

刚性粒子增韧聚合物机理研究

季根忠^{1,2}, 刘维民¹, 齐陈泽², 阎逢元¹

(1 中科院兰州化学物理研究所, 兰州 731000; 2 绍兴文理学院, 绍兴 312000)

摘要:冲击力场中, 在材料冲击面上的压强近乎无穷大, 韧性来源于材料的局部位移。理论上能提高材料局部快速位移的手段都能提高材料的韧性。对于所有以颗粒形式增韧的体系, 颗粒和基体之间形成弹性过渡区, 从而实现“破裂—下楔—压缩—应力方向改变”是增韧的基本模式。

关键词:增韧; 聚合物; 机理; 刚性粒子; 陶瓷

改善塑料性能, 降低成本一直是围绕塑料加工、应用而开展研究的主题。塑料问世初期, 添加无机填料, 如: 短切玻璃纤维、碳酸钙、滑石粉、高岭土、硅灰石等, 以降低材料成本、提高材料性能的目的, 并在许多领域取得了巨大的成功。然而, 在塑料材料中加入无机填充材料后一般都会使材料性能变脆, 缺口冲击韧性下降, 材料的使用性能因此受到明显影响。作为结构材料的聚合物, 强度和韧性都是十分重要的性能指标, 它们相互制约, 但在很多情况下表现为韧性不足。因此提高塑料韧性一直是高分子材料科学的重要课题和应用研究的热点。如何能在既增加填充量, 明显降低塑料材料生产成本的同时, 显著提高其材料的缺口冲击韧性、力学模量和耐热性等, 提高塑料材料的使用性能, 这即是近年来人们所十分关注的关于“刚性填料粒子增韧塑料材料”的热门课题。

为了增加塑料的增韧, 早期通常采用橡胶类弹性体进行, 例如: ABS(聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯), HIPS(耐冲击性聚苯乙烯)和 PP/EPDM[聚丙烯/三元乙丙橡胶(含双环戊二烯)]等增韧体系。橡胶增韧聚合物可使冲击韧性成倍增长。但由于其模量和玻璃化温度低, 给增韧塑料带来固有的缺陷, 如材料的刚度、强度、热畸变温度大幅度降低, 成本提高等。从 1984 年起, 由 Kurauchi 等^[1~3]提出了采用有机刚性填料粒子增韧塑料材料的新思路, 例如: 采用 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)和 ABS 等塑料颗粒增韧 PC(聚丙烯腈)、PBT(聚苯并噻唑)、PA(聚酰胺)等体系, 从而使得其增韧技术有了新的进展。1992 年, 我国学者傅强等^[4,5]首次报道了应用磷酸酯偶联剂处理填料表面, 得到缺口冲击条件下超韧的 HDPE(高密度聚乙烯)/CaCO₃复合材料。之后, 朱晓光等^[6]制备了超韧的 HDPE/硅灰石复合材料, 并研究了界面粘接对脆韧转变的影响, 给出无机刚性粒子增韧塑料的界面判据、充分条件和增韧机理, 从而使得该项研究有了突破性的进展。

然而增韧技术发展至今, 在对弹性体及非弹性体粒子增韧机理上, 人们对有些实验现象的解释尚不能令人十分满意。塑料复合材料或共混材料的增韧机理对现有塑料复合材料及共混材料性能的改善、性能的提高, 对新型塑料复合材料或共混材料的制造和应用, 特别是对于刚性填料粒子增韧塑料复合材料的制造和应用具有重要指导意义。因此, 对其深入研究, 揭示其规律具有重要的理论意义和实际意义。本文在总结分析现有理论的基础上, 提出一个较为适用的增韧机理并对一些实验现象做出初步的解释。

1 橡胶增韧聚合物机理研究的回顾

1.1 脆性聚合物的橡胶增韧

橡胶增韧塑料的研究首先是从 HIPS 和 ABS 开始的。它们的基体聚苯乙烯是典型的脆性聚合物。Mertz 等^[7]认为: 当材料在应变中产生微裂纹时, 横跨于裂纹两端的橡胶粒子、产生伸长变形、阻止裂纹扩展并损耗能量。但是理论分析^[8]和实验表明: 在拉伸过程中橡胶吸收的能量很少, 仅占材料破坏时吸收

基金项目:浙江省自然科学基金;

作者简介:季根忠(1962—), 高级工程师, 博士生, 现从事复合材料研究及精细化工产品的开发, 电话: 0575-8341006, e-mail: jigenzhong@yahoo.com.cn

