

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2012.01.007

# TPU与纳米SiO<sub>2</sub>共混增韧改性PET研究

崔建明<sup>1</sup>, 陈 一<sup>2</sup>

(1. 广州市信联智通实业有限公司 PET塑料瓶研究中心, 广东 广州 510760;  
2. 湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 采用热塑性弹性体TPU共混增韧改性PET树脂, 在共混物中加入成核剂纳米SiO<sub>2</sub>提高PET的成核性, 同时采用硅烷偶联剂KH-560与氨基偶联剂A-1100两种不同的偶联剂对SiO<sub>2</sub>进行改性, 以提高其在树脂中的相容性和分散性。研究了TPU、成核剂的用量及偶联剂的种类与用量对体系力学性能的影响。结果表明: TPU的加入提高了PET的韧性, 但强度及刚性有所降低, 且30%的添加质量分数较合适; 质量为共混物1%的成核剂SiO<sub>2</sub>可有效提高PET的成核性, 从而提高材料的强度, 但对断裂伸长率影响不大; 氨基硅烷偶联剂A-1100较硅烷偶联剂KH-560有更好的改性效果。

**关键词:** 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 热塑性聚氨酯弹性体; 纳米二氧化硅; 偶联剂

中图分类号: TQ323.4\*1

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2012)01-0029-05

## A Study on TPU and Nano-Sized SiO<sub>2</sub> Toughening Modification of PET

Cui Jianming<sup>1</sup>, Chen Yi<sup>2</sup>

(1. Research Centre of PET Plastic Bottle, Sinlien Z.T. Industrial Ltd., Guangzhou 510760, China;  
2. Key Laboratory of New Material and Technology for Packaging, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** The TPU was melted and blended with PET for improving the toughness of PET, SiO<sub>2</sub> was added into the blend as an effective nucleating agent, two kinds of coupling agents were used to modify the nanoparticles for improving the compatibility between inorganic particles and different kinds of organic resins. The influence of the mass of TPU, nucleating agent SiO<sub>2</sub> and coupling agents on the mechanical properties of blend were studied. The results showed that the roughness of blend increased and the strength decreased with the increase of TPU, 30% wt of TPU is a property mass for good mechanical properties. Nucleating agent nano-sized SiO<sub>2</sub> which was 1%wt of blend could improve the ability of nucleation of PET so as to increase the strength of blend, but had little effect on the length at break. Amino silane coupling agent was better than silane coupling agent KH560 for improving the compatibility of blend.

**Key words:** polyethylene glycol terephthalate; thermoplastic polyurethane elastomer; nanosized SiO<sub>2</sub>; coupling agent

## 0 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate,

PET) 是一种性能优良的工程塑料, 它具有良好的耐磨性、耐热性和耐化学溶剂性, 被广泛用于制造纤维、薄膜、软饮料瓶, 及电子电器、汽车配件和机

收稿日期: 2011-10-12

基金项目: 湖南省教育厅科研基金资助项目 (10C0598)

作者简介: 崔建明 (1971-), 男, 江西赣州人, 广州市信联智通实业有限公司工程师, 主要从事PET塑料瓶配方与成型研究, cuijianming158@163.com

