

PET/SiO₂ 纳米复合材料的力学性能和结晶性能研究

付红艳¹ 曾晓飞^{1*} 王国企² 陈建峰³

(北京化工大学 1. 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室; 2. 材料科学与工程学院;

3. 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要: 采用熔融共混法, 将纳米二氧化硅(SiO₂)添加到聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)中, 制备出 PET/SiO₂ 纳米复合材料, 并对其力学和结晶性能进行研究。结果表明, 添加微量纳米 SiO₂ 能显著提高 PET 材料的力学性能, 纳米 SiO₂ 添加量为 0.2 质量分数时, 纳米 SiO₂ 在 PET 基体中分散均匀, 复合材料综合力学性能最佳, 与纯 PET 相比, PET/SiO₂ 纳米复合材料的缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高了 18%、20%、11%、14%; 随着纳米 SiO₂ 添加量的增加, PET/SiO₂ 纳米复合材料的结晶度和结晶温度有明显的提高。

关键词: 纳米二氧化硅; 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET); 熔融共混; 冲击强度; 结晶

中图分类号: TQ323.4

引 言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为热塑性工程塑料, 具有高强度、高刚性、好的耐热性、优良的尺寸稳定性、耐化学药品性等综合性能, 在电子电气部件、机械、汽车部件等领域已得到广泛应用^[1-4]。作为工程塑料使用, PET 的缺点是抗冲击性差, 这使其应用受到了限制^[5-6]。

近年来, 利用纳米粒子增强增韧 PET 的研究备受关注。刘学习等^[7]利用纳米硫酸钡采用熔融共混法对 PET 进行改性, 当硫酸钡质量分数为 3% 时复合材料拉伸强度和弯曲强度有较大提高, 冲击强度并没有提高。石峰等^[8]利用纳米 ZnO 采用原位聚合法对 PET 进行改性, 当 ZnO 质量分数为 2% 时所得复合材料综合力学性能最佳。而直接添加微量纳米二氧化硅采用熔融共混法对 PET 进行改性的报道较少。纳米 SiO₂ 颗粒尺寸小, 比表面积大, 表面能高, 表面原子具有很高的活性, 极不稳定, 容易与其他原子结合, 使材料的韧性、强度、延展性均大幅提高^[9-10]。

本文通过对纳米 SiO₂ 表面进行改性, 将其添加到 PET 材料中, 采用熔融共混法制备出 PET/SiO₂

纳米复合材料, 研究了纳米 SiO₂ 的添加量对 PET 复合材料力学性能和结晶性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

PET 切片(特性粘度 0.85 dL/g), 常州安德利聚酯有限公司; 硅烷偶联剂, 市售; 乙酸乙酯, 分析纯, 北京化学试剂公司; 纳米二氧化硅(平均粒径 20 ~ 60 nm), 海泰纳米材料有限公司。

1.2 仪器

TE-2 型双螺杆挤出机, 南京科亚科技发展有限公司; JN88-E 型注射成型机, 震雄机器厂有限公司; LH-401BS 型电热干燥箱, 天津华北实验仪器有限公司; GH-10 高速搅拌混合机, 北京塑料机械厂; XLB-22 悬臂梁冲击机, 深圳凯强利试验仪器有限公司; WDT-10 电子万能试验机, 深圳凯强利试验仪器有限公司; DSC-2 差示扫描量热仪, 美国 Perkin-Elmer 公司; H-800 透射电镜, 日本日立公司; SM-LUX-POL 偏光显微镜, 德国莱茨公司。

1.3 复合材料的制备

将纳米 SiO₂ 质量分数为 1% 的硅烷偶联剂溶于乙酸乙酯中, 然后喷淋在粉体表面, 高速搅拌 10 min 后, 将粉体置于 80 ℃ 的烘箱中烘干, 即得改性纳米 SiO₂。

将干燥后的 PET、改性纳米 SiO₂ 及助剂以一定的比例混合均匀后在双螺杆挤出机上挤出造粒, 挤出温度为 180 ~ 265 ℃, 挤出物料在 140 ℃ 下干燥 6 ~ 8 h

收稿日期: 2009-03-23

第一作者: 女, 1984 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zengxf@mail.buct.edu.cn

