

DOI: 10.13475/j.fzxb.20171000105

# 新型改性聚酯的制备及其性能

林启松<sup>1</sup>, 江力<sup>2</sup>, 汪凯<sup>1</sup>, 张顺花<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院, 浙江杭州 310018; 2. 浙江恒逸石化有限公司, 浙江杭州 311209)

**摘要** 为研究新型多功能黏土类材料(QE粉)改性聚酯(PET)的可纺性及加工性能,采用共混法制备PET/QE共混物,并借助毛细管流变仪、热重分析仪、扫描电子显微镜对共混物的流变性能、热性能及其纤维形貌进行测试与表征。结果表明:QE粉的添加使PET发生降解,大幅减小了共混熔体的流动阻力和非牛顿性,添加质量分数为1%的QE粉的共混物在剪切速率为 $900\text{ s}^{-1}$ 时,剪切黏度和剪切应力较纯PET分别下降了253%和295%,非牛顿指数升高了19.4%;QE粉对PET的热降解性能基本无影响,其质量分数为2%时,共混物的起始热分解温度下降 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;采用皮芯纺丝法制备的改性纤维表面含大量QE粉颗粒,且纤维表面部分区域存有凹痕。

**关键词** 聚对苯二甲酸乙二醇酯; QE粉; 共混改性; 流变性能; 热稳定性

中图分类号: TS 102.5 文献标志码: A

## Preparation and properties of novel modified polyester

LIN Qisong<sup>1</sup>, JIANG Li<sup>2</sup>, WANG Kai<sup>1</sup>, ZHANG Shunhua<sup>1</sup>

(1. College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China;

2. Zhejiang Hengyi Petrochemicals Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang 311209, China)

**Abstract** In order to study the spinnability and processing performance of polyethylene terephthalate (PET) modified with novel multifunctional clay material (QE powder), PET/QE blends were prepared by blending modification. Rheology and thermal properties as well as its fiber morphology of the blends were characterized by capillary rheometer, thermo-gravimetric analysis and scanning electron microscope, respectively. The results indicate that the addition of QE powder degrades PET, and dramatically weakens the flow resistance and non-Newtonian behavior of the blends melt. With the shear rate of  $900\text{ s}^{-1}$  considered, the blend with 1% QE powder shows 253% and 295% decrease on shear viscosity and shear stress values, respectively when compared with pure PET, and non-Newtonian index increases by 19.4%. The thermal degradation test and TG analysis show that QE powder has little effect on the thermal degradation property of PET, and only the initial thermal decomposition temperature of PET decreases by  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$  when QE powder mass fraction is added to 2%. Moreover, core spinning method was used to prepare the modified fiber, the surface of which contains a large amount of QE powder, and dents exist on the partial region of the fiber surface.

**Keywords** polyethylene terephthalate; QE powder; blending modification; rheological property; thermal stability

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维作为目前产量最大的纤维品种之一,具有强度高、化学稳定性高等优点,其发展也日趋多样化,其中纤维功能化是发展重点方向之一,而其主要研究手段为PET纤维的改性。PET纤维的改性方法主要有化学改性和物理改性,物理改性因其操作简便而被广泛关注<sup>[1-3]</sup>,其

中共混改性是物理改性研究的重点,目前相关研究主要集中在改性剂的选择上,如引入 $\text{TiO}_2$ 后,通过光催化沉积Ag和Pt纳米颗粒得到抗菌PET纤维<sup>[4]</sup>,或是引入碳纤维以提高纤维膜的结晶和力学性能等<sup>[5]</sup>。具备优越理化性能的黏土矿物类化合物也受到了许多关注<sup>[6-8]</sup>,低廉的价格使其更具应

