

PP/PET 共混体系及其合金纤维的制备及研究

东华大学材料学院 司小娟 郭林锋 王依民

摘要

本文用增容剂 PP-g-AA 增容 PP/PET 共混体系。研究了增容剂含量、共混物组成、共混时间、共混温度以及螺杆转速对 PP/PET 相形态的影响。SEM 图片表明，增容剂的加入大大改善了 PP/PET 两相间的相容性，并且增容剂的添加量有一最佳值，为 PET 重量的 50%。随着 PP 含量的增加，分散相的尺寸有所增加。共混温度和共混时间均有一最佳值，温度过高或过低、时间过长或过短都会使相容性下降，温度不稳定也会使相容性下降。随着螺杆转速的提高，分散相的尺寸减小，分布趋于均一，相容性也得到改善。另外，本文对合金纤维碱处理后的表面以及拉伸断裂后的断面形态进行 SEM 观察，结果表明分散相 PET 原位形成微纤。文章用 DSC 研究了合金纤维的热力学性能。结果显示，PET 在复合体系中起到了异相成核的作用，使 PP 的结晶速率加快，同时发现加有增容剂 PP-g-AA 的结晶性能稍有下降，说明增容剂起到了良好的增容效果。还测试了合金纤维的力学性能，发现组分比为 90/10/5 时，合金纤维具有最好的力学性能。

前言

聚丙烯 (PP) 具有很多优异的性能，但模量很低，韧性不好^[1]，无法满足很多场合的需要，如服装挺括性，特别是工业用丝所需的抗形变性。聚酯 (PET) 由于大分子结构上带有苯环，无论是强度还是模量都较高。把 PP 和 PET 共混，预计可以得到综合二者优点的复合材料或合金纤维，然而 PP/PET 共混体系为热力学不相容体系^[2]，因此选用合适的相容剂和最佳的加工条件，使分散相的尺寸最大程度的降低、分布尽量均匀，对最终材料力学性能的提高是至关重要的^[3]。本文选用 PP-g-AA 增容 PP/PET 共混体系，研究了增容剂含量、共混物组成、共混时间、共混温度以及螺杆转速对 PP/PET 相形态的影响。本文还制备了 PP/PET 合金纤维，增容剂聚丙

烯接枝丙烯酸 (PP-g-AA) 起到了良好的增容效果, 分散相PET在原位形成微纤^[4-5]。用DSC考察了合金纤维的热力学性能。对力学性能的测试表明, PET含量低于20%时, 合金纤维的强度、模量均有较大的提高, 伸长率也大大降低。发现组分为90/10/5时, 合金纤维具有最好的力学性能。

1 实验部分

主要原料

PET: 上海联吉, 聚酯切片, $[\eta]=0.65$

PP: 金山石化有限公司, 纺丝级, $MI=16$

PP-g-AA: 上海化学试剂商店

实验

原料干燥

将 PET 置于真空转鼓烘箱内, 90℃保持 2h 使其预结晶, 之后 120℃干燥 24h 以上。

将 PP 置于真空转鼓烘箱内 120℃干燥 12h。

PP/PET 共混粒料与 PET 干燥条件相同。

共混物的制备及合金纤维的制备

将干燥之后的 PET、PP 及 PP-g-AA 按不同的配比用双螺杆挤出机直接挤出纺丝。

选择合适的配比及最佳的共混条件, 用双螺杆共混挤出机 SJS-35 共混造粒, 将干燥后的共混粒料用复合纺丝机 (日本 ABE 公司生产, 螺杆: $\Phi=25\text{mm}$) 纺丝。

1.2.3 断面形态观察

将共混挤出物液氮脆断, 断面真空镀金后, 在 XL-30ESEM-TMP 扫描电子显微镜下对断面形态进行观察。

将 PP/PET 合金纤维放入 30% 的 NaOH 热溶液中 (80—85℃) 中, 浸泡处理 20min, 真空镀金后, 用 SEM 观察其形态。

将合金纤维拉断, 断面真空镀金后, 用 SEM 观察其形态。

1.2.4 热力学性能测试

用 DSC 对合金纤维进行热力学分析, DSC 仪器型号为: DSC-822。

1.2.5 力学性能测试

对制备的合金纤维用万能测试仪 (DXLL-20000A) 进行力学测试。

2 结果与讨论

2.1 组成对 PP/PET 相形态的影响

共混最终得到的形态是分散相粒子变形与解体及聚合的平衡结果^[6-7]，Tokita^[8]从理论上分析了组成对共混物形态的影响。他认为共混过程中，分散相粒子不断破裂，又不断凝聚，当破裂和凝聚相等时，粒子直径不再变化。分散相浓度增大，碰撞几率增加，凝聚速率增大，因此平衡时分散相粒径增大。

