

PET/纳米硫酸钡复合材料性能研究

张振涛 沈春银 刘学习

陈 焰

(华东理工大学聚合物加工研究室, 上海 200237) (上海安亿纳米材料有限公司, 上海 200436)

摘要 通过熔融共混法制备聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/纳米 BaSO₄ 复合材料, 研究了纳米 BaSO₄ 对 PET 结晶行为、力学性能及热性能的影响。结果表明, 纳米 BaSO₄ 在 PET 基体中起到了成核剂的作用, 明显提高了基体树脂的结晶温度和结晶速率, 并使材料的 DSC 曲线发生了显著变化; 纳米 BaSO₄ 对 PET 有明显的增强作用, 当其质量分数为 2% 时, PET/纳米 BaSO₄ 复合材料的力学性能最优, 对比纯 PET 试样, 其拉伸强度和弯曲强度分别提高了 16% 和 18.6%, 拉伸弹性模量和弯曲弹性模量分别提高了 32% 和 14%, 缺口冲击强度稍有下降; 纳米 BaSO₄ 也可提高 PET 的热变形温度。

关键词 纳米硫酸钡 聚对苯二甲酸乙二酯 结晶性能 力学性能 热变形温度

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)耐磨、电学和力学性能均好、尺寸稳定, 被广泛用于包装工业, 制备膜、瓶和容器。但由于其分子链中的芳族链段阻碍分子链的运动, 使 PET 结晶速率较低而造成结晶不完善和不均匀, 模塑周期长, 制品不易脱模, 并有翘曲、表面粗糙、耐冲击性和耐湿热性差等缺点, 限制了它在工程塑料领域内的使用^[1-3]。所以, 提高 PET 的结晶速率是解决问题的关键。目前, 关于 PET 的研究大多集中在加入成核剂加快其结晶速率及与纳米无机材料复合上^[4-5]。用于改性 PET 的纳米无机粒子主要有纳米级的 SiO₂、TiO₂、ZnO、CaCO₃ 和蒙脱土等。作为一种新的无机纳米材料, 纳米 BaSO₄ 的相对密度较大, 能吸收 X 射线和 γ 射线, 耐光、耐腐蚀, 有增强增韧的效果, 制品光泽度也有改善, 但相关工作还较少报道^[6]。笔者研究了添加纳米 BaSO₄ 的 PET 的结晶行为、力学性能及热性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

PET: 608S, 特性粘度为 0.85 dL/g, 远纺工业(上海)有限公司;

纳米 BaSO₄: G01, 平均粒径 50 nm, 上海安亿纳米材料有限公司;

抗氧化剂: 1010 和 168, 瑞士汽巴精化有限公司。

1.2 主要设备和仪器

双螺杆挤出机: MAPER-25 型, 卢森堡 Gauder 公司;

注塑机: TTI-80 型, 东华机械厂;

干燥箱: WG100A 型, 上海亿达华试验仪器有限公司;

万能试验机: CMT4204 型, 深圳新三思试验设

备有限公司;

冲击试验机: XJU-22J 型, 承德试验机厂;

差热扫描量热(DSC)仪: Diamond 型, 美国 Perkin-Elmer 公司;

热变形温度(HDT)测定仪: WKW-300 型, 长春智能试验机研究所。

1.3 试样制备

将纳米 BaSO₄ 微粒分别按一定的质量分数与在 140℃ 干燥过的 PET 混合均匀后, 连同抗氧化剂等加入到双螺杆挤出机中经熔融共混后挤出, 水冷, 切粒机造粒。双螺杆挤出机的挤出温度为 160~270℃, 螺杆转速为 180 r/min, 加料螺杆转速为 30 r/min。粒料经干燥后, 用注塑机注塑成标准试样, 放置 24 h 后测其性能。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测定;

弯曲性能按 GB/T 1042-1992 测定;

Izod 缺口冲击强度按 GB 1843-1996 测定, 测试温度 23℃, 相对湿度 50%;

DSC 分析: 在氮气保护下, 将样品 5~8 mg 以 10℃/min 升温至 280℃, 恒温 5 min, 消除热历史。然后以 10℃/min 降温至 50℃左右, 再以 10℃/min 的升温速率升至 280℃, 得到 DSC 谱图。

