

文章编号: 1000-3851(2008)06-0160-06

PET 接枝改性纳米 ZrO_2/PC 复合材料的力学性能

曹绍梅¹, 李立², 施利毅^{*1,2}, 冯欣², 张雨³

(1. 上海大学 理学院, 上海 200444; 2. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072;

3. 上海大学 环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要: 采用接枝聚合反应在纳米 ZrO_2 表面接枝聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 低聚物, 以提高其与聚碳酸酯 (PC) 的相容性; 改性纳米 ZrO_2 与 PC 经过共混挤出, 制备了纳米 ZrO_2/PC 复合材料。采用 FTIR、XPS、TEM、TG、接触角等测试方法对接枝改性后的纳米 ZrO_2 进行了表征, 结果表明, PET 化学键合到了纳米 ZrO_2 表面, 使 ZrO_2 疏水性显著增强, 微观颗粒分散性好。对纳米 ZrO_2/PC 复合材料进行了力学性能测试, 探讨了纳米 ZrO_2 的添加量与复合材料力学性能的关系。结果表明: 纳米 ZrO_2/PC 复合材料的力学性能较纯 PC 有明显改善; 随着改性纳米 ZrO_2 含量的增加, 缺口冲击强度和拉伸强度都呈现出先增加后降低的趋势, 分别在 ZrO_2 质量分数为 1% 和 0.3% 时达到最大值; 弯曲强度在实验范围内一直呈上升趋势, 最大弯曲强度比纯 PC 提高 2.54 MPa。

关键词: 纳米 ZrO_2 ; PC; 接枝改性; 复合材料

中图分类号: TQ32 文献标志码: A

PET graft modification of nano ZrO_2 and the mechanical performance of nano ZrO_2/PC composite

CAO Shaomei¹, LI Li², SHI Liyi^{*1,2}, FENG Xin², ZHANG Yu³

(1. College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

3. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Nano ZrO_2 was first modified with the poly(ethylene terephthalate) prepolymer via polycondensation to increase its compatibility with PC. The nano ZrO_2/PC composite was successfully prepared by blending extrusion. The modified nano ZrO_2 particles were characterized by FTIR, XPS, TEM, TG and contact angle test. The results show that the PET can be successfully combined to the surface of nano ZrO_2 by the chemical bond, the hydrophobic property is improved and a good dispersibility is obtained. The mechanical performance of nano ZrO_2/PC composite was tested, and the relationship with the content of nano ZrO_2 was discussed. The results show that the mechanical performance of nano ZrO_2/PC composite is better than that of pure PC. The notch impact strength and the tensile strength of the composite first increase and then decrease with the addition of the nano ZrO_2 , and they reach the maximum respectively when the mass fraction of the nano ZrO_2 is 1% and 0.3%. The flexural stress of the composite is increased in the experimental range, and the maximum is 2.54 MPa higher than that of pure PC.

Keywords: nano ZrO_2 ; PC; grafted modification; composites

聚碳酸酯 (PC) 具有突出的冲击韧性, 良好的透明性、尺寸稳定性和电绝缘性, 而且具有使用温度范围宽、耐蠕变、耐候、无毒^[1-2]等特性, 是一种综合性能优良的工程塑料。但 PC 也存在一些缺点, 如熔体黏度高, 加工困难, 制品残余应力大, 易发生应力开裂, 耐溶剂性和耐磨损性较差, 这些

