

## PET/SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的内耗研究\*

康升红 费广涛\*\* 田兴友 郑康 张献

(中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所 中国科学院材料物理重点实验室  
安徽省纳米与技术重点实验室 合肥 230031)

**摘要** 利用内耗和 DSC 的方法研究了不同纳米粒子含量 PET/SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料和纯 PET 弛豫性能的变化,并计算出次级弛豫峰的激活能和峰高以及主级弛豫的激活参数和峰高. 结果发现内耗峰的峰高和主弛豫的激活参数以及次级弛豫的激活能随纳米 SiO<sub>2</sub> 的增加而减小. 一方面内耗峰的峰高主要是 PET 的非晶区的分子链或基团运动产生,因此纳米粒子的高效成核效应,促进 PET 结晶成核,非晶区减小,导致内耗峰减小. 另一方面由于纳米粒子与 PET 产生化学接枝以及氢键等作用,对链段的运动起到了一定的限制作用,导致主弛豫的激活参数和次级弛豫的激活能的增加. 因此纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒与 PET 基体之间的化学和物理相互作用导致了 PET 链段的弛豫特性的变化.

**关键词** 纳米复合材料, 内耗, 结晶, 峰高, 激活能

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)具有刚性高、强度大、耐蠕变和尺寸稳定性好等优点,可广泛应用于纤维、薄膜、工程塑料等领域. 但它也有许多不足,如冲击性能差、结晶速度慢、结晶不均匀等,因此限制了它的应用. 自 20 世纪 70 年代以来,人们对 PET 进行了改性研究,力图通过各种途径改善其性能<sup>[1,2]</sup>. 近年来,随着纳米技术的发展,添加纳米颗粒以期对 PET 进行改性的研究备受关注. 目前研究得最多的是 PET/层状硅酸盐纳米复合材料,而对其它无机纳米颗粒改性 PET 的研究报道相对较少<sup>[3]</sup>. 研究发现,在 PET 中添加无机纳米材料可以提高 PET 的结晶、力学、电学等性能,但具体机理尚不清楚. 众所周知,PET 的性能与其高分子链段弛豫性能和结构密切相关. 内耗是一种研究分子运动最为灵敏和有效的手段,早在上一世纪 40 年代就有人用这种方法来研究高分子链的弛豫情况<sup>[4]</sup>,但是针对纳米复合材料的内耗研究目前报道甚少. 本文制备出了 PET/SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料,采用内耗方法来研究纳米粒子对 PET 高分子链运动的影响,并计算了次级弛豫的激活能和主弛豫的激活参数,定性地分析了纳米 SiO<sub>2</sub> 的加入对 PET 链运动的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 样品原料及制备

对苯二甲酸(TPA)和乙二醇(EG)由常州华源蕾迪斯公司购买,有机修饰的纳米 SiO<sub>2</sub> 由舟山明日公司提供,其表面存在不饱和残键以及不同键合状态的羟基<sup>[5]</sup>,其中纳米 SiO<sub>2</sub> 粒径大约为 12 nm. PET 和 PET/SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料采用文献[6]的方法制备,并将纯样和含 1%、3%、5% 的纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料标记为 PETS0, PETS1, PETS3 和 PETS5.

### 1.2 样品处理

将系列含量的上述纳米复合材料注塑成型,然后在切割机上切成 2 mm × 3 mm × 55 mm 的样条. 为防止水分对内耗产生影响<sup>[7]</sup>以及制样所产生的应力,将所制得的样品在 120℃ 真空条件下干燥 3 h,然后自然冷却.

