

PET/纳米 SiO₂ 复合材料的制备(II): 纳米 SiO₂ 在 PET 中的分散性研究

王 锐¹ 武荣瑞² 张大省² 徐 僖¹

(1. 四川大学高分子研究所, 成都 610065; 2. 北京服装学院北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要:研究了分散方法、纳米材料的加入体系、分散时间、分散剂的种类及 SiO₂ 的加入量对纳米 SiO₂ 在 PET/纳米 SiO₂ 中分散性的影响, 用 TEM 对其分散情况进行表征, 并对其分散机理进行探讨与研究。其结果表明: 采用球磨分散法并以氨基硅烷 A1120 分散剂时分散效果最佳; 当分散时间达 7.5 h 时, 分散液中 SiO₂ 基本以纳米尺寸存在; 将分散液加入对苯二甲酸二甲酯熔体中并在球磨状态下进行酯交换 SiO₂ 的分散效果最好, 100 nm 以下的 SiO₂ 达 95.07%; 体系中随 SiO₂ 量的增加, 其分散性变差, 当纳米 SiO₂ 的加入量为 1% ~ 4% 时, 粒径在 100 nm 以下的 SiO₂ 由 88% 下降到 61%。

关键词: 纳米 SiO₂; PET; 分散性; PET/SiO₂ 复合材料

中图分类号: TQ314.262

文献标识码: A

Preparation of PET/nano-SiO₂ composite (II):

Study on the dispersivity of nano-SiO₂ in PET

WANG Rui¹, WU Rong-rui², ZHANG Da-sheng², XU Xi¹

(1. Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Beijing Key Laboratory, Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Effects of dispersion methods, dispersion matrix, types of dispersants, dispersion time and the adding amounts of SiO₂ on the dispersivity of nona-SiO₂ in PET were studied. The dispersivity of nano-SiO₂ was characterized by using TEM and the dispersion mechanism. Results show that the best dispersion effects can be obtained by using ball grinding dispersion method with A1120 as dispersant and SiO₂ exists as nano-size in dispersion liquor for 7.5 h. Results shows that the addition of diethyl terephthalate melt in the dispersion liquor and ester-exchange made in ball grinding will produce best dispersion results of SiO₂, possibly reaching 95.07% with SiO₂ under 100 nm, but with the increasing of SiO₂ in amount from 1% to 4%, nano-SiO₂ with diameter under 100 nm in PET will decrease from 88% to 61%.

Key words: nano-SiO₂; PET; dispersivity; PET/SiO₂ composite

纳米粒子的表面原子存在许多悬空键, 具有不饱和性质, 因而极易与其他原子相结合而趋于稳定, 具有很高的化学活性^[1]。对增强增韧的体系来讲, 纳米粒子的聚集体越小越好, 增强增韧效果明显; 纳米粒子的聚集体大于一定尺寸时会使复合体系失去增强增韧的意义^[2]。因此在 PET/纳米 SiO₂ 复合材料的制备过程中, 如何将纳米 SiO₂ 以纳米尺寸分散在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)中是至关重要的。笔者在文献[3]中已经报道了各种分散条件对纳米

SiO₂ 在 PET 的单体之一乙二醇(EG)中的分散性的影响, 笔者将介绍纳米 SiO₂ 在 PET 中分散性的研究。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

纳米 SiO₂, 粒径小于 100 nm, 浙江明日纳米材料有限公司提供; 分散剂 A1630(硅烷酯类的甲基三甲氧基硅烷), A1120[氨基硅烷类 N-β-(氨基基)-γ-氨

丙基三甲氧基硅烷], S1770[β-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷], A1230(硅烷酯类的非离子硅烷分散剂)等,均为市售产品。

1.2 纳米 SiO₂ 的分散

室温下将一定量的 SiO₂、分散剂及 EG 配成 SiO₂ 质量分数为 15% 的混合液,采用球磨、超声波及高速剪切等方法分散一定时间待用。

1.3 PET/纳米 SiO₂ 复合材料的制备

将 EG、分散后的 SiO₂ 的 EG 分散液与对苯二甲酸二甲酯(DMT)进行酯交换,然后进行缩聚合。

1.4 表征与测试

PET 中 SiO₂ 的形态结构采用 Hitachi-800 型透射电子显微镜(TEM)观测。

2 结果与讨论

2.1 分散方法对纳米 SiO₂ 在 PET 中分散性的影响

图 1 中(a)~(c)是分别采用球磨、超声波及高速剪切方法将 SiO₂ 进行充分分散后所合成的含 2% 质量分数 SiO₂ 的 PET/SiO₂ 复合物的 TEM 照片。

