复合材料学报 第22卷 第3期 6月 2005年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 22 No. 3 June 2005

文章编号：1000-3851(2005)03-0009-07

热拉伸比对 PET/PE 原位微纤化复合材料形态和拉伸性能的影响

李忠明[1,2,*]，杨鸣波[2]，卢忠远[1]，芦 艾[1]，王建华[1]
(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院，绵阳 621002；
2. 四川大学 高分子科学与工程学院高分子材料工程国家重点实验室，成都 610065)

摘 要： 采用熔融挤出-热拉伸-淬冷方法制备了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/聚乙烯(PE)原位微纤化复合材料。固定体系组成(PET/PE为15/85)，热拉伸比增加，PET粒子相继从球状转变成椭球状、棒状和纤维状；除了最小粒径保持基本不变外，最大和平均粒径均逐渐减小。微纤化复合材料在PE的加工温度下成型时，纤维能够良好地保持在体系中，但在PET的加工温度下成型时，纤维重新熔融，形成球状粒子。复合材料的拉伸模量和拉伸强度随拉伸比增加显著增加，表明微纤化对材料具有良好的增强效果；而断裂伸长率随热拉伸比增加剧烈下降，产生明显的韧-脆转变。比基本断裂功(w_e)先随热拉伸比(HSR)增加而增加，热拉伸比为19.17左右时达到最大值，继续增加热拉伸比，w_e降低。

关键词： PET/PE原位微纤化复合材料；热拉伸比；拉伸性能；韧性
中图分类号： TB332 **文献标识码**：A

INFLUENCE OF HOT STRETCH RATIO ON MORPHOLOGY AND TENSILE PROPERTIES OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) AND POLYETHYLENE IN-SITU MICROFIBRILLAR COMPOSITE

LI Zhongming[1,2,*], YANG Mingbo[2], LU Zhongyuan[1], LU Ai[1], WANG Jianhua[1]
(1. College of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002, China; 2. College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The *in-situ* microfibrillar composite based on poly(ethylene terephthalate) (PET) and polyethylene (PE) was prepared through melt extrusion, hot stretching and quenching process. Fixing the mass composition (15∶85) of the PET and PE, increasing the hot stretch ratio, the spherical and ellipsoidal PET particles transform to rodlike particles, finally to well-defined microfibers. During hot stretching, the maximum and average diameters of PET particles reduced steadily while the minimum fiber diameter remained constant. The PET fibers were successfully preserved in the materials while being processed at the processing temperature of PE, but they were melted again and deformed into spherical particles at the processing temperature of PET. The tensile modulus and strength of the microfibrillar composites are significantly enhanced with increasing the hot stretching ratio, indicating that the microfibers have a good reinforcement on the PET/PE composites. The ultimate elongation is greatly decreased with higher hot stretching ratio and there is a critical hot stretching ratio, at which the ductile-brittle transition occurs. The specific essential work of fracture (w_e) of the composite first increases with the increase of the hot stretch ratio, and shows a maximum at a hot stretch ratio of 19.17, then decreases with further increasing the hot stretch ratio.

Keywords: *in-situ* microfibrillar PET/PE composites; hot stretching ratio; tensile properties; toughness

采用新方法对通用聚合物及其共混物改性是获 得通用高分子材料高性能化的重要途径[1]。高分子

收稿日期：2004-06-17；**收修改稿日期**：2005-01-12
基金项目：四川杰出青年基金项目(04ZQ026-037)
通讯作者：李忠明，教授，主要从事高分子材料加工与改性，高分子相形态与凝聚态结构研究 E-mail：zm_li@263.net.cn
(目前工作单位：四川大学高分子科学与工程学院)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

材料制品的性能不仅取决于分子结构，而且在很大程度上依赖于加工过程中形成的形态[2]。大多数聚合物共混物在加工中形成多相形态，界面间相互作用很弱，从而严重影响了性能[3]。通常，克服这一不足的办法是在体系中加入增容剂，改善界面的相互作用。但获得增容效果好的增容剂总存在很多问题[3]。如果在加工中，使分散相原位成纤(*in-situ* fibrillation)，制备出含纤维的聚合物复合材料，从而即使不对复合材料增容也可显著地提高力学性能，克服界面作用弱的缺点[4,5]。本文作者采用熔融挤出-热拉伸-淬冷方法制备了含微纤的PET/PE复合材料，发现PET有良好的成纤性，微纤对复合材料有显著的增强作用[6,7]。这里主要研究热拉伸比对PET/PE复合材料形态和力学性能的影响。

