

GF 处理工艺及熔体流动场对 PET/GF 复合材料微观结构的影响

陈 涛 牛艳华 吴智华

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要 采用不同玻纤(GF)处理工艺,改变制备聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/GF复合材料试样过程中熔体流动场剪切速率,通过红外光谱(IR)仪、差示扫描量热(DSC)仪分析和扫描电镜(SEM)观察,研究GF处理工艺和熔体流动场对PET/GF复合材料微观结构的影响。结果表明,硅烷偶联剂与聚合物成膜剂并用处理GF,不仅能增强GF与树脂基体之间的化学键合,提高树脂的结晶度,形成不易发生界面脱粘的稳定界面层,并且使GF沿树脂流动方向取向变得容易,其中A1100硅烷偶联剂与低分子量PET成膜剂并用处理的GF增强PET复合材料的界面粘着状态最佳。

关键词 玻纤 处理工艺 熔体流动场 聚对苯二甲酸乙二醇酯 微观结构

用偶联剂处理玻纤(GF),制备高性能GF增强热塑性树脂复合材料已是广泛应用的工业化技术^[1~3]。但是,人们发现即使采用优化的偶联剂处理工艺处理GF,其增强效果也时常不佳,这与GF增强热塑性树脂复合材料熔体在熔融流动成型过程中,因强烈的剪切作用导致复合材料界面发生脱粘现象,使成型后的复合材料界面不能有效地传递和分散界面应力有关。为了解决界面脱粘,笔者采用低分子量聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)两种聚合物成膜剂与硅烷偶联剂并用处理GF,改变PET/GF复合材料试样制备过程中熔体流动场剪切速率,通过GF处理效果的红外光谱(IR)分析,复合材料试样的差示扫描量热(DSC)分析和扫描电镜(SEM)观察,研究GF处理工艺和熔体流动场对PET/GF复合材料微观结构的影响,为寻求更加有效的GF处理工艺技术提供实验依据。

1 实验部分

1.1 原材料

PET: HVPET-82,特性粘度0.82 mL/g,中国石化集团北京燕山石油化工有限公司;

无碱GF: ER-13-2000-988,浙江桐乡巨石集团有限公司;

PBT成膜剂: 100M,特性粘度0.197 mL/g,南通合成材料厂;

低分子量PET成膜剂: PETF-mt,特性粘度0.5~0.7 mL/g,中国石化集团北京燕山石油化工有限公司;

硅烷偶联剂: A1100,晨光化工研究院。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: TSSJ-25型,晨光化工研究院;
单螺杆挤出机: SJ-20X25A,上海轻工机械厂;
注塑机: PS40E5ASE,日本日精树脂工业株式会社;

万能材料试验机: SERIES IX型,美国Instron公司;

IR仪: FT-IRNICOLET 170SX型,美国Nicolet Instrument公司;

SEM: JSM-5900型,日本JEOL公司;

DSC仪: DSC-7型,美国Perkin-Elmer公司;

附加熔体流动场装置: 自制,其工作原理是通过芯棒的旋转产生剪切场,通过改变芯棒的转速调节剪切场的剪切速率 γ 。 γ 通过下式计算^[4]:

$$\gamma = \frac{\pi N}{1 - A^{2/n}}$$

式中: n ——非牛顿系数,在RHEOGRAPH 2002型

毛细管流变仪上实测PET(口模直径为0.5 mm,260℃)的 n 值为0.825;

N ——芯棒的转速^[5];

A ——芯棒的外径和料筒内径的比值,为0.9375。

1.3 试样制备

(1) GF处理

首先用丙酮浸润GF,1 h后用去离子水冲洗,于80℃恒温烘箱中烘3 h,得到表面洁净的未处理GF。

调节浓度为 1% 的 A1100 硅烷偶联剂水溶液的 pH 值至最佳, 浸泡未处理 GF, 1 h 后取出, 用去离子水冲洗 4 次, 并在 70℃ 烘 12 h, 得到经硅烷偶联剂处理的 GF。

将经 A1100 硅烷偶联剂处理的 GF 分别用浓度为 40 g/L 的低分子量 PET 苯酚溶液、PBT 苯酚溶液在温度为 70℃、时间为 15 min 条件下浸渍, 然后于 120℃ 烘 3 h, 得到经成膜剂处理的 GF。