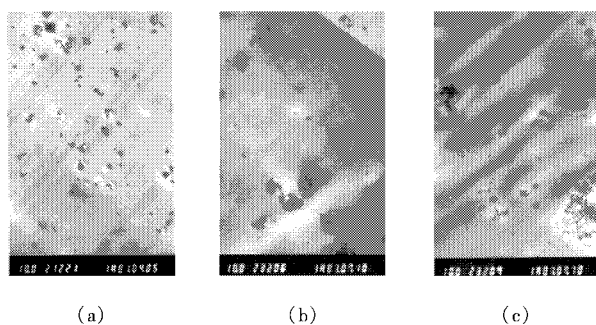


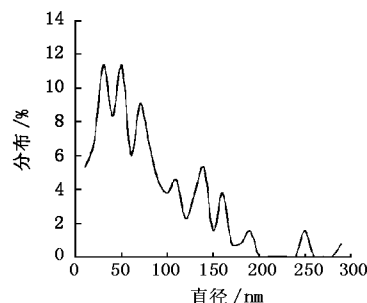
图 1 不同分散方法制备的 PET/纳米 SiO₂ 的 TEM 照片(×10 000)

由图 1 可见,采用球磨法时 SiO₂ 在 PET 中的分散最均匀,且其尺寸最小,这与文献[3]报道的 SiO₂ 在 EG 中的分散情况相一致,但比较相应分散方法的 TEM 图可知,经酯交换、缩聚后 SiO₂ 在 PET 中出现了重新团聚的现象。这是由于缩聚时体系是在真空、280℃ 的条件下,在较高的温度下导致体系能量重新分配所致。尽管如此,采用高速球磨分散法所得 PET/SiO₂ 样品,其 SiO₂ 粒子一维尺寸在 100 nm 以下的仍占 73.48%,见图 2(a)。

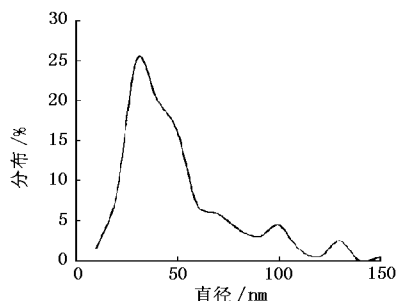
2.2 不同基质中添加纳米 SiO₂ 对其分散性的影响

图 3 中(a)~(e)分别是分散好的 SiO₂ 分散液加入到直接酯化所得的对苯二甲酸乙二酯(BHET)熔体、直接酯化 BHET 醇解 30 min 后的熔体、酯交换所得 BHET 熔体、DMT 熔体与 EG 酯交换体系及球磨

状态下进行酯交换体系的 PET/SiO₂ 复合物的 TEM 照片。



0~100 nm 的占 73.48%,100 nm 以上的占 26.52%
(a)



0~100 nm 的占 95.07%,100 nm 以上的占 4.93%
(b)

图 2 SiO₂ 粒径分布

由图 3 可见, SiO₂ 分散液与直接酯化所得的 BHET 直接共混再缩聚,所得 PET/SiO₂ 复合物中 SiO₂ 团聚严重。按图顺序 SiO₂ 的分散均匀性依次提高,粒子的尺寸逐渐减小,100 nm 以下的粒子逐渐增多。这是因为直接酯化所得的 BHET 以三到四聚体的形式存在,当 BHET 醇解 30 min 后,基本以一聚体形式存在(可能有少量的二到三聚体),酯交换时 EG/DMT 的摩尔比较高,此法所得 BHET 完全以一聚体存在。当 BHET 以三到四聚体存在时,一方面分子的尺寸较大,在与 SiO₂ 混合过程中空间位阻大;另一方面三到四聚体 BHET 的端羟基的数目相对来说比一聚体少,与 SiO₂ 中 Si 原子形成配位作用的羟基氧原子少,所以导致重新团聚的可能性大。相反当 BHET 醇解 30 min 后基本以一聚体形式存在(可能有少量的二到三聚体),分子尺寸变小,端羟基增多,与 SiO₂ 配位络合的几率增大,这样自身团聚的几率下降,所以粒子分散均匀,粒径较小;酯交换后加入分散液粒子的分散情况较醇解后加入又有所改善,是因为 BHET 完全以一聚体存在的缘故;而 SiO₂ 的 EG 分散液直接与 DMT 熔体混合,是小分子

