

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.04.021

掺铝纳米氧化锌的分散性及其对PET抗静电性能的影响

梁家宏¹, 杨崇岭², 许杨洁¹, 关丽涛¹

(1. 华南农业大学材料与能源学院, 广州 510642; 2. 广东轻工职业技术大学材料学院, 广州 510300)

摘要: 采用聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙二醇(PEG)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为分散剂,在不同掺铝纳米氧化锌(AZO)浓度下制备AZO/乙二醇(EG)分散液,进一步应用于AZO/聚对苯二甲酸乙二酯(PET)抗静电复合材料的制备,以研究不同分散剂对AZO在EG中的分散性及其对AZO/PET复合材料抗静电性能的影响。采用静置观察、偏光显微镜观察、粒度分析、热重分析以及表面电阻测试等表征了不同分散剂对AZO在EG中的分散效果、复合材料的抗静电性能、热稳定性及力学性能的影响。结果显示,使用PAA制备的AZO/EG分散液静置7 d后的中值粒径约为438 nm,低于未使用分散剂的分散液。同时,未添加分散剂的AZO/PET复合材料的起始分解温度为394.08 °C, PAA的加入使AZO/PET复合材料起始分解温度提高至397.09 °C,拉伸强度提高约10%,弯曲强度提高约5%。该复合材料的表面电阻率由 $10^{14} \Omega$ 降至 $6.39 \times 10^9 \Omega$ 。结果表明,PEG和PVP对AZO的分散有帮助,而SDBS和CTAB加剧了AZO颗粒的团聚;相比较,PAA分散剂分散效果显著,配合AZO能有效提高PET复合材料的抗静电性能、热稳定性及力学强度。

关键词: 掺铝纳米氧化锌;分散剂;聚酯;表面电阻率;抗静电改性

中图分类号: TQ342.2, TQ423.92 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)04-0143-09

Dispersion of aluminum-doped nano-zinc oxide and its effect on antistatic properties of PET

LIANG Jiahong¹, YANG Chongling², XU Yangjie¹, GUAN Litao¹

(1. College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2. School of Chemical Engineering and Technology, Guangdong Industry Polytechnic University, Guangzhou 510300, China)

Abstract : Polyacrylic acid (PAA), polyvinylpyrrolidone (PVP), polyethylene glycol (PEG), sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS), and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) were used as dispersants to prepare aluminium-doped zinc oxide (AZO) glycol dispersions with different concentrations of AZO nanoparticles, which were further applied in the preparation of AZO/Polyethylene terephthalate (PET) antistatic composites to investigate the effect of different dispersants on the dispersibility of AZO in ethylene glycol and its influence on the antistatic properties of AZO/PET composites. The dispersibility of AZO in ethylene glycol solvent and its effect on the antistatic properties of AZO/PET composites were investigated by different dispersants. The effects of different dispersants on the dispersion effect of AZO in ethylene glycol, the antistatic properties, thermal stability and mechanical properties of the composites were characterized using static observation, polarized light microscopy observation, particle size analysis, thermogravimetric analysis and surface resistance test. The results show that the Median diameter of the AZO glycol dispersion prepared using PAA is about 438 nm after 7 days of standing, which is lower than that of the dispersion without dispersant. Meanwhile, the onset decomposition temperature of AZO/PET composite without added dispersant is 394.08 °C, and the addition of PAA increases the onset decomposition temperature of the AZO/PET composite to 397.09 °C, with an increase in tensile strength of about 10% and bending strength of about 5%. The surface resistivity of the composite is reduced from $10^{14} \Omega$ to $6.39 \times 10^9 \Omega$. The results show that PEG and PVP are helpful for the dispersion of AZO, while SDBS and CTAB exacerbate the agglomeration of the AZO particles. In comparison, PAA dispersant has a significant dispersion effect, and it can effectively improve the antistatic properties, thermal stability and mechanical strength of PET composites with AZO.

Keywords : aluminium-doped nano zinc oxide; dispersant ; polyester ; surface resistivity ; antistatic modification

通信作者: 关丽涛, 副教授, 主要从事木塑复合材料、林产品化学加工及功能高分子材料的研究

收稿日期: 2025-02-17

引用格式: 梁家宏, 杨崇岭, 许杨洁, 等. 掺铝纳米氧化锌的分散性及其对PET抗静电性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(4): 143–151.

LIANG Jiahong, YANG Chongling, XU Yangjie, et al. Dispersion of aluminum-doped nano-zinc oxide and its effect on antistatic properties of PET[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(4): 143–151.

