

非弹性体增韧

——聚合物增韧的新途径

李东明 漆宗能

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘要 本文是一篇关于非弹性增韧方法的综述。文章首先简要回顾了传统的橡胶增韧韧性聚合物材料的机理, 然后着重介绍了最近在国外出现的刚性有机填料(ROF)增韧的基本概念、分析方法和增韧的冷拉机理, 列举了脆性塑料粒子和韧性基体组成的合金体系的大量实验结果来说明以上内容, 最后通过与传统橡胶增韧机理的对比指出非弹性体增韧是不同于后者的一种新增韧方法, 并有可能成为制备高强度、高韧性工程塑料的一种新途径。

关键词 增韧机理、刚性有机填料、冷拉概念

一、引言

聚合物作为结构材料, 强度和韧性是两个重要的力学性能, 因此塑料增韧一直是高分子材料科学研究的重要课题。到目前为止, 成功的增韧改性都是用橡胶类弹性体材料作为增韧剂以适当的方式分散于塑料基体中达到增韧的目的, 如高抗冲击聚苯乙烯(HIPS)、乙丙共聚弹性体增韧聚丙烯(PP/EPR或EPDM)等。

增韧机理的研究也都是从脆性基体与弹性体分散相所组成的物理模型出发的。用弹性体增韧塑料虽然在工业上已取得了很大的成功, 但仍然存在一些难以克服的问题, 如刚度、强度、使用温度和加工性能都有较大幅度的降低。从1984年起, 国外出现了以非弹性体增韧的新思想, 提出了刚性有机填料(Rigid Organic Filler, 简记为ROF)微粒的“冷拉概念”(Cold drawing concept)来解释ROF与韧性基体所组成的共混物韧性提高的原因。本文着重回顾ROF增韧的发展、基本概念和分析方法, 同时简要回顾了橡胶类弹性体增韧脆性聚合物的机理, 比较

了两种方法的不同之处, 指出非弹性体增韧是一种潜在的塑料增韧新途径。

二、橡胶增韧脆性塑料机理的回顾

在过去几十年中, 人们在橡胶增韧脆性塑料的机理方面做了大量的研究工作, 提出了许多理论, 其发展过程可简要归纳如下:

Mertz等人^[1]认为: 橡胶促使脆性材料韧性提高的原因是当材料在应变中产生裂纹时, 有些橡胶粒子横跨于裂纹两端, 产生伸长变形, 阻止裂纹扩展并吸收能量(图1)。但是Newman和Strella^[2]的分析表明: 橡胶在拉伸过程中吸收的能量是很少的, 约占材料破坏时吸收能量的1/10, 同时实验结果表明韧性的提高也和塑料相有关, 因而韧性的提高主要不是来自橡胶吸收能量。

Newman和Strella根据脆性材料加入橡胶后会产生塑性流动的现象认为, 橡胶因为热膨胀系数和泊桑比均大于塑料, 在成型过程中冷却阶段的热收缩和形变过程中的横向收缩均产生对周围基体的静张应力(图2), 趋向于增加塑料相的自由体积, 降低其玻璃

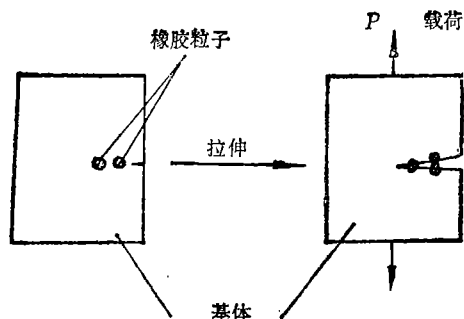


图1 橡胶吸收能量示意图

化温度,使其易于产生塑性流动而韧性提高。但理论研究表明,由以上张应力引起的玻璃化温度降低仅为 10°C 左右,达不到使脆性塑料在室温屈服,所以这一解释也不令人满意。