1　实验描述

实验原料包括分散相PET和基体PE，性能指标见文献[6]。PET、PE和含有两种聚合物的材料成型前，于100 ℃真空烘箱中干燥12小时。

将PET与PE按质量比15∶85干混合后，置于单螺杆挤出机中熔融共混，材料通过狭缝口模挤出。料筒三段和口模温度为190、250、275和280 ℃，螺杆转速为65 r/min。挤出物由牵引设备给予不同热拉伸比(口模横截面积与挤出物横截面积之比)。挤出物被热拉伸后立即通过20 ℃冷水淬冷并造粒。此制备原位微纤化复合材料的方法称为挤出-热拉伸-淬冷法。

将制备的复合材料注塑成哑铃状试样。注塑温度设定在PE的加工温度：料筒三段和喷嘴为165、180、190和195 ℃。为了对比，微纤化复合材料还按如下加工温度注塑：料筒三段和喷嘴温度是190、250、275和280 ℃。将采用较低温度(基体加工温度)成型的方法称为低温成型，较高温度(分散相加工温度)成型的方法称为高温成型。

用于形态观察的试样包括挤出并热拉伸后的带状料片和注塑成型的样条。试样在液氮中深冷并冲断。观察前，断面进行真空镀金，有的试样还用热二甲苯对基体PE进行刻蚀。设备为日本JEOL公司产JSM-5900LV扫描电子显微镜。

按ASTM D-638标准在Instron电子拉力试验机上测试拉伸性能，温度25 ℃±2 ℃，拉伸速率为50 mm/min。比基本断裂功(specific essential work of fracture，w_e)测试按文献[8]的方法进行。试样为低温挤出成型的薄片，厚度均为1 mm，韧带长度满足平面应力状态要求，每一个配方测试至少20个不同韧带长度的试样。

2　结果与讨论

图1为未热拉伸的PET/PE通常共混物的SEM照片。可见，PET粒子主要呈球状和椭球状，没有发现被拉伸取向的粒子。表明不拉伸时，即使采用窄缝状口模，也不能使PET相形成纤维。可能原因有：(1)口模的流道较长，熔体流过时，流动时间大于取向粒子的松弛时间；(2)即使粒子的取向在口模内没有完全松弛，但在离开口模后，因拉伸速度很慢，在进入冷水淬冷前也有足够的时间松弛；(3)粒子在口模内没有取向。图2所示为共混物受到热拉伸后的SEM照片。为了更清楚地观察PET相的形貌，采用热二甲苯将基体PE刻蚀掉，使其暴露出来。可见，热拉伸比较低时，PET相形成的主要是棒状结构，棒长短、粗细很不均匀，且棒两端呈锥形；热拉伸比较高时，PET相形成了良好纤维结构，纤维直径也较均匀。

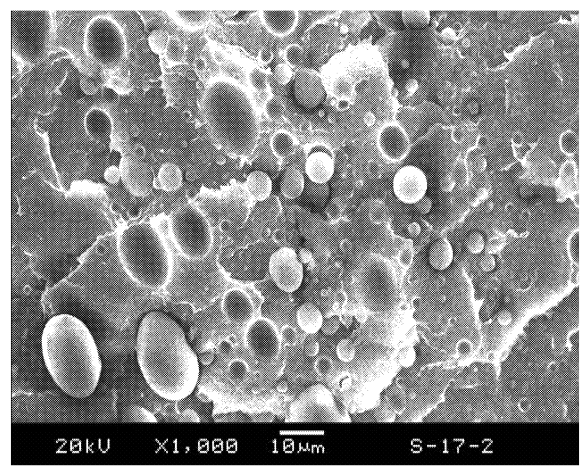


图1　未热拉伸PET/PE共混物脆断面SEM照片

Fig. 1　SEM micrograph of the cryofractured surface of the undrawn PET/PE common blend

不同热拉伸比的体系中，PET球、椭球(短轴长度)、棒或微纤的直径与热拉伸比的关系见图3。可以看出，不同热拉伸比的复合材料中PET相的最小粒径差不多，约为0.5 μm。这说明最小粒径与热拉伸比无关。一些学者在研究TLCP/TP原位复合材料时发现了相似的现象[9]，认为最小粒径(包

