

PET/蒙脱土纳米复合材料的增韧研究*

李 阳 郜君鹏 沈 勤 王依民 梁伯润

(东华大学材料学院, 上海 200051)

摘要 以聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 为基体, 以 (甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 共聚物为增韧剂, 采用熔融共混法制备了 PET/蒙脱土纳米复合材料。用广角 X 射线衍射仪、透射电子显微镜研究了复合材料的微观结构, 并测试了力学性能。结果表明, 所制得的纳米复合材料具有剥离型和插层型结构; 增韧剂及增容剂的引入都较大程度地提高了复合材料的缺口冲击强度, 而拉伸强度和弯曲强度基本不变; 纳米蒙脱土及增容剂的加入提高了纳米复合材料结晶性能。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯 蒙脱土 纳米复合材料 增韧剂 增容剂

近年来, 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料已成为一类新的材料, 以蒙脱土 (MMT) 为代表的层状硅酸盐被广泛应用到各类聚合物材料中, 制备出相应的纳米复合材料^[1~5]。MMT 由于具有特殊的层状结构, 经有机化处理后, 较少的添加量就能明显提高复合材料的力学性能。聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 具有优良的耐热性、耐化学药品性和良好的电性能, 并且价格低廉, 主要用于纤维、中空容器及食品包装。由于 PET 耐冲击性差, 结晶速度慢和吸水性大, 限制了其作为工程塑料应用。PET/MMT 纳米复合材料可由原位聚合法和熔融共混法制得, 分散的纳米 MMT 提高了复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、热变形温度和气体阻隔性, 同时也改善了复合材料的结晶性能^[6~8], 但冲击强度不但不提高, 反而随纳米蒙脱土含量的增加呈下降趋势^[9]。将 PET 与改性橡胶或弹性体共混是改善其冲击强度的一种方法^[10,11]。笔者选用 (甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 四元共聚物 (MABS) 为增韧剂, (乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯) 二元共聚物为增容剂, 采用熔融共混法制备了 PET/MMT 纳米复合材料, 使材料的韧性得到提高, 同时其它性能保持不变。

1 实验部分

1.1 原材料

PET: 特性粘度 $[\eta] = 0.82 \text{ dL/g}$, 上海金山石化股份有限公司;

MABS: GE 338, 美国 GE 公司;

(乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯) 共聚物: AX - 8900, 法国 Elf Atochem 公司;

有机 MMT: DK₂, 浙江丰虹粘土有限公司。

1.2 设备与仪器

双螺杆挤出机: TSSJ - 25/40 型, 四川晨光化工

研究院;

注塑机: HTB110XB 型, 浙江宁波海天塑料机械有限公司;

高速混合机: GH - 10 型, 北京华新科塑料机械有限公司;

广角 X 射线衍射 (WAXD) 仪: D/max2550VB/PC 型, 日本理学公司;

透射电子显微镜 (TEM) : TEM - 1200EXII 型, 日本 JEOL 电子公司;

超薄切片机: LKB - 5 型, 瑞典 LKB 公司;

扫描电子显微镜 (SEM) : JSM - 5600LV 型, 日本 EJOL 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC - 7 型, 美国 Perkin-Elmer 公司;

电子多功能试验机: CMT5204 型, 天水三思新技术有限公司;

摆锤冲击仪: P/N 6957.000MN1 型, 德国 Ceast 科学仪器公司。

1.3 PET/MMT 复合材料及试样制备

将 PET 在 120℃ 真空干燥 48 h, 有机 MMT 于 80℃ 真空干燥 6 h, 然后按表 1 配比分别加入到高速混合机里搅拌混合后, 用双螺杆挤出机共混造粒。粒料在 120℃ 下干燥 12 h 后, 用注塑机在注塑压力 50 MPa、机筒温度 250 ~ 260℃, 注射时间 2 s 的条件下注塑成 ASTM 标准试样。拉伸和热变形试样的保压时间为 25 s, 冲击和弯曲试样的保压时间为 15 s。制得的试样在室温放置 24 h 后用于性能测试。