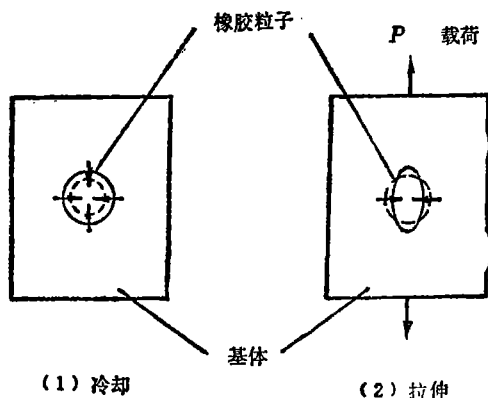


图2 橡胶粒子对基体产生静张应力的示意图

--- 橡胶不受约束时的位置;
— 橡胶的实际位置

Schmit和Keskula^[3]根据脆性塑料和橡胶的共混物在低于基体断裂强度的应力下发生剪切屈服,出现白化现象认为,橡胶微粒起应力集中体的作用,诱发多银纹产生,消耗大量的能量从而使材料变韧。这一观点被Kambour和Bucknau等人的工作证明。橡胶增韧脆性聚合物的机理多数是银纹化的

结果。

尽管Newman和Strella关于塑料相屈服原因的解说不完善,但剪切屈服是韧性聚合物(如聚碳酸酯(PC))韧性的来源。在塑料和橡胶的共混物中也存在剪切屈服过程,Bucknall^[4]的研究表明,在塑料和橡胶的复合物中剪切屈服和银纹化是同时存在的,并且剪切带还可以终止银纹,阻止其扩展成为裂纹。因而目前普遍为人们所接受的是两者综合的剪切屈服和银纹化理论。

综上所述,橡胶增韧脆性塑料的机理不在于橡胶微粒本身吸收能量,而主要是橡胶微粒在塑料基体中作为应力集中体引发基体的剪切屈服和银纹化,促使基体发生脆性-韧性转变,从而因塑料基体本身的塑性能吸收而使材料的韧性得到提高。

基于对橡胶增韧机理的认识,人们开始研究用刚性的塑料粒子代替橡胶增韧塑料以期克服橡胶增韧所带来的缺点。

三、ROF增韧的机理

首先明确提出脆性塑料粒子分散于韧性塑性基体中可以使冲击强度提高的是Kurauchi和Ohta^[5],他们研究了PC/ABS和PC/AS(acrylonitrile-styrene copolymer)共混物的力学性能,特别是共混物的能量吸收。尽管AS和ABS本体的力学性能差别很大,AS硬而脆,相对而言ABS软而韧(图3),共混物的拉伸应力-应变曲线都呈现高韧性行为(图4),应变值在一定组成范围内高于纯PC(图5),在无缺口样条冲击实验中,某些组成的共混物的冲击强度也高于纯PC(图6)。

样品的电镜形态观察表明,ABS和AS都以微粒状分散在PC基体中,粒径分别大约是 $2\mu\text{m}$ 和 $1\mu\text{m}$ 。在样条拉伸后取缩颈部分再来做形态观察发现,在PC/ABS和PC/AS共混物中都没有银纹结构,但分散相的球状结构发生了伸长变形;PC/ABS共混物中ABS微粒的平均伸长率为100%,而PC/

