



高分子材料配方 设计及应用（二）

郑玉婴◎著



科学出版社

高分子材料配方设计及应用

(二)

郑玉婴 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书介绍了聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯硫醚、芳纶、聚氨酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等高分子材料的性能、特点和表征,详细介绍了高分子材料的配方设计与制备工艺,还介绍了各种高分子材料的应用案例,为其实现工业化应用提供实践基础和理论指导。

本书可作为高分子材料与工程、材料科学与工程、化学工程与工艺等专业的本科生和研究生教材,也可供高分子材料研究人员、工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料配方设计及应用(二)/郑玉婴著. —北京:科学出版社, 2018.12

ISBN 978-7-03-059991-9

I. ①高… II. ①郑… III. ①高分子材料-研究 IV. ①TB324

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第287740号

责任编辑:赵晓霞 付林林/责任校对:杨 赛

责任印制:张 伟/封面设计:迷底书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年12月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2018年12月第一次印刷 印张:19 3/4

字数:500 000

定价:89.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

高分子材料包括塑料、橡胶、纤维、薄膜、胶黏剂和涂料等。其中,被称为现代高分子三大合成材料的塑料、合成纤维和合成橡胶已经成为国民经济建设与人们日常生活必不可少的重要材料。

高分子材料配方设计及应用是高分子材料教学和科学研究中不可或缺的专业知识,也是相关专业学生在毕业后从事相关工作时需要的专业知识,在高分子材料成型加工中起着先导和基础作用。高分子材料成型加工主要由理论、实验和实习三部分组成,高分子材料配方设计及应用是其理论教学的重要组成部分。

熟悉各种常用高分子材料配方是高分子专业学生须具备的基本功。学生通过学习,可以将理论知识进一步深化,在后期可以举一反三,根据需求设计特定高分子材料的配方,并投入应用。一方面,可提高学生在学习、思考、动手能力,帮助学生建立对高分子材料宏观与微观的认识;另一方面,可帮助学生在毕业后更快地融入工作。

目前,国内关于高分子材料配方设计及应用的书很少,大多只是在其他高分子专业书籍中用一章或一节的内容讲述,没有系统的介绍和分析。此外,有些书籍内容陈旧,许多新型的高分子材料并没有列入书中,部分专业术语使用旧称,内容不贴切。在这种情况下,编写一本系统的高分子材料配方书籍十分有必要。

本书充分重视学生的理论与实践,积累大量最新高分子材料配方,进行分类细化;着重介绍高分子材料配方设计及应用的知识,使知识点更直观、更系统,实用性更强。本书的出版,也能弥补国内高分子材料配方设计及应用知识的空白,让学生理论结合实践,告别“纸上谈兵”。

全书共分5章,第1章为聚对苯二甲酸乙二醇酯的配方设计及应用,包括聚对苯二甲酸乙二醇酯简介、配方设计、制备工艺、应用案例;第2章为聚苯硫醚的配方设计及应用,包括聚苯硫醚简介、配方设计、制备工艺、应用案例;第3章为芳纶的配方设计及应用,包括芳纶简介、配方设计、制备工艺、应用案例;第4章为聚氨酯的配方设计及应用,包括聚氨酯简介、配方设计、制备工艺及热塑性聚氨酯弹性体、水性聚氨酯、聚氨酯的应用案例;第5章为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的配方设计及应用,包括乙烯-乙酸乙烯酯共聚物简介、配方设计、制备工艺、应用案例。

在编写过程中,作者研究团队多位研究生提供了研究数据,对本书的内容付出了努力和劳动,在此表示由衷的谢意。

由于作者水平有限,书中难免有不妥和疏漏之处,敬请读者批评指正。

作 者

2018年9月

目 录

前言

第 1 章 聚对苯二甲酸乙二醇酯的配方设计及应用	1
1.1 聚对苯二甲酸乙二醇酯简介	1
1.2 聚对苯二甲酸乙二醇酯的配方设计	2
1.3 聚对苯二甲酸乙二醇酯的制备工艺	3
1.4 聚对苯二甲酸乙二醇酯的应用案例	4
1.4.1 聚对苯二甲酸乙二醇酯/纳米 Al_2O_3 复合材料	5
1.4.2 碳纤维化学接枝甲基丙烯酸甲酯	13
1.4.3 碳纤维接枝聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料	16
参考文献	25
第 2 章 聚苯硫醚的配方设计及应用	26
2.1 聚苯硫醚简介	26
2.2 聚苯硫醚的配方设计	27
2.2.1 早期聚苯硫醚的配方设计	29
2.2.2 国内聚苯硫醚的配方设计	30
2.2.3 一些新的配方设计	30
2.3 聚苯硫醚的制备工艺	31
2.3.1 工艺说明	31
2.3.2 脱水率计算	32
2.3.3 灰分含量测定	32
2.3.4 热量衡算	33
2.4 聚苯硫醚的应用案例	34
2.4.1 电子领域	34
2.4.2 汽车工业领域	36
2.4.3 环保领域	38
参考文献	96
第 3 章 芳纶的配方设计及应用	98
3.1 芳纶简介	98
3.2 芳纶的配方设计	99
3.2.1 间位芳纶的配方设计	100
3.2.2 对位芳纶的配方设计	101
3.3 芳纶的制备工艺	102