HDT 测定: 取 100 mm × 10 mm × 4 mm 标准试样, 按 GB/T 1634-1989 测定, 负载 0.45 MPa。

2 结果与讨论

2.1 非等温结晶 DSC 分析

PET 及其复合材料样品在 DSC 的第一次升温

过程中得到1个冷结晶峰和1个热熔融峰,峰所在温度分别为冷结晶温度(T_c)和熔融温度(T_m),当样品完全熔融后再降温,这时出现1个热结晶峰,峰所在温度对应热结晶温度(T_{mc}),其数据列于表1。

表1 PET及其复合材料样品的非等温结晶 DSC 测量数据				
纳米 BaSO ₄ 质量 分数 / %	T_c / °C	T_m / °C	T_{mc} / °C	$\Delta T_{mc}^{1)}$ / °C
0	131.6	247.0	199.9	47.1
1	127.1	249.3	206.7	42.6
2	122.4	248.1	207.6	40.5
4	124.1	247.9	208.4	39.5

注:1) $\Delta T_{mc} = (T_m - T_{mc})$ 。

一般认为,PET的结晶性能可由DSC来间接表征, T_c 为材料的冷结晶温度, T_c 越低,高分子晶粒生长速度越快,材料的结晶能力越强; T_{mc} 为材料的热结晶温度,它反映了材料成核速率的快慢, T_{mc} 越高,高分子成核速率越快,即结晶速率越快,材料的结晶性能越好^[7]。从表1可以看出,与纯PET相比,加入纳米BaSO₄后其 T_c 明显下降, T_{mc} 有所提高, ΔT_{mc} 也有明显下降。说明纳米BaSO₄在PET中起到了异相成核的作用,普遍提高了PET的成核速率和结晶速率。从表1还可以看出,在非等温结晶过程中,当纳米BaSO₄质量分数为2%时,结晶温度增加7.7℃, ΔT_{mc} 降低了6.6℃;当纳米BaSO₄质量分数为4%时,结晶性能(ΔT_{mc} 、 T_{mc})较2%时提高不大。同时发现当BaSO₄含量过大时,有分散不均匀和异相成核不均匀的倾向,过多的纳米BaSO₄粒子阻碍了PET分子链的运动,会起到相反的作用。因此可以说纳米BaSO₄质量分数为2%时,PET的结晶效果最优。

图1为纯PET及PET/纳米BaSO₄复合材料的非等温结晶DSC曲线,其结晶数据见表2。

从图1、表2可以看出,在熔融升温过程中,由于纯PET结晶不完全,出现较大的冷结晶峰高和面积(说明无定形部分量大);加入纳米BaSO₄后,当添加量少(1%)时仍出现冷结晶峰,但峰高和面积已大为减少,随着BaSO₄添加量的增大,冷结晶峰基本消失。这充分说明纳米BaSO₄的加入使PET的结晶速率明显加快,且结晶更加完善。