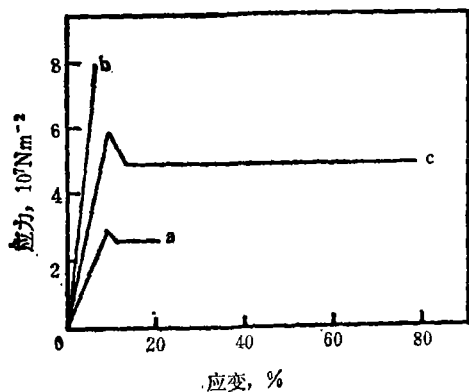


图 3 各种纯组分的拉伸应力-应变曲线
a—ABS; b—AS; c—PC

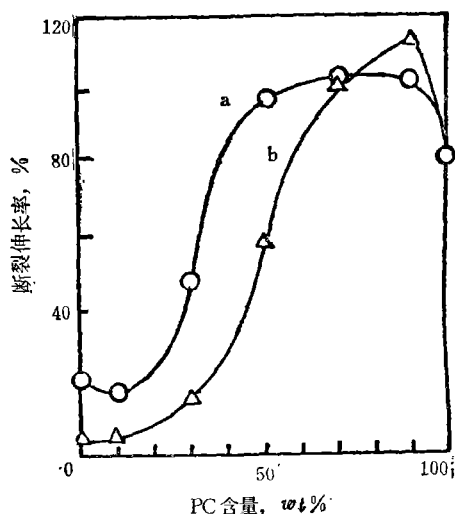


图 5 共混物的断裂伸长率
a—ABS/PC; b—SAN/PC

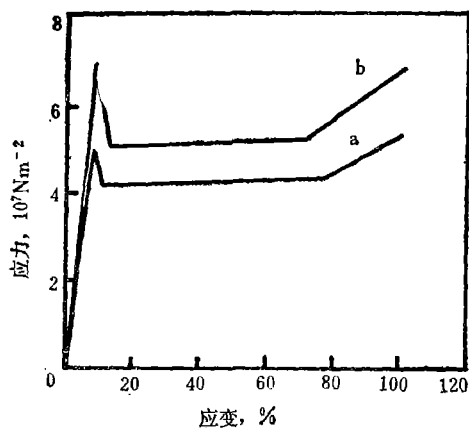


图 4 共混物的拉伸应力-应变曲线
a—ABS 30%/PC 70%; b—AS 30%/PC 70%

AS(90/10) 共混物中AS微粒的平均伸长率也为100%，个别的可达400%以上，结果表明，AS与ABS一样在共混物中也是很韧的，与本体时的脆性截然相反。

PC/ABS共混物由于两组分都是韧性的，所以能量吸收增加不难理解。而在PC/AS共混物中原来几乎不形变的脆性AS微粒应变值可达400%。因协同应变其周围的基体PC也发生了同样大小的形变，而不仅仅是PC在本体时的80%，必然存在某种原因。

要认识这一点需要对共混物中的应力集

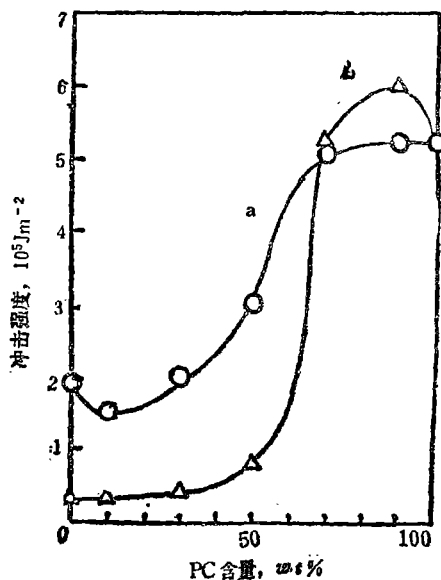


图 6 共混物的无缺口冲击强度
a—ABS/PC; b—SAN/PC

中及其分布有明确的认识。对于含有分散粒子的复合物，当（1）分散粒子为球粒；（2）粒子间的相互作用可以忽略不计；

(3) 两组分在界面上粘接良好时,则在拉伸实验中埋在基体中的粒子的赤道面上因分散球粒(E_2, ν_2)和基体(E_1, ν_1)的杨氏模量和泊桑比的差别而产生的应力可以按下式计算:

$$\sigma = [(3\lambda_2 + 2\mu_2)F + 2\mu_2 GM]\epsilon \quad (1)$$

$$\text{式中, } M = -\frac{1}{3}(1 + \nu_1)$$

$$F = (1 - 2\nu_1)(\lambda_1 + 2\mu_1)/(4\mu_1 + 3\lambda_2 + 2\mu_2)$$

$$G = 15\mu_1(\lambda_1 + 2\mu_1)/[2\mu_2(3\lambda_1 + 8\mu_1) + \mu_1(9\lambda_1 + 14\mu_1)]$$