能量的 10%左右。从力学角度讲,橡胶的拉伸强度远低于塑料的,拉伸时塑料被拉断(开裂)后,橡胶不被拉断并使开裂终止是不太可能的。

Newman 和 Strella^[8]认为:因为橡胶的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以及形变过程中的横向收缩均对周围基体产生静张应力,趋向于增加基体塑料相的自由体积,降低其玻璃化温度,使其易于产生理性流动而提高韧性。但研究表明^[9],由以上张应力引起的玻璃化温度降低仅 10℃左右,达不到使脆性塑料在室温屈服的程度。而表层静张力的存在实际上是要降低了材料的韧性,如铸件。

Schmit 和 Kesula^[10]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出现白化现象认为:橡胶微粒起应力集中体的作用、诱发多重银纹产生、消耗大量的能量从而使材料变韧。这一观点被 Bucknall 等在研究时 HIPS 证明^[11],即著名的橡胶增韧脆性塑料的多重银纹机理:低模量的橡胶微粒在其赤道区诱导基体银纹成核并进一步扩展,通过银纹支化作用,橡胶相可以终止银纹的扩展。橡胶颗粒引发和终止银纹的最佳粒径为 1~2μm^[12]。通常橡胶相的模量和玻璃化温度愈低,增韧效果越好。目前这一理论较流行,也基本可以解释橡胶增韧聚合物中的一些现象。但橡胶颗粒是弹性区,应力为什么会在弹性体上集中?又如何集中?

一般情况下,在共混物中银纹化和剪切屈服同时存在,并且相互作用^[13]:银纹可以引发剪切带。剪切带可以终止银纹,阻止其扩展成为裂纹^[14],即银纹化/剪切屈服理论。这两种损伤机制的相互作用对大幅度增韧脆性塑料是十分重要的。

1.2 橡胶单体共聚增韧

实际上早期的 ABS、HIPS 等都是共聚增韧。一般情况下,共聚增韧的效果优于共混增韧。如李蕴能等^[15]研究了乙丙橡胶/PP 共混组分对 PP 性能的影响,得出以下结论:在相同的橡胶含量下,增韧共聚聚丙烯的效果远优于增韧均聚丙烯的效果(见图 1)。

2 刚性粒子增韧聚合物

2.1 刚性有机粒子增韧聚合物

由于弹性体在增韧聚合物的同时,却使聚合物的强度等大幅下降的缺陷,人们开始研究刚性粒子增韧聚合物的可能性。首先明确提出脆性塑料粒子可以提高韧性,使塑料基体拉伸冲击强度提高的是 Kurauchi 和 Ohta^[1]。他们研究了 PC/AS 共混物的增韧特性时发现,尽管 AS 硬而脆、但其共混物的拉伸应力—应变曲线都呈现高韧性行为,有时甚至高于纯 PC。与弹性体增韧不同,共混物拉伸后在样条颈缩部分没有银纹结构,本体呈脆性的 AS 球状分散相,在 PC 本体中产生了延伸数倍的拉伸变形。这种特异现象人们同样认为与共混物中分散相引起的应力集中分布及界面粘接相关。有作者认为^[9]:接近下屈服应变时,对分散相形成相当高的静压力。由于在高静压力下材料趋向变韧,这样在界面粘接很强并受拉伸时,在分散相极区的拉应力和赤道区的压应力的联合作用下,AS 刚性微粒产生大伸长形变,明显地增加了共混物能量的吸收,这就是韧性基体/脆性分散相合金体系韧性提高的“冷拉”机理^[1~3,16]。

但 Inoue 等^[2]按修正 Eshelba 方法计算刚性球粒周围的应力场。发现在 $\sigma-\sigma_c$ (屈服应力)的关系图上看不出“冷拉”增韧与否的规律。分散相赤道区形成压应力,极区形成拉应力;同时共混物的界面粘接必须很强,微粒的极区避免界面脱粘,因此冷拉增韧机制只能在拉伸时出现^[9]。

刚性有机颗粒增韧的另一种说法是空洞化理论^[17]。Yee 应用 J 积分方法研究了 PC/PE 共混物的断裂韧性,发现共混物的 $J_{Ic}=5.67\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。比纯 PC 高 2.2 倍多,得到显著的增韧^[17]。和拉伸情况不同,裂尖损伤区内分散相承受三维张应力。TEM 观察发现,损伤区内 PE 微粒(直径约 0.3μm)从界面上脱粘,形