3.3.1 间位芳纶的制备工艺	102
3.3.2 对位芳纶的制备工艺	102
3.3.3 芳纶的纺丝工艺	103
3.4 芳纶的应用案例	103
3.4.1 聚多巴胺包覆的脱硝功能芳纶滤料	106
3.4.2 MnO_2 -PDA/芳纶复合滤料	113
3.4.3 MnO_2 -PPy/芳纶复合滤料	121
3.4.4 芳纶滤料基活性炭纤维	130
3.4.5 芳纶滤料基活性炭纤维负载二氧化锰催化剂	140
3.4.6 芳纶滤料基活性炭纤维负载锰铁复合氧化物	147
参考文献	152
第4章 聚氨酯的配方设计及应用	153
4.1 聚氨酯简介	153
4.2 聚氨酯的配方设计	154
4.2.1 聚氨酯的合成及结构与性能间的关系	154
4.2.2 热塑性聚氨酯弹性体的配方设计	156
4.2.3 水性聚氨酯木器漆的配方设计	160
4.3 聚氨酯的制备工艺	162
4.4 热塑性聚氨酯弹性体	162
4.4.1 热塑性聚氨酯弹性体分子结构	163
4.4.2 热塑性聚氨酯弹性体的基本化学反应	163
4.4.3 热塑性聚氨酯弹性体的合成工艺	165
4.4.4 热塑性聚氨酯弹性体链结构与性能特性的关联性	165
4.5 水性聚氨酯	166
4.6 聚氨酯的应用案例	167
4.6.1 阻燃型热塑性聚氨酯弹性体	167
4.6.2 功能石墨烯/热塑性聚氨酯弹性体复合材料	183
4.6.3 碳纳米管/热塑性聚氨酯弹性体复合材料	208
4.6.4 阻燃型水性聚氨酯	230
参考文献	235
第5章 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的配方设计及应用	237
5.1 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物简介	237
5.2 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的配方设计	238
5.3 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的制备工艺	238
5.4 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的应用案例	240
5.4.1 可膨胀石墨-聚磷酸铵/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物复合发泡材料	242
5.4.2 可膨胀石墨-聚磷酸铵-热塑性淀粉/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物复合发泡材料	252
5.4.3 三聚氰胺多磷酸盐-可膨胀石墨/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物复合发泡材料	265

5.4.4 炭黑-可膨胀石墨/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物复合发泡材料	277
5.4.5 含纳米银系抗菌粉的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物/淀粉复合发泡材料	287
5.4.6 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物/高密度聚乙烯/木粉复合发泡材料	296
参考文献	308

第 1 章 聚对苯二甲酸乙二醇酯的配方设计及应用

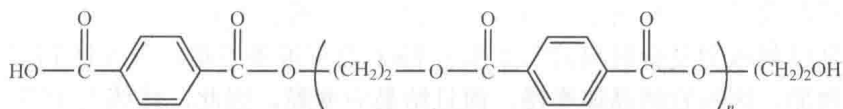
1.1 聚对苯二甲酸乙二醇酯简介

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是由二元羧酸与二元醇经过酯化、缩聚等过程合成的, 具有价格低廉、热稳定性好、机械强度高、吸水率小、电气性能优异、耐各种有机溶剂等优点。PET 作为一种常用的热塑性工程塑料, 在国内外的汽车工业、家用电器、饮品包装等领域得到广泛应用。

虽然如此, PET 分子自身的结构特点决定了 PET 树脂在应用时存在刚性强、韧性差、结晶速率低、结晶温度高、加工收缩率高等缺点, 这也限制了其在工程塑料领域更为广泛的应用。通过加入成核剂可以提高 PET 的结晶性能, 利于 PET 的加工, 但是异相成核剂的加入也会使 PET 的力学性能出现下降。因此, 寻找一种既能提高 PET 加工性能, 又能不破坏 PET 的强度并提高其抗冲击性能的助剂, 是目前 PET 树脂的主要研究热点。

国内外对 PET 的改性研究已开展多年, 为了提高 PET 的使用温度, 在高温时的强度和刚性, 通常采用加入纤维、矿物、晶须、聚合物共混等方法对 PET 进行改性。本章从 PET 的分子结构入手, 就 PET 的改性进行重点论述, 阐述了国内外使用无机纳米粒子和碳纤维对 PET 改性时存在的问题、解决方法和改性效果。

聚对苯二甲酸乙二醇酯的结构如下所示:



从其性能考虑, PET 分子具有以下特点。

1) PET 分子链刚性大

PET 是具有对称性芳环结构的线型大分子, 没有较长的支链, 因此 PET 在一般情况下是直链构型; 其大分子上具有刚性基团 $\text{—O—C(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—O—}$ 和柔性基团 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$, 其刚性基团是由酯基和苯环的共轭体系所组成的一个整体, 当大分子链围绕刚性基团自由旋转时, 由于转动能阻较大, 柔性基团只能和苯环作为一个整体一起振动, 因此 PET 大分子链具有较大的刚性。宏观上, PET 表现为抗冲击性能较差。

2) PET 分子结晶速率低

PET 分子链所有的苯环几乎在一个平面内, 使大分子链的结构具有高度的立构规整性, 从而使 PET 分子具有紧密敛集能力和结晶倾向, 在熔点和玻璃化转变温度之间的温

度范围内都能形成结晶,但苯环的存在也使其结晶缓慢、注塑模温高,在加工过程中表现为成型周期长、操作困难。

3) PET 存在顺反式构型

PET 熔体迅速冷却时,形成的无定形聚合体是无色透明的固体,其 PET 分子链的空间构型为顺式结构;而当 PET 结晶时就失去光泽和透明性转变为乳白色固体, PET 分子链的空间构型为反式结构,完全结晶时的密度比无定形时的密度高。

4) PET 分子的规整性

PET 分子间无特别大的定向作用力,相邻分子的原子间力均为正常范德华力。因 PET 分子链是通过酯基($-\text{COO}-$)连接起来的,故酯基的高温水解性等基团特性会影响 PET 的聚合度。PET 聚合过程中副反应产生的羧基和醚键会破坏 PET 分子的规整性,减弱分子间作用力,使熔点降低。

综上, PET 分子具有较高的结构规整性,分子链刚性较大,但刚性苯环的存在使 PET 的结晶速率低,结晶温度高,成品韧性差。因此,提高 PET 的低温快速成型能力和制品的抗冲击性能成为 PET 改性的发展方向。