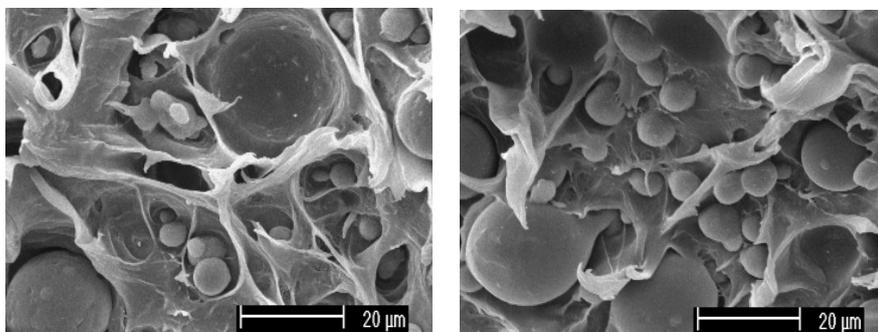
增容剂起着表面活性剂的作用^[9]，分布于两聚合物界面上，能降低表面张力，使界面层厚度增加，分散相粒径减少，提高形态结构的稳定性。应用增容剂可以得到优良的“海-岛”两相分散结构、分散相纤维化以及分散相层化两相结构，因此赋予共混体系高性能。

增容剂在分散相和基体间充当“粘结物”的作用，因此当 PET 含量增加时，增容剂添加量也要增加。因此本实验中考察增容剂的含量对共混物相形态的影响时，增容剂的添加量按 PET 质量的百分比依次增加，但为了符合一般共混物组成的书写习惯，代表增容剂含量的数字按 PP 和 PET 总重计。比如，图 1 中 1-3 配比为 90/10/2.5 指该样品配比为 90% 的 PP，10% 的 PET，PP、PET 总重 2.5% 的 PP-g-AA，其中增容剂重量为 PET 重量的 25%。

针对组成对 PP/PET 相形态的影响，本实验研究了增容剂含量和 PET 含量（等价于 PP/PET 共混组成）对 PP/PET 相形态的影响。

图 1 为八个不同配比的共混物的断面形态。共混条件为：温度 285℃，螺杆转速为 150rpm，共混时间 15min。

图 1 中 1-1 和 1-2 为没有加增容剂的断面形态，可以看到 PP/PET 为完全不相容体系，PET 分散相以球状粒子分散在基体 PP 内，分散相和基体之间有明显的孔洞和缝隙。1-3 和 1-4 为加入 PET 重量 25% 的增容剂的共混物断面形态，可以看到，加入少量的增容剂就可以使 PP/PET 的相容性大大改善，孔洞和缝隙明显减少，不过分散相尺寸还比较大。1-5 和 1-6 为加入 PET 重量 50% 的增容剂的共混物断面形态，和 1-3、1-4 相比，不仅相容性得到改善，