氧化锌纳米材料作为一种多功能材料,凭借其独特的物理和化学特性,近年来在多个领域得到广泛关注^[1-4]。掺铝纳米氧化锌(AZO)作为氧化锌的一种重要改性形式,其中的铝通过部分取代氧化锌晶格中的锌离子实现掺杂,引入额外的自由电子,显著提高了氧化锌的导电性能^[5],同时还保持了优良的光学透明性,在400~780 nm的可见光波段透过率可超过80%^[6],更适合应用于透明导电薄膜^[7]、抗静电涂层^[8]及光电器件^[9]等领域。AZO具有透明、导电、低成本、无毒性及环境友好^[10-11]的特性,使其成为替代传统铟锡氧化物透明导电材料的理想候选者之一^[12-13]。然而,在实际应用中,AZO的性能表现往往受到其在基体材料或溶剂中分散状态的影响。AZO作为纳米材料的高表面能使其在基体中易形成大的颗粒团聚体^[14],难以均匀分散。在制备抗静电高分子复合材料时,AZO在高分子基体中的分散性对复合材料的性能表现尤为关键^[15]。只有当AZO在基体中实现均匀分布时,其导电网络才能有效形成,从而显著降低高分子复合材料的表面电阻率,达到良好的抗静电效果,同时保持材料良好的透光率。

乙二醇(EG)作为一种常用的极性溶剂,在AZO分散过程以及聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的制备中起到了重要作用。EG的高介电常数和良好的溶剂化能力,有助于减弱AZO之间的团聚倾向^[16-17]。

然而,单靠溶剂本身往往难以完全克服AZO因高表面能引发的团聚问题,因此需引入分散剂以进一步改善分散性,进而提高复合材料的性能。分散剂通过静电排斥、空间位阻效应或界面润湿作用^[18],能够在AZO表面形成稳定的保护层,从而提高其分散稳定性。AZO在EG中实现良好分散后,可以通过原位聚合的方法使AZO纳米颗粒在聚酯基体中更均匀地分布^[19],从而降低材料的表面电阻率,提升抗静电性能。

笔者通过筛选和优化分散剂,以AZO为导电功能填料,EG为分散介质,系统讨论了不同分散剂对AZO在EG中分散性能的影响。将优选的分散剂制备的分散液应用于PET的原位聚合,制备了AZO/PET复合材料,评估其表面电阻率及热性能的变化规律。通过分散剂与AZO表面的作用机理分析,揭示导电填料分散状态与复合材料性能的内在联系。通过性能的分级优化,为进一步开发高性能抗静电

聚酯材料提供理论支持和实验依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

AZO:DXN-DT200,达西浓纳米科技(常州)有限公司;

聚乙烯吡咯烷酮(PVP):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

聚乙二醇-2000 (PEG-2000):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

十二烷基苯磺酸钠(SDBS):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

聚丙烯酸(PAA)50%水溶液:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

对苯二甲酸(PTA):99.0%,珠海碧辟化工有限公司;

EG:纯度99.0%,中海壳牌石油化工有限公司;

三氧化二锑:分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;

亚磷酸三苯酯:分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

热重(TG)分析仪:TG209F1,德国耐驰公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q2000,沃特世科技(上海)有限公司;

表面电阻测试仪:ACL-800,美国ACL Staticide公司;

多功能聚合实验装置:PLT-JH5L,扬州普利特科技发展有限公司;

超声波破碎仪:Q500,美国Qsonica公司;

偏光热台显微镜:AXIO SCOP. A1,德国卡尔蔡司公司;

激光粒度分析仪:Zetasizer Nano ZSE,英国马尔文仪器有限公司;

万能力学试验机:UTMS504 10kN,深圳三思纵横科技股份有限公司;

同向平行双螺杆造粒机:SHJ-35,广州市华新科机械有限公司;

微型实验双螺杆挤出机:SIJS-10B,武汉瑞鸣实验仪器有限公司;

微型注塑机:SZS-20,武汉瑞鸣实验仪器有限

公司。

1.3 试样制备

1.3.1 分散液制备

(1)不同分散剂的AZO/EG分散液制备。配制固含量1%的AZO/EG混合液,分别加入质量分数20%(以添加的AZO质量计,下同)的PEG-2000, PVP, PAA, SDBS及CTAB分散剂,具体用量见表1。超声参数设置振幅60%,间隔10 s,时间5 min。使用超声对混合液进行辅助分散,制备不同分散剂的AZO/EG分散液,静置观察。

表1 不同分散剂制备的AZO/EG分散液具体用量

Tab. 1 Specific amounts of AZO/EG dispersions prepared with different dispersants

Samples	Dispersant	Mass fraction/%
1 [#]	No	
2 [#]	PAA	20
3 [#]	PEG-2000	20
4 [#]	PVP	20
5 [#]	SDBS	20
6 [#]	CTAB	20

(2)不同分散剂用量的AZO/EG分散液制备。如表2所示,以PAA分散剂为例,配制固含量1%的AZO/EG混合液,分别添加质量分数5%,10%,20%,30%,40%的分散剂,超声参数设置振幅60%,间隔10 s,时间5 min,使用超声辅助分散制备分散液,制备不同分散剂用量的AZO/EG分散液。

表2 不同用量PAA制备的AZO/EG分散液具体用量

Tab. 2 Specific amounts of AZO/EG dispersions prepared with different mass fraction of PAA

Samples	Dispersant	Mass fraction/%
7 [#]	PAA	5
8 [#]	PAA	10
9 [#]	PAA	20
10 [#]	PAA	30
11 [#]	PAA	40

1.3.2 AZO/PET抗静电复合材料制备

AZO/PET的合成采用PTA和EG作为单体,具体的原料投放比例见表3,其中AZO质量分数为0.05%(以PTA质量计)。为了确保酯化反应的顺利进行,PTA与EG的物质的量比设定为1:1.45。这一比例不仅能够有效补偿酯化过程中因EG挥发而可

