

高抗冲聚苯乙烯的增韧机理*

杨军** 刘万军 刘景江

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

提要 概述了以高抗冲聚苯乙烯(HIPS)为中心的有关橡胶增韧机理的理论, 并且总结了界面性能、粒子尺寸、粒子间距及缠结密度等因素对橡胶/高分子共混体系性能的影响。

关键词 橡胶增韧机理, 逾渗, 空化, 银纹化, 剪切屈服

自从 Ostromislensky 于 1927 年申请了第一个增韧聚苯乙烯的技术专利到 1952 年 Dow 化学公司最终成功地开发了连续生产高抗冲聚苯乙烯的新工艺为止^[1~4], 这期间的一系列发明掀开了塑料工业史上的一个新篇章。从此, 聚苯乙烯(PS)这种由于脆性而限制其应用的高分子材料以增韧聚苯乙烯的新面貌被广泛地用于包装、器械、家用电器和玩具等许多领域。其消耗量逐年增加, 仅以 1985 年的统计结果表明^[5], HIPS 和 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物)的年用量分别达到 3×10^6 t 和 1.5×10^6 t, 从而使聚苯乙烯成为仅次于低密度聚乙烯(LDPE)和聚氯乙烯(PVC)的第三大通用塑料。高抗冲聚苯乙烯是通过在搅拌条件下自由基引发聚合含有 7%~8% 橡胶的苯乙烯溶液, 最终得到以 PS 为连续相、橡胶为分散相的两相高分子体系^[6]。它的发明不仅对聚苯乙烯的应用起了极大的推动作用, 而且这种橡胶增韧的原理已被广泛地应用于其他塑料品种, 其范围从聚丙烯到环氧树脂。与此同时, 以 HIPS 为核心的橡胶增韧机理的研究在学术界引起了极大的兴趣, 提出了许多观点和模型予以解释。目前, 这方面的研究仍在持续而深入地进行着。本文先对橡胶增韧机理作一定性的总结, 然后从结构和性能的关系方面结合文献的数据作一半定量的描述, 以使读者对该领域有一个较全面的了解。

1 橡胶增韧机理

图 1 表明在 HIPS 中, PS 为连续相(白

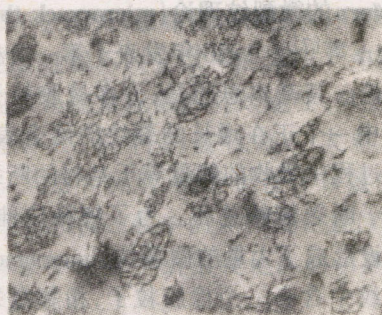


图 1 高抗冲聚苯乙烯的微观形态结构^[27]

区), 橡胶(黑区)以球形粒子的方式均匀分散于其中, 并且有大量的 PS 被分割包藏于橡胶粒子中, 形成所谓的细胞结构(cell structure)。表 1 说明在不过分降低 PS 的刚度和强度的同时, HIPS 的拉伸断裂伸长率和 Izod 缺口冲击强度与 PS 相比分别提高了近 20 倍和 4.5 倍。为什么 HIPS 的韧性获得了大幅度提高, 对这个问题的回答正是橡胶增韧机理的出发点和最终目的。



杨军 博士生。1970 年生于吉林省长春市, 1992 年毕业于浙江大学化学系高分子化学及物理专业, 同年考入中国科学院长春应用化学研究所攻读硕士学位, 1995 年直接攻读博士学位。研究方向为高分子多相体系中有关增韧机理和断裂力学方面的内容。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人。

表 1 典型聚苯乙烯和高抗冲聚苯乙烯的性能比较^[6]

性 能	PS	HIPS
拉伸模量/GPa	3.5	1.6
拉伸屈服强度/MPa	—	17.5
拉伸屈服伸长率/%	屈服	2
拉伸断裂强度/MPa	54	21
拉伸断裂伸长率/%	2.1	40
Izod 缺口冲击强度/J·cm ⁻¹	1.0	4.5
软化点/℃	100	96
透光性	透明	不透明