$$\mu_1 = \frac{E_1}{2(1 + \nu_1)}$$

$$\lambda_1 = \nu_1 E_1 / (1 + \nu_1)(1 - 2\nu_1)$$

$$\lambda_2 = \nu_2 E_2 / (H\nu_2)(1 - 2\nu_2)$$

ϵ 为应变。

对于PC/AS体系, $E_1 = 170 \times 10^7 \text{ Nm}^{-2}$, $\nu_1 = 0.4$, $E_2 = 250 \times 10^7 \text{ Nm}^{-2}$, $\nu_2 = 0.35$ 。则:

$$\sigma = -1200 \times 10^5 \epsilon \quad (2)$$

当 $\epsilon = 0.02$ (弹性限度), σ 为压应力, 值为 $24 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ 时, 由于实际材料的屈服应变值大于0.02, 所以球粒所受实际应力高于此估算值。

由于在高静压力下材料趋于变韧, 所以AS球粒会产生在形态观察中所看到的伸长变形。脆性材料开始发生塑性形变的临界静压力 σ_c ^[6]可用来作为判断分散粒子是否屈服, 亦即是否增韧的依据。共混物能量吸收的增加被认为部分来自于所分散的AS微粒因拉伸应力所导致的在赤道面位置上的压应力作用下的大伸长形变, 并且韧性的提高只有在PC基体连续的情况下才表现出来, 这就是脆性填料/韧性基体组成的合金体系韧性提高的冷拉机理。

Inoue等人^[7~9]重复了Kurauchi和Ohta的结果, 即PC/AS体系, 又研究了PC/PMMA、PC/AS、PC/PPS、PBT/AS、PBT/PMMA、Nylon/PMMA、Nylon/PS、

PVC/PS和PEEK/AS 9个体系, 其中只有PC/PMMA显示增韧效果 (图7)。他同样以应力分析为基础, 以冷拉概念来解释增韧机理。对于刚性填料的情形($E_2 > E_1, \nu_2 > \nu_1$), 按修正Eshelby方法计算得到球粒周围的应力场分布如图8所示。与Kurauchi等人所不同的是, 他发现仅以 σ_x 与 σ_c 的大小来判断体系增韧与否不够准确, 在 σ_x - σ_c 的关系图上增韧与否与 σ_x 、 σ_c 的大小看不出有什么联系 (图9)。