表3 AZO/PET复合材料制备原料配比

Tab. 3 Ratio of raw materials of AZP/PET composites

Indexes	PTA	EG	Sb ₂ O ₃	TPP
Amount of substance/mol	1	1.45	2.85×10^{-4}	2.68×10^{-4}
Actual grams/g	1 000	540	0.5	0.5

能造成的反应物损失,还能促进反应朝正向进行,保证最终产物的生成效率和质量。

AZO/PET复合材料制备的具体步骤为:反应釜预热,夹套温度设定为100~150℃。加入EG,再加入制备好的AZO/EG分散液样品,随后少量多次加入PTA,调节搅拌转速对应频率为50 Hz,搅拌5~10 min。置换氮气,反应釜夹套温度设定为260℃。待反应釜内温度升至190℃后维持压力360~400 kPa,酯化结束后缓慢泄压。反应釜夹套温度设定为270℃,开始低真空至高真空缩聚阶段。缩聚完毕后泄压出料、冷却,制成复合材料粒料及线料。

作为抗静电性能的对比,使用双螺杆挤出机通过共混法制备AZO/PET复合材料,其中AZO质量分数为0.05%(以PTA质量计)。具体步骤为:将自制的PET颗粒在120℃热风干燥6 h;设置挤出机温度,10个温控区段平均分为5段,分别设置为230,250,265,265,255℃,转速设置320 r/min左右;在主料斗加入PET颗粒,在辅料斗分别加入AZO粉末及分散剂,挤出熔体经水冷拉条收卷、切粒,制成复合材料粒料及线料,干燥后密封储存。

1.4 测试与表征

1.4.1 AZO分散液静置观察

将制备好的AZO分散液样品静置,分别在5 min/1 d/3 d/5 d/7 d记录分散液中粒子沉降的百分比,记录7 d后全部样品的沉降情况。

1.4.2 AZO分散液偏光显微镜观察测试

从静置后的分散液样品中取样制片,采用偏光显微镜×1 000对分散液中粒子的分散情况进行观察,观察粉体在EG中的分散是否均匀、是否出现团聚现象。

1.4.3 AZO分散液激光粒度测试

采用激光粒度分析仪对分散液中的粒子粒度进行分析,记录不同样品的颗粒粒度分布,对比分散剂对纳米粒子粒度的影响。

1.4.4 AZO/PET复合材料表面电阻率分析

使用表面电阻测试仪对AZO/PET复合材料进行表面电阻率测试,观察样品的电阻率是否能达到静电耗散级别,比较不同AZO用量的PET复合材料的表面电阻率。

1.4.5 AZO/PET复合材料TG分析

采用TG仪对复合材料颗粒样品进行热稳定性和组分分析,观察样品质量随温度的变化过程。测

试条件为氮气气氛,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围 $30\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.4.6 AZO/PET 复合材料 DSC 分析

采用 DSC 仪对复合材料颗粒样品进行热性能分析。测试条件为氮气气氛,设置升降温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,范围 $30\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$,循环升降温 2 次。观察复合材料样品玻璃化转变温度(T_g)和熔融温度(T_m)的变化,深入探讨 AZO 在 PET 基体中的分布及其对加工性能的影响。

1.4.7 AZO/PET 复合材料力学性能测试

按 GB/T 9341-2008 与 GB/T 1040.2-2022 的要求,将制备好的 AZO/PET 复合材料颗粒使用微型双螺杆挤出机与微型注塑机制备样条,使用万能力学试验机完成拉伸性能和弯曲性能的测试。拉伸性能中,样条尺寸为 1BA 型尺寸,测试速率为 $0.5\text{ mm}/\text{min}$ 。弯曲性能测试中,样条尺寸为 $40\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ (长 $\times$ 宽 $\times$ 厚),测试速率为 $1\text{ mm}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 AZO 分散液性能研究

分散剂通过多种机制作用于金属氧化物纳米颗粒表面,主要包括静电排斥、空间位阻效应和界面润湿作用等。根据分散剂的分子结构和功能基团,可以将其分为阴离子型、阳离子型和非离子型三大类,不同类型的分散剂在分散效果和适用性上表现出显著差异。通过合理选择和优化分散剂类型及用量,可以显著改善 AZO 颗粒的分散性和稳定性^[20],从而提升复合材料的综合性能。

2.1.1 静置沉降观察

(1)不同分散剂制备的分散液沉降情况。为了研究不同分散剂对 AZO/EG 分散液稳定性的影响,通过静置沉降法对分散液进行观察。图 1 为分别应用了 5 种分散剂制备的分散液样品在 5 min 和 7 d 的沉降情况,图 2 为不同样品随时间变化的澄清液比例统计。结果显示,不同分散剂显著影响 AZO/EG 分散液的沉降行为。在 7 d 后,肉眼观察无分散剂的对照组以及高分子型分散剂 PAA, PVP 和 PEG 经过超声处理后都表现出良好的分散稳定性,7 d 后的颗粒沉降比例仅为 10%。高分子型分散剂的长链结构能通过空间位阻稳定机制,对 AZO 颗粒的团聚与沉降有一定的抑制作用^[21],颗粒沉降比例略好于对照组;小分子表面活性剂中的阴离子型 SDBS 和阳离子型 CTAB 则因稳定作用主要依赖于静电效