在冷却结晶过程中,只添加质量分数1%的纳米BaSO₄就使PET结晶峰温增加6.8℃,说明BaSO₄起到了较好的异相成核效果。但进一步增加用量,峰温提高趋缓。

结晶放热峰的大小、形状也可体现出材料的结

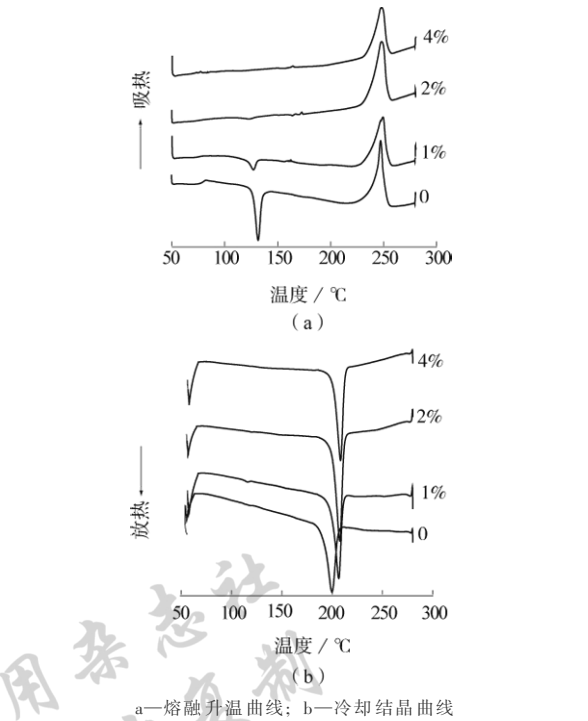


图1 纯PET及PET/纳米BaSO₄复合材料的非等温结晶DSC曲线

表2 纯PET及PET/纳米BaSO ₄ 复合材料结晶参数数据				
纳米 BaSO ₄ 质量 分数 / %	T_{mc} / °C	$\Delta H /$ $J \cdot g^{-1}$	热结晶峰 面积 / mJ	热结晶峰 峰高 / mW
0	199.9	36.4738	122.917	2.0939
1	206.7	39.0473	128.075	2.6261
2	207.6	41.0676	158.932	3.3504
4	208.4	38.4409	121.473	2.6842

晶状况,从图1、表2还可以看出,结晶放热峰的面积和峰高随着BaSO₄含量的增加而增加,在其质量分数为2%时达到最大,相对于纯PET,峰面积提高了29.3%,而峰高则提高了60%,这说明添加2%纳米BaSO₄的PET峰形比纯PET尖锐,结晶峰的初始斜率大,半高宽窄,结晶终止温度高。而初始斜率表征体系结晶过程的初始速率,其值越大,则初始成核速率越大;半高峰宽表征体系球晶大小的分布,其值越小,则球晶大小的分布越窄。因此加入质量分数2%纳米BaSO₄的PET初始成核速率大,结晶速率很快达到最大值;球晶分布较窄,结晶性能提高。这进一步验证了纳米BaSO₄在PET中确实起到了异相成核的作用,能普遍提高PET的成核速率和结晶速率。

2.2 纳米BaSO₄对PET及其复合材料力学性能的影响

加入纳米BaSO₄后,PET及其复合材料的结晶速率变快,整体结晶行为发生明显改变。为此研究

了PET/纳米BaSO₄复合材料的力学性能。图2和图3分别是纳米BaSO₄含量对PET强度和弹性模量的影响。从图2、图3可以看出,当纳米BaSO₄质量分数为2%时,PET/纳米BaSO₄复合材料的力学性能最优,对比纯PET试样,其拉伸强度和弯曲强度分别提高了16%和18.6%,拉伸弹性模量和弯曲弹性模量分别提高了32%和14%,而缺口冲击强度(未图示)稍有下降。

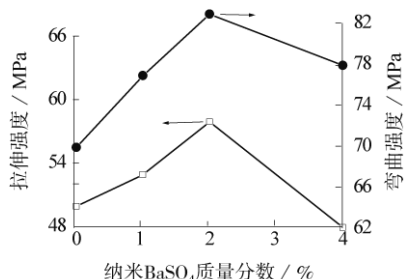


图2 纳米BaSO₄含量对PET强度的影响

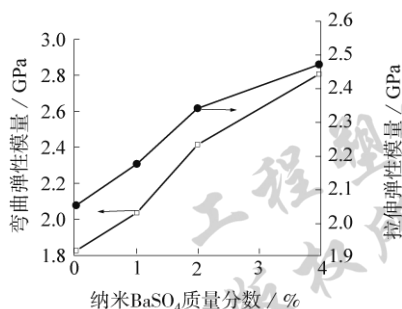


图3 纳米BaSO₄含量对PET弹性模量的影响

由于纳米BaSO₄的比表面积大,表面活性中心多,可以与PET基体发生物理或化学结合的可能性大,相容性比较好。当材料受到外力时,粒子不易与PET基体脱离,而且因为应力场的相互作用,在基体内产生很多微变形区,吸收大量的能量,这就决定了纳米BaSO₄能较好地传递所承受的外应力,从而改善了PET的力学性能^[8]。不过又由于纳米BaSO₄自集聚现象在其含量较高时极为严重,在材料中会形成结构缺陷,造成性能的降低。