1.4 性能测试与表征

WAXD 测试: CuK_α 射线, Ni 滤波, 辐射管电压

表1 PET / MMT 纳米复合材料配方

试 样	配 比		
	有机 MMT/份	MABS/份	增容剂/份
1 [#]	0	5	0
2 [#]	0	10	0
3 [#]	0	20	0
4 [#]	0	19	1
5 [#]	0	18	2
6 [#]	1	20	0
7 [#]	3	20	0
8 [#]	5	20	0
9 [#]	3	19	1
10 [#]	3	17	3
11 [#]	3	15	5
12 [#]	1	18	2

注: PET 为 100 份。

40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速率 1.5°/min, 扫描范围 2°~10°。

TEM 测试: 切片厚 80~100 nm, 加速电压为 120 kV。

SEM 观察: 在真空镀膜机中对标准试样的缺口冲击断面喷金, 然后用 SEM 对断面进行观察并拍照。

DSC 分析: 升降温速率为 10℃/min, 温度范围 30~290℃。

材料力学性能测试: 拉伸强度按 ASTM D 638-91 测试; 弯曲强度按 ASTM D 790-92 测试; 缺口冲击强度按 ASTM D 256-92 测试。

2 结果与讨论

2.1 PET/MMT 纳米复合材料的性能表征

(1) WAXD 分析

有机 MMT 及 PET/MMT 的 X 射线衍射图见图 1。从图 1a 可看出, 有机 MMT 在 2θ=3.36°处出现很强的衍射峰, 根据 Bragg 方程可以算出有机 MMT 片层间的距离。

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{1}$$

式中: d——硅酸盐片层之间的平均距离, nm;

θ——衍射角, (°);

λ——入射 X 射线波长, λ=0.154 nm;

n——衍射级数。

计算得有机 MMT 层间距为 2.63 nm。

与有机 MMT 相比, 6[#]试样无明显的衍射峰, 7[#]和 8[#]试样的衍射峰向小角方向移动, 2θ分别为 2.49°和 2.69°, 相应的 MMT 层间距为 3.53 nm 和 3.27 nm。7[#]和 8[#]试样中有有机 MMT 层间距明显增大, 说明 PET 大分子链已进入有机 MMT 层间, 得

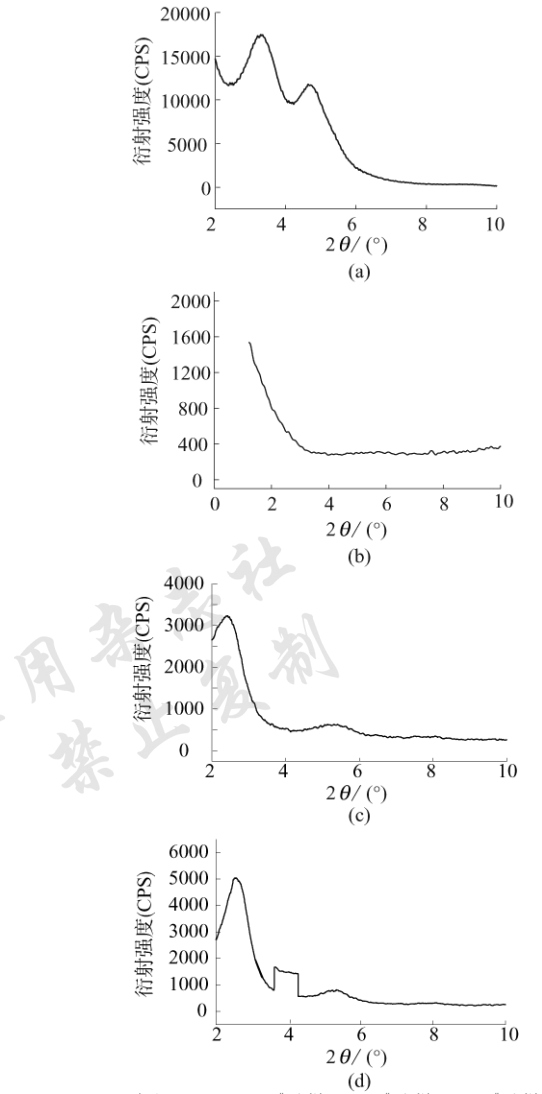
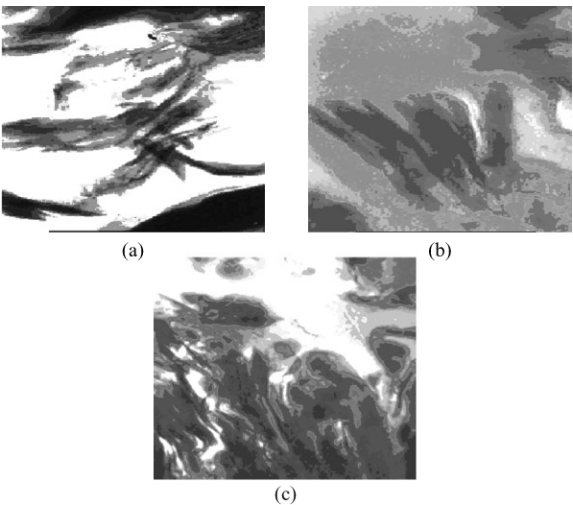