后,在注射成型机上注射成标准试样。

1.4 性能测试

试样在室温($23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$)下静置 72 h 后,拉伸强度按 GB/T 1040—1992 测试;弯曲强度按 GB/T 9341—2000 测试;冲击强度按 GB/T 1843—1996 测试;在 DSC-2 型差示扫描量热仪上测试样品的结晶及结晶温度的变化;将标准样条切成约 0.1 mm 厚的切片,放在载玻片上加热熔融,缓慢冷却后在偏光显微镜下观察 PET 球晶的大小及形貌;在透射电镜上观察纳米 SiO₂ 在 PET 中的分散情况。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 粒子的形貌

图 1 是经过表面改性处理的纳米 SiO₂ 分散在乙酸乙酯溶液中的 TEM 照片。从图 1 中可以看出,纳米 SiO₂ 粒子为球形,粒径为 20 ~ 60 nm,在乙酸乙酯中分散较均匀。

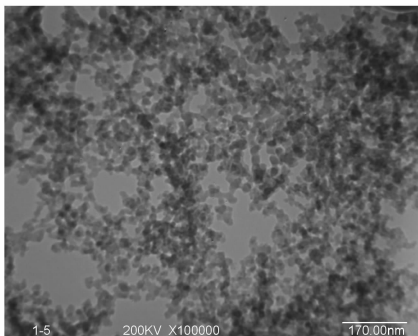


图 1 纳米 SiO₂ 的 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of the nano-SiO₂

2.2 纳米 SiO₂ 添加量对 PET 复合材料力学性能的影响

2.2.1 冲击性能

纳米 SiO₂ 添加量对 PET 复合材料冲击性能的影响如图 2 所示。纳米 SiO₂ 添加量是指以质量为基础,每 100 份的 PET 中添加的纳米 SiO₂ 的份数。从图 2 中可以看出,纳米 SiO₂ 的添加可以显著提高 PET 材料的抗冲击性能,对材料有明显的增韧效果。当纳米 SiO₂ 添加量为 0.2 份数时,复合材料的缺口冲击强度到达 8.7 kJ/m^2 ,与纯 PET 相比提高了约 18%。之后随着纳米 SiO₂ 添加量的增加,复合材料缺口冲击强度逐步下降。因为微量的纳米 SiO₂ 在 PET 基体中可以较均匀地分散,发挥增韧、增强的作用;但由于纳米粒子具有较大的表面能,随着其添加

量的增大,纳米粒子开始团聚,材料的冲击强度反而下降。

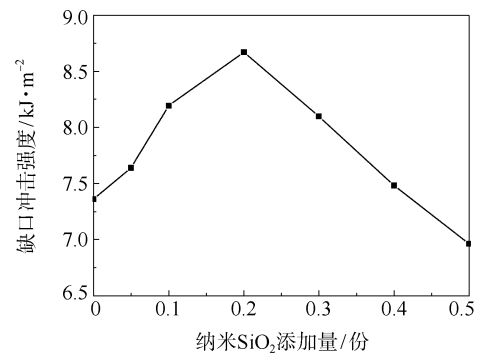


图 2 纳米 SiO₂ 添加量对 PET 冲击性能的影响

Fig. 2 The impact strength of PET composites with different nano-SiO₂ contents

2.2.2 拉伸性能

纳米 SiO₂ 的添加量对 PET 复合材料拉伸性能的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出,添加纳米 SiO₂ 可以显著提高 PET 复合材料的拉伸强度,当纳米 SiO₂ 添加量为 0.2 份时,复合材料的拉伸强度达到 40.6 MPa,与纯 PET 相比提高了 20%,随着纳米 SiO₂ 添加量的继续增加,材料的拉伸强度略有下降。

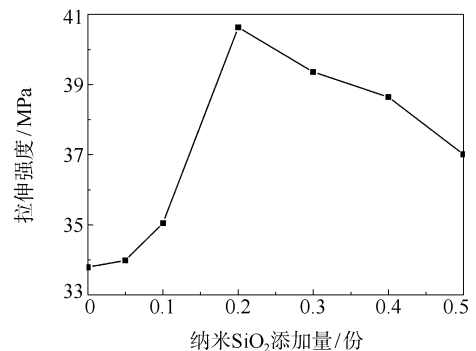
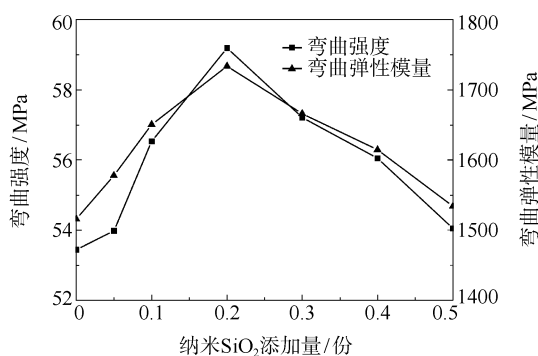