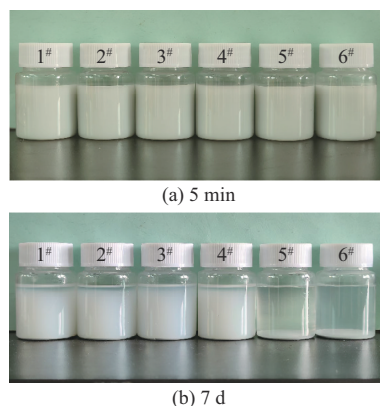


图 1 不同分散剂制备的分散液在 5 min 和 7 d 的沉降情况
Fig. 1 Sedimentation of dispersions prepared by different dispersants at 5 min and 7 d

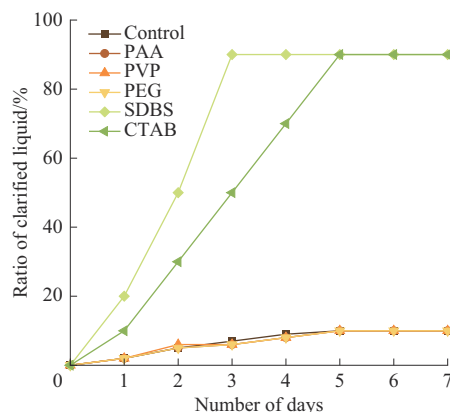


图 2 不同分散剂制备的分散液随时间澄清液比例变化
Fig. 2 Changes in ratio of clarified liquid with time for dispersions prepared with different dispersants

应^[22],吸附能力相对较弱,颗粒团聚和沉降现象较为明显,沉降比例较高,且稳定性随时间明显下降。

(2)不同分散剂用量的分散液沉降情况。优选 PAA 作为后续分散液的分散剂,配制不同 PAA 用量的 AZO/EG 分散液,静置观察。图 3 为不同 PAA 用量制备的分散液样品在 5 min 和 7 d 下的沉降情况,图 4 为不同 PAA 用量的分散液样品随时间变化的澄清液比例统计。可以看出,在不同的浓度下,各分散液样品均表现出较好的稳定性,7 d 后的沉降比例均为 10% 左右。质量分数 5% 和 10% 的 PAA 可能无法完全覆盖 AZO 颗粒表面,分散液稳定性略差,沉降速度相对其他组别较快。添加质量分数 20% 以上的 PAA 在颗粒表面形成了稳定的吸附层,提供良好的静电排斥和空间位阻效应,使颗粒均匀分散且沉降比例降低。PAA 含量继续增大对于减缓沉降比例无明显改进。

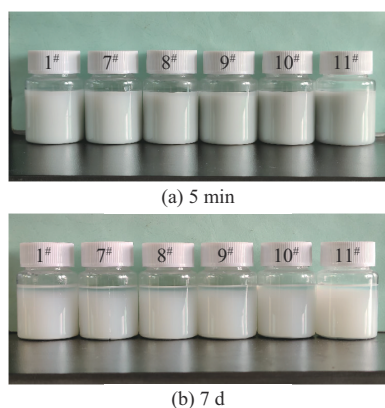


图3 不同PAA用量制备的分散液在5 min和7 d的沉降情况
Fig. 3 Sedimentation of dispersions prepared with different amounts of PAA at 5 min and 7 d

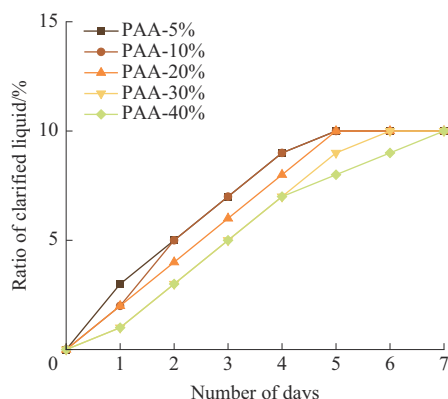


图4 不同PAA质量分数制备的分散液随时间澄清液比例变化
Fig. 4 Changes in proportion of clarified liquid with time for dispersions prepared with different amounts of PAA

2.1.2 偏光显微镜观察

采用偏光显微镜 $\times 1\,000$ 观察不同分散剂制备的AZO/EG分散液7 d后的颗粒形貌和分布状况,如图5所示。由图5可见,未使用分散剂的对照组中呈明显的颗粒状,存在分布不均匀的现象。使用PAA分散剂的分散液样品可见颗粒细密,分布较均匀,呈现规则整齐的点状,个别存在小型团聚现象。其余样品观察到视场中呈现明显大颗粒状,颗粒分布不均匀,尤其是CTAB制备的样品。推测在质量分数20%(相对于AZO质量)时,CTAB形成了胶束结构^[23],减少了分散剂在AZO颗粒表面的自由吸附,胶束内的疏水相可能进一步促使颗粒间团聚,导致团聚现象明显。

2.1.3 激光粒度测试

图6为不同分散剂对应分散液7 d后激光粒度分析情况。激光粒度测试表明,不同分散剂对AZO/EG分散液的粒径分布影响显著。使用PAA的AZO/EG分散液粒径分布最窄,中值粒径(D_{50})约为