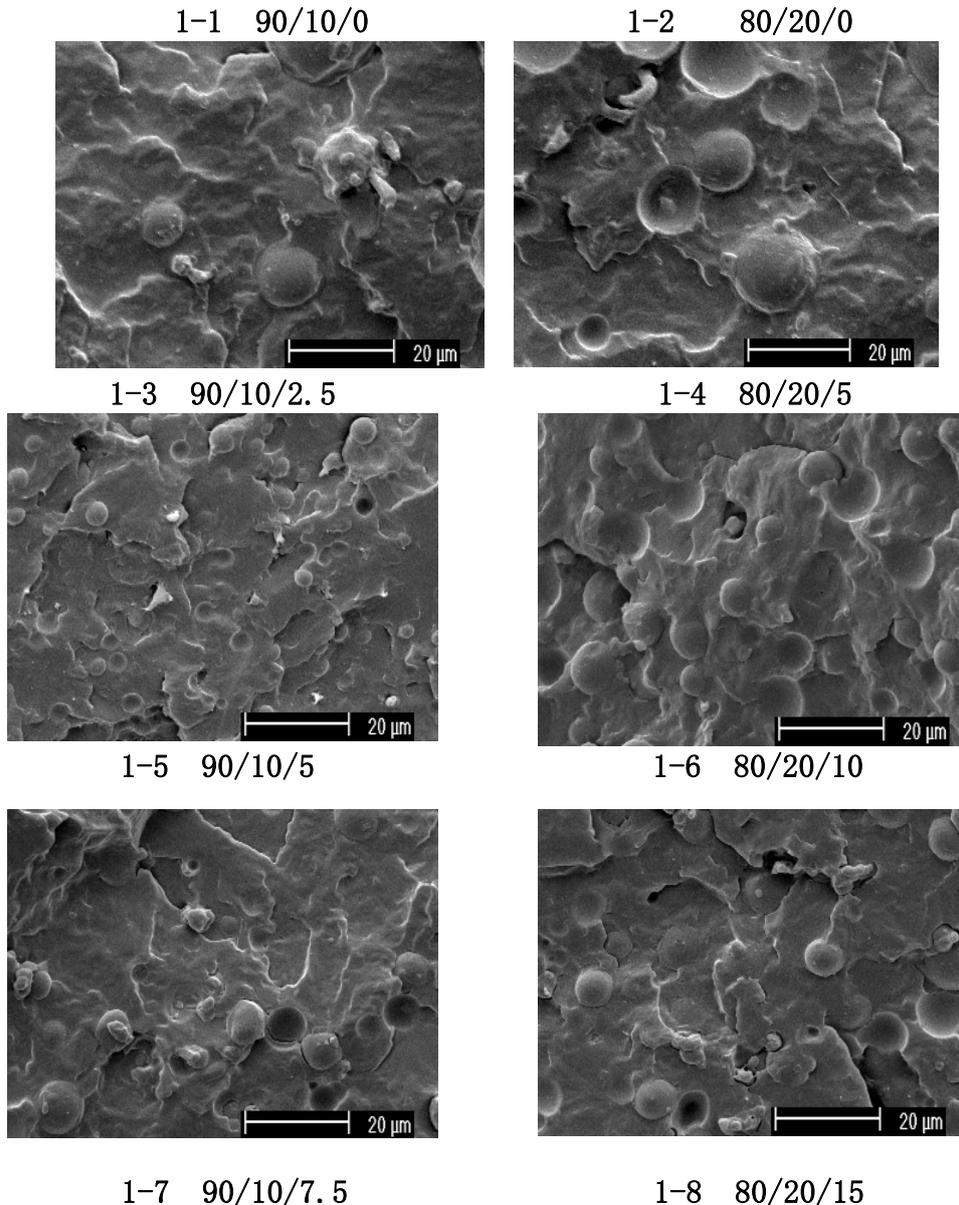


图 1: 不同增容剂和 PET 组成对 PP/PET 相形态的影响而且分散相尺寸也大大降低。1-7 和 1-8 为加入 PET 重量 75% 的增容剂的共混物断面形态, 和 1-5、1-6 相比, 分散相尺寸又有所增大, 可能是因为低分子量增容剂增多又导致 增容剂本身凝聚在一起, 成不规则粗糙的“分散相”。从图一中横向比较, 可知随着共混物中 PET 比例的提高, 分散相尺寸也会增加。纵向比较可知, PP/PET 比例不变, 随着增容剂增加, 两相相容性越来越好, 分散相尺寸也越来越小, 但增加到 PET 重量的 50% 时, 体系相容性和分散相尺寸及分布均达到最佳状态, 可见增容剂的添加量有一最佳值, 在本实验条件下, 这一最佳值为 PET 重量的 50%。

