

PET/SiO₂ 纳米复合材料的研究进展

任宇飞 孙瑞洲 轩朝阳 张 鑫 韩文娟 王 波*

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘 要 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种应用广泛的工程塑料,为进一步提升材料性能以拓宽其工程应用领域,采用无机纳米二氧化硅(SiO₂)粒子填充改性已成为最为有效的途径之一。针对 PET/SiO₂ 纳米复合材料,主要从纳米 SiO₂ 表面改性、复合材料制备以及复合材料性能三方面综述其研究进展。在此基础上,对 PET/SiO₂ 纳米复合材料的研究方向进行了展望。

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 纳米二氧化硅, 改性, 纳米复合材料

Research progress in PET/SiO₂ nanocomposite

Ren Yufei Sun Ruizhou Xuan Chaoyang Zhang Xin Han Wenjuan Wang Bo

(College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract Polyethylene terephthalate (PET) was one of the widely used engineering plastics. In order to further enhance material properties so as to broaden its application field, filling modification with inorganic nanoparticles has become one of the most effective ways. The research progress in PET/SiO₂ nanocomposites, mainly including surface modification of nano-SiO₂, preparation and properties of nanocomposites, was reviewed. Furthermore, the research direction of PET/SiO₂ nanocomposites was prospected.

Key words polyethylene terephthalate, nano-SiO₂, modification, nanocomposite

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是重要的热塑性工程塑料之一,由于具有力学强度高、尺寸稳定性好和耐腐蚀等优点,在纤维、包装、电子电器、汽车和建筑等领域应用广泛。然而结晶速率慢、热变形温度低和抗冲击性能差等缺点的存在,阻碍了其在工业领域的进一步发展^[1]。因此,如何提高 PET 材料特性及改善制品性能逐渐成为人们关注的焦点。近年来,通过填充无机纳米粒子制备纳米复合材料,成为 PET 材料性能强化的研究热点^[2-3]。

纳米二氧化硅(SiO₂)是一种白色无定形粉末,具有粒径小、比表面积大、硬度高和热稳定性佳等特点,且价格低廉,是极具发展潜力的聚合物填料之一^[4]。国内外大量研究结果表明,采用纳米 SiO₂ 粒子填充改性 PET 具有良好的应用前景,但纳米粒子在 PET 基体中的分散性和界面相容性问题一直是制备高性能复合材料的难点^[5]。对纳米 SiO₂ 进行表面改性是解决上述问题的主要方法。笔者围绕

PET/SiO₂ 纳米复合材料,重点介绍纳米 SiO₂ 的表面改性以及纳米粒子对复合材料性能的影响。

1 纳米 SiO₂ 表面改性

由于纳米 SiO₂ 粒子表面能大且存在不同键合状态的羟基,导致其在聚合物中极易发生团聚,严重阻碍了纳米复合材料性能的提升。对纳米 SiO₂ 粒子进行表面改性是常用的解决途径,主要分为物理改性和化学改性两类方法。物理改性主要是通过物理作用(范德华力、氢键和静电吸附等)使改性剂在纳米 SiO₂ 粒子表面形成包覆层,从而达到表面改性的目的。化学改性是纳米 SiO₂ 粒子与改性剂之间通过化学键合的作用连接起来,进而改变粒子表面性能^[6]。其中,化学改性被认为是提高纳米粒子分散性和界面相容性最有效的方法。依据表面改性的目的不同,化学改性法主要包括偶联剂改性和聚合物改性。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51603190)