水平的混合,其混合程度更为均匀,且 SiO₂ 中 Si 原子可与甲酯基的羰基氧配位络合,同时与 EG 发生酯交换反应形成 BHET/SiO₂ 复合物,缩聚后所得 PET/SiO₂ 中 SiO₂ 的分散均匀性明显提高,粒径尺寸明显下降,见图 2(a);当采用球磨酯交换时,可阻止 SiO₂ 在反应过程中重新团聚或使由于环境改变已经团聚的聚集体在高速球磨作用下,不断发生塑性形变再次分散到体系中,所以最后所得 PET/SiO₂ 中 SiO₂ 的分散性最好,粒径最小,100 nm 以下的粒子由非球磨状态下酯交换的 73.48% 提高到 95.07%,见图 2(b)。

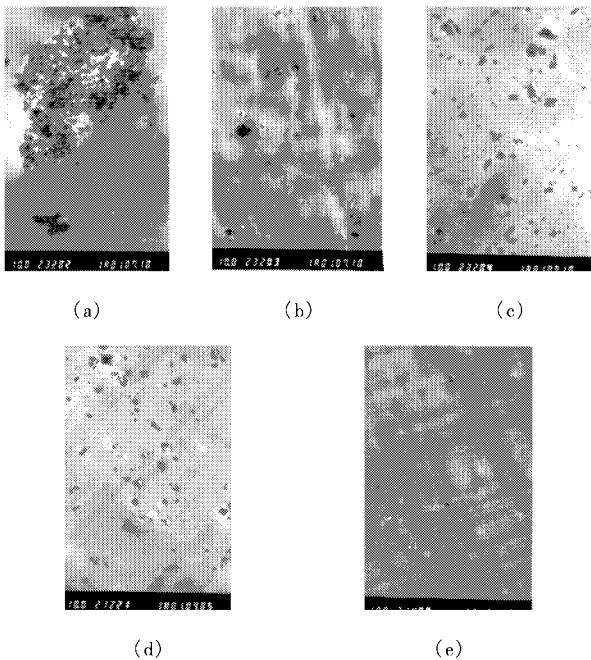


图 3 不同基质中制备的 PET/纳米 SiO₂ 的 TEM 照片(×10 000)

2.3 分散剂种类对纳米 SiO₂ 在 PET 中分散性的影响

从文献[3]研究中可知,采用硅烷偶联剂时 SiO₂ 在 EG 中的分散效果较好。实验中选用 4 种不同分子结构硅烷偶联剂: A1630, A1120, S1770 及 A1230。图 4 中(a)~(d)分别是上述 4 种分散剂相应的 PET/SiO₂(SiO₂ 质量分数为 1.5%)的 TEM 照片。由图 4 可见,4 种分散剂均可起到较好的分散效果,但以 A1120 为最好,这与在 EG 分散液中的分散情况相一致^[3]。这可能与 A1120 中含有一NH₂ 及一NH—,可与 SiO₂—OH 中羟基形成氢键,有利于 SiO₂ 的分散有关,而非离子型硅烷与 SiO₂ 作用较弱。