### 1.3 测试

内耗测量在自行设计的多功能内耗仪上进行,与传统的动态力学分析仪(DMA)相比,内耗实验方法具有测试精度高、稳定性好等优势. 在我们的实验中,采用强迫振动模式,即对样品施加一个周期性的应力,其大小为  $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \theta_1)$ ,其中  $\sigma$  为交变应力, $\sigma_0$  为常数, $\omega$  为角频率, $t$  为

\* 2009-03-17 收稿,2009-05-08 修稿;国家科技支撑计划项目(项目号 2007BAE22B03)和国家自然科学基金(基金号 50671099)资助;

\*\*通讯联系人,E-mail:gtfei@issp.ac.cn

时间;在这个周期性的应力作用下,样品内部会产生一个应变,其大小为  $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \theta_2)$ ,其中  $\varepsilon$  为应变,  $\varepsilon_0$  为常数,实验中,测量这种内部产生的应变落后于外加应力的相角差  $\phi = \theta_2 - \theta_1$ ,内耗值  $Q^{-1}$  由  $\text{tg}\phi$  计算而得. 整个实验由计算机控制. 实验中,升温模式为阶梯升温(1 K/min),在每一个测量点保温 1 min,然后进行测量,以保证样品温度均匀. 测试的温度范围为  $-140 \sim 150^\circ\text{C}$ ,频率  $f = 0.5 \sim 3 \text{ Hz}$ .

示差扫描量热仪(DSC)测试采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Pyris Diamond DSC,以 10 K/min 升温速率从室温升至  $270^\circ\text{C}$ ,N<sub>2</sub> 保护.

## 2 结果与讨论

### 2.1 内耗实验结果

纯 PET 和 PET/SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的内耗测量结果如图 1 所示,其中图 1(a) 为内耗随温度的变化曲线,测试频率为 1 Hz,在测试温度范围内内耗值呈现出两个峰. 这两个峰的峰位分别位于

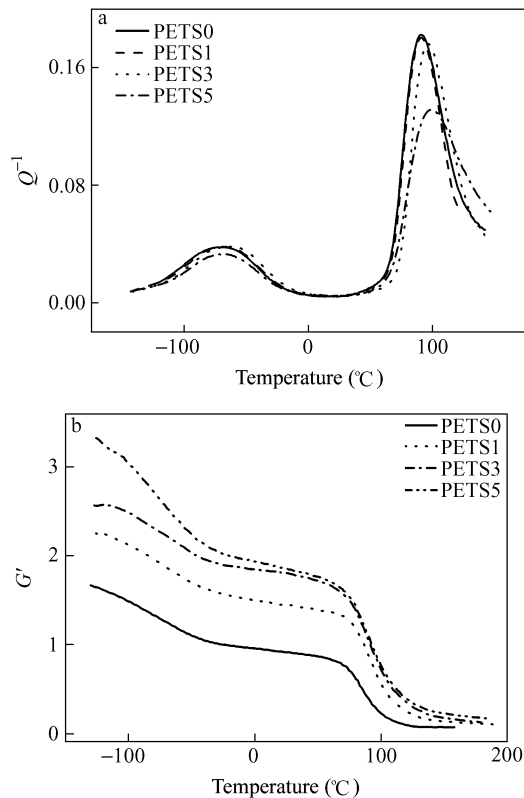


Fig. 1 Internal friction measurements for neat PET and PET/SiO<sub>2</sub> nanocomposites

- a) Internal friction value  $Q^{-1}$  versus temperature;  
b) Storage modulus versus temperature

PET 的  $\alpha$  转变和  $\beta$  转变的温度范围,因此我们认为这两个内耗峰分别对应于 PET 的  $\alpha$  转变和  $\beta$  转变. 对应于样品 PETS0、PETS1、PETS3 和 PETS5 的  $\alpha$  转变峰的温度分别为  $91$ 、 $92.1$ 、 $96.3$ 、 $98.9^\circ\text{C}$ ,  $\beta$  转变峰的温度分别为  $-70$ 、 $-68.7$ 、 $-65.3$ 、 $-65.6^\circ\text{C}$ .

图 1(b) 为样品的储能模量随温度的变化曲线,由图可见,对应于  $\alpha$  转变和  $\beta$  转变的温度范围,储能模量出现陡峭的下降,且复合体系的储能模量  $G'$  高于纯 PET,表明纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒的加入对 PET 具有明显的增强效果. 这是由于无机刚性粒子的加入,在基体中形成了大量的界面结构<sup>[8]</sup>,外力通过界面将应力传递到高模量的刚性粒子上,对增加体系的模量有利.