(2) 试样制备

用双螺杆挤出机熔融共混挤出造粒制备 PET/GF (质量比为 94/6) 复合材料粒料, 熔体温度为 250~255℃。将 PET/GF 粒料加入单螺杆挤出机料筒中熔融塑化(进料口至口模各段的温度为 200、265、265℃), 并直接挤入附加熔体流动场装置的料筒(温度 265℃)中, 在未加或附加熔体流动剪切场两种条件下将熔体经片材口模(温度 250℃)定型, 最后用冲切刀在挤出片材上切取试样。

1.4 测试分析

(1) IR 分析

用苯酚溶剂于 70℃ 连续 48 h 萃取 GF 表面的低分子量 PET 及 PBT 成膜剂, 滤去溶液后, 再将 GF 用甲苯连续萃取 24 h 后烘干, 然后研磨成粉末用 KBr 压片, 进行 IR 分析。

(2) SEM 观察

将片材试样在液氮中恒温 20 min, 分别沿片材纵、横向脆断, 将断面真空喷金后, 进行断面面貌观察并拍照。

(3) DSC 分析

DSC 分析条件为温度 30~280℃, 氮气保护, 升降温速率 10℃/min, 280℃停留 3 min, 样品用量约 5 mg。

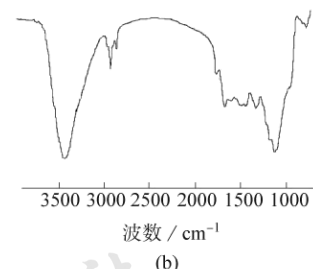
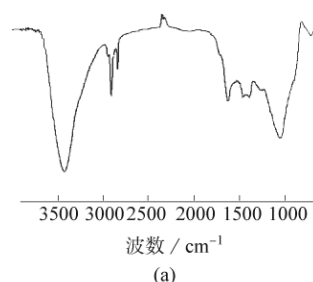
2 结果与讨论

2.1 GF 的 IR 分析

图 1 为未处理和用 A1100 硅烷偶联剂处理的 GF 的 IR 谱图, 从图 1 可以看出, 两者的区别不很明显。这与其他人的分析结果一致^[6]。这是由于偶联剂在 GF 表面呈单分子层分布, 含量极少, 所以不易观察到较明显的偶联剂 IR 吸收峰。

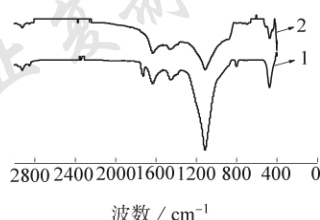
图 2 为低分子量 PET、PBT 成膜剂处理的 GF 经溶剂萃取后的 IR 谱图。

从图 2 可看出, 1 号谱线分别在 1724、784 cm⁻¹ 出现吸收峰, 与 PET 标准谱图中 1730 cm⁻¹ 的羰基振动峰及 722 cm⁻¹ 的苯环对位取代峰相对应^[7]。



a—未处理; b—硅烷偶联剂处理

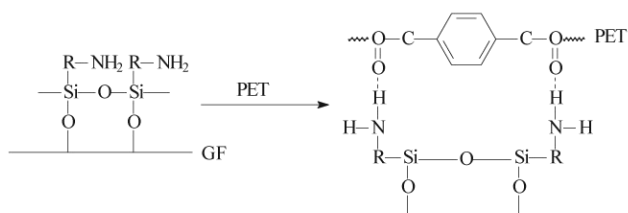
图 1 GF 表面的 IR 谱图



1—低分子量 PET 成膜剂处理; 2—PBT 成膜剂处理

图 2 低分子量 PET、PBT 成膜剂处理的 GF 的 IR 谱图

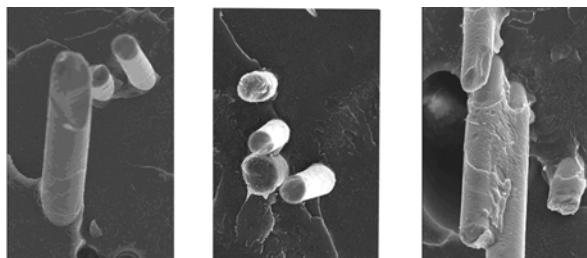
对比图 1 可知, 这两个吸收峰与 GF 无关。由此可以推断 1 号 GF 表面的硅烷偶联剂与 PET 成膜剂发生了化学反应而使 GF 表面带有 PET。由于形成化学键, 因而 PET 未被溶解及萃取掉, 使 1 号谱线上出现羰基基团的振动峰和对位苯环的吸收峰。2 号谱线没有羰基振动峰和苯环的对位取代吸收峰, 表明 PBT 成膜剂在 GF 表面没有发生化学反应, 或者远不如 PET 成膜剂的反应率高。笔者认为, PET 成膜剂与 GF 表面的硅烷偶联剂的化学反应式如下:



2.2 PET/GF 复合材料试样断面 SEM 观察

图 3 为不同工艺处理 GF 增强 PET 复合材料试样断面的 SEM 照片。从图 3a 可看出, 未处理 GF 的试样断面上, GF 表面光滑, 无粘着物; 从图 3b 可看

出,用 A 1100 硅烷偶联剂处理 GF 的试样断面上,GF 表面虽较光滑,但是有粘着物;从图 3c 可看出,先用 A1100 硅烷偶联剂处理再用低分子量 PET 成膜剂处理 GF 的试样断面上,GF 表面有较多的附着物。这说明 GF 经低分子量 PET 成膜剂处理后,GF 与成膜剂界面之间的粘结牢固,在流动场作用下脱粘发生在成膜剂与基体界面之间。



(a) 未处理 GF; (b) A1100 硅烷偶联剂处理 GF;

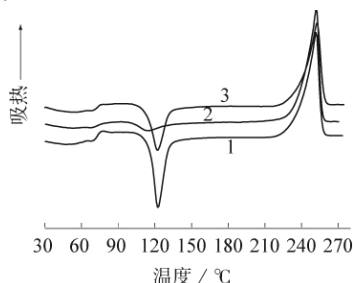
(c) A1100 硅烷偶联剂处理后再用低分子量 PET 成膜剂处理 GF

图 3 PET/GF 复合材料试样断面的 SEM 照片

2.3 GF 处理工艺对复合材料结晶行为的影响

许多研究结果表明,GF 作为刚性填充物,对结晶性基体树脂的结晶行为影响极大。A. Misar 等^[8]认为 GF 与树脂之间因热收缩性质不同,会产生界面应力,对其周围基体树脂产生应力诱导结晶。D. Cambell 等^[9]认为 GF 在基体树脂中有异相成核作用。安军等^[10]认为 GF 与 PET 之间因偶联剂存在将形成柔性界面层,界面粘结性是影响力诱导结晶作用及其生成晶粒完整性的重要因素。

图 4 为不同工艺表面处理 GF 增强 PET 的 DSC 升温曲线。



1—未处理 GF; 2—A1100 硅烷偶联剂处理 GF;

3—A1100 硅烷偶联剂处理后再用低分子量 PET 成膜剂处理 GF

图 4 PET/GF 复合材料的 DSC 升温曲线

从图 4 可得到试样 1、2、3 的玻璃化转变温度 (T_g)、冷结晶峰温度 T_c 、过热度 ΔT_{gc} ($T_c - T_g$)、冷结晶热焓 ΔH_c 、熔点 T_m 、熔融峰半高宽 ΔD 、熔融热 ΔH_m , 并可通过公式 $X = \frac{\Delta H_m - |\Delta H_c|}{\Delta H_m^0}$, 计算试样结

晶度 $X^{[11]}$, 式中 PET 的 $\Delta H_m^0 = 166 \text{ J/g}$, 结果列于表 1。由 DSC 降温曲线得到的熔体冷却结晶峰值温度 T_{oc} 、 T_{mc} 、 $T_{oc} - T_{mc}$ 、 $T_m - T_{mc}$ (过冷度) 和结晶热 ΔH_{mc} 列于表 2。

表 1 不同工艺表面处理 GF 增强 PET 试样的 DSC 升温测试结果

试样	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{gc} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$X / \%$
1	72.83	122.49	49.66	-20.97	251.99	32.37	19.5
2	74.23	122.18	47.95	-14.78	252.78	35.40	21.3
3	72.45	113.99	41.54	-2.818	252.19	37.22	22.4

表 2 不同工艺表面处理 GF 增强 PET 试样的 DSC 降温测试结果

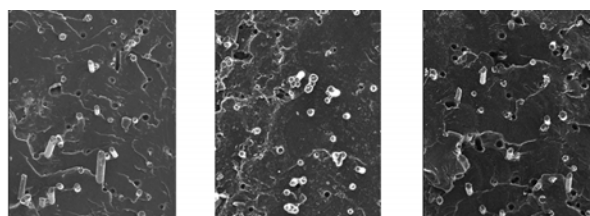
试样	$T_{oc} / ^\circ\text{C}$	$T_{mc}^{[1]} / ^\circ\text{C}$	$T_{mc} - T_{oc} / ^\circ\text{C}$	$T_m - T_{mc} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{mc} / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
PET	198.23	185.23	13.00	65.46	-32.23
1	200.97	191.64	9.33	60.35	-32.99
2	204.11	196.03	8.08	56.75	-26.45
3	202.33	194.44	7.89	57.75	-36.22