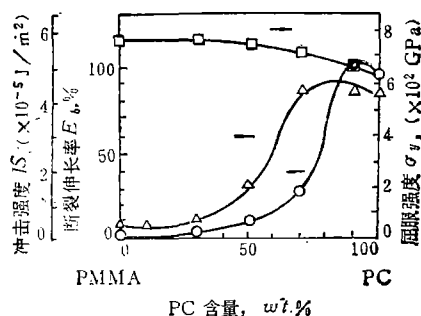


图7 PC/PMMA体系的抗冲击强度(IS)、断裂伸长率(E_b)和屈服强度(σ_y)随PC含量的变化关系

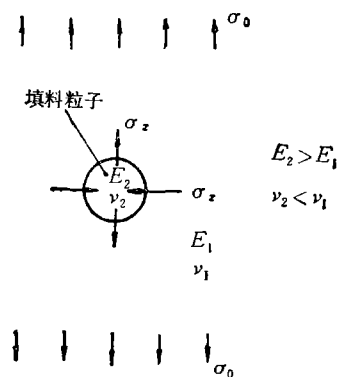


图8 刚性填料微粒周围应力集中的示意图

Inoue等人提出以Mises的屈服条件判断是否增韧。一般, 材料的屈服与否可由

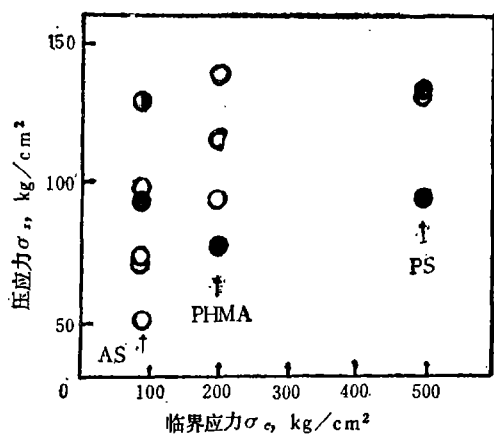


图 9 按修正Eshelby式估算的压应力值 σ_y 与临界应力 σ_c 的关系图

●—脆性; ○—韧性

Mises关系描述:

$$(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_x - \sigma_z)^2 = 6k^2 \quad (3)$$

式中, σ_x 、 σ_y 、 σ_z 为直角坐标系轴向的应力值, k 为材料参数, 其意义是当材料的形状改变比能达到某一材料固有值后, 材料就会发生屈服形变。

在脆性粒子与韧性基体组成的复合体系中, 脆性粒子在 x 、 y 、 z 三个方向都受到应力的作用, 可直接应用Mises的屈服条件。当 z 轴为拉伸方向时, 由于球形对称, $\sigma_x = \sigma_y$, 所以(3)式变为:

$$(\sigma_x - \sigma_z)^2 = 3k^2 \quad (4)$$

因此, 分散粒子是否屈服, 可由 $(\sigma_x - \sigma_z)^2$ 的大小判断。图10表示的是多个共混体系的 $(\sigma_x - \sigma_z)^2$ 的计算值与 σ_c 的关系。从图10中可见, 对于AS、PMMA、PS 8种脆性高分子, 当 $(\sigma_x - \sigma_z)^2$ 低于一定值时没有增韧效果, 这一临界点随AS、PMMA、PS的顺序增大, 与 σ_c 增大的顺序相一致。因此图10中的虚线可以作为判定是否增韧的分界线。

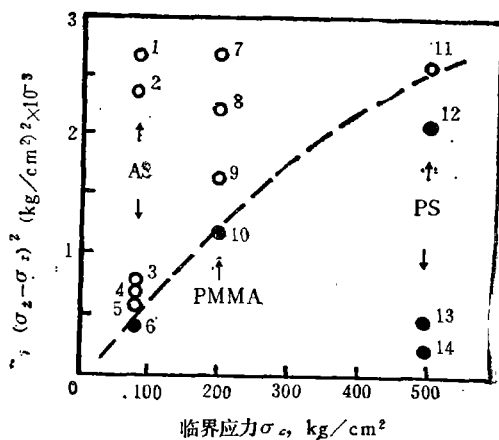


图 10 由修正Eshelby式估算的 $(\sigma_x - \sigma_z)^2$ 值与临界应力 σ_c 的关系

●—脆性; ○—韧性

- 1—PC/AS(90/10); 2—PC/AS(70/30);
3—PBT/AS(90/10); 4—Ny-6/AS(90/10);
5—PBT/AS(70/30); 6—Ny-6/AS(70/30);
7—PC/PMMA(90/10); 8—PC/PMMA(70/30);
9—PBT/PMMA(90/10); 10—PBT/PMMA
(70/30); 11—PC/PS(90/10); 12—PC/PS
(70/30); 13—PC/PS(70/30);
14—Ny-6/PS(90/10)