图 3 纳米 SiO₂ 用量对 PET 拉伸性能的影响

Fig. 3 The tensile strength of PET composites with different nano-SiO₂ contents

2.2.3 弯曲性能

纳米 SiO₂ 添加量对 PET 复合材料弯曲性能的影响如图 4 所示。从图 4 中可以看出,纳米 SiO₂ 的加入可明显提高 PET 复合材料的弯曲性能,当纳米 SiO₂ 添加量为 0.2 份时,材料的弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 59.2 MPa 和 1733 MPa,与纯 PET 相比分别提高了 11% 和 14%,此后随着纳米 SiO₂ 添加量的增加,材料的弯曲强度和弯曲弹性模量下降。

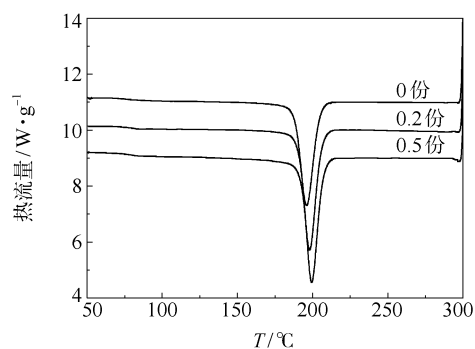
图4 纳米 SiO₂ 用量对 PET 弯曲性能的影响Fig. 4 The flexural properties of PET composites with different nano-SiO₂ contents

2.3 纳米 SiO₂ 添加量对 PET 复合材料结晶性能的影响

2.3.1 热分析

PET/纳米 SiO₂ 体系降温过程的 DSC 曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看出,随着纳米 SiO₂ 添加量的增加,PET/纳米 SiO₂ 体系中 PET 的结晶温度逐渐提高,结晶峰宽度变窄。

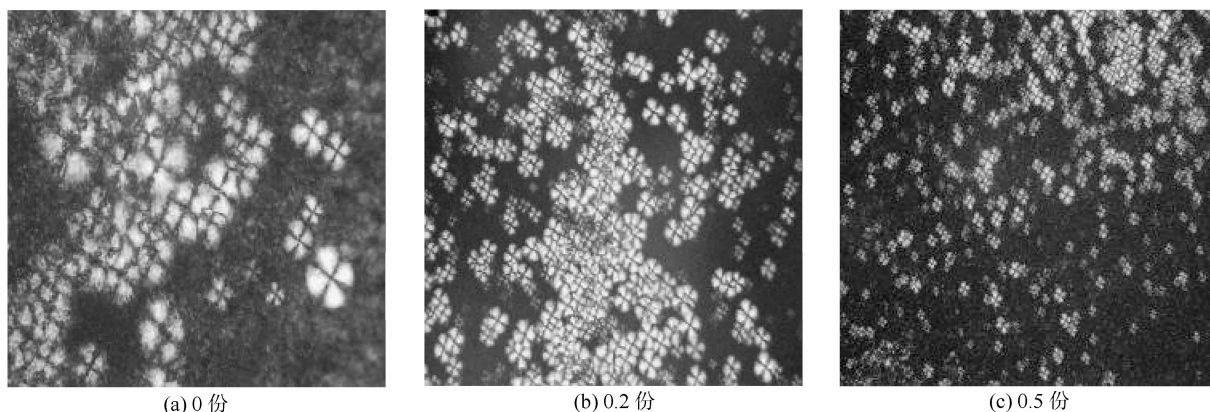
表 1 是 DSC 分析中的具体数值,从表 1 中可以看出,当纳米 SiO₂ 添加量为 0.2 份和 0.5 份时,复合材料的结晶温度与纯 PET 相比分别提高了 2.0 °C 和 3.5 °C,结晶过程放出的热量与纯 PET 相比分别增加了 2.4 J/g 和 4.1 J/g。表明纳米 SiO₂ 在复合体系中作为异相成核剂使 PET 在较高的温度下发生了结晶现象,而在高温下结晶更有利于聚合物大分子调整构象进入晶格,靠近纳米粒子的聚合物大分子结晶完善。此外,结晶过程中放出的热量越大,则体系的结晶度越大,因此纳米 SiO₂ 的添加可以提高体系的结晶度。