注: 1) T_{mc} 是由 DSC 降温曲线得到的与升温曲线的 T_m 对应的参数。

由图 4 和表 1、表 2 可知,与未处理 GF 的复合材料试样相比,用 A1100 硅烷偶联剂处理 GF 的试样和先用 A1100 硅烷偶联剂处理再用低分子量 PET 成膜剂处理 GF 的试样的 ΔT_{gc} 和 ΔH_c 的绝对值均呈下降趋势,尤其先用 A1100 硅烷偶联剂处理再用低分子量 PET 成膜剂处理 GF 的试样下降更明显。这说明偶联剂和成膜剂有改善 GF 作为 PET 异相成核剂的作用,使基体 PET 结晶更加完善^[12],结晶度增加,其中成膜剂效果更为明显。

2.4 熔体流动场对 GF 取向的影响

图 5 为经不同熔体流动场剪切速率作用后未处理 GF 的复合材料试样横断面的 SEM 照片。



(a) 175 s^{-1} ; (b) 263 s^{-1} ; (c) 351 s^{-1}

图 5 不同剪切速率下未处理 GF 的复合材料试样断面的 SEM 照片

由图 5 可见,熔体流动场剪切速率在 175 ~ 351 s^{-1} 范围内,对未处理 GF 在基体树脂中的定向程度的作用并不十分明显。

图 6 为不同剪切速率下先用 A1100 硅烷偶联剂处理再用低分子量 PET 成膜剂处理 GF 的复合材料试样断面的 SEM 照片。

从图 6 可清楚地看到,熔体流动场剪切速率对

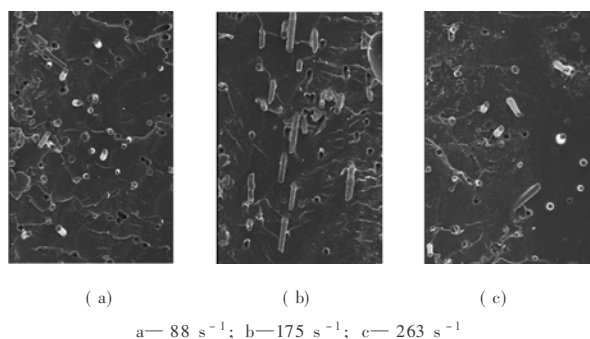


图 6 不同剪切速率下先用 A1100 硅烷偶联剂处理再用低分子量 PET 成膜剂处理 GF 的复合材料试样断面的 SEM 照片

经处理的 GF 在基体树脂中的取向有较强的作用。当剪切速率为 175 s^{-1} 时, GF 取向程度最高。

2.5 熔体流动场中 PET/GF 界面结构变化模型

根据以上实验结果,笔者得出在熔体流动场中单独使用偶联剂和偶联剂与成膜剂并用处理 GF 增强 PET 复合材料的界面结构变化模型分别如图 7 和图 8 所示。单独用硅烷偶联剂处理 GF,一方面 GF 表面的一 Si—OH 与水解硅烷分子上的一 Si—OH 发生脱水反应,生成共价键;另一方面, PET 大分子上的酯基通过与偶联剂分子上的极性基团之间的偶极作用,形成有一定粘结作用的界面层,但是经熔体流动场作用后,界面层中 PET 大分子因未与偶联剂形成共价键,被强迫拉出界面区,原来的界面层被