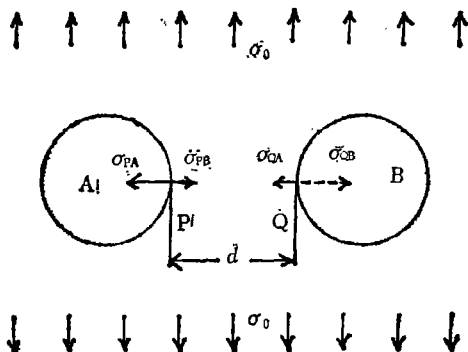


图 11 相邻ROF粒子间应力相互作用示意图

在以上应力分析中都假设粒子间没有相互作用, 但实际上不然。两个相邻的ROF粒子间相互的影响可由图11表示。在均一的外部应力场 σ_0 作用下, 当粒子A和粒子B相互接近时, 在A粒子的赤道面位置产生值为 σ_{PA}

的压应力, 在距离 d 外的粒子B界面点Q处减为 σ_{QA} ; 因此粒子B所受的实际压力为 $\sigma_{QB} - \sigma_{QA}$, 同样A粒子所受的压力实际为 $\sigma_{PA} - \sigma_{PB}$; 在子午线方向也有同样的应力下降。这种因粒子相互接近而应力强度降低的现象随共混物组成比的接近, 粒子间距下降而愈加显著, 即粒子含量增加到一定程度会使增韧效果变差, 这与Kurauchi的结论是一致的。

当共混物组成不变时单独分析填料粒径的影响, 理论上粒径变化时应力集中程度是不变的, 但实际上小粒子对于韧性的提高较为有利。PC/PS体系的实验结果证明了这一点。采用不同的混炼温度可使在相同的组成下获得直径相差 ~ 5 倍的两组分散效果, 力学性能测试的结果见表1。显然, 分散相粒径较大的共混物的断裂伸长率较低, 但粒径不是决定是否增韧的关键因素。

表 1 PC/PS体系的共混温度(T_{mix})、
平均粒径及力学性能

PC (%)	PS (%)	T_{mix} (°C)	σ_y (MPa)	E_p (%)	D (μm)
100	0	270	75	79	—
90	10	270	68	124	<0.3
80	20	270	65	84	$0.5 \sim 1.0$
100	0	320	74	74	—
90	10	320	74	103	$0.5 \sim 1.0$

以上的分析是在界面粘接良好的假设下进行的, 但实际上界面粘接并不是理想的。由于界面是应力传递的基础, 所以界面粘接的好坏对粒子的冷拉会有直接影响。

Nylon-6/AS是脆性粒子韧性基体的组合, 按照 $(\sigma_z - \sigma_x)^2 - \sigma_x$ 判据应该具有增韧效果, 但实际上不然, 其原因就在于在AS微粒两极的拉应力值很高($\sigma_z = 88 \text{ MPa}$), 当界面粘接力小于 σ_z 时, 就会在微粒的两极首先发生界面脱粘, 这样就破坏了原有的三维应力场, 无法达到使AS屈服的要求。Inoue等人在Nylon-6/AS共混物中添加相容剂 SMA (Poly(styrene-co-maleic anhydride)) 后

共混物的冲击强度明显提高(图12、13), 这被归因于相容剂有助于两相之间的应力传递, 促使AS发生脆-韧性转变。红外光谱分析表明有 Nylon-SMA 接枝共聚物形成, 支持上述观点。

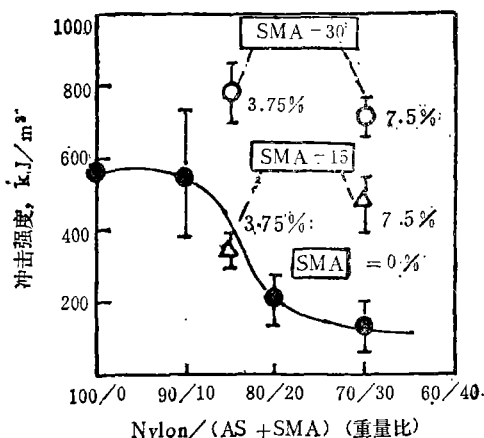


图 12 冲击强度与组成的关系

●—Nylon/AS; △—Nylon/(AS+SMA-15);
○—Nylon/(AS+SMA-30)