对于内耗峰来说,激活能  $H$  主要是衡量链段或基团被激活的难易程度;而峰高是和弛豫强度有关的物理量,弛豫强度主要是和单个弛豫源的强度以及总的弛豫源数有关<sup>[9]</sup>,当弛豫源数目一定的情况下,弛豫源分布越宽,则峰高越低,峰宽

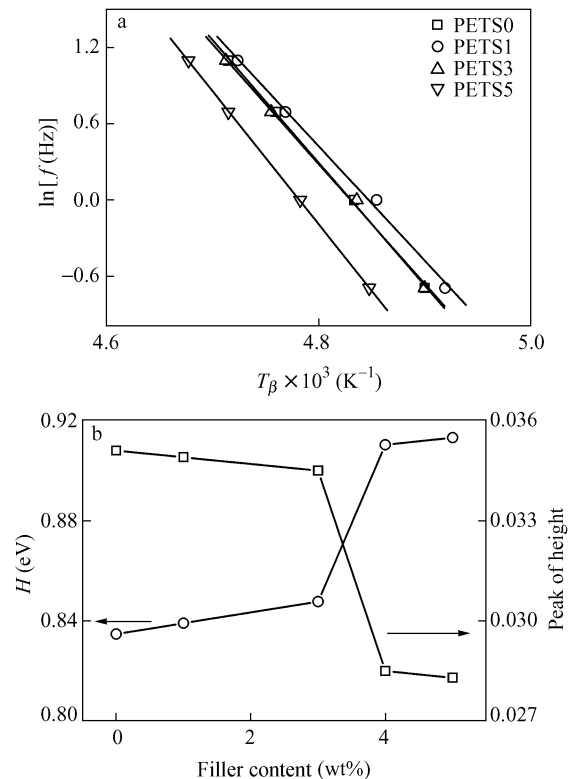


Fig. 2 Internal friction results of  $\beta$  peak for PET and PET/SiO<sub>2</sub> nanocomposites

- a) Fits of the Arrhenius equation; b) The height of  $\beta$  peak ( $\square$ ) and the activation energy ( $\circ$ ) versus the filler content of nanoparticles

越宽;且当弛豫源分布一定的情况下,弛豫源数越多、单个弛豫源强度越强,则弛豫强度越强,峰高就越高<sup>[10]</sup>. 为了比较纳米粒子加入对高分子链段运动的影响,由图 1(a)得到了  $\beta$  转变和  $\alpha$  转变的峰高,即内耗峰所对应的最大内耗值  $Q^{-1}$ , 分别见图 2(b) 和图 3(b), 并计算了  $\beta$  转变的激活能.

$\beta$  转变的激活能  $H$  是通过 Arrhenius 关系式<sup>[11]</sup> 计算得到:

$$f = f_0 \exp(H/kT) \quad (1)$$

式中  $f$  为弛豫时间,  $f_0$  是指前因子,  $H$  是激活能,  $k$  是 Boltzman 常量,  $T$  是温度. 对上式两边同时乘以  $2ff$ , 其中  $f$  为测试频率. 在  $\beta$  转变峰的峰温  $T_\beta$  处,  $2ff = 1$ , 因此  $\ln 2ff = 0$ , 则:

$$\ln f + \ln f_0 + \ln 2f + H/kT = 0 \quad (2)$$

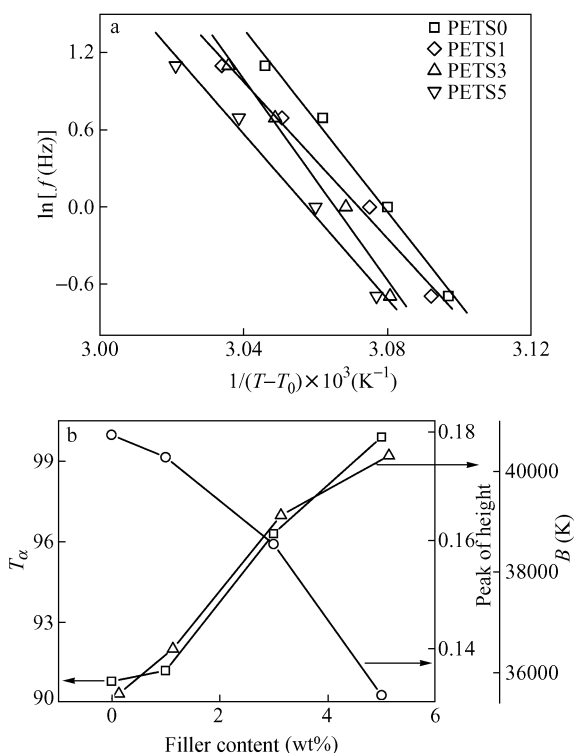


Fig. 3 Internal friction results of  $\alpha$  peak for PET and PET/SiO<sub>2</sub> nanocomposites

