

核-壳型弹性体对热塑性树脂的增韧

任照玉 于在璋 李伯耿

(浙江大学高分子系, 杭州, 310027)

提要 本文阐述了橡胶微粒对热塑性树脂的增韧机理, 以及核-壳弹性体对塑料共混物性能的影响。其目的是为合成抗冲改性用核-壳弹性体提供参考。

关键词 热塑性塑料, 增韧, 抗冲, 核-壳弹性体

1 核-壳型弹性体对热塑性树脂的增韧机理

核-壳型弹性体是指粒子的核与壳分别富集着不同高分子成分的弹性体。具有橡胶核芯和塑料壳层粒子结构的弹性体, 如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(MBS)、丙烯酸酯类共聚物树脂(ACR)等, 它们应用于热塑性树脂的增韧, 大大拓展了热塑性树脂的应用领域。通常, 对塑料的增韧有两种方法, 刚性有机或无机填料的增韧和弹性体的增韧。刚性有机或无机填料微粒的增韧, 是非弹性体增韧, 是1984年才出现的增韧塑料新思想^[1]。

本文仅对橡胶弹性体增韧脆性聚合物的机理进行回顾、探讨。

许多学者对橡胶微粒增韧性塑料的机理进行了深入而细致的研究, 分别提出了微裂纹理论、多重裂纹理论、屈服膨胀理论、次级转变理论、银纹支化机理、韧化机理、银纹-剪切带理论等。这些机理虽然都有不尽完善之处, 但相比之下, Bucknall^[2]的银纹-剪切带理论最能合理地解释橡胶增韧塑料体系中出现的各种现象, 从而指导制备出韧性良好的聚合物材料。

以下简述几种增韧机理。

1.1 多重裂纹理论

Schmitt 和 Keskula^[3]认为, 塑料相中的橡胶微粒起应力集中体的作用, 诱发大量银纹, 产

生的银纹消耗大量能量, 并且所产生的大量小裂纹的应力场互相干扰而导致裂纹终止。

该机理无法解释某些体系在拉伸屈服试验中表现出来的明显细颈现象, 也未能充分考虑橡胶粒子终止裂纹的作用。

1.2 屈服膨胀理论

Newman 和 Strella^[4]的分析表明, 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压力, 趋向于增加塑料相的自由体积, 降低其玻璃化温度, 促进玻璃态的冷流而得以增韧。但理论研究表明, 由以上张应力引起的 T_g 降低仅仅为10℃左右。

该机理难以解释应力发白、密度改变、不出现细颈明显伸长等特征。

1.3 银纹-剪切带理论^[2]

在塑料和橡胶的共混物中剪切屈服和银纹化是同时存在的, 当材料受力时, 橡胶粒子作为应力集中体诱发大量的银纹或剪切带, 消耗大量能量而增韧; 同时, 橡胶粒子和剪切带均可终止银纹, 阻止其扩展成裂纹, 而使材料增韧。

但在不同的橡胶增韧塑料体系内这两种作



任照玉 男, 1965年出生, 1986年大学毕业于成都科技大学高分子化工专业, 毕业后在齐鲁石化公司研究院工作, 从事于核-壳复合乳液的研究工作, 现在浙江大学高分子系攻读硕士学位。

用的贡献是不一样的。Nielsen^[5]用小角 X-线散射(SAXS)的研究结果证明,高抗冲聚苯乙烯(HIPS)试样在应变8%时散射强度约为无应变状态下的100倍,而 ABS 试样则远不如 HIPS 的变化明显,说明裂纹化对 ABS 形变只有较小的贡献,因为裂纹的空隙-纤状结构才产生小角散射。

该机理未能提供银纹终止作用的详细机理,对橡胶颗粒引发多重裂纹也缺乏严格的数学处理。

2 核-壳型弹性体对塑料共混物性能的影响

2.1 核-壳弹性体对塑料共混物光学性能的影响

对于非均相体系,Conaghan 等^[6]从复杂的两相聚合物体系的光散射中,经过简化,得出当球形粒子直径呈单分散分布时的非相干散射公式:

$$I/I_0 = \exp(-\tau x) \tag{1}$$

$$\tau/\varphi_1 = 3k/2d_p \tag{2}$$

式中 $I、I_0$ ——透射和入射光强;

