

橡胶增韧塑料机理

彭静¹, 乔金梁², 魏根栓^{*1}

(1. 北京大学化学学院应用化学研究所, 北京 100871;

2. 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013)

摘要:综述了橡胶增韧塑料机理研究的发展与现状,着重探讨了橡胶增韧机理中有关脆韧转变的定量研究,同时也讨论了分散相的形态参数、界面相容性和韧性测试条件以及分散相与基体的性能等因素对橡胶增韧塑料性能及增韧的影响,最后提出了橡胶增韧塑料研究的发展趋势。

关键词:橡胶;橡胶增韧;塑料;进展

引言

聚合物材料在实际使用过程中,不仅需要具有较高的强度,而且还应具有较高的韧性,因此有关塑料增韧的研究一直是高分子材料科学的重要课题和热点。自从19世纪40年代以来,工业上就广泛采用加入少量橡胶来提高刚性聚合物的抗断裂性能,因而橡胶增韧技术也随之蓬勃发展起来。目前几乎所有类型的刚性聚合物(包括无定形、半结晶型热塑性树脂和热固性树脂)的橡胶增韧材料都被制造出来。但由于橡胶增韧聚合物的断裂行为十分复杂,并且随组成、形态和测试条件变化而显著变化,使得增韧机理的研究进程发展得相对缓慢。迄今为止,橡胶增韧聚合物的结构与性能关系中一些重要的方面还没有被正确地认识,它们仍是科学家们争相研究的焦点。研究橡胶增韧塑料的机理十分重要,它将指导我们更好地进行分子设计,以得到综合性能良好的工程材料。现在,一些研究工作者们将新的实验方法与新的模型方法相结合已经取得了前所未有的进展,应该说增韧机理的研究正处于定量研究的发展趋势中。本文主要综述近年来有关增韧机理的定量研究。

1 增韧机理的发展

增韧机理的研究最早开始于50年代初,人们从脆性基体与橡胶分散相所组成的物理模型出发,围绕着橡胶相如何增韧机理而展开。纵观增韧理论的发展,它主要经历了微裂纹理论、多重银纹理论和剪切屈服理论等阶段。目前被人们较普遍接受的增韧理论是银纹-剪切带理论,该理论是Bucknall等人^[1,2]在70年代提出的,其主要思想为:橡胶颗粒在增韧体系中发挥着两个重要的作用,一是作为应力集中中心诱发大量银纹和剪切带,二是控制银纹的发展,并使银纹终止而不致发展成破坏性裂纹。银纹尖端的应力场可诱发剪切带的产生,而剪切带也可阻止银纹的进一步发展。大量银纹或剪切带的产生和发展要消耗大量能量,因而使材料的冲击强度显著提高。该理论的特点是既考虑了橡胶颗粒的作用(即引发银纹和剪切带,并终止银纹发展),又考虑了树脂连续相性能的影响。此外,还明确指出了银纹的双重功能,一方面,银纹的产生和发展消耗大量能量,可提高材

作者简介:彭静(1973—),女,黑龙江佳木斯人,北京大学化学学院应用化学研究所博士后,主要从事聚合物改性和聚合物表面与界面研究;

* 通讯联系人。

料的断裂能;另一方面,银纹又是产生裂纹,并导致材料破坏的先导。该理论已被广泛地用来定性地解释橡胶增韧塑料的机理。

但是这些早期的增韧理论只能定性地解释一些实验结果,缺乏从分子水平上对材料形态结构的定量研究,以及对形态结构与材料韧性之间相关性的研究。有关橡塑共混物中橡胶粒子形态研究最早的是 Taylor, 并给出了分散相粒径与加工工艺的关系式^[3]:

$$R = (c\sigma/\gamma\eta_m)f(\eta_m/\eta_d) \quad (1)$$

式中 R ——粒径; c ——常数; σ ——界面张力; γ ——剪切速度; η_m ——混合相粘度; η_d ——分散相粘度; f ——某种函数关系。此后,Tokita 依据分散相粒子的破碎与结合速率达到平衡后,粒径不再变化这一点,导出了粒径与共混条件的关系式^[4]:

$$R = (12/\pi)P\phi_d\sigma/[\eta\gamma - (4/\pi)P\phi_d E_{dk}] \quad (2)$$

式中 R ——分散相粒径; P ——碰撞成核的几率; σ ——界面张力; η ——混合体系的粘度; ϕ_d ——分散相的体积分数; E_{dk} ——分散相的宏观破碎能。但该式只适合简单剪切场的情况,不能进行实际的定量计算。接着,Wu 于 80 年代中期,在研究改性三元乙丙橡胶(EPDM)增韧尼龙 66(PA-66)体系的基础上给出了橡胶粒子的临界粒径 d_c 与橡胶体积分数 ϕ_r 之间的定量关系式^[5]:

$$d_c = T_c[(\pi/6\phi_r)^{1/3} - 1]^{-1} \quad (3)$$

式中 d_c ——临界橡胶粒子直径, T_c ——临界基体层厚度, ϕ_r ——橡胶体积分数。该公式在研究橡胶增韧塑料的机理中应用得十分广泛。1991 年,我国的张中岳和乔金梁等人在总结前人工作的基础上提出了适用于实际的非简单剪切场情况下的新关系式^[6]:

$$R^{-1} = A\eta\gamma/\phi_d + B \quad (4)$$

式中 R ——分散相粒径, A ——与界面张力及粒子有效碰撞概率有关的试验常数; B ——与界面张力及粒子破碎能有关的常数。其中 A, B 都可通过试验求得,因此,使得粒径的控制成为仅受剪切速度和分散相体积分数的线性关系。应该说该公式比 Wu 式更接近实用情况,已在 EPDM 与塑料共混物的动态硫化中得到了较好的应用^[7]。

由于 Wu 式(3)已被广泛地用来定量地研究橡胶增韧机理,本文主要介绍 Wu 的理论。他的主要贡献是提出了临界基体层厚度(T_c)(或临界粒间距)判据^[5,8~11],建立了脆韧转变的逾渗模型,并从高分子链结构出发对热塑性聚合物基体进行了分类,其主要内容如下。