a) Fits of the VFT equation; b) Height of  $\alpha$  peak ( $\square$ ) and the activation energy ( $\triangle$ ) versus the filler content of nanoparticles

因此通过改变测试频率  $f$  测出不同的峰温  $T_\beta$ , 并且把  $\ln \omega$  画作  $1/T_\beta$  的函数, 进行线性拟合后将得到一条直线, 见图 2(a). 直线的斜率为  $H/k$ , 计算得到激活能  $H$  的值见图 2(b).

$\alpha$  转变不满足 Arrhenius 线性关系, 但是 Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) 方程<sup>[12,13]</sup> 可以描述玻璃化转变. VFT 方程为:

$$\ln f = \ln f_0 - B/(T - T_0) \quad (3)$$

其中  $\ln f_0$  为前因子,  $B$  为激活参数, 是衡量链段弛豫难易程度相关的一个经验参数<sup>[9,10]</sup>,  $T_0$  为理想玻璃化转变温度,  $T$  为  $\alpha$  转变峰的峰温,  $f$  为测试频率. 通过线性拟合得到图 3(a).  $\alpha$  转变相应的弛豫参数  $B$  随纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量变化如图 3(b) 所示.

由图 2(b) 可见, 随着纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量的增加, 样品的  $\beta$  转变峰的峰高逐渐减小,  $\beta$  转变峰的激活能逐渐增大. 由图 3(b) 可见, 随着纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量的增加,  $\alpha$  转变的峰高变化趋势与  $\beta$  峰相同;  $\alpha$  转变峰的峰温  $T_\alpha$  和激活参数  $B$  逐渐增大.

## 2.2 DSC 实验结果

结晶度的计算是通过公式  $X_c = H_t/H_0$  得到, 其中  $H_t$  表示总结晶焓,  $H_0$  表示标准结晶焓值 ( $H_0 = 117.8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[14]</sup>), 且  $H_t$  的值由图 4(a) 得到, 计算结果如图 4(b) 所示. 由图 4(b) 可见, 随着纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量的增加, 样品的结晶度逐渐增大, 与  $\alpha$  转变的峰高变化趋势相反; 另一方面通过图 4(a) 得到了玻璃化转变温度  $T_g$ , 由图 4(b) 可见,

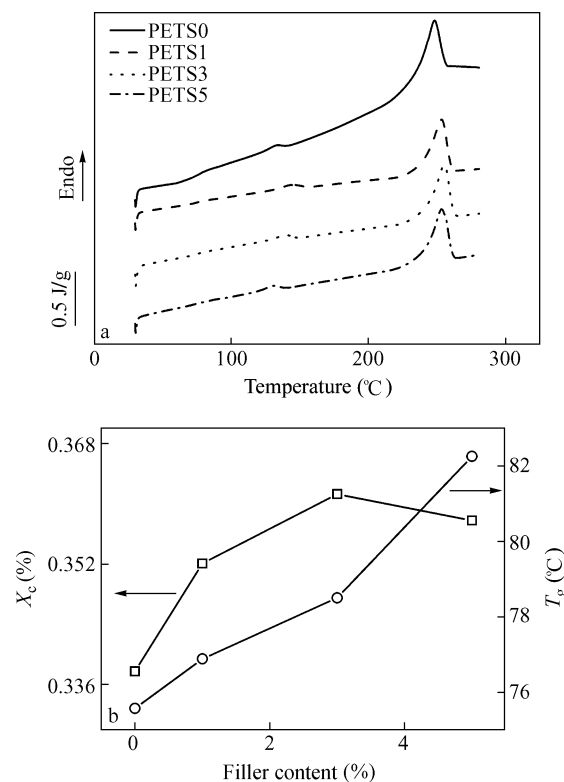


Fig. 4 DSC results for PET and PET/SiO<sub>2</sub> nanocomposites  
a) DSC heating curves; b) Crystallinity ( $X_c$ ) and glass transition temperature ( $T_g$ ) versus the filler content of nanoparticles