通信作者: 陈 一 (1982-), 男, 广东广州人, 湖南工业大学讲师, 主要从事高分子材料方面的教学与研究,

E-mail: yiyue514@yahoo.com.cn

械设备中的外壳与零件。但其低结晶速率和缺口冲击脆性限制了它在很多领域中的应用<sup>[1-2]</sup>。已报道的有关PET研究大多集中于如何提高PET的结晶速率和冲击韧性上<sup>[3-4]</sup>。其中,采用熔融法制备PET复合材料是对PET进行增韧改性的一种最常见而有效的手段。制备过程中,可作为共混物的材料主要包括无机纳米填充物与其它树脂。近年来的研究工作中,用于复合PET的无机纳米材料主要包括纳米有机蒙脱土、玻璃纤维、纳米SiO<sub>2</sub>/ZnO等,这些纳米填充物分别起到了提高复合材料强度、阻隔性能及促进PET的结晶等效效果<sup>[5-9]</sup>。而用于共混改性的聚合物主要为PE (polyethylene), PP (polypropylene), ABS (acrylonitrile butadiene styrene), PBT (polybutylene terephthalate), PA (polyamide), PC (polycarbonate), PEN (polyethylene terephthalate) 及一些弹性体,这些复合体系均能起到一定的增韧改性效果<sup>[10-12]</sup>。为改善复合物与PET间的相互作用,提高复合物相容性,多种相容剂被运用于不同的PET复合体系中,如采用HDPE-g-MA为相容剂,可有效提高复合材料中PET和HDPE的相容性,同时,PET和HDPE-g-MA的偶联反应也能增强PET/HDPE-g-MA的界面黏度,提高共混物的抗冲击性能<sup>[13]</sup>。

本文拟采用热塑性聚氨酯弹性体 (thermoplastic polyurethanes, TPU) 对PET进行共混增韧改性,并加入成核剂纳米SiO<sub>2</sub>改善共混物中PET的结晶性能;同时,采用2种不同的偶联剂改善体系中有机树脂与无机粒子间及不同有机树脂间的相容性,研究TPU、成核剂及偶联剂的不同加入量对PET的增韧改性效果,并对其改性机理进行分析。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

PET切片,特性粘数为0.185 dL/g,常州安德利聚酯有限公司;纳米SiO<sub>2</sub>,粒径小于50 nm,山东凯利隆化工有限公司;聚氨酯热塑性弹性体TPU,上海腾颖物资化工有限公司;硅烷偶联剂KH-560,南京奥诚化工有限公司;氨基偶联剂A-1100,美国联合碳化物公司。

### 1.2 仪器

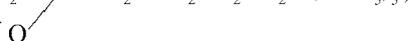
扫描电子显微镜,S-3000N型,Hitachi有限公司;高速混合机,SJ-GH型,青岛浩赛特塑料机械有限公司;双螺杆挤出机,CTE-35型,宁波海天集团股份有限公司;注塑机,HTF90WE型,宁波海天集团股份有限公司;悬臂梁冲击试验机,江都昌隆仪器有限公司;万

能力学测试仪,深圳三思公司。

### 1.3 共混物的制备

称取一定量的PET,TPU和未改性纳米SiO<sub>2</sub>或改性纳米SiO<sub>2</sub>,于80℃真空干燥箱内放置8h。将干燥后的反应物以一定配比投入高速混合机中混合均匀,然后投入双螺杆挤出机造粒,并控制挤出温度为190~265℃。挤出物料在140℃条件下干燥6~8h后,将挤出物注塑,即可得到样条。

纳米SiO<sub>2</sub>的改性实验中,均先将纳米SiO<sub>2</sub>与改性剂加入高混机,于80℃条件下高速混匀,分别加入改性剂KH-560与A-1100,其中KH-560的分子结构为



A-1100的分子式为:  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。

### 1.4 性能表征

进行试样性能表征前,先将试样在(25±1)℃的室温条件下静置72h,然后按GB/T 1040—1992《塑料拉伸性能试验方法》中的要求测试试样的拉伸强度;按GB/T 9341—2000《塑料弯曲性能试验方法》中的要求测试试样的弯曲强度;按GB/T 1843—1996《塑料悬臂梁冲击试验方法》中的要求测定试样的冲击强度。

运用扫描电镜观察共混材料的表面形态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TPU用量对共混物力学性能的影响