(1) 脆韧转变的 T_c 判据 当橡胶体积分数 ϕ_r 和基体与橡胶的亲合力保持恒定时,在临界基体层厚度 T_c 处会存在脆韧转变。在冲击破坏时,如果基体层厚度 $T < T_c$,将发生从平面应变到平面应力的转变,基体发生剪切屈服,体系表现为韧性;如果 $T > T_c$,这种转变不会发生,体系表现为脆性。因此,对于塑性基体,只有当 $T < T_c$ 时才有增韧作用。该 T_c 值只与基体的性质有关,与橡胶含量及粒径无关。因此脆韧转变的增韧机理是:当橡胶粒子相距很远时,一个粒子周围的应力场对其它粒子影响很小,基体的应力场就是这些孤立粒子的应力场的简单加和,故基体塑性变形的能力很小,材料表现为脆性。当粒子间距足够小时,基体总应力场就是橡胶颗粒应力场相互作用的叠加,这样使得基体应力场的强度大为增强,产生塑性变形的幅度增加,材料表现为韧性。

(2) 脆韧转变的逾渗模型 Wu 假设橡胶粒子为等直径的圆球无规分布在基体中,由于分散相橡胶粒子与塑料基体的弹性模量、泊松比及膨胀系数不同,在冲击断裂过程中,橡胶粒子与其周围 $T_c/2$ 厚的基体球壳会形成平面应力体积球(如图 1 所示),则平面应力体积球的直径(S)为^[9]

$$S = d + T_c \quad (5)$$

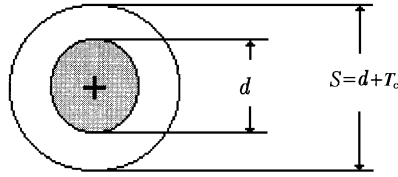


图1 橡胶粒子周围的应力体积球的示意图(阴影部分为橡胶粒子)

式中 d 为橡胶粒径, T_c 为临界基体层厚度。相邻平面应力体积球的球心距 L 为

$$L = d + T \quad (6)$$

当 $L \leq S$ 时, 即 $T \leq T_c$ 时, 相邻平面应力体积球发生关联。平面应力体积球的体积分数(ϕ_s)为

$$\phi_s = (S/d)^3 \phi_r \quad (7)$$

随 ϕ_r 增大, 发生关联的平面应力体积球的数目增多, 并互相联接, 形成大小不一的逾渗集团; 当 ϕ_r 增大到逾渗阈值(ϕ_{sc})时, 出现一条贯穿整个剪切屈服区域的逾渗通道, 共混体系发生脆韧转变。此时

$$S = S_c = d_c + T_c \quad (8)$$

式中 S_c 为临界平面应力体积球直径, d_c 为临界橡胶粒径。同时

$$\phi_s = \phi_{sc} = (S_c/d_c)^3 \phi_{rc} \quad (9)$$

式中 ϕ_{sc} 为临界平面应力体积球的体积分数, ϕ_{rc} 为临界橡胶粒子的体积分数。

由(8), (9)式可得

$$\phi_{sc} = [(d_c + T_c)/d_c]^3 \phi_{rc} \quad (10)$$

将实验中测定的共混体系脆韧转变的 d_c , ϕ_{rc} 等数据代入(10)式中, 即可计算出 ϕ_{sc} , T_c 。

如果共混体系的脆韧转变行为是一种逾渗现象, 根据逾渗理论中的标度定律, 材料的冲击韧性(G)与平面应力球的体积分数(ϕ_s)间应存在如下关系:

$$G \sim (\phi_s - \phi_{sc})^g \quad (11)$$

式中 g 为临界指数。将 $\lg G$ 对 $\lg(\phi_s - \phi_{sc})$ 作图, 如果得一直线, 则说明符合标度定律, 由直线的斜率可得 g 值。

(3) 热塑性基体的分类

Wu 从高分子链结构特征出发引入了两个分子结构参数^[11], 链缠结密度 v_e 和链极限特征比 C_∞ , 并给出了二者之间的定量关系:

$$v_e = \rho_a / (3M_v C_\infty^2) \quad (12)$$

式中, M_v 为统计单元的平均相对分子质量。

Kramer 给出了银纹应力 σ_z 与 v_e 的关系^[12]:

$$\sigma_z \propto v_e^{1/2} \quad (13)$$

Kambour 则给出了归一化屈服应力 $\{\sigma_y\}$ 的表达式^[13]:

$$\{\sigma_y\} = \sigma_y / [\delta^2 (T_g - T)] \quad (14)$$

式中 σ_y 为屈服应力, δ^2 为内聚能密度, T_g 为玻璃化温度, T 为测试温度。在此基础上, Wu 推出了控制材料银纹/剪切屈服竞争行为的分子结构判据如下:

$$\sigma_z / \{\sigma_y\} \propto v_e^{1/2} / C_\infty \quad (15)$$

他认为,基体的断裂行为(银纹或剪切屈服)存在竞争,而 $\sigma_z / \{\sigma_y\}$ 的比值可以定量反映这种竞争程度。对于 v_e 较小及 C_∞ 较大的基体,银纹应力较小,则易于以银纹方式断裂,韧性较低;而 v_e 较大及 C_∞ 较小的基体则主要以剪切屈服方式断裂,韧性较高。

Wu 根据以上研究结果,通过计算聚合物基体的分子链结构参数 v_e 和 C_∞ ,将聚合物基体划分为脆性基体和准韧性基体两大类。划分界限大致如下:当 $v_e < 0.15 \text{ mmol/cm}^3$ 和 $C_\infty > 7.5$ 时,基体为脆性基体,冲击断裂行为以银纹为主,具有较低的银纹引发能和扩展能,因此其无缺口冲击强度与缺口冲击强度都低,典型的例子是聚苯乙烯(PS)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等;当 $v_e > 0.15 \text{ mmol/cm}^3$ 和 $C_\infty < 7.5$ 时,基体为准韧性基体,冲击断裂行为以剪切屈服为主,具有高的银纹引发能和低的银纹扩展能,因此具有较高的无缺口冲击强度和较低的缺口冲击强度,如尼龙、热塑性聚酯和聚碳酸酯(PC)等。对于 $v_e \approx 0.15 \text{ mmol/cm}^3$ 和 $C_\infty \approx 7.5$ 的塑料基体如聚甲醛(POM)和聚氯乙烯(PVC)等,断裂方式为多重银纹-剪切屈服的混合行为。