$T_g$  随着纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量的增加逐渐增高。

对于纳米粒子对 PET 高分子链的影响主要存在两个方面。一是纳米粒子的高效成核效应,纳米粒子可以作为高分子结晶的形核点,从而促进 PET 结晶成核,结晶度增大,非晶区减小,如图 4(b) 所示;另一方面由于 SiO<sub>2</sub> 表面存在大量的活性羟基,在原位聚合的过程中与羧基发生酯化反应,产生接枝<sup>[5]</sup>,对链段的运动起到了一定的限制作用;同时由于 SiO<sub>2</sub> 表面存在不饱和残键,容易与 PET 链上的基团产生络合反应以及氢键的作用等,这些化学作用都将对链段的运动产生一定的影响。

### 2.3 $\beta$ 弛豫峰的分析

$\beta$  弛豫主要来自于 PET 的非晶区分子链上酯基(—COO—)的顺式链段和反式链段的运动以及来自于亚甲基(—CH<sub>2</sub>—)基的受阻旋转运动<sup>[7,11,15]</sup>。纳米粒子的异相成核作用,导致结晶程度提高,总的弛豫源减少,因此其峰高随纳米粒子的含量增加逐渐降低,如图 2(b) 所示。

对于图 2(b) 所示的激活能变化,我们认为一方面由于纳米粒子加入后对 PET 链的阻碍作用,导致复合样相对纯样的基团振动位垒增加;另一方面由于  $\beta$  弛豫主要来自于 PET 的分子链上酯基,而在合成的过程中形成接枝反应就是羧基和刚性的纳米粒子表面的羟基反应,而且随纳米粒子含量的增加接枝率也在上升<sup>[5]</sup>,酯基的运动能力下降,同时这种化学接枝反应容易形成物理交联,使得亚甲基的运动受阻。因此随纳米粒子的含量增加,激活能升高。

### 2.4 $\beta$ 弛豫峰的分析

$\alpha$  转变是由于 PET 的非晶区链段的微布朗运动<sup>[7,15,16]</sup>造成的。由图 1(a) 和图 3(b) 可知,添加了纳米粒子之后,对应于  $\alpha$  转变的内耗峰的峰高产生了明显的变化。纳米粒子起到了异相成核的作用,导致结晶程度提高,结晶相增大,DSC 测试结果也给出了同样的结论,如图 4(b) 所示。

由图 1(a) 得到样品 PETS0、PETS1、PETS3 和 PETS5 的对应于  $\alpha$  转变的峰温  $T_\alpha$  分别为 91、92.1、96.3、98.9℃,这是由于一方面均匀分散的纳米粒子的异相成核作用,结晶度增大,导致晶粒间距减小,对链段牵制作用增大,链段激活所需的能量较大,峰温逐渐移向高温;另一方面由于接枝和氢键的作用使得链段的运动更加困难,因此其  $T_\alpha$  随含量的增加而增高。图 4 的 DSC 测试结果也表明,其玻璃化转变温度  $T_g$  也随纳米粒子的含量的增加而增高,这和  $T_\alpha$  的变化趋势基本上是一致的。

## 3 结论

PET/SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的内耗研究结果表明, $\alpha$  转变峰和  $\beta$  转变峰的峰高随纳米粒子的含量增加而增加,主要由于纳米粒子的异相成核作用使结晶度提高,非晶区减小造成;而  $\alpha$  转变峰的激活参数和  $\beta$  转变峰的激活能主要由于纳米粒子和 PET 链化学接枝以及氢键的作用使得链段和基团的运动受到限制,而且随纳米粒子含量的增加,接枝率有所提高,限制作用增强,因此激活参数和激活能也随纳米粒子含量的增加而增加。

