复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 1 期 2 月 2009 年
Vol. 26 No. 1 February 2009

文章编号：1000-3851(2009)01-0031-05

PET－MFIAA/PP 原位成纤复合材料的形态结构及力学性能

刘 俊，代佳丽，徐慧玲，李贵勋，王经武*
（郑州大学 材料科学与工程学院，郑州 450052）

摘 要： 用钉挂预埋多功能界面活化剂(MFIAA)的 PET(PET－MFIAA)与 PP 共混－挤出－拉伸，制备了 PET－MFIAA/PP 原位成纤复合材料，采用扫描电镜、偏光显微镜观察和力学性能测定的方法，研究了 PET－MFIAA/PP 的 PET 微纤形态、试样断面形态及力学性能，并与 PET/PP、MFIAA/PET/PP 两种原位成纤复合材料进行对比。结果表明：PET－MFIAA/PP PET 微纤与 PP 基体间具有强的相互作用，PET 微纤呈粗细不均匀、凹凸不平的异形形态及柔性界面等结构特征，形成了强的界面结合，其刚性、韧性均比纯 PP 明显提高，含 7.00% MFIAA 的 PET－MFIAA/PP 复合材料的拉伸屈服应力、弯曲弹性模量和悬臂梁缺口冲击强度分别达到了纯 PP 的 1.04 倍、1.23 倍和 1.79 倍。

关键词： 多功能界面活化剂；原位成纤复合材料；柔性界面；微纤形态；力学性能
中图分类号： TB324 **文献标志码：** A

Morphology and mechanical properties of PET－MFIAA/PP in situ fiberized composites

LIU Jun, DAI Jiali, XU Huiling, LI Guixun, WANG Jingwu*
(College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Using polypropylene (PP) and poly (ethylene terephthalate) (PET) with the multifunction interlayer active agent riveting－embedded(PET－MFIAA), the PET－MFIAA/PP in situ fiberized composites were prepared by blending-extrusion- drawing. By means of scanning electronic microscope (SEM), polarized microscope (PLM) and mechanical properties measuring, the PET microfibril morphology, fracture surface morphology of samples and the mechanical properties of the PET－MFIAA/PP were studied and contrasted with two other kinds of in situ fiberized composites of PET/PP and MFIAA/PET/PP. The results show that there is strong interfacial adhesion in the PET－MFIAA/PP in situ fiberized composites, which has structure characteristics of powerful interaction between PET microfibril and PP matrix, PET microfibril presenting profiled morphology of diameter variation and concave and convex surface, flexible interlayer, etc. Both rigidity and toughness of PET－MFIAA/PP are apparently higher than those of the pure PP. The tensile yield strength, flexural modulus and notched izod impact strength of the PET－MFIAA/PP composite containing 7.00% MFIAA are raised to 1.04 times, 1.23 times and 1.79 times as the pure PP's respectively.

Keywords: multifunction interlayer active agent; in situ fiberized composites; flexible interlayer; microfibril morphology; mechanical properties

用成纤性能优异的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)与聚丙烯(PP)原位成纤复合，是 PP 高性能化研究的一个热点。但不少研究结果显示，所制备的 PET/PP 原位成纤复合材料的综合力学性能远不如预期的好[1-2]。即使向复合材料中加入如 PP－g－MAH、EVA、E－GMA 等[3-6]增容剂或界面活化剂，原位成纤复合材料与纯 PP 相比，往往还会出现刚性(拉伸屈服应力、弯曲弹性模量)或韧性大幅度衰减的现象。关键原因在于其界面结合强度。

借鉴影响宏观纤维增强塑料界面结合强度及力学性能的因素，如界面反应性及浸润性、纤维形态、热收缩应力等[7-9]，又考虑 PP 与 PET 原位成

收稿日期： 2008-01-10；**收修改稿日期：** 2008-04-10
通讯作者： 王经武，教授，主要从事聚合物及其复合材料研究 E-mail：jingwuwang@zzu.edu.cn