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

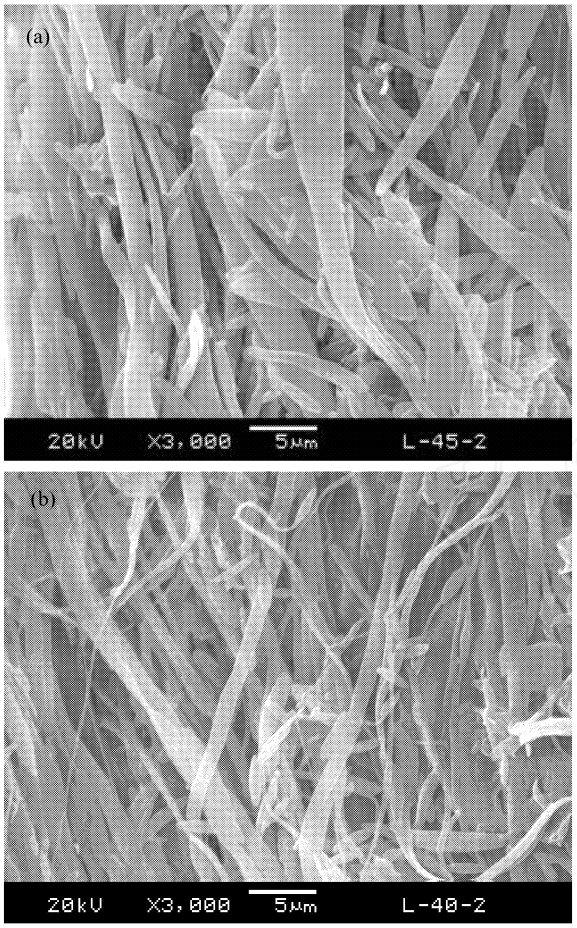


图 2 PET/PE 微纤化复合材料中基体 PE 被热二甲苯抽提后的 SEM 照片(热拉伸比:(a) 11.4,(b) 19.2)

Fig. 2 SEM micrographs of the PET microfibers in PET/PE (15/85 by mass) microfibrillar blend in which the matrix PE was etched by hot xylene (The hot stretching ratio is: (a) 11.4, (b) 19.2)

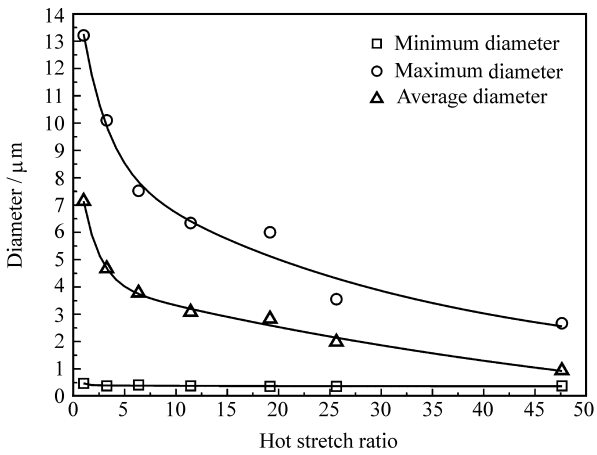


图 3 PET 粒子的平均直径与热拉伸比的关系

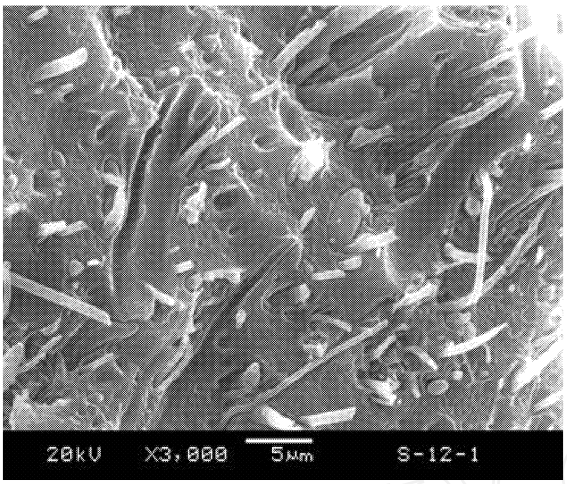
Fig. 3 The minimum, maximum and average diameters of the dispersed PET phase respectively as a function of the hot stretching ratio calculated based on the SEM micrographs