缺点使它在许多领域中的应用受到了限制。当前, 国内外生产厂家和研究机构都在 PC 改性上加大了研发力度。

由于纳米材料的奇特功能, 可赋予高分子材料很多特殊的性能, 所以无机纳米粒子/有机聚合物复合材料成为当前复合材料研究的热点之一。张志

毅^[3]等研究了纳米 SiO_2 、纳米 $CaCO_3$ 核壳结构对 PC 性能的影响, 结果表明, PC 的加工性能得到很好的改善, 冲击强度提高; 郭刚^[4]等研究了金红石型纳米 TiO_2 对 PC 阳光板抗老化性能的影响, 结果表明, 0.1 wt% 纳米 TiO_2 改性 PC 阳光板效果最好; Yoon^[5]等采用共混注射成型法制备了纳米 ZnO/PC 复合材料, 并研究了纳米 ZnO 填料浓度对 PC 耐磨损性能的影响; 钱翼清^[6]等的研究表明, 烷基化纳米 SiO_2 /甲基丙烯酸酯(MMA) 乳液聚合产物在适量第 3 组分配合下能大幅度提高 PC 的韧性、加工流动性及耐热性, 并对其增韧机制做了深入研究。

但到目前为止, 纳米无机/有机复合材料的制备尚存在许多极具挑战性的问题待以解决, 首要解决的问题就是无机纳米颗粒在有机聚合物基体中的均匀分散, 这是纳米复合材料的性能得以改善的关键^[7-8], 通常采用对无机纳米颗粒进行各种表面改性以提高其与聚合物基体的相容性^[9-10]。 ZrO_2 是一种耐高温、耐磨损、耐腐蚀的无机非金属材料^[11]。本文作者以纳米 ZrO_2 颗粒为填料, 在其表面进行接枝聚合改性, 包覆了一层聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET) 低聚物, 然后将其与 PC 共混挤出, 制备出纳米 ZrO_2/PC 复合材料, 并对其力学性能和机制进行了分析。

1 实验部分

1.1 主要原料

纳米 ZrO_2 粉体(5~20 nm), 自制; PC(光盘级), 上海帝人化工公司; 对苯二甲酸二甲酯、乙二醇、苯酚、1, 1, 2, 2-四氯乙烷、N, N-二甲基甲酰胺、丙酮, 以上试剂均为分析纯, 购自中国医药集团上海化学试剂公司。

1.2 纳米 ZrO_2 的原位接枝聚合改性

按一定比例称取干燥后的纳米 ZrO_2 粉体、对苯二甲酸二甲酯和乙二醇, 放入三口烧瓶中, 加热至熔融(约 140℃); 加入催化剂, 磁力搅拌, 逐渐升温至 180℃ 左右开始有甲醇滴出, 反应 1 h; 升温至 200℃, 反应 1 h; 再升温至 220℃, 反应 1 h; 缓慢升温至 270℃, 同时抽真空, 在真空状态下反应 1 h。对上述所得的产物进行必要的后处理, 用 PET 的良溶剂苯酚与 1, 1, 2, 2-四氯乙烷的混合溶液多次反复洗涤, 至洗涤液澄清为止, 离心分

离, 80℃ 真空干燥 6 h, 即得表面接枝 PET 的纳米 ZrO_2 。

1.3 纳米 ZrO_2/PC 复合材料的制备

将 PC 于 120℃ 鼓风干燥 8 h 后与不同质量分数的改性 ZrO_2 粉体在高速混合机中充分混合均匀, 通过双螺杆挤出机共混挤出制得纳米 ZrO_2/PC 复合颗粒, 挤出机料筒温度为 230~270℃, 螺杆转速为 100 r/min。注射机上注射成各种样条以备测试。