2.3 纳米BaSO₄对PET及其复合材料热性能的影响

表3是纳米BaSO₄含量对PET复合材料HDT的影响。

表3 纳米BaSO₄含量对PET复合材料HDT的影响

项 目	纳米BaSO ₄ 质量分数 / %			
	0	1	2	4
HDT/℃	66.5	69.5	73.2	75.1

从表3可以看出,纳米BaSO₄能提高PET/纳米BaSO₄复合材料的HDT,且随着纳米BaSO₄含量的

增加而提高。这是由于纳米BaSO₄表面极性大,加入PET中能强烈吸附PET大分子链,起到了物理交联点的作用,从而限制了高分子链的热运动,在同样温度下,降低了基体的弹性形变和塑性形变^[9];同时,纳米BaSO₄的加入促进了PET的结晶,因此提高了PET复合材料的HDT。

3 结论

(1) 通过熔融共混法可使纳米BaSO₄在PET基体中达到均匀分散,从而制备了PET/纳米BaSO₄复合材料。

(2) 纳米BaSO₄的加入明显地改变了PET的结晶行为,纳米BaSO₄粒子在PET基体中起到了成核剂的作用,结晶速率、结晶温度明显提高。纳米BaSO₄使材料的DSC曲线发生明显变化,熔融曲线中冷结晶峰逐渐变小,结晶曲线出现了细而小的结晶峰。

(3) 纳米BaSO₄对PET的结晶作用使其对PET产生了明显的增强作用,当其质量分数为2%时,PET/纳米BaSO₄复合材料的力学性能最优,对比纯PET试样,其拉伸强度和弯曲强度分别提高了16%和18.6%,拉伸弹性模量和弯曲弹性模量分别提高了32%和14%,缺口冲击强度稍有下降。

(4) 纳米BaSO₄能有效地提高PET的热变形温度。

参考文献

- [1] 陈彦,李育英.成核剂和促进剂对聚对苯二甲酸乙二酯结晶的影响[J].高分子学报,1999,6(2):7-14.
- [2] 宁彩珍,侯峰,徐廷献.PET结晶行为改进的研究进展[J].塑料工业,2003,31(11):1-4.
- [3] 韩克清,余木火.PET/纳米TiO₂复合材料的结晶性能[J].塑料工业,2004,32(11):36-38.
- [4] 胡红嫣.PET共混增韧及研究进展[J].合成树脂与塑料,1999,16(1):50-54.
- [5] Hiltner A. Morphology and mechanical properties of fibers from blends of a liquid crystalline polymer and poly(ethylene terephthalate) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 44: 1531-1542.
- [6] 刘学习,庄辉,张大陆,等.纳米硫酸钡增强PET复合材料研究[J].塑料工业,2007,35(4):21-23.
- [7] 陆龙.纳米SiO₂粒子对PET结晶过程的影响[J].合成技术及应用,2006,21(2):9-11.
- [8] Maniresi P. Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral fillers [J]. Composite Sci and Tech, 1998, 58: 747-761.
- [9] 李晓俊,刘小兰,李铭新.PET/MMT纳米复合材料制备及其在液体包装中的应用[J].工程塑料应用,2005,33(3):38-41.

STUDY ON THE PROPERTY OF PET/ NANO BaSO₄ COMPOSITE

Zhang Zhen tao, Shen Chun yin, Liu Xu exi

(Laboratory of Polymer Processing East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Chen Yan

(Shanghai Onmillion Nanomaterials Co. Ltd, Shanghai 200436, China)

ABSTRACT PET/nano BaSO₄ composites were manufactured by melt blending process. Effect of nano BaSO₄ on crystallization, mechanical properties and heat resistance were studied. It was found that nano BaSO₄ acted as a nucleating agent in PET, and it increased the crystallization temperature and crystallization rate of PET obviously. Nano BaSO₄ improved mechanical properties of PET obviously, when the mass percentage of nano BaSO₄ was 2%, the mechanical property of the composite was best, and the tensile strength and flexural strength of the composite were increased by 16% and 18.6%, while the tensile modulus and flexural modulus of the composite were increased by 32% and 14%, respectively, compared with pure PET. At the same time, nano BaSO₄ could improve the distortion temperature of PET.