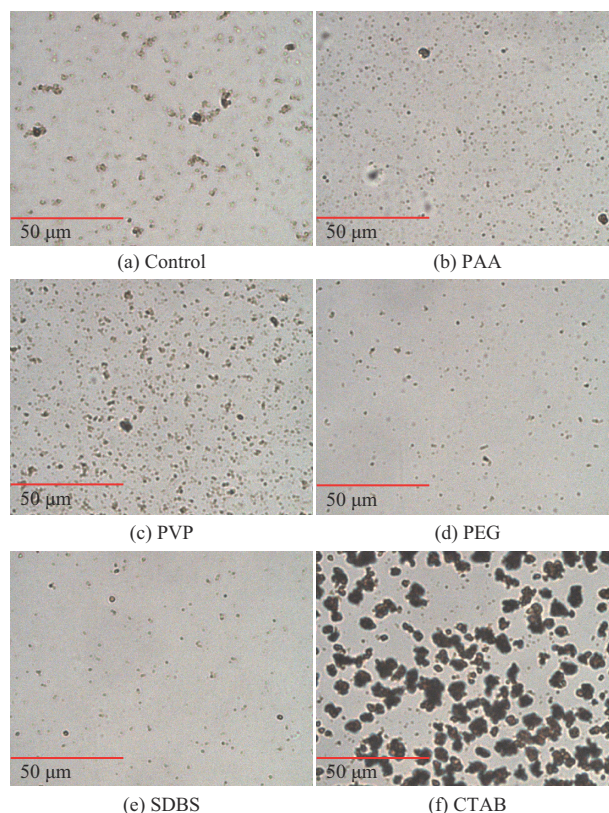


图5 不同分散剂制备的AZO/EG分散液偏光显微镜观察
Fig. 5 Polarised light microscopic observation of AZO/EG dispersion prepared with different dispersants

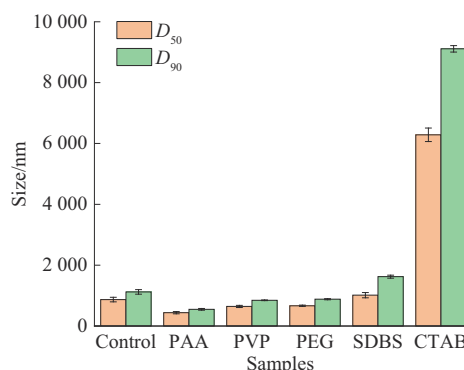


图6 不同分散剂制备的AZO/EG分散液粒度分析
Fig. 6 Particle size analysis of AZO/EG dispersion prepared with different dispersants

438 nm,样品累计粒度分布百分数达90%对应粒径(D_{90})小于600 nm,表现出较好分散效果;PVP和PEG次之, D_{50} 约为650 nm,存在一定团聚;SDBS和CTAB的分散性较差。尤其是CTAB, D_{50} 约6.2 μm 。综合分析,PAA可有效减少颗粒团聚并保持均匀粒径分布,是优化AZO分散性的较优选择。

2.2 分散剂对AZO/PET复合材料性能的影响

2.2.1 抗静电性能研究

材料的抗静电性能与其表面电阻率密切相关。

表面电阻率越低,材料的抗静电性能越好。因此,通过调整材料的表面电阻率,例如添加导电填料(如AZO颗粒)或使用抗静电剂,可以有效提升材料的抗静电性能。根据优选的分散剂及用量,以AZO作为导电填料,填充质量分数为0.05%,研究AZO分散液对于PET表面电阻率的影响。通过共聚制备的样品P1[#],P2[#],P3[#],P4[#],P5[#]以及通过共混挤出制备的P6[#],P7[#]的分散剂、用量及电阻率情况见表4。由表4可见,不同分散剂对AZO在PET基体中的分散性显著影响了复合材料的表面电阻率。未使用分散剂的对照组因AZO颗粒严重团聚,表面电阻率最高,为 $10^{11} \Omega$,处于绝缘体与抗静电材料的边界。添加PAA质量分数20%的P2[#]材料表面电阻率显著降低至 $10^9 \Omega$,导电性能大幅提升,显示出良好的分散效果;使用PEG作为分散剂的复合材料表面电阻率为 $10^{10} \Omega$,相比对照组有改善的效果,但因存在吸湿性的PEG,材料电阻率可能会受到环境湿度的影响;P4[#]样品表面电阻率较高,与分散液中的结果相似,CTAB的存在不仅对AZO的分散帮助不大,反而促进了其团聚,起到了絮凝剂的作用^[24],影响了整体的抗静电性能。P5[#]样品与P2[#]样品表面电阻率测试结果相差不大,表明高浓度PAA对AZO颗粒在PET基体中的分散性及导电网络的构建没有明显改善,合适的浓度即足以稳定AZO颗粒。使用双螺杆共混挤出制备的样品电阻率均大于 $10^{12} \Omega$,添加同等量AZO粉末后制备的样品未展现出抗静电性能,属于绝缘材料。

表4 AZO/PET复合材料的分散剂用量与电阻率

Tab. 4 Dispersant mass fraction and resistivity of AZO/PET composite

Samples	Dispersant	Mass fraction/%	Surface resistivity/ Ω
P1 [#]		0	4.78×10^{11}
P2 [#]	PAA	20	6.50×10^9
P3 [#]	PEG-2000	20	7.62×10^{10}
P4 [#]	CTAB	20	9.34×10^{11}
P5 [#]	PAA	40	6.39×10^9
P6 [#]		0	$>10^{12}$
P7 [#]	PAA	20	$>10^{12}$

