

文章编号: 1000-3851(2009)03-0055-05

弹性体修饰纳米 SiO₂ 粒子改性 PBT

洪月蓉¹, 张 玲^{*1}, 牛建华², 张天水¹, 李春忠¹

(1. 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 华东理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200237;

2. 浙江华之杰塑料建材有限公司, 浙江 313200)

摘 要: 选用乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(E-MA-GMA)三元共聚物对纳米 SiO₂ 表面进行修饰包覆改性, 考察改性后纳米 SiO₂ 在聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)基体中的分散情况及对 PBT 复合材料力学性能的影响。FTIR、TEM、SEM 结果表明, E-MA-GMA 的环氧基团与纳米 SiO₂ 的—OH 基团发生反应, 破坏了 SiO₂ 的链状团聚结构, 降低了纳米粒子间氢键等作用力。质量分数为 10%~20% E-MA-GMA 改性的纳米 SiO₂ 在 PBT 基体中的分散性及其与基体的相容性均得到明显改善, 从而提高了 PBT 基复合材料的弯曲和拉伸性能。与纯 PBT 相比, SiO₂/PBT 复合材料的拉伸强度提高了 9%, 而弯曲强度和模量分别提高了 14% 和 20%。

关键词: PBT; 纳米 SiO₂; E-MA-GMA; 包覆改性; 分散性

中图分类号: TQ327.8 **文献标志码:** A

PBT matrix composites with elastomer-modified nano-SiO₂ particles

HONG Yuerong¹, ZHANG Ling^{*1}, NIU Jianhua², ZHANG Tianshui¹, LI Chunzhong¹

(1. Key Laboratory of Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Zhejiang Huazhijie Plastic Building Material Co, Ltd, Zhejiang 313200, China)

Abstract: Nano-SiO₂ was firstly modified by coating with ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate (E-MA-GMA) elastomer through the direct solvent process, and the dispersion of nano-SiO₂ in PBT and the effects of modified nano-SiO₂ on the properties of PBT were investigated. FTIR, TEM and SEM results indicate that the epoxy group of E-MA-GMA can react with the hydroxyl groups of the silica surface to destroy the aggregation of SiO₂ and reduce the interactions between the nano-SiO₂ particles; SEM results show that the mass ratios of 10%~20% E-MA-GMA can improve the dispersion of nano-SiO₂ in PBT and the interfacial adhesion between the two phases, and thus the flexural properties and tensile strength of nano-SiO₂/PBT composite are increased. The incorporation of E-MA-GMA modified SiO₂ particles increases the tensile strength, flexural strength and flexural modulus by 9%, 14% and 20% higher than those of pure PBT respectively.

Keywords: PBT; nano-SiO₂; E-MA-GMA; elastomer-modified; dispersion

作为一种热塑性工程塑料, 聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)具有耐热、耐化学腐蚀和良好的力学性能等优点, 被广泛地应用于电子、电器和汽车等领域。但由于纯 PBT 的缺口冲击强度低, 载荷下热变形温度不高, 限制了其在某些领域的应用推广, 因此, 近年来 PBT 树脂的改性, 特别是无机纳米粒子填充改性 PBT 的研究受到了广泛关注^[1-6]。纳米 SiO₂ 是一种比较常用的无机纳米粒子改性剂^[7-13],

但由于纳米 SiO₂ 极易团聚, 且与聚合物的相容性差, 直接添加很难达到预期的改性效果, 所以对于纳米 SiO₂ 复合材料的制备, 关键在于解决纳米 SiO₂ 难分散且与聚合物相容性差的难题。Jesionowski^[11]等考察了 3 种硅烷偶联剂对纳米 SiO₂ 处理后在 PBT 中的分散情况, 研究表明, 氨基类硅烷偶联剂对 SiO₂ 的处理效果较好, 但在 PBT 中还是存在较大的 SiO₂ 团聚体。Che^[13]先用硅烷偶联剂

