

玻纤、阻燃剂和纳米成核剂对 PET 性能的影响

陈 军 陆宾峰 臧惠蕊 姚 魏 陈贤益

(南京工业大学材料科学与工程学院,南京 210009)

摘要 研究玻纤、阻燃剂和纳米成核剂对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)结晶性能及力学性能的影响。结果表明,玻纤、阻燃剂都起成核剂作用,使 PET 的结晶性能提高,玻纤会使 PET 的力学性能提高,而阻燃剂使 PET 的力学性能降低;在加入纳米成核剂后,能明显提高 PET 的结晶性能,可降低注塑模具温度。用扫描电子显微镜观察了不同 PET 复合体系的界面形态。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯 玻璃纤维 阻燃剂 纳米成核剂 结晶性能 力学性能 模具温度

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)具有优异的力学强度、电绝缘性、耐热性和耐化学药品性,可广泛用于制造纤维、薄膜及饮料瓶等。然而作为工程塑料使用则由于在通常的加工模温 70 ~110℃下,PET 的结晶速度太慢而造成结晶不完善和不均匀,致使模塑周期延长,制品易粘贴在模具上,并有翘曲、表面粗糙无光泽、抗冲击性和耐湿热性差等缺点,限制了它在该领域内的使用,所以提高 PET 的结晶速度是 PET 用于工程塑料要解决的一个主要问题。对 PET 进行快速结晶改性,本质上是使它能在较低的模温和较短的模塑周期内结晶完全,使其加工性能和使用性能得到改善^[1~4]。

目前国内有关加入各种成核剂以提高 PET 结晶速度方面的研究很多,但从工业化应用角度仅仅考虑提高 PET 结晶速度不一定能有效提高 PET 的注射成型性能。改性 PET 配方中的其它成分,尤其是玻纤、阻燃剂对成核剂形成的协同效应对 PET 的综合性能影响很大。基于此,笔者从有效提高 PET 注射成型性能角度,主要研究了玻璃纤维(以下简称玻纤)、阻燃剂用量对 PET 结晶性能的影响;并分别比较加了纳米成核剂后不同模具温度对 PET 力学性能的影响,以加快玻纤增强阻燃 PET 的工业化应用。

1 实验部分

1.1 主要原料

PET 树脂:[η]=0.67 cm³/g,南京兰浦成实业有限公司;

纳米 MgO:HTMg-02,平均粒径 40 nm,南京海泰纳米材料有限公司;

纳米 SiO₂:HTSi-02,平均粒径 80 nm,南京海泰纳米材料有限公司;

聚乙二醇(PEG):分子量 2 000,广东汕头市西

陇化工厂;

硅烷偶联剂:KH-550,南京翔飞化学研究所;

十溴联苯醚:DE-83R,美国大湖化学公司;

三氧化二锑(Sb₂O₃):益阳洲球锑业有限公司;

玻纤:桐乡玻璃纤维有限公司。

1.2 主要仪器设备

双螺杆挤出机:TE-35 型,南京科亚化工装备有限公司;

注塑机:CJ80M3V 型,震德塑料机械厂有限公司;

真空烘箱:ZK-828 型,上海实验仪器总厂;

电热鼓风干燥箱:DGF-30/14-II 型,南京实验仪器厂;

冲击试验机:UJ-4 型,承德试验机厂;

微机控制万能试验机:CMT-5254 型,深圳市新三思计量技术有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:CDR-1 型,上海天平仪器厂;

超声波振荡仪:D60 2F 型,杭州仪表电机厂;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5900 型,日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

(1) 纳米 MgO 的处理

将少量无水乙醇加入烧杯中,然后加入分散剂 PEG,控制体系的温度低于 50℃,至 PEG 完全溶解,再加入无水乙醇和纳米 MgO,配成一定浓度的分散体系,用超声波振荡分散 10 min,静置后在 50℃真空干燥,得到经改性处理的纳米 MgO。

(2) 纳米 SiO₂ 的处理

用硅烷偶联剂处理纳米 SiO₂,然后加入丙酮,

用超声波振荡分散 10 min, 置于真空烘箱内使丙酮完全挥发, 得到经改性处理的纳米 SiO₂。

(3) 纳米成核剂、阻燃剂、玻纤和 PET 的粗混合
将一定量的 PET 置于电热鼓风干燥箱中于 120℃左右烘 4 h, 阻燃剂和玻纤也经过充分干燥, 其中阻燃剂为十溴联苯醚与 Sb₂O₃ 复合体系, 二者比例为 10 : 3(质量比, 下同)。然后将 PET 与阻燃剂、玻纤和经改性处理的纳米 MgO 或纳米 SiO₂ 成核剂混合均匀。

