

PET/纳米 TiO_2 复合材料流变性和力学性能的研究

高翔 毛立新 李 宁 李 俊

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要 通过二步熔融共混法制备了 PET/纳米 TiO_2 复合材料。使用毛细管流变仪、万能材料拉力机、冲击试验仪等研究了复合材料的流变性与力学性能, 并借助扫描电子显微镜对其冲击断面形貌进行了观察。发现加入纳米 TiO_2 粒子明显降低了 PET 的熔体粘度, 并且其流动曲线形状发生了明显改变。在较低和较高剪切速率区, PET/纳米 TiO_2 体系的粘度随剪切速率的变化趋于平缓; 而在中等剪切速率区, 其流动行为表现出假塑性流体特性。较低填充量下, 纳米 TiO_2 对基体有一定的增韧增强作用, 填充 3% 时材料的屈服和断裂强度提高了约 25%; 填充 1% 时材料的缺口冲击强度提高了约 15%。

关键词 纳米 TiO_2 聚对苯二甲酸乙二酯 流变性能 力学性能

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 是一种重要的合成材料, 被广泛应用于化纤、轻工、机械、电子、感光、食品包装等领域^[1]。但是由于刚性链结构导致其在加工模温 (70 ~ 110 °C) 下结晶速度过慢、耐冲击性及加工性能差, 从而限制了在工程塑料方面的应用。关于 PET 共混改性的研究大多集中在提高其加工和冲击性能方面^[2~4]。纳米粒子由于平均粒径小、比表面积大、表面能高, 显示出独特的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应等特性。近年来, 人们利用纳米技术对 PET 进行改性, 显著提高了 PET 的性能并扩大了其应用范围^[5]。笔者对 PET/纳米 TiO_2 复合材料的加工流变性能及力学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料

有机改性纳米 TiO_2 : 工业品, 北京化大天瑞纳米材料技术有限公司;

PET 树脂: HVPET, $[\eta] = 0.82 \text{ dL/g}$, 北京燕山石油化工公司;

大分子分散剂: 市售。

1.2 主要设备

双螺杆挤出机: ZSK - 25WLE 型, 德国 WP 公司;

注塑机: CJISONC - II 型, 顺德震德塑料机械厂有限公司;

万能材料拉力机: Instron - 1185 型, 英国 Instron 公司;

冲击试验仪: UJ - 40 型, 承德试验机厂;

透射电子显微镜 (TEM): TEM - 800 型, 日本日立公司;

扫描电子显微镜 (SEM): M - II 型, 英国剑桥公

司;

塑化仪: PLV - 151 型, 德国 Brabender 公司;

毛细管流变仪: Instron - 3211 型, 毛细管直径 $D_c = 0.1154 \text{ cm}$, 毛细管长度 $L_c = 2.0122 \text{ cm}$, 英国 Instron 公司。

1.3 试样制备

采用两步熔融共混法制备 PET/纳米 TiO_2 复合材料。先将 PET 树脂在 140 °C 真空烘箱中干燥 12 h。将干燥好的 PET 树脂、大分子分散剂、纳米 TiO_2 按一定质量比在高速搅拌机中混匀, 再用双螺杆挤出机熔融共混造粒, 制得母料。将母料干燥后与 PET 树脂混匀, 于同样条件下在双螺杆挤出机中熔融共混造粒。机筒各段温度分别为 250、255、270、270、265 °C (机头), 螺杆转速为 150 r/min。所得粒料经再次干燥后在注塑机上注塑成标准试样。

1.4 性能测试

流变性能: 用毛细管流变仪测试, 测试温度分别为 250、260、270、280 °C, 活塞下降速度为 0.06、0.2、0.6、2、6、20 cm/min。

力学性能: 拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试; 冲击性能按 GB/T 1843 - 1996 测试。

断面形貌: 将冲击试样断面表面喷金后用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 流变性能研究

2.1.1 流动曲线分析

图 1 为 270 °C 下, 不同纳米 TiO_2 含量的 PET/纳米 TiO_2 复合材料的 $\lg \eta \sim \lg \dot{\gamma}$ 流动曲线。由图 1 看