τ ——浊度;

x ——样品厚度;

φ_1 ——分散相体积分数;

k ——散射系数;

d_p ——粒子直径。

从(1),(2)式可以看出,随粒子直径的增大体系浊度增大。

资料[7]表明,若两相的折光指数配合得很好,则当分散相的粒子粒径小于可见光波长0.37 μm 时透明度与粒径大小的依赖关系不明显。Keskkula 等^[8]研究了 MBS/PVC 共混体系浊度与分散相粒子大小的关系,认为在粒径小于0.5 μm 范围内,体系比浊度线性地增大;而粒径大小0.05 μm 时,即使两相的折光指数比值达1.05,体系浊度仍很小。

Ryan^[9]认为多相塑料的透明性可通过降

低分散相的粒子直径或通过调节两相的折光指数来改善。当两相折光指数不匹配时,粒径减小,透明度提高;当折光指数匹配时,粒径增大对透明度影响不大。

对于橡胶增韧的塑料体系,为保证其透明度,首先考虑折光指数的匹配性。资料^[10~12]表明,若两相折光指数差小于0.009,则可消除相间的光散射,达到透明的目的。

共聚物的折光指数具有组分的重量分率加和性^[10],因而可得出核-壳粒子中橡胶相和塑料相各自的折光指数以及核-壳粒子的折光指数。

作为透明橡胶增韧塑料制品,应力泛白也是一个重要的性能。Ohtsuka^[13]认为,应力泛白是由于塑料相中聚集的改性剂粒子的分离而形成的空隙所造成;改性剂粒子分散均匀,制品应力泛白降低。Bucknall^[14]从对冲击改性聚苯乙烯的研究断定,应力泛白是由于形成微裂纹所引起的,Takkaki^[15]则认为,即使两相的折光指数相匹配,由于橡胶和塑料的热膨胀系数不同,共混物在加工后冷却过程中,当橡胶的内诱导力大于橡胶与基体间的粘接力时,橡胶从基体中脱落,形成空穴,界面折射造成透明度下降,为此解决的方法是增加两相间的粘接力,通过提高核-壳接枝共聚物的接枝率可达到此目的。

综上所述,为得到透明性能良好的材料,首先使各相间折光指数相匹配;其次是尽可能地降低分散相的粒子直径,再次是增加分散相(核-壳共聚物)与基体树脂的相容性,以及核-壳共聚物中壳层单体在核上的接枝率。

2.2 核-壳型弹性体对塑料共混物抗冲性能的影响

2.2.1 橡胶相的玻璃化温度 Смирнова^[16]等的研究表明,弹性体 T_g 为-50℃的 MBS 比 T_g 为-70℃的 MBS 对 PVC 的增韧效果显著得多。

多组分弹性体的玻璃化转变温度可用下式计算:

$$1/T_g = W_{aa}P_{aa}/(T_g)_{aa} + [W_aP_{ab} + W_bP_{ba}]$$

$$/(T_g)_{ab} + W_b P_{bb}/(T_g)_{bb} \quad (3)$$

式中 T_g ——玻璃化温度；

W ——重量分数；

P ——成键几率；

a, b ——表示两种单体。

当 P_{ab} 很小时,则上式可简化为:

$$1/T_g \cong W_a/(T_g)_{aa} + W_b/(T_g)_{bb} \quad (4)$$

也可采用下式^[18]计算共聚物的玻璃化温度:

$$T_g = [T_{g1}(C_1 - 1) - C_2 K T_{g2}] / (C_2 - C_2 K - 1) \quad (5)$$

$$K = [ar_2 - \alpha g_2] / [ar_1 - \alpha g_2] = \Delta\alpha_2 / \Delta\alpha_1 \quad (6)$$