括粒子和纤维)就是在所采用的加工条件下(包括热力学和动力学条件)恰好足够稳定,不会破裂成更小粒子或凝聚成更大粒子的粒径。随热拉伸比增加,最大粒子(纤维)直径减小,即纤维直径分布变窄。例如,当热拉伸比从 11.43 增加到 47.62 时,平均纤维直径从 3.08 μm 减小到 0.94 μm,最大纤维直径从 6.34 μm 减小到 2.67 μm。当热拉伸比达到 20 以上时,纤维直径随热拉伸比增加而降低的幅度逐渐减小。这可能是当纤维直径减小到一定程度时,再受到拉伸就会断裂形成长度较小的纤维。由此表明,在实际操作中,过分追求高的热拉伸比并不必要。

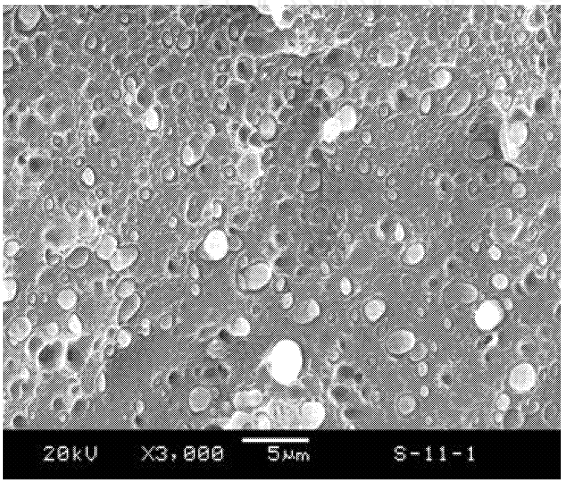
从上述结果可知,通过窄缝口模挤出和热拉伸,可以得到含良好微纤结构的 PET/PE 原位微纤化复合材料。本研究中采用在 PE 加工温度下注塑(即低温成型)的目的是为了使微纤不被破坏。PET/PE 原位微纤化复合材料(热拉伸比为 19.17,平行和垂直于拉伸方向的 SEM 照片见图 2)采用低温成型,试样经深冷断裂所得断面的 SEM 见图 4(a)。为了比较低温成型和高温成型对微纤化复合材料形态的影响,同一材料还采用了高温成型,高温成型的试样经深冷断裂所得断面的 SEM 照片见图 4(b)。很明显,在低温成型条件下,PET 微纤被保持下来,但纤维的排列方向发生了变化,因基体 PE 在加工中被熔融,破坏了纤维沿挤出方向的排列,所以 PET 微纤杂乱地嵌在 PE 基体中,未发现明显的注塑诱导微纤取向排列现象。在高温成型条件下,纤维因再次熔融而被破坏,形成了粒子,粒子与粒子产生碰撞、凝聚形成尺寸更大的粒子,因此,粒径较相同 PET 含量的微纤化复合材料中的纤维直径大。结果表明,原位微纤化复合材料在成型时,必须严格控制温度。

热拉伸比与 PET/PE 原位微纤化复合材料的拉伸模量和拉伸强度的关系见图 5。可见,随着热拉伸比增加,拉伸模量和拉伸强度明显提高,当热拉伸比超过 25.64 时,强度基本上保持不变,模量却有所降低。这说明过分地增加热拉伸比对改善微纤化复合材料的力学性能并不必要。相似的现象在 TLCP(热致液晶聚合物)/TP(热塑性聚合物)原位复合材料中也被发现过。通常认为这是由于在较高的热拉伸比时,已经拉伸变形的熔融粒子(纤维)不能再经受更大的拉伸变形而破裂形成长度较短的纤维,过大的热拉伸比反而会使纤维的长径比降低。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) Low temperature processing



(b) High temperature processing

图 4　高温成型和低温成型对 PET/ PE 微纤化复合材料形态的影响

Fig. 4　Influence of high- and low-temperature processing on the morphology of PET/ PE microfibrillar blend