1.4 性能测试

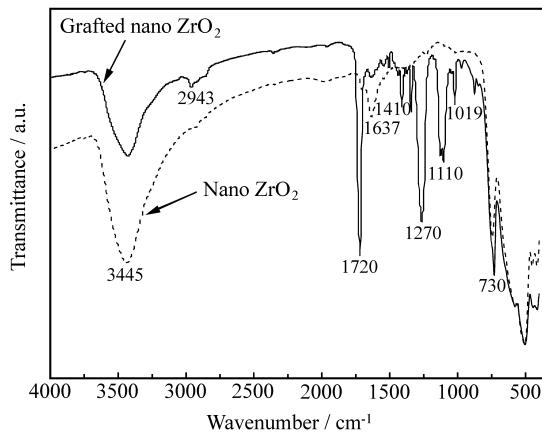
接枝改性纳米 ZrO_2 的性能表征: 采用 Thermo Nicolet Co. AVATAR 370 型红外光谱仪进行 FT-IR 测定, KBr 压片; 采用美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA System X 射线光电子能谱仪进行表面元素分析; 将改性样品压片后, 在 Detaphyss 型接触角测量仪上观察水珠在其表面形成的接触角; 采用日本 JEM-2010F 场发射透射电子显微镜观察样品的颗粒形貌; 采用 Netzsch STA409 综合热分析仪测定样品热失重情况, 氧气氛围。

对纳米 ZrO_2/PC 复合材料的性能表征: 采用日本 JEOL 公司 JSM-6700F 场发射扫描电镜观察纳米 ZrO_2 在复合材料中的分布情况及冲击断面的微观形貌; 采用 CHARPY XCJ-40 型缺口冲击试验机测试样品的缺口冲击强度, 依据 GB 1043-79 国际标准; 采用 REGER RG3005 型万能试验机测试样品的拉伸和弯曲强度, 依据 GB 1040-79 国际标准。

2 结果与讨论

2.1 接枝改性纳米 ZrO_2 的红外光谱

图 1 是改性前后纳米 ZrO_2 的 FTIR 图谱。改性前后, 在 3350~3450 cm^{-1} 处均有一个宽的吸收峰, 这对应 ZrO_2 粉体表面的—OH 基伸缩振动吸收峰, 但是改性后的峰强度明显减弱, 说明粉体表面部分—OH 基发生了接枝反应。在改性后的谱图中, 2960~2865 cm^{-1} 为饱和的 C—H 伸缩振动吸收峰, 1720 cm^{-1} 处对应 C=O 基的伸缩振动吸收峰, 1270 cm^{-1} 处对应酯中 C—O 的伸缩振动吸收峰, 730 cm^{-1} 处为苯环中 C—H 弯曲伸缩振动吸收峰。通过两谱图的比较, 能够充分说明改性 ZrO_2 粉体表面接枝有 PET。同时, 由于改性粉体经过了 PET 良溶剂的多次洗涤, 未发生接枝反应的低聚物已被完全去除, 说明粉体表面—OH 基与低聚物发生了强化学键合, 为化学改性。

图 1 改性前后纳米 ZrO_2 的 FTIR 图谱Fig. 1 FTIR spectra of original nano ZrO_2 and grafted nano ZrO_2

2.2 接枝改性纳米 ZrO_2 X 射线光电子能谱(XPS)

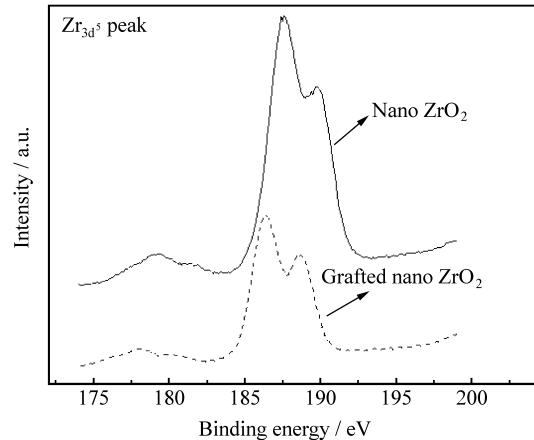
表 1 列出了改性前后 ZrO_2 的表面元素含量, 改性后的 ZrO_2 表面 C 元素含量明显增加, 这是由于接枝的 PET 中含有大量 C 元素。图 2 是改性前后 Zr_{3d^5} 的电子能谱图, 改性前结合能为 187.6 eV, 改性后为 186.2 eV, 结合能降低了 1.4 eV, 有明显的化学移位, 这是因为价电子转移引起了化学环境的变化。电子结合能是由原子中的内层电子受原子核强烈的库仑作用而产生的, 同时内层电子又受到外层电子的屏蔽作用, 当原子周围电子云密度增大时, 屏蔽效应增强, 电子结合能降低^[12]。由改性后结合能降低可推断, ZrO_2 表面接枝了具有强烈推电子性质的 PET 芳香基团, 从而使 Zr 周围的电子云密度变大, 屏蔽效应变大, 故电子结合能降低。