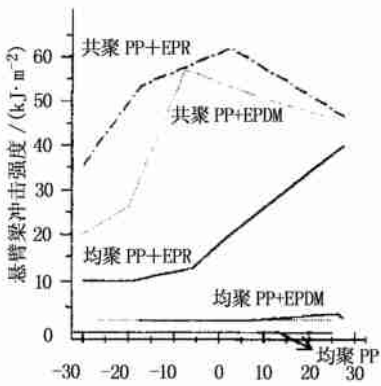


图 1 均聚、共聚乙丙橡胶增韧 PP 效果
Figure 1 Toughening effect of co-polymer and blend of ethylene and propylene

成空洞化损伤,释放了裂尖前沿区域的三维张力,解除了平面应变约束。从而使 PC 基体产生剪切屈服形变,共混物得到增韧。应用马来酸酐接枝改性剂,获得 Izod 缺口冲击强度增加数倍的 PA6/PP/PP-g-MAH、PA6/LDPE/LDPE-g-MAH 共混物^[18]。SEM 研究^[19]表明,接枝改性剂使 LDPE 分散相的直径减少到 1 μ m 以下,在缺口产生的损伤区内也有空洞化损伤产生,共混物因此得到增韧。

2.2 无机刚性粒子增韧

对无机刚性粒子增韧的研究较晚,其增韧的认识也更不全面。有作者^[20]认为无机颗粒和有机体系中界面应力的应变诱导结晶作用和由此引起的基体中伸展链晶体网络结构的形成是增韧的根本原因,因此强调界面的粘接作用。但也有作者^[6]认为界面的粘接作用增强,使复合材料的屈服应力增大,不利于增韧。一般情况下,添加无机颗粒可使聚合物的结晶行为发生变化。Bartcrat^[21]论为聚合物在无机颗粒的作用下,晶粒细化,缺陷增多是无机颗粒增韧的原因。Lee^[22]则认为无机颗粒的钉扎作用,空洞化是主要增韧机理。采用逾渗模型,Thio^[23]分析 CaCO₃粒子增韧等规聚丙烯的行为等。

2.3 尚存在的问题

上述机理虽能在各自的增韧体系中解释各自的试验现象,但广泛性适用的机理还没有。有些假设相互间有出入,如橡胶增韧脆性塑料的多重银纹机理认为应力在弹性体上集中,刚性有机粒子增韧的“冷拉”机理同样也假定应力集中在刚性有机粒子。它们是如何集中的?为什么共聚增韧的效果会优于共混增韧?缺陷、空洞化又为什么能增加材料的韧性?

3 韧性的实质

3.1 冲击时聚合物的受力分析及增韧过程

一般认为材料在受冲击时的受力状态是材料受到冲击锤四周的拉伸应力和底部材料的压应力,因此许多文献都以分析这些力为基础。但事实上,受冲击材料的四周并没有对其施加拉应力。被冲击时,材料冲击面上的压强近乎无穷大,在底部和上部之间的纵向上压应力有一个明显的梯度,使上部受力大的材料往下楔(位移);下楔使材料在横向上表现为高梯度应力场,即通常在断裂面上观察到的剪切屈服现象,且冲击速度越快,要求材料下楔(位移)的速度也越快。对于以颗粒(橡胶)增韧的体系中,这一过程,首先在强度薄弱的橡胶颗粒区上方发生破裂,使晶体下楔,此时部分冲击应力变为向四周扩展的膨胀力(即以往文献中提到的拉伸应力)。晶体进入橡胶区,橡胶通过其自身的构象改变吸收部分能量。同时,更主要的是橡胶受压后变形、牵伸四周,把部分向下的冲击应力变为向四周并且是向内的拉力来抵抗向外扩展的膨胀力(见图 2),从而强化了材料的内聚能,提高了材料的韧性。由于橡胶有高的伸长率,低的强度,使微破裂有一定的发展。但四周并且是向内的拉力使开裂只停留在银纹水平而不发展成宏观裂纹。多部位的“破裂一下楔一压缩一应力方向改变”就组成银纹带,这就是人们观察到的白化现象或多重银纹现象^[10~13]。可以解释在一定的粒径 d 范围内,银纹的多少正比于粒子的数目而与 d 无关的事实^[24]。因此多重银纹现象应该是材料增韧后的结果,而不是产生材料韧性的原因。

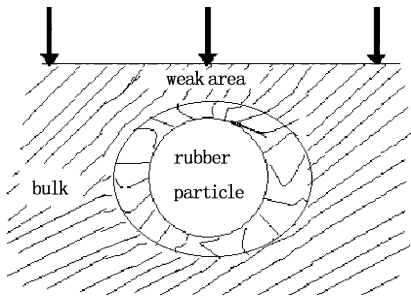


图 2-a 填充橡胶颗粒基体上的应力示意图
Figure 2-a The schematic representation of stress distribution on the filled bulk

