

稀土氧化镧对 PET 结晶行为和力学性能的影响

郭 涛 王炼石

蔡彤旻 曾祥斌

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640) (广州金发科技股份有限公司, 广州 510520)

摘要 研究了稀土氧化镧对 PET 结晶行为和力学性能的影响, 并与另一种成核剂和 PET 组成的体系进行了对比。结果表明, 稀土氧化镧明显提高了 PET 的冲击强度和拉伸强度, 并且改善了 PET 的结晶性能, 从而有利于加工性能的改善。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯 氧化镧 结晶行为 力学性能

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是一种力学性能优异的工程塑料,被广泛地用于生产聚酯瓶和薄膜等制品^[1]。但是由于 PET 加工性能和力学性能受结晶行为的影响,所以在工程塑料中的应用受到限制^[2]。为促进 PET 的结晶,在加工中通常采用添加成核剂的方法。根据一些研究者对 PP 等塑料添加稀土氧化物的研究^[3],笔者在 PET 中添加氧化镧(La_2O_3),研究其对 PET 结晶行为和力学性能的影响,并与另一种常用成核剂(NA)的作用进行了对比,为用稀土改性塑料的研究提供新思路。

1 实验部分

1.1 原材料

PET 树脂: 特性粘度 0.82 dL/g, 北京燕山石油化工公司;

La_2O_3 : 纯度 99.9%, 广州珠江冶炼厂;

成核剂 NA(有机羧酸钠盐): 市售。

1.2 仪器设备

双螺杆挤出机: SJSH-30 型, 南京橡塑机械厂;

注塑机: SZ-160/80NB 型, 北京塑料机械厂;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC 2910 型, 美国 TA 公司;

万能材料试验机: Instron1122 型, 美国 Instron 公司;

悬臂梁冲击试验机: CPJ-4 型, 承德试验机厂。

1.3 试样制备

将干燥好的 PET 树脂、 La_2O_3 或成核剂按配比预混后在双螺杆挤出机中熔融挤出造粒; 所得粒料用注塑机注塑成标准试样, 分别用于拉伸、冲击测试。

1.4 性能测试

DSC 分析 先将样品迅速升温至 300℃, 保持 10 min 消除热历史, 然后以 10℃/min 的降温速率降至室温, 记录结晶放热曲线, 继续以 10℃/min 的升

温速率升至 300℃, 记录熔融吸热曲线, 所有测试在 N_2 保护下进行。

力学性能 拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试; 冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 La_2O_3 对 PET 结晶行为的影响

PET、PET/NA 和 PET/ La_2O_3 三种材料经 300℃ 熔融后以 10℃/min 降温结晶的 DSC 分析结果见表 1。

表 1 PET、PET/NA 和 PET/ La_2O_3 的 DSC 结晶数据

项 目	纯 PET	PET/NA	PET/ La_2O_3		
		100/3	100/1	100/3	100/5
$T_c/^\circ\text{C}$	179.5	202.4	212.1	213.6	212.9
$\Delta H_c/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	37.9	37.4	45.6	51.5	50.0
S_i	7.6	9.6	9.8	10.2	10.0
ΔW	5.8	7.1	6.1	6.5	6.7

注: T_c —结晶温度; ΔH_c —结晶热焓; S_i —结晶峰高温端斜率; ΔW —结晶峰半峰宽。

由表 1 可看出, T_c 是产生显著变化的参数之一, PET/NA 的 T_c 比纯 PET 升高了 23℃ 左右, PET/ La_2O_3 的 T_c 变化则更为明显, 比纯 PET 升高了 33℃ 以上。与 NA 相比, La_2O_3 的加入使 PET 能够在更高温度下结晶, 从而更有利于加工性能的改善。结晶热焓 ΔH_c 与结晶度有关, 可以用来表征体系的结晶度。PET/ La_2O_3 的 ΔH_c 普遍高于 PET/NA, 说明 La_2O_3 的成核能力比 NA 更强。 S_i 用来表征聚合物结晶成核的速率, S_i 越大, 表明成核速率越大。三种复合材料的 S_i 值大小依次为 PET/ La_2O_3 > PET/NA > PET, 表明 La_2O_3 是一种有效的成核剂。结晶峰半峰宽 ΔW 是表征晶粒大小分布的参数, 其值越大, 晶粒大小的分布则越宽, PET/ La_2O_3 、PET/NA 的 ΔW 均比 PET 大, 但 PET/NA 的增加更为明显, 说明 NA 使 PET 结晶完善性变差, 易生成大小不均匀的晶粒。