收稿日期: 2017-10-09 修回日期: 2018-05-07

第一作者简介: 林启松(1993—),男,硕士生。主要研究方向为新纤维材料及功能性纤维材料。

通信作者: 张顺花, E-mail: zshhzj@163.com。

用前景。

目前,一种以韩国特有的黏土矿为原料,经煅烧、熟成等特殊工艺制得的新型多功能改性剂(简称 QE 粉)在诸多领域均表现出了应用前景<sup>[9-11]</sup>。Bahng 等<sup>[12]</sup>通过制备含 QE 粉的聚酯纤维得到了具有自发热功能的改性纤维,结果表明纤维的保温能力高于普通聚酯纤维。我国部分企业同样关注到这一新型材料,并对 QE 粉改性 PET 纤维进行试生产。

实际生产过程中, QE 粉作为改性剂的加入造成了喷丝头堵塞、毛丝和断头等问题的增加,对 PET 的可纺性具有很大影响,因此,本文对 QE 粉改性 PET 共混物的制备、流变性能以及可纺性进行了全面的分析,重点研究了 QE 粉对 PET 的剪切流变性能及热稳定性的影响,同时观察了 QE 粉在改性 PET 纤维表面的分布情况,以期为熔融加工和纺丝技术的合理确定提供理论参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

增黏有光 PET 切片(牌号 242,工业用丝)特性黏度为 0.95 dL/g,熔点为 260 °C,中国石化上海石化有限公司; QE 粉末,粒径为 40 ~ 200 nm,韩国(株)量子能技术研究所。上述原料使用前均在真空度为 -0.095 MPa、温度为 105 °C 的条件下干燥 12 h。

### 1.2 PET/QE 共混物及其纤维的制备

#### 1.2.1 PET/QE 共混物的制备

将干燥的 QE 粉与 PET 混合均匀,得到 QE 粉质量分数为 0.1% 和 2% 的 PET/QE 试样,分别记为 1#、2# 和 3#。采用 TSE-30A 双螺杆挤出机对上述试样进行熔融挤出、造粒,得到不同 QE 粉质量分数的改性 PET 母粒,共混熔融温度为 280 °C,挤出温度为 265 °C。

#### 1.2.2 PET/QE 纤维的制备

采用皮芯复合纺丝工艺制备 PET/QE 纤维,其中芯层为 PET,皮层为 PET/QE 共混物,熔融、纺丝温度为 275 ~ 288 °C,热辊温度为 85 ~ 160 °C,牵伸倍数为 1.60,喷丝板孔数为 46,制得的 PET/QE 改性纤维所含 QE 粉质量分数为 0.6%。

## 1.3 测试方法

### 1.3.1 流变性能测试

采用 Rosand RH7 型双柱毛细管流变仪(英国 Rosand 公司)测试 PET/QE 共混物的剪切流变性能及热稳定性。试样加入料筒后经过 2 次预压(压力

均为 0.3 MPa)和 2 次预热(共计 13 min)后进行流变测试。测试温度为 265 ~ 280 °C,毛细管直径为 0.5 mm,长径比为 16,并使用零口模对剪切应力和剪切速率进行校正。其中:剪切流变测试选用剪切速率为 900 ~ 6 000 s<sup>-1</sup>;低速降解测试选用恒定剪切速率为 100 s<sup>-1</sup>,热降解温度为 270 °C,测试时间为 60 min。试样测试前均在真空度为 -0.095 MPa、温度为 105 °C 的条件下干燥 12 h。

### 1.3.2 热稳定性测试

采用 NETZSCH TG 209F1 Libra 型热重分析仪(TG 德国耐驰公司)测试 QE 及 PET/QE 共混物的质量损失曲线。试样质量约为 10 mg,升温范围 35 ~ 900 °C,升温速率为 20 °C/min,测试氛围为 N<sub>2</sub> 环境,通气速率为 20 mL/min。

### 1.3.3 纤维表面形貌表征

采用 JEOL JSM-5610 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社)观察经皮芯纺丝法得到的 PET/QE 改性纤维的表面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 流变性能分析

对于非牛顿流体而言,在一定温度下所受的剪切应力  $\tau_w$  与剪切速率  $\dot{\gamma}$  的比值,通常用来表征其偏离牛顿流体的程度,其表达式为

$$n = \frac{d \ln \tau_w}{d \ln \dot{\gamma}} \quad (1)$$

式中:  $\tau_w$  为剪切应力, Pa;  $\dot{\gamma}$  为剪切速率 s<sup>-1</sup>;  $n$  为非牛顿指数,其值对剪切速率的变化较为敏感。