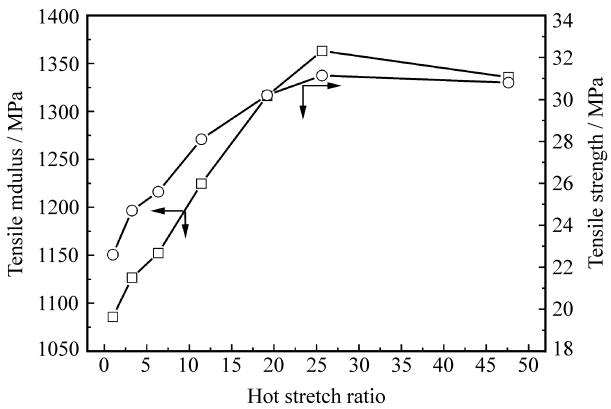


图 5　热拉伸比与 PET/ PE 原位微纤化复合材料拉伸模量和拉伸强度的关系

Fig. 5　The influence of hot stretching ratio on the tensile modulus and tensile strength of PET/ PE composite

微纤化复合材料的断裂伸长率与热拉伸比的关系见图 6。随热拉伸比的增加，断裂伸长率快速下降。热拉伸比在 3. 25 与 11. 43 之间可观察到明显的韧-脆转变(tough-brittle transition)现象。韧-脆转变是由于分散相长径比变化引起的。在已掌握的文献中，尚未有深入地研究这种韧-脆转变机理的报道。其产生的原因尚不清楚。简单推测起来，PET 含量一定，较低长径比的纤维对复合材料的断裂伸长率影响较小，但较高长径比会大大降低断裂伸长率。后者是因为纤维本身的断裂伸长率很低，且纤维在拉伸过程中可以阻止基体变形。观察图 6 还可注意到，当热拉伸比达到 47. 62 时，断裂伸长率反而略有升高。这表明，过高的热拉伸比可能降低纤维的长径比，至少是降低纤维的长度(直径可能进一步减小)。这一结果与拉伸模量和强度与热拉伸比的关系所得到的结果一致。

在拉伸过程中，因热拉伸比较低而具有低长径比粒子的试样在细颈部分产生了明显的应力发白，这归因于 PET 粒子与 PE 基体间的界面脱粘而产生的空化现象(cavitation)[11]。高热拉伸比的复合材料因含有长径比大的纤维，尽管也产生了应力发白现象，但比前者弱很多，这是因为微纤与基体间的界面空化受到微纤的限制。PET 相与基体 PE 之间的界面脱粘和空化现象可以通过图 7 所示的 SEM 照片看出，两组照片中，一组是热拉伸比为 1，即含球状和椭球状 PET 粒子的试样在被拉伸后细颈部分的照片，另一组是热拉伸比为 19. 17，即含有良好的PET微纤的试样在拉伸后变形部分的

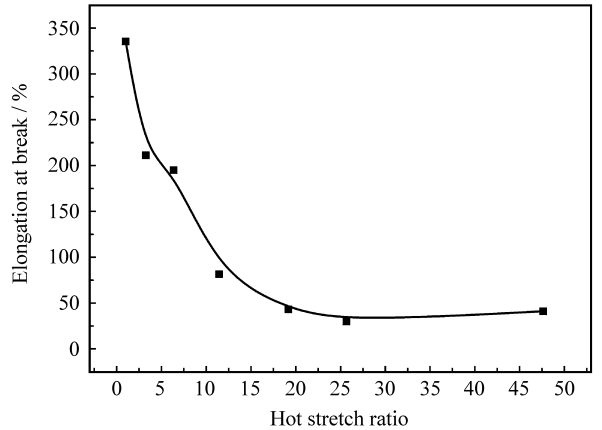


图 6　热拉伸比与 PET/ PE 原位微纤化共混物断裂伸长率的关系

Fig. 6　Relationship between hot stretching ratio and the elongation at break of PET/ PE blend