出,在相同的剪切速率下, PET/纳米 TiO₂ 体系的粘度比纯 PET 的粘度低,并且在高剪切速率下,随 TiO₂ 含量的增加,体系的粘度降低。这说明纳米 TiO₂ 的加入在一定程度上改善了 PET 的加工性能。这种较少填料含量下体系粘度降低的情况与雷鸣等^[6] 研究滑石粉、CaCO₃ 等无机填料对 PET 流变性能影响时的报道类同。可能的原因有两个,一是在较低的含量下,经过双螺杆二次共混的剪切作用,纳米 TiO₂ 得到了较均匀的分散。由于纳米粒子比表面积大、活性高,可与 PET 基体间形成良好的物理、化学结合,这种界面结合效应会使分子链的柔顺性降低,缠结密度下降,从而引起表观粘度的降低^[7,8]。二是与填料表面处理有关^[9]。表面处理剂结合在无机填料表面,增加了其与基体的相容性和界面结合力,更有利于保持填料在基体中的良好分散状态。在这种分散状态下,填料含量越高,与基体树脂结合的机会越多,从而出现图 1 中高剪切速率下随纳米 TiO₂ 含量增加体系粘度降低的结果。

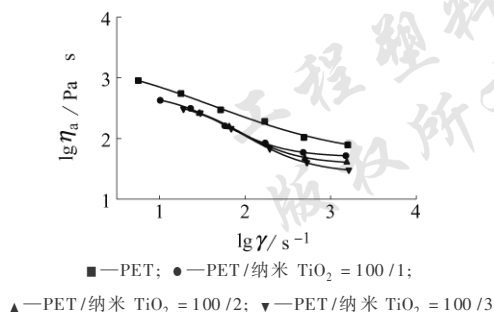


图 1 不同纳米 TiO₂ 含量的 PET/纳米 TiO₂ 复合材料

流动曲线 (270℃)

从图 1 还可看出,与纯 PET 树脂相比,填充纳米 TiO₂ 后体系的流动曲线形状发生明显变化。对于纯 PET 树脂,随着剪切速率的增加,剪切粘度连续下降,呈明显的假塑性流体特征;而对于 PET/纳米 TiO₂ 体系,随着剪切速率的增加,剪切粘度下降的幅度由小→大→小,即在中等剪切速率区,其流动行为明显表现为假塑性流体的特性,剪切粘度随剪切速率的增加而降低;但在较低和较高剪切速率区,剪切粘度随剪切速率的变化趋于平缓。产生这种差别在于二者的流动机理不同。在 PET/纳米 TiO₂ 悬浮体系中,可能不同程度地存在三种作用力^[10]。首先是源于 TiO₂ 颗粒间自身相互作用的胶体力。第二种是造成颗粒不停地运动的布朗随机力,它与颗粒的体积有很大关系。第三种力是作用于颗粒的粘性力,这种力正比于颗粒与周围流体的局部速度差。

粘性力对 PET/纳米 TiO₂ 悬浮体系粘度的影响是通过连续相 PET 的粘度来实现的。这三种力作用的结果会使 PET/纳米 TiO₂ 悬浮体系流动时形成一种结构。流体缓慢流动时,布朗力占优势,颗粒分布不受影响,保持静止时的随机状态,粘度较高但保持恒定,使得此时粘度随剪切速率的变化不明显;当剪切速率逐渐增大后,速度造成颗粒沿流动方向定向,颗粒流动时比低剪切时要自由,表现为剪切变稀。在较高剪切速率下,颗粒高度定向,形成不同的颗粒层,层间是连续的 PET 熔体,粘度达到最低且维持平衡。

2.1.2 温度对流变性能的影响

图 2 为 250、260、270、280℃ 下 PET/纳米 TiO₂ (100/2) 复合材料的 $\lg \eta \sim \lg \dot{\gamma}$ 流动曲线。从图 2 可看出,随着温度升高体系的剪切粘度依次降低。这一点与连续相 PET 熔体的温度敏感性相关。