2.2.2 热性能研究

(1) TG分析。

TG结果见表5和图7,不同分散剂对AZO/PET复合材料的热稳定性存在影响。所有样品的初始分解温度(T_i)较接近,基本表现了PET基体的热解行为,添加质量分数20%PAA分散剂的样品略高。使

表5 不同AZO/PET复合材料的TG数据

Tab. 5 TG data of different AZO/PET composite

Samples	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	Carbon residue rate/%
P1 [#]	394.08	449.28	13.05
P2 [#]	397.09	456.38	15.19
P3 [#]	393.57	451.47	13.55
P4 [#]	394.92	447.77	10.19
P5 [#]	395.75	454.18	15.86

Notes: T_i is initial decomposition temperature; $T_{\max}$ is maximum weight loss rate temperature.

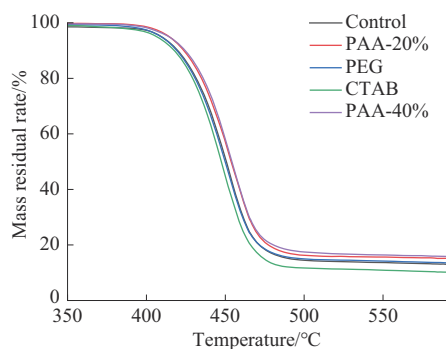


图7 不同AZO/PET复合材料的TG曲线

Fig. 7 TG curves of different AZO/PET composite

用PAA和PEG作为分散剂制备的样品最大分解速率温度($T_{\max}$)相比于未添加分散剂的样品有所提高,尤其是添加PAA分散剂的样品,从未添加分散剂时的449.28 $^{\circ}\text{C}$ 提高至456.38 $^{\circ}\text{C}$ 。使用PAA作为分散剂制备的样品残炭率较高,分别为15.19%和15.86%,表明这两个样品在高温下具有较好的热稳定性,能够保持更多的固体残留物,反映出较强的耐高温能力,可能与分散剂的空间位阻及静电作用使AZO颗粒在PET基体中形成更均匀的分布,与PET分子形成了良好的相互作用力有关。相比之下,使用CTAB作为分散剂制备的样品的残炭率最低(10.19%),可能由于CTAB的热降解或与PET基体的相互作用较弱,导致热稳定性较差。 $T_{\max}$ 和残炭率的差异表明不同分散剂对复合材料的热稳定性有显著作用。总体而言,选择合适的分散剂能够显著提高AZO/PET复合材料的热稳定性。

(2) DSC分析。

通过DSC分析不同分散剂制备的AZO/PET复合材料的加工性能,如图8所示。由图8可见,未添加分散剂的AZO/PET复合材料的 T_g 为76.92 $^{\circ}\text{C}$, T_m 约为243.06 $^{\circ}\text{C}$ 。相比之下,两个添加PAA的复合材料样品 T_g 和 T_m 都有一定的提升,尤其是使用质量分数40%PAA分散剂的样品, T_g 和 T_m 分别为80.15 $^{\circ}\text{C}$

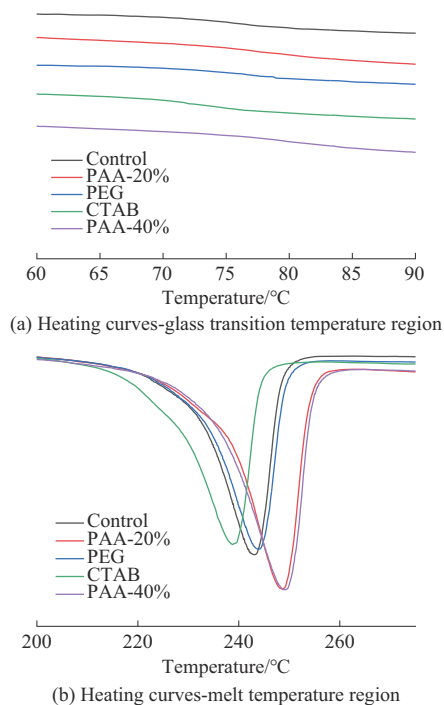


图8 不同AZO/PET复合材料的DSC曲线

Fig. 8 DSC curves of different AZO/PET composite

和248.82 °C,这可能是由于PAA增加了AZO在PET基体内的分散性,使AZO能够在基体内均匀分布从而限制链段运动,提高其刚性,增强了材料的热稳定性。不同PAA用量对复合材料的 T_g 和 T_m 的影响差别不大。使用PEG制备的样品热稳定性比无分散剂组略有提升。使用CTAB时,复合材料的 T_g 约为74.44 °C, T_m 约为238.86 °C,低于无分散剂组,可能是由于CTAB分散剂的阳离子表面活性特性,使得AZO颗粒团聚形成大颗粒分布在PET基体中,导致出现PET分子互相之间距离变远,从而减少了分子间的相互作用力,导致 T_g 和 T_m 降低。

2.2.3 力学性能研究

通过万能力学试验机分析了AZO/PET复合材料的拉伸与弯曲性能,发现添加PAA的实验组较未添加分散剂的对照组(AZO/PET)力学性能显著提升。拉伸性能测试见表6,由表6可见,添加了PAA分散剂的P2#样品比未添加分散剂的P1#的拉伸强度