表 1 改性前后纳米 ZrO_2 的表面元素含量Table 1 Surface element contents of original nano ZrO_2 and grafted nano ZrO_2

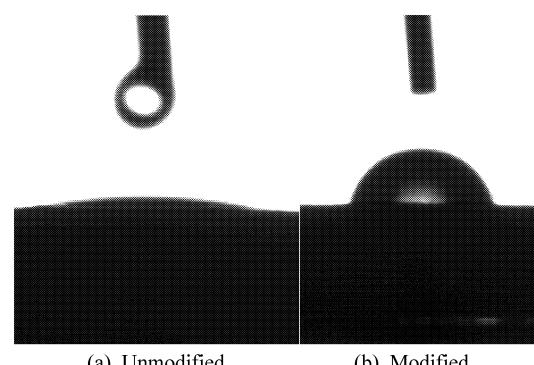
Sample	Mass fraction/%		
	C_{1s}	O_{1s}	Zr_{3d^5}
ZrO_2	28.72	50.98	20.31
ZrO_2/PET	49.48	39.72	10.80

2.3 接枝改性纳米 ZrO_2 的润湿性能

图 3 是改性前后纳米 ZrO_2 的接触角示意图。未改性的 ZrO_2 表面为强亲水性, 水滴与 ZrO_2 压片表面形成的接触角为 12.2° ; 改性后, ZrO_2 压片表面的润湿性急剧下降, 由于接枝聚合物链端的 $-OH$ 基有一定的亲水性, 接触角为 70.7° 。通过改

图 2 改性前后纳米 ZrO_2 的 Zr_{3d^5} 的 XPS 能谱Fig. 2 XPS spectra for Zr_{3d^5} of original nano ZrO_2 and grafted nano ZrO_2

性, 粉体由强亲水性变为疏水性, 有利于改善其与 PC 的相容性。



(a) Unmodified

(b) Modified

图 3 改性前后纳米 ZrO_2 的接触角示意图Fig. 3 Contact angle picture of original nano ZrO_2 and grafted nano ZrO_2

2.4 接枝改性纳米 ZrO_2 的形貌

图 4 是改性前后纳米 ZrO_2 的 TEM 图。改性之前, ZrO_2 颗粒小但有团聚; 改性后, 分散性得到了改善, 这是由于粉体表面接枝的 PET 的空间位阻效应, 减少了粉体的表面自由能。改性后的纳米颗粒呈链状相互粘连, 其原因是: (1) PET 的较长分子链的存在; (2) 乙醇不是 PET 的良溶剂。在改性后的照片中, 单个颗粒呈现出中间颜色较深四周颜色较浅, 这是粉体表面包覆有机物的体现。

2.5 PET 的接枝率和接枝效率

图 5 为接枝聚合改性前后 ZrO_2 的 TG 曲线。改性前, 在 100°C 之前有约 2% 的失重, 是粉体表面吸附水分的蒸发造成的; 而在 100°C 至 800°C 之间,