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

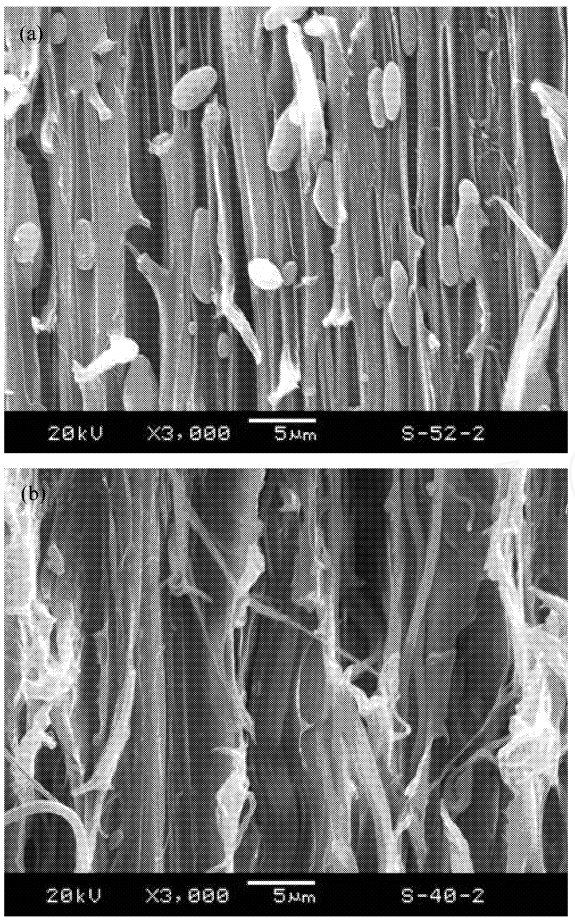


图 7 分散相为球形粒子(a)和微纤(b)的 PET/ PE 试样断裂后，变形部分沿拉伸方向的形态

Fig. 7 SEM micrographs of the drawn specimens with spherical (a) and microfibrillar (b) dispersed phases (The SEM observation was done on the necking section for the specimen with spherical particles and the middle section for the specimen with microfibers.)

照片。照片是在平行于拉伸方向的脆断面上拍摄的。如前述，含球状 PET 粒子的试样以非常韧的方式拉伸断裂，而含有良好微纤的试样拉伸断裂时非常脆。这在图 7 中间接得到证实：含有球状粒子的试样，当受到外力作用而拉伸变形时，因界面粘结力极弱，分散相粒子与基体间产生界面脱粘并出现界面滑动，结果在平行于拉伸方向上，粒子两端形成空洞。同时，变形的基体给 PET 粒子一个较大的压应力，该应力使 PET 粒子产生一定的变形[12, 13]。界面滑动随拉伸一直在进行，直到试样断裂，所以空化相当明显。因此，PET 粒子的存在对基体变形的影响不是很大(限于 PET 含量较低范围内)。当试样含有良好的微纤时，因为纤维的直径小，表面积大，所以微纤与基体之间有很大的界面。拉伸变形过程中，当基体给予微纤以压应力时，微纤与基体之间就会产生较大的摩擦力，摩擦力阻止了基体变形，使空化受到限制。

韧性是材料的一个重要力学性能指标，表征韧性的方法较多，但每一种方法都有各自的优缺点。近期，用基本断裂功(essential work of fracture)表征聚合物及其复合材料的韧性受到广泛关注。基本断裂功的概念最早由 Broberg 提出，Cottere 和 Redde 首先用于表征薄片金属的韧性断裂，后来由 Mai 发展用于平面应力状态下不同几何尺寸的韧性聚合物及增韧的聚合物共混物上[8, 14]。该理论认为材料在断裂过程中消耗的总断裂功 W_f 可分为两部分：基本断裂功 W_e 和非基本断裂功 W_p。基本断裂功是消耗在断裂行程区的能量，形成两个新断裂表面所消耗的功；非基本断裂功是消耗在塑性区的能量。因此，总断裂功可表示为 $W_f = W_e + W_p$，对给定的厚度，W_e 与韧带长度 l 成正比；W_p 是体积能，与 $l^2 t$ 成正比(t 为试样厚度)，比总断裂功为 $w_f = W_f / lt = w_e + \beta w_p l$，$w_e$ 和 w_p 分别是比基本断裂功(specific essential work of fracture)和比非基本断裂功(或塑性功)，β是塑性区形状因子。较多的实验结果证明，由 w_f 对 l 作图，w_f 与 l 间有很好的直线关系。外推直线到 $l = 0$，w_e 为直线在 Y 轴上的截距，直线斜率为 βw_p。

