

PET/纳米凹凸棒母料复合材料性能与结构研究

王海洋 邵佳敏 唐颂超

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要 制备了纳米凹凸棒母料(NAMB), 并将其与聚对苯二甲酸乙二酯(PET)共混, 利用X射线衍射仪、扫描电子显微镜研究了PET/NAMB复合材料的微观结构, 并测试了其力学性能。结果表明, NAMB均匀分散在PET基体中呈“海-岛”结构, 它的加入较大程度地提高了复合材料的缺口冲击强度, 而对拉伸强度影响不大; 同时提高了复合材料的结晶度。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯 凹凸棒 母料 “海-岛”结构

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)在较宽的温度范围内具有优良的物理力学性能, 其长期使用温度可达120℃, 并且具有耐蠕变性、耐疲劳性和尺寸稳定性好等优点。但是PET在常用的加工温度(70~110℃)下结晶速率低, 成型加工较困难, 此外还存在冲击性能差、吸水率大等缺点, 限制了其作为工程塑料应用。近年来, 国内外科研人员尝试通过增强、填充、共混^[1-2]等方法改进其加工性能和物理力学性能, 但仍然存在结晶速率慢的弊病。通过添加成核剂^[3]及纳米材料^[4]可以改善PET的结晶性能, 但纳米材料在PET中的分散又是一个亟待解决的问题。笔者选用具有一维结构的纳米粘土——凹凸棒, 制备出对PET具有增韧作用、能提高其结晶速率的纳米凹凸棒母料(NAMB)^[5], 然后将其与PET等共混, 制得PET/NAMB复合材料, 在保持材料一定拉伸强度的情况下, 大幅度提高了其缺口冲击强度。

1 实验部分

1.1 主要原料

PET: 特性粘度0.75 dL/g, 上海石油化工股份有限公司;

高密度聚乙烯(HDPE): 5000S, 北京燕山石油化工有限公司;

聚烯烃弹性体(POE): 8150, 美国杜邦公司;

马来酸酐接枝POE(POE-g-MAH): 接枝率0.9%, 大连海洲化工有限公司;

环氧树脂(EP): 环氧值为0.15~0.24 eq/100g, 上海树脂厂;

纳米凹凸棒土: 常州一维纳米材料科技有限公司;

乙撑双硬脂酰胺(EBS): 市售;

抗氧剂: 1010, 市售。

1.2 主要设备和仪器

双辊开炼机: SK-160B型, 上海电器成套厂;

同向双螺杆挤出机: TSE-35A型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: CJ80MZ B-II型, 震德塑料机械厂;

高速混合机: GH-10型, 北京华新科塑料机械有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6350LV型, 日本JEOL公司;

X射线衍射(XRD)仪: Rigaku D/max2550 VB/PC型, 日本理学公司;

电子万能试验机: SANS CMT6303型, 深圳新三思试验机有限公司;

冲击试验机: XJJ-5型, 承德试验机厂。

1.3 试样制备

(1) 母料的制备

将纳米凹凸棒土、EP及其它助剂以一定比例混合均匀后, 加入到表面温度为130~150℃的双辊开炼机中, 混炼10~15 min, 得到片状混合物。将此混合物破碎后与HDPE、POE、POE-g-MAH以一定配比^[5]在高混机中搅拌混合, 并一同加入双螺杆挤出机中在机筒温度150~180℃、螺杆转速200 r/min、喂料转速15 r/min下挤出造粒得到NAMB。

另将HDPE、POE、POE-g-MAH、EP及加工助剂以相同配比在高混机中搅拌混合后, 加入双螺杆挤出机中在相同条件下挤出造粒, 得到不含纳米凹凸棒的母料(CMB)。

(2) PET/母料复合材料的制备

将PET于120℃真空干燥24 h, 母料于85℃真空干燥8 h, 然后按一定质量比在高速混合机中搅拌

混合均匀,再用双螺杆挤出机共混造粒。挤出机机筒温度为 210 ~255℃,螺杆转速为 210 r/min,喂料转速为 16 r/min,所得粒料在 110℃下干燥 12 h,然后注射成型制得标准试样。注塑压力为 50 MPa,机筒温度为 220 ~260℃,注射时间为 4 s,将制得的试样在室温下放置 24 h 后进行性能测试。

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试;

XRD 测试:在扫描速率 8°/min、Cu 靶辐射($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)、管电压 40 kV、管电流 100 mA 条件下测得 XRD 曲线;

SEM 观察:将试样中部用液氮脆断,断面经表面喷金后用 SEM 观察断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 NAMB 含量对复合材料缺口冲击强度的影响