1.1 Merz 的微裂纹理论(microcrack theory)

Merz 等^[7]于 1956 年发表了第一个橡胶增韧的理论。其基本思想是,许多橡胶粒子联结着基材中一个正在增长的裂纹的两个表面,于是断裂过程中吸收的能量等于基材的断裂能和橡胶粒子断裂能的总和。为了解释拉伸屈服,必须假设形成了大量的微裂纹(microcrack),每个微裂纹中含有一个橡胶粒子,相邻微裂纹之间被一层聚苯乙烯间隔开。大拉伸形变可以通过微裂纹的张开、橡胶粒子的伸长以及聚苯乙烯层的失稳而发生。这个理论解释了许多实验现象。Merz 指出 HIPS 的应力发白是由于微裂纹引起的光散射造成的,微裂纹的张开为大应变形变提供了可能性,橡胶粒子的桥联作用要求其具有弹性和与基材的良好粘接性,并指出 HIPS 的密度在拉伸试验后由于空穴的形成而降低了 8%。

这个理论的主要缺陷是将韧性提高的原因偏重橡胶的作用而忽视了基材所起的作用,所以很快就被淘汰了。

1.2 多重银纹理论(multiple crazing theory)

这个理论是 Bucknall 和 Smith 于 1956 年提出来的^[8],是 Merz 微裂纹理论的发展。其主要不同点是将应力发白归因于银纹(craze)而不是裂纹(crack)。银纹是由裂纹体内高度取向的分子链束构成的微纤和空洞组成的,是造成 HIPS 硬弹性行为的原因^[9]。如图 2 所示, HIPS 的拉伸曲线和回复曲线形成较大滞后圈,弹性回复率达到 90% 以上。这种相似的行为

在 PP 中也被观察到,所不同的是 PP 的硬弹性来源于晶片的弹性弯曲,而 HIPS 则是由于形成了分子链束构成的微纤。图 3 显示了典型的 PS 裂缝尖端部位剖面图,其中阴影部分代表裂纹体,其体积要比裂缝本身大得多,这是由裂缝尖端应力场引起的。裂纹尖端向基体内生长的同时伴随着银纹丝的断裂。

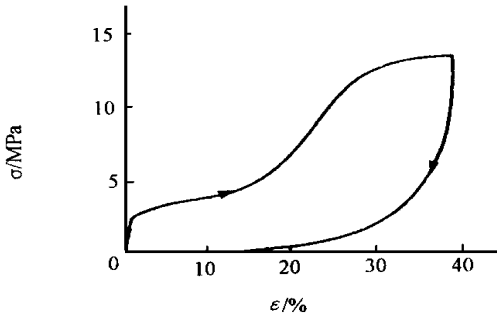


图 2 HIPS 的硬弹性行为^[9]

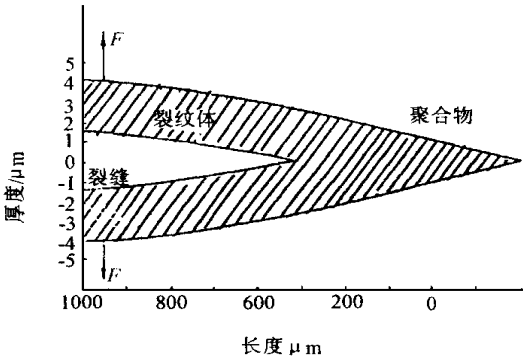


图 3 PS 裂缝尖端部位剖面图^[9]

这个理论的基本观点是橡胶粒子作为应力集中点既能引发银纹又能控制其增长。在拉伸应力下,银纹引发于最大主应变点,一般是在橡胶粒子的赤道附近,然后沿最大主应变平面向外增长;银纹的终止是由于其尖端的应力集中降至银纹增长的临界值或者银纹前端遇到一个大的橡胶粒子或其他障碍物。拉伸和冲击试验中所吸收的大量能量正是基材中大量多重银纹造成的。

多重银纹理论已被许多实验所证

实^[8, 10~13], 并成功地解释了 HIPS 的冲击和拉伸性能。但在单轴拉伸试验中 ABS 和增韧 PVC 显示出明显的成颈现象, 尤其在以 PVC 为基材的材料中这种成颈的出现并未伴有应力发白。为了解释这一特殊现象, 剪切屈服机理必须被考虑进去。

1.3 剪切屈服理论 (shear yielding theory)