2.2 共混条件对 PP/PET 相形态的影响

2.2.1 共混时间对 PP/PET 相形态的影响

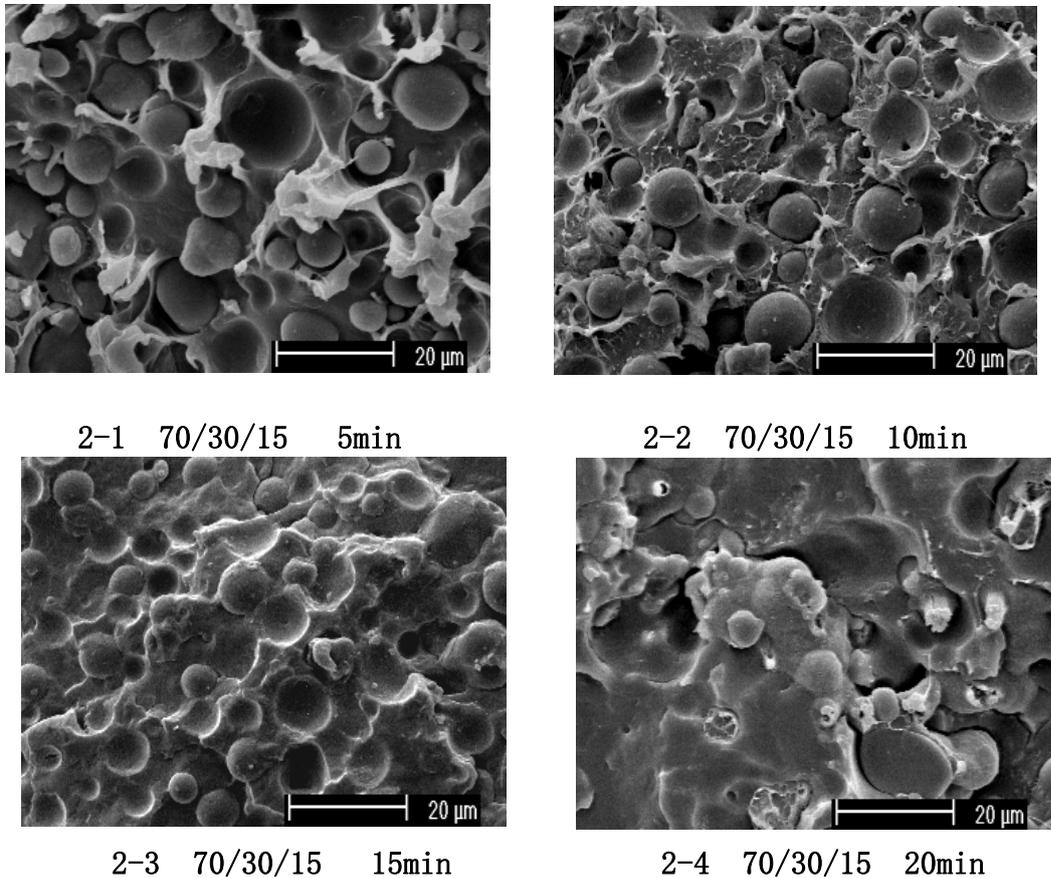


图 2：不同共混时间对 PP/PET 相形态的影响图 2 中四个样品的 PP/PET/PP-G-AA 比例为 70/30/15, 共混温度为 285℃, 螺杆转速为 150rpm, 其共混时间分别为: 5min、10min、15min、20min。由图可知, 共混时间 5min 时, 分散相和基体间存在孔洞和缝隙, 这是因为共混时间不够, 两相还没来得及良好相容, 而且分散相的尺寸分布也不均匀, 说明分散相的破碎和凝聚还没达到平衡, 所以同时存在许多大大小小的分散相颗粒, 共混时间为 10min, 图中分散相与基体之间的缝隙和孔洞相对于 5min 时来说已经小了许多, 但依然存在, 说明分散相和基体之间仍然没有达到良好相容的状态, 所以共混时间仍然不够。2-3 的共混时间为 15min, 相对于前两张图片, 在该共混时间下, 共混物中分散相和基体之间已经良好相容, 两相界面间已经基本没有孔洞和缝隙存在。而且分散相的直径减小, 分布比较均一, 说明分散相的破裂和凝聚已经达到平衡状态。2-4 共混时间为 20min, 由图可以看出, 两相间的界面已经十分模糊, 几乎看不到了, 说明两相的相容性在 20min 时最好的, 但一般来说, 两相相容性并非越

好，材料的力学性能就越好，完全相容的两种材料共混后并没有太大的使用价值。另外，该图表明共混 20min 中，相容性提高的同时，分散相尺寸均一性下降，分布也变得不好。四张图片比较可知，共混时间过短时，基体和分散相不能良好相容，分散相尺寸分布也不均一。随着共混时间的延长，分散相的相容性得以提高。但超过一定时间后，分散相的分布变差。所以，从分散相的尺寸均一性和分布上来说，该共混体系在当前实验条件下，最佳共混温度为 15min。

2.2.2 共混温度对 PP/PET 相形态的影响

图 3 中四个样品的 PP/PET/PP-G-AA 的比例为 70/30/15, 螺杆转速为 150rpm, 共混时间为 15min, 其中 3-1、3-2、3-3 的共混温度分别为：275℃、285℃、295℃，3-4 为共混温度不稳定时的断面形态。由图可知，PP/PET/PP-G-AA 共混体系在 275℃时，分散相没有很好的熔融，两相处于分相状态下，界面间的缝隙和孔洞清晰可见，虽然低温下分散相不容易凝聚，但也不容易破裂，所以分散相的尺寸分布很不均匀，同时有大颗粒和小颗粒的分散相共存