(4) 用双螺杆挤出机制备混合粒料
将挤出机进料段、计量段、压缩段、送料段、口模段温度分别设置为 245、250、255、260、260℃; 挤出转速控制在 160 r/min 左右, 主喂料速度为 100 r/min。

将粗混合料挤出后经水冷却, 切粒, 所得粒料在电热鼓风干燥箱中于 120℃左右烘 4 h。

(5) 注塑制样
粒料室温静置 24 h 并干燥后进行注射成型。料筒温度设置: 前 250℃、中 245℃、后 245℃, 典型的模具温度为 80℃, 保压 30 s, 冷却 12 s。经注塑制得的试样在室温下静置 24 h 后再进行力学性能测试。

1.4 性能测试

(1) 力学性能
拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试;
弯曲强度按 GB/T 1042 - 1979 测试;
缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1980 测试。

(2) DSC 测试
量程 ±0.2 J/s, 升温速率 10℃/min, 走纸速度 600 mm/h, 参比物为 Al₂O₃, 降温速率 2℃/min。

(3) SEM 测试
将试样在液氮中脆断, 断面喷金, 观察断面的形态并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PET 的结晶性能

PET 的结晶性能可由 DSC 来间接表征。玻璃化转变温度 T_g 反映链段的柔顺性, 它代表着结晶的下限温度; 材料的冷结晶峰温度 T_{cc} 越小, 晶粒的生长速度越快; 材料的热结晶峰温度 T_c 反映晶粒成核速度的快慢, T_c 越大, 材料的结晶性能越好, 结晶速度越快。一般认为 ΔT ($\Delta T = T_c - T_{cc}$) 越大, PET 的结晶性能越好。

(1) 玻纤和阻燃剂对 PET 结晶性能的影响
表 1 根据测得的非等温结晶 DSC 曲线列出了

玻纤和阻燃剂对 PET 结晶性能的影响, 其中 T_m 表示熔点。

表 1 玻纤和阻燃剂对 PET 非等温结晶性能的影响

试样组成	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{cc} / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$
PET	68	130	255	218	88
PET/阻燃剂(87/13)	65	120	260	219	99
PET/玻纤(90/10)	60	110	248	225	115
PET/玻纤/阻燃剂(77/10/13)	65	110	245	219	109

由表 1 可以看出, 在 PET 中加入阻燃剂或(和)玻纤, PET 的冷结晶峰温度降低, 这意味着晶粒的生长速度加快; PET 的热结晶峰温度提高, 这意味着晶粒成核速度加快; ΔT 增大, 结晶性能提高。因此可以认为玻纤和阻燃剂均能起到成核剂的作用, 而玻纤的成核作用稍强。这与许多研究结果相一致, 玻纤作为刚性填充物, 对结晶性基体树脂的结晶行为影响很大。可能是由于纤维基质异相成核作用所致, 即玻纤与树脂间因热收缩性质的不同而产生界面应力, 对其周围基体树脂的结晶产生应变诱导作用, 促进结晶^[5~7]。

(2) 纳米成核剂对 PET 结晶性能的影响
纳米成核剂对 PET 及玻纤增强阻燃 PET 非等温结晶性能的影响情况列于表 2。

表 2 纳米成核剂对 PET 及玻纤增强阻燃 PET 非等温结晶性能的影响

试样组成	$T_{cc} / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$
PET	130	255	218	88
PET/纳米 SiO ₂ (99/1)	120	250	225	105
PET/纳米 MgO(99.5/0.5)	121	252.5	225	104
PET/纳米 MgO(99/1)	117	252.5	225	108
PET/纳米 MgO(98.5/1.5)	117.5	252.5	225	107.5
PET/玻纤/阻燃剂/纳米 MgO(66.5/20/13/0.5)	120	255	224	104
PET/玻纤/阻燃剂/纳米 SiO ₂ (66.5/20/13/0.5)	118	257	220	102

由表 2 可以看出, 加入纳米成核剂后, PET 的冷结晶峰温度降低, 而热结晶峰温度升高, ΔT 增大, 因此纳米 MgO 和纳米 SiO₂ 对 PET 都有一定的成核效果; 而比较加入 1% 纳米 MgO 和纳米 SiO₂ 的 PET 试样可以看出, 纳米 MgO 的成核作用稍强; 当纳米 MgO 含量小于或大于 1% 时, PET 的冷结晶峰温度有上升的趋势, 结晶速度降低, 可以认为纳米 MgO 的含量接近于 1% 时较好, 不过优势不明显。考虑纳米成核剂含量过多会影响 PET 的力学性能, 且其成本较高, 故取纳米成核剂在 PET 中的含量为