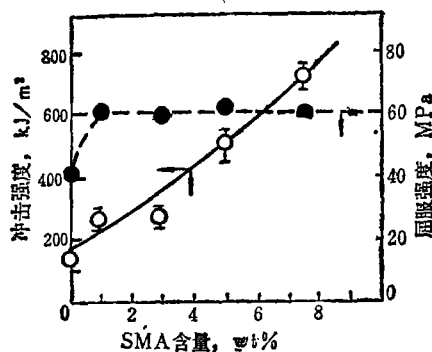


图 13 Nylon/(AS+SMA-30)70/30

共混物的冲击强度(○)和屈服强度(●)与组成的关系

四、展 望

以上我们简要回顾了橡胶增韧脆性塑料的机理, 着重介绍了ROF增韧的理论、方法

和影响因素。两者相互对比,有以下的不同:

1. 增韧剂种类不同:前者是橡胶或热塑弹性体材料,模量极低,易于挠曲,流动性差;后者是脆性塑料,模量高,几乎不发生塑性形变,流动性好。

2. 增韧的对象不同:前者可增韧脆性或韧性材料;后者则要求基体有一定的韧性。

3. 增韧剂含量变化的效果不同:前者含量增加韧性一直增加;后者有一合适的增韧范围,超过这一范围后没有增韧效果。

4. 复合体系的性能不同:前者在提高材料韧性的同时使材料模量、强度、热变形温度等大幅度降低;后者则在提高材料韧性的同时提高材料的模量、强度和热变形温度。

5. 韧性提高的原因不同:前者增韧效果是橡胶颗粒起应力集中体的作用,诱发基体剪切屈服和银纹化,吸收塑性能;后者是增韧剂在基体应力的作用下发生塑性形变吸收塑性能。

由上述不同点可知,ROF增韧是完全不同于橡胶增韧的一种塑料增韧的新途径。它

的研究不仅具有理论价值,而且具有实际意义。因为这种方法可以在提高韧性的同时提高材料的强度、刚性和耐热性,而且没有加工性能下降的不足,这意味着有可能从廉价的原材料出发,得到价格低廉、成型加工性良好的高性能聚合物合金,甚至有可能取代价格高、加工性能差的现行材料作为工程塑料使用。

参 考 文 献

- [1] Mertz, E. H., Claver, G. C. and Baer, M. J., *J. Polym. Sci.*, 1956, 22, 325.
- [2] Newman, S. and Strella, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, 9, 2297.
- [3] Schmitt, J. and Kesula, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1960, 3, 132.
- [4] Bucknall, C. B., *J. Mat. Sci.*, 1972, 7, 203.
- [5] Kurauchi, T. and Ohta, T., *J. Mat. Sci.*, 1984, 19, 1699—1709.
- [6] Matsushige, K., Radcliffe, S. V. and Baer, E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, 20, 1853.
- [7] Koo, K-K, Inoue, T. and Miyasaka, K., *Polym. Eng. Sci.*, 1985, 25, 741.
- [8] 藤田祐二, Koo, K-K, Angola, J. C., 井上隆, 酒井哲也, 高分子论文集, 1986, 43, 119—131.
- [9] Angola, J. C., Fujita, Y., Sakai, T. and Inoue, T., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1988, 26, 807—816.

Non-elastomer-modified Plastics—A New Route to Plastic Toughening

Li Dongming and Qi Zongneng

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing)

Summary This is a review on polymer toughening by non-elastomer. The toughening mechanisms of rubber-modified plastics are reviewed first. Then the concept of Rigid Organic Filler(ROF)and Cold-drawing, and methods of analysing the toughened system are introduced, and experiments in polymer blends consisting of brittle polymer particles dispersed in ductile polymers are cited to explain them. By comparison with the toughening mechanisms of rubber-modified plastics, it is concluded that toughening by such non-elastomer is a new mechanism and is a potential new route to toughened plastics.

Key words Toughening mechanism, Rigid organic filler, Cold drawing concept