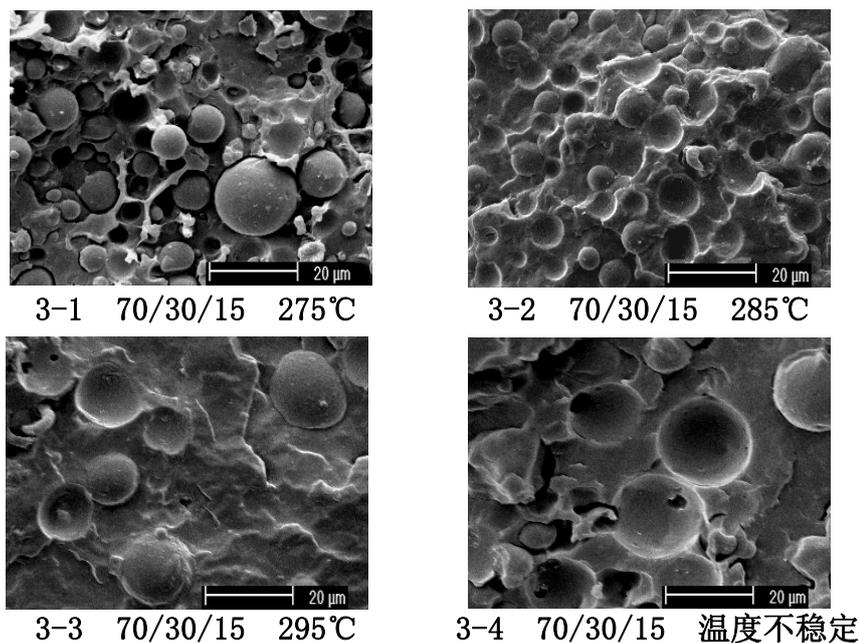
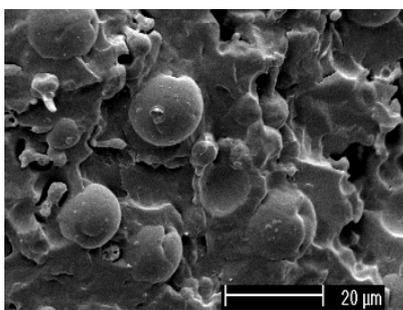


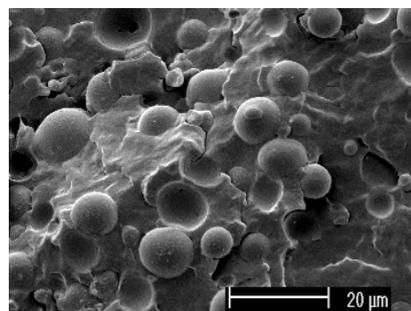
图 3：不同共混温度对 PP/PET 相形态的影响在。共混体系在 285℃下，两相相容性比较好，分散相的尺寸分布也比较均匀。3-3 为 295℃下，共混挤出物的断面形态，由图可知，在 295℃下，共混体系相容性提高，但分散相尺寸变大。这是因为，高温下，虽然分散相容易破裂，但更容易凝聚，相对来说凝聚比破裂要更容易。因为两相粘度的差别，分散相又凝聚在

一起，所以分散相尺寸变大。前三个图作比较，可以知道，低温时，由于分散相不能良好熔融，两相相容性很差，而且分散相尺寸不均一；高温时，因为分散相的凝聚比破裂容易，所以分散相尺寸变大；对共混体系来说，为了使分散相在基体中良好分散，而且相容性最佳，共混体系有一最佳的共混温度，该共混体系在当前实验条件下，最佳共混温度为 285℃。3-4 为温度不稳定时共混挤出物的断面形态，共混中温度不稳定会使分散相无法与基体良好相容，断面有很多不规则的孔洞和瑕疵，这些对最终材料的力学性能都是有害的，在加工过程中应尽量避免，应该等温度稳定下来，再进行加工和生产。

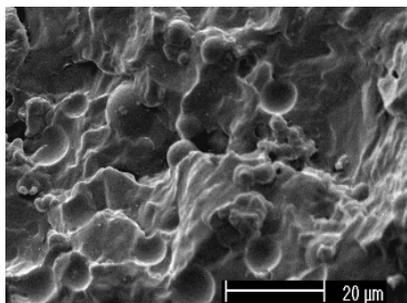
2.2.3 螺杆转速对 PP/PET 相形态的影响



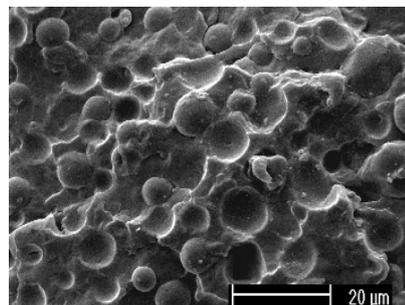
4-1 70/30/15 75rpm



4-2 70/30/15 100rpm



4-3 70/30/15 125rpm



4-4 70/30/15 150rpm

图 4：不同螺杆转速对 PP/PET 相形态的影响，图 4 中四个样品的 PP/PET/PP-G-AA 的比例为 70/30/15，共混时间为 15min，共混温度为 285℃，螺杆转速分别为：75rpm、100rpm、125rpm、150rpm。由图可以看出，从 4-1 到 4-4，随着螺杆转速的增加，两相相容性越来越好，分散相的尺寸逐渐变小，分散相的分布也越来越好，断面形态中形状不规则的分散相也越来越少，两相界面间的缝隙和孔洞也越来越少。由此可知，螺杆转速的增加有利于分散相