收稿日期: 2008-05-27; 收修改稿日期: 2008-12-12

基金项目: 国家自然科学基金(50703009); 上海市科技启明星计划(07QA14014); 上海市重点实验室专项(07dz22016); 上海市重点学科建设项目(B502)

通讯作者: 张 玲, 副教授, 主要从事聚合物复合材料的研究 E-mail: zlingzi@ecust.edu.cn

处理纳米 SiO₂，然后再在其表面接枝聚合上 PBT 预聚体，最后与 PBT 熔融共混制备出相容性较好、分散尺寸较均一的纳米 SiO₂/PBT 复合材料，但该方法步骤复杂、成本高昂，难以实现工业化。本文中提出了将功能性弹性体作为一种改性剂，直接依靠弹性体的环氧基官能团与纳米 SiO₂ 的—OH 基团反应对纳米 SiO₂ 进行修饰包覆处理，在纳米粒子表面形成柔性膜，以改善纳米 SiO₂ 在聚合物基体中的分散；另一方面弹性体上残余的环氧基官能团可与 PBT 链端基发生反应，而且弹性体长链与 PBT 基体分子链有较好的相容性，可通过物理缠结进一步提高复合材料的相容性，从而提高材料的弯曲和拉伸性能。

1 实验部分

1.1 原 料

PBT, D201, 新光合成纤维股份有限公司；纳米二氧化硅, 卡博特公司, 比表面积 200 m²/g, 粒径 12 nm；乙烯/丙烯酸酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯 (E-MA-GMA), 阿托菲纳化学有限公司 (Atofina chemicals, Inc.)；四氢呋喃 (THF), 化学纯, 二甲苯, 分析纯, 上海菲达贸易有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 弹性体 E-MA-GMA 包覆改性纳米 SiO₂ 粉末的制备

将 E-MA-GMA 加入一定量的 THF 溶剂, 超声直至 E-MA-GMA 完全溶解；同时将干燥过的纳米 SiO₂ 超声分散于 THF 中, 超声时间 0.5 h。将此 SiO₂-THF 溶液移至水浴槽中, 在加热搅拌过程中缓慢滴加 E-MA-GMA 四氢呋喃溶液, 待温度升至 60℃后继续反应 5 h。最后挥发溶剂, 干燥、研磨, 得到 E-MA-GMA 改性纳米 SiO₂ 粉末。

1.2.2 纳米 SiO₂/PBT 的制备

将 PBT 原料于 120℃下干燥 4 h, 与未改性及改性后的纳米 SiO₂ (质量分数 2%) 混合, 通过双螺杆挤出制备得到纳米 SiO₂/PBT 复合材料, 试验配比列于表 1。

1.3 表征测试

将 E-MA-GMA 包覆改性的纳米 SiO₂ 粉末用二甲苯溶剂抽提 12 h 后, 采用美国热电公司 Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析其化学结构。

表 1 样品编号及组成

Table 1 Sample identification and composition

Sample	Compositions	Mass ratio of
		SiO ₂ : E-MA-GMA
PBTNE-0	PBT+2% pure-SiO ₂	10 : 0
PBTNE-1	PBT+2% modified-SiO ₂	10 : 1
PBTNE-2	PBT+2% modified-SiO ₂	10 : 2
PBTNE-3	PBT+2% modified-SiO ₂	10 : 3

将未改性的纳米 SiO₂ 及 E-MA-GMA 弹性体包覆改性的纳米 SiO₂ 粉末分别分散于四氯乙烷中, 滴在铜网上进行透射电镜 (TEM, 日本 JEOL1200) 观察。

从拉伸样条中部沿垂直于流动方向用液氮脆断, 喷金, 在扫描电镜 (SEM, 日本 JSM-5600LV) 下观察 SiO₂/PBT 形貌。

拉伸试验按 ASTM D638 标准进行, 拉伸速度 10 mm/min；弯曲试验按 ASTM D790-99 进行, 在万能测试机 (H10KL Tinius Olsen) 上测试。每组样品各测试 5 个样条。