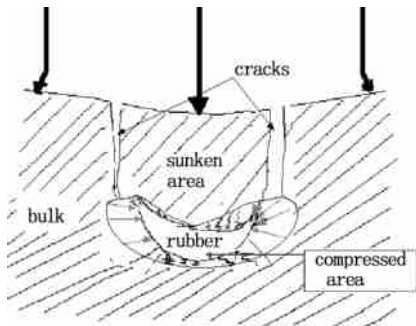


图-b 在橡胶颗粒上的应力集中和方向改变示意图
Figure 2-b The schematic representation of direction change of the stress

对于刚性聚合物颗粒增韧时的情况也一样。在刚性聚合物颗粒和聚合物本体之间不能共晶时,存在一个无序的弹性过渡区域,这个区域上部也是强度薄弱区,可以发生破裂,基体下楔(位移),过渡区弹性压缩,应力方向改变的“破裂一下楔一压缩一应力方向改变”过程。弹性过渡区的存在是使应力集中在刚性聚合物颗粒上,过渡区分子被压缩拉伸的结果是把向下的压应力变为四周向内的拉力。极端情况下,向外的膨胀力(拉伸力)超过刚性聚合物颗粒的拉伸强度时,刚性聚合物颗粒被“冷拉”伸长。刚性聚合物颗粒的拉伸强度高,可以有效地阻止微破裂的发展而不出现银纹。另一种情况是高强度的刚性聚合物颗粒在受压拉伸时将基体一端拉出(小颗粒),形成空洞^[17,19]。因此刚性有机聚合物颗粒的增韧机理也不应是由于其本身“冷拉”而产生的“冷拉”增韧机理。同样空洞化也不是刚性聚合物颗粒增韧的原因。

对于无机刚性粒子的增韧机理也与这相同。但由于无机刚性粒子和聚合物之间不相容,无机刚性粒子和聚合物之间不能形成弹性过渡区而没有增韧效果。因此大多数情况下,刚性无机颗粒增韧都必须加改性剂。随着改性剂的加入,无机刚性粒子和聚合物之间的互容性能得到改善,表现出无机刚性粒子的增韧作用。并且随着无机刚性粒子和聚合物之间作用的增强,增韧效果也提高^[9]。在断裂过程中,增韧颗粒不会从中断裂,而是从较弱的一侧拉出,这就形成断裂面上的空洞化现象。同时也可以看出,如果无机刚性粒子和聚合物之间的作用力很强,使无机刚性粒子和聚合物间不能形成弹性的过渡区,则增韧作用也消失^[9,25]。

通过以上讨论还可以看出,在填充颗粒大于材料的晶体直径时,冲击应力将直接集中在填充颗粒上而使材料更脆。另外,对于无机颗粒,比表面越大,表面缺陷也越多,和聚合物的作用力也越强而能表现出较好的增韧效果。

在某些情况下,材料的脆性源自材料本身的内应力。材料在加工后的冷却过程中,外表面首先固化(结晶)失去流动性,内部液体在冷却固化(结晶)时要收缩,这就使材料有一个静张力而使材料的脆性增加。解决这一问题的办法之一是恢复已固化表面的流动性,从而消除应力,提高韧性。金属材料的回火处理就是采用了这一办法。解决这一问题的另一办法是减少内部液体的冷却固化(结晶)时的收缩。无机刚性粒子的膨胀系数较小,作为填料可以减少收缩,从而部分改善材料的韧性。

在共聚增韧的情况下,应力在任何一点上都可通过弹性体的构象变化来改变、减弱冲击应力。另外共聚单体也使聚合物的结晶度降低而提高韧性。因此共聚增韧的效果优于共混增韧。

3.2 在其它共混增韧体系中的应用

“破裂一下楔一压缩一应力方向改变”过程适合于各种共混增韧体系。在 Al_2O_3 和 Si_3N_4 等陶瓷的增韧体系中,纳米 SiC 的增韧机理也是如此。由于 SiC 的膨胀系数大于 Al_2O_3 和 Si_3N_4 的膨胀系数, SiC 填充的 Al_2O_3 和 Si_3N_4 等陶瓷经高温烧结后,冷却时 SiC 的收缩而形成空洞的过渡化区,从而发生“破裂一下楔一压缩一应力方向改变”过程。使 SiC 对 Al_2O_3 和 Si_3N_4 等陶瓷有明显的增韧作用^[26]。另外破裂应发生在含有填充颗粒的部位,而不是发生在晶面间,这就是人们观察到的穿晶断裂现象^[27],同时也说明了基体 Si_3N_4 等晶粒直径并非越小越好的现象。填充颗粒直径和晶粒直径应有一个合理的搭配。