这个理论是由 Newman 和 Strella 提出来的^[14, 15]。其主要观点是橡胶粒子的应力集中所引起基材的剪切屈服是韧性提高的原因。它解释了一些实验结果, 尤其是对橡胶增韧 PVC 体系, 但对其他体系中的应力发白、密度变化、拉伸过程中没有细颈等现象的解释遇到了困难。如图 4 所示, HIPS 的体积应变与纵向拉伸应变呈线性关系, 斜率近似为 1, 说明在 HIPS 中主要形成了银纹。而在增韧 PVC 中, 这种直线的斜率近似为 0, 说明在 PVC 中以形成剪切带为主, 拉伸过程中体积不变。

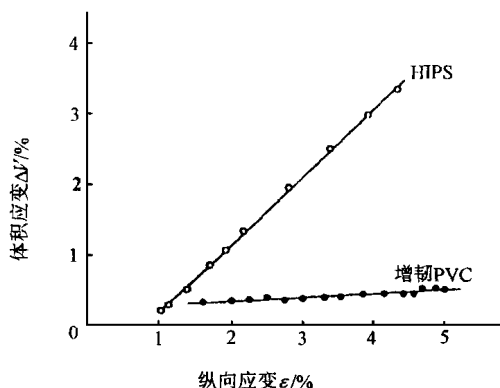


图 4 HIPS 和增韧 PVC 的体积变化与纵向拉伸应变的关系^[9]

1.4 剪切带和银纹共存理论 (crazing with shear yielding)

这个理论是多重银纹理论和剪切屈服理论的有机结合^[9]。其基本观点是, 银纹和剪切带是材料在冲击过程中同时存在的消耗能量的两种方式, 只是由于材料以及条件的差异而表现出不同的形式。以 HIPS 和 ABS 为例, 在 HIPS 中银纹化起主导作用, 剪切屈服贡献极小, 所以

宏观表现出应力发白; 而在 ABS 中, 两者的比例相当, 于是 ABS 在破坏过程中同时存在应力发白和细颈现象。Jang^[16]认为银纹化和剪切屈服是两个相互竞争的机制。当银纹引发应力 σ_{cr} 小于剪切屈服引发应力 σ_{sh} 时, 断裂方式以银纹为主呈脆性; 当 $\sigma_{cr} > \sigma_{sh}$ 时, 剪切屈服为主要的形变方式, 材料韧性断裂; 当 $\sigma_{cr} = \sigma_{sh}$ 时, 发生脆韧转变。

银纹是由正应力引起的, 剪切屈服是由剪应力引起的。银纹在 T_g 附近退火后会消失, 剪切带不会消失; 银纹化过程伴有体积增加, 而剪切屈服过程不改变试样的体积。并且指出, 剪切屈服是能量耗散的有效途径, 只有剪切屈服机理存在, 材料的韧性才会大幅度的提高^[17]。如图 5 所示, 随着弹性体含量的增加, PS 在单轴拉伸过程中的体积变化逐渐趋于 0, 说明体系中发生了由银纹化向剪切屈服的转化。

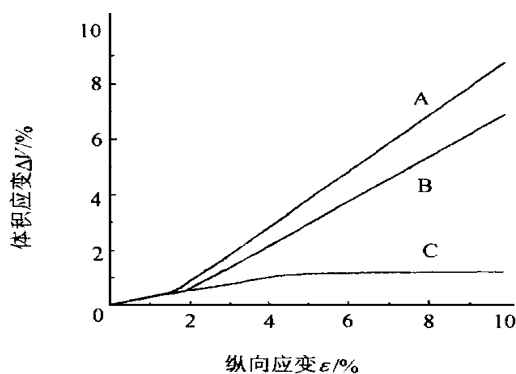


图 5 增韧 PS 体积变化与纵向拉伸应变的关系^[35]
(A→C 橡胶的质量分数为 40%、50%、60%)

1.5 空穴化理论 (cavitation)

空穴化是指发生在橡胶粒子内部或橡胶粒子与基材界面间的空洞化现象。它是由于在外力作用下, 分散相橡胶粒子由于应力集中, 引起周围基体的三维张应力, 橡胶粒子通过空化及界面脱粘释放其弹性应变能的过程。空化本身不能构成材料脆韧转变, 它只是导致材料从平面应变向平面应力的转化, 从而引发剪切屈服,