1.2 聚对苯二甲酸乙二醇酯的配方设计

添加玻璃纤维的 PET 树脂能直接模塑成仪器设备和汽车的高抗冲结构元件。PET 基的复合材料也适用于建筑(如结构组件)、设备外壳(如打印机和复印机外壳)、农用机械(如割草机和拖拉机的发动机盖子)、装卸工具(如货板和盘子)、家具(如办公椅的基料),以及电气、电子设备。

对于生产工程用复合材料来说, PET 可以认为是一种低成本的原材料,因为它可以从回收的饮料瓶中大量获得。充足的供应和适宜的分子量使它成为生产增强复合材料的一种优良原料,它与玻璃纤维增强尼龙相比有相当大的价格优势。

然而,从注射成型复合材料的前景来看 PET 也有很多不足。未改性 PET 通常不能用作注射成型树脂,因为它结晶速率慢,而且结晶后变脆。因此,传统上 PET 不能应用于注射成型工艺。未改性 PET 只有在相对较低的成型温度($15\sim 40^{\circ}\text{C}$)下才能毫无困难地注射成型。而且,形成的无定形部分在热处理(退火)过程中有结晶倾向,使所得材料非常脆。新料和回收 PET 的充足供应决定了以适当的成型方式克服其不足的战略发展方向。许多成型方法可以将 PET 树脂加工成工程级热塑性塑料。PET 一开始并未被当成一种注射成型材料,因为它对含水率非常敏感,抗冲击强度很差,加入玻璃纤维时易变形,其较低的结晶速率会减慢成型循环,但是,它有比聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)更高的模量、热变形温度。较好未改性的瓶级 PET 树脂在 80°C 开始软化并变得有弹性,这造成未改性的 PET 不能直接应用于工程塑料。应用于耐用产品的 PET 必须制成高结晶度的,并且需用玻璃纤维或矿物增强。玻璃纤维增强 PET 有较好的承载性能和较小的蠕变,以及与黄铜和铝相近的热膨胀系数。

PET 是半结晶高聚物,依据成型条件,可以有无定形的、结晶的或半结晶的分子结构。要得到具有好的热稳定性、尺寸稳定性和高硬度的产品就必须具有高的结晶度。虽然在铸

带、压片和吹瓶时,机械取向可诱导结晶,但在注射成型时,结晶需要化学结晶的诱导并施以精确的控制才能使最终产品达到所要的性能指标。PET 的结晶可以由成核剂(晶粒在其上生长)诱导产生,并与晶粒生长促进剂或加速剂复合使用。

未改性 PET 由于结晶太慢而不能适应实际的模塑过程。近年来成核化学领域的进步使特殊的模塑级 PET (如 Rynite 和 Petra, 分别由 DuPont 和 Honeywell 研制) 有所发展。这些工程模塑级 PET 树脂是广泛适用于工程领域的高分子量、高性能材料。高结晶度和低熔融黏度使得它们非常适用于需要高强度、高尺寸稳定性和高阻隔性的复合材料的注射成型。

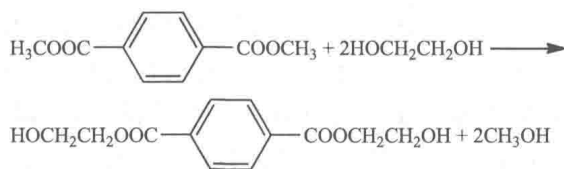
普通 PET 树脂的流变性也不适合采用物理发泡剂挤出发泡,所以常用的是具有较高熔体黏度和熔体强度或弹性的改性树脂。与通常使用的聚苯乙烯和低密度聚乙烯(LDPE)树脂相比, PET 挤出发泡是十分困难的。大多数低分子量和分子量分布较窄的工业 PET 树脂在加工温度下的流变性使其不利于发泡。为改善用于发泡、吹塑的改性 PET 树脂的流变性和熔体强度,或仅为提高改性 PET 树脂的特性黏度,可以采用双官能团或多官能团的扩链剂使其发生扩链反应或支化反应的方法。

1.3 聚对苯二甲酸乙二醇酯的制备工艺

生产聚对苯二甲酸乙二醇酯的原料为对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯与乙二醇。先用这些原料通过酯交换法或直接酯化法制得对苯二甲酸双羟乙酯(BHET),然后由 BHET 缩聚制得聚对苯二甲酸乙二醇酯。

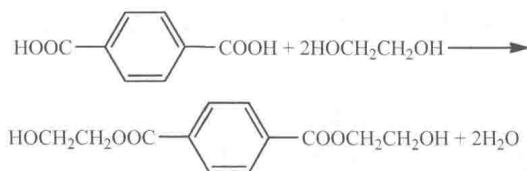
1) 酯交换反应

将对苯二甲酸二甲酯和乙二醇(摩尔比为 1:2.5)加入溶解釜中,使对苯二甲酸二甲酯在 150~160℃溶解。之后,送入酯交换釜中,加入催化剂乙酸盐和三氧化二锑,在 180~190℃进行酯交换反应。当甲醇的馏出量为理论量的 85%~95%时结束反应,制得 BHET。反应式如下:



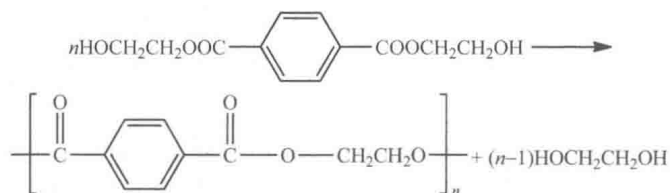
2) 直接酯化反应

将高纯度对苯二甲酸和乙二醇[摩尔比为 1:(1.3~1.8)]送入带有搅拌的酯化釜中,于 200~250℃下进行直接酯化反应制得 BHET。反应式如下:



3) 缩聚反应

经过精制的 BHET 在高真空和熔融状态下, 于缩聚釜中进行缩聚反应。釜内余压应控制在 266 Pa 以下, 反应温度应控制在 270~280℃。缩聚反应必须在强烈搅拌下进行。为提高熔融聚合物的热稳定性, 缩聚时可添加少量稳定剂, 如亚磷酸三苯酯、磷酸三苯酯。缩聚反应一般进行 4~6 h, 当不再有乙二醇蒸出时, 反应结束。反应式如下:



缩聚反应生成的乙二醇蒸出后, 经旋风分离器分离和冷凝器冷凝, 收集在储槽中备用。缩聚釜中的物料可用氮气压出, 再经铸带、切粒而得产品。

4) 固相聚合

生产纤维级聚对苯二甲酸乙二醇酯的聚合物特性黏度(IV)值为 0.50~0.65 dL/g, 可直接纺成纤维, 也有一些通过造粒做成切片。如果用注塑成型法制瓶, 树脂的黏度值应达到 0.722 dL/g; 如果用挤出型坯法制瓶, 树脂的黏度值应达到 1.04 dL/g。一般是通过固相聚合制得, 固相聚合的动力学是由乙二醇分压和反应温度决定的。固相聚合装置一般包括预结晶/干燥设备、结晶/预热设备、固相聚合设备、冷却系统和氮气系统设施等。

1.4 聚对苯二甲酸乙二醇酯的应用案例

玻璃纤维增强 PET 适用于电子电气和汽车行业, 用于各种线圈骨架、变压器、电视机、录音机零部件和外壳, 以及汽车灯座、灯罩、白热灯座、继电器、硒整流器等。PET 工程塑料目前几个应用领域的耗用比例为: 电子电气 26%, 汽车 22%, 机械 19%, 用具 10%, 消费品 10%, 其他为 13%。目前 PET 工程塑料的总消耗量还不小, 仅占 PET 总量的 1.6%。PET 工程塑料的应用包括如下几方面。

(1) 薄膜片材。各类食品、药品、无毒无菌的包装材料; 纺织品、精密仪器、电气元件的高档包装材料; 录音带、录像带、电影胶片、计算机软盘、金属镀膜及感光胶片等的基材; 电气绝缘材料、电容器膜、柔性印刷电路板及薄膜开关等电子领域和机械领域。

(2) 包装瓶。其应用已由最初的碳酸饮料包装瓶发展到现在的啤酒瓶、食用油瓶、调味品瓶、药品瓶、化妆品瓶等。

(3) 电子电气。主要用于制造连接器、线圈绕线管、集成电路外壳、电容器外壳、变压器外壳、电视机配件、调谐器、开关、计时器外壳、自动熔断器、电动机托架和继电器等。

(4) 汽车配件。主要用于配电盘罩、发火线圈、各种阀门、排气零件、分电器盖、计量仪器罩壳、小型电动机罩壳等, 也可利用 PET 优良的涂装性、表面光泽及刚性, 制造汽车的外装零件。

(5) 机械设备。制造齿轮、凸轮、泵壳体、皮带轮、电动机框架和钟表零件, 也可用作微波烘箱烤盘、各种顶棚、户外广告牌和模型等。

1.4.1 聚对苯二甲酸乙二醇酯/纳米 Al₂O₃ 复合材料

1. 聚对苯二甲酸乙二醇酯/纳米 Al₂O₃ 复合材料的制备

将硅烷偶联剂 KH570 溶解于无水乙醇中，将无水乙醇溶液喷淋在粉体表面，再高速搅拌 10 min 后将粉体放置在 80℃ 的烘箱中干燥至恒量，得到改性纳米氧化物。按实验配方将 PET 与不同质量的改性纳米氧化物利用高速捏合机混合，放入烘箱，在 120℃ 下恒温烘干保持 24 h，出料将共混后的物料送入双螺杆挤出机熔融挤出、造粒，将所得粒料使用注射机注塑成标准样条，分别用于抗拉伸、抗冲击性能测试和热变形温度、动态热机械性能等性能测试。实验基础配方列于表 1-1。

表 1-1 实验基础配方

序号	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11
PET	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
抗氧剂 1010	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
纳米 Al ₂ O ₃	0	20	60	100	150	200					
纳米 SiO ₂							20	60	100	150	200

2. PET 复合材料的性能

1) PET 复合材料的拉伸强度

图 1-1 是纳米 Al₂O₃ 和纳米 SiO₂ 不同含量时对 PET 复合材料拉伸强度的影响。从图 1-1 中可见，当 PET 复合材料中纳米 Al₂O₃ 的含量为 1 wt%（质量分数，下同）时，拉伸强度达到最高，为 52.72 MPa，与纯 PET 树脂相比提高了 14.89%，但随着纳米 Al₂O₃ 含量的增加，复合材料的拉伸性能基本不变，当纳米 Al₂O₃ 的含量超过 7.5 wt% 时，复合材料的拉伸强度呈现显著下降趋势，当纳米 Al₂O₃ 含量为 10 wt% 时复合材料的拉伸强度降至 48.11 MPa，但仍比纯 PET 树脂略高。而对于 PET/纳米 SiO₂ 复合材料，由图中可知，当纳米 SiO₂ 的含量为 1 wt% 时，其拉伸强度为 51.25 MPa，比相同含量的 PET/纳米 Al₂O₃ 复合材料略低，相较纯料 PET 提高 13.87%，随着纳米 SiO₂ 含量继续提高至 5 wt% 时，PET/纳米 SiO₂ 复合材料的拉伸强度达到最大值 54.88 MPa，相较纯 PET 提高 21.94%，之后随着纳米 SiO₂ 含量提高，拉伸强度下降，当纳米 SiO₂ 含量为 10 wt% 时，降到最低值 47.34 MPa。这是由于当无机纳米粒子添加量不是很高时，其在 PET 复合材料中能够得到充分分散，成核剂的作用更明显，因此 PET 树脂的结晶能力显著提高。在复合材料中，由于结晶而产生的晶粒可以作为物理交联点而存在，当材料在拉伸受力过程中，物理交联点还可以使 PET 树脂受力更加均匀，从而在很大程度上降低了 PET 树脂分子链断裂的可能性，因此可提高复合材料的拉伸强度。但当无机纳米粒子含量达到一定程度时，其作为成核剂的作用下降，而主要起应力集中点的作用，且此时纳米粒子更易发生团聚，使其拉伸强度下降。

