

# PET/有机蛭石复合材料制备及表征

曾宪伸<sup>1</sup> 蔡德明<sup>1</sup> 林志丹<sup>2</sup> 蔡 祥<sup>1</sup> 张秀菊<sup>2</sup> 谭绍早<sup>1</sup> 徐迎宾<sup>3</sup>

(1. 暨南大学化学系, 广州 510632; 2. 暨南大学材料科学与工程系, 广州 510632; 3. 广州科苑新材料有限公司, 广州 510632)

**摘要** 用季磷盐插层改性蛭石, 然后将改性有机蛭石(OVMT)通过熔融共混方法加入到聚对苯二甲酸乙二酯(PET)中, 制备了一系列PET/OVMT复合材料, 研究了OVMT的含量对复合材料热学性能、力学性能、形貌等的影响。结果表明, 与纯PET相比, PET复合材料有着更低的分解温度, 当OVMT质量分数为3%时, 复合材料拉伸强度有18.5%的增长。扫描电子显微镜和透射电子显微镜照片进一步解释了PET性能变化的原因, 表明OVMT的最佳添加量为3%。

**关键词** 聚对苯二甲酸乙二酯 有机蛭石 力学性能 形貌形貌

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)作为一种广泛应用的工程塑料, 有着透明度高、耐酸碱性好、安全无毒、耐高、低温性能优良等诸多优点。但因其存在拉伸强度不够高, 脆性较大等原因, 使其应用受到限制。为了弥补这些不足, 可以通过添加粉体粒子或纤维来提高其力学性能, 但传统填料的添加量往往需要达到15%甚至更高(玻纤一般需要达到30%)才能获得较好效果。1987年日本丰田研究中心发现在尼龙6中加入少量层状粘土, 即可使聚合物的各种物理力学性能得到显著提高, 此后, 聚合物粘土复合材料引起了广泛关注。

蛭石(VMT)是一种层状硅酸盐矿物, 具有与蒙脱土极为类似的晶体结构和性能, 它们都是2:1型层状硅酸盐。与蒙脱土相比, VMT具有性质稳定、抗冻、抗菌、纯度高、价格低廉、资源丰富等优势<sup>[1-2]</sup>。目前有关PET/粘土复合材料方面的报道主要集中在蒙脱土上, 而VMT添加到PET中的报道还相对较少, 虽然目前有学者利用原位聚合法制备了PET/VMT复合材料<sup>[3-4]</sup>, 但是由于原位聚合自身存在工艺复杂等因素限制了其在工业上的应用。

笔者首先用季磷盐对VMT进行了改性, 然后采用熔融共混的方法制备了PET/VMT复合材料, 研究了不同质量含量的VMT对复合材料热学性能、力学性能及形貌等的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

PET: CB-602, 上海远纺工业公司;

VMT: 河北灵寿县精细矿产加工厂;

丁基三苯基氯化磷: 广州瑞阳表面活性剂公

### 1.2 仪器设备

真空干燥箱: DZF-01.300型, 上海实验仪器厂;

集热式磁力加热搅拌器: DF-II型, 金坛市医疗仪器厂;

离心机: SIGMA-348K型, 德国博励行仪器有限公司;

高速混合机: GH-40型, 北京塑料机械厂;

双螺杆挤出机: SHJ-20型, 南京杰亚挤出装备有限公司;

万能材料试验机: Zwick/Roell Z005型, 德国Zwick/Roell公司;

冲击试验机: ZBC 50型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

傅里叶变换红外吸收光谱仪: EQUINOX 55型, 德国Bruker公司;

差热热重(TG)分析仪: 北京精仪高科仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): XL-30ESEM型, 荷兰飞利浦公司;

透射电子显微镜(TEM): TECNAI-40型, 荷兰飞利浦公司。

### 1.3 试样制备

#### (1) 有机蛭石(OVMT)的制备

VMT在1 mol/L氯化钠溶液中充分反应12 h, 然后将30 g半成品分散在270 mL的去离子水中, 并缓缓地加入丁基三苯基氯化磷。丁基三苯基氯化磷的加入量为VMT离子交换容量的1.5倍, 然后混合液在60℃条件下强烈搅拌反应8 h, 产物用去离子水洗涤三次。离心经80℃真空干燥后, 过48 μm