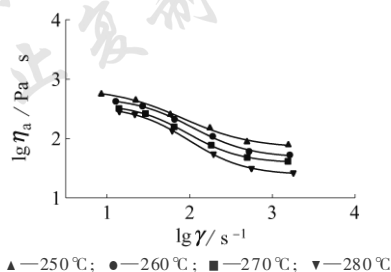


图 2 不同温度下 PET/纳米 TiO₂ (100/2) 复合材料流动曲线

根据聚合物粘度对温度依赖性的 Arrhenius 方程^[11]可知, $\eta = K e^{E/RT}$, $\lg \eta$ 和 $1/T$ 之间呈线性关系。取在 4 个温度的固定剪切应力下不同 TiO₂ 含量的 PET/纳米 TiO₂ 复合材料及纯 PET 所对应的粘度,得到一组 $\lg \eta - 1/T$ 直线,其斜率与体系的粘流活化能 E 成正比关系,结果如图 3 所示。

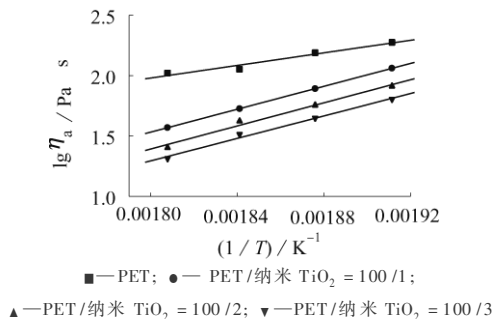


图 3 不同纳米 TiO₂ 含量的 PET/纳米 TiO₂ 复合材料表观粘度与温度的关系

从图 3 看出,随着温度的增加体系的粘度下降。这与图 2 流动曲线的结果一致。很明显,填充纳米 TiO₂ 后体系的 $\lg \eta - 1/T$ 的斜率明显大于纯 PET,说

明填充纳米 TiO_2 后粘流活化能增加。聚合物的粘流活化能反映了熔体粘度对温度的敏感性, 它随着分子链刚性的增强而增加^[12]。根据前面的讨论可知, 纳米粒子与聚合物基体良好的界面结合会降低聚合物分子链的柔顺性而增强其刚性, 从而也使其流动的活化能增大。这说明 PET/纳米 TiO_2 复合材料的剪切粘度较之 PET 下降的同时, 其熔体粘度对于温度的敏感性也增加。

2.2 力学性能研究

2.2.1 纳米 TiO_2 含量对拉伸屈服强度和断裂强度的影响

图 4 为纳米 TiO_2 含量对 PET/纳米 TiO_2 复合材料拉伸屈服强度和断裂强度的影响。从图 4 可看出, 材料的拉伸屈服强度和断裂强度均随纳米 TiO_2 含量的增加而提高。在 TiO_2 含量为 3% 时, 材料的屈服强度由纯 PET 树脂的 48.1 MPa 提高到 56 MPa, 断裂强度由 46 MPa 提高到 54.5 MPa, 提高幅度都在 25% 左右, 说明纳米 TiO_2 对 PET 起到了明显的增强作用。这是由于纳米粒子尺寸小、比表面积大, 表面的物理和化学缺陷多, 因而与高分子链发生物理和化学结合的机会多, 在拉应力的作用下, 二者之间较好的粘合使得模量较高的无机刚性粒子与基体树脂一起移动变形, 从而使复合材料的强度高于纯 PET 树脂^[13]。随着纳米 TiO_2 含量的增加, 在保持良好分散状态的情况下, 纳米粒子与基体结合的界面更多, 承受外界负荷的有效截面也增加, 从而强度会继续提高。

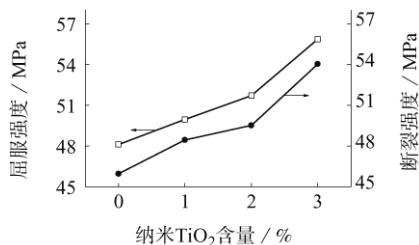


图 4 纳米 TiO_2 含量对 PET/纳米 TiO_2 复合材料拉伸屈服强度和断裂强度的影响

2.2.2 纳米 TiO_2 含量对缺口冲击强度和断裂伸长率的影响

图 5 为纳米 TiO_2 含量对 PET/纳米 TiO_2 复合材料缺口冲击强度和断裂伸长率的影响。从图 5 可知, 纳米 TiO_2 含量为 1% 时, 复合材料的冲击强度较纯 PET 树脂有所提高, 上升了 15% 左右, 达到最大值。与此同时断裂伸长率也增加到最大。但在纳米 TiO_2 含量继续增加后, 复合材料的缺口冲击强度与