图1 有机 MMT 及 PET/MMT 的 X 射线衍射图

到插层型纳米复合材料。6[#]试样曲线光滑, 没有观察到衍射峰, 这可能是由于有机 MMT 的层间距较大, 超过了 4~5 nm, X 衍射检测不到, 说明 MMT 片层已经剥离, 得到剥离型纳米复合材料。

(2) TEM 分析

PET/MMT 的透射电镜照片见图 2。从图 2 可看出, 有机 MMT 含量为 1 份时的大部分 MMT 片层 (黑色部分) 已剥离。从图 2b 可看出, 当有机 MMT 含量增加至 3 份时, 部分次级粒子间发生剥离, PET 分子插层进入 MMT 的片层间, 但 MMT 片层不够松散, 层间距较小, 没有 6[#]试样的 MMT 片层在基体中分散得好。在图 2c 中, 8[#]试样的 MMT 晶粒在熔融插层中被挤压扭曲变形, 片层间并不松散, 虽然晶粒周边片层间已被插层, 但中间部分插层效果不好, 与 WAXD 结果相一致。



a—6[#] 试样; b—7[#] 试样; c—8[#] 试样

图 2 PET/MMT 的透射电镜照片

2.2 PET/MMT 纳米复合材料的力学性能

表 2 为 PET/MMT 纳米复合材料的力学性能。

表 2 PET/MMT 纳米复合材料的力学性能

试样	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa	缺口冲击强度 / J · m ⁻¹
1 [#]	50	140	105	1.76	23
2 [#]	47	230	80	1.58	104
3 [#]	45	240	69	1.38	316
4 [#]	45	400	71	1.39	335
5 [#]	43	440	68	1.48	388
6 [#]	45	150	78	1.60	103
7 [#]	49	110	65	1.55	65
8 [#]	48	30	77	1.55	32
9 [#]	46	27	75	1.62	65
10 [#]	43	37	73	1.58	90
11 [#]	43	47	66	1.43	108
12 [#]	42	25	72	1.50	148

由表 2 中 1[#] ~3[#] 试样可看出, 随着 MABS 含量的增加, 材料的冲击强度显著提高。特别是当 MABS 的含量达到 20 份时, 共混物的冲击强度达到了 316 J/m。这可以解释为, 当弹性体 MABS 含量较少时, 材料受到外力作用, 弹性体 MABS 引发的银纹和剪切带不能被有效地阻止, 发展成破坏性裂纹而导致材料破坏。当 MABS 的含量增加到 20 份时, 弹性体 MABS 产生的应力场相互交叠, 引发的银纹和剪切带能够被有效地阻止和转向, 材料的冲击强度得以大幅度提高^[12]。从 1[#] ~3[#] 试样的其它力学性能来看, 随着 MABS 含量增加, 材料的拉伸强度小幅度降低, 断裂伸长率显著提高, 弯曲强度与弯曲弹性模量都呈降低趋势。