本文通过流变仪操作软件 Flowmaster<sup>®</sup> 得到了不同 QE 粉质量分数及温度条件下,共混物  $n$  值随剪切速率增大而变化的趋势,结果如图 1 所示。

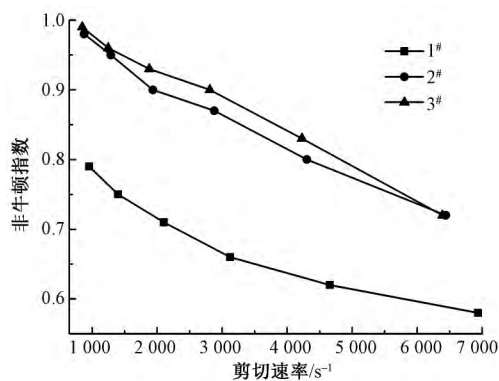


图 1 QE 粉添加量对非牛顿指数的影响

Fig. 1 Influence of QE powder contents on non-Newtonian index

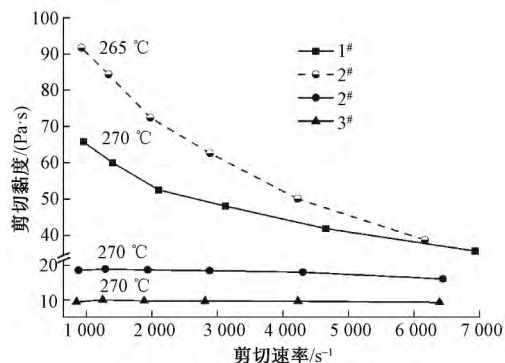
由图 1 可见: QE 粉的加入并未改变 PET 的流

动类型,共混物仍表现为假塑性流体( $n < 1$ );随着 QE 粉添加量的增加, $n$  值明显升高,当剪切速率为  $900 \text{ s}^{-1}$ ,QE 粉质量分数为 1% 时,试样  $n$  值提高了 19.4%,表明 QE 粉可显著降低 PET 熔体的非牛顿性,且  $n$  值随剪切速率的增大近似呈线性下降,这可能是由于体系内存在很多的低分子量链段, QE 粉的添加导致体系物理缠结点的解缠结相对于纯 PET 更容易,使得熔体  $n$  值在大剪切速率区间仍保持对剪切速率的高敏感性。

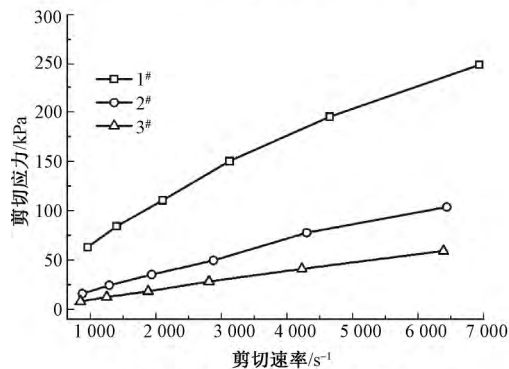
图 2 示出 PET/QE 共混物的流变曲线。由图 2(a) 可看出:随着剪切速率的增大,未添加 QE 粉试样的剪切黏度在低剪切速率区( $< 3000 \text{ s}^{-1}$ ) 下降幅度较大;随着剪切速率的进一步增大,剪切黏度变化趋于平缓;当测试温度相同时,随着 QE 粉质量分数的增大,试样剪切黏度出现大幅下降, QE 粉质量分数增至 1% 时,试样在剪切速率为  $900 \text{ s}^{-1}$  处的剪切黏度下降了 253%,且几乎不随剪切速率的增大而变化。这是由于 QE 粉的添加对 PET 熔体产生了降解作用,导致分子链断裂,链的活动性增强,因此,观察共混物剪切黏度对剪切速率的敏感性时需更低的剪切速率。