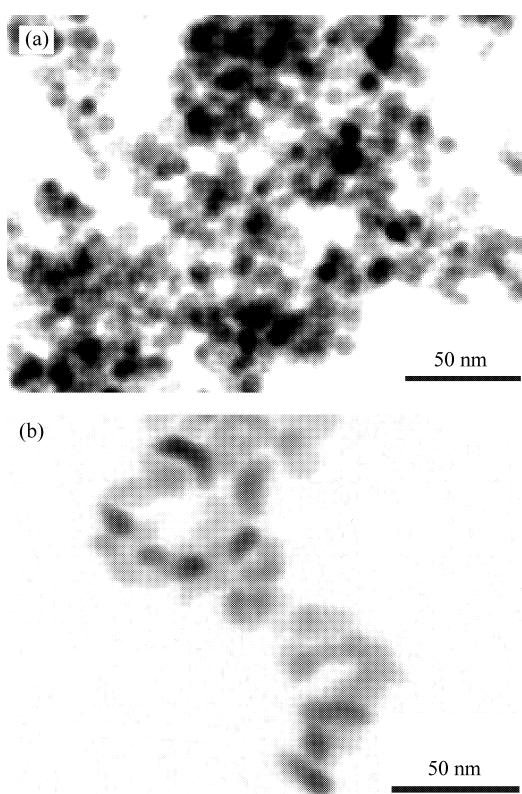
图 4 纳米 ZrO_2 改性前(a)与改性后(b)的 TEM 图

Fig. 4 TEM photographs of original nano ZrO_2 (a) and grafted nano ZrO_2 (b)

仅有约 0.5% 的失重, 可能是少量杂质引起的。改性后, 热失重分为 2 个阶段: (1) 200~370℃ 缓慢失重, 失重率约 3.2%, 主要是因为 PET 的乙二醇端基脱去; (2) 370~600℃ 快速失重, 失重率约 16.6%, 是整个高分子链裂解引起的。从 200℃ 到

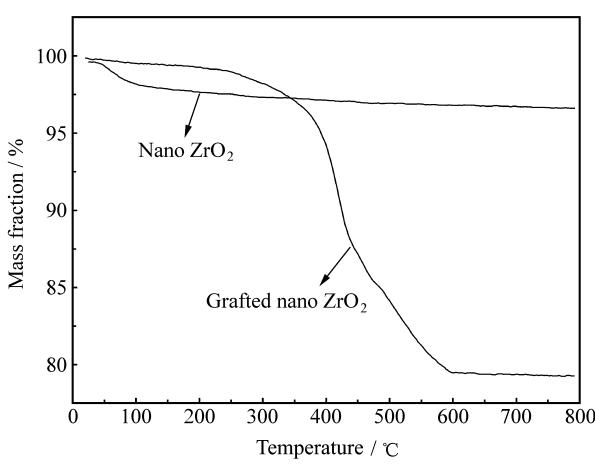
图 5 PET 接枝聚合改性前后 ZrO_2 的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of original nano ZrO_2 and grafted nano ZrO_2

800℃, 总失重达到近 20%。由于热重分析测试前, 改性粉体经过了 PET 良溶剂的多次洗涤和离心分离, 未发生接枝反应的低聚物已被完全去除, 故可近似认为失重质量即为接枝到 ZrO_2 表面的 PET 的质量。但是, 由于在 800℃ 时, 尚有少量残余碳未燃烧完全, 故此失重质量略小于接枝到 ZrO_2 表面的 PET 的质量。综合考虑上述测试结果, 计算接枝率约为 25%, 又因为反应过程中单体近乎完全转化为低聚物^[13], 计算接枝率约为 10%。