作者简介:任宇飞(1992-),男,硕士,主要从事聚合物纳米复合材料结构与性能研究。

联系人:王波(1982-),男,副教授,主要从事聚合物基纳米复合材料研究。

1.1 偶联剂改性

偶联剂改性是以纳米 SiO_2 粒子表面的硅羟基 ($\text{Si}-\text{OH}$) 与偶联剂发生化学反应, 从而得到表面接枝偶联剂小分子的纳米粒子。硅烷偶联剂常被用于纳米 SiO_2 粒子的表面改性, 由于具有方法简单、条件温和等特点, 展现出良好的应用潜力。硅烷偶联剂改性纳米 SiO_2 一般包括以下两个步骤: (1) 硅烷偶联剂可水解基团水解生成硅羟基; (2) 在一定条件下, 硅烷偶联剂末端生成的硅羟基与纳米 SiO_2 表面硅羟基发生脱水缩合反应^[7]。Wang 等^[8] 分别采用十二烷基三甲氧基硅烷 (WD10) 和三甲基氯硅烷 (TMCS) 对纳米 SiO_2 进行改性, 电子扫描显微镜观察结果显示: 改性后纳米 SiO_2 在 PET/聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 共混物中的分散效果得到明显改善。刘彦生等^[9] 研究了纳米 SiO_2 粒子的分散性能, 沉降结果显示: 经硅烷偶联剂 KH-570 改性后的纳米 SiO_2 在乙醇中的分散稳定性大幅度提升。孔智明等^[10] 采用六甲基二硅烷改性纳米 SiO_2 粒子, 并对其在 PET 中的分散性进行了研究, 结果显示, 改性后的纳米 SiO_2 粒子在 PET 中分散均匀。

1.2 聚合物改性

聚合物改性是指通过化学反应使聚合物分子链共价接枝到纳米粒子表面, 从而获得表面修饰聚合物大分子的纳米 SiO_2 粒子。由于接枝聚合物具有与聚合物基体极其类似的相容性, 聚合物改性纳米 SiO_2 被认为是制备高性能聚合物/ SiO_2 纳米复合材料最理想的填料之一^[11]。在纳米 SiO_2 粒子表面改性的过程中, 通常先选择硅烷偶联剂对其进行预处理, 然后再采用硅烷偶联剂末端有机官能团引发单体聚合或与聚合物直接发生接枝反应。依据接枝聚合物的方式不同, 聚合物改性可以分为接枝到表面 (“Grafting to”) 和从表面接枝 (“Grafting from”) 2 种方法。

1.2.1 “Grafting to”方法

“Grafting to”方法是指含有活性端基的聚合物通过化学键合作用 (如: 缩合反应、酯化反应、酯交换反应等) 直接连接到纳米 SiO_2 粒子表面。这种方法相对简单, 但容易产生位阻效应, 阻碍聚合物与纳米粒子进一步反应, 导致接枝密度较低。李爱民等^[12] 采用两步法改性获得表面接枝聚合物的纳米 SiO_2 , 并对改性纳米 SiO_2 在 PET 复合材料中的分散性进行了研究。结果表明, 与未改性纳米粒子相比, 改性纳米 SiO_2 在 PET 基体中分散性得到明显提升, 颗

粒大小均一且分散均匀。Feng 等^[13] 采用简单的酯化反应将末端带羧基的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 直接接枝到纳米 SiO_2 粒子表面, 热重测试结果显示, PMMA 热稳定性能得到明显提高。

1.2.2 “Grafting from”方法

“Grafting from”方法是指首先在纳米 SiO_2 表面引入活性基团, 然后在引发剂的作用下, 纳米粒子表面发生单体聚合反应, 达到表面聚合物接枝改性的目的。与直接接枝聚合物分子链相比, 单体更容易渗透到纳米 SiO_2 团聚体中, 有利于得到接枝密度高、分布均匀的改性 SiO_2 纳米粒子^[11]。Wu 等^[14] 采用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (MPS) 预处理纳米 SiO_2 粒子表面, 然后以苯乙烯为单体制备 “核-壳” 结构的改性 SiO_2 纳米粒子。透射电子显微镜测试结果显示, 聚苯乙烯 (PS) 均匀包覆在 SiO_2 纳米粒子表面。唐龙祥等^[15] 采用硅烷偶联剂 KH550 对纳米 SiO_2 进行预处理, 在引发剂作用下与丙烯酸正丁酯 (BA) 发生聚合反应获得 SiO_2 -g-PBA 纳米粒子, 最后采用熔融共混的方法制备 PET/改性 SiO_2 纳米复合材料。测试结果表明, 聚丙烯酸正丁酯成功接枝在纳米 SiO_2 粒子表面, 而且表面改性有效提高了纳米粒子在 PET 基体中的分散性。