表6 不同AZO/PET复合材料的拉伸性能

Tab. 6 Tensile properties of different AZO/PET composite

Samples	Maximum force/N	Tensile strength/MPa
P1#	557.25	45.79
P2#	609.79	50.35
P3#	580.06	47.74
P4#	520.62	42.18
P5#	609.21	50.27

增加了4.56 MPa,约提高10.0%。该现象可归因于分散剂诱导的界面强化机制:PAA分子链上的羧基团($-\text{COOH}$)可通过化学吸附或氢键作用锚定在AZO纳米颗粒表面^[25-26],形成空间位阻或静电排斥效应,有效抑制AZO的团聚,降低其表面能,从而抑制纳米颗粒的团聚效应,使AZO在PET基体中形成更均匀的分散体系。均匀分散的AZO颗粒可减少应力集中点,从而提高复合材料的拉伸强度。

弯曲性能测试进一步验证了分散剂的增强作用,见表7,由表7可见,添加了PAA或PEG分散剂的AZO/PET样品的弯曲强度和弯曲模量较未添加分散剂的样品均有所提升。与拉伸强度结果相似,添加CTAB的AZO/PET样品力学性能有所下降。这可能是由于CTAB引起的AZO团聚加剧有关,其使AZO在PET基体内形成胶束团聚体,造成应力集中导致力学性能下降。

表7 不同AZO/PET复合材料的弯曲性能

Tab. 7 Bending properties of different AZO/PET composite

Samples	Bending strength/MPa	Bending modulus/MPa
P1#	96.40	2 350.35
P2#	101.54	2 658.08
P3#	96.43	2 445.96
P4#	92.19	2 310.44
P5#	100.97	2 649.18

3 结论

系统探讨了不同分散剂对AZO在EG中的分散情况及对AZO/PET复合材料性能的影响。通过一系列表征方法,揭示了分散剂在提高AZO分散性和优化复合材料性能方面的影响。具体结果如下。

(1)分散剂对AZO在EG中的分散有重要的影响作用,作用效果与分散剂的类型有关。非离子型分散剂(如PEG和PVP)依靠自身在分散液中产生的空间位阻效应能对AZO的分散起到有益的效果,但是作用有限;阴离子型分散剂PAA和SDBS都与AZO存在相互作用,因为PAA属于高分子,在静电斥力作用的基础上能进一步发挥长链空间位阻的作用,对AZO有良好的分散效果;而SDBS则加剧了AZO的团聚,阳离子型分散剂CTAB同样促进了AZO的团聚,分散效果较差。

(2)在AZO/PET复合材料中,加入PAA通过原位聚合法制备的样品表现出最低的表面电阻率,达到 $10^9 \Omega$,比通过共混挤出样品展现出较好的抗静电性能。这表明分散剂对AZO/PET复合材料的抗静电性能有重要的影响,金属填料在EG中的分散

情况会影响复合材料成品的抗静电性能。PAA能够有效提高AZO颗粒在PET基体中的分散性,结合原位聚合,能有效增强复合材料的导电性能。

(3)分散剂PAA的引入提升了AZO/PET复合材料的热稳定性与力学性能。通过PAA或PEG的界面修饰作用,加入PAA质量分数20%的样品在 $T_{\max}$ 、残炭率、 T_g 和 T_m 均有明显提升,拉伸强度比未添加的样品提高约10%,弯曲强度提高5%。由此表明,AZO在PET基体内的分散性对AZO/PET复合材料的热稳定性和力学性能产生明显的影响。