实验所得TPU的加入量对PET/TPU熔融共混物拉伸强度及断裂伸长率的影响如图1所示。

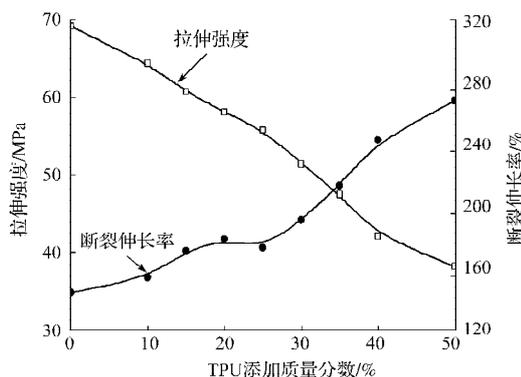


图1 TPU用量对拉伸强度和断裂伸长率的影响  
Fig.1 Effect of TPU content on the tensile strength and length at break

由图1可看出,PET/TPU熔融共混物的断裂伸长率在实验用量范围内单调上升,且幅度较大,这是由于TPU中橡胶相的增加为共混物提供了更好的拉伸性能。而共混物的拉伸强度单调降低,这可能是

由TPU本身的强度较低造成的。

图2为实验所得TPU的加入量对PET/TPU熔融共混物冲击强度与弯曲强度的影响。

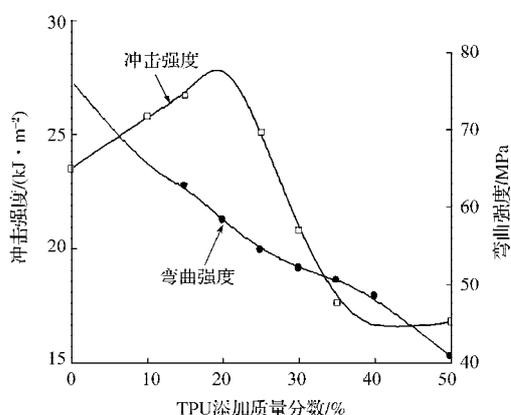


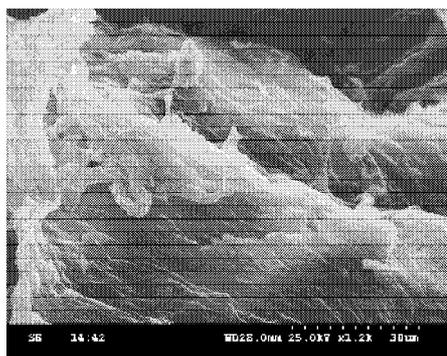
图2 TPU用量对冲击强度与弯曲强度的影响

Fig. 2 Effect of TPU content on the impact strength and flexural strength

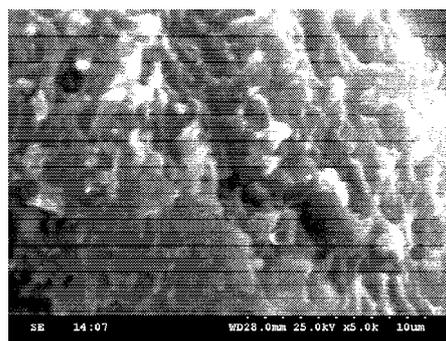
由图2可见,当TPU用量增加时,PET/TPU熔融共混物的缺口冲击强度先升后降,当TPU的添加质量分数为30%左右时,共混物的缺口冲击强度下降幅度较大。这是由于TPU用量很少时,其无法在体系中均匀分散,仍呈现稀松的分散相;当材料受到冲击时,吸收能量的主体仍是PET本身,所以对材料的韧性改善不大。而当弹性体TPU添加质量分数超过10%后,TPU基本上均匀分散在共混物体系中,当材料受到冲击后,TPU能有效地吸收冲击产生的能量,从而使得共混物的冲击强度提高。

而TPU添加质量分数超过30%后,其将在体系中逐渐形成较大的分散相,甚至是连续相,而TPU本身的冲击强度较低,因而造成了共混物冲击强度的下降。PET/TPU熔融共混物的弯曲强度随TPU用量的增加呈单调降低趋势,这可能也是由TPU本身的强度较低造成的。