4 结论

各种共混体系增韧机理是一样的,它们都是经过“破裂一下楔一压缩一应力方向改变”过程而增韧。对于聚合物体系采用无机刚性颗粒增韧而言,仔细搭配无机刚性颗粒的粒径、含量和改性剂的性质,可大幅度地提高材料的韧性。对于陶瓷材料增韧体系,除填充物和基体应有良好的相容性外,填充物的膨胀系数应与基体的膨胀系数不同,以便形成空洞来实现“破裂一下楔一压缩一应力方向改变”过程。

参考文献:

- [1] Kurauchi T, Ohta T J. Mat Sci, 1984, 19, 1699~1709.
- [2] Koo K K, Inoue T, Miyaska K. Polym Eng Sci, 1985, 25, 741~746.
- [3] Angulo T C, Fujita Y, Inoue T J. Polym Sci, Polym Phys, 1988, 26, 807~816.

- [4] Fu Q, Wang G. Polym Eng Sci, 1992, 32(2): 94~97.
- [5] 傅强, 沈九四, 王贵恒. 高分子材料科学与工程, 1992, 8(1): 107~112.
- [6] 乔放, 朱晓光, 关淑敏, 漆宗能, 蔡忠龙. 高分子材料科学与工程, 1996. 3; 12(6): 62~67.
- [7] Mertz E H, Claver G C, Baer M. J Polym Sci, 1956, 22: 325~341.
- [8] Newman S, Strella S. J Appl Polym Sci, 1963, 7(2): 515~531.
- [9] 朱晓光, 漆宗能. 材料研究学报, 1997, 11(6): 623~638.
- [10] Schmitt J, Keskula H. J Appl Polym Sci, 1962. 3; 132~142.
- [11] Bucknall C B, Smith R R. Polym, 1965, 6: 437~446.
- [12] Seward J R. J Appl Polym Sci, 1970, 4: 852~858.
- [13] Bucknall P, Thomas A, Bevis M. J Mater Sci, 1976, 11: 1207~1214.
- [14] Moskowitz H, Turner T D. J Appl Polym Sci, 1974, 18(11): 3497~3500.
- [15] 李蕴能, 等. 工程塑料应用, 1996, 3: 51~54.
- [16] Matsuo M. Polym, 1966, 7: 421~425.
- [17] Sue H, Huang J, Yee A F. Polym, 1992, 33: 4868~4871.
- [18] 欧玉春, 蔡维真, 钟 宇, 刘必前, 方晓萍. 高分子学报, 1991, 3: 301~308.
- [19] Zhu X G, Wu X Z, Qu Y C, et al. PPS-Regional Meeting of Asia/Australia Abstracts(Shanghai, 1991), 101~105.
- [20] 张云灿, 陈瑞珠, 潘恩黎. 粉体技术, 1997, 2: 1~11.
- [21] Barterat Z, Argon A S, Cohen R E. Macromolecules, 1992, 25: 5036~5053.
- [22] Lee J, Yee A F. Polym, 2001, 42: 589~597.
- [23] Thio Y S, Argon A S, Cogen R E, Weinberg M. Polym, 2002, 43: 3661~3674.
- [24] Li Q, Zheng W G, Qi Z N, et al. Sci in China(Series B), 1993, 36(11): 1300~1306.
- [25] 孟季茹, 梁国正, 赵磊, 秦华宇. 塑料科技, 2000, 1: 41~49.
- [26] 罗学淘. 南昌航空工业学院学报, 2000. 3: 1~5.
- [27] 孙旭东, 李继光, 张民, 李晓东, 肖永亮. 金属学报, 1999. 8: 799~882.

Study on Toughening Mechanism of Polymer Toughened by Rigid Organic Particles

Ji Gen-zhong^{1,2}, LIU Wei-ming¹, QI Chen-ze², YAN Feng-yuan¹

(¹ Lanzhou Institute of Chemical-Physics Chinese Academy of Science 731000, China;

² Shaoxing College of Art and Science 312000, China)

Abstract: Under the impacting stress, the pressure on the surface of the bulk is almost infinite and toughenment is based on the localized displacement of material. Any material can be toughened by the measurement that enhances the shift ability of the sample. Between the particle and the bulk, transition area is critical in the particle toughening system, and a new mechanism is postulated “cracking-wedging-compressing-altering the direction of the impacting force”, which can explain all the phenomena in the experiment.

Key words: Toughening; Polymer; Mechanism; Rigid particle; Porcelain