式中 K ——均聚物1和均聚物2在高弹态与玻璃态的膨胀系数之差的比值；

C ——共聚物中单体的重量分数；

r ——高弹态。

2.2.2 凝胶含量 橡胶的凝胶含量与其制备的接枝物性质有很大关系。凝胶含量低,橡胶增韧塑料体系受到冲击时,橡胶微粒受力易变形破碎而起不到有效的增韧作用;但凝胶含量过高则会使得橡胶微粒丧失弹性,也起不到有效的增韧作用。资料^[19]报道,在制备胶乳或接枝共聚物时,加入少量交联单体以提高橡胶相的凝胶含量,可以改善制品的透光性能。资料^[20]认为,从抗冲性能看,凝胶含量不低于80%;资料^[21,22]认为丁苯橡胶凝胶含量为70%~80%,溶胀度为15~25之间时,MBS/PVC 共混物的抗冲及透光性能最佳。

但过高的凝胶含量不利于抗冲,因为交联使得橡胶的 T_g 升高,交联橡胶的 T_g 可根据尼尔生近似经验方程^[23]计算:

$$T_g - T_{g0} = 3.9 \times 10^4 / M_c \quad (7)$$

T_g 和 T_{g0} 分别为交联和非交联聚合物的玻璃化温度; M_c 为有效链平均分子量。

2.2.3 橡胶粒径 一般说来,橡胶粒子直径增大应能提高体系的抗冲性能,但过大的粒子导致粒子间距离过大,不能起到终止银纹的协同

效应。

沈家瑞等^[24]认为,橡胶粒径为0.1 μm 时,ACR/PVC 可获得最佳抗冲强度。资料^[3~25]表明,MBS 增韧 PVC 主要依靠剪切带效应原理,所以橡胶粒径中需在0.1 μm 以下。张邦华^[26]的研究表明,ACR/PVC 体系中,ACR 粒径为0.6~1.2 μm 时,才能获得最大冲击效率。

由上可见,各文献报道所用橡胶粒子直径对抗冲性能的贡献不尽相同,但从对光学性能的影响考虑,所用橡胶粒子直径最高不能超过0.2 μm 。

2.2.4 壳层单体在核上的接枝率 橡胶增韧塑料,两者应该部分互容。一般来说,接枝聚合物的接枝率过低,橡胶相和壳层聚合物之间出现相分离,近似于均聚物共混;而接枝率太高,两者相容性又太好,破坏了弹性微相区的存在;两种情况均不能起到良好的抗冲改性效果。

Смирнова^[28]等认为,接枝率为80%之前,随接枝率提高 MBS/PVC 的抗冲强度也提高。

不仅如此,不同粒径的橡胶核相对应的接枝率也不同,共混物才能得到最佳的抗冲性能^[29,30]。资料^[30]给出了接枝率与抗冲强度之间的关系曲线(见图1)。

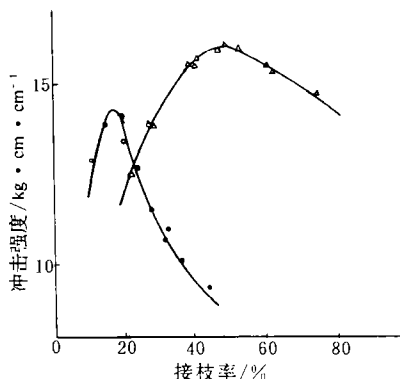


图1 接枝率与共混物抗冲强度的关系

○ 0.2 μm 丁苯胶乳
△ 0.3 μm 丁苯胶乳

2.2.5 核-壳型聚合物的核/壳比 核-壳聚合物中橡胶相的多少是提高橡胶增韧塑料体系抗

冲强度的关键因素之一。一般情况下,橡胶量增加抗冲性能提高,但过高使得壳层单体相对减少,致使与塑料基体的相容性不好,不能形成有效的剪切带,导致抗冲强度下降。Щеппук^[31]的研究表明,共聚物中含有65%以上的弹性体导致刚性外壳不能完全覆盖弹性体中心,致使材料难以均匀地分散在PVC基体中,起不到良好的增韧效果。资料^[32]表明,当MBS中丁苯胶(SBR)含量由50%上升至60%、70%时,MBS/PVC的抗冲强度提高,但大于70%时增韧效果反而下降。