更好的在基体中分散，两相也能更好的相容，这些对提高最终材料的力学性能都是很有利的，但出于安全或者降低设备损耗等方面的考虑，螺杆速率并不能无限的增大，能使分散相的分散达到满意的程度，而且设备损耗又不是很大时的螺杆转速即为最佳的螺杆转速，在本实验中，使用微型双螺杆共混仪，最佳的螺杆转速为 150rpm。

在该部分实验中，所用双螺杆为微型双螺杆，虽然其共混物的分散相尺寸及分布都远远不及大型的双螺杆共混仪，但用微型双螺杆实验所得到的共混规律对指导大型设备实践是有意义的，而且用微型双螺杆共混仪对共混体系进行研究，省时、省力、而且大大节省了原料，降低了研究成本。用微型双螺杆共混仪得到的规律用于大型双螺杆共混仪共混时，所得到的分散相尺寸在 0.1~2 μm ，该尺寸表明 PP/PET 共混体系达到了共混体系纺丝条件。

2.3 合金纤维的表面形态

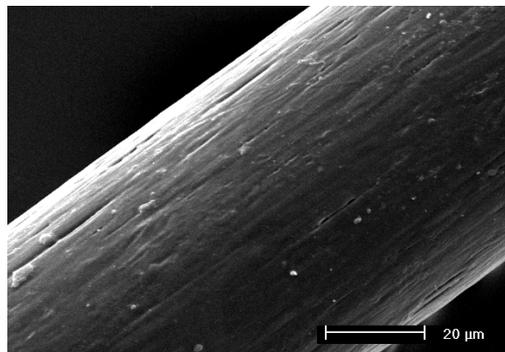


图 5：碱处理后的合金纤维表面形态，为合金纤维经 NaOH 热溶液处理后的表面形态，图中清晰可见，纤维表面留下了长长的槽痕，这是聚酯的皂化水解反应所致^[10]，说明分散相 PET 在制备合金纤维时流动成纤^[11]，长径比在 10: 1~40: 1 之间。可以预计这些微纤会对合金纤维的强度、模量以及断裂伸长率产生很大的影响。

2.4 合金纤维断面形态

图 6 为合金纤维经拉伸断裂后的断面形态，图中可以看到，经拉伸后微纤被拔了出来，由于 PET 的强度和模量比 PP 要高出许多，断裂伸长率比 PP 要低，由此可以预见，微纤在合金纤维内可以充当钢筋骨架材料，以此提高 PP 纤维的力学性能。