纤复合时相容性太好不利于 PET 原位成纤[10]，因此，要制备出具有强界面结合的原位成纤复合材料，关键问题就在于其在具有良好相容性的同时，能否形成异形 PET 微纤、柔性界面。基于此，本文中研制出钉挂预埋多功能界面活化剂(Multifunction interlayer active agent，MFIAA)的 PET(PET－MFIAA)，制备出了异形微纤、柔性界面的 PET－MFIAA/PP 原位成纤复合材料，其韧性和刚性均比纯 PP 显著提高。研究了 PET－MFIAA/PP 原位成纤复合材料的形态结构及力学性能。

1　实验部分

1.1　主要原材料

PP，熔体流动速率 1.4 g/10 min，南京金陵石化公司；PET，高黏度型，北京燕山石化聚酯厂；MFIAA，自制，以 PP、弹性体(乙丙弹性体和丁苯弹性体按 80∶20 的质量比混合)为主要原料，键合有环氧官能团；PET－MFIAA，自制，将 MFIAA 与 PET 反应，使 MFIAA 钉挂(键接)预埋于PET 中。

1.2　原位成纤复合材料的制备

1.2.1　PET－MFIAA/PP 的制备

将 PP 与 MFIAA 含量不同的 PET－MFIAA 分别以 75∶25 的质量比混合均匀，经双螺杆挤出机(TE－34 型，化工部挤压机械研究所)共混－挤出－拉伸－造粒制得PET－MFIAA/PP原位成纤复合材料。挤出机主螺杆转速 150 r/min；温度设置为：250、255、260、265、265、260℃。

用 MFIAA 在 PET－MFIAA 中的含量(wt%)分别为 9.00%、16.00%、18.00%、28.00%制备出 4 种 PET－MFIAA/PP，折算成 MFIAA 在 PET－MFIAA/PP 中的含量分别为 2.25%、4.00%、4.50%、7.00%，表示为 PET－MFIAA/PP(C%)。

1.2.2　PET/PP 及 MFIAA/PET/PP 的制备

将 PET 在 115℃下烘干 24 h，分别与 PP、MFIAA 和 PP 混合均匀，经双螺杆挤出机共混－挤出－拉伸－造粒，制得质量比为 25.00/75.00 的 PET/PP 及质量比为 17.00/20.75/62.25 的 MFIAA/PET/PP 两种原位成纤复合材料。制备工艺条件同 1.2.1。

以上 3 种原位成纤复合材料均在 135℃下进行 30 min 的热处理。然后在注射机(HTF80W2 型，宁波海天股份有限公司)上注塑成标准测试试条，注塑成型料筒温度：210、215、190、150℃；模具温度 60℃。

1.3　测试及表征

拉伸屈服应力(Tensile yield strength)：按照 GB/T 1040－92 的规定在电子万能试验机(CMT6104 型，深圳新三思试验设备有限公司)上测定，哑铃形标准测试试条，试条长度 170 mm，厚度 4 mm，拉伸速度 50 mm/min。

弯曲弹性模量(Flexural modulus)：按 GB/T 9341－2000 的规定在电子万能试验机(CMT6104 型，深圳新三思试验设备有限公司)上测定，矩形试条，试样厚度 4 mm，宽度 10 mm，跨度 69 mm，定变形 6.5 mm，弯曲形变速度 2 mm/min。

悬臂梁缺口冲击强度(Notched izod impact strength)：按 GB/T 1843－1996 在悬臂梁冲击试验机(XJU－22 型，承德市试验机厂)上测定，矩形试条，试样厚度 4 mm，宽度 10 mm，用万能制样机(HY－W 型，承德市试验机厂)铣出 V 型缺口，缺口深度 2 mm，冲击速度 3.5 m/s。

微纤表面形态表征：从制得的原位成纤复合材料粒子上沿纵向切取薄片，用二甲苯在 125℃左右将 PP 基体充分溶蚀掉，用高级偏光显微镜 PLM(MPS30 型，德国 LEICA 公司)观察微纤表面形态。