## REFERENCES

- Chen Yan(陈彦), Xu Mao(徐懋), Li Yuying(李育英), He Jiasong(何嘉松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (1): 7 ~ 14
- Zhang Guoyao(张国耀), Yi Guozhen(易国祯), Wu Liheng(吴立衡), Xu Xiang(徐翔), Song Qing(宋青), Yang Yu(杨宇), Jin Jian(金剑), Zhong Shufang(钟淑芳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (3): 309 ~ 314
- Miroslawa E F, Aldo R. Mater Lett, 2005, 59: 2300 ~ 2309
- Redish W. Trans Faraday Soc, 1949, 46: 459 ~ 475
- Yao X Y, Tian X Y, Xie D H, Zhang X, Zheng K, Xu J, Zhang G Z, Cui P. Polymer, 2009, 50: 1251 ~ 1256
- Liu W T, Tian X Y, Cui P, Zheng K, Li Y, Yang Y. J Appl Polymer Sci, 2004, 91: 1229 ~ 1232
- Illers K H, Breuer H. J Colloid Sci, 1963, 18: 1 ~ 32
- Zhou Hongjun(周红军), Rong Minzhi(容敏智), Zhang Mingqiu(章明秋), Ruan Wenhong(阮文红). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (2): 158 ~ 163
- Blanter M S, Golovin I S, Nenhauser H, Sinning H R. Internal Friction in Metallic Materials. New York: Springer, 2007. 12 ~ 14
- Feng Duan(冯端), Wang Yening(王业宁), Shen Huiming(沈惠敏), Wu Xijun(吴希俊), Kong Qingping(孔庆平). Metal Physics, Vol. 3 (金属物理学(第三卷)). Beijing(北京): Scientific Press(科学出版社), 1999. 89 ~ 90; 107 ~ 108
- Kauzmann W. Chem Rev, 1948, 43: 219 ~ 213

- 12 Alves N M, Mano J F, Ribelles J L G. *Polymer*, 2002, 43, 3627 ~ 3633
- 13 Alie J, Menegotto J, Cardon P, Duplax H, Caron A, Lacabane C, Bauer M. *J Pharm Sci*, 2004, 93, 218 ~ 233
- 14 Wu T B, Ke Y C. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91, 2205 ~ 2212
- 15 Armeniades C D, baer E. *J Polym Sci*, 1971, 2, 1345 ~ 1352
- 16 Gray K L, Yorke R W. *J Polym Sci*, 1962, 61, 7 ~ 18

## INTERNAL FRICTION STUDIES ON PET AND PET/SiO<sub>2</sub> NANOCOMPOSITES

KANG Shenghong, FEI Guangtao, TIAN Xingyou, ZHENG Kang, ZHANG Xian

(Key Laboratory of Materials Physics and Anhui Key Laboratory of Nanomaterials and Nanostructures,  
Institute of Solid State Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

**Abstract** The relaxation behavior of neat PET and PET/SiO<sub>2</sub> nanocomposites was investigated by using methods of internal friction and DSC. The activation energy of  $\beta$  relaxation was calculated by Arrhenius equation because it was a Debye peak, but the  $\alpha$  relaxation didn't follow the Arrhenius equation, so its activation parameter was calculated by VFT equation. The heights of the  $\alpha$  and  $\beta$  peaks were obtained by the results of internal friction measurements. The results showed that the heights of peak, activation parameters of the  $\alpha$  relaxation and activation energy of the  $\beta$  relaxation increased with increasing the content of filler. On one hand, SiO<sub>2</sub> nanoparticles had grafting reaction with carboxyl, so the motion of polymer chains and groups was more and more difficult with increasing the content of filler. On the other hand, the nanoparticles acted as nucleating point, so they could promote the nucleation and crystallization of PET, and the amorphous regions decreased. The peak heights of the  $\alpha$  and  $\beta$  relaxations were related to the normal amorphous regions, so both of them obviously decreased with increasing the content of filler. Hence the relaxation properties of PET chains and groups were changed by addition of SiO<sub>2</sub> nanoparticles.

**Keywords** Nanocomposites, Internal friction, Crystallization, Peak height, Activation energy