2 PET/ SiO_2 纳米复合材料制备

PET/ SiO_2 纳米复合材料的制备方法主要包括: 溶胶-凝胶法、原位聚合法和共混法^[3]。

溶胶-凝胶法是先将纳米 SiO_2 前驱体分散在水或有机溶剂中, 在 PET 单体存在的条件下, 经水解缩合后逐渐凝胶化, 经一系列后处理最终形成 PET/ SiO_2 纳米复合材料的方法^[16-17]。该方法条件温和、具有可控性, 而且纳米粒子在初始阶段就可以均匀分散。但是在凝胶干燥过程中, 溶剂的挥发易造成材料收缩, 导致裂纹产生。

原位聚合法是采用超声或机械搅拌等方法, 将纳米 SiO_2 粒子均匀分散在 PET 单体或预聚体中, 然后在引发剂或催化剂的作用下引发单体或预聚体在其表面发生聚合反应^[18]。该方法能够达到良好的粒子分散效果, 单体聚合可一次性完成, 避免了热加工造成的降解, 确保复合材料各项性能稳定。

共混法是制备 PET/ SiO_2 纳米复合材料最常用的一种方法, 通常分为溶液共混和熔融共混^[3]。溶液共混法是指将纳米 SiO_2 粒子添加到 PET 溶液

中,充分分散后去除溶剂即可。该方法能够获得粒子分散均匀的纳米复合材料,然而由于其过程复杂、成本较高,且污染副产物等缺点,主要用于实验室研究^[19]。熔融共混是指在高于聚合物熔点的温度条件下,采用双螺杆挤出机或 Haake 密炼机等设备,将 PET 与纳米 SiO₂ 粒子进行机械混合。该方法操作简单、效率高、成本低且无污染,适于工业化生产^[20]。

3 PET/SiO₂ 纳米复合材料性能

纳米 SiO₂ 粒子因其自身表现出的纳米效应,理论上少量填充即可获得性能优异的 PET/SiO₂ 纳米复合材料。纳米 SiO₂ 的引入不仅有助于改善 PET 的力学性能,而且对材料的热稳定性能、结晶性能以及阻燃性能同样具有提升的作用^[21-22]。

3.1 力学性能

力学性能是高分子材料在工程应用时最为关键的性能之一。由于纳米 SiO₂ 粒子具有很高的强度和刚性,因此作为填料可以有效地提高 PET 材料的力学性能^[21-23]。付红艳等^[24]采用熔融共混法制备出 PET/SiO₂ 纳米复合材料,并对复合材料的力学性能进行研究,结果显示:极少量(添加量为 0.2%, wt, 质量分数,下同)纳米 SiO₂ 的添加即可显著提高材料的综合力学性能。贺江平等^[25]研究了不同纳米粒子用量(1%~3%)对 PET/SiO₂ 纳米复合材料力学性能的影响,结果显示,在纳米 SiO₂ 用量为 2% 条件下,复合材料的拉伸强度和弯曲强度最大,较纯 PET 分别提高了 26.4% 和 25.2%。

3.2 热稳定性能

纳米 SiO₂ 粒子自身具有优异的热稳定性,其对 PET 热稳定性能的强化作用主要源于两方面的原因^[5]:一方面,PET/SiO₂ 纳米复合材料热降解过程中,纳米 SiO₂ 迁移至表面与 PET 降解产物形成网状结构,阻碍内部热降解产物挥发并减弱热传导(屏障效应);另一方面,纳米 SiO₂ 粒子的存在限制了 PET 分子链的移动能力,从而提高了复合材料的热稳定性能。Ji 等^[26]对 PET/SiO₂ 纳米复合材料的热稳定性进行研究,热降解动力学结果表明,纳米 SiO₂ 的加入显著提高了 PET 的热降解活化能。Cai 等^[27]研究了纳米 SiO₂ 对电纺月桂酸/PET 复合纤维热稳定性的影响。热重分析结果表明,引入纳米 SiO₂ 可以提高复合纤维的初始热降解温度和最大热降解温度。

3.3 结晶性能

无机纳米粒子在改善 PET 结晶性能方面影响显著,一般认为引入纳米 SiO₂ 粒子可以增加成核点数量,起到异相成核作用,从而改善材料的结晶性能^[28]。Yang 等^[29]对纯 PET 与 PET/SiO₂ 纳米复合材料的结晶性能进行了比较研究,发现复合材料的结晶动力学常数远大于纯 PET 材料,说明纳米 SiO₂ 的加入能够显著提高基体材料的结晶速率。Ke 等^[30]研究了 PET/SiO₂ 纳米复合材料在等温和非等温条件下的结晶行为。结果显示,2 种条件下复合材料的结晶速率均高于纯 PET,结晶活化能均低于纯 PET。