图 1 示出 NAMB 含量对复合材料缺口冲击强度的影响。由图 1 可以看出,添加 NAMB 后 PET 的缺口冲击强度大幅度提高,当 NAMB 质量分数为 15% 时达到最大值。文献[6-7]表明,PE、POE 与 PET 是不相容体系,单纯加入 PE、POE 并不能对 PET 起到增韧的作用,然而母料中马来酸酐接枝物能起到改善分散相与基体的相容性、提高界面粘附力的作用,但由于马来酸酐只能部分地与 PET 的端羟基在高温下发生可逆酯化反应,因此,为了进一步提高界面相互作用,加入了 EP 作为界面改性剂。当复合材料受到外力作用时,母料颗粒作为应力集中体诱发大量的银纹和剪切带,使材料的冲击性能明显提高。当母料质量分数大于 20% 时,复合材料中母料的相畴尺寸过大,虽仍能有效地引发银纹和剪切带,但是不能及时地将其终止,使其最终发展成裂纹,导致材料破坏,所以当母料的质量分数超过 20% 时,材料的冲击性能出现下降的趋势。

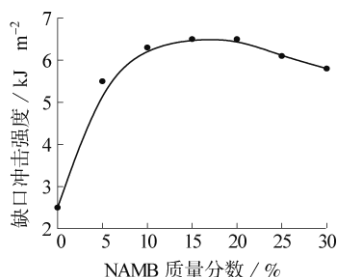


图 1 NAMB 含量对复合材料缺口冲击强度的影响

2.2 母料含量对复合材料拉伸强度的影响

对材料进行增韧的结果往往伴随着体系拉伸强

度的降低。图 2 示出母料含量对复合材料拉伸强度的影响。由图 2 可知,随着 NAMB 含量的增加,复合材料的拉伸强度逐渐降低,但其变化幅度不大。而添加 CMB 时也出现相同的趋势,但拉伸强度的降幅较添加 NAMB 时稍大,说明纳米凹凸棒分散在材料中还起到了补强的作用,使材料在缺口冲击强度大幅度增加的情况下仍能保持较高的拉伸强度,当 NAMB 质量分数小于 20% 时,材料的拉伸强度仍然大于 50 MPa,满足工程塑料对拉伸强度的要求。

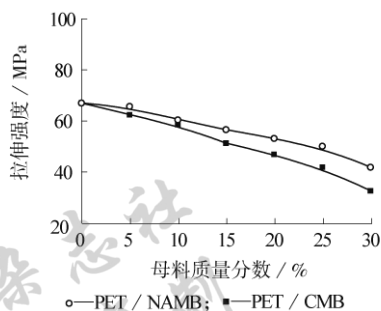


图 2 母料含量对复合材料拉伸强度的影响

2.3 母料含量对复合材料结晶度的影响

PET 为半结晶性高聚物,由于芳香环重排缓慢,导致 PET 的结晶速率非常慢,结晶比较困难。图 3 为几种复合材料的 XRD 曲线,具体结晶度数据见表 1。从图 3 和表 1 可以看出,PET/NAMB 复合材料的结晶度比 PET/CMB 体系有较大幅度提高,并且随着 NAMB 含量的增加,结晶度逐渐升高,说明母料中的纳米凹凸棒土还起到了异相成核的作用。