2 结果与讨论

2.1 弹性体 E-MA-GMA 包覆改性纳米 SiO₂

2.1.1 FTIR

图 1 为纳米 SiO₂ 改性前后的 FTIR 图。弹性体 E-MA-GMA 修饰改性纳米 SiO₂ 的红外光谱在 2960~2850 cm⁻¹ 处出现饱和 C—H 基的伸缩振动峰 (曲线 c)。对比纯的纳米 SiO₂ (曲线 b), 改性后的纳米 SiO₂ 在 3445 cm⁻¹ 处—OH 伸缩振动峰相

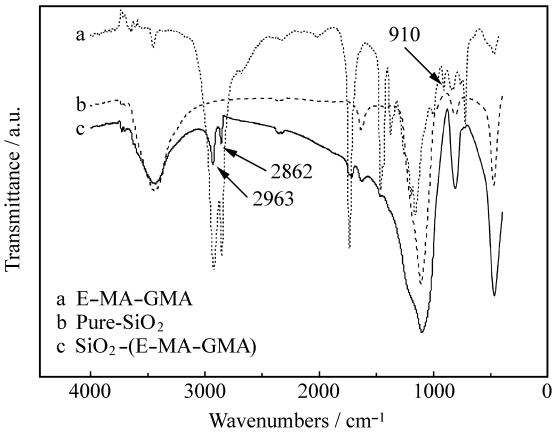


图 1 E-MA-GMA、未处理纳米 SiO₂ 和改性后纳米 SiO₂ 的 FTIR 曲线

Fig. 1 FTIR spectra of E-MA-GMA, unmodified nano-SiO₂ and modified nano-SiO₂

对值变小, 说明纳米 SiO₂ 表面游离—OH 减少, 即纳米 SiO₂ 表面有部分—OH 与其它官能团反应而被覆盖; 且在 910 cm⁻¹ 处并没有出现明显的 E—MA—GMA(曲线 a)的环氧基特征吸收峰, 表明弹性体的环氧基团与纳米 SiO₂ 表面的一OH 基团发生反应, 在纳米 SiO₂ 表面包覆了 E—MA—GMA。

2.1.2 TEM 观察

为了考察弹性体包覆处理对纳米 SiO₂ 在基体 PBT 中的分散, 首先选用与 PBT 溶度参数相近的四氯乙烷溶剂作为分散溶剂, TEM 观察形貌见图 2。由图 2(a)可见, 未处理的纳米 SiO₂ 粒子在四氯乙烷溶剂中以链状团聚体形式分散。这是由于未处理的纳米 SiO₂ 的粒子间作用力强, 链状团聚体不易打开, 在溶剂中基本上无独立的单个粒子分散。而弹性体 E—MA—GMA 改性后的纳米 SiO₂ 在四氯乙烷溶剂中分散性得到很大改善, 链状团聚体结构解聚, 如图 2(b)所示, 主要以小团聚体形式分散, 团聚尺度较小(<100 nm), 局部有单颗粒分散。结合前面的红外分析, 具有环氧基活性官能团的弹性体与纳米 SiO₂ 表面的一OH 基团发生了开环反应, 故而在纳米 SiO₂ 表面接枝甚至包覆上 E—MA—GMA 分子链, 该分子链的存在阻碍了纳米 SiO₂ 粒子间的团聚; 另一方面, 甲基丙烯酸缩水甘油酯类作为 PBT 材料常用的相容剂^[14], 可提高基体与 SiO₂ 的粘合力, 所以 E—MA—GMA 修饰改性后的纳米 SiO₂ 在四氯乙烷中表现出了较高的浸湿性和分散稳定性。图 3 给出了相应的反应机制及弹性体包覆纳米 SiO₂ 的结构示意图。