阻止裂纹进一步扩展,消耗大量能量,使材料的韧性得以提高。

这个观点是 Yee 等^[18] 在研究弹性体改性环氧树脂体系中提出的。后来,Okamoto 等^[19] 在 HIPS 中也发现了橡胶空穴化的现象,并指出橡胶粒子的空穴化发生在聚苯乙烯银纹化之后。我国漆宗能等^[17] 在 PP/EPDM 共混体系中发现其破坏方式由银纹、空洞化转变为剪切屈服的过程。

1.6 逾渗理论(percolation model)

这个理论是由吴守恒^[20, 21] 最早提出的,后来我国也有类似的结果发表^[22, 23],但较繁琐。如图 6 所示,从 A→D,随着单位体积内粒子数目的增加,粒子间距缩小,最终形成了所谓的逾渗通道,引起了材料的脆韧转变。

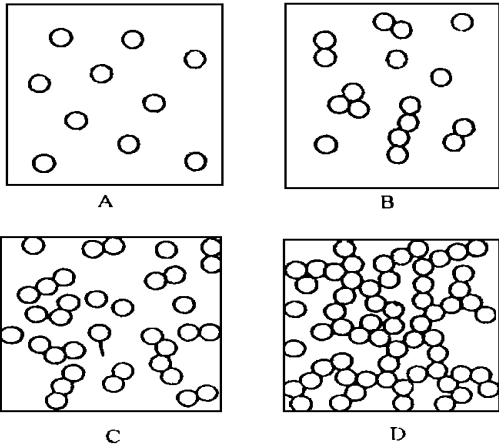


图 6 逾渗理论示意图^[21]

吴在其理论中提出了临界基材韧带厚度(τ_c)的概念,他将粒子间面对面的距离定义为基材韧带厚度(τ),当 $\tau < \tau_c$ 时,材料以韧性方式断裂;当 $\tau > \tau_c$ 时,脆断。冲击过程中,薄的韧带先屈服,厚的韧带不屈服,但若厚的韧带被许多薄的韧带包围,则当周围韧带由于屈服而释放掉三维张应力后也会导致厚韧带的屈服。当剪切带按以上方式传播并贯穿整个形变区时,韧性行为发生。这样,就可以把剪切带的增长及传播按薄韧带的连通(即逾渗)来描述,并

在 nylon/rubber 体系中成功地描述了断裂韧性和橡胶体积分数间的标度律关系,求得临界指数 $g = 0.45 \pm 0.06$ 。

目前这一理论仍在发展中,在 HIPS 体系中未见报道。

2 影响橡胶/高分子共混体系断裂韧性的因素

决定橡胶增韧体系韧性的影响因素可分为内部因素和外部因素两个方面。内部因素包括基材的分子量、界面粘接、橡胶粒子半径及其分布、粒子间距、橡胶粒子形态及橡胶品种的差异、基材的缠结密度等因素;外部因素包括样品的尺寸、缺口的几何形状、试验的速度和温度、加工过程中的热历史以及退火、老化等方面。这里仅讨论几个主要的内部因素。

2.1 界面粘接性能(interfacial adhesion)

橡胶粒子和基材间要达到一定的粘接强度一直被认为是橡胶增韧体系获得高冲击韧性的前提条件。大量的文献^[24~27] 证实,较弱的界面性能使得橡胶粒子的作用等同于无机填料,对韧性的提高没有明显效果,应力集中很容易引起宏观剥离。目前,人们无论用核-壳粒子,还是嵌段、接枝共聚物增容以及反应共混、偶联等技术,其基本出发点都是为了改善界面性能。Durst 等^[28] 在研究 PS/SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物)共混物时发现,随着 SBS 中 S 部分含量的增加,冲击韧性有一最大值,然后降低。他将这种现象解释为由于界面张力的

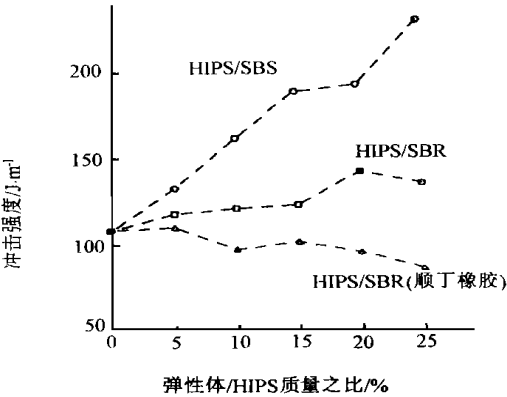


图 7 不同弹性体的加入对 HIPS 韧性的影响^[27]