断面形态表征：将在常温下测定悬臂梁缺口冲击强度试样的断面经真空镀金处理后用扫描电镜 SEM(QVANTA 200 型，飞利浦)观察。

2　结果与讨论

2.1　PET－MFIAA/PP 中 PET 微纤的形态

图 1 为 PET/PP、MFIAA/PET/PP 及 PET－MFIAA/PP 三种复合材料中 PET 微纤形态的 PLM 照片。可以看出，PET－MFIAA/PP 与通常制备的 PET/PP 和加 17.00%MFIAA 的 MFIAA/PET/PP 明显不同：后两种复合材料中 PET 微纤都是呈均匀、平整的形态(图 1(a)、1(b))，前者则呈凹凸不平、粗细不匀的异形形态(图 1(c)、1(d))。

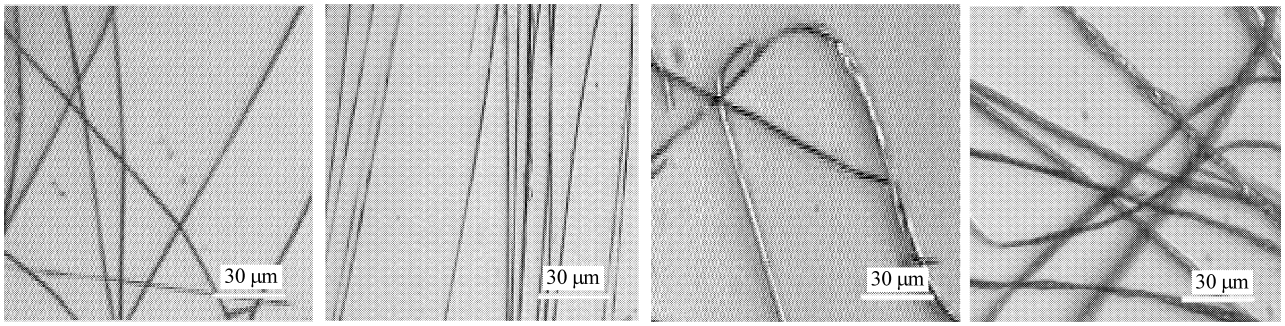
PP 与 PET 的相容性很差，二者熔融共混制备 PET/PP 原位成纤复合材料时，界面张力相当大，PET 只有形成均匀、平整的微纤体系才能处于低能量状态，不可能形成异形微纤；由 PP、MFIAA、PET 直接熔融共混制备原位成纤复合材料时，虽然会有一些 MFIAA 通过其中环氧官能团与 PET 分子链上的—OH、—COOH 反应形成化学键连

接[11]，在一定程度上增强了 PET 微纤与 PP 间的相互作用能，但是，由于 MFIAA 中带有环氧官能团的结构单元含量只有 5.00%左右，PP 和弹性体为主要成分，与 PP 的相容性很好，会有相当多的 MFIAA 以微胶束的形式分散于 PP 基体中，富集于界面区的数量有限，与 PET 微纤键接的 MFIAA 的数量就更有限，也不会使 PET 形成异形微纤。

用钉挂预埋多功能界面活化剂 PET－MFIAA 制备 PET－MFIAA/PP 原位成纤复合材料时，情况则完全不同。(1) 虽然 MFIAA 借助于键合的少量环氧官能团与 PET 分子链上的—OH、—COOH 反应形成化学键连接，与 PET 混合在一起，但与 PET 的相容性是有限的，与 PP 熔融共混时，受体系的能量效应制约，MFIAA 会自发地向 PET 与 PP 的界面迁移，一端钉挂于 PET 上，其余部分与 PP 基体相互渗透缠结成“湿刷”结构[7]，形成较小的界面张力，有利于增加界面面积；(2) 由于在整个复合材料中 MFIAA 的含量较少，如最多的才只有 7.00%，不至于使 PP 与 PET 间的相容性太好，PET 还能形成微纤；(3) PET－MFIAA 中预埋 9.00%～28.00%的 MFIAA，不会均匀分散，迁移到微纤表面也不会均匀分布，从而形成了凹凸不平、粗细不匀的异形微纤。并且，从图 1(c)、1(d) 还可以看出，随着 PET－MFIAA 中 MFIAA 含量增多，PET 微纤异形化程度增大。