2) PET 复合材料的抗冲击性能

图 1-2 为不同纳米粒子含量对 PET 复合材料的抗冲击强度的影响。从图 1-2 中可以看出, 当纳米 Al_2O_3 的含量为 3 wt% 时, 材料的抗冲击强度上升到最大值 2.87 kJ/m^2 , 比纯 PET 提高 12.10%; 当 Al_2O_3 的含量进一步提高时, 复合材料的抗冲击强度呈下降趋势, 到 10 wt% 时, 这个数值与纯 PET 差别不大; 而随着纳米 SiO_2 含量的增加, 抗冲击强度呈上升的趋势, 当含量达 7.5 wt% 时, 抗冲击强度最大, 为 2.89 kJ/m^2 , 比纯 PET 提高 12.89%。这可能是由于当无机纳米粒子含量较低时, 其作为应力集中点诱发大量银纹, 这些银纹可以吸收大量的冲击功, 从而提高材料的抗冲击性能。当无机纳米粒子含量增大到一定程度时, 其抗冲击性能下降, 这可能是此时无机纳米粒子在基体中开始产生团聚现象形成缺陷, 使材料的抗冲击性能降低。

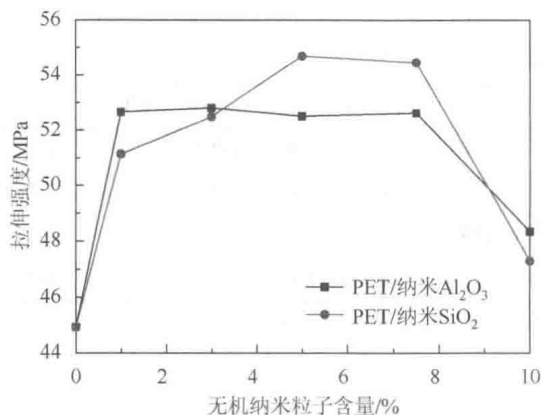


图 1-1 无机纳米粒子含量对 PET 拉伸强度的影响

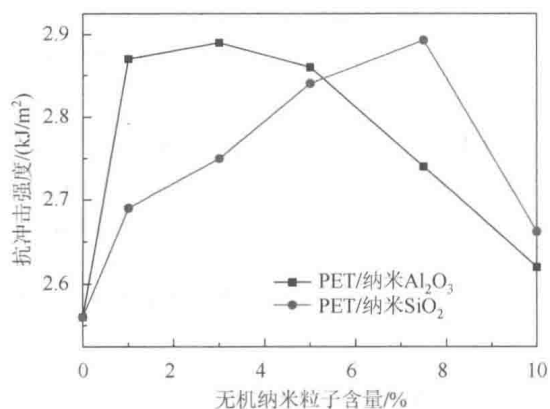


图 1-2 无机纳米粒子含量对复合材料抗冲击强度的影响

3) PET 复合材料的热机械性能

图 1-3 为无机纳米粒子含量对复合材料损耗因子的影响。在纯 PET 及 PET/纳米复合材料在 10 Hz 振动频率下的损耗因子与温度关系谱图中, 曲线峰值对应的温度是复合材料的玻璃化转变温度 (T_g)。由图 1-3 可知, 无机纳米粒子对 PET 的 T_g 产生较大影响, 纯 PET 的 T_g 是 81°C , 而纳米复合材料的 T_g 随无机粒子含量的增大向高温区移动, 当纳米 Al_2O_3 含量为 5 wt% 时, T_g 升高至 92°C , 而在含量为 5 wt%~10 wt% 时, T_g 其实变化不大; 当纳米 SiO_2 含量为 1 wt% 时, T_g 达到了最高值的 93.6°C , 随后随着含量的增加反而降低, 但降低幅度不大。这说明无机纳米粒子对 PET 的交联作用存在着一定的临界值, 无机纳米粒子的介入可以使得 PET 分子链之间间距增大, 纳米粒子诱导结晶, 大量形成的小晶粒起到了物理交联点的作用, 使材料的交联密度增大, 利于 PET 分子链之间缠绕, 使得 PET 分子链旋转困难, 导致 PET/无机纳米粒子复合材料 T_g 升高, 从而提高了复合材料的耐热性, 有效地拓宽 PET 的使用范围。但达到这个临界值后, 无机纳米粒子之间会发生互相团聚, PET 分子链进一步有序排列受到限制。