热拉伸比(HSR)对 w_e 和 w_p 的影响见图 8。由图 8 可见，HSR 为 19.17 左右时，w_e 最高。超过或低于此 HSR，w_e 都降低。前面观察热拉伸比与原位微纤化复合材料应力-应变行为的关系时发现，试样断裂伸长率随 HSR 增加而下降，在 HSR 为 19.17 附近时，产生脆-韧转变。显然，HSR 对材料断裂韧性的影响分别由 w_e 和断裂伸长率表征的结果是不相同的。这是因为两者在如下方面不同造成的：断裂伸长率表征材料的变形能力，而比基本断裂功表征材料断裂时形成单位面积新表面消耗的能量。变形能力小并不意味着断裂形成新表面消耗的能量小。当 HSR 较低，PET 相呈球形、椭球或棒状，材料形成新裂纹时直接会穿过这些粒子的表面，所以需要的能量较低；当 HSR 增加，PET 形成纤维结构，要在纤维处形成裂纹，只能是将纤维从基体中抽拔出来，或者使纤维断裂，但两种状态需较多的能量，所以 w_e 增大；当 HSR 太高，成纤状况变差，w_e 反而降低。从图还可知，热拉伸比对 w_p 的影响与对 w_e 的影响不同，w_p 先随 HSR 增

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

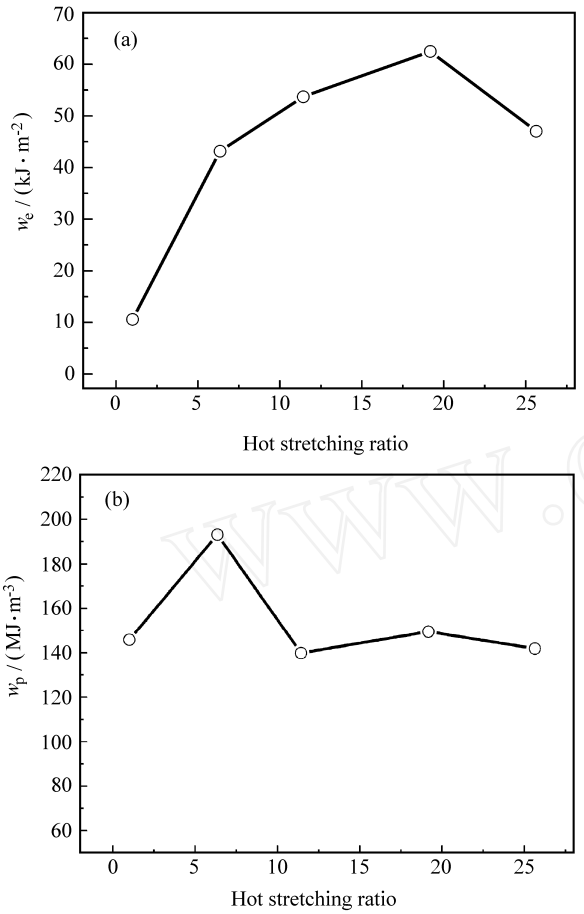


图 8　拉伸比对 PET/ PE 原位微纤化复合材料的比基本断裂功和比非基本断裂功的影响

Fig. 8　Influence of hot stretching ratio on the specific essential work of fracture and the specific non-essential work of fracture for PET/ PE (15/ 85) microfibrillar blends

加而升高，在 6. 0 左右达到最大值，此后随 HSR 增加而降低。

3　结　论

(1) 复合材料组份恒定为 15/ 85 时，随热拉伸比的增加，PET 粒子相继从球状转变成椭球状、棒状和纤维状。除最小粒径保持基本不变外，最大和平均粒径均减小。热拉伸比较高时，最大和平均粒径减小幅度均明显降低。

(2) 原位微纤化复合材料在 PE 的加工温度下成型时，纤维能够较好地保持在体系中，但在 PET 的加工温度下成型时，纤维重新熔融，形成球状粒子。

(3) 增加热拉伸比，共混物的拉伸强度和模量显著地增加，但超过一定热拉伸比后则有所降低。改变热拉伸比，即改变分散相粒子长径比，共混物呈现明显的韧-脆转变现象。

(4) 比基本断裂功 (w_e) 先随热拉伸比 (HSR) 的增加而增加，热拉伸比为 19. 17 左右时，w_e 达到最大值。继续增加热拉伸比，w_e 降低。比非基本断裂功 (w_p) 随热拉伸比增加而升高，在热拉伸比为 6. 0 左右达到最大值，此后随 HSR 的增加而降低。

参考文献：

[1] 徐　僖. 通用塑料高工程化研究进展 [A]. 见：93 全国特种工程塑料应用技术研讨会论文预印集 [C]. 成都：[s. n.], 1993. 4 - 8.
Xu Xi. Advance in Engineering Plastics Based on General-Purpose Plastics [A]. In: Preprints of 93 National Symposium on Special Engineering Plastics Applications and Technology [C]. Chengdu: [s. n.], 1993. 4 - 8.