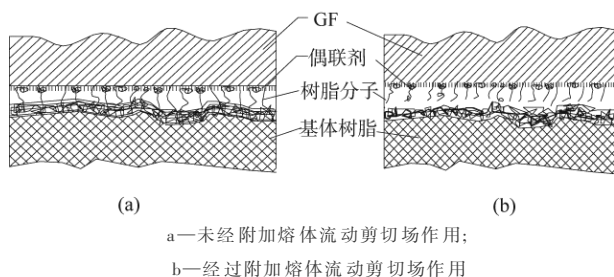


图 7 在熔体流动场中偶联剂处理 GF 增强复合材料的界面结构变化模型

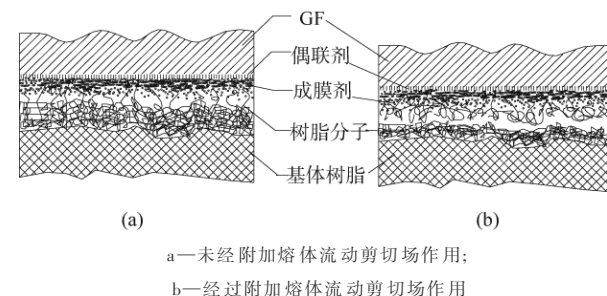


图 8 在熔体流动场中先用偶联剂处理再用成膜剂处理 GF 增强复合材料的界面结构变化模型

破坏,出现 GF 与界面之间脱粘的现象。用硅烷偶联剂与成膜剂并用处理 GF 时,因聚合物成膜剂分子能与 GF 表面的偶联剂发生化学反应,形成粘结性强的界面层。这种类似于相互贯穿的网络界面具有很好的稳定性,在熔体流动场作用下,大多数基体树脂大分子仍然能够保持在相互贯穿网络中。只有当流动场超过一定强度后,部分未与偶联剂键合的树脂大分子才会被迫拉出界面层,发生分子间滑移、界面脱粘现象。

3 结论

偶联剂处理 GF 增强 PET 的复合材料界面会在一定外力作用下通过变形发生脱粘现象,使得复合材料的界面粘结性下降。而聚合物成膜剂与偶联剂并用处理 GF 增强的复合材料界面不易在外力作用下发生脱粘现象,界面粘结强度较高。

参考文献

1. Rijdsdijk H A, Contant M, Peijs A A J M. Continuous-glass-fibre-reinforced polypropylene composites: I. Influence of maleic-anhydride-modified polypropylene on mechanical properties. *J Composites Sci Technol*, 1993, 48(1-4): 161
2. Moore D R, Cervenka A. Future requirements in the characterization of continuous fiber-reinforced polymeric composites. *J Pure Appl Chem*, 2002, 74(4): 601
3. Plueddemann E P. *Interface in polymer matrix composites*. New York: Academic Press, 1974.
4. 徐佩弦. 聚合物流变学和应用. 北京: 化学工业出版社, 2003.
5. 吴智华, 唐倬, 牛艳华, 等. 剪切场熔体取向专用装置. CN 03249680. X. 2003-07-28
6. Ishida H. Review of recent progress in the studies of molecular and microstructure of coupling agents and their functions in composites, coatings and adhesive joints. *Polymer Composites*, 1984, 5(2): 101
7. 薛奇. 高分子结构研究中的光谱方法. 北京: 高等教育出版社, 1995.
8. Misra A, Deopura B L, Xavier S F, et al. Transcrystallinity in injection molded polypropylene glass fibre composites. *Die Angew Macromol Chem*, 1983, 113(1): 113
9. Cambell D, Qayyum M M. Melt crystallization of polypropylene: Effect of contact with fiber substrates. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1980, 18(1): 83
10. 安军, 刘佑习. 玻璃纤维增强 PET 工程塑料性能及界面研究. *高分子材料科学与工程*, 1996, 12(5): 83
11. Illers K H. Heat of fusion and specific volume of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate). *Colloid and Polymer Science*, 1980, 258(2): 117
12. Reinsch V E, Rebenfeld L. The influence of fibers on the crystallization of poly(ethylene terephthalate) as related to processing of composites. *Polymer Composites*, 1992, 13: 353

EFFECT OF GLASS FIBER TREATMENT TECHNOLOGY AND MELT FLOW FIELD ON MICROSTRUCTURE OF GLASS FIBER REINFORCED PET

Chen Tao, Niu Yanhua, Wu Zhihua

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT By using different glass fiber treatment technology and altering the shear rate of melt flow field in preparation of PET/GF composites, the influences of glass fiber treatment technology and melt flow field on microstructure of PET/GF composites were studied through IR, DSC, SEM analyses. The results showed that using polymer film forming agent together with silicane coupling agent could not only enhance the chemical bond between GF and resin matrix, increasing crystallinity of the resin, forming stable boundary layer, but also make GF orientating easier along the flow direction in resin. Optimum interface adhesion was obtained by using silicane coupling agent together with low molecular PET film forming agent, the interface adhesion by using the polyurethane (PUR-T) film forming agent was inferior to the former, and the interface adhesion by using PBT film forming agent relatively worse.