图3为纯PET和PET/TPU材料冲击破坏后的断面SEM图。



a) 纯PET



b)  $m(\text{PET}):m(\text{TPU})=70:30$

图3 PET与PET/TPU的冲击断面SEM图

Fig. 3 SEM microphotographs of break-section of material

由图3可见,纯PET的冲击断面存在一定的塑性变形,但断面比较整齐;加入TPU后,PET/TPU的冲击断面出现了大量的塑性形变,证明共混物呈现出了明显的韧性断裂现象。

## 2.2 成核剂对PET/TPU共混物性能的影响

本实验通过加入未改性的纳米SiO<sub>2</sub>成核剂,以促进共混物PET/TPU中的PET成核,并考察了纳米SiO<sub>2</sub>用量对材料性能的影响。图4为加入不同量纳米SiO<sub>2</sub>对共混物拉伸强度和断裂伸长率的影响结果。

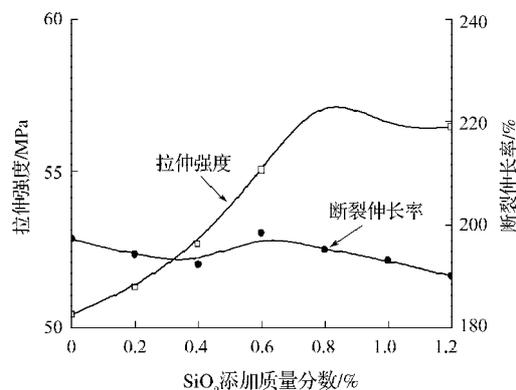


图4 纳米SiO<sub>2</sub>用量对拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig. 4 Effect of nano SiO<sub>2</sub> content on the tensile strength and length at break

由图4可见,纳米SiO<sub>2</sub>用量对PET/TPU熔融共混物的拉伸强度的影响呈先增大后减小的趋势,当SiO<sub>2</sub>添加质量分数为共混物质量的0.8%时,PET/TPU熔融共混物的拉伸强度达最大值,较未加时提高了14.7%。从图4中还可看出,SiO<sub>2</sub>添加量对PET/TPU熔融共混物体系的断裂伸长率影响不明显。

图5为加入不同量纳米SiO<sub>2</sub>对共混物冲击强度和弯曲强度的影响。

由图5可看出,共混物的冲击强度与弯曲强度随着SiO<sub>2</sub>添加质量分数的增大均有一定程度的提高,且均于0.8%处达最大值。此时,共混物的冲击强度、弯曲强度分别提高了35.8%和23.6%。材料力学性能

的改善,说明成核剂纳米 SiO<sub>2</sub> 的加入促进了共混物中 PET 的结晶性能,因为结晶率的提高有利于提高材料的强度,但并不有利于提高材料的断裂伸长率。同时,在类似的研究中,付红艳等<sup>[6]</sup>对 SiO<sub>2</sub> 作为 PET 成核剂的研究结果表明,纳米 SiO<sub>2</sub> 的添加质量分数只需为树脂添加质量分数的 0.5% 以下,材料就可达到最佳力学性能点;而本实验中需达 0.8%,这可能是由于高温下 TPU 中的流变性能较好,纳米粒子更容易分散于其中,而在 PET 中存在较少。同时,TPU 橡胶相的存在对 PET 的成核存在一定的干扰作用,所以需要的成核剂相对较多。

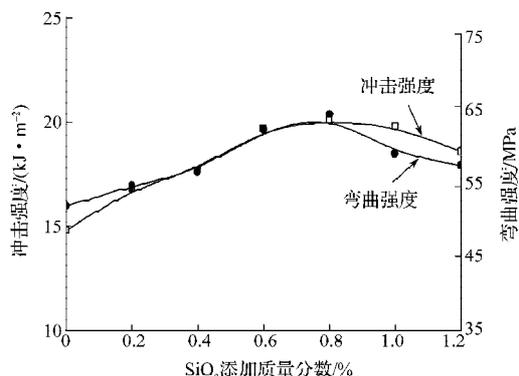


图5 纳米 SiO<sub>2</sub> 用量对冲击强度和弯曲强度的影响

Fig. 5 Effect of nano SiO<sub>2</sub> content on the impact strength and flexural strength