熔体黏度的大幅下降可导致共混物的纺丝难度加大,由图 2(a) 还可看到,剪切速率为  $3000 \text{ s}^{-1}$  时,1# 试样熔体黏度为  $48.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,可纺性较好,而加入 QE 粉后,试样的黏度远低于该值( $< 18 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ),可纺性较差,无法独立纺丝;此外,当测试温度进一步降低至  $265 \text{ }^\circ\text{C}$  时, QE 粉质量分数为 1% 的 2# 试样呈现出了类似于不含 QE 粉的试样(1#) 的剪切黏度变化规律,且剪切黏度数值高于 1# 试样,然而清理料筒时发现,试样并未完全熔融,推测该实验结果是由于测试温度过低(2# 试样熔点为  $260 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 造成的,故共混物的适宜加工温度应在  $270 \text{ }^\circ\text{C}$  以上。由于该温度以上试样黏度过低且可纺性较差,故考虑采用皮芯复合纺丝法以解决共混物的可纺性难题,将纯 PET 作为芯层,提供强度支撑,而改性共混物则作为皮层包裹芯层。

由图 2(b) 可看出,在测试温度为  $270 \text{ }^\circ\text{C}$  时,所有试样均表现为剪切应力随着剪切速率的增大而增大。同时 QE 粉的添加使共混物剪切应力大幅减小, QE 粉质量分数增至 1% 时,试样在剪切速率为  $900 \text{ s}^{-1}$  处的剪切应力下降了 295%,且质量分数越高,下降幅度越大,即 QE 粉大幅降低了高剪切速率下熔体流动受到的阻碍,这也易引发纺丝过程中的熔体破裂现象而使生产不稳定,因此,复合纺丝时控制皮层熔体所受剪切速率是保持熔体流动稳定性的关键。



(a) QE 粉质量分数对剪切黏度的影响



(b) QE 粉质量分数对剪切应力的影响

图 2 PET/QE 共混物的流变曲线

Fig. 2 Rheological curves of PET/QE composites.

(a) Influence of QE powder mass fraction on shear viscosity; (b) Influence of QE powder mass fraction on shear stress

## 2.2 热稳定性分析

图 3 示出 PET/QE 共混物在低剪切速率下的降解曲线。对比纯 PET 与 1# 试样可以看出,经过双螺杆挤出后, PET 的剪切应力大幅下降,这是由于 PET 的大分子链在螺杆的强剪切作用下发生断裂,导致熔体黏度下降。同时可以看出 QE 粉的加入虽然降低了熔体的剪切应力,却不会加速熔体降解,含 QE 粉试样的降解曲线与不含 QE 粉试样变化规律基本相同,即随着降解时间的增加,剪切应力变化幅度较小。

图 4 示出 QE 粉及 PET/QE 共混物的质量损失曲线。由图 4(a) 可以看出: PET/QE 共混物的热分解过程只有 1 个质量损失平台,其质量损失 5% 的温度分别为  $410(1^\#)$ 、 $410(2^\#)$  和  $407 \text{ }^\circ\text{C}(3^\#)$ ,即 QE 粉的加入会使共混物的起始分解温度降低;而分解过程中 3 条曲线几乎重合,说明 QE 粉并不会影响 PET 的分解速率。将未干燥的 QE 粉置于  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥箱内干燥 24 h 后,其质量损失为 3.9%,而 QE 粉的 TG 曲线显示其质量损失直至约  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  才趋于稳定(见图 4(b)) 表明 QE 粉除游离水外还有可分解的小分子或有机物,这些物质与 PET 发生反