2.2 纳米 SiO₂/PBT 复合材料

2.2.1 纳米 SiO₂ 在 PBT 基体中的分散

图 4 给出了 nano-SiO₂/PBT 复合材料的相形态。未处理的纳米 SiO₂(图 4(a))在 PBT 基体中出现大量的团聚颗粒, 团聚体尺寸很大, 分布不均匀, 而且与 PBT 基体间界面清晰, 相容性极差。用一定量的 E—MA—GMA 对纳米 SiO₂ 进行表面修饰改性后, 纳米 SiO₂ 在 PBT 基体中的分散和相容性得到明显改善。当弹性体改性剂用量为纳米 SiO₂ 质量分数的 10% 时(图 4(b)), 纳米 SiO₂ 在 PBT 基体中的分散尺寸为 100 nm 左右; 当改性剂用量为纳米 SiO₂ 质量分数的 20% 时(图 4(c)), 纳米 SiO₂ 在 PBT 基体中的分散尺寸小于 100 nm, 且由于 SiO₂ 表面疏水亲油性增强, 大部分纳米 SiO₂ 被半包埋在 PBT 中, 与 PBT 基体界面结合紧密,

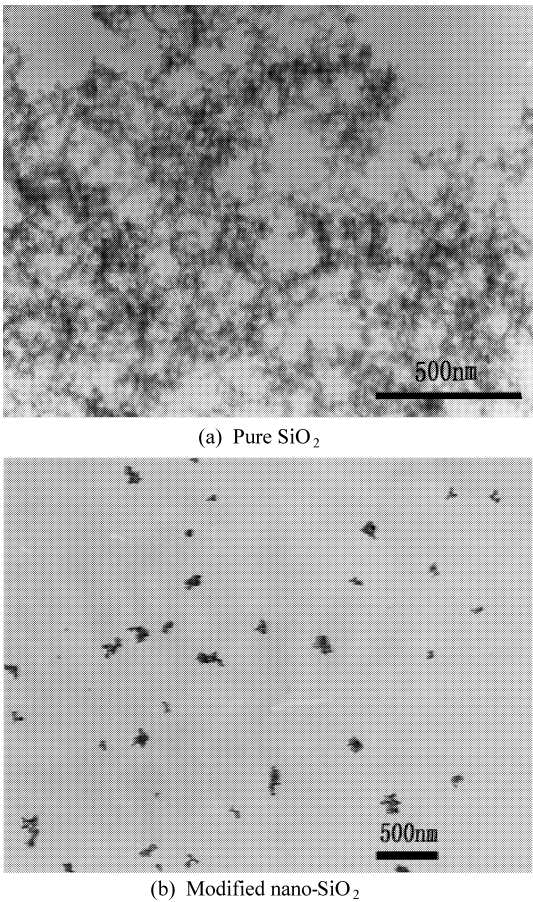


图 2 处理前后的纳米 SiO₂ 在四氯乙烷中分散的 TEM
Fig. 2 TEM images of pure SiO₂ and modified nano-SiO₂ in tetrachloroethane

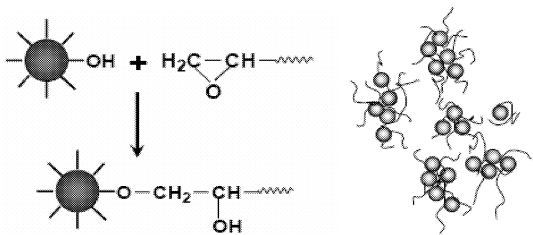


图 3 弹性体包覆改性 SiO₂ 的反应机制及结构示意图
Fig. 3 Schematic of reaction mechanism and structure of the SiO₂ modified by E—MA—GMA