参考文献

- [1] SUN Q, LI J M, LE T. Zinc oxide nanoparticle as a novel class of antifungal agents: Current advances and future perspectives[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(43): 11 209–11 220.
- [2] MUKTARIDHA O, ADLIM M, SUHENDRAYATNA S, et al. Progress of 3D metal-doped zinc oxide nanoparticles and the photocatalytic properties[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2021, 14(6). DOI:10.1016/j.arabjc.2021.103175.
- [3] BHANDARI K P, SAPKOTA D R, JAMARKATTEL M K, et al. Zinc oxide nanoparticles-solution-based synthesis and characterizations[J]. Nanomaterials, 2023, 13(11). DOI:10.3390/nano13111795.
- [4] JIANG Z Q, LIU B K, YU L G, et al. Research progresses in preparation methods and applications of zinc oxide nanoparticles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 956. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170316.
- [5] 汪贤军. 纳米氧化锌粉体的制备、表面改性及应用[D]. 福州: 福州大学, 2015.
WANG Xianjun. Preparation, surface modification and application of nanometer zinc oxide powder[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2015.
- [6] 蒋景华. $\text{Al}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 掺杂 ZnO 薄膜红外光学性能的研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2009.
JIANG Jinghua. Study on infrared optical properties of $\text{Al}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ doped ZnO thin films[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2009.
- [7] 范丽琴. AZO 和 ITO 薄膜性能对比及其在太阳电池中的应用[J]. 化工新型材料, 2021, 49(9): 280–283.
FAN Liqin. Property comparison and application of AZO and ITO film in solar cell[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(9): 280–283.
- [8] ZIMCIK D G, WERTHEIMER M R, BALMAIN K B, et al. Plasma-deposited protective coatings for spacecraft applications[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1991, 28(6): 652–657.
- [9] 李娇阳. 基于复合阳极及微腔结构的高效顶发射有机电致发光器件研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2022.
LI Jiaoyang. Research on high efficiency top-emitting organic electroluminescent devices based on composite anode and microcavity structure[D]. Suzhou: Soochow University, 2022.
- [10] MEDINA CRUZ D, MOSTAFAVI E, VERNET-CRUA A, et al. Green nanotechnology-based zinc oxide (ZnO) nanomaterials for biomedical applications: A review[J]. Journal of Physics: Materials, 2020, 3(3). DOI: DOI 10.1088/2515-7639/ab8186.
- [11] SENGWA R J, SARASWAT M, DHATARWAL P. Comprehensive characterization of glycerol/ZnO green nanofluids for advances in multifunctional soft material technologies[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 355. DOI:10.1016/j.molliq.2022.118925.
- [12] KAN Z P, WANG Z W, FIRDAUS Y, et al. Atomic-layer-deposited AZO outperforms ITO in high-efficiency polymer solar cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(22): 10 176–10 183.
- [13] GULTEPE O, ATAY F. Al and B Co-doped ZnO samples as an alternative to ITO for transparent electronics applications[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2022, 33 (18): 15 039–15 053.
- [14] KHURANA N, ARORA P, PENTE A S, et al. Surface modification of zinc oxide nanoparticles by vinyltriethoxy silane (VTES) [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2021, 124. DOI: 10.1016/j.inoche.2020.108347.
- [15] 杨昕悦, 关丽涛, 杨崇岭. 铝掺杂氧化锌纳米粉末制备及其对 PET 的抗静电改性[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(1): 138–145.
YANG Xinyue, GUAN Litao, YANG Chongling. Preparation of aluminium doped zinc oxide nanopowder and its antistatic modification of PET[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1): 138–145.
- [16] 耿佳琦. 磁性石墨烯的制备及其在环氧树脂复合材料中的应用[D]. 天津: 天津大学, 2021.
GENG Jiaqi. Preparation of magnetic graphene and its application in epoxy resin composites[D]. Tianjin: Tianjin University, 2021.
- [17] ZHAO J H, TAN R Q, ZHANG Y L, et al. Characterization of aluminum-doped zinc oxide nanoparticle suspensions in ethylene glycol for transparent conducting coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(3): 725–728.
- [18] FORATIRAD H, BAHARVANDI H R, MARAGHEH M G. Effects of dispersants on dispersibility of titanium carbide aqueous suspension[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 56: 96–103.
- [19] ZHOU J L, FEI X, LI C Q, et al. Integrating nano- $\text{Cu}_2\text{O}@\text{ZrP}$ into *in situ* polymerized polyethylene terephthalate (PET) fibers with enhanced mechanical properties and antibacterial activities[J]. Polymers, 2019, 11(1). DOI:10.3390/polym11010113.
- [20] LI C C, LI M J, HUANG Y P. Dispersion of aluminum-doped zinc oxide nanopowder with high solid content in ethylene glycol[J]. Powder Technology, 2018, 327: 1–8.
- [21] 曹毓鹏, 赵王鑫, 李立, 等. 基于悬浮液等离子喷涂的 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 悬浮液制备及涂层组织结构[J]. 太原理工大学学报, 2024, 55(3): 493–502.
CAO Yupeng, ZHAO Wangxin, LI Li, et al. Preparation of Ba

- ($\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$) suspension and the coating microstructure based on suspension plasma spraying[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2024, 55(3):493–502.
- [22] 董仕晋,刘歌,杨国深,等.水溶性高分子颜料分散剂的合成[J].染料与染色,2015,52(6):35–39.
- DONG Shijin, LIU Ge, YANG Guoshen, et al. Synthesis of water-soluble polymeric dispersant for pigment[J]. Dyestuffs and Coloration, 2015, 52(6):35–39.
- [23] HOQUE M A, MAHBUB S, KHAN J M, et al. Assembly behaviour and thermodynamics of the mixture of cetyltrimethylammonium bromide and bovine serum albumin in aqueous and aqua-ethylene glycol mixed solvents media at several temperatures[J]. Molecular Physics, 2022, 120(6). DOI: 10.1080/00268976.2021.2011455.
- [24] 李若远,黄钧声.纳米铜粉的制备及其分散性研究[J].材料开发与应用,2019,34(3):70–75.
- LI Ruoyuan, HUANG Junsheng. Study on preparation and dispersion of nanometer copper powder[J]. Development and Application of Materials, 2019, 34(3):70–75.
- [25] 吴敏聪,姚悦.水性黏结剂PAA对 LiFePO_4 锂离子电池性能的影响[J/OL].电池工业,2024:1–6.[2024-12-27]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1448.tm.20241226.1423.008.html>.
- WU Mincong, YAO Yue. Effect of aqueous binder PAA on the performance of LiFePO_4 lithium ion battery. [J/OL]. Chinese Battery Industry, 2024: 1–6. [2024-12-27]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1448.tm.20241226.1423.008.html>.
- [26] ZHANG L, DING Y, SONG J X. Crosslinked carboxymethyl cellulose-sodium borate hybrid binder for advanced silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. Chinese Chemical Letters, 2018, 29(12):1 773–1 776.