(300目)筛,最终的产品就是OVMT。

## (2) 复合材料的制备

将PET在110℃下干燥4h,OVMT80℃下干燥8h,再按不同质量比与PET于高速混合机中混合均匀,之后用双螺杆挤出机在250~270℃下挤出过水冷却切粒,螺杆转速为150 r/min。挤出粒料在100℃真空干燥8h后用注塑机制成相关标准样条,制得PET/OVMT试样。

## 1.4 性能测试

拉伸强度按GB/T 1040-2006测试,拉伸速度为50 mm/min;

悬臂梁冲击强度按GB/T 1043-1993测试;

TG分析:空气氛围,升温速度为15℃/min,OVMT的温度范围为40~800℃,聚合物的温度范围为70~650℃;

SEM分析:注塑样条经液氮冷却后脆断后喷金,在SEM下观察,加速电压20 kV;

TEM分析:用玻璃刀将注塑样条切成70~100 nm厚的薄片,加速电压为100 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 VMT与OVMT的红外分析

图1为VMT和OVMT的红外谱图,从图1可以看出,OVMT在2750~3000  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了两个尖锐的特征峰,这是由于季磷盐中的C—H伸缩振动峰所导致的。另外在3450  $\text{cm}^{-1}$ 所对应—OH峰的减弱,可能是因为VMT层间的自由水的空间被季磷盐阳离子所占据。这两个现象说明OVMT已制备成功。

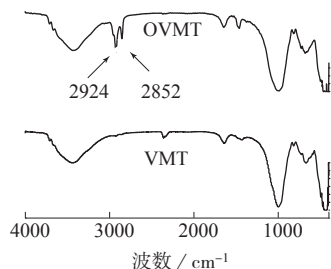


图1 VMT和OVMT的红外谱图

### 2.2 VMT与OVMT的热重分析

图2为VMT和OVMT的热失重曲线图。从图2可以看出,未改性VMT的主要失重区间在200℃以内,主要归因于VMT内的自由水和结合水的丢失。OVMT主要有两个失重区,即水分的丢失和季磷盐的降解。季磷盐的起始降解温度在210℃左右,且到450℃左右时才基本降解完。从图2还可

以计算出季磷盐阳离子在VMT中的质量含量大约为17%。

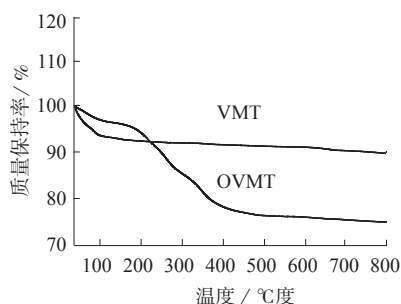
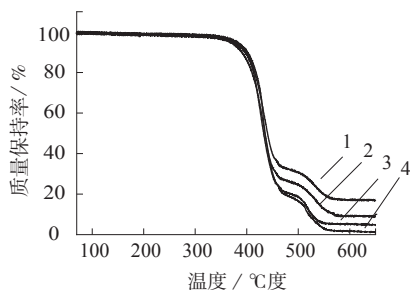


图2 蛭石的热重分析

### 2.3 复合材料的热重分析

PET/OVMT复合材料在空气环境下的热失重曲线如图3所示。PET经测试后几乎没有残余。与纯PET相比,复合材料的残余量发生了显著的变化,当OVMT质量分数为3%的时候,残余量接近20%,说明OVMT的加入对PET成炭有较大的催化效果。另外PET/OVMT复合材料有着更低的分解温度,这反映在起始降解温度上。主要因为:一方面OVMT上的羟基能促进PET分子链的降解<sup>[5-6]</sup>;另一方面OVMT在聚合物中的均匀分布能够在一定程度上降低PET分子链与氧气分子的接触空间,使得复合材料的降解温度能有一定提高。