KEYWORDS glass fiber, treatment technology, melt flow field, polyethylene terephthalate, microstructure

美德研制光变形新塑料

美国和德国科学家最近宣布研制出能在不同波长光线下改变形状的塑料,在工业、医学等领域具有较高的应用价值。研究人员称,他们在聚合物网状分子结构上镶嵌了一些光敏分子团,形成所谓的“分子开关”,然后以外力拉伸形成光敏塑料薄膜,同时使用特定波长的紫外线照射,使镶嵌了光敏分子团的聚合物分子网互相交叉粘联起来。当紫外线消失后,由于分子网的粘联,塑料会维持拉伸状态,但如果用另一种波长的光照射塑料,在原先紫外线下形成的粘联就会破裂,使塑料变回原来的形态。用上述方法还可以制造其它各种形状的塑料,其可变形的特点可用于多个领域,如在不开心血管手术中,可以将它制成塑料线探入血管,再用光纤传送一个特定波长的触发信号,塑料线会“摇身一变”成为螺旋形,从而可以撑大血管内径。目前,科学家已着手研究这种塑料在工业、医学等领域的具体应用。(刘国信)

透明ABS树脂中试技术开发成功

不久前,由兰州石化研究院完成的透明(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)树脂中试技术开发项目通过了甘肃省科技厅组织的成果鉴定。透明ABS树脂中试技术的开发成功将进一步扩大聚丁胶乳的应用市场,推动国内乙烯下游产品的开发和塑料工业的发展。

透明ABS树脂是一种ABS新产品,可用于汽车、家电、日用品等领域,国外产品已趋于多元化,但国内该产品的工业生产技术尚属空白,用户只能使用一些低档的代用品或采用昂贵的进口透明ABS树脂。为满足国内市场的迫切需求,兰州石化研究院经过数年艰苦攻关,开发出了一种透明ABS树脂专用EBR胶乳的制备技术。在所需原料与ABS完全一样的情况下,通过技术优化,使胶量明显提高,总排污量大幅度减少,并在此基础上开发出了一整套独具特色的透明ABS树脂制备技术。(仇国贤)

欧洲看好废塑料制柴油技术

一种把废塑料转变成柴油燃料的技术正在欧洲大地兴起,目前已有多家化工企业看好并投资这一新技术。

荷兰Envo Smart技术公司和澳大利亚设备供应商

Ozmotech公司不久前签署协议,计划在整个欧洲范围内建设31套这种由废塑料生产柴油燃料的装置。Envo Smart公司主席John Bouterse指出:“我们将开始在德国柏林附近建设第一套由废塑料生产柴油燃料的装置。该项目需要投资4000万欧元,有望在2007年第一季度正式投产。”

与Envo Smart公司有相同计划的还有英国的Cynar公司。该公司计划在今年底建成并投产首套废塑料生产柴油燃料装置。Cynar公司主席Michael Murray表示,公司目前正在寻找建设第一套废塑料转变成柴油装置的位置,可能会选在苏格兰或爱尔兰南部,该装置将使用Ozmotech公司的设备。预计该装置将于今年第三季度投产。Murray同时指出,这种技术在日本已应用了10年,实践证明能生产出符合质量标准的柴油燃料。该公司的首套装置每年将加工约6800t废塑料,生产600万升柴油。(庞晓华)

德国研制成功形状记忆聚合物

德国科学家目前已开发出一种形状记忆聚合物,该聚合物可通过磁场触发其形状记忆功能。

目前,形状记忆材料依赖于加热或辐射触发形状改变,但是有一些应用场合特别是医疗领域,用加热来改变形状很困难或者是不可能的。在与德国聚合物学院的一个合资项目中,来自德国Teltow聚合物学院GKSS研究中心的研究人员将氧化铁纳米颗粒放入聚醚氨基甲酸乙酯和可生物降解材料的嵌段共聚物中,这些磁性颗粒被分布在聚合物中,当接通磁场后,这些颗粒将磁场能转化成热能,从而可改变聚合物的形状。(王生)

2009年美国PUR需求量将达340万t

据Freedonia预测,到2009年,美国聚氨酯(PUR)树脂需求量将达到340万t,年均增长率为2.8%。

这家美国咨询公司预测,至2009年,美国软泡PUR需求年增长率为1.9%,届时将达到120万t;硬泡PUR需求年增长率为3.4%,届时将达到110万t。建筑、贮罐和管道保温应用将推动其硬泡PUR需求增长。

预计2009年建筑市场将占全美PUR总用量的36%。

(金立)