2.2　PET－MFIAA/PP 中 PET 微纤与 PP 界面的形态

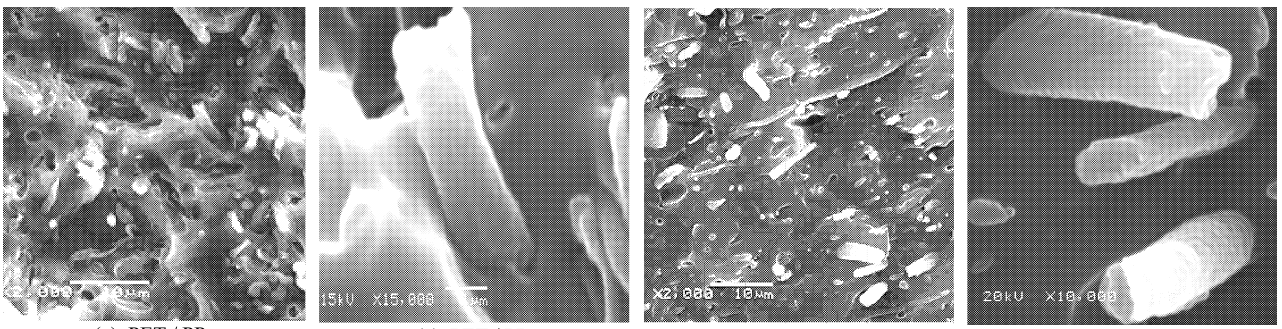
图 2 为两种原位成纤复合材料试样断面的 SEM 照片。可以看出，PET/PP 断面上 PET 微纤拔出留下的孔洞的直径与微纤直径基本相同，拔出的微纤仍保持平整的表面形态，界面明显空化(图 2(a)、2(b))。这种现象是由 PET 微纤与 PP 基体界面的“硬”结合造成的。因为在由原位成纤复合材料成型成制品(试条)时，PET 微纤与 PP 基体收缩率相差甚大，在界面处会形成相当大的径向收缩压应力，例如玻璃纤维增强 PP 复合体系的可达 63 MPa[12]，本来应该形成 PP 对 PET 微纤相当大的裹挟力，但由于 PET 微纤与 PP 基体界面是“硬”结合，径向收缩压应力转化成沿微纤的环向张力，且可能会超过 PP 的拉伸强度，使界面处 PP 产生银



(a) PET / PP (the mass ratio is 25.00 / 75.00)　(b) MFIAA / PET / PP (the mass ratio is 17.00 / 20.75 / 62.25)　(c) PET－MFIAA / PP (4.00 wt% MFIAA)　(d) PET－MFIAA / PP (7.00 wt% MFIAA)

图 1　PET/PP、MFIAA/PET/PP 及 PET－MFIAA/PP 微纤形态的 PLM 照片

Fig. 1　PLM photos of microfibril morphology of PET/PP、MFIAA/PET/PP and PET－MFIAA/PP



(a) PET / PP (the mass ratio is 25.00 / 75.00)　(b) PET / PP (the mass ratio is 25.00 / 75.00)　(c) PET－MFIAA / PP (7.00 wt% MFIAA)　(d) PET－MFIAA / PP (7.00 wt% MFIAA)