相容性提高。但随着 E—MA—GMA 改性剂用量的增大, 达到纳米 SiO₂ 质量分数的 30% 时, SiO₂ 粒子局部出现团聚的现象(如图 4(d)中箭头所示), 但不同于未处理的 SiO₂ 在 PBT 中的硬团聚凸起分布, 它主要是以松散团聚结构分散在 PBT 中。这可能是因为过量的 E—MA—GMA 分子链反而将大量纳米 SiO₂ 粒子缠结在一起, 形成小的团聚体。

2.2.2 复合材料的力学性能

从图 5 可以看出, 随着 E—MA—GMA 改性剂

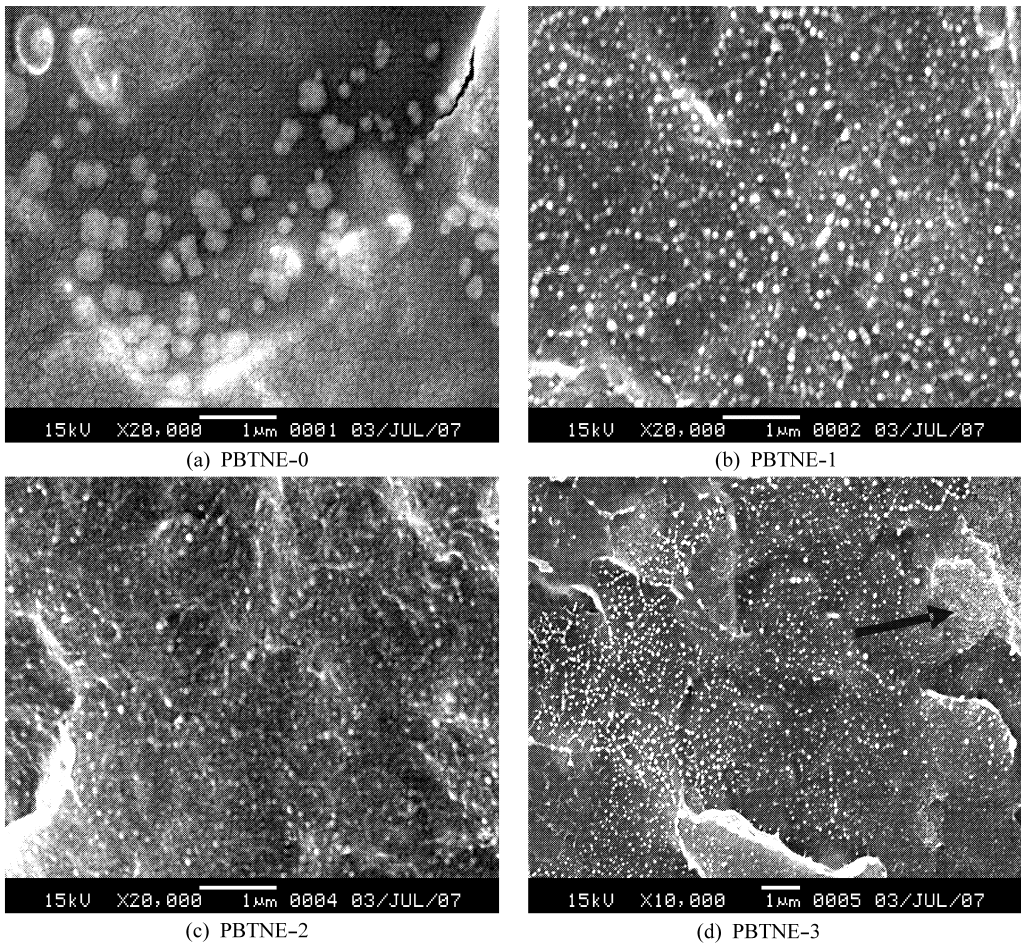


图 4 纯 SiO₂/PBT 和 SiO₂-(E-MA-GMA)/PBT 复合材料的形貌

Fig. 4 SEM morphologies of pure SiO₂/PBT and SiO₂-(E-MA-GMA)/PBT with different SiO₂:E-MA-GMA mass ratios