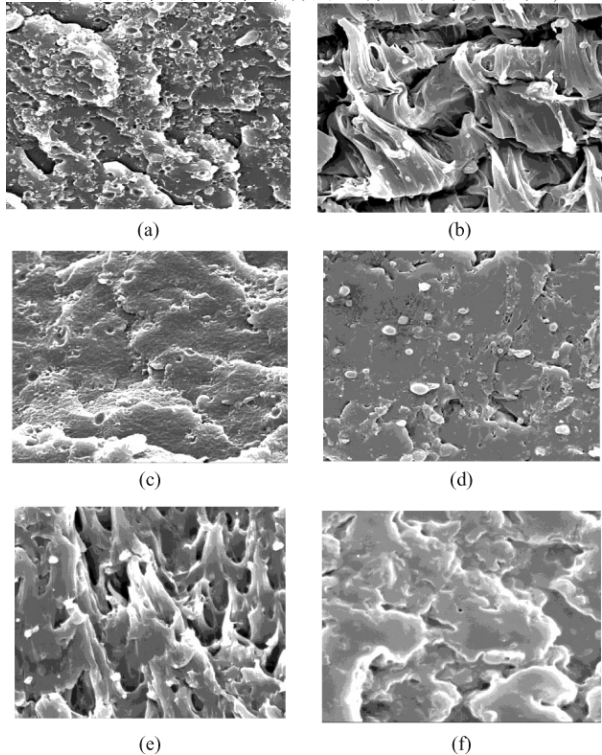
对于 MABS 含量相同、MMT 含量不同的 6[#] ~8[#] 试样, 随着 MMT 含量的增加, 拉伸强度、弯曲强度

和弯曲弹性模量变化不大, 缺口冲击强度和断裂伸长率则逐渐降低。其原因可能是 MMT 含量增加, 其在基体中的分散性变差, 且与弹性体的相容性差引起的。

与不含增容剂的 3[#] 试样相比, 4[#] 和 5[#] 试样的韧性和断裂伸长率都有了大幅度的提高。9[#]、10[#]、11[#] 试样中均含有 3 份的有机 MMT, 随着增容剂含量的增加, 材料的韧性呈上升趋势, 但拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量有小幅度降低。这可能是由于反应性增容剂中环氧基团与 PET 及 MMT 中有机处理剂发生了化学反应, 提高了共混物的相容性, 改善了界面粘接性, 从而改善了复合材料的冲击性能^[13]。

2.3 共混物冲击断面的形态结构

图 3 为部分试样冲击断面的 SEM 照片。从图 3b 可看出, 当 MABS 含量为 20 份时, 断面塑性形变较大, 基体发生了剪切屈服, 呈韧性断裂; 而图 3a 中基体形变较小, 呈脆性断裂。图 3d 试样的 MMT 含量为 5 份, 断面光滑, 表面可见大颗粒弹性体, 呈明显脆断; 而图 3c 试样的 MMT 含量为 1 份, 断面有一定的裂纹与形变, 可见 MMT 的增加损害了基体的耐冲击性。由图 3e 可知, 增容剂的加入较大地提高了基体的耐冲击性, 冲击断面基体塑性形变很大, 呈



a—1[#] 试样; b—3[#] 试样; c—6[#] 试样; d—8[#] 试样; e—5[#] 试样; f—11[#] 试样

图 3 PET/MMT 纳米复合材料冲击断面 SEM 照片

完全屈服状态,与表 2 的高冲击强度一致。由图 3f 可知,11[#]试样的断面相界面模糊,断面上已经很难观察到完整的弹性体粒子及其脱离基体后留下的光滑空洞,这是因为增容剂所含的环氧基团与 PET 分子末端的羟基或羧基通过反应在界面形成的共聚物改善了体系的相容性,从而提高了界面的相互作用。