4) PET 复合材料的偏光显微镜照片

在不存在外在应力或流动的情况下, 聚合物从浓溶液中析出时或从熔体冷却结晶

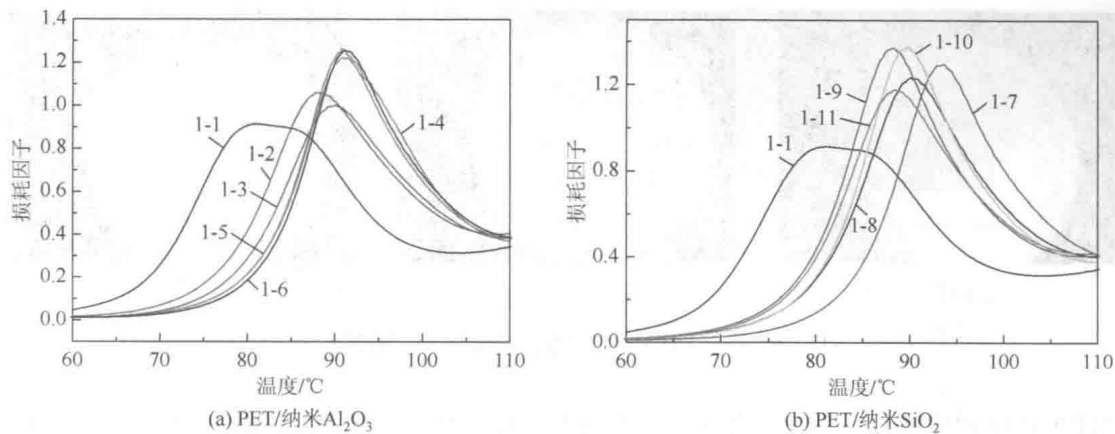


图 1-3 无机纳米粒子含量对复合材料损耗因子的影响

时，会倾向于生成球晶，这种形态在偏光显微镜（POM）两正交偏振器之间呈现特有的“黑十字消光”现象。图 1-4（a）～（c）显示的依次为编号 1-1、1-2、1-3 的 PET 复合材料在 100 倍率下 215℃时的偏光显微镜照片。从图中可以看出，纯 PET [图 1-4（a）] 的结晶性能差，“黑十字消光”现象不明显；当加入一定量的纳米 Al_2O_3 之后，“黑十字消光”现象十分明显，表明结晶形成的是球晶，且晶粒之间紧密堆砌，相互拥挤，单位面积晶粒数目多，晶型相对不完整，如图 1-4（b）、（c）所示，表明此时其结晶能力有显著的提高；这是由于纳米粒子起到了成核剂的作用，促进了晶核的形成，从而提高了材料的结晶能力。

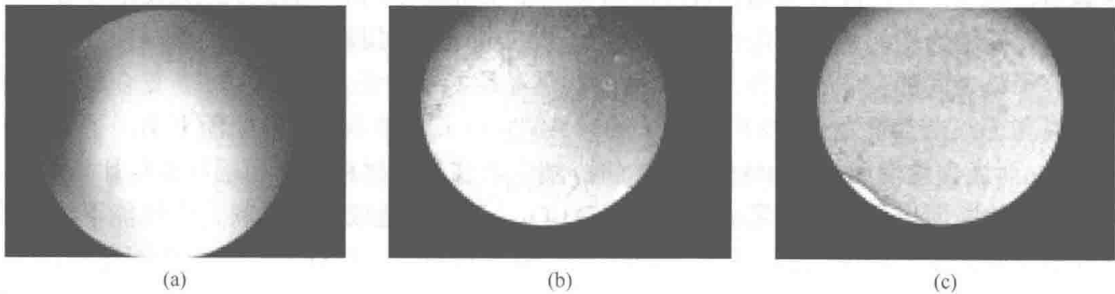


图 1-4 不同纳米 Al_2O_3 含量改性 PET 的 POM 照片

图 1-5 显示的依次为编号 1-7、1-8、1-9 的 PET 复合材料在 100 倍率下 215℃时的偏光显微镜照片。从图中可以看出，当加入纳米 SiO_2 后，材料结晶能力较纯 PET 都有提高，且在纳米 SiO_2 含量为 3 wt%和 5 wt%时的图像显示的结晶能力尤为明显，“黑十字消光”现象表明生成的是球晶。

通过 POM 的观察，无机纳米粒子均能作为异相成核中心，促进了 PET 晶核的形成，从晶核起始同时向空间各个方向以不同的生长速率生长，球晶的尺寸增大并逐渐趋于完整。但随着无机纳米粒子含量的增加，晶体的数量逐渐增加，单位面积晶粒数目增多，在

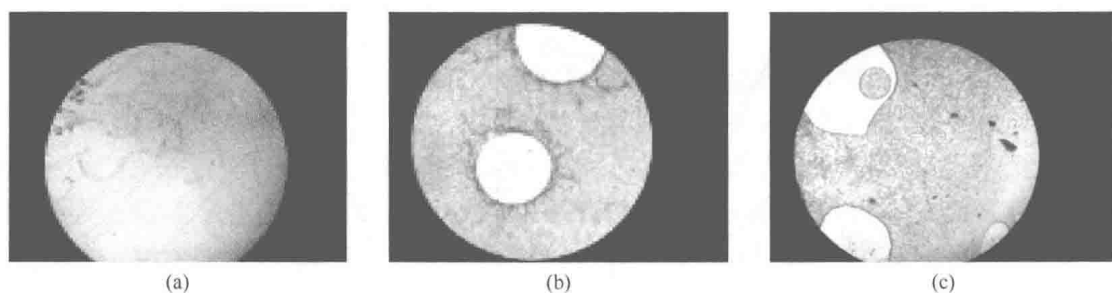
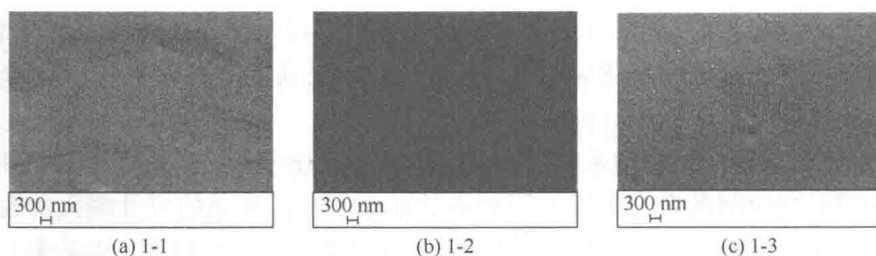


图 1-5 不同纳米 SiO_2 含量改性 PET 的 POM 照片

晶体生长过程中晶粒之间紧密堆砌,相互拥挤,从而导致晶体的规整性下降,晶型相对不完整,在球晶与球晶间形成接触界面,并最终停止生长。通过 POM 的观察表明,纳米 Al_2O_3 和纳米 SiO_2 可以作为 PET 树脂结晶过程中的晶核,是一种有效成核剂,适量的纳米 Al_2O_3 和纳米 SiO_2 可促进 PET 结晶速率的提高。而且从 POM 中可以观察到,在纳米粒子低于 5 wt% 时,纳米 SiO_2 比纳米 Al_2O_3 形成的晶粒粒子更多,这可能是由于实验采用的纳米 SiO_2 粒径比纳米 Al_2O_3 更小,而且经过处理后,没有发生明显的团聚,更容易形成晶核,也验证了改性 PET 复合材料力学性能的变化。