2.6 纳米 ZrO_2 /PC 复合材料的力学性能

2.6.1 缺口冲击强度

图 6 为纳米 ZrO_2 /PC 复合材料的缺口冲击强度随 ZrO_2 含量的变化曲线。由图可看出, 当 ZrO_2 的添加量为总质量的 1% 时, 复合材料的缺口冲击强度最大, 比纯 PC 提高 18%。随着 ZrO_2 含量的增加, 缺口冲击强度呈先上升后下降的趋势。分析原因: 当 ZrO_2 加入量较少时, 纳米颗粒能够均匀地分散在 PC 中, 当试样受到冲击力时, 均匀分散的纳米粒子成为应力集中点, 能够吸收大量的能量, 从而使冲击强度提高; 而当 ZrO_2 加入量较多时, 纳米颗粒形成了较大的团聚体, 这些团聚体成为材料中的缺陷, 在受力时引起局部应力集中, 以致材料抗冲击性能下降。图 7 是改性 ZrO_2 质量分数为 1% 的纳米 ZrO_2 /PC 复合材料的缺口冲击断面的 SEM 照片, 在 15000 倍电镜下可以看到纳米 ZrO_2 颗粒比较均匀地分散在 PC 树脂基体中, 断面呈现凹凸不平的裂纹; 在 300 倍电镜下可以看到有类纤维状的细丝和毛边, 可见复合材料的韧性很高。

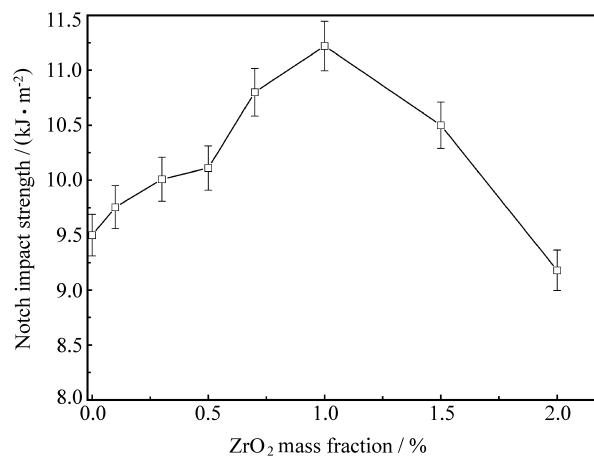
图 6 复合材料的缺口冲击强度随 ZrO_2 含量的变化

Fig. 6 Notch impact strength of ZrO_2 /PC composite filled with various grafted nano ZrO_2 contents

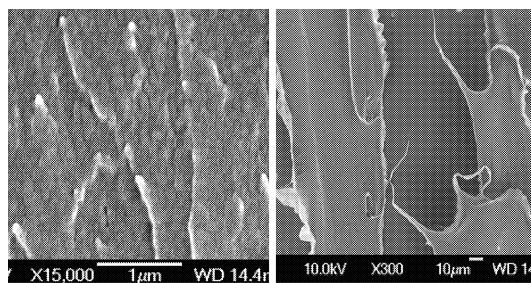


图 7 复合材料的缺口冲击断面的 SEM 照片
(改性 ZrO_2 的质量分数为 1%)

Fig. 7 SEM photographs of ZrO_2/PC composite
(The mass fraction of grafted nano ZrO_2 is 1%)

2.6.2 拉伸强度和断裂伸长率

图 8 为纳米 ZrO_2/PC 复合材料的拉伸性能与 ZrO_2 含量的关系曲线。拉伸强度与断裂伸长率呈现出相似的变化趋势, 随着 ZrO_2 含量的增加先上升后下降。当 ZrO_2 的质量分数为 0.3% 时, 拉伸强度达到最大值, 由未改性时的 61.0 MPa 增加到 63.7 MPa; 同时, 断裂伸长率也达到最大值, 由未改性时的 105.0 wt% 增加到 143.6%。当加入适当质量比的改性纳米 ZrO_2 时, 纳米颗粒在 PC 中的分散性较好, 颗粒表面包覆的低聚物有效改善了纳米颗粒与 PC 的相容性, 提高了界面粘结强度, 界面性能良好, 能有效传递拉伸应力, 界面支持作用的有效发挥使拉伸强度和断裂伸长率都得到提高; 当纳米颗粒加入量较多时, 颗粒易形成团聚, 界面相容性差, 外力载荷的有效传递横截面积变小, 传递能力下降, 导致拉伸性能下降。