2.4 PET/MMT 纳米复合材料的结晶性能

PET 为半结晶性高聚物,分子链刚性大导致其结晶速率缓慢。在制备工程塑料时,以 PET 为基体的复合材料的结晶性能对其力学性能有较大影响,笔者用 DSC 考察了不同共混物的结晶行为,所得数据见表 3。弹性体 MABS 对共混体系冷结晶温度影响不大,而 MMT 的加入降低了冷结晶峰温度(T_c),弹性体和 MMT 都降低了体系的结晶熔融峰温度(T_m),MMT 和增容剂都提高了共混物的热结晶峰温度(T_{mc})。从结晶度一栏可以看出,PET 在共混体系中的结晶度较纯 PET 有所降低,但是随着弹性体 MABS 含量的增加,PET 在共混体系中的结晶度又逐渐提高;加入 MMT 后的三相体系中 PET 结晶度也呈上升趋势,并且比两相体系高。随着增容剂的加入,PET 的结晶度较其它共混体系有了很大提高。

表 3 PET/MMT 纳米复合材料的结晶性能

试样	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_{mc} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{mc} / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$X_c / \%$
PET	122.25	15.24	257.13	-42.15	188.73	53.59	20.05
1 [#]	124.60	22.50	243.32	-31.51	193.40	44.65	7.04
2 [#]	126.68	20.71	243.28	-31.85	189.16	37.33	9.14
3 [#]	125.76	19.83	243.97	-30.34	188.69	34.68	9.40
6 [#]	122.44	19.88	245.40	-30.06	193.90	41.44	8.43
7 [#]	118.18	20.43	244.36	-31.03	195.95	38.70	9.70
8 [#]	117.38	19.80	244.96	-32.23	199.14	40.67	11.58
11 [#]	121.15	15.52	256.18	-40.40	200.08	34.56	22.81
12 [#]	122.06	21.56	256.60	-41.50	198.79	42.15	17.98

注: H_c —冷结晶焓; ΔH_m —熔融焓; ΔH_{mc} —热结晶焓; X_c —PET 的结晶度。

3 结论

- (1) WAXD 和 TEM 测试结果表明,用熔融共混法可制备 PET/MMT 纳米复合材料,当有机 MMT 含量为 1% 时,有较好的分散效果。
- (2) 弹性体 MABS 的加入使 PET 韧性显著提高,并随着弹性体含量的增加呈上升趋势;随着蒙脱

土含量的增加,材料的韧性呈下降趋势,而拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量变化不大;在共混体系中加入增容剂可以改善弹性体、蒙脱土与 PET 基体的相容性,提高了材料的韧性。

(3) 弹性体和蒙脱土使 PET 在共混体系中的结晶度降低,增容剂的加入可提高复合材料的结晶性能。

参考文献

- 1 Tien Y I, Wei K H. Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios. *Polymer*, 2001, 42: 3 213
- 2 Tien Y I, Wei K H. High-tensile-property layered silicates/polyurethane nanocomposites by using reactive silicates as pseudo chain extenders. *Macromolecules*, 2001, 34: 9 045
- 3 Huang X, Brittain W J. Synthesis and characterization of PMMA nanocomposites by suspension and emulsion polymerization. *Macromolecules*, 2001, 34: 3 255
- 4 Salahuddin N, Shehata M. Poly(methyl methacrylate) montmorillonite composites: preparation, characterization and properties. *Polymer*, 2001, 42: 8 379
- 5 Park C I, Park O O, Lim J G, et al. The fabrication of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties. *Polymer*, 2001, 42: 7 465
- 6 张国耀,易国祯,吴立衡,等.聚对苯二甲酸乙二酯/蒙脱土纳米复合材料的制备和性能. *高分子学报*, 1999(3): 309
- 7 蔡亮珍,章永化,赵建青.改性蒙脱土对 PET 吹塑瓶阻隔性的影响. *工程塑料应用*, 2002, 30(5): 5
- 8 白小丽,王亚明,李傅,等.用 DSC 评价 PET/粘土纳米复合材料的结晶性能. *郑州大学学报(工学版)*, 2002, 23(3): 91
- 9 漆宗能,柯扬船,李强,等.一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料及其制备方法. CN 1272513. 2000-11-14.
- 10 Mouzakis D E, Papke N, Wu J S, et al. Fracture toughness assessment of poly(ethylene terephthalate) blends with glycidyl methacrylate modified polyolefin elastomer using essential work of fracture method. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79: 842
- 11 Wendy L, Gabriel G. Ultimate mechanical properties of rubber toughened semicrystalline PET at room temperature. *Polymer*, 2002, 43: 5 679
- 12 Binda N, Marresi P, Bastide S, et al. Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral fillers. *Composite Sci Tech*, 1998, 58(5): 747
- 13 Heino M, Kirjava J, Hietaoja P, et al. Compatibilization of polyethylene terephthalate/polypropylene blends with styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) block copolymers. *J Appl Polym Sci*, 1997, 65: 241