5) PET 复合材料的表面形貌图

为了解无机纳米粒子在 PET 复合材料中的分散情况及复合材料中基体相和增强相的界面结合状况,分别对不同含量的无机纳米粒子的 PET 复合材料试样脆断断面进行扫描电子显微镜 (SEM) 形貌形态观察 (图 1-6)。从图 1-6 中可以看出,纯 PET 树脂的脆断断面较为平整、光滑,表现在宏观的力学性能上,即当受试材料受到外力冲击时,容易发生脆断,这与力学性能数据相符合;而当含量在 3 wt% 以下时,纳米 Al_2O_3 粒子不容易发生团聚,能较为均匀地分散在作为连续相的 PET 的基体树脂中,此时纳米 Al_2O_3 促进了 PET 分子链之间的交联,改善了 PET 树脂的结晶性能,宏观上体现为 PET 复合材料力学强度提高了;当含量为 5 wt% 时,由于纳米 Al_2O_3 粒子的增多,脆断断面上出现了少量团聚现象;而当含量增至 7.5 wt% 和 10 wt% 时,纳米增强复合材料的断面层次变得比较丰富,复合材料的断面出现大量团聚成块的纳米 Al_2O_3 ,这也是造成复合材料力学性能下降、结晶性能下降的主要原因。而对于纳米 SiO_2 改性复合材料,纳米 SiO_2 的分散相对比较均匀,除在含量达 10% 时外,没有明显的团聚现象,说明采用乙醇溶液分散法能够比较均匀地将硅烷偶联剂 KH570 包覆到纳米 SiO_2 表面,使改性纳米 SiO_2 在 PET 树脂能够均匀分散,起到增强的效果,这与之前的力学性能分析相一致。



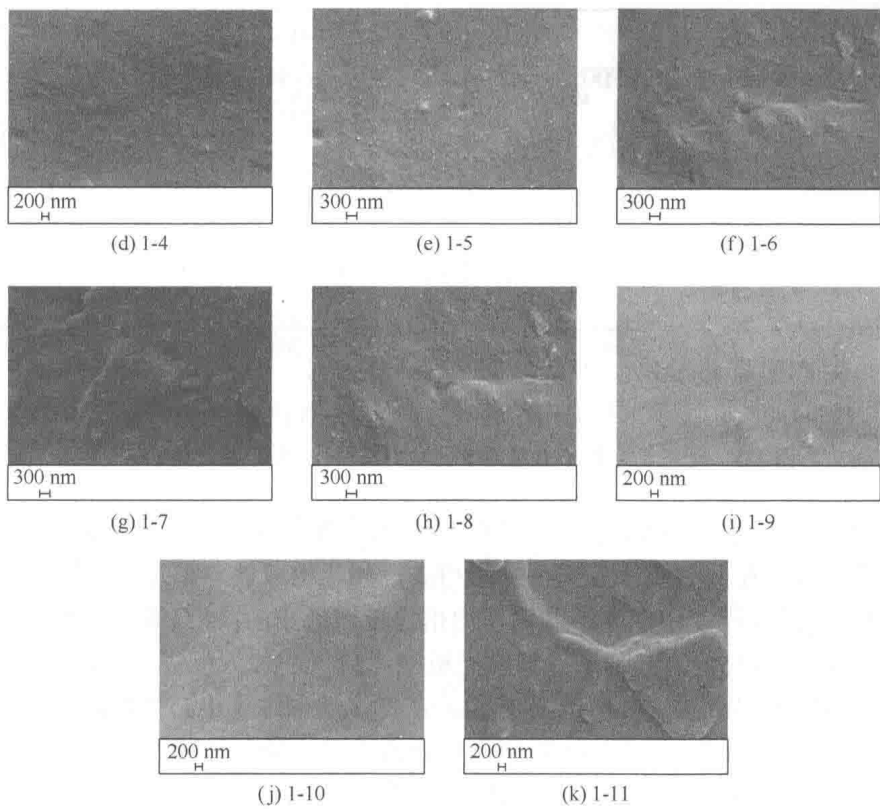


图 1-6 不同含量无机纳米粒子改性 PET 复合材料的 SEM 图

6) PET 复合材料的 DSC 性能

图 1-7 和图 1-8 分别为无机纳米粒子含量对 PET 复合材料冷结晶和二次熔融曲线的影响。从图 1-7 可以看出，无机纳米粒子使 PET 的结晶温度 (T_c) 往高温方向移动，并且随无机纳米粒子含量的增加，复合材料的 T_c 也逐渐升高。这可能是由于无机纳米粒子与 PET 基体之间形成了较强的界面作用，一定程度上抑制了 PET 分子链段的运动，结晶时易于异相成核，且晶型更为完善，导致在降温过程中 PET 分子能够在较高的温度下开始结晶。