断裂伸长率均降低。纳米 TiO_2 在 PET 基体中的增韧作用可能来自二个方面^[14]。一方面经过表面处理的纳米 TiO_2 与基体形成良好界面结合的柔性过渡层, 在基体受外力冲击时可以转移和分散应力, 从而提高了 PET 的断裂伸长率及冲击强度; 另一方面, 由于纳米粒子尺寸小, 比表面积大, 粒子与基体的接触面积也很大, 当材料受外力冲击时会产生比一般填料存在时更多的微裂纹, 耗散更多的冲击能, 可以阻止和钝化裂纹的进一步扩展, 达到增韧的目的。但若纳米 TiO_2 含量进一步增大, 分散在基体中的粒子过于接近, 微裂纹易发展为宏观开裂, 体系的冲击性能变差。

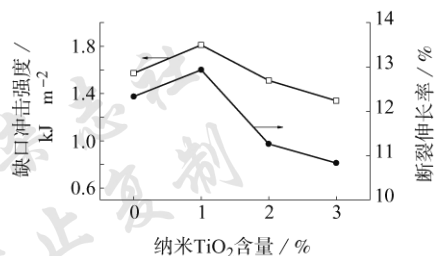
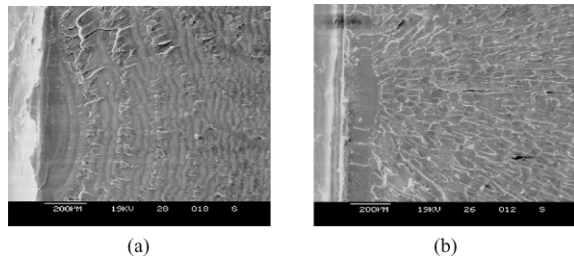


图 5 纳米 TiO_2 含量对 PET/纳米 TiO_2 复合材料缺口冲击强度和断裂伸长率的影响

2.2.3 PET/纳米 TiO_2 复合材料的冲击断面形貌

为了进一步研究纳米 TiO_2 对 PET 的增韧机理, 用 SEM 对纯 PET 以及 PET/纳米 TiO_2 (100/1) 复合材料的冲击断面形貌进行了分析观察, 结果如图 6 所示。从图 6 看出, PET 试样的断面比较光滑。而复合材料的冲击断面粗糙, 存在明显的层状滑移, 在裂纹扩展方向出现抛物线状和等轴切窝, 呈现出明显的韧性断裂特征。进一步观察发现, 断面存在较多微裂纹, 裂纹边缘呈现明显应力发白现象, 即基体发生了剪切屈服与塑性变形。这些都说明在裂纹扩展过程中伴有能量的耗散而发生钝化, 从而使冲击强度提高。



a—PET; b—PET/纳米 TiO_2

图 6 PET 和 PET/纳米 TiO_2 (100/1) 复合材料的断面形貌

3 结论

(1) 在较低 TiO_2 含量下, PET/纳米 TiO_2 复合材

料的熔体粘度低于纯 PET 树脂,加工性能有所改善;在保证良好分散状态的前提下,随填料含量的增加,其粘度进一步降低。

(2) PET/纳米 TiO₂ 复合材料熔体流动曲线的形状较纯 PET 树脂有明显变化。在较低和较高剪切速率区,体系的粘度随剪切速率的变化趋于平缓;而在中等剪切速率区,其流动行为仍表现为假塑性流体的特性。

(3) 在纳米 TiO₂ 含量较低时,纳米 TiO₂ 可以对基体产生一定的增韧增强作用。含量为 3% 时复合材料的拉伸屈服强度和断裂强度都较纯 PET 树脂增加约 25%;含量为 1% 时材料的缺口冲击强度增加约 15%,而在较高含量下纳米 TiO₂ 对 PET 的韧性损害较为明显。

(4) 对 PET/纳米 TiO₂ 复合材料的冲击断面形貌观察发现,纳米 TiO₂ 对 PET 基体的增韧作用主要是通过增强基体在受到冲击时发生剪切屈服和塑性变形、钝化裂纹扩展来实现的。