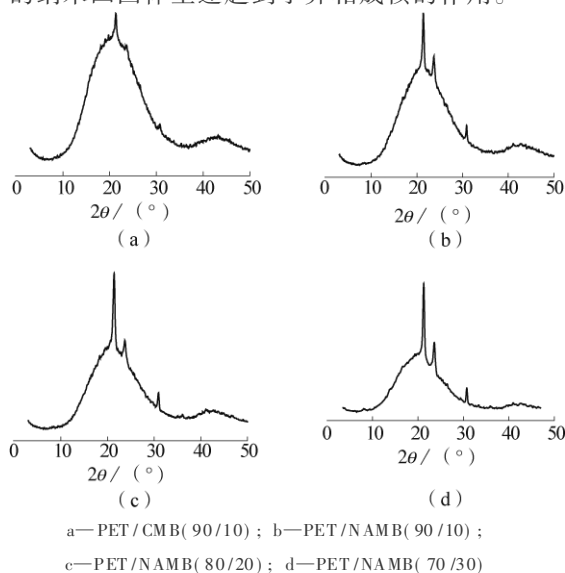


图 3 复合材料的 XRD 曲线

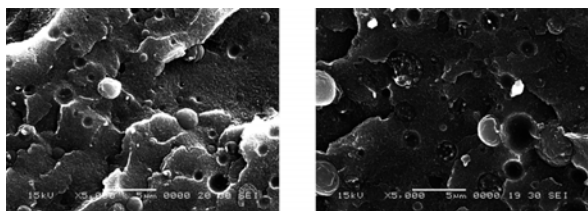
2.4 复合材料的微观结构形态

图 4 为几种 PET/NAMB 复合材料试样低温断

表 1 复合材料的结晶度数据

项目	PET/CMB (90/10)	PET/NAMB (90/10)	PET/NAMB (80/20)	PET/NAMB (70/30)
结晶度/%	9.8	32.4	35.2	36.8

面的 SEM 照片。由图 4 可看出,试样断面上出现弹性体小球及弹性体小球脱落后留下的孔洞,说明 NAMB 与 PET 基体呈“海-岛”结构。当 NAMB 质量分数为 10% 时,可以清晰地看到“岛”结构中均匀地分散着凹凸棒,对体系起到了补强的作用,使得材料在缺口冲击强度大幅度提升的情况下,拉伸强度下降不大。但是随着 NAMB 加入量的增大,相畴逐渐增大,使得材料的冲击性能在达到最大值后逐渐



(a)

(b)

(c)

(d)

a—PET/NAMB(95/5); b—PET/NAMB(90/10);

c—PET/NAMB(80/20); d—PET/NAMB(70/30)

图 4 PET/NAMB 复合材料试样的 SEM 照片

降低。

3 结论

(1) NAMB 的加入使 PET 的韧性显著提高,并在其质量分数为 15% 时达到最大值,而材料的拉伸强度下降不大。

(2) XRD 测试结果表明, NAMB 中的纳米凹凸棒起到了异相成核的作用,随着 NAMB 加入量的增加, PET 的结晶度逐渐增大。

(3) SEM 测试表明, NAMB 在 PET 基体中呈“海-岛”结构, 纳米凹凸棒均匀分散在“岛”相中, 随着 NAMB 含量的增大, 相畴逐渐增大。

参考文献

- [1] 陈俊, 刘正英, 黄锐, 等. PET 改性研究进展[J]. 中国塑料, 2003, 17(6): 20-24.
- [2] Chapleau N, Huneault M A. Impact modification of poly(ethylene terephthalate) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(11): 2919-2932.
- [3] Xanthos M, Tan V. Properties and application of sandwich panels based on PET foams[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2001, 20(9): 786-793.
- [4] 陈军, 陆宾峰, 臧惠蕊, 等. 玻纤、阻燃剂和纳米成核剂对 PET 性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(3): 9-12.
- [5] 邵佳敏, 王海洋, 樊晓烨, 等. 用于改性工程塑料的纳米凹凸棒粘土组合物: 中国, CN1962756[P]. 2007-05-16.
- [6] 孙东成, 王志, 何慧, 等. PET/PE 共混合金的研究现状和应用[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(8): 43-45.
- [7] Chen Jun, Yang Wei, Liu Zhengying. Influence of heat treatment on toughening of polyethylene-octane copolymer (POE)/poly(ethylene terephthalate) (PET) blends[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(12): 4049-4051.

PROPERTY AND MICROSTRUCTURE OF POLY(ETHYL TEREPHTHALATE)/NANO ATTAPULGITE MASTER BATCH COMPOSITES

Wang Haiyang, Shao Jiamin, Tang Songchao

(School of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200037, China)

ABSTRACT Nano attapulgite master batch(NAMB) was prepared and it was used to toughen poly(ethyl terephthalate) (PET). XRD and SEM were used to study the microstructure of PET/NAMB composites, and the mechanical properties were tested. The results showed that NAMB was dispersed with “sea-island” structure in PET matrix. With the addition of NAMB, the notched impact strength of composites was greatly improved, while the tensile strength was almost invariable. And the crystallinity of the composites was improved.

KEYWORDS poly(ethyl terephthalate), attapulgite, master batch, “sea-island” structure

陶氏化学公司推出弹性纤维新产品

陶氏化学公司纺织纤维业务部最近推出了进入全球纺织市场的聚烯烃基弹性纤维 XLA 新产品。

XLA 纤维在成分和性能上均较其它普通弹性纤维有很大改进,特别是在耐高温、耐氯、耐酸碱及强化学剂方面表现

出极强的优越性。经测试,陶氏 XLA 纤维可耐 220℃ 的高温 and 强化学剂的侵蚀,能够抵御剧烈的加工条件,在经过水洗、漂白、染色、涂层和粘合等处理后,不会影响其固有的弹性。此外,其加工工艺与非弹性纤维相似,可以像非弹性纤维织物一样进行化学整理。(塑加)