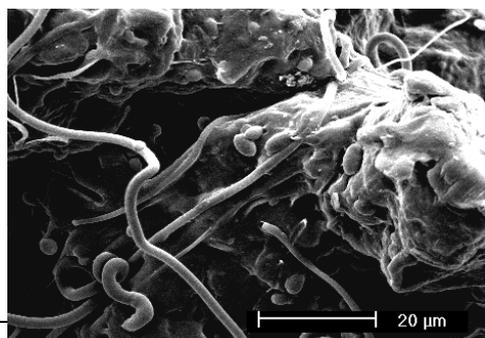


图 6: 合金纤维被拉断后的断面形态

2.5 PP/PET 热力学性能的研究

图 7 为五个样品的降温 DSC 曲线, 降温范围为 200℃-40℃, 降温速率为 10℃/min。表 1 为由图 7 得到的五个样品的降温结晶峰参数表。

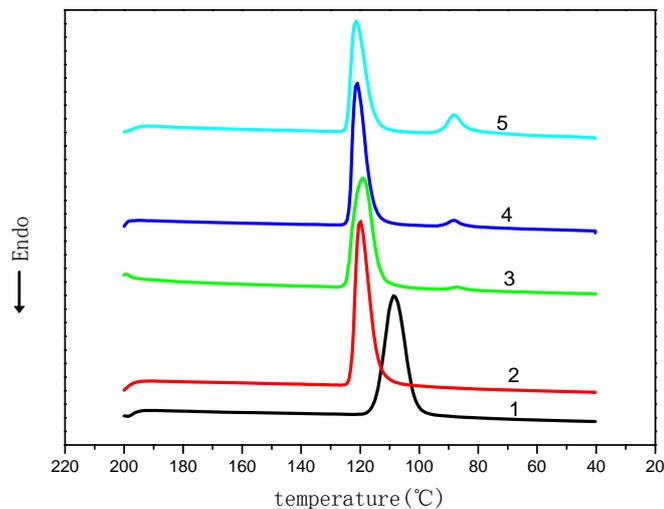


图 7: 五个样品的降温 DSC 曲线

- (1) 纯 PP; (2) 90/10 (PP/PET); (3) 90/10/5 (PP/PET/PP-g-AA);
(4) 80/20/10 (PP/PET/PP-g-AA); (5) 70/30/30 (PP/PET/PP-g-AA)

表 1 五个样品降温结晶峰的参数表

Samples	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Peak (°C)	108.68	120.13	119.22	121.25	121.32
normalized (Jg ⁻¹)	90.83	91.45	73.32	70.15	57.57

图 7 上五条曲线上的峰分别为五个样品在降温过程中出现的结晶峰。由图可知:

(1) 曲线 1 的出峰温度较低, 其它曲线的出峰温度皆有增加趋势。出峰温度越高, 说明该样品越易结晶^[12]。曲线 1、2、3 比较可知, 峰顶温度: 曲线 2>曲线 3>曲线 1, 没有加相容剂的 2 和加有相容剂的 3 均比纯 PP 更易结晶, 说明 PET 起到了异相成核作用, 降低了 PP 结晶成核的活化能, 加快了 PP 形成临界尺寸晶核的速率, 从而使它能在更高的温度结晶。而加

有相容剂的 3 和没有加相容剂的 2 相比，峰顶温度向低温方向偏移，说明增容剂 PP-g-AA 使 PP 的结晶性变差，起到了很好的增容效果。

曲线 1、3、4 比较可知，峰顶温度：曲线 4>曲线 3>曲线 1，说明 PET 起到了异相成核作用，加快了 PP 形成临界尺寸晶核的速率，PET 的含量越高，越易起到异相成核的作用。

曲线 4、5 比较可知，曲线 5 只比曲线 4 稍向高温移了一点，样品 5 比 4 中 PET 多，本来应该有更大的偏移，原因在于相容剂的更多加入致使相容剂和 PP、PET 之间发生了更多的相互反应，说明增容剂 PP-g-AA 使 PP 的结晶性变差，起到了很好的增容效果。

(2) 曲线 1 的结晶峰峰形较宽，说明 PP 晶粒排列的规整度较差。曲线 2 的结晶峰向高温移动，峰形尖锐，表明 PET 的异相成核使 PP 的结晶变得更容易。而曲线 4 和 5 的结晶峰也是向高温方向移动，峰形变窄、变高同样能说明这点。同时，随着 PET 的加入，结晶热焓变大，而随着增容剂的加入，结晶热焓变小。由表 1，结晶热焓大小的顺序为：曲线 2) 曲线 1) 曲线 3) 曲线 4) 曲线 5。由于较多相容剂的加入，破坏了 PP 的规整性，结晶度变小。

由表 1 可看到，曲线 3 的结晶峰也是向高温方向移动，但出峰温度比曲线 2 低，并且峰形相对较平较宽，表明相对曲线 2 而言，其结晶变差，这是体系相容性得到改善的表现，说明增容剂在体系中起到了很好的增容作用。

(3) 图 7 中，除了 PP 的结晶峰，曲线 4、5 上还有一个很小的峰，这是组分 PET 的结晶峰。曲线 2、3 上 PET 的组分较少，故其结晶峰不明显，而曲线 5 上 PET 的含量多，故其结晶峰比曲线 4 的大。

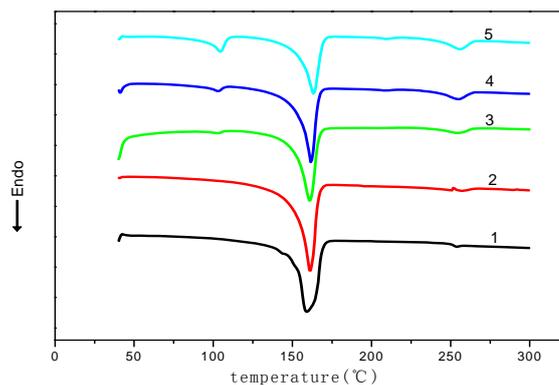


图 8：五个样品的升温 DSC 曲线

- (1) 纯 PP；(2) 90/10 (PP/PET)；(3) 90/10/5 (PP/PET/PP-g-AA)；
(4) 80/20/10 (PP/PET/PP-g-AA)；(5) 70/30/30 (PP/PET/PP-g-AA)