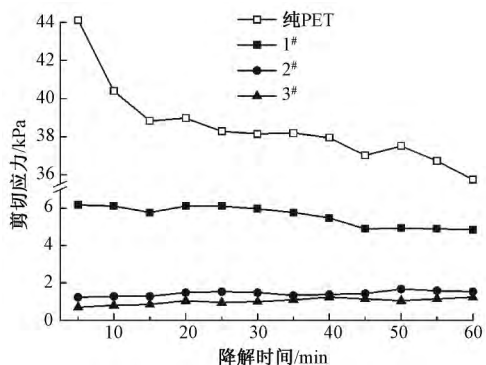
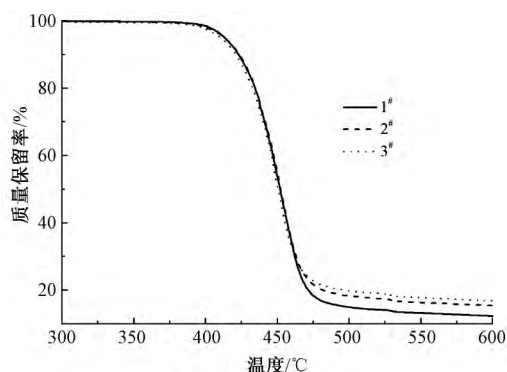
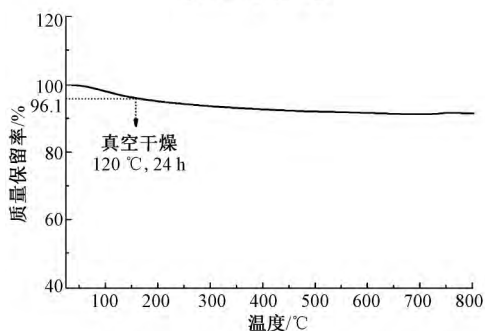


图 3 270 °C 时 PET/QE 共混物的低速降解曲线  
Fig. 3 Low speed degradation curves of PET/QE composites at 270 °C

应造成大分子链的断裂,是 QE 粉对 PET 熔体产生严重降解作用的原因,也是以后需深入研究的重点。



(a) PET/QE 共混物



(b) QE 粉

图 4 PET/QE 共混物及 QE 粉的质量损失曲线  
Fig. 4 TG curves of PET/QE composites ( a ) and QE powder ( b )

### 2.3 纤维表面形貌分析

根据上述分析,为解决改性共混物熔体强度过低的难题,尝试利用皮芯复合纺丝法制备了以纯 PET 为芯层, PET/QE 共混物为皮层的改性 PET 纤维,其表面形貌如图 5 所示。可以看出,纤维表面粗糙且有数目较多、尺寸不一的颗粒,说明改性纤维表面成功负载了改性剂 QE 粉,而粉体自身出现了团聚,导致部分颗粒尺寸较大,同时粗糙的纤维表面也增大了纤维的比表面积。由于皮层熔体

黏度过低,部分纤维表面的大尺寸改性颗粒周围会出现凹痕。

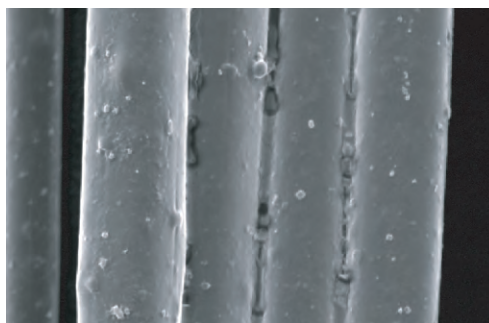


图 5 QE 粉质量分数为 0.6% 的 PET 纤维的 SEM 照片( ×1 500)  
Fig. 5 SEM image of PET fiber with 0.6% QE powder( ×1 500)

### 3 结 论

1) PET/QE 共混物属于假塑性流体, QE 粉的加入未改变 PET 熔体的流动类型,且大幅降低了熔体的非牛顿性,提高了共混物的非牛顿指数;在剪切速率为  $900 \sim 7\,000 \text{ s}^{-1}$  时, PET/QE 共混物的非牛顿指数对剪切速率具有高敏感性。同时由于 QE 粉对 PET 熔体的降解作用,其剪切黏度与剪切应力均出现大幅降低,剪切黏度几乎不随剪切速率的增大而变化。为保证纤维的可纺性,可尝试皮芯复合纺丝法制备皮层含 QE 粉的功能性改性 PET 纤维。