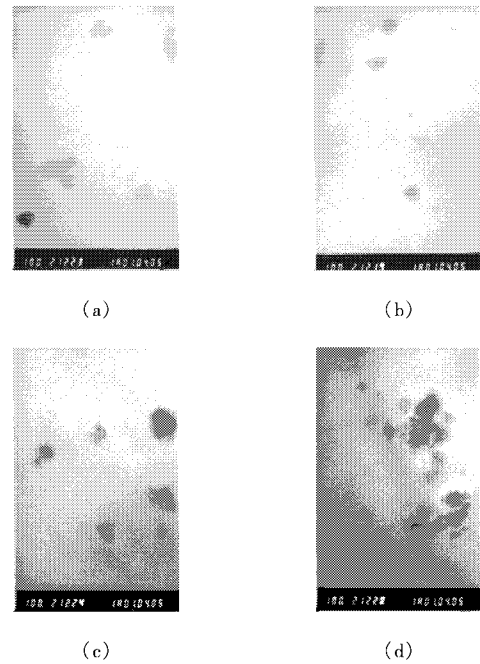


图 4 用不同分散剂制备的 PET/纳米 SiO₂ 的 TEM 照片(×100 000)

2.4 分散时间对 SiO₂ 在 PET 中分散性的影响

图 5 中(a)~(d)分别是 SiO₂ 在不同球磨时间(0、1.5、3.5、7.5 h)的 PET/纳米 SiO₂ 的 TEM 照片。

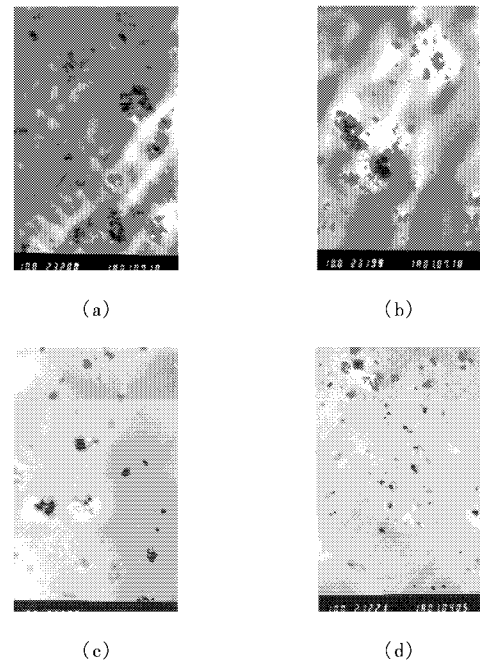


图 5 不同分散时间下制备的 PET/纳米 SiO₂ 的 TEM 照片(×10 000)

由图 5 可以清楚地看出,未经分散的 SiO₂ 在 PET 基体中处于紧密堆砌状态,随分散时间的延长,

聚集体开始变得“松散”,并逐渐细化,当分散时间达 7.5 h 时,其中有 73.5% 的 SiO₂ 以纳米尺寸存在。与文献[3]所报道的相应的分散液的 TEM 图比较,可以看出 SiO₂ 在 PET 中的分散性均比在分散液中差,这说明 SiO₂ 在酯交换和缩聚过程中又发生了重新团聚的趋势。

2.5 纳米 SiO₂ 的浓度对其分散性的影响

图 6 中(a)~(e)分别是 SiO₂ 含量(占 PET 质量百分比)为 1.0%、1.5%、2.0%、3.0% 和 4.0% 时的 PET/SiO₂ TEM 照片,图 6(f)是 SiO₂ 含量为 1.0% 放大 10 万倍的 TEM 照片。表 1 是相应的 PET/SiO₂ 复合物中一维尺寸在 100 nm 以下的 SiO₂ 粒子统计数字。

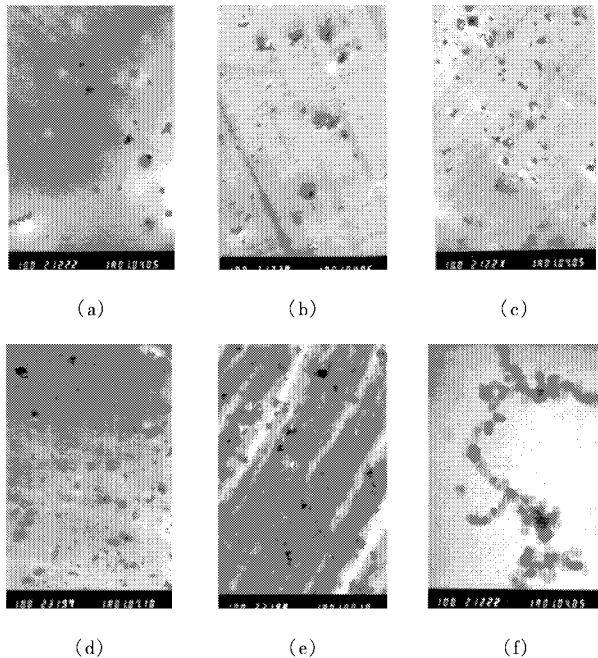


图 6 PET 中不同纳米 SiO₂ 的浓度下制备的 PET/纳米 SiO₂ 的 TEM 照片(×10 000)