核/壳比对壳层厚度有很大影响,资料^[33]介绍,大约0.01 μm 厚度的苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAM)壳层才足以防止ABS中橡胶粒子的聚集。Смирнова^[28]等认为,MBS的壳层厚度应大于0.005 μm ,橡胶粒子才能在基体树脂中良好分散。

2.3 具有多重结构的核-壳聚合物对共混物性能的影响

2.3.1 簇状结构 由于抗冲改性剂的折光指数与基体的折光指数很难达到较好地统一,随着橡胶粒子直径的增大共混物的透光性能下降。

资料^[34]提出了透明性和抗冲性兼优的PVC与MBS共混物的结构设想,称为簇状结构(cluster),示意图如图2。

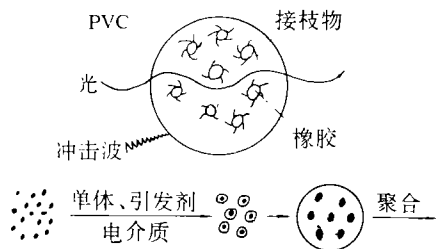


图2 簇状结构改性剂粒子形成过程及结构示意图

由几个丁苯胶芯凝聚成一个0.2~0.3 μm 粒径的粒子,光线仍可通过,而凝聚粒子可耐高抗冲。

资料^[34~36]中用小于0.1 μm 粒径的胶乳接枝聚合苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯,至一定转化率时,使其凝聚成簇状粒子制得具有优良的透明度的聚氯乙烯用抗冲改性剂。

2.3.2 多层结构 在橡胶增韧塑料体系中,近年来出现了一类新的抗冲改性剂,它具有多层结构。资料^[37]报道,以聚丙烯酸丁酯为芯,丙烯酸(正丁酯、2-乙基己酯)为中心层,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为最外层的粒子结构的树脂与PVC共混,可制得具有良好的光泽性和透明性的材料。资料^[38]报道了德国BASF公司ACR制法,丙烯酸丁酯和三环十二烷醇聚合成的核,再接枝聚合丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯等,然后接枝聚合甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、苯乙烯,得到产物与PVC共混,其耐候性和抗冲性都很好。资料^[39]介绍,丙烯酸丁酯、交联剂及 T_g 高于室温的另一单体共聚制得种子,用丙烯酸正丁酯和另一单体组成的混合物制成橡胶中间层,由苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯制成外壳层,所得树脂与PV共混后,可提高PVC的抗冲强度近20倍。

簇状粒子结构的核-壳弹性体对塑料既起到了高的增韧作用,而又保证了塑料共混体系的透光性能,它适用于高抗冲透明塑料制品的改性。多层结构的核-壳弹性体,其内部的刚性核起到了增强橡胶的作用,使得核-壳弹性体有效地增韧塑料。

3 参考文献

- 1 Kuranohi T and Ohno t. J. Mater. Sci, 1984, 19: 1699
- 2 Bucknall C B, et al. J. Mater. Sci, 1972, 7: 1443
- 3 Schmitt J and Keskula H. J. Appl. Polym. Sci, 1960, 3: 132
- 4 Newman S and Strella S. J. Appl. Polym. Sci, 1965, 9: 2297
- 5 I. E Nielsen, et al. J. Polym. Sci, Polym. Phys, 1974, 12: 1239
- 6 B F Conagghan and S L Roson. Polym. Eng. sci, 1972, 12: 2: 134
- 7 Nass I. I. 聚氯乙烯大全. 北京. 化学工业出版社, 1983
- 8 Keskkula H, et al. Appl. Polym. Symp. 7, Keskkula, H, (ed.), interscience, New York 1968