2) QE 粉的加入大幅减小了共混物熔体的剪切应力和剪切黏度,但对 PET 的热降解性能影响较小; QE 粉质量分数增至 2% 时会降低 PET 的起始热分解温度,但对热分解速率无影响。QE 粉内含有游离水以外的小分子或有机物,是造成其对 PET 熔体产生降解作用的关键。

3) 皮芯复合纺丝法可成功克服改性熔体黏度过低的难题,所制备的纤维表面粗糙且含有大量改性粉体,但粉体仍存在颗粒尺寸分布不匀的问题。纤维表面也存在部分缺陷,可能会影响其后续加工工艺和使用性能。

FZXB

#### 参考文献:

[ 1 ] WU C , KIM T W , LI F , et al. Wearable electricity generators fabricated utilizing transparent electronic textiles based on polyester/Ag nanowires/graphene core-shell nanocomposites [J]. ACS Nano , 2016 , 10 ( 7 ) : 6449 - 6457.  
[ 2 ] 朱士凤,曲丽君,田明伟,等. 涤纶织物的氧化石墨烯功能整理及其防熔滴性能 [J]. 纺织学报, 2017 ,

- 38(2): 141–145.  
ZHU Shifeng, QU Lijun, TIAN Mingwei, et al. Function finishing and anti-dripping property of polyethylene terephthalate fabric coated with graphene oxide [J]. *Journal of Textile Research*, 2017, 38(2): 141–145.
- [3] GUO X J, XUE C H, JIA S T, et al. Mechanically durable superamphiphobic surfaces via synergistic hydrophobization and fluorination [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 330–341.
- [4] HWANG S H, LIM S K, HONG S H, et al. Anti-bacterial activity of tetragonal and cross-pillar-shaped polyester/TiO<sub>2</sub> filaments with photo-deposited silver and platinum nanoparticles [J]. *Textile Research Journal*, 2016, 86(12): 1231–1240.
- [5] 王利娜, 石素宇, 辛长征, 等. 聚酯/棕榈基多孔碳纤维杂化膜的结晶和力学性能 [J]. *纺织学报*, 2017, 38(8): 6–10.  
WANG Lina, SHI Suyu, XIN Changzheng, et al. Crystallization behavior and mechanical properties of electrospun polyester/palm fiber-based activated carbon composite [J]. *Journal of Textile Research*, 2017, 38(8): 6–10.
- [6] 毛雄亮, 张顺花, 郁萍华, 等. PA6/Mica 共混物流变性能的研究 [J]. *现代纺织技术*, 2015, 23(5): 1–3.  
MAO Xiongliang, ZHANG Shunhua, YU Pinghua, et al. Study on rheological properties of PA6/Mica blend [J]. *Advanced Textile Technology*, 2015, 23(5): 1–3.
- [7] DOĞAN M, ERDOĞAN S, BAYRAMLIĞ E. Mechanical, thermal, and fire retardant properties of poly(ethylene terephthalate) fiber containing zinc phosphinate and organo-modified clay [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 112(2): 871–876.
- [8] GASHTI P M, MORADIAN S. Effect of nanoclay type on dyeability of polyethylene terephthalate/clay nanocomposites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(5): 4109–4120.
- [9] LEE J D. Method of extracting mineral somatid and method of manufacturing advanced multifunctional material using the same: 20150374753A1 [P]. 2015–12–31.
- [10] LEE J D, KULKARNI A, KIM T, et al. Electrical properties of "Quantum Energy® Radiating Material" produced from natural clay minerals of South Korea [J]. *Material Focus*, 2014, 3(6): 491–495.
- [11] 阿旺次仁, 彭怀丽, 朱昌雄, 等. 一种新型环境修复材料的制备及其功能分析 [J]. *中国农业气象*, 2016, 37(5): 513–519.  
AWANGCIREN, PENG Huaili, ZHU Changxiong, et al. Preparation and function of a new environmental restoration material [J]. *Chinese Journal of Agrometeorology*, 2016, 37(5): 513–519.
- [12] BAHNG G W, LEE J D. Development of heat-generating polyester fiber harnessing catalytic ceramic powder combined with heat-generating super microorganisms [J]. *Textile Research Journal*, 2014, 84(11): 1220–30.