OVMT质量分数:1—3%;2—5%;3—1%;4—0

图3 PET/OVMT复合材料的热重分析

### 2.4 复合材料的力学性能

图4为不同质量含量的OVMT对PET复合材料力学性能的影响。从图4可以看出,随着OVMT质量增加,复合材料的拉伸强度先增加后减小,拉伸弹性模量则一直增加,而PET复合材料的冲击强度和断裂伸长率逐渐较低。说明OVMT的加入对PET冲击强度没有起到增强效果,当OVMT质量分数为3%时,PET复合材料的拉伸强度达到了64 MPa,这比纯PET的拉伸强度增加了18.5%。当OVMT质量分数为5%时,复合材料力学性能急剧下降,这可能是因为OVMT在PET中分散效果较差所致。

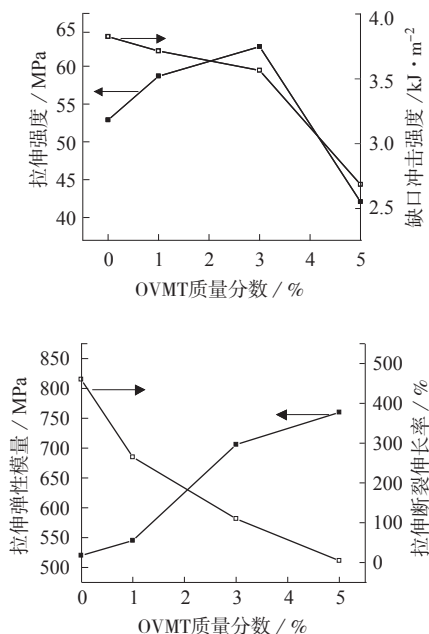
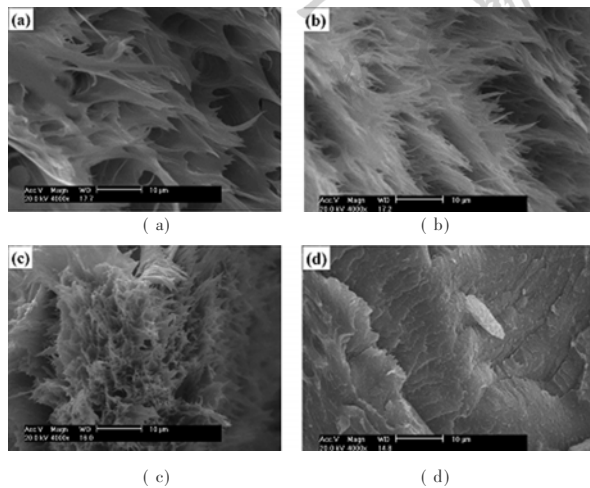


图4 PET/OVMT复合材料的力学性能

### 2.5 复合材料的形态形貌

PET及其复合材料的拉伸断面如图5所示。由图5a可知,纯PET拉伸断面中的絮状细条比较混乱。加入OVMT后,断面形貌发生了较大变化,当OVMT的质量分数不超过3%时,絮状结构变得更加细密。然而,当OVMT达到5%时,絮状结构消失,断面变得比较粗糙。



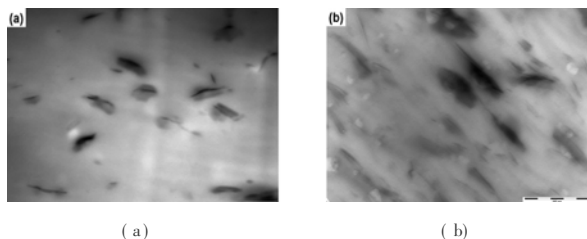
a—纯PET; b—OVMT质量分数为1%;

c—OVMT质量分数为3%; d—OVMT质量分数为5%

图5 PET/OVMT复合材料拉伸断面的SEM照片

图6为PET复合材料的TEM照片。从图6可以看出,虽然在OVMT的质量分数为1%时,OVMT在PET中的分散效果较好,但是3%的OVMT在PET中有着更精细和更宽广的分布,另外图6a中的OVMT呈无规分布,而图6b中添加了3%OVMT的