图5 PET/纳米 SiO₂ 体系的 DSC 曲线(降温过程)Fig. 5 DSC cooling curves for the PET/nano-SiO₂ systems表 1 PET/纳米 SiO₂ 体系的 DSC 数据Table 1 DSC data for the PET/nano-SiO₂ systems

编号	纳米 SiO ₂ 添加量/份	结晶温度/°C	热焓/J·g ⁻¹
1	0	196.0	-39.8
2	0.2	198.0	-42.2
3	0.5	199.5	-43.9

2.3.2 晶型分析

图 6 是通过偏光显微镜放大 320 倍拍摄出来的不同纳米 SiO₂ 添加量下 PET/纳米 SiO₂ 体系中的球晶照片。在偏光显微镜两正交偏振器之间,球晶呈现特有的黑十字消光图像。球晶是由一个晶核开始,以相同的生长速率同时向空间各个方向放射生长形成的。在晶核较少,球晶较小的时候,它呈球形;当晶核较多,并继续生长扩大后,它们之间会出现非球形的界面。从图 6 中明显看出,随着纳米 SiO₂ 添加量的增加,体系中球晶尺寸明显减小,球晶数目明显增多。这是因为纳米 SiO₂ 在 PET 结晶过程中起到了异相成核作用,增加了 PET 结晶的晶

图6 不同纳米 SiO₂ 添加量下 PET/纳米 SiO₂ 体系的偏光显微镜照片Fig. 6 Polarizing microscope images of PET/nano-SiO₂ systems with different nano-SiO₂ contents

核密度,大量晶核增长过程中互相碰撞,限制了球晶生长。另外,图 6 中纳米 SiO₂ 添加量为 0.5 份时球晶有部分明显不规整,说明当纳米 SiO₂ 的添加量较大时,颗粒在 PET 基体中分散性较差,球晶生长过程中碰撞比较严重,导致球晶变小,变得不规整。

2.4 纳米 SiO₂ 在 PET 中的分散性

纳米 SiO₂ 粒子本身存在着很大的表面能,粒子间的结合力很强,有较大的团聚倾向。图 7 是纳米 SiO₂ 添加量分别为 0.2 份和 0.5 份时 PET/纳米 SiO₂ 体系的 TEM 照片。从图 7 中可以看出,当纳米 SiO₂ 添加量较小时,颗粒在 PET 基体中分散均匀,随着添加量的增大,颗粒在基体中发生了明显的团聚现象,这也是导致了复合材料力学性能的下降的主要原因。当复合材料中纳米 SiO₂ 的添加量较小时,其在基体中的粒径小,分散性良好,与树脂基体有很好的界面结合作用,使纳米复合材料的力学性能有所提高(见图 2~4)。随着复合材料中纳米 SiO₂ 添加量的增加,纳米粒子发生团聚,团聚后的颗粒尺寸明显增大,破坏了纳米粉体的超细性与分散均匀性,使材料存在缺陷,受力时材料内部的应力

平均分配状态将发生变化,使缺陷附近局部范围内的应力急剧地增加,远远超过应力平均值,发生应力集中现象,成为材料破坏的薄弱环节,严重地降低材料的强度^[11]。

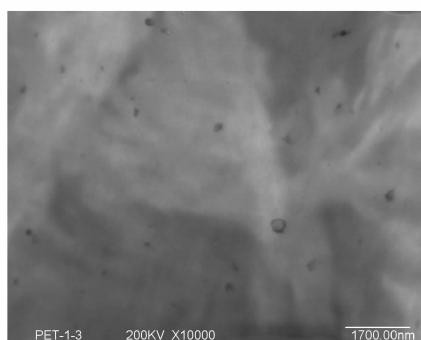
3 结论

(1)当纳米 SiO₂ 添加量为 0.2 份时,与纯 PET 材料相比,纳米复合材料的缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高了 18%, 20%, 11% 和 14%。

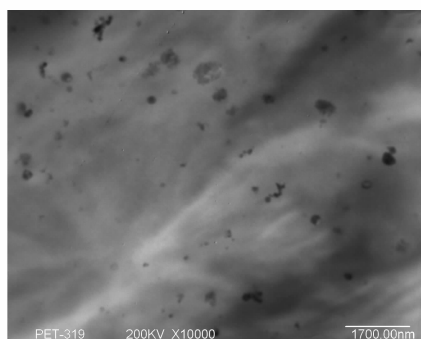
(2)添加微量纳米 SiO₂ 提高了 PET 的结晶温度,提高了 PET 的结晶度,细化了 PET 的球晶尺寸。

参考文献:

- [1] 包建华, 张福东. PET 工程塑料研究进展[J]. 黑龙江科技信息, 2008(19): 1-2.
Bao J H, Zhang F D. Research advance of PET engineering plastics[J]. Scientific and Technological Information of Heilongjiang, 2008(19): 1-2. (in Chinese)
- [2] 尹华, 张师军, 张薇, 等. 热塑性聚酯工程塑料的进展[J]. 合成树脂及塑料, 2002, 19(5): 65-69.
Yin H, Zhang S J, Zhang W, et al. The development of thermoplastic polyester engineering plastics [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2002, 19(5): 65-69. (in Chinese)
- [3] Todorov L V, Viana J C. Characterization of PET nanocomposites produced by different melt-based production methods[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(3): 1659-1669.
- [4] Yang Y Z, Xu H, Gu H C. Preparation and crystallization of poly (ethylene terephthalate)/SiO₂ nanocomposites by in-situ polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(1): 656-662.
- [5] 吴彤, 李燕立. 工程塑料用 PET 加工及使用性能的改善[J]. 合成技术及应用, 1998, 13(3): 30-35.
Wu T, Li Y L. Processability and usage properties improvement of PET used as engineering plastics[J]. Synthetic Technology and Application, 1998, 13(3): 30-35. (in Chinese)
- [6] 赵均, 王娟. PET 工程塑料及其在轿车上的应用[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(9): 24-27.
Zhao J, Wang J. PET engineering plastics and their application in the car industry[J]. Application of Engineering Plastics, 2001, 29(9): 24-27. (in Chinese)
- [7] 刘学习, 庄辉, 张大陆, 等. 纳米硫酸钡增强 PET 复合材料性能研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(4): 21-



(a) 0.2 份



(b) 0.5 份

图 7 不同纳米 SiO₂ 添加量下 PET/纳米 SiO₂ 体系的 TEM 照片

Fig. 7 TEM images of PET/nano-SiO₂ systems with different nano-SiO₂ contents

23.
Liu X X, Zhuang H, Zhang D L, et al. Study of property of nano-meter BaSO₄ reinforced PET composite[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(4): 21 - 23. (in Chinese)
- [8] 石峰, 陶杰, 董祥, 等. 纳米 ZnO 对 PET 的力学性能影响[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2005, 27(3A): 228 - 230.
Shi F, Tao J, Dong X, et al. Influence of nano-ZnO on the mechanical properties of PET[J]. Journal of Yunnan University: Natural Science, 2005, 27(3A): 228 - 230. (in Chinese)
- [9] 郑亚萍, 宁荣昌, 张爱波. SiO₂ 纳米复合材料研究进展[J]. 纤维复合材料, 2001(2): 46 - 47.
Zheng Y P, Ning R C, Zhang A B. Research progress of SiO₂ polymer-nanoparticles composites[J]. Fiber Composites, 2001(2): 46 - 47. (in Chinese)
- [10] 伊阳, 陶鑫. 聚合物/纳米 SiO₂ 复合材料的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(6): 71 - 74.
Yi Y, Tao X. Research advance of polymer/nano-SiO₂ composites[J]. Application of Engineering Plastics, 2006, 34(6): 71 - 74. (in Chinese)
- [11] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 修订版. 上海: 复旦大学出版社, 1990.
He M J, Chen W X, Dong X X. Polymer Physics[M]. Revised Edition. Shanghai: Fudan University Press, 1990. (in Chinese)

Study of mechanical and crystallization properties of polyethylene terephthalate/SiO₂ nanocomposites

FU HongYan¹ ZENG XiaoFei¹ WANG GuoQuan² CHEN JianFeng³

(1. Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education; 2. College of Materials Science and Engineering; 3. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Polyethylene terephthalate (PET)/SiO₂ nanocomposites were prepared by means of melt-blending. The mechanical and crystallization properties of the nanocomposites were investigated. The results showed that the mechanical properties were significantly improved by addition of nano-SiO₂. When the content of nano-SiO₂ was 0.2 parts per hundred resin, the notch impact strength, tensile strength, flexural strength and modulus of PET/SiO₂ nanocomposites increased by 18%, 20%, 11%, and 14%, respectively, when compared with unfilled PET. Transmission electron microscopy showed the nano-SiO₂ particles were dispersed on the matrix on a nanometer scale. Moreover, by incorporating SiO₂ nanoparticles into the PET matrix, the crystallinity and crystallization temperature of PET were increased.

Key words: nano-SiO₂; polyethylene terephthalate; melt-blending; impact strength; crystallization