从表1还可看出,各种结晶参数随着 La_2O_3 用量的增加呈现有规律的变化,当 PET/ La_2O_3 为 100/3 时,试样的结晶能力最强。

2.2 La_2O_3 对 PET 熔融行为的影响

表2是 PET、PET/NA、PET/ La_2O_3 三种材料等速结晶后升温至 300℃ 熔融过程的 DSC 分析结果。由表2可看出,成核剂 NA 的加入降低了 PET 的熔融温度 T_m ,而不同用量 La_2O_3 的 T_m 基本与纯 PET 持平,说明 La_2O_3 对材料的热性能无影响。H. N. Beck 等^[4]认为“过冷温度” ΔT 可用来定性反映结晶情况:过冷温度越小,聚合物越容易在高温结晶,结晶速度越快,反之则越慢。添加不同量 La_2O_3 后 PET 的过冷温度比纯 PET 减少了 40℃ 左右,说明试样的结晶速度大大提高。

表2 PET、PET/NA 和 PET/ La_2O_3 的 DSC 熔融数据

项 目	纯 PET	PET/NA		PET/ La_2O_3	
		100/3	100/1	100/3	100/5
$T_m / ^\circ\text{C}$	255.5	243.3	255.0	252.1	253.6
$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	36.6	36.2	43.5	50.6	49.5
$\Delta T / ^\circ\text{C}$	76.0	40.9	42.9	38.5	40.7

注: T_m —熔融温度; ΔH_m —熔融热焓; $\Delta T = T_m$ 与 T_c 之差 ($T_m - T_c$),称为过冷温度。

2.3 La_2O_3 对 PET 冲击强度的影响

图1为 NA 和 La_2O_3 用量对 PET 冲击强度的影响。作为 PET 的常用成核剂,NA 除了对结晶成核起作用外,还能改善 PET 的冲击性能。从图1可见,每 100 份 PET 中添加 2 质量份 NA 时, PET/NA 的冲击强度最高,比 PET 试样增加了 29%。 La_2O_3 对冲击强度的影响则更为明显,随着用量的增加,试样的冲击强度显著提高,当 La_2O_3 为 3 质量份时,曲线出现峰值,达 5.3 kJ/m^2 ,比 PET 试样增加 56%,说明 La_2O_3 对 PET 起到了增韧作用。

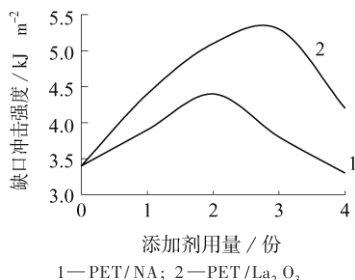


图1 La_2O_3 及 NA 用量对 PET 冲击强度的影响

据报道,稀土氧化物对 PP 有优良的成核作用,且对 PP 的冲击性能有所影响^[5]。PET 与 PP 同属结晶性塑料, La_2O_3 对 PET 的作用应与 PP 相似。从 La_2O_3 对 PET 结晶行为的影响可知, La_2O_3 提高了材

料的结晶速度,并可提供带有自由能的晶核,促进 PET 结晶结构的细化,可提高 PET 的冲击强度。

2.4 La_2O_3 对 PET 拉伸强度的影响

图2示出了 NA 与 La_2O_3 的用量对 PET 拉伸强度的影响。由图2可以看出,NA 使体系的拉伸强度降低,且随着 NA 用量的增加呈现下降的趋势,但降低的幅度不大。PET/ La_2O_3 的拉伸强度则普遍高于 PET/NA,当 La_2O_3 为 1 质量份时达到 67.1 MPa,进一步增加用量时,拉伸强度略有降低。从结晶行为的分析可知, PET/ La_2O_3 的结晶速率高于 PET 和 PET/NA,即 La_2O_3 使 PET 晶体大小尺寸更均匀,晶粒排列更致密,减少了体系的缺陷,从宏观上表现出力学性能有一定提高。而 NA 的成核机理与 La_2O_3 的异相成核不同,它主要是进行“化学成核”,除了能够提供晶核之外,还会促使 PET 分子链发生断裂,引起局部分子降解,所以 PET 的拉伸强度有所降低。