### 2.3 偶联剂对 PET/TPU/ SiO<sub>2</sub> 共混物性能的影响

采用偶联剂对纳米无机材料进行改性,有助于其在树脂中的均匀分散。本实验中,分别采用硅烷偶联剂 KH-560 及氨基硅烷偶联剂 A-1120 对无机 SiO<sub>2</sub> 粒子进行改性,并对改性前后的共混物材料的力学性能进行了比较,所得结果如表 1 所示。

表 1 偶联剂对共混物力学性能的影响

Table 1 Effect of coupling agents on the mechanical properties of blends

KH570/A1120 用量/%	拉伸强度/ MPa	冲击强度/ (kJ·m <sup>-2</sup> )	断裂伸长率/ %	弯曲强度/ MPa
1	56.7/57.5	15.3/15.8	203.1/197.5	54.3/56.4
2	57.2/58.7	16.1/16.8	207.1/194.6	55.2/58.6
4	58.7/61.6	17.2/19.5	205.3/201.4	58.3/62.1
6	59.6/62.3	18.1/20.3	216.4/233.8	58.7/63.4
8	58.4/63.7	19.4/21.6	234.7/266.2	59.2/65.6
10	60.1/65.3	19.2/22.3	257.1/291.3	57.2/62.4
12	58.3/62.1	17.4/20.5	264.4/301.6	54.4/60.2
14	57.2/61.6	18.4/21.3	271.3/326.5	52.5/59.3

注:表中  $m(\text{PET}):m(\text{TPU})=70:30$ ; SiO<sub>2</sub> 添加质量分数为树脂的 1%。

由表 1 可以看出,加入硅烷偶联剂及氨基偶联剂改性的纳米 SiO<sub>2</sub> 后,PET/TPU 共混体系的力学性能均

出现了一定程度的提高,材料的拉升强度和冲击强度均上升,这从侧面说明了纳米 SiO<sub>2</sub> 经偶联剂改性后可改善其在体系中的分散性能,从而提高其作为成核剂的作用,促进聚合物的结晶以提高体系的力学性能。同时也可看出,加入 A-1120 偶联剂的效果要明显好于加入 KH-560 的,这是由于 A-1120 的疏水段含有氨基,因而具有一定的极性,其与 PET 的相互作用较脂肪族的长链强;且 TPU 中也含有部分 N—H 键,也可与 A-1120 中的氨基有较强的相互作用。同时,从表 1 中还可看出,当偶联剂 A-1120 的添加质量分数为 SiO<sub>2</sub> 的 6% 时,材料的力学性能有较大的提高,而这一数据明显大于常见的偶联剂的最佳用量(1%~3%),这可能是由于部分偶联剂也起到了改善 PET 和 TPU 之间的相容性的作用。

## 3 结论

通过以上的实验与分析,我们可得出如下结论:

1) 一定量的 TPU 与 PET 共混,可有效提高 PET 的缺口冲击强度与断裂伸长率,但降低了材料的拉伸强度与弯曲强度,TPU 的最佳添加质量分数应为共混物总质量的 30%。

2) 加入成核剂 SiO<sub>2</sub> 有利于共混物中 PET 的结晶,从而提高材料的力学性能,且当 SiO<sub>2</sub> 的添加质量分数为 0.8% 时,PET/TPU 共混物的力学性能最佳。此时,共混物的拉伸强度、冲击强度、弯曲强度分别提高了 14.7%, 35.8%, 23.6%。

3) 偶联剂的加入可有效改善纳米 SiO<sub>2</sub> 在体系中的分散性能,在本实验条件下,用量为 SiO<sub>2</sub> 质量的 10% 的氨基硅烷偶联剂较硅烷偶联剂有更好的改性效果。