Wu 提出的临界基体层厚度概念使增韧理论由传统的定性分析进入了定量分析的阶段,特别是将逾渗理论应用到共混物脆韧转变的研究中,是增韧理论发展的又一突破,意义十分重大。但此理论也存在许多不足,主要表现在其理论模型是建立在假设橡胶粒子在基体中呈简立方分布,粒子为球形且大小相同,这显然忽略了粒子形状、尺寸分布及空间分布对材料韧性的影响,不是十分严密;而且 Wu 在考虑 PA6/EPDM 共混体系脆韧转变的逾渗模型时,分别用不同的假设处理脆韧转变过程和逾渗过程,对于脆韧转变,假设橡胶颗粒以简立方分布规则排列在基体中,把简立方密堆积填充因子 0.52 定为脆韧转变阈值,从而推算出临界基体层厚度;而在处理逾渗转变时,又假设橡胶颗粒无规分布在基体中,为了处理数据方便,任意指定逾渗阈值为 0.42,而没有考虑橡胶粒径分散度的实际情况。Safran 等人利用 Monte Carlo 方法计算得到的等尺寸球的逾渗阈值为 0.35^[14],小于 Wu 指定的阈值(0.42),Wu 又认为这是由于 PA6/EPDM 体系中橡胶粒径的多分散性所引起的。因此 Wu 在处理脆韧转变和逾渗转变时存在前后假定不统一和假定任意性等不合理之处。

2 增韧机理的研究现状

由于脆韧转变是增韧理论中的重要现象,因此人们对脆韧转变进行了定性和定量的研究。目前有关这方面的主要研究结果如下。

2.1 脆韧转变的判据

(1) T_c 判据: $T > T_c$ 脆性断裂;

$T = T_c$ 脆韧转变;

$T < T_c$ 韧性断裂。

漆宗能等人将 Wu 的 T_c 判据推广应用到非极性的半结晶聚合物聚丙烯(PP)/EPDM 共混体系^[15]和极性的非晶聚合物 PVC/丁腈橡胶(NBR18)共混体系^[16]的脆韧转变中,获得了脆韧转变主曲线,证实 T_c 判据适用于所有的准韧性聚合物/橡胶共混物。

朱晓光等人^[17]根据断裂力学观点,给出了 T_c 判据的力学依据,验证 T_c 判据是共混物脆韧转变的单参数。李强、漆宗能等^[18]对脆韧转变损伤区特性的研究进一步证实 T 参数和聚合物增韧的本征特性紧密相关。此外 T_c 除了与基体材料特性有关外,还与韧性测试温度^[19,20]和变形速率有

关^[21]。

(2) 损伤竞争准数 D_a 判据

吕素平等人^[22~25]将断裂应力 σ_b 和屈服应力 σ_y 这两个相互竞争的力学量用一个无因次的损伤竞争准数 D_a 统一起来 ($D_a = \sigma_b^2 / \sigma_y^2$), 以此研究脆韧转变, 提出脆韧转变的损伤竞争准数判据, 即 $D_a < 1$ 脆性断裂;

$D_a = 1$ 脆韧转变;

$D_a > 1$ 脆性断裂。

这样, 脆韧转变的临界条件有了明确的物理意义。利用分散相粒子在基体中分布的无穷多等距共线裂纹模型近似推导出聚合物共混体中 D_a 的本构关系式。分散相的影响可以由等效缺陷 L_D 表征, 它与分散相粒径和体积分数等有关。这样 D_a 可进一步等效为共混体的基体剪切屈服区尺寸与 L_D 的竞争。他们应用不同类型的聚合物共混体系的实验数据验证了 D_a 判据的合理性和实用性, 并得到了冲击韧性随 D_a 变化的脆韧转变主曲线, 由此表明脆韧转变特性确实由损伤竞争状态唯一确定, 且在一定的范围内, 损伤竞争状态和分散相粒径、体积分数无关。

为了将基体的链结构和共混物的力学性能联系起来, 吕素平等人又给出了如下关系式^[22]:

$$D_a = 4\delta G_{cm} E_m (\pi \sigma_{ym}^2 L_D)^{-1} \quad (16)$$

式中 δ 为与应力状态有关的因子, G_{cm} 为基体断裂能, E_m 为基体模量, σ_{ym} 为基体屈服应力。 G_{cm} 和 σ_{ym} 是与基体链结构有关的力学性能, 如果增大聚合物链的柔性, 减小其缠结度, 可获得较大的 G_{cm} 和较小的 σ_{ym} , 由公式(16)可知, D_a 将增大, 这样有利于获得高韧性聚合物合金。

(3) 分子链参数 M_{BD} 判据。

吕素平等在文献[22]基础上进一步研究了分子链参数对聚合物共混体脆韧转变的综合影响, 提出了聚合物脆韧转变的分子链参数 M_{BD} 判据^[26]:

$$M_{BD} < M_{BDC} \quad \text{脆性断裂;}$$

$$M_{BD} = v_e / [C_\infty \delta^2 (T_g - T)]_c^2 = M_{BDC} \quad \text{脆韧转变;}$$

$$M_{BD} > M_{BDC} \quad \text{韧性断裂}$$

M_{BDC} 是 M_{BD} 的临界值。根据 M_{BD} 判据, 相同类型的聚合物 M_{BD} 应相近, 而不同类型的聚合物 M_{BD} 应有明显差别。对低密度聚乙烯(LDPE)、PS、PMMA、PC、POM、PP、PA66、PVC 不同聚合物进行了分子链参数的计算, 结果证实利用分子链参数判据可以较好地地区分聚合物的脆韧性能。而且利用聚合物脆韧转变的分子链参数可以估算出聚合物本征脆韧转变尺寸与应力分布因子, 同时也能得到聚合物的脆韧转变温度。

2.2 脆韧转变的逾渗分析

由于脆韧转变过程主要是局部基体层产生屈服, 并在整个损伤区中的传播渗透过程。李强、漆宗能^[27], 朱晓光等人^[28]对 PP/EPDM 体系的脆韧转变用逾渗模型进行了分析。实验结果给出缺口冲击强度 S_I 和应力体积球的体积分数 ϕ_s 在转变区具有标度关系:

$$S_I \sim (\phi_s - \phi_{sc})^g \quad (17)$$

式中, ϕ_{sc} 为逾渗阈值, g 为临界指数, 与粒子间的距离无关, 但与材料韧性有关, 并有 $g = 0.40$, 符合三维逾渗临界指数值 0.40 ^[29], 所以共混物的脆韧转变确实是逾渗过程。