0.5%。

2.2 PET 的力学性能

(1) 玻纤和阻燃剂对 PET 力学性能的影响

图 1 示出玻纤含量对阻燃 PET 力学性能的影响。

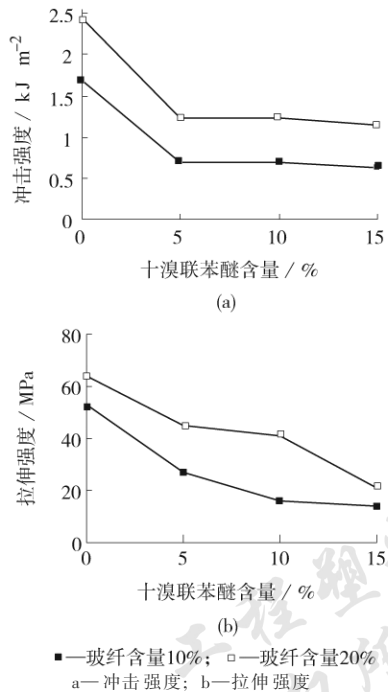


图 1 玻纤含量对阻燃 PET 力学性能的影响

由图 1 可以看出, 在相同的阻燃剂含量下, 玻纤含量越大, PET 的冲击强度、拉伸强度越高。这主要是由于玻纤在 PET 中起着骨架结构的增强作用。玻纤含量的增加, 使单位体积 PET 树脂内玻纤数量增加, 故在受到外力作用时, 玻纤能将作用能分散在较大的体积内, 产生应力银纹区, 能量被较大范围内的链段运动所吸收而转化为热能, 使材料难以发生破坏, 从而使力学性能得到提高。

由图 1 还可以看出, 玻纤含量一定时, 随阻燃剂用量增加, PET 的冲击强度、拉伸强度都下降。这是因为低分子阻燃剂的加入, 相当于减少了高分子材料的相对含量, 且两者相容性较差, 而低分子阻燃剂易形成应力集中点, 使该处的应力比平均应力大几倍甚至几十倍, 因而断裂从该处扩展, 导致整个材料被破坏, 使材料的力学性能降低。

另一方面, 由图 1 还可以看出, 当阻燃剂含量增加到一定程度后, 玻纤增强 PET 力学性能的下降趋于平稳, 这可能是由于阻燃剂在 PET 中起到一定成核剂的作用(由前面 DSC 分析所得), 使 PET 复合体系的结晶性能提高, 因而 PET 的力学性能基本不

变。

(2) 纳米成核剂对 PET 力学性能的影响

固定 PET、玻纤、阻燃剂、纳米成核剂的配比为 (66.5/20/13/0.5), 分别在模具温度 60、80℃注射成型, 考察纳米 MgO、纳米 SiO₂ 成核剂对 PET 力学性能的影响, 结果列于表 3。

表 3 不同模温下纳米成核剂对 PET 力学性能的影响

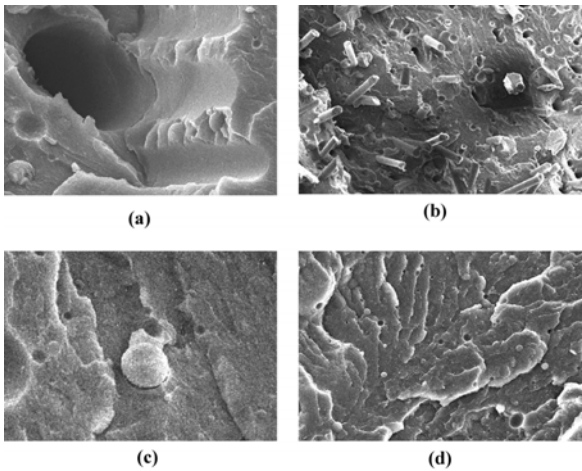
项目	PET/玻纤/ 阻燃剂/纳米 SiO ₂		PET/玻纤/ 阻燃剂/纳米 MgO	
	模温 60℃	模温 80℃	模温 60℃	模温 80℃
拉伸强度/MPa	26.7	25.4	24.2	28.4
冲击强度/kJ·m ⁻²	0.91	0.66	0.91	0.83
弯曲强度/MPa	52.1	57.3	61.6	59.4
最大弯曲力/N	86.8	92.2	102.7	92.4
弯曲弹性模量/GPa	4.7558	4.8309	4.8122	5.1814

由表 3 可以看出, 当用纳米 MgO 作成核剂时, 在 60℃或 80℃模温下注塑, 所得试样的冲击强度、弯曲强度、最大弯曲力、弯曲弹性模量都比用纳米 SiO₂ 作成核剂时稍好。