KEYWORDS nano BaSO₄, PET, crystalline property, mechanical property, distortion temperature

纳米杂交技术催生新型生物降解材料

美国康奈尔大学材料科学与工程系伊曼纽尔·贾内利斯教授研究小组在《生物大分子》上发文称,他们发明了一种新的可生物降解的“纳米杂交”聚羟基丁酯(PHB)塑料,其分解速度比现在的任何塑料都要快。他们通过对 PHB 塑料的改性,将纳米级的粘土颗粒掺入 PHB 塑料中,然后和未经改性的 PHB 塑料进行比较。结果发现,改性 PHB 塑料的强度明显高于未改性 PHB 塑料。改性 PHB 塑料的降解速度要比未改性 PHB 塑料快许多。经“纳米杂交”的 PHB 塑料在 7 周后几乎全部分解,而作为其对照物的未改性 PHB 塑料却看不到分解的迹象。研究人员还发现,通过控制 PHB 塑料中的纳米粘土掺杂量,还可对其生物降解速度进行精细调控。

PHB 塑料可由细菌制得,被广泛认为是石化塑料的绿色替代品,可用于包装、农业和生物医药等行业。不过,由于 PHB 塑料的易碎性和其生物降解速度难以预测,尽管在 20 世纪 80 年代就有商业化的产品,但其实际应用还很有限。专家称,PHB 塑料纳米复合物的首次发明,将推动 PHB 塑料在更广泛的范围内得以应用。(科报)

空客公司将大量使用 CFRP 材料造飞机

空中客车公司继推出 A380 之后,规划设计中的下一代商用飞机将加大使用复合材料的数量。

据欧洲航空公司称,今后几年内将开发的新型 A350 飞机中占总质量 52% 的结构组件将会采用复合材料来制造,主要是碳纤维增强塑料(CFRP)材料。铝材和铝合金材料将占飞机总质量的 20%,钛占 14%,钢占 7%。这比 A380 上使用的复合材料(约占 25%)有很大增加。

大量使用复合材料是基于飞机订户需要质量较轻的飞机。使用 CFRP 制造的飞机可获得的效益包括减少燃油消耗量、减少维修成本和延长飞机使用寿命。这些因素已促使空客 A350 的机身原设计从铝质结构改变为 CFRP-铝混合结构。A350 的垂直尾翼、机翼和机身整流板都将普遍使用复合材料。(中聚网)

德 HF 机械开发出新型热喂料挤出机

最近,德国 HF 机械制造有限公司开发出一种新型热喂料挤出机。该挤出机不仅可以提高胶料质量,而且挤出能力强、经济划算。

HF 公司将销钉型冷喂料挤出机的某些设计应用在这种新型热喂料挤出机上,大幅度提高了挤出能力。新设计的喂料区,消除了通常热喂料挤出机喂入宽厚胶片时容易在喂料斗内互粘的问题,使连续喂料过程变得容易;更宽的胶条在开炼机内切断后,喂入挤出机时不会被折叠。该设备可用于新生产线,也可对现有生产线进行改装以增加产能。这种挤出机所用胶料仍需要混炼/捏炼/塑炼阶段,需要用预热设备如开炼机来完成这些过程。

此外, HF 公司还设计了一种新螺杆用于热喂料系统。这种螺杆兼有典型的热喂料均化功能和高挤出能力,即使是加工粘性大的天然橡胶也表现优良。测试结果证实,它不仅能大幅提高中等粘度胶料的挤出能力,而且对更粘的胶料也有很高的挤出能力。(中色网)

Milliken 新成核剂改善 PE 性能

美国 Milliken 公司已推出 PE 新成核剂 Hyperform HPN-20E。该成核剂可改善各种 PE 薄膜及包装制品的透明性、阻隔性和封口性。该成核剂的成核机理是,在成核启动点周围快速形成被称为球晶的取向晶体结构,从而使 PE 的性能大大改善。该产品可用于食品包装膜和缠绕膜及农用薄膜。

Hyperform HPN-20E 也适用于 PP,能显著提高 PP 分子结晶速率,因而提高注射和挤出成型速度,降低制品收缩率,符合汽车和家电工业要求,且热成型制品外观好。(中色网)

Futerra 将开发生物塑料

由道达尔公司和 Galactic 公司合资成立的 Futerra 公司将用可再生植物资源生产聚乳酸(PLA)生物塑料。该合资企业将在 Galactic 公司的比利时工厂建设 1500 t/a PLA 中试装置,研发阶段将持续 4~5 a,计划 2009 年实现工业化生产。(唐)