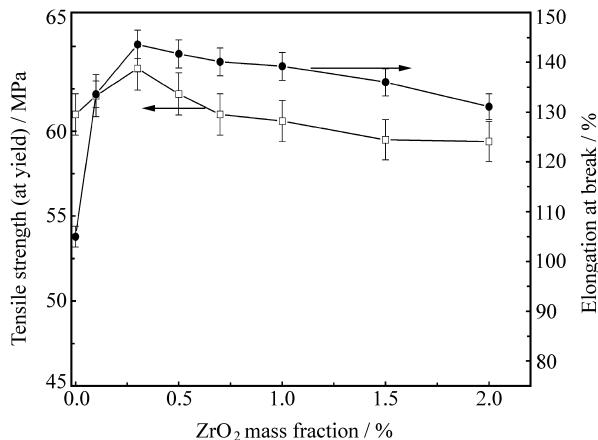


图 8 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率随 ZrO_2 含量的变化
Fig. 8 Tensile strength and elongation at break of ZrO_2/PC composite with various grafted nano ZrO_2 contents

2.6.3 弯曲强度

图 9 为纳米 ZrO_2/PC 复合材料的弯曲强度随 ZrO_2 含量的变化曲线。在实验范围内, 复合材料的弯曲强度随着 ZrO_2 含量的增加呈现出先快速上升后缓慢上升的趋势。当添加 ZrO_2 的质量分数为 2% 时, 弯曲强度比纯 PC 提高 2.54 MPa, 有较大幅度的提高。一般来说, 复合材料的弯曲强度在一定程度上取决于填料粒子在基体中分布的均匀性以及两者之间的界面形态。图 9 说明经过接枝聚合改性的纳米 ZrO_2 粒子与 PC 具有较好的相容性, 提高了 PC 的弯曲强度。

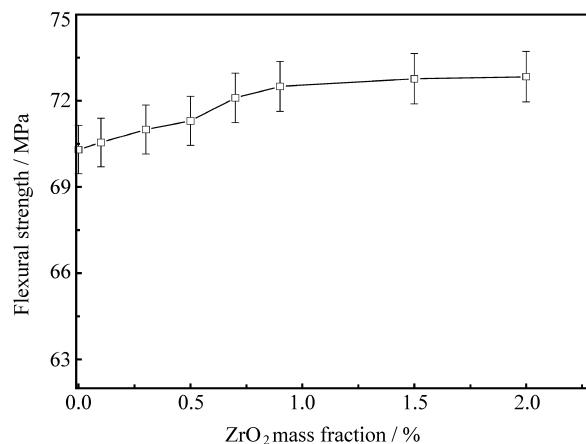


图 9 复合材料的弯曲强度随 ZrO_2 含量的变化

Fig. 9 Flexural strength of ZrO_2/PC composite filled with various grafted nano ZrO_2 contents

弯曲强度呈现出与拉伸强度不同的变化趋势, 即在 ZrO_2 添加量小于 2% 范围内没有出现性能变差的趋势。这是因为在此添加量的范围内, 基体中团聚的纳米粒子依然能够有效承担竖向方向的载荷, 从而使弯曲强度得到提高。分析弯曲强度与拉伸强度呈现不同变化趋势的原因: 在拉伸和弯曲测试时, 样品受外力的作用方式不同, 致使纳米粒子承受载荷和应力的方式发生改变, 从而造成其添加量对这 2 种性能的影响产生差异。

3 结 论

(1) 纳米 ZrO_2 经过接枝聚合改性后, 在其表面包覆了一层 PET 低聚物, 成功制备了纳米 ZrO_2/PC 复合材料。FTIR 和 XPS 测试表明, 改性过程发生了化学接枝反应, 接枝率约为 25%; 改性后, 纳米 ZrO_2 颗粒的分散性得到了改善, 同时其表面由亲水性变为疏水性, 提高了与 PC 基体的相容性。

(2) 纳米 ZrO_2/PC 复合材料的各种力学性能较纯 PC 均有明显提高。研究表明, 改性纳米 ZrO_2 颗粒的适量添加可以使 PC 的缺口冲击强度提高 18%、拉伸强度提高 2.7 MPa、断裂伸长率增加 38.6%、弯曲强度提高 2.54 MPa。

参考文献:

[1] Laredo E, Grima M, Muller A, et al. Influence of aging and crystallinity on the molecular motions in bisphenol - A polycarbonate [J]. *J Polym Sci: Polym Phys*, 1996, 34(17): 2863-2879.