应力体积球逾渗模型的逾渗阈值与共混物的组成、分散相和基体的性质、分散相的粒径无关。

例如对于 PA/EPDM^[5]、PP/EPDM/HDPE^[29] 和 HDPE/CaCO₃^[30] 体系, 虽然其临界基体层厚度不同, 但它们的逾渗阈值 ϕ_{sc} 都近似为一常数 0.40~0.50。

但 ϕ_s 与橡胶颗粒分散度 σ_g 有关, σ_g 的定义为多分散体系橡胶粒径的标准几何偏差^[31]。

$$\sigma_g = \left[\frac{\sum n_i (\ln d_i - \ln \bar{d}_g)^2}{\sum n_i} \right]^{1/2} \quad (18)$$

$$\ln \bar{d}_g = \sum (n_i \ln d_i) / \sum n_i \quad (19)$$

式中 $\bar{d}_g$ 为橡胶粒子几何平均粒径。 $\bar{d}_g$ 值可从对数正态分布直线上累计概率为 0.5 时的 d 获得。

ϕ_s 与橡胶颗粒的分散度 σ_g 的关系式为

$$\phi_{sc}(\sigma_g) = \phi_{sc}(1) \left[\frac{1 + \frac{T_c}{d_c} \exp(\ln^2 \sigma_g)}{1 + \frac{T_c}{d_c}} \right]^3 \quad (20)$$

式中 $\phi_{sc}(1) = 0.35^{[14]}$ 。

该式是在假定界面粘接强度达到体系临界界面粘接强度条件下得到的。对于极性的 PA6/EPDM 共混体系, 这一假定是合理的, 由公式(10)和(20)计算出的 ϕ_{sc} 值比较相近, 而对于非极性的 PP/EPDM 共混体系, 由于界面粘接强度较小, 未达到其临界界面粘接强度, 因此由(20)式计算得到的 ϕ_{sc} 值低于由(10)式计算得到的 ϕ_{sc} 值, 所以界面粘接强度对 ϕ_{sc} 值也有显著影响。

2.3 影响脆韧转变的主要因素

2.3.1 分散相的形态参数 分散相的形态参数主要是指粒径大小及分布, 根据式(3)可知, 当共混体系恒定时, 基体层厚度随着橡胶分散相粒径减小而减小, 因此粒径小的橡胶粒子比粒径大的粒子增韧效果好, 但是橡胶粒径太小也会导致共混材料的冲击强度下降, 原因可能是共混物中的橡胶粒径越小, 使得引起橡胶颗粒空洞化的应力也越大; 另外, 橡胶粒子周围的应力场太小不利于剪切带形成。因此, 对于某个共混物的增韧, 存在一个橡胶粒径的最佳值。不同的共混体系所对应的最佳粒径也不同, 这主要取决于塑料基体的特性。Cigna 等^[32] 的实验表明, 对于 PS 最佳粒径大小为 $2.5 \mu\text{m}$, 苯乙烯与丙烯腈共聚物(SAN)增韧的最佳粒径为 $0.75 \pm 0.15 \mu\text{m}$, 而 PMMA 增韧的最佳粒径为 $0.25 \pm 0.15 \mu\text{m}$ 。对于 PA6/EPDM-*g*-MAH 体系, 橡胶颗粒粒径应小于 $0.32 \mu\text{m}^{[33]}$ 。随着塑料基体韧性增强, 对应的最佳粒径变小。换句话说, 就是大尺寸的橡胶颗粒适合增韧较脆的基体, 而小尺寸的橡胶颗粒适于增韧较韧的基体。此外, Michler 的研究发现^[34], 不同粒径的橡胶粒子其增韧机理不同。当 EPR 粒径为 $0.3 \mu\text{m}$ 时, EPR 增韧 PP 的变形机理为先形成空洞, 然后橡胶与基体发生塑性变形; 当 EPR 粒径为 $1.6 \mu\text{m}$ 时, 共混物受力变形时形成了微纤, 因此主要是银纹变形机理。

有关橡胶颗粒的粒径分布对增韧性能的影响说法不一。从银纹终止和支化的角度来看, 粒径分布比较均匀的增韧效果较好。Wu^[8] 认为共混体系中橡胶粒径分布符合对数正态分布, 当橡胶粒子的平均粒径及体积分数均相同时, 多分散体系与单分散体系的平均基体层厚度 T 间有如下关系:

$$T(\sigma_g) = T(1) \exp(\ln^2 \sigma_g) \quad (21)$$

式中, σ_g 为分散度。对于单分散体系, $\sigma_g = 1$; 多分散体系, $\sigma_g > 1$ 。由(21)式可知, 随着 σ_g 增大, 平均基体层厚度增加, 所以, 均匀粒径分布的增韧效果要比多分散分布好。刘浙辉等^[16] 研究了形态参数对 PVC/NBR 共混物脆韧转变特性的影响, 结果表明, 当分散相粒径 d 小于临界值 d_c 或 ϕ 大

于临界值 ϕ_c 时, 共混物发生脆韧转变; 而且 d_c 随分散相粒径分布 σ_g 增大而减小, ϕ_c 随 σ_g 增大而增大。同时分别给出了 ϕ_c , d_c 与 σ_g 的关系式如下:

$$d_c = T_c \sqrt{\left[\left(\frac{\pi}{6\phi_r} \right)^{1/3} \exp(1.5 \ln^2 \sigma_g) - \exp(0.5 \ln^2 \sigma_g) \right]} \quad (22)$$

$$\phi_c = \frac{\pi}{6} \left[\exp(1.5 \ln^2 \sigma_g) \sqrt{\left(\frac{T_c}{d} + \exp(0.5 \ln^2 \sigma_g) \right)} \right]^3 \quad (23)$$

因此减小 σ_g 有利于提高共混物的韧性, 特别是可以降低共混物产生脆韧转变的临界值 ϕ_c 。而吴选征等人^[15]在研究 PP/EPDM 体系时, 发现橡胶粒径分布对脆韧转变并无影响, 不同粒径分布所得到的临界基体层厚度与冲击强度的关系几乎是同一条曲线。另外, 也有一些实验表明, 将大小不同的粒子以适当比例混合起来的效果较好。例如在 SAN 中采用双峰分布的橡胶粒子来增韧, 存在协同作用, 其冲击韧性被显著提高^[35~38]。增韧的确切原因还不清楚, 可能的解释是在橡胶增韧塑料中, 大粒径的橡胶颗粒对诱发银纹有利, 小粒径颗粒对诱发剪切带有利。因此, 将大小颗粒按适当比例混合, 使银纹和剪切带同时起作用也许是提高橡塑共混物韧性的有益途径。