[2] 官建国，马会茹，段华军. 用液晶高分子微纤自增强的原位复合材料 [J]. 复合材料学报，2002，19(5)：7 - 13.
Guan Jianguo, Ma Huiru, Duan Huajun. *In situ* composites containing liquid crystalline polymers as self-reinforcing components [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2002, 19(5): 7 - 13.

[3] Paul D R, Bucknall C B. Polymer Blends [M]. New York: John Wiley & Sons, 2000. 2 - 40.

[4] 黎学东，陈鸣才，黄玉惠，等. PP/ PA6 原位成纤复合材料 Ⅰ：形态与力学性能 [J]. 复合材料学报，1998，15(2)：57 - 61.
Li Xuedong, Chen Mingcai, Huang Yuhui, *et al*. PP/ PA6 *in-situ* composite Ⅰ: Morphology and mechanical properties [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1998, 15(2): 57 - 61.

[5] 沈经纬，黄文艺，左胜武，等. 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, *et al*. Reinforcing effect of PP/ PET *in-situ* fiberized composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2004, 21(4): 33 - 39.

[6] Li Z M, Yang M B, Yang W, *et al*. Tensile properties of poly(ethylene terephthalate) and polyethylene *in-situ* microfiber reinforced composite formed *via* slit die extrusion and hot-stretching [J]. *Materials Letters*, 2002, 56(5): 756 - 762.

[7] Li Z M, Li L B, Shen K Z, *et al*. Transcrystalline morphology of an *in situ* microfibrillar poly(ethylene terephthalate)/ poly(propylene) blend fabricated through a slit extrusion hot stretching-quenching process [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, 25(3): 553 - 558.

[8] Mai Y W. On the plane-stress essential fracture work in plastic failure of ductile materials [J]. *International Journal Mechanical Science*, 1993, 35(12): 995 - 1005.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[9] Machiels A G C, Denys K F J, Van Dam J, *et al*. Formation, stability, and properties of *in-situ* composites based on blends of a thermotropic liquid crystalline polymer and a thermoplastic elastomer [J]. *Polym Eng Sci*, 1996, 36(19): 2451 - 2466.

[10] Seo Y. Handbook of Engineering Polymeric Materials [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1999. 585 - 587.

[11] Tomasetti E, Legras R, Henri-Mazeaud B, *et al*. Plastic deformation in polypropylene/ (ethylene- propylene) copolymer blend during paint debonding [J]. *Polymer*, 2000, 41(17): 6597 - 6602.

[12] Kurauchi T, Ohta T. Energy absorption in blends of polycarbonate with ABS and SAN [J]. *Journal Materials Science*, 1984, 19(5): 1699 - 1709.

[13] Li Z M, Yang M B, Lu A, *et al*. On deformation of poly (ethylene terephthalate)/ polyethylene and polycarbonate/ polyethylene blends with high interfacial contact during elongation [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21(14): 1063 - 1067.

[14] Mai Y W. On the plane-stress essential fracture work in plastic failure of ductile materials [J]. *International Journal Mechanical Science*, 1993, 35(12): 995 - 1005.

中国科技论文与引文数据库

CSTPCD 2003

中国科技论文统计源期刊

（中国科技核心期刊）

期刊检索证明

检索期刊：复合材料学报

据中国科技论文与引文数据库 (CSTPCD) 统计，贵刊2003年度文献计量学指标的统计结果与排名如下：

影响因子 ：0.566，

在37种“材料科学技术类”期刊中列第 5 位，

在1576种中国科技论文统计源期刊中列第 229 位。

总被引频次 ：569，

在37种“材料科学技术类”期刊中列第 8 位，

在1576种中国科技论文统计源期刊中列第 265 位。

详细内容请参见《2004年版中国科技期刊引证报告》。

中国科学技术信息研究所
信息分析研究中心

二〇〇四年十二月七日

北京复兴路15号(100038) 电话：010-58882552 传真：010-58882696 电子信箱：cstpcd@istic.ac.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net