复合材料却出现了一定程度的取向。SEM和TEM照片说明在OVMT质量分数低于5%时,OVMT与聚合物之间的界面作用力逐渐增强,当质量分数为5%时,因OVMT的团聚使其与聚合物之间的界面作用力下降。这进一步从微观角度解释了复合材料的力学性能变化的原因。



a—OVMT质量分数为1%; b—OVMT质量分数为3%

图6 PET/OVMT复合材料的TEM照片

### 3 结论

(1) 采用丁基三苯基氯化磷改性VMT,红外光谱显示季磷盐阳离子已成功引入到蛭石当中,热重分析结果表明,OVMT的起始分解温度约为210℃且季磷盐含量为17%左右。

(2) PET复合材料的热重分析结果表明VMT的羟基能促进PET的降解,OVMT的引入使得复合材料残余量发生显著变化,当OVMT为3%时,残余量接近20%。PET复合材料的断裂伸长率随着OVMT含量的增加而降低,PET的拉伸弹性模量随OVMT含量的增加而增加。当OVMT质量分数为3%时,拉伸强度表现出了18.5%的增长。

(3) SEM和TEM照片表明,复合材料力学性能的影响主要归因于OVMT的均相分散及两组分(OVMT与聚合物)之间的界面力。当OVMT质量分数为3%的时候,复合材料的综合性能最优。

### 参考文献

- [1] 孙波,李志娟.蛭石高附加值产品的开发及应用——有机插层蛭石的制备[J].新疆化工,2008(2):2-8.
- [2] 陈志坤,刘文涛,何素芹.聚合物/蛭石复合材料的研究进展[J].工程塑料应用,2009,37(2):84-87.
- [3] 刘婧.PET/蛭石纳米复合材料的研制[C]//中国优秀硕士学位论文全文数据库,2007.
- [4] 王珂,朱湛,郭炳南.聚对苯二甲酸乙二醇酯/蛭石纳米复合材料的制备[J].应用化学,2003,20(7):709-711.
- [5] Xu X F, Ding Y F, Wang F, et al. Effects of silane grafting on the morphology and thermal stability of poly(ethylene terephthalate) / clay nanocomposites[J]. Polym Composite 2010,31:825-834.
- [6] Xu X F, Ding Y F, Qian Z Z, et al. Degradation of poly(ethylene terephthalate) / clay nanocomposites during melt extrusion: effect of clay catalysis and chain extension[J]. Polym Degrad Stabil, 2009, 94: 113-123.

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PET/ORGANIC VERMICULITE COMPOSITES

Zeng Xianshen<sup>1</sup>, Cai Deming<sup>1</sup>, Lin Zhidan<sup>2</sup>, Cai Xiang<sup>1</sup>, Zhang Xiuju<sup>2</sup>, Tan Shaozao<sup>1</sup>, Xu Yingbin<sup>3</sup>

(1. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. College of Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

3. Guangzhou Keyuan Innovative Materials Co. Ltd., Guangzhou 510632, China)

**ABSTRACT** Vermiculite was modified by quaternary phosphonium salt to be OVMT successfully. Then a series of PET/OVMT composites were prepared by melt blending. The effects of OVMT content on morphology, thermal and mechanical properties of the composites were studied. The result showed that compared with PET, the PET/OVMT composites had lower decomposition temperature, and showed 18.5% increase in tensile strength with the OVMT content of 3%. SEM and TEM further illustrated the causes resulting in variation of properties of PET, indicating 3% was the optimal amount of the OVMT content.