TOUGHENING MODIFICATION OF PET/MMT NANOCOMPOSITES

ABSTRACT With poly(ethylene terephthalate) (PET) as the matrix, methylmethacrylate /co/acrylonitrile/co/butadiene/styrene copolymer(MABS) as the toughener, PET/MABS/MMT nanocomposites were prepared by melt blend in a co-rotating twin screw extruder. WAXD and TEM were used to study the microstructure of nanocomposites, and the mechanical properties were tested. The results indicated that the “exfoliated” and “intercalated” nanocomposites were obtained. With the addition of toughener and compatibilizer notched impact strength of the nanocomposites were highly improved, while the tensile strength and flexural strength were almost invariable. Crystallinity of the nanocomposites were improved by adding MMT and compatibilizer.

KEYWORDS poly(ethylene terephthalate) , montmorillonite, nanocomposite, toughener, compatibilizer

PVC-U 新型发泡剂研发成功

近日,河南省禹州市中凯塑料助剂厂成功开发出专用发泡剂——改性对甲苯磺酰氨基脲。该产品分解温度为 190~200℃,具有较高的初始分解速率和平稳可控的分解过程,以及分解较为完全的特性,是一种性能优异的硬聚氯乙烯(PVC-U)发泡制品专用发泡剂。

由于 PVC-U 没有添加增塑剂,熔融温度相对较高,如果发泡剂在 PVC-U 熔融之前分解,会使熔体产生脉动现象,导致发泡体表面粗糙。改性对甲苯磺酰氨基脲初始分解温度为 190℃,与 PVC-U 熔融过程相适应,从而避免了这种现象

的发生。这种发泡剂在高速捏合过程即行加入,而无提前分解现象,从而有利于发泡剂在 PVC-U 混配料中的充分分解。

采用普通的挤出成型设备生产 PVC-U 结皮微发泡管件,设备投资少,生产成本低,深受管材生产厂家的欢迎。但如果采用普通发泡剂,工艺难以掌握,管材内壁质量更难控制,制品合格率低。而将改性对甲苯磺酰氨基脲应用于 PVC-U 微发泡管材的生产过程,则可很好地解决这一问题。由于发泡剂分解温度窄且进入定型套前分解完全,从而使生产工艺较容易控制,管材内外壁光滑,发泡倍率可控,生产稳定性好。(张其超)

欢迎订阅《工程塑料应用》和《化学分析计量》

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社办理《工程塑料应用》和《化学分析计量》的订阅手续;请注明订阅期刊名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》,国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,荣获首届、第二届国家期刊奖等 19 项国家、省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2005 年定价 7.5 元/期,全年 90 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986~1989	16	0.825	13.2	23
1990~1992	12	1.4	16.8	27
1993、1994	10	2.4	24	34
1995	6	2.8	16.8	27
1996	6	4	24	34
1997	6	5	30	40
1998	12	3.5	42	52
1999	12	4	48	58
2000	12	5	60	70
2001	12	5.5	66	82(两本)
2002	12	6	72	88(两本)
2003	12	6.5	78	94(两本)
2004	12	7	84	100(两本)
2005	12	7.5	90	106(两本)
合计	152		664.8	700(优惠)

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

《化学分析计量》,国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊荣获多項部委级优秀期刊奖,被美国化学文摘(CA)收录。2005 年定价 7.5 元/期,全年 45 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号~1998	9	4	36	46
1999	4	3.5	14	68
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	76
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	97
2005	6	7.5	45	
合计	47		247	260(优惠)