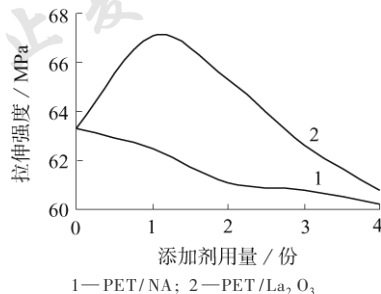


图2 La_2O_3 及 NA 用量对 PET 拉伸强度的影响

La_2O_3 属典型的稀土氧化物,它能够对聚合物尤其结晶性塑料的分子链段起诱导效应,从而增加材料破坏时的受力点,使材料的力学性能明显提高^[6]。另外,与以往的研究^[7,8]对比发现,稀土氧化物对 PET 的改性效果比 PP 更为明显,这是因为 PET 的分子链上和链端都富含易与稀土离子配位的基团,使稀土改性 PET 产生更显著的效果。

3 结论

(1) DSC 分析表明, La_2O_3 的加入显著影响了 PET 的结晶行为,使结晶温度升高了 23℃,结晶速率和结晶度有不同程度的提高;与 PET/NA 相比, PET/ La_2O_3 具有更强的结晶能力。

(2) La_2O_3 对 PET 起到了增韧作用,当其用量为 3 质量份时可提高冲击强度达 47%,而 NA 对 PET 冲击性能的影响不如 La_2O_3 显著。

(3) La_2O_3 的加入使 PET 的拉伸强度有所提高,最高达到 67.1 MPa;由于成核机理的不同,随着 NA 用量的增加, PET 的拉伸强度普遍降低。

参考文献

1 韩亚东. PET 树脂的生产状况及其发展趋势. 塑料工业, 1988 (6) : 4

2 谢涛, 欧阳万均. PET 共混改性研究. 广州化学, 2001(1) : 47

3 叶春民, 唐功本, 刘景江. 氧化钨填充聚丙烯的等温结晶动力学研究. 高分子学报, 1996(2) : 178

4 Beck H N, Ledbetter H D. DTA study of heterogenous nucleation of crystallization in polypropylene. Appl Polym Sci, 1965(9) : 2 131

5 叶春民, 刘景江, 唐功本. 超微氧化钨填充聚丙烯的结晶行为. 塑料工业, 1994(5) : 45

6 刘景江, 唐功本, 周华荣. 稀土氧化物对聚丙烯晶型和动态力学性能的影响. 应用化学, 1993(3) : 20

7 郭涛, 王炼石, 蔡彤旻, 等. 钨化物改性超细碳酸钙对聚丙烯的增韧研究. 塑料工业, 2003(5) : 13

8 曲桂杰, 刘景江, 唐功本. 稀土氧化物填充聚丙烯复合材料的研究. 高分子材料科学与工程, 1991(6) : 102

EFFECT OF La₂O₃ ON THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR AND MECHANICAL PROPERTY OF PET

Guo Tao, Wang Lianshi

(College of Material Science and Engineering, South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640, China)

Cai Tongmin, Zeng Xiangbin

(Guangzhou Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510520, China)

ABSTRACT The effect of La₂O₃ on the crystallization behavior and mechanical property of polyethylene terephthalate(PET) was studied, and compared with PET filled a type of nucleating agent system. The result showed that La₂O₃ enhanced the impact strength and tensile strength of PET notably, and the crystallization property were also improved, so it was useful to improve the processability and mechanical property.

KEYWORDS polyethylene terephthalate, La₂O₃, crystallization behavior, mechanical property

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

2004 年期刊征订工作已经开始, 欢迎您去邮局办理明年《工程塑料应用》和《化学分析计量》的订阅手续, 漏订读者也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅, 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。2004 年定价 7 元/期, 全年 84 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
2002	12	6	72	88
2003	12	6. 5	78	94
2004	12	7	84	100
合计	140		574. 8	729

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。本刊荣获多项部委级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2004 年定价 7 元/期, 全年 42 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	
合计	41		202	190