**KEYWORDS** poly(ethylene terephthalate), organic vermiculite, mechanical properties, morphology

### 中国风电产业增速放慢,影响复合材料生产商

全球复合材料生产企业是中国政府扶持风能产业的政策的受益者之一。风力发电机叶片通常是这些企业在中国规模最大的业务。然而,在经过数年高歌猛进的快速增长后,中国政府现在对风电产业踩下了刹车,而复合材料生产商已经切身感受到了由此带来的影响。

欧文斯科宁公司的发言人 Beth Rettig 说:“去年,中国风电新增装机容量达到 17 kW。而今年可能将减少至 10 kW。”Rettig 说,考虑到每千兆瓦装机容量使用的复合材料数量达到 7500 t 之多,风电产业增速的放慢无疑将会对复合材料行业的整个供应链产生影响。

放慢增长脚步的并不仅限于风电市场。在 9 月份上海举行的中国国际复合材料工业技术展览会上接受采访的参展企业表示,他们已感受到了汽车、建筑和列车制造市场的减缓。

但是,在所有市场中,对复合材料生产商带来最明显影响的当属风电市场。复合材料凭借其结实而又轻巧的优点,被用来制成尺寸更大的风电机叶片,帮助提高风电机的效率。碳素复合材料生产商 SGL 集团的销售总监 Christian Koppenberg 说:“我们看到中国风电市场经历了突飞猛进的发展。如今欧洲市场已趋饱和;而中国市场仍保持着增长势头,各项新技术仍在崭露头角——这正是我们希望把握的机遇。”

欧文斯科宁公司的全球风能业务商业总监 Sam Chi 解释说,风电市场的衰退是在中国现有的风电装机容量遇到了一些问题后开始显现的。由于陆上风电机在原理上来说只适合运转一定的时间。而当所有风电机同时运转时,电网可能将承受不了如此高的电流,进而造成电涌。Chi 说:“在 2005—2009 年间,风电市场以惊人的速度高速发展。而现在又回复到了 2009 年经济衰退时的水平。”据 Chi 预测说,这一衰退将至少再持续 12 个月。与此同时,复合材料生产商要在规模缩水的市场上展开更激烈的竞争,同时开拓其他应用领域以填补空白。

陶氏公司工业复合材料分部的全球业务负责人 Marcel

Loyson 说:“即使市场增速有所放慢,我们仍未有一丝一毫的倒退。我们仍积极致力于为中国风电市场生产更具效率的复合材料叶片。”Loyson 说:“衰退只是暂时性的。从全球范围来看,今后风电产业只会越来越壮大。”(Plasticsnews)

### 帝人化成推出辐射荧光塑料产品

日本东京帝人化成株式会社近期向市场推出一种低成本的辐射荧光塑料产品。

这种名为 Scintirex 的塑料是由日本京都大学核反应堆研究所与日本国立放射学研究所共同研发的闪烁体,可作为核心材料应用于辐射探测器和部分医疗设备。

帝人化成株式会社称,Scintirex 能够将闪烁体的生产成本减至现有产品的 1/10 甚至更少,有助于降低辐射探测器的生产总成本。这种材料在在发光特性、折射指数和密度上也优于传统闪烁基数器,而且 Scintirex 属于聚酯树脂,具有更好的模压性能。

帝人化成在一份声明中说:“传统的闪烁体都是采用含有荧光剂的特殊塑料制成的。人们一直在寻找一种能够生产出价格较低廉的辐射探测器的低成本替代材料。而 Scintirex 的问世为此提供了解决之道。”(Plasticsnews)

### 三菱丽阳巩固 PMMA 亚洲市场地位

受下游需求强劲增长的支撑,2011 年亚洲聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)产能将大幅扩张。为巩固市场地位,三菱丽阳正在多个工厂扩能。

三菱丽阳近日宣布,最早将在今年 11 月开始对位于中国江苏南通的 4 万 t/a PMMA 装置进行脱瓶颈扩能改造,预计在 2012 年年底完工时将产能扩至 6 万 t/a。今年 1 月三菱丽阳旗下的韩国大山甲基丙烯酸甲酯(MMA)公司完成了位于韩国大山的 4 万 t/a PMMA 装置扩能改造,产能达到 5 万 t/a。

此外,三菱丽阳与 SABIC 公司的合资企业将在沙特朱拜勒建设 MMA 和 PMMA 项目。其中 MMA 装置设计产能为 25 万 t/a,PMMA 装置设计产能为 4 万 t/a,计划 2014 年投产,届时三菱丽阳全球 PMMA 产能将超过 29 万 t/a。

(中化报)