试验中还发现, 在单独添加成核剂纳米 SiO₂ 或纳米 MgO 的情况下, 模具温度分别为 60℃和 80℃时, 试样的拉伸强度、冲击强度、弯曲弹性模量差异不大。且在 60℃的模温下, 注塑过程中制品不粘贴在模具上, 不翘曲, 可以顺利脱模。这说明加入纳米成核剂后, 有可能使注塑模具温度进一步降低。

2.3 PET 的 SEM 照片

图 2 为不同 PET 体系不同放大倍数的 SEM 照片。



a—PET/玻纤/阻燃剂(67/20/13)体系放大 3000 倍;
b—PET/玻纤/阻燃剂(67/20/13)体系放大 300 倍;
c—PET/阻燃剂(87/13)体系放大 3000 倍;
d—PET/阻燃剂(87/13)体系放大 300 倍

图 2 不同 PET 体系不同放大倍数的 SEM 照片

由图 2a 中抽出玻纤的 PET 树脂残存孔洞的表面状态可以看出, 玻纤和 PET 树脂在界面处的粘结作用有限。由图 2b 可以看出, 玻纤呈圆柱体状, 在树脂基体中呈不规则均匀分布。此外, 在 PET 与阻燃剂的复合体系中(图 2c、图 2d), 阻燃剂呈颗粒状, 且分布较均匀。比较高放大倍数的 SEM 照片(图 2a、图 2c)可看出, 阻燃剂基本呈椭球形, 表面较光滑, 与树脂结合的界面清晰, 说明阻燃剂粒子与树脂基体间的粘结能力较低。

3 结论

(1) 玻纤在 PET 复合体系中的成核作用明显, 加入玻纤能使 PET 的结晶性能和部分力学性能显著提高。

(2) 阻燃剂在 PET 复合体系中也有一定的成核作用, 使得 PET 的力学性能降低, 但随着阻燃剂含量的增加, 玻纤增强 PET 的力学性能趋于平稳。

(3) 加入纳米 MgO、纳米 SiO₂ 成核剂后, 能明显

提高 PET 的结晶性能, 可降低 PET 的注塑模具温度, 制品脱模顺利, 不粘模。

参考文献

- 1 陈彦, 李育英, 何嘉松, 等. 成核剂和促进剂对聚对苯二甲酸乙二醇酯结晶的影响. 高分子学报, 1999, 27(4): 7
- 2 严海标, 陈名华, 酆华天. 聚合物/无机纳米复合材料的制备及应用. 工程塑料应用, 1999, 27(8): 38
- 3 郭卫红, 李盾, 唐颂超, 等. 纳米材料及其在聚合物改性中的应用. 工程塑料应用, 1998, 26(4): 11
- 4 欧国荣, 张德震. 高分子科学与工程实验. 上海: 华东理工大学出版社, 1998.
- 5 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
- 6 Frenzel H, Bunzel U, Pompe G. Influence of different glass fiber sizes on selected mechanical properties of PET/glass fiber composites. J Adhesion Sci Technol, 2000, 14: 651
- 7 Dekkers, Theodorus A M, Hamersma, et al. Polymer mixture comprising polyester, glass fiber, flame-retardant and filler. USP 5147920. 1992-09-15

INFLUENCE OF GLASS FIBRE, FLAME RETARDANT AND NANONUCLEATING AGENT ON THE PROPERTIES OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

Chen Jun, Lu Binfeng, Zang Huirui, Yao Wei, Chen Xianyi

(College of Materials Science & Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT The influence of glass fiber, flame retardant and nucleating agent on the crystallinity and mechanical properties of polyethylene terephthalate (PET) was investigated. The results showed that glass fiber and flame retardant had nucleating actions on PET and they could increase the crystallinity of PET. The mechanical properties of PET increased by adding glass fiber, while they decreased by adding flame retardant. The crystallinity of PET was markedly increased and the mould temperature was decreased by adding nanonucleating agent. The interfacial shapes of PET compound systems were observed by scanning electronic microscopy.

KEYWORDS polyethylene terephthalate, glass fiber, flame retardant, nanonucleating agent, crystallinity, mechanical property, mould temperature

优惠发售《2000~2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》光盘

应广大读者的要求, 我社已将中国工程塑料工业协会加工应用专委会历年论文集加工制作成光盘版, 光盘定价 150 元/盘。需购买的读者请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集光盘”。

“论文集光盘”主要包括以下内容:

- (1) 2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 337 页)及会议通讯录(约 200 人)
- (2) 2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 373 页)及会议通讯录(约 350 人)
- (3) 2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 351 页)及会议通讯录(约 250 人)
- (4) 2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集全文(正文 270 页)及会议通讯录(约 100 人)
- (5) 2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 339 页)及会议通讯录(约 200 人)

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031 传真: (0531) 5816706-808 5947355

电话: (0531) 5816706-805, 802, 801 5947355

银行汇款:

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行八一分理处

帐号: 1602001209014424079