3.4 阻燃性能

作为一种常用的无机纳米填料,纳米 SiO₂ 还可以改善 PET 材料的阻燃性能,这与纳米粒子本身的高阻燃性、隔热效果以及质量传递的屏障效应有关^[31]。王孝龙等^[32]采用溶胶-凝胶法制备出 PET/SiO₂ 纳米复合材料。阻燃性能研究结果显示,添加纳米 SiO₂ 能够对 PET 起到一定的阻燃作用,复合材料的热释放速率比纯 PET 材料有所下降。孙晓凯等^[33]对含磷阻燃剂 PET 和阻燃 PET/SiO₂ 纳米复合材料进行了对比研究,发现阻燃 PET/SiO₂ 纳米复合材料形成的碳层气泡少而小,这是因为纳米 SiO₂ 能够起到保护层作用,抑制焦炭进一步热氧化降解,改善了复合材料的阻燃效果。

4 结语

PET/SiO₂ 纳米复合材料由于具备良好的力学、热学以及阻燃等性能,在工程领域拥有巨大的应用潜力。现有的纳米 SiO₂ 改性方法由于耗时长、成本高等原因,限制了 PET/SiO₂ 纳米复合材料的实际应用。因此,寻找一种简单、高效且适合于工业化生产的纳米粒子改性方法是一个亟待解决的问题。同时,纳米 SiO₂ 粒子的分散和界面问题仍然是制备高性能复合材料的关键影响因素,需要进一步探索和研究。

参考文献

- [1] Ravindranath K, Mashelkar R A. Polyethylene terephthalate—I.chemistry, thermodynamics and transport properties[J]. Chemical Engineering Science, 1986, 41(9): 2197-2214.
- [2] 陈俊,刘正英,黄锐,等.PET 改性研究进展[J].中国塑料,