下降使得橡胶分散为更小的粒子而失去了增韧作用。笔者在用 SBS、SBR(丁苯橡胶)、BR 分别与 HIPS 共混时,发现由于界面性能不同而引起材料性能的变化。如图 7 所示,相同含量的 SBS 和 SBR 的加入,使得 HIPS 的冲击强度获得进一步提高,而 BR 的加入却使 HIPS 的冲击强度变差。主要是由于 SBS 和 SBR 中含有 PS 成分,界面性能良好,而 BR 中没有 PS 成分,使得两相界面粘结太弱,引起了宏观分离。

由此可见,粘接强度、界面张力、平衡相区尺寸及韧性是相互影响的因素。至于有关界面强度最佳值的定量概念目前尚无定论。

2.2 橡胶粒子的尺寸

这方面的研究是比较多的^[29~32],已形成的基本观点是橡胶粒子的直径存在一临界值 R_c 和一最佳值 R_{opt} 。当 $R < R_c$ 时,橡胶粒子没有增韧作用;当 $R > R_{opt}$ 时,随着粒子直径的增加韧性下降;只有当 R 在 R_{opt} 附近时,才能获得最大的冲击韧性。在 PS 体系中,要求粒子尺寸 $\geq (1 \sim 2)\mu\text{m}$, Bucknall 报道^[9] 增韧 PS 的临界尺寸为 $0.8\mu\text{m}$ 。最佳尺寸范围在 $(2 \sim 3)\mu\text{m}$ 之间。

2.3 粒子间距

这方面的研究主要是由吴守恒^[20,33] 建立的,其重要之处是定义了临界基材韧带厚度的概念,并指出它是材料所固有的性质,不随粒子尺寸和橡胶体积分数而变,仅是温度、形变速率和试样尺寸的函数。而且给出以下公式:

$$R_c = \tau_c / [(\pi/6 \Phi_r)^{1/3} - 1] \quad (1)$$

式中 R_c 为临界橡胶粒子直径; τ_c 为临界基材韧带厚度; Φ_r 为橡胶体积分数。并由此提出了橡胶增韧的逾渗模型。式(1)的一个很重要的实际意义在于:如果基材的 τ_c 、橡胶粒子的 R_c 值已知,则可计算出需要加入的橡胶量 Φ_r ,减少了实验的盲目性。后来, Borggreve 等^[29] 在尼龙体系中给出了临界基材韧带厚度随温度变化的规律,证明了吴的理论。如图 8 所示,临界基材韧带厚度随着温度的升高而增加,在 T_g 附近趋于无穷大。文献报道 PS 的临界基材韧

带厚度为 $0.05\mu\text{m}$ ^[34]。

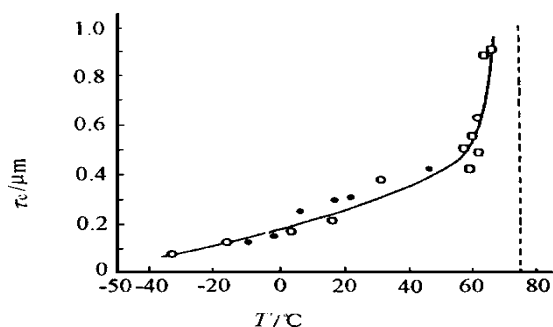


图 8 尼龙-6 的临界基材韧带厚度随温度的变化^[29]

2.4 基材的缠结密度

缠结密度的影响是基于以下两个方面的考虑,一是 Flory 提出的非晶态高聚物的“无规线团模型”,二是橡胶弹性理论中的交联网络模型。Flory 认为非晶态高聚物分子链的空间排列,无论是在非晶玻璃态,还是熔体或稀溶液中都一样,都是无规线团,线团分子间是无规缠结的,因而非晶态高聚物在凝聚态结构上是均相的,并非两相结构。然后利用橡胶理论将交联网变成缠结网,并指出其缠结密度是由熔融态决定的,材料的韧性是由缠结网在外力作用下伸长获得的^[34],并给出缠结密度的计算公式:

$$M_e = \rho R T / G_{no} \quad (2)$$

$$\nu_e = \rho R / M_e \quad (3)$$

式中 M_e ——缠结点间的分子量;