表 1 SiO₂ 加入量对 SiO₂ 直径分布的影响

SiO ₂ 质量分数/%	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
直径小于 100 nm 的 SiO ₂ 含量/%	88	85	74	66	61

由图 6 及表 1 可见,当 SiO₂ 质量分数为 1.0% 和 1.5% 时,其分散性较好,粒径尺寸较小,特别是 SiO₂ 质量分数为 1.0% 时, SiO₂ 以单相连纳米球体存在(见图 6(f));当 SiO₂ 质量分数为 2%~4% 时,粒子聚集的倾向增大,团聚体增多,100 nm 以下的 SiO₂ 百分比下降。显然是由于 SiO₂ 含量的增多,粒子本身相互碰撞几率增大的缘故。当采用球磨酯交换时, SiO₂ 的质量分数小于 4.5% 时对其分散性影响不大,例如质量分数为 2.0% 和 4.5% 时,100 nm 以下的 SiO₂ 分别占总数的 95.07% 和 91.31%。

3 结论

(1) 制备 PET/纳米 SiO₂ 复合材料,采用球磨分散、球磨酯交换、A1120 为分散剂且分散时间达 7.5 h 时纳米 SiO₂ 在 PET 中的分散效果最佳,100 nm 以下 SiO₂ 的比例最高可达 95.07%。

(2) 随纳米 SiO₂ 加入量的提高,在 PET/纳米 SiO₂ 复合材料中以纳米尺寸存在的比例下降。

参考文献

- [1] 张志琨,崔作林.纳米技术与纳米材料[M].北京:国防工业出版社,2000.34,45~67
- [2] 徐国财,张立德.纳米复合材料[M].北京:化学工业出版社,2002.107,315
- [3] 王锐,武荣瑞,等.PET/纳米 SiO₂ 复合材料的制备(I):纳米 SiO₂ 在 PET 单体 EG 中的分散性研究[J].高分子材料科学与工程,2002(4):
- [4] Gandhi N N, Sudhirprakash B, et al. Studies on the lipozyme-catalyzed synthesis of butyl laurate[J]. Biotechnol Bioeng, 1995, 46: 1
- [5] 徐岩,章克昌.抑制剂对有机相酶促己酸乙酯合成中固定化脂肪酶影响[J].生物工程学报,1999,15(3):404~407
- [6] Leitgeb M, Knez Z. The influence of water on the synthesis of *n*-butyl oleate by immobilized *Mucor Miehei* lipase[J]. JAOCA, 1990, 67: 775~778
- [7] Sonnet P F, McNeill G P, Jun W. Lipase of *Geotrichum candidum* immobilized on silica gel[J]. J Am Oil Chem Soc, 1994, 71: 1421~1423
- [8] Knothe G, Dunn O R, Bagby M O. Technical aspects of biodiesel standards[J]. INFORM, 1996, 7(8): 827~829
- [9] Monot F, Brozeix F, Bardin M, et al. Enzymatic esterification in organic media: Role water and organic solvent in kinetics and yield of butyl butyrate synthesis[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1991, 35: 759~765

(上接第 33 页)

用,反应过程需要分批流加甲醇,最佳流加方式为先加入酸醇摩尔比为 0.5 的甲醇,在反应中期再加入 0.5 摩尔比的甲醇。油酸与甲醇的最佳摩尔比为 1:1.4,在此条件下,甲醇需分 3 次流加到体系中,转化率可达 92.5% 以上。硬脂酸甲酯的转化率可达 95% (酸醇比为 1:1)。固定化酶的半衰期为 360 h。该固定化酶对于脂肪酸低碳醇酯酯化合成潜力很大。

参考文献

- [1] 徐岩,章克昌,王亚非.微生物脂肪酶在正庚烷中合成短链芳酯的研究[J].生物工程学报,1998,14(2):243~248