- 2003, 17(6): 20-25.
- [3] Zou H, Wu S, Shen J. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications [J]. Chem Rev, 2008, 108(9): 3893-3957.
- [4] 单薇, 廖明义. 纳米 SiO₂ 的表面处理及其在聚合物基纳米复合材料中的应用进展 [J]. 高分子通报, 2006(3): 1-9.
- [5] 冯跃战, 王波, 陆波, 等. 聚合物/SiO₂ 纳米复合材料的研究进展 [J]. 塑料科技, 2013, 41(60): 92-97.
- [6] Rong M Z, Zhang M Q, Ruan W H. Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review [J]. Materials Science and Technology, 2006, 22(7): 787-796.
- [7] 张心亚, 沈慧芳, 黄洪, 等. 纳米粒子材料的表面改性及其应用研究进展 [J]. 材料工程, 2005(10): 58-63.
- [8] Wang F, Meng X, Xu X, et al. Inhibited transesterification of PET/PBT blends filled with silica nanoparticles during melt processing [J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(8): 1397-1404.
- [9] 刘彦生, 王红燕, 杨建文. 硅烷偶联剂改性纳米 SiO₂ 的分散性能 [J]. 材料开发与应用, 2014, 29(3): 56-60.
- [10] 孔智明, 罗春明, 唐安斌. 纳米 SiO₂ 对聚对苯二甲酸乙二酯结晶行为及性能的影响 [J]. 中国塑料, 2011, 25(4): 42-45.
- [11] Francis R, Joy N, Aparna E P, et al. Polymer grafted inorganic nanoparticles, preparation, properties, and applications: a review [J]. Polymer Reviews, 2014, 54(2): 268-347.
- [12] 李爱民, 王瑶, 唐建国. 改性纳米 SiO₂ 及其树脂基复合材料的性能研究 [J]. 塑料科技, 2016, 44(3): 40-44.
- [13] Feng L, He L, Ma Y, et al. Grafting poly(methyl methacrylate) onto silica nanoparticle surfaces via a facile esterification reaction [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 116(1): 158-163.
- [14] Wu T, Ke Y. Melting, crystallization and optical behaviors of poly(ethylene terephthalate)-silica/polystyrene nanocomposite films [J]. Thin Solid Films, 2007, 515(13): 5220-5226.
- [15] 唐龙祥, 梁甘梅, 石洪莹, 等. PET/SiO₂-g-PBA 复合材料的制备 [J]. 合成树脂及塑料, 2014, 31(3): 17-20.
- [16] Rahman I A, Padavettan V. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel; size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites-a review [J]. Journal of Nanomaterials, 2012, 2012: 1-15.
- [17] Ji Q, Wang X, Zhang Y, et al. Characterization of poly(ethylene terephthalate)/SiO₂ nanocomposites prepared by Sol-Gel method [J]. Composites Part A (Applied Science and Manufacturing), 2009, 40(6): 878-882.
- [18] Yang Y, Xu H, Gu H. Preparation and crystallization of poly(ethylene terephthalate)/SiO₂ nanocomposites by in-situ polymerization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(1): 655-662.
- [19] 邓建国, 李新跃. 溶液共混法制备 PET/纳米 SiO₂ 复合材料 [J]. 四川理工学院学报, 2008, 21(2): 112-114.
- [20] Chung S C, Hahm W G, Im S S, et al. Poly(ethylene terephthalate) (PET) nanocomposites filled with fumed silicas by melt compounding [J]. Macromolecular Research, 2002, 10(4): 221-229.
- [21] Jeon I Y, Baek J B. Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles [J]. Materials, 2010, 3(6): 3654-3674.
- [22] 卢攀峰, 阎修维, 刘敏, 等. PET 改性研究进展及应用现状 [J]. 中国塑料, 2008, 22(10): 1-6.
- [23] Crosby A J, Lee J Y. Polymer nanocomposites: the "nano" effect on mechanical properties [J]. Polymer Reviews, 2007, 47(2): 217-229.
- [24] 付红艳, 曾晓飞, 王国全, 等. PET/SiO₂ 纳米复合材料的力学性能和结晶性能研究 [J]. 北京化工大学学报, 2010, 37(2): 34-38.
- [25] 贺江平, 黎华明, 王霞瑜, 等. PET/SiO₂ 纳米复合材料的力学性能与摩擦性能研究 [J]. 湖南科技学院学报, 2008, 29(4): 41-43.
- [26] Ji Q, Wang X, Zhang Y, et al. Characterization of poly(ethylene terephthalate)/SiO₂ nanocomposites prepared by sol-gel method [J]. Composites Part A (Applied Science and Manufacturing), 2009, 40(6): 878-882.
- [27] Cai Y, Ke H, Dong J, et al. Effects of nano-SiO₂ on morphology, thermal energy storage, thermal stability, and combustion properties of electrospun lauric acid/PET ultrafine composite fibers as form-stable phase change materials [J]. Applied Energy, 2011, 88(6): 2106-2112.
- [28] 李根, 王峰, 王锐, 等. 纳米二氧化钛的制备, 修饰及其在 PET 中的应用研究进展 [J]. 高分子通报, 2015(7): 7-16.
- [29] Yang Y, Xu H, Gu H. Preparation and crystallization of poly(ethylene terephthalate)/SiO₂ nanocomposites by in situ polymerization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(1): 655-662.
- [30] Ke Y C, Wu T B, Xia Y F. The nucleation, crystallization and dispersion behavior of PET—monodisperse SiO₂ composites [J]. Polymer, 2007, 48(11): 3324-3336.
- [31] Norouzi M, Zare Y, Kiany P. Nanoparticles as effective flame retardants for natural and synthetic textile polymers: application, mechanism, and optimization [J]. Polymer Reviews, 2015, 55(3): 531-560.
- [32] 王孝龙, 纪全, 孔庆山, 等. PET/SiO₂ 纳米复合材料的燃烧性能研究 [J]. 合成技术及应用, 2007, 22(2): 7-10.
- [33] 孙晓凯, 王锐, 刘海明, 等. 原位聚合制备阻燃 PET/纳米 SiO₂ 复合物及其性能研究 [J]. 材料工程, 2009(S2): 246-249.

收稿日期: 2018-05-08

修稿日期: 2019-07-06