参考文献

1 周理水. PET 塑料的改性及应用. 塑料, 2000(5):41

- 2 胡红嫣. PET 共混增韧及其研究进展. 合成树脂及塑料, 1999(1):50
- 3 Evstatiev M, Fakirov S. Microfibrillar reinforcement of polymer blends. Polymer, 1992(33):887
- 4 Hiltner A. Morphology and mechanical properties of fibers from blends of a liquid crystalline polymer and poly(ethylene terephthalate). Journal of Applied Polymer Science. 1992, 44:1531
- 5 王成云. 聚酯纳米复合材料研究进展. 聚酯工业, 2003(2):10
- 6 雷鸣, 于振中, 欧玉春, 等. 无机填料对 PET 结晶行为、力学性能和流变性能的影响. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(2):108
- 7 陈晓媛, 王港, 黄锐, 等. 聚烯烃/纳米碳酸钙复合材料异常流变行为的研究. 中国塑料, 2003, 17(5):58
- 8 卢红斌, 杨玉良. 填充聚合物的熔体流变学. 高分子通报, 2001(12):19
- 9 Mirta I, Aranguren. Effect of reinforcing fillers on the rheology of polymer melts. J Rheol, 1992, 36(6):1165
- 10 江体乾. 工业流变学. 北京: 化学工业出版社, 1995. 343
- 11 尼尔生 L E. 聚合物流变学. 北京: 科学出版社, 1983. 22
- 12 Brydson J A. Flow Properties of Polymer Melts. New York: Van Nostrand Reinhold, 1970.
- 13 Marresi P. Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral fillers. Composite Sci and Tech, 1998(58):747
- 14 徐群华, 孟卫, 杨绪杰, 等. 纳米二氧化钛增韧增强不饱和聚酯树脂的研究. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(2):158

STUDY ON THE MECHANICAL AND RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF PET/NANO-TiO₂ COMPOSITES

Gao Xiang, Mao Lixin, Li Ning, Li Jun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT PET/nano-TiO₂ composites were prepared by the surface-modified nano-TiO₂ and PET via melt-blending process. The effects of nano-TiO₂ on the mechanical and rheological properties were studied with rheometer, tensile tester and impact tester. The fracture morphology of PET and PET/nano-TiO₂ composite were observed with SEM. The results showed that under good dispersion condition, incorporation of nano-TiO₂ lowered the melt viscosity of the PET and changed the form of flow curves of PET/nano-TiO₂ systems obviously. Incorporation of 3% nano-TiO₂, the tensile strength of the system was increased by 25%; Incorporation of 1% nano-TiO₂, the Izod impact strength of the system was increased by 15%.

KEYWORDS nano-TiO₂, PET, rheological behavior, mechanical property

我国塑料制品需求将继续增长

据业内专家分析,“十五”期间我国经济将持续稳定发展,国内市场对塑料制品的需求量将继续增长。2005 年我国塑料制品需求量为 2500 万 t,其中农用塑料制品 470 万 t,占总需求量的 19.0%;包装塑料制品 550 万 t,占总需求量的 22.0%;建筑用塑料制品 400 万 t,占总需求量的 16.0%;工业配套用塑料制品 450 万 t,占总需求量的 18.0%;日用塑料与医用塑料制品 472 万 t,占总需求量的 18.7%;人造革、合成革产品 78 万 t,占总需求量的 3.1%;其它塑料制品约 80 万 t,占总需求量的 3.2%。

“十五”期间我国塑料制品发展的重点是农用塑料、包装塑料、建筑塑料及工业与工程用塑料制品。农用塑料重点发展蔬菜、花卉、经济作物栽培等所需的各种功能性棚膜、地

膜和饲草用膜等,以及节水灌溉器材、渠道防渗管材和防渗膜、不同类型的微灌(滴灌、微喷、渗管等)器材及各种土工材料。

包装塑料将重点发展各种食品、饮料、药品等的包装材料,以提高保护功能、延长货架寿命的高阻隔包装材料,热灌装包装材料,保鲜材料,粮食储运的防霉防虫材料。

建筑塑料将发展适应不同地区、不同建筑类型的各类管材、管件和型材,如大口径上下水管、新型室内上水管、热水管、燃气管、复合管与复合型材;各类保温材料,防水材料,墙体装饰材料等。

工业与工程用塑料制品将重点发展电子电气、汽车、交通、邮电通讯、办公设备、文体健身器材及国防工业应用的各种通用塑料和工程塑料配件。(月琪)