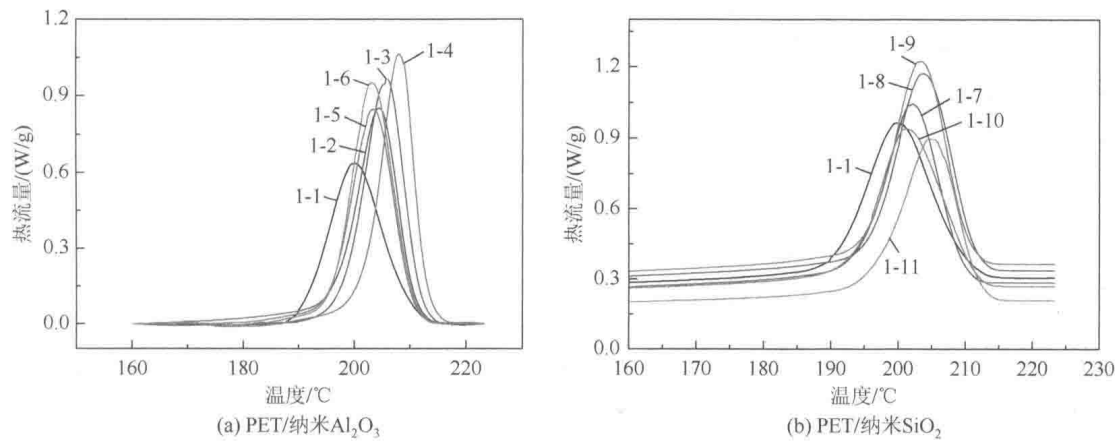


图 1-7 无机纳米粒子含量对 PET 复合材料冷结晶曲线的影响

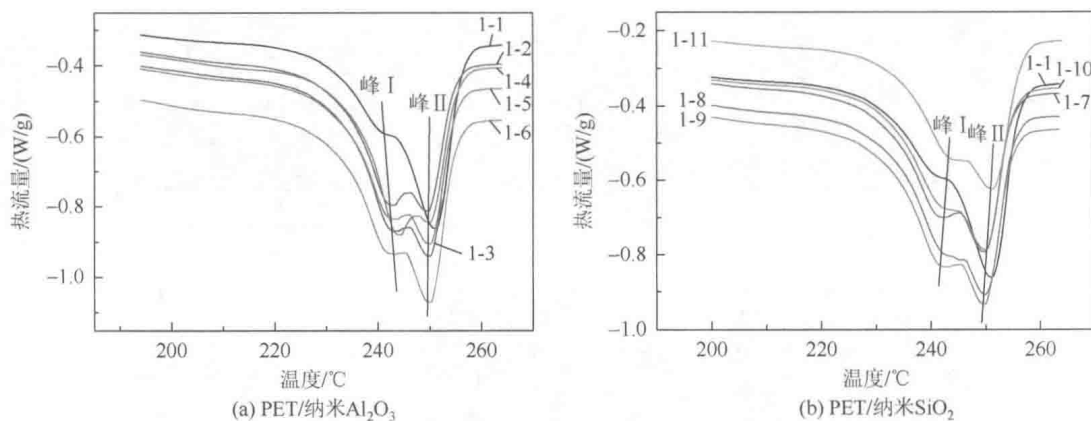


图 1-8 无机纳米粒子含量对 PET 复合材料二次熔融曲线的影响

从图 1-8 中可以看出, PET 及其复合材料出现了两个明显独立的熔融峰, 这可能是由于 PET 晶体本身存在两种成核方式——均相成核和异相成核, 第 I 个和第 II 个熔融峰分别代表了 PET 结晶过程中由于异相成核和均相成核而形成的晶型。第 I 个熔融峰与纯 PET 相比趋于明显, 且向高温方向移动, 说明无机纳米粒子的加入促进了 PET 的异相成核过程, 且依靠异相成核而形成的晶型更多, 因此在二次熔融过程中其熔融温度升高; 而第 II 个熔融峰向低温方向移动, 表明 PET 由均相成核而形成的晶体随无机纳米粒子的加入而减少。但当成核剂添加量增加至 7.5 wt% 时, 复合材料的初始结晶温度开始下降且结晶峰再次变宽, 其成核剂的效果只比纯 PET 的略高, 这一结论和动态热机械分析 (DMA) 结果一致, 说明由于大量的无机纳米粒子易相互团聚, 当成核剂含量超过阈值时, 成核剂促进结晶的作用被削弱。

图 1-9 是 PET/无机纳米粒子复合材料的相对结晶度 X_t 随温度 T 的变化曲线。从图 1-9 可以看出, 随着无机纳米粒子含量的增加, PET 的结晶起始温度 (T_{onset}) 和结晶完成温度 (T_{∞}) 均增加。PET 体系在无机纳米粒子的作用下, PET 分子链规整排列的动力降低, 从而降低体系的过冷行为。图中 1-5、1-6 两个样品的曲线几乎重合, 表明成核剂对结晶速率的提高已达饱和, 不能通过进一步提高成核剂含量来提高体系的结晶速率。

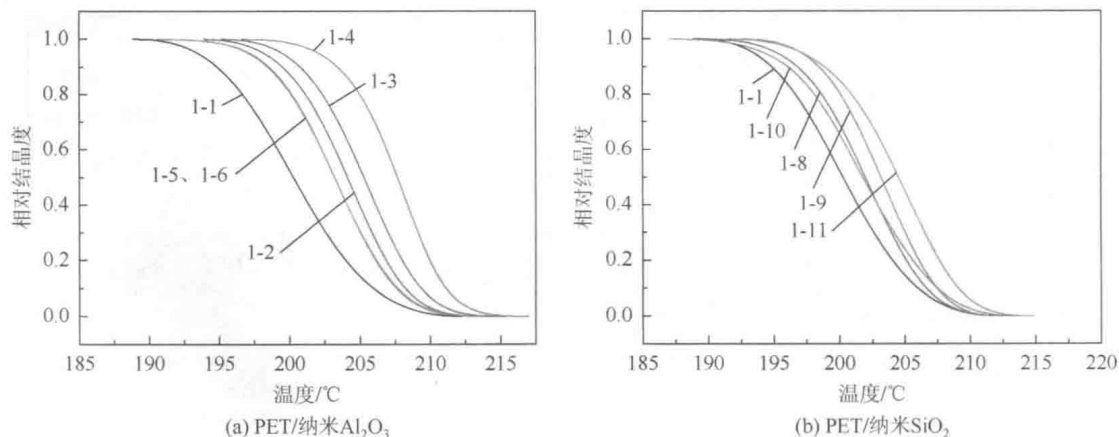


图 1-9 相对结晶度 X_t 与温度 T 的关系曲线