另外, 空间分布对增韧效果也有影响。橡胶颗粒在基体中的空间分布主要有以下几种: 网络分布、准网络分布和均匀无规分布以及颗粒的聚集(见图2)。有文献^[39,40]指出, PVC/ABS 及 PVC/MBS 共混物中分散相 ABS 及 MBS 中橡胶的粒径及其分布是在合成过程中控制的, 共混物的制备过程主要是改变橡胶粒子在 PVC 中的空间分布。在相同的粒径及其分布和相同含量下, 如果获得了橡胶粒子在 PVC 初级粒子周围分散的准网络形态, 共混物呈现高韧性; 如果初级粒子破碎成更小的粒子单元时, 橡胶粒子无规分散在基体中, 共混物的韧性会显著降低。由此可知, 橡胶粒子空间分布的变化对 PVC/橡胶共混物的韧性有明显影响, 并且橡胶粒子的准网络形态比无规形态更有利于增韧。这种橡胶粒子空间分布变化对韧性产生显著影响的现象在 ABS 增韧尼龙^[41]和橡胶增韧 SAN 中也观察到^[42]。另外, Liu 等^[43,44]的研究证明, 准网络和均匀分布的 NBR 颗粒作为应力集中都能有效地诱导 PVC 的剪切屈服, 因此颗粒的这两种空间分布并不影响共混物的增韧机理。此外, 我们可以预料到在橡胶含量和平均粒径相同时, 橡胶颗粒聚集势必会降低增韧效果。因为橡胶颗粒聚集成束, 使得两束之间的基体层在冲击破坏过程中不易屈服, 最终导致平均基体层厚度比分散性好的共混物的基体层厚度大。这样基体层厚度增加, 不容易满足 T_c 判据, 导致共混物发生脆性断裂。

Donald 和 Kramer 利用透射电镜(TEM)对不同形态的橡胶粒子在 HIPS 和 ABS 基体中引发银纹作了比较研究^[45]。采用了两种不同形态的粒子加入到 HIPS 中, 一种是核为 PS, 壳为橡胶的粒子, 另一种是无核的橡胶粒子。研究表明, 两种粒子在引发银纹及自身形态变化方面, 完全不同。对于核-壳结构的橡胶粒子, 在外界应力作用下, 粒子被拉长, 而其中的 PS 核由于模量高而基本不变形,

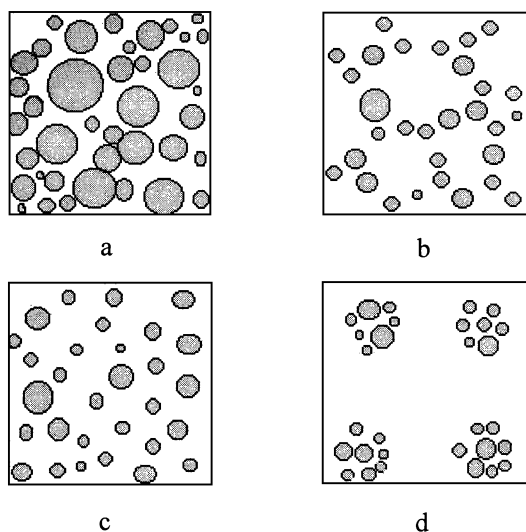


图2 橡胶相在共混物中的空间分布示意图

(a) 网络分布; (b) 准网络分布; (c) 均匀无规分布; (d) 聚集分布

橡胶则局部微纤化,但由于被 PS 隔开,不会产生大的空隙,因此在银纹化和形变过程中,并未产生有害的空洞;而对于纯橡胶形态的粒子,受到外力作用时,粒子会发生整体变形,同时在垂直外力方向明显收缩,导致在基体银纹与粒子间产生橡胶联系带,并承受较大的负荷,由于橡胶联系带极易断裂而发展为空洞,导致材料断裂破坏。因此,可以推测采用包藏有刚性聚合物或其他刚性填料的核-壳结构的橡胶粒子增韧聚合物能够获得比纯橡胶形态粒子增韧聚合物更高的性能。

2.3.2 分散相的用量 按照 Bragaw 的银纹支化动力学理论^[46],冲击强度近似地与 2^N 成正比, N 为橡胶的颗粒数,它与橡胶的含量成正比。所以,橡胶含量增加时,银纹的引发、支化及终止速率亦增加,冲击强度随之提高。而且,也有文献表明橡胶含量提高会使脆韧转变温度降低^[47, 48],这样,在较低的实验温度下,就能实现脆韧转变。此外,根据 Wu 的理论存在临界橡胶含量,即当 $\phi_r > \phi_c$ 时,共混物表现为韧性;当 $\phi_r < \phi_c$ 时,共混物表现为脆性;当 $\phi_r = \phi_c$ 时,共混物发生脆韧转变。但橡胶含量增加的同时也会导致共混物的拉伸、弯曲性能以及硬度等性能指标的下降,并且使材料的加工性能变坏,因此橡胶的用量要根据各种因素的综合平衡来确定。

2.3.3 界面相容性 相容性大小是影响橡胶在基体内分散程度和分散状态以及两相界面粘结强度的决定因素,因此也影响到共混体系的最终增韧效果。通常认为强界面粘结有利于聚合物/橡胶共混物的增韧,这是因为界面粘结对分散相形态有直接影响;界面粘结太弱(即界面相容性太差),导致橡胶颗粒粒径及分散度增大,因此不利于增韧。当体系相容性不足时,通过调节共混时的剪切速率可以减小粒径,但其变化范围是很有限的,同时也很难避免橡胶体积分数高时分散相的聚集化倾向,这种倾向对共混物的韧性有破坏性影响。因此对于相容性差的体系,增加相容性亦即界面粘结强度成为聚合物增韧改性的重要课题。在橡塑共混体系中,界面张力是决定相容性好坏的关键。由于高分子体系中界面张力 γ_{12} 测定的诸多实际困难,在国内外的许多研究工作中,广泛采用了以表面张力差代替界面张力的方法,但张中岳等人的研究表明^[49],用表面张力差代替界面张力是不合理的,他们提出了一个普适性更广的半经验的界面张力估算法,即

$$B = E/3 \gamma_{12} \quad (24)$$

式中, E 为分散相的宏观破碎能,因共混材料及温度固定时, γ_{12} 基本不变,固将其归入 B 中,而 B 是公式(4)中的常数,可以由试验测出,因此很容易由式(24)算出共混体系中的界面张力。

