 比 PET 的热变形温度提高 7 °C, 解决 PET 的耐温性使得 PETG 可以用于部分耐温材料, 拓展了聚酯材料的应用领域。

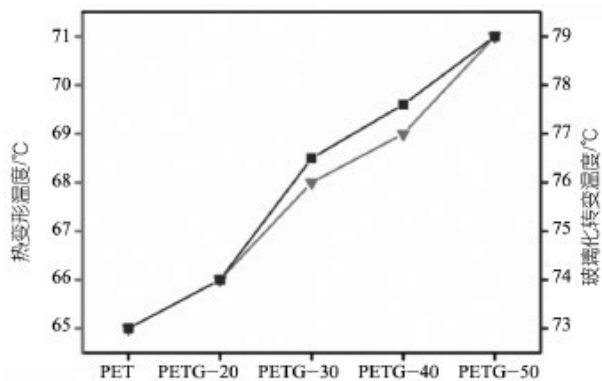


图 5 五种聚合物的热变形温度和玻璃化转变温度的测试结果

3 结论

(1) CHDM 的加入降低聚合物的反应速率, 随着 CHDM 含量的增加聚合物的酯化反应速率和缩聚反应速率逐渐降低。

(2) CHDM 破坏聚合物分子链的规整性, 影响聚

合物的结晶度, 随着 CHDM 含量的增加聚合物的冲击强度和透光率提高, 雾度、弯曲强度、拉伸强度和弯曲模量逐渐降低。

(3) CHDM 的加入会提高聚合物的热变形温度和玻璃化转变温度。

参考文献:

- [1] 温浩宇, 高灵强, 邹耀邦. 几种 PETG 和 PETG 的性能比较 [J]. 现代塑料加工应用, 2015,27(4):24-27.
- [2] 刘长斌, 肖长发, 孙绪江. 1,4-环己烷二甲醇共聚酯的热性能研究 [J]. 合成纤维工业, 2007,30(5):26-28.
- [3] 陈颖, 邹艳. 聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯的合成研究 [J]. 石化技术与应用, 2007,25(5):412-416.
- [4] Kim Y, Heo K, Kim KW. Time-resolved synchrotron X-ray scattering studies on crystallization behaviors of poly(ethylene terephthalate) copolymers containing 1,4-cyclohexylenedimethylene units[J]. Macromol. Res.,2014,22:194-202.
- [5] 张启纲, 王果连, 王飞龙. 拉伸工艺对 PETG 热收缩膜收缩率的影响 [J]. 塑料包装, 28(5):22-26.
- [6] 于浩淼, 陈延明, 王立岩. CHDM 改性 PBT 共聚酯的非等温结晶动力学研究 [J]. 合成纤维工业, 2019, 42(1):32-35.
- [7] 刘静月, 侯洪波, 李贤勇, 等. 1,4-环己烷二甲醇型聚碳酸酯二元醇的合成与表征 [J]. 四川轻化工大学学报(自然科学版), 2021,34(4):18-24.

Preparation and performance study of PETG

Wang Kaili

(Sichuan Yibin Plus Packaging Material Co. LTD., Yibin 644000, Sichuan, China)

Abstract: Researchers used ethylene glycol, terephthalic acid, and 1,4-cyclohexanedimethanol (CHDM) to obtain polyethylene terephthalate 1,4-cyclohexanedimethanol (PETG) by reaction. Meanwhile, the performance of PETG with CHDM content ranging from 20% to 50% was studied. As the CHDM content increases, the impact strength of PETG gradually increases, with a maximum value of 9.1 kJ/m², but the reaction rate, tensile strength, bending strength, and bending modulus gradually decrease; The glass transition temperature, thermal deformation temperature, and transmittance gradually increase. Finally, a highly transparent and heat-resistant polymer with a thermal deformation temperature of 72 °C and a light transmittance of 89.3% was prepared.

Key words: Polyethylene terephthalate (PET) -1; 4-cyclohexanediol ester (PETG); CHDM ; light transmittance; impact strength

(R-03)