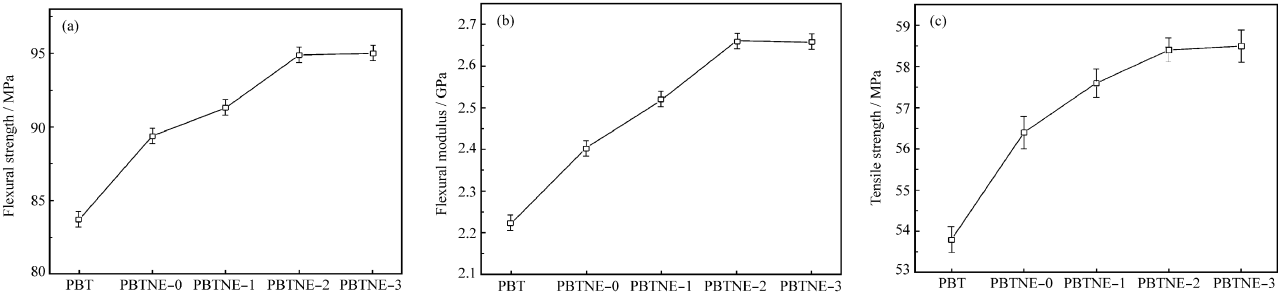


图 5 弹性体 E-MA-GMA 用量对 SiO₂/PBT 复合材料力学性能的影响

Fig. 5 Effects of the E-MA-GMA content on the mechanical properties of SiO₂/PBT composites

用量的增加, SiO₂/PBT 复合材料的弯曲强度(图 5(a))、弯曲模量(图 5(b))和拉伸强度(图 5(c))均显著增大。与纯 PBT 相比, SiO₂/PBT 复合材料的拉伸强度提高了 9%, 而弯曲强度和模量分别提高了 14% 和 20%。这一方面是由于 E-MA-GMA 对纳米 SiO₂ 的表面修饰改善了纳米 SiO₂ 在聚合物基体中的分散, 减少了团聚尺寸不一、分布不均而

造成的受力缺陷; 另一方面弹性体包覆于纳米 SiO₂ 表面, 降低了 SiO₂ 的亲水性, 提高了纳米粒子和聚合物基体间的相容性, 弹性体界面过渡层的存在有利于在外力作用下的应力传递, 起到分担载荷的作用。而当弹性体改性剂用量为纳米 SiO₂ 质量分数的 30% 时, 弯曲和拉伸性能变化不大。结合 SiO₂-(E-MA-GMA)/PBT (E-MA-GMA 用量为

SiO₂ 质量分数的 30%)的扫描电镜结果分析,这是由于过量的弹性体使纳米粒子局部分散变差,致使材料的弯曲和拉伸性能未能进一步提高。

3 结 论

(1) 采用溶液法制备了功能性弹性体乙烯/丙烯酸酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯(E-MA-GMA)修饰改性的纳米 SiO₂ 粒子。红外光谱表明弹性体的环氧基团与纳米 SiO₂ 表面的一OH 基团发生反应,在纳米 SiO₂ 表面包覆了 E-MA-GMA。

(2) E-MA-GMA 改性的纳米 SiO₂ 链状团聚体结构解聚,在四氯乙烷溶剂中以小团聚体形式分散,团聚尺度小于 100 nm,局部有单颗粒分散;改性后的纳米 SiO₂ 填充到 PBT 基体中,分散性和相容性得到明显改善。

(3) E-MA-GMA 改性的纳米 SiO₂, E-MA-GMA 用量为 SiO₂ 质量分数的 10%~20% 时,能有效提高复合材料的弯曲和拉伸性能。与纯 PBT 相比, SiO₂/PBT 复合材料的拉伸强度提高了 9%,而弯曲强度和模量分别提高了 14%和 20%。E-MA-GMA 用量达到 SiO₂ 质量分数的 30%时,弯曲和拉伸性能未能进一步提高。

参考文献:

[1] Hong J S, Namkung H, Ahn K H, et al. The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends [J]. Polymer, 2006, 47(11): 3967-3975.