图 2　PET/PP 和 PET－MFIAA/PP 试样断面的 SEM 照片

Fig. 2　SEM photos of the fracture surface of PET/PP and PET－MFIAA/PP samples

纹或微裂纹，大幅度降低了基体对微纤的裹挟作用[7]，受到外力作用时，不仅微纤易从基体中拔出，而且易形成界面空化，微纤拔出留下的孔洞也基本上不会收缩。

与 PET/PP 试样的断面形态相反，PET－MFIAA/ PP 中拔出的微纤表面呈波浪形，还粘有被撕下的基体树脂，界面没有空化现象，微纤拔出留下的孔洞的直径均比微纤直径小(图 2(c)、2(d))。这显然是 PET 微纤与 PP 基体间呈柔性界面的特征。因为如上所述，PET－MFIAA 与 PP 原位成纤复合时，PET－MFIAA 中预埋的 MFIAA 自发地迁移到 PET 微纤与 PP 的界面区，MFIAA 中含有一定量的弹性体，就形成了柔性界面。在 PP 产生的径向热收缩压应力作用下，一些高分子链由不同程度卷曲的构象逐渐转变成围绕 PET 微纤比较伸展的构象，径向热收缩压应力转变成回弹力得以释放[13]，不仅避免了界面区 PP 的银纹或微裂纹化，而且由于回弹力还对 PET 微纤保持高的裹挟作用。PET 微纤从基体中拔出时会受到相当大的阻力，加之微纤粗细不匀、凹凸不平，拔出的微纤表面就成波浪形；PET 微纤拔出，围绕 PET 微纤呈比较伸展构象的高分子链解除了约束，在回弹力的驱使下又逐渐回复到不同程度卷曲的构象，微纤拔出留下的孔洞径向收缩，就必然呈现出直径小于 PET 微纤直径的现象。

2.3　PET－MFIAA/PP 的力学性能

表 1 的数据显示，PET－MFIAA/PP 的综合力学性能比 PET/PP 和 MFIAA/PET/PP 的优越得多：后两者只有弯曲弹性模量比纯 PP 的有所提高，拉伸屈服应力、悬臂梁缺口冲击强度均比纯 PP 的明显降低，尤其是悬臂梁缺口冲击强度，分别只有纯 PP 的 36%和 72%。而 PET－MFIAA/PP 的弯曲弹性模量、拉伸屈服应力、悬臂梁缺口冲击强度均比纯 PP 的明显提高，并且，随着 PET－MFIAA/PP 中(也即 PET－MFIAA 中)MFIAA 含量的增加，弯曲弹性模量、拉伸屈服应力基本不变，悬臂梁缺口冲击强度提高的幅度增大，PET－MFIAA/PP(7.00%)的拉伸屈服应力、弯曲弹性模量和悬臂梁缺口冲击强度分别达到了纯 PP 的 1.04 倍、1.23 倍和 1.79 倍。

呈现这种显著差别的关键原因就在于界面结合强度和界面形态。如前所述，对于 PET/PP 原位成纤复合材料，PET 微纤与 PP 基体间相互作用能很小；PET 微纤形态均匀、平整，对 PP 基体没有嵌入作用；界面是“硬”结合，可能使界面处 PP 产生银纹或微裂纹，大幅度降低了基体对微纤的裹挟作用，这种弱界面结合的界面剪切强度太小，不能将基体承受的外力作用有效地传递到 PET 微纤上，发挥不了 PET 微纤的增强作用。另外，已有的结构缺陷和在外力作用下极易产生的界面空化都能起到应力集中物的作用，必将呈现出拉伸屈服应力、悬臂梁缺口冲击强度均比纯 PP 明显降低的结果。MFIAA/PET/PP 原位成纤复合材料，MFIAA 的加入在一定程度上增强了 PET 微纤与 PP 基体间的相互作用，但 PET 也未能形成能嵌入 PP 基体中的异形微纤，界面结合强度也不太大，虽然悬臂梁缺口冲击强度比 PET/PP 的提高了 1 倍，但拉伸屈服应力、悬臂梁缺口冲击强度均依然比纯 PP 的低得多。