G_{no} ——橡胶的平台模量;

ν_e ——缠结密度;

ρ ——密度;

R ——气体常数。

在 PS 体系中发现宏观最大断裂应变 λ_{macro} 和缠结网的自然拉伸比 λ_{max} 有如下关系:

$$\lambda_{\text{macro}} = 0.6 \lambda_{\text{max}}$$

3 结束语

综上所述, HIPS 的韧性主要归因于外力作用下,橡胶粒子由于应力集中而引起的多重银纹,在高温低应变速率的情况下也能引发剪切屈服。为了获得良好的界面性能,最好选用含

有 PS 的共聚物或是以 PS 为壳的乳胶粒子, 粒子直径在 $(1 \sim 3) \mu\text{m}$ 之间, 粒子间距控制在 $0.05 \mu\text{m}$ 左右。虽然目前有关橡胶增韧机理的研究已很丰富, 但是, 尚没有理论或模型能将其统一起来作一系统的定量的说明。

4 参考文献

- Ostromislensky I I. US, 1 613 673. 1927
- Keskkula H, Platt A E, Boyer R F. Encyclopedia of Chemical Technology. 2nd edn. New York: 1969
- Amos J L. Polym Eng & Sci, 1974(1): 14
- Amos J L, et al. US, 2 694 692. 1954
- Riew C K. Rubber—Toughened Plastics. Washington DC: 1989. 15
- Bucknaill C B. Toughened Plastics. London: 1977
- Merz E H, Claver G C, Baer M. J Polym Sci, 1956, 22: 325
- Bucknaill C B, Smith R R. Polymer, 1965, 6: 437
- 何曼君等. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990. 306
- Moskowitz H D, Turner D T. J Appl Polym Sci, 1974, 18: 143
- Matsuo M. Polymer, 1966, 7: 421
- Kambour R P, Russell R R. Polymer, 1971, 12: 237
- Seward R J. J Appl Polym Sci, 1970, 14: 852
- Newman S, Strella S. J Appl Polym Sci, 1965, 9: 2297
- Strella S. J Polym Sci A2, 1966 3: 527
- Jang B Z, et al. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 3409
- 漆宗能等. 中国科学(B辑), 1993, 23(5): 471
- Pearson R A, Yee A F. J Mater Sci, 1986, 21: 2475
- Okamoto Y, et al. Macromolecules, 1993, 26: 6547
- Alla M, Wu S. Polymer, 1988, 29: 2170
- William Y H, Wu S. Polym Eng & Sci, 1993, 33: 292
- 郑文革等. 科学通报, 1992 37: 904
- 李强等. 中国科学(B辑), 1992, 37: 236
- Liu N C, Baker W E. Polym Eng & Sci, 1992, 32: 1695
- Paul D R, et al. Polymer, 1994 35: 3164
- 杨军, 刘景江. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(2): 71
- 杨军, 刘景江. 合成橡胶工业, 1995, 18(4): 226
- Durst R R, et al. ACS Div Org Coat Plast Prepr, 1974, 34: 320
- Borggreve R J M, et al. Polymer, 1987, 28: 1489
- Donald A M, Kramer A J. J Mater Sci, 1982, 17: 2351
- Donald A M, Kramer A J. J Appl Polym Sci, 1982, 27: 3729
- Hobbs S Y. Polym Eng & Sci, 1986, 26: 74
- Wu S. J Appl Polym Sci, 1988, 35: 549
- Vander Sanden M C M. Polymer, 1993, 34: 2961
- Vander Sanden M C M. Polymer, 1993, 34: 2148

The Mechanisms of Toughening for High—impact Polystyrene

Yang Jun, Liu Wanjun, Liu Jingjiang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022)

Summary The mechanisms of rubber toughening based on the polymer of high impact polystyrene(HIPS) was reviewed. Subsequently, the factors affecting the resulting properties of the rubber/polymer blends were discussed.

Key words The mechanism of toughening of rubber, Percolation, Voiding, Crazing, Shear yielding