## 参考文献:

- [1] 赵均,王娟. PET工程塑料及其在轿车上的应用[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(9): 24-26.  
Zhao Jun, Wang Juan. Pet Engineering Plastics and Their Application in the Car Industry[J]. Engineering Plastics Application, 2001, 29(9): 24-26.
- [2] 王志远,陈福林,张兴华. 国内 PET 改性研究的最新进展[J]. 聚酯工业, 2006, 19(3): 1-4.  
Wang Zhiyuan, Chen Fulin, Zhang Xinghua. The Domestic Latest Research Advance of PET Modification [J]. Polyester Industry, 2006, 19(3): 1-4.
- [3] 戴钧明. PET-PBT 共聚物的结晶性能[J]. 合成技术及应用, 2002, 17(1): 123-126.  
Dai Junming. Crystallization Property of PET-PBT

- Copolyester[J]. Synthetic Technology and Application, 2002, 17(1): 123-126.
- [4] Chapleau N, Aji A. Micromechanical Behavior of Impact Modified Poly ( Ethylene Terephthalate)[J]. Polym Eng. Sci., 2003, 43(6): 1197.
- [5] 徐锦龙, 李伯耿, 李乃祥, 等. PET/有机蒙脱土纳米复合材料等温结晶动力学过程研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6): 149-152.  
Xu Jinlong, Li Bogeng, Li Naixiang, et al. Kinetics of Isothermal Crystallization for PET/Montmorillonite Nanocomposites[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2002, 18(6): 149-152.
- [6] 付红艳, 曾晓飞, 王国全, 等. PET/SiO<sub>2</sub> 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.  
Fu Hongyan, Zeng Xiaofei, Wang Guoquan, et al. Study of Mechanical and Crystallization Properties of Polyethylene Terephthalate/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2010, 37(2): 34-38.
- [7] 柯扬船. 原位聚合物无机物/PET专用料及其加工改性研究[J]. 中国塑料, 2003, 17(9): 43-48.  
Ke Yangchuan. Preparation of In-Situ Polymerized Inorganic Particles/PET Speciality Compounds and Modification on Them[J]. China Plastics, 2003, 17(9): 43-48.
- [8] 廖家志, 成国庆, 郝源增, 等. 低翘曲玻纤增强PET复合材料的制备和性能研究[J]. 中国塑料, 2002, 16(7): 17-19.  
Liao Jiazhi, Cheng Guoqing, Hao Yuanzeng, et al. Preparation and Properties of Glass Fiber Reinforced PET with Low Warpage[J]. China Plastics, 2002, 16(7): 17-19.
- [9] 闫新华, 毕超, 江波, 等. PET纳米复合材料的研究进展[J]. 化工进展, 2001, 29(9): 1687-1692.  
Yan Xinhua, Bi Chao, Jiang Bo, et al. Progress in Nano-Composites of PET[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2001, 29(9): 1687-1692.
- [10] 钟世云, 王小冬. PET与PA共混研究的进展[J]. 中国塑料, 2002, 16(11): 2-12.  
Zhong Shiyun, Wang Xiaodong. Development of Research on PET/PA Blends[J]. China Plastics, 2002, 16(11): 2-12.
- [11] Angie K L, Cheng W, Cheung L. Morphology and Tensile Strength of PA6 Modified PET/PP Extrudates[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(19): 6069-6072.
- [12] Mohammadi S R, Khonakdar H A, Ehsani M, et al. Investigation of Thermal Behavior and Decomposition Kinetic of PET/PEN Blends and Their Clay Containing Nanocomposites[J]. Journal of Polymer Research, 2011, 3, DOI:10.1007/s10965-011-9583-9.
- [13] 周俊峰, 王小娟, 王振峰, 等. PET/EN-MFMB共混体系力学性能的研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(6): 23-27.  
Zhou Junfeng, Wang Xiaojuan, Wang Zhenfeng, et al. Mechanical Properties of PET/EN-MFMB Polymer Blends [J]. China Plastics Industry, 2005, 33(6): 23-27.

(责任编辑: 廖友媛)