刘浙辉等^[50]应用丙烯腈(AN)含量不同的 NBR 与 PVC 共混,研究了界面粘结对 PVC/NBR 共混物脆韧转变的影响。结果表明,当基体层厚度相等时,过强的界面粘结使 PVC/NBR 共混物的冲击强度下降,并且使其产生脆韧转变的临界基体层厚度减小,界面粘结对聚合物共混物的增韧行为具有直接的影响。损伤区分析给出:随着界面粘结强度增大,空洞化过程受阻,减弱能量的耗散,并且不利于诱导剪切屈服损伤的产生,因而不利于增韧;但是界面粘结强度过小,意味着共混物的相容性太差,致使分散相粒径过大,也不利于增韧,所以对于增韧来讲,共混物的界面粘结强度存在一个最佳范围,并且不同体系的最佳范围不同。目前已有尼龙/橡胶^[51, 52]、PP/NBR^[53]共混物的实验结果证实这一规律的正确性。

另外,界面相容性改善也会使材料的增韧机理发生改变。目前为了改善橡胶粒子与塑料基体的相互作用力已经开始研究所谓核-壳结构的增韧剂^[54~57]。通常橡胶为核,外面包裹能与基体聚合物作用的聚合物。Keskkula^[36]对 SAN/橡胶(核)-PMMA(壳)共混物体系进行了研究,结果表明,随着 AN 含量增大,两相的界限模糊,相容性增大,材料逐渐由银纹化转变到以剪切屈服为主的增韧机理。

2.3.4 韧性测试条件的影响 由于聚合物的粘弹特性,其韧性强烈地依赖于实验的温度和速率,试样尺寸、构型和受力状态等因素的影响也很大^[58]。韧性的表征主要有以下几种方法:(1)利用摆锤式弯曲冲击实验测试冲击强度,其中又包含两种测试方法,Izod 和 Charpy 缺口冲击强度,该强度包括了钝缺口条件下裂纹引发能和扩展能两部分。(2)利用拉伸冲击实验测试低速和高速拉伸时的应力-应变曲线,由曲线下的面积计算拉伸应变能。当试验的速度足够高时,曲线下的面积应和材料的冲击强度近似相等。(3)利用三点弯曲方法测试断裂韧性,有临界裂纹扩展能 G_c ^[59]、临界应力强度因子 K_{IC} ^[60]、临界 J 积分^[61]和引发能^[62]等几种表示形式,它们仅包括裂纹引发能。由此可见,各种测试方法所表征韧性的含义和量纲各不相同,它们之间很难进行定量换算。

Gaymans 等人^[63]研究了不同形变速率对聚合物共混物脆韧转变的影响。结果表明,当形变速率较低时,较少的橡胶含量就可达到增韧目的。而 Meijier 等人^[64]在研究聚碳酸酯(PC)和橡胶共混物的脆韧转变现象时发现,当形变速率较低时,在所研究的温度范围内观察不到脆韧转变现象。姜伟等人^[65]根据 Wu 建立的聚合物共混物脆韧转变的逾渗模型,从能量转换的角度研究了聚合物共混物的脆韧转变过程,并得到在脆韧转变点材料参数与有关物理量之间的关系方程式。

$$T = \frac{1}{R \ln(B/\gamma)} \left\{ G - \left[\frac{KM_1 V^2 E}{(d + ID)^3 - d^3} \right]^{1/2} \right\} \quad (25)$$

式中, T 为绝对温度; R 为气体常数; γ 为形变速率; B 为一常数; G 和 V 为基体材料分子运动的活化能和体积; K 为一常数; M_1 为基体的模量; E 为应力体积球的形变能; d 为分散相粒径大小; ID 为临界基体层厚度。方程(25)可进一步变换成如下形式:

$$ID = [d^3 + QE/(T_b - T)^2]^{1/3} - d \quad (26)$$

其中, $T_b = G/R \ln(B/\gamma)$, $Q = KM_1 V^2 / [R^2 (\ln B/\gamma)^2]$ 。由(26)式可以看出临界基体层厚度与温度之间的关系为双曲线,并且当 T 趋近于 T_b 时, ID 趋于无限大。所以 T_b 是基体材料的脆韧转变温度。根据方程(26)可以很容易地解释 Meijier 等人的结果,对于给定的共混物(ID 、 d 、 G 、 E 一定),当形变速率很低时,聚合物共混体的脆韧转变温度也很低,以致于超过所研究的温度范围,因此观察不到脆韧转变现象。Gensler^[66]详细研究了缺口冲击拉伸速率 v 对 i -PP/EPR 体系断裂机理的影响,结果表明,当 $v=0.1 \sim 1 \text{ mm/s}$ 时,主要为剪切屈服; $v=10 \text{ mm/s}$ 时,为少量的剪切屈服与多重银纹混合机理; $v=50 \text{ mm/s} \sim 1 \text{ m/s}$ 时,主要为多重银纹; $v=2 \sim 10 \text{ m/s}$ 时,为代有单个裂纹尖端的银纹。

Cho 等^[55]在研究橡胶增韧 PMMA 时发现,对于三点弯曲测试断裂韧性(K_{IC})方法,变形机理主要是多重银纹;而缺口冲击实验中,橡胶颗粒空洞化诱导剪切屈服为主要变形机理。周弈雨等^[67]用凝聚包覆法制得的粉末丁腈橡胶(PNBR)与 SAN 共混,扫描电镜的分析结果表明,共混物在无缺口冲击试验条件下出现脆韧转变,其增韧机理以剪切屈服为主,兼有银纹化;在缺口冲击试验条件下则为脆性断裂,其增韧机理以裂纹终止为主兼有银纹化。由上可知,增韧机理取决于共混物的变形模式和变形速率。