- 9 C. F. ryan, papeer presented on June 6~7, 1969, et the
seminar of Brooklyn Polytechnic institute
- 10 Mark H F, et al. Encyclopedia of Polymer Science and
Technology, supplement Vol. 1, P307, John Wiley and
Sons, Inc, New York, 1976
- 11 Gesler B D. J. Appl. Polym. Sci, 1967, Vol. 11, 2499
- 12 Rosen S L. Polym. Eng. Sci, 1967, 7(2): 115
- 13 Ohtsuka S. Soc. Plast. Eng, Annual technical conference,
May 1967
- 14 Bucknall C B, Smith R R, Polymer, 1965, 6 437
- 15 A Takkaki, H Hosoi, and K Saito, Plastics Engineering,
1986, Vol. 42, No. 9, P45~48
- 16 К. И. Смирнова, В. И. Лебедев, Механика композитных
материалов, 1988, 3, С. 547
- 17 Hans -Georg Elias, Macromolecules; Structure and prop-
erties, Plenum press INC 1977, 235
- 18 张开, 高分子物理学, 北京: 化学工业出版社, 1981
- 19 Schildknecht C E and Skoist (ed.) I, Polymerization Pro-
cesses, Chapt 8, John wiley and sons, New York 1977
- 20 Ikeda, Satoru, Kamiya, Akira, et al. Kokai Tokkyo Koho
Jp, 1979, 7454~7492
- 21 日本公开特许公报, 昭47-15700
- 22 日本公开特许公报, 昭46-9474
- 23 (美) 尼尔生, 高分子和复合材料力学性能, 北京: 轻工业
出版社, 1981, P17
- 24 沈家瑞等. 塑料工业, 1988, 2: 36~40
- 25 Petrich R. Polymer Eng. Sci, 1973, 13(4): 248
- 26 张邦华. 高分子材料科学与工程, 1987, 5: 49~55
- 27 塑料. 1980, 2: 77
- 28 К. И. Смирнова, Заварова Т. В., Выход. соед., 1982, Т.
XXIV, NO. 4, С. 742
- 29 张贤德等. 塑料工业, 1981, 3: 13
- 30 荒川兴二, 长井晴夫. 高分子论文集, Vol. 33, No. 2: 70~
76
- 31 Шевчук, И. М. др, Общество "Знание", 1977, С. 19
- 32 何培新. 合成树脂及塑料, 1988, 3: 56
- 33 孙载坚. 塑料增韧, 北京: 化学工业出版社, 1982
- 34 USP, 3, 426, 103
- 35 USP, 3, 579, 612
- 36 British P, 1046646
- 37 日本公开特许公报, 昭61-258850
- 38 张翠兰. 聚氯乙烯, 1983, 6: 54~59
- 39 栾瑛洁. 聚氯乙烯, 1983, 3: 51

Core - Shell Elastomers Toughen Thermoplastic Plastics

Ren Zhaoyu, Yu Zaizhang, Li Bogeng

(Macromolecule department of Zhejiang University, Hang Zhou 310027)

Summary This review expatiates on the mechanism for rubber particle to toughen thermo-
plastic plastics and the effect of the core - shell elastomer on the property of plastic blends. It is
referece to synthesize core - shell elastomers for impact modifier.

Key words Thermoplastic, Toughen, Impact, Core - shell elastomers, Core - shell parti-
cles

(上接第161页)

Recent Development of Waterborne Polyurethanes

Cao Kun, Wu Jianfen, Sun Jianzhong, Gu Peiyun

(Polymer Sci. and Eng. Dept., Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

Summary Recent development of waterborne polyurethanes (PU) at home and abroad were
reviewed in a systematic way, according to its syntheses, aqueous dispersion and film perporities.
Moreover, perhaps most importantly, the quality of these waterborne PU has made them very
suitable for a myriad of application areas.

Key words Waterborne polyurethanes, Coatings, Adhesives