表 2 五个样品升温熔融峰的参数表

Samples	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Peak (°C)	159.02	161.18	160.85	161.66	163.50
normalize (Jg ⁻¹)	-89.69	-94.78	-73.51	-71.21	-56.64

图 8 为五个样品的升温 DSC 曲线，升温范围为 40°C-300°C，升温速率为 10°C/min。表 2 为由图 8 得到的五个样品的升温熔融峰参数表。由图可知：

(1) 随着 PET 的加入，PP 熔融峰向高温移动。由表 2 可得五个样品熔点高低的顺序为：曲线 5 > 曲线 4 > 曲线 2 > 曲线 3 > 曲线 1。说明加入 PET 后，由于异相成核的作用，PP 更容易结晶，并且结晶得更完善。

(2) 曲线 1 的熔融峰较宽较平，而其它曲线的熔融峰变尖变高，这是 PP 结晶得到改善的表现，同时曲线 2 熔融峰的吸热比曲线 1 的多（见表 2），说明 PET 是 PP 的良好的成核促进剂，其成核作用明显，因而使 PET 的结晶得到改善。

(3) 由表 2，五个样品熔融峰吸热多少的顺序为：曲线 2 > 曲线 1 > 曲线 3 > 曲线 4 > 曲线 5。说明 PET 加入时，PP 的结晶变好，但随着增容剂 PP-g-AA 的加入，其结晶性能变差，表明了 PP-g-AA 起到了较好的增容作用。在熔融峰出峰温度的比较中，曲线 3 的比曲线 2 的低，证明了 PP-g-AA 的增容效果确实明显。

(4) 图 8 中，曲线 3、4、5 上 PP 熔融峰的左右两侧皆有两个小峰。左边的是增容剂 PP-g-AA 的熔融峰，随着增容剂含量的增多，其出峰面积增大。右边的是 PET 的熔融峰，其面积也是随着 PET 加入量的增多而变大。

2.6 合金纤维力学性能

所纺制的 PP/PET 合金纤维的力学性能如表所示：

表 3 不同组成的 PP/PET 合金纤维力学性能

Components	Tensile Strength (cN/dtex)	Young' s Modulus (cN/dtex)	Elongation at break (%)
PP	3.5	26	38
90/10/5	4.2	36	30
80/20/10	4.0	30	25
PET	4.2	48	16

由表 3 可以看出，增容后 PP/PET 合金纤维的模量和强度均有较大的提高，这主要是因为分

散相PET原位成纤，且微纤和基体间界面结合力很强。增容后合金纤维的伸长率下降，是因为原位成纤的分散相PET，充当PP的骨架材料，从而使伸长率下降。组分为90/10/5的合金纤维有效地改善了PP纤维的性能，该配比合金纤维的强度和模量最大，而伸长率也较大，说明制得的合金纤维将会是一种高韧性的纤维。

参考文献:

- [1] J. M. Willis and B. D. Favis. *Polymer Eng. Sci.* 1988, 28 (21), p1416-1426
- [2] 欧阳万均. PP/PET 共混体系及其相容剂的研究, 中山大学硕士论文, 2001, 5, p4
- [3] Li, Z.M., Yang, M. B. et al. *Polymer Eng. Sci.* 2003, **43**, 615-628
- [4] Li, Z.M., Yang, M. B. et al. *Polymer Eng. Sci.* 2003, **43**, 615-628
- [5] 李忠明. GEP/PO 共混物的原位成纤及其形态、结构与性能. 四川大学博士论文, 2003, 8
- [6] R Gonzalez-Nunez, M Arellano. et al. *Polymer*, 2001, **42**: 5485
- [7] I Delaby, B Ernst, D Froelich and R Muller. *Polym Eng Sci*, **36**: 1627
- [8] N Tokita. *Rubber Chem Technol*, 1977, **50**: 292
- [9] J. M. Willis and B. D. Favis. *Polymer Eng. Sci.* 1988, 28 (21), p1416-1426
- [10] 王依民. 聚酯的水解与抗水解研究, 中国纺织大学博士论文, 1991, 2, p10
- [11] 欧阳万均. PP/PET 共混体系及其相容剂的研究, 中山大学硕士论文, 2001, 5, p4
- [12] 张美珍, 柳百坚, 谷晓昱. 聚合物研究方法, 中国轻工业出版社, 2000, 6, p115-116