2.3.5 橡胶分散相的性能 Zhu 等人^[29]对 PP/EPDM/HDPE 三元共混物和 PP/EPDM 二元共混物的脆韧转变特性进行了比较,发现共混物的临界基体层厚度还受分散相模量的影响,分散相模量增加,不利于增韧。这是因为模量大的分散相由橡胶向基体过渡时,其塑性区由赤道区向极区方向转移,扩大了分散相的塑性区之间的距离,由此减弱了它们的相互作用,而且这种作用的状况还和分散相之间的相对位置有关。Jiang 等人^[68]通过公式计算验证了,当分散相的模量与基体的模量比值小于或等于 $1/10$ 时,增韧效果较好。

此外,橡胶相的交联程度对橡胶增韧聚合物的冲击强度也有影响。提高橡胶的交联程度有助于提高橡胶相粒子的强度,避免在冲击形变时橡胶相粒子发生破裂而降低共混物的冲击强度。但交联程度过高会造成分散困难,使橡胶相粒子变得大而僵硬,降低增韧效果^[69]。

2.3.6 基体性能的影响 塑料基体的化学结构及特性是决定韧性大小的重要因素。增加基体树脂的分子量可提高冲击强度,降低脆韧转变温度,而增加低分子量级分会使冲击强度大幅度下降。但基体分子量增加的同时也会导致共混物加工性能下降,反而有损于材料的综合性能。因此基体分子量的选择要适宜。

此外,当半结晶型塑料基体的玻璃化转变温度(T_g)低于测试温度时,塑料基体的结晶度小且结晶不完美有利于增大冲击韧性^[70];当基体的 T_g 高于测试温度时,只要材料没有被取向,提高结晶度也会降低冲击强度。这可能是因为结晶作为应力集中体减少了多重银纹^[71]和剪切屈服^[72]。

已有的研究表明提高基体的韧性有利于获得增韧共混物。朱晓光、漆宗能^[17]以 PP/EPDM、PVC/NBR 和 PA66/EPR-g 共混物为例对其临界基体层厚度进行了排序: $T_{cPA66} > T_{cPP} > T_{cPVC}$,并认为 PA66 最易被增韧,PVC 最难被增韧。我们可以根据 Wu 的公式^[58]:

$$\lg T_c = 0.74 - 0.22 C_\infty \quad (27)$$

推出 PA66 最易被增韧的原因是其 C_∞ 在三者之中最小,分子链柔性最大,因此其共混物相对容易被增韧。

3 展望

目前,关于橡胶增韧塑料的研究主要是对其增韧机理和影响材料韧性的因素的研究。由于橡胶对塑料的增韧是一个非常复杂的过程,增韧机理的研究也经历了许多发展阶段,由定性研究发展到定量研究,正处于逐步地完善中,但仍未有一个普适的理论,我们只能针对不同体系对其进行定性和定量的分析,研究的重点在于研究橡胶增韧塑料的脆韧转变,确定其脆韧转变温度和临界橡胶含量。因此对橡胶增韧塑料机理的研究不仅需要建立在定性基础上,更需要进行定量的研究,提出其增韧判据,进而对橡胶与塑料进行界面设计,最终获得综合性能良好的高抗冲聚合物材料。此外,影响橡胶增韧塑料性能的因素很多,在基体确定的情况下,如何控制橡胶分散相的粒径大小、粒径分布和改善分散相与基体的界面相容性以及选择合适的韧性测试手段是获得良好橡胶增韧塑料的关键。由于传统的橡胶在增韧塑料的同时也使其拉伸、弯曲强度等性能下降,因此 Kurauchi^[73], Matsuchige^[74], 漆宗能^[75]等提出了应用高模量的塑料刚性粒子同时增韧增强聚合物的概念,并提出了“有机粒子冷拉”机理。但刚性粒子增韧塑料效果没有橡胶显著,因此以塑料刚性粒子或填料为核,包裹一层橡胶类的壳层,形成核-壳结构的分散相,使其具有橡胶相的特点,将成为橡胶增韧聚合物的发展趋势。有关核-壳橡胶增韧塑料的机理值得深入地研究。此外,还有一点值得注意的是,如果橡胶分散相的粒径能达到纳米以下,并且能够很好地分散在塑料基体中就有可能产生量子尺寸效应,既能增韧也能增强。有关这方面的研究,作者正在进行。

参考文献:

[1] Bucknall C B, Clayton D, Keast W. J Mater Sci, 1972, 7, 1443.

[2] Bucknall C B. Adv Polym, 1978, 27, 121.

[3] Taylor G I. Proc R Soc Series A, 1932, 138, 41.