表 1　PET－MFIAA/PP、PET/PP 及 MFIAA/PET/PP 的力学性能

Table 1　Mechanical properties of PET－MFIAA/PP, PET/PP and MFIAA/PET/PP

Material	TYS/MPa	Times as PP's	FM/GPa	Times as PP's	NIIS/(kJ·m^{-2})	Times as PP's
Pure PP	35.49	—	1.37	—	3.10	—
PET/PP (25.00/75.00)	31.64	0.89	1.79	1.31	1.10	0.36
MFIAA/PET/PP (17.00/20.75/62.25)	32.20	0.91	1.55	1.13	2.22	0.72
PET－MFIAA/PP (2.25 wt%)	35.70	1.01	1.79	1.31	3.63	1.17
PET－MFIAA/PP (4.00 wt%)	36.00	1.01	1.76	1.28	4.03	1.30
PET－MFIAA/PP (4.50 wt%)	36.06	1.02	1.65	1.20	4.58	1.48
PET－MFIAA/PP (7.00 wt%)	36.95	1.04	1.69	1.23	5.54	1.79

Note：TYS—tensile yield strenth，FM—flexural modulus；the test temperature of TYS and FM is 18℃；the test temperature of NIIS is 19℃.

对于 PET－MFIAA/PP 原位成纤复合材料，(1) 虽然 MFIAA 在整个复合材料中的含量不太高，但基本上都集中于界面区，与 PET 有化学键连接，与 PP 有好的相容性，使 PET 微纤与 PP 基体间具有强的相互作用；(2) 呈异形形态的 PET 微纤对 PP 基体的嵌入作用，类似于草根扎入土中；(3) 柔性界面，使 PP 基体对 PET 微纤保持高的裹挟作用。这三种结构因素使 PET 微纤与 PP 基体形成了强的界面结合，基体承受的载荷能迅速传递、均匀分散到 PET 微纤上，发挥了微纤的增强作用，所以，复合材料的弯曲弹性模量、拉伸屈服应力、悬臂梁缺口冲击强度均比纯 PP 的明显提高，而且，随着 PET－MFIAA/PP 中(也即 PET－MFIAA 中) MFIAA 含量的增加，以上三种结构因素使 PET 微纤与 PP 基体间界面结合强度更大，从而使弯曲弹性模量、拉伸屈服应力保持基本不变，悬臂梁缺口冲击强度提高的幅度增大。试样断裂时仍以微纤拔出形式为主，表明界面剪切强度还未大到等于或大于 PET 微纤的断裂强度。

需要指出的是，PET/PP 和 MFIAA/PET/PP 两种原位成纤复合材料的弯曲弹性模量之所以比纯 PP 有明显提高，其主要原因在于 PET 微纤受到一定的 PP 基体热收缩压应力作用，在测定弯曲弹性模量的小应力、短时间作用、小应变条件下，微纤与基体还不会产生相对运动，按照一般的填充高分子复合材料的规律[7]，高模量的 PET 微纤完全能够起到增大弯曲弹性模量的作用。

3　结　论

由 PET－MFIAA 与 PP 热机械共混制备 PET－MFIAA/PP 原位成纤复合材料时，PET－MFIAA 中钉挂预埋的 MFIAA 迁移到 PET 微纤与 PP 基体的界面，使制得的复合材料中 PET 微纤与 PP 基体间具有强的相互作用，PET 微纤呈粗细不匀、凹凸不平的异形形态及柔性界面三个结构特征，形成了强的界面结合，其刚性、韧性均比纯 PP 的明显提高，含有 7.00% MFIAA 的 PET－MFIAA/PP 原位成纤复合材料的拉伸屈服应力、弯曲弹性模量和悬臂梁缺口冲击强度分别达到了纯 PP 的 1.04 倍、1.23 倍和 1.79 倍。

参考文献：

[1] 沈经纬，黄文艺，左胜武，全成子. PP/PET 原位成纤复合材料的增强效应 [J]. 复合材料学报，2004，21(4)：33-39.
Shen Jingwei，Huang Wenyi，Zuo Shengwu，Quan Chengzi. Reinforcing effect of PP/PET in-situ fiberized composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2004，21(4)：33-39.