[2] Rivaton A. Recent advances in bisphenol - A polycarbonate photodegradation [J]. *Polym Degrad Stab*, 1995, 49(1): 163-179.

[3] 张志毅, 赵宁, 魏伟, 吴东, 孙予罕. 核壳结构和层状结构改性剂的制备及其对 PC 性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2005, 33(3): 5-8.
Zhang Zhiyi, Zhao Ning, Wei Wei, Wu Dong, Sun Yuhan. Preparation of modifiers with core - shell structure and modifiers with laminar structure and their influence on the properties of polycarbonate [J]. *Engineering Plastics Application*, 2005, 33(3): 5-8.

[4] 郭刚, 于杰, 罗筑, 黄婉霞, 涂铭旌. 金红石型纳米 TiO_2 改性 PC 阳光板抗老化应用 [J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2005, 35(Suppl I): 178-181.
Guo Gang, Yu Jie, Luo Zhu, Huang Wanxia, Tu Mingjing. Study on ageing resistance of modified PC sun board with nano-rutile - TiO_2 [J]. *Journal of Southeast University: Natural Science Edition*, 2005, 35 (Suppl I): 178-181.

[5] Yoon P J, Hunter D L, Paul D R. Influence of ZnO nanoparticle filler on the properties and wear resistance of polycarbonate [J]. *Wear*, 2007, 262(11/12): 1504-1510.

[6] 钱翼清, 赵平, 王卫华. 烷基化纳米 SiO_2/MMA 乳液聚合物的表征及对 PC 的改性效果 [J]. 复合材料学报, 2003, 20(1): 79-84.
Qian Yiqing, Zhao Ping, Wang Weihua. Characterization of emulsion polymeric product of alkyl - nano - SiO_2/MMA and modifying PC with it [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2003, 20(1): 79-84.

[7] Okazaki M, Murota M, Kawaguchi Y. Curing of epoxy resin by ultrafine silica modified by grafting of hyperbranched polyamidoamine using dendrimer synthesis methodology [J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, 80: 573-579.

[8] Rong M Z, Ji Q L, Zhang M Q, Friedrich K. Graft polymerization of vinyl monomers onto nanosized alumina particles [J]. *Eur Polym J*, 2002, 38(8): 1573-1582.

[9] 吴春雷, 章明秋, 容敏智. 纳米 SiO_2 表面接枝聚合改性及其聚丙烯基复合材料的力学性能 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(6): 62-67.
Wu Chunlei, Zhang Mingqiu, Rong Minzhi. Grafting polymerization onto nanosilica and its effect on mechanical properties of PP composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2002, 19(6): 62-67.

[10] 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.

[11] 孙亚光, 余丽秀. 二氧化锆制备及发展趋势 [J]. 化工新型材料, 2000, 28(4): 28-30.
Sun Yaguang, Yu Lixiu. The preparations and development trend of zirconium dioxide [J]. *Chemical New Type Materials*, 2000, 28(4): 28-30.

[12] Che J F, Luan B Y, Yang X J, Lu D L, Wang X. Graft polymerization onto nano-sized SiO_2 surface and application to the modification of PBT [J]. *Material Letters*, 2005, 59(13): 1603-1609.

[13] 张兴英, 程钰, 赵京波, 等, 高分子化学 [M]. 北京: 化学化工出版社, 2006: 31.