- [4] Tokita N. Rubb Chem Technol, 1977, 50, 292.
- [5] Wu S. Polymer, 1985, 26(12), 1855.
- [6] Zhang Zh Y, Qiao J L. Polym Eng and Sci, 1991, 31(2), 1553.
- [7] 张中岳, 黄红红. 高分子材料科学与工程, 1991, 7(3), 8.
- [8] Wu S. J Appl Polym Sci, 1988, 35, 549.
- [9] Margolina A, Wu S. Polymer, 1988, 29, 2170.
- [10] Wu S, Margolina A. Polymer, 1990, 31, 972.
- [11] Wu S. Polym Eng Sci, 1990, 30(13), 753.
- [12] Kramer E J. Polym Eng Sci, 1984, 24, 761.
- [13] Kambour R P. Polym Commun, 1983, 24, 292.
- [14] Safran S A, Webman I, Grest G S. Phys Rev A, 1985, 32(1), 506.
- [15] Wu X Z, Zhu X G, Qi Z N. The 8th Inter Conf On Deformation, Yield & Fracture Behavior of Polymer, London, 1991, 78/1.
- [16] 刘浙辉, 朱晓光, 张学东, 等. 高分子学报, 1996, (4), 468.
- [17] 朱晓光, 漆宗能. 材料研究学报, 1997, 11(6), 623.
- [18] Li Q, Zheng W G, Qi Z N, et al. Sci in China (series B), 1993, 36(11), 1300.
- [19] Jiang W, Liang H J, Jiang B Z. Polymer, 1998, 39, 4437.
- [20] Jiang W, Liu C H, Wang Z G, et al. Polymer, 1998, 39, 3285.
- [21] Jiang W, Tjong S C, Li R K Y. Polymer, 2000, 41, 3479.
- [22] 吕素平, 朱晓光, 漆宗能. 中国科学(B 辑), 1994, 24(3), 1028.
- [23] Lyu S P, Zhu X G, Qi Z N. J Polym Res, 1995, 2(4), 217.
- [24] 吕素平, 朱晓光, 漆宗能. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(5), 61.
- [25] 吕素平, 朱晓光, 刘浙辉, 等. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(6), 9.
- [26] 吕素平, 朱晓光, 漆宗能. 科学通报, 1995, 40(6), 523.
- [27] Zheng W G, Li Q, Qi Z N. J Polym Eng, 1993, 12(3), 229.
- [28] Zhu X G, Choy C L, Qi Z N. Proc Of Inter Symp On Polym Alloys & Comp, HK, 1992, 190.
- [29] Zhu X G, Chen Y H, Deng X H, et al. Proc Of Inter Symp On Polym Alloys & Comp, HK, 1992, 193.
- [30] Fu Q, Wang G H. Polym Inter, 1993, 30, 309.
- [31] Irani R R, Callis C F. Particle Size, Measurement, Interpretation and Application. New York, 1963.
- [32] Cigna G, Lomellini P, Merlotti M. J Appl Polym Sci, 1989, 37, 1527.
- [33] Borggreve R J M, Gaymans R J, Shuijer J, et al. Polymer, 1987, 28, 1489.
- [34] Kim G M, Michler G H, Gahleitner M, et al. J Appl Polym Sci, 1996, 60, 1391.
- [35] Mastuo M. Polym Eng Sci, 1969, 9, 206.
- [36] Flower M E, Keskkula H, Paul D R. Polymer, 1987, 28, 1730.
- [37] Flower M E, Keskkula H, Paul D R. J Appl Polym Sci, 1988, 35, 1563.
- [38] Morbitzer L, Kranz D, Humme G, et al. J Appl Polym Sci, 1976, 20, 2691.
- [39] Breuer H, Haaf F, Stabenow J. J Macromol Sci Phys, 1977, B14, 387.
- [40] Nass L I. Encyclopedia of PVC, Vol 2, New York; Dekker, 1976.
- [41] Msjumdar B, Keskkula H, Paul D R. Polymer, 1994, 35, 5453.
- [42] Keskkula H, Kim H, Paul D R. Polymer, 1990, 31, 869.
- [43] Liu Z H, Zhang X D, Zhu X G, et al. Polymer, 1998, 39(21), 5027.
- [44] Liu Z H, Zhang X D, Zhu X G, et al. Polymer, 1998, 39(21), 5035.
- [45] Donald, Kramer E. J Mater Sci, 1982, 17, 2351.
- [46] Bragaw C G. Multicomponent Polymer Systems, Robert Ed, 1971, 99, 86.
- [47] Chang F Ch, Wu J Sh, Chu L H. J Appl Polym Sci, 1992, 44(3), 491.
- [48] Van der Wal A, Nijhof R, Gaymans R J. Polymer, 1999, 40(22), 6031.
- [49] 张中岳, 乔金梁. 高分子学报, 1993, (3), 313.

- [50] 刘浙辉, 朱晓光, 张学东, 等. 高分子学报, 1997, (3): 283.
- [51] Hobbs S Y, Bopp R C, Watkins V H. Polym Eng Sci, 1983, 23: 380.
- [52] 马军, 朱玉俊, 雷昌纯, 等. 合成橡胶工业, 1999, 22(6): 358.
- [53] Matsuo M, Nozaki C, Jyo Y. Polym Eng Sci, 1969, 9: 197.
- [54] Ayre D S, Bucknall C B. Polymer, 1998, 39: 4785.
- [55] Cho K, Yang J, Park C E. Polymer, 1998, 39: 3073.
- [56] Memon N A. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1998, 36: 1095.
- [57] Crawford E, Lesser A J. Polymer, 2000, 41(15): 5865.
- [58] Wu S. Polym Inter, 1992, 29: 229.
- [59] Irwin G R, Kies J A. Welding International, 1952, 17: 955.
- [60] Irwin G R. Appl Mater Res, 1964, 3: 65.
- [61] Rice J R. J Appl Mech, 1968, 35: 379.
- [62] Shen J W, Mai Y W, Cottureau B. J Mater Sci, 1993, 28: 3373.
- [63] Dijkstra K, Laak J T, Gaymans R J. Polymer, 1994, 35: 315.
- [64] Van der Sanden M C M, de Kok J M M, Meijier H E H. Polymer, 1994, 35: 2995.
- [65] 姜伟, 李海东, 梁好均, 等. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(6): 102.
- [66] Gensler R, Plummer C J G, Grein C, et al. Polymer, 2000, 41: 3809.
- [67] 周弈雨, 王炼石, 夏明飞. 材料科学与工程, 2000, 18(1): 70.
- [68] Jiang W, An L J, Jiang B Z. Polymer, 2001, 42: 4777.
- [69] 王炼石, 高智梅, 周奕雨, 等. 橡胶工业, 1998, 45(6): 343.
- [70] Mercier J P, Jaklonis J, Litt M, et al. J Appl Polym Sci, 1965, 9: 447.
- [71] Pater R H, Soucek M D, Jiang B Z. Rubber Toughened Plastics, Ch5, Washington, D C: American Chemical Society, 1993.
- [72] Pecorini T J, Hertzberg R W. Polymer, 1993, 35: 5053.
- [73] Kurauchi T, Ohia T. J Mater Sci, 1984, 19: 1699.
- [74] Matsuchige K, Radcliffe S V, Baer E. J Appl Polym Sci, 1976, 20: 1853.
- [75] 漆宗能, 李东明. 高分子通报, 1989, (3): 22.

Toughening Mechanism of Polymer Toughened by Rubber

PENG Jing¹, QIAO Jin-liang², WEI Gen-shuan¹

(1. Institute of Applied Chemistry, College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871;

2. Research Institute of Beijing Chemical Industry, China Petroleum & Chemical Corporation, Beijing 100013, China)

Abstract: The recent progress and situation of study on the toughening mechanism of polymer toughened by rubber have been reviewed in this paper; especially the quantitative investigation on the brittle-ductile transition of polymer/rubber blends has been emphasized. Also the influences of the morphology parameters of rubber particles, the compatibility of the interface between the rubber particles and polymer matrix, the testing conditions of toughness and the properties of rubber and matrix on the toughness and toughening mechanism of rubber toughened polymers have been discussed in detail. Finally, the trends of toughening of polymer by rubber in the future have been suggested.

Key words: Rubber; Toughening mechanism; Polymer; Progress