[2] Jayanarayanan K，Venkateshwar A，Joseph Kuruvilla，Thomas Sabu. Morphology and thermal properties of in situ composites [C] // Annual Technical Conference－ANTEC，Conference Proceedings. Dalian：Dalian University of Technology Press，2006：200-203.

[3] 侯静强，周晓东，周雷行，王秋峰. 增容作用对 PET 在 PP 中原位成纤及增强效果的影响[J]. 塑料科技，2006，34(3)：24-27.
Hou Jingqiang，Zhou Xiaodong，Zhou Leixing，Wang Qiufeng. Influencing effects of compatibilization on in-situ fibrillation and reinforcement of PET in PP [J]. Plastics Science and Technology，2006，34(3)：24-27.

[4] Taepaiboon Pattama，Junkasem Jirawut，Dangtungee Rapeephun，Amornsakchai Taweechai，Supaphol Pitt. In situ microfibrillar reinforced composites of isotactic polypropylene/recycled poly (ethylene terephthalate) system and effect of compatibilizer [J]. Journal of Applied Polymer Science，2006，102(2)：1173-1181.

[5] 李忠明，杨鸣波，冯建民. 聚烯烃/聚对苯二甲酸乙二醇酯原位微纤增强复合材料的制备方法及装置：中国，CN 1346845A [P]. 2002-05-01.
Li Zhongming，Yang Mingbo，Feng Jianmin. Preparation method and equipment of polyolefine/poly poly (ethylene terephthalate) in situ fiberized composites：China，CN 1346845A [P]. 2002-05-01.

[6] Friedrich K，Evstatiev M，Fakirov S，Evstatiev O，Ishii M，Harrass M. Microfibrillar reinforced composites from PET/PP blends：Processing，morphology and mechanical properties [J]. Composites Science and Technology，2005，65(1)：107-116.

[7] 王经武. 塑料改性技术[M]. 北京：化学工业出版社，2004：74-98；618-734.
Wang Jingwu. Plastics modification technology [M]. Beijing：Chemical Industry Press，2004：74-98；618-734.

[8] Zhu Y T，Valdez J A，Shi N，et al. Influence of reinforcement morphology on the mechanical properties of short-fiber composites [C] // Zhou S J，ed. TMS Annual Meeting，Processing of Metals and Advanced Materials：Modeling，Design and Properties. Warrendale，PA：TMS，1998：251-259.

[9] Ochiai Shojiro，Tanaka Mototsugu，Hojo Masaki. Effects of residual stress and interfacial frictional shear stress on interfacial debonding at notchtip in two-dimensional unidirectional composite [J]. Composite Interfaces，1998，5(5)：437-460.

[10] Chapleau N，Favis B D. Droplet/fibre transitions in immiscible polymer blends generated during melt processing [J]. Journal of Materials Science [J]，1995，30(1)：142-150.

[11] 王小娟，代佳丽，刘续峰，等. 架桥剂配比对 PET/EN－MFMB 的化学结构及力学性能的影响[J]. 塑料工业，2007，35(11)：29-32.
Wang Xiaojuan，Dai Jiali，Liu Xufeng，et al. Effect of the ratios of the bridge－agents on the chemical structure and mechanical properties of PET/EN－MFMB [J]. China Plastics Industry，2007，35(11)：29-32.

[12] Jang B Z，Lieu Y K，Chung W C. Controlled energy dissipation in fibrous composites I：Controlled delamination [J]. Polymer Composites，1987，8(2)：94-102.

[13] Nairn John A. Thermoelastic analysis of residual stresses in unidirectional，high－performance composites [J]. Polymer Composites，1985，6(2)：123-130.