[2] Xiao J F, Hu Y, Wang Z Z, et al. Preparation and characterization of poly(butylene terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite [J]. European Polymer Journal, 2005, 41(5): 1030-1035.

[3] 郑海忠, 张 坚, 鲁世强, 等. 核-壳式纳米 Al₂O₃/PS 复合粒子改性聚苯乙烯的选区激光烧结实验研究[J]. 复合材料学报, 2006, 23(1): 63-68.

Zheng Haizhong, Zhang Jian, Lu Shiqiang, et al. Selective laser sintering of polystyrene modified by Al₂O₃/PS composite particles with core-shell structure [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1): 63-68.

[4] 高光辉, 赵文卓, 赵云娜, 等. 亚微米核壳橡胶粒子改性聚苯乙烯接枝度对形态结构及力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2007, 24(2): 33-37.

Gao Guanghui, Zhao Wenzhuo, Zhao Yunna, et al. Sub-micron core-shell rubber particles modified polystyrene—Effects of grafting degree on morphology and mechanical

property [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 33-37.

[5] Li X C, Kang T K, Cho W J, et al. Preparation and characterization of poly(butylene terephthalate)/organoclay nanocomposites [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2001, 22(16): 1306-1312.

[6] Nogales A, Broza G, Roslaniec Z, et al. Low percolation threshold in nanocomposites based on oxidized single wall carbon nanotubes and poly(butylene terephthalate) [J]. Macromolecules, 2004, 37(20): 7669-7672.

[7] 周彤辉, 阮文红, 王跃林, 等. 原位接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料 I: 结构表征[J]. 复合材料学报, 2006, 23(2): 71-76.

Zhou Tonghui, Ruan Wenhong, Wang Yuelin, et al. Polypropylene composites with nano-silica modified by in-situ grafting polymerization I: Structure characterization [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(2): 71-76.

[8] Friedrich Klaus, 容敏智, 章明秋, 等. 纳米 SiO₂/聚丙烯复合材料的微观结构[J]. 复合材料学报, 2006, 23(1): 44-50.

Friedrich Klaus, Rong Minzhi, Zhang Mingqiu, et al. Microstructural analysis of nanosilica reinforced polypropylene composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1): 44-50.

[9] Sun S S, Li C Z, Zhang L, et al. Effects of surface modification of fumed silica on interfacial structures and mechanical properties of poly(vinyl chloride) composites [J]. European Polymer Journal, 2006, 42(7): 1643-1652.

[10] 赖 强, 刘河州, 胡文彬, 等. 纳米 SiO₂ 改性浇注型聚氨酯的性能[J]. 机械工程材料, 2007, 31(9): 61-63.

Lai Qiang, Liu Hezhou, Hu Wenbin, et al. Properties of casted polyurethane reinforced by nano-sized SiO₂ [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2007, 31(9): 61-63.

[11] Jesionowski T, Bula K, Janiszewski J, et al. The influence of filler modification on its aggregation and dispersion behaviour in silica/PBT composite [J]. Composite Interfaces, 2003, 10(2/3): 225-242.

[12] Rong M Z, Zhang M Q, Pan S L, et al. Interfacial effects in polypropylene-silica nanocomposites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(3): 1771-1781.

[13] Che J F, Luan B Y, Yang X J, et al. Graft polymerization onto nano-sized SiO₂ surface and its application to the modification of PBT[J]. Materials Letter, 2005, 59(13): 1603-1609.

[14] Sun S L, Xu X Y, Yang H D, et al. Toughening of poly-(butylene terephthalate) with epoxy-functionalized acrylonitrile-butadiene-styrene [J]. Polymer, 2005, 46(18): 7632-7643.