

聚合物材料空化效应研究进展

单桂芳, 杨 伟, 李忠明, 谢邦互, 杨鸣波^{*}

(四川大学 高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要: 综述了聚合物基材料中的各种空化现象, 对橡胶增韧聚合物体系中的空化现象进行了详细讨论。同时讨论了聚合物基材料的形态、结构等因素对空化效应的影响, 介绍了各种空化现象的原因及其对材料性能的影响和作用机理。

关键词: 聚合物材料; 空化效应; 机理

聚合物材料的空化效应是指聚合物材料中发生的空洞化现象(如图 1 所示)。在聚合物本体材料以及共混或填充复合材料中都可能发生空化效应, 在材料的成型加工或形变过程中也可以观察到空化现象。然而, 最早发现的空化效应并不是出现在聚合物材料中, 而是在石化工业的氢化腐蚀过程中^[1]。Parthasarathy 等^[1,2]认为金属的氢化腐蚀过程就是氢气与金属晶界之间碳化物发生化学反应放出甲烷产生空洞的空化过程。20 世纪 70 年代, Bascom 等^[3]首次发现了在橡胶增韧塑料体系存在着橡胶粒子的空化现象。Pearson^[4]在研究橡胶改性环氧树脂(EP)中也发现基体的剪切屈服常常伴随着橡胶粒子的空化效应, 并且首次提出了空穴化理论(Cavitation Theory), 认为在外力作用下, 分散相橡胶粒子由于应力集中, 使得周围基体产生三维张应力, 从而引起橡胶粒子通过空化以及界面脱粘释放其弹性能。空化本身不能引起材料的脆韧转变, 它只能导致材料从平面应变状态向平面应力状态转化, 从而引起基体的剪切屈服, 阻止裂纹进一步扩展, 消耗大量的能量, 使材料的韧性得以提高。近年来, 学术界普遍接受了空穴化增韧机理, 越来越多的学者开始关注聚合物材料的空化效应。

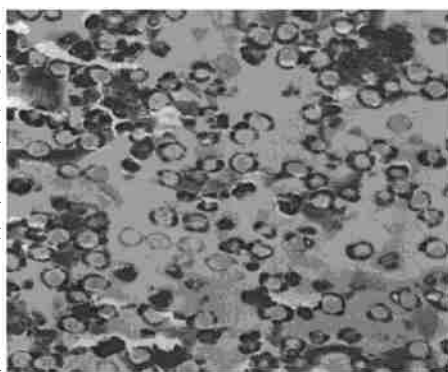


图 1 已空化的橡胶增韧 PMMA 的电子显微照片^[5]

Figure 1 Electron micrograph of a damaged coreshell PMMA rubber particle

在空化现象中, 空化效应(Cavitation)和空穴生长(Void Growth)是两个不同的概念。前者一般是指材料中的空穴从无到有的发展过程, 强调空洞的起源; 后者是指材料中预先存在的空穴的生长过程, 强调空洞的生长。而且, 塑性或者粘塑性材料的空穴生长一般是稳态过程, 通常可使用应变或应变速率边界条件处理; 而橡胶中空穴的生成则通常表现出不稳定性, 一般运用柯西应力边界条件处理^[6]。

1 聚合物本体材料的空化效应

1.1 橡胶本体中的空化现象

橡胶材料的破坏是一个复杂的过程, 包括单链断裂、多链断裂、微观结构破坏以及微孔生成(即空化效应)等^[7]。Gehant 等^[5]认为空化现象是橡胶本体破坏的主要机理。

Busse^[8]首先指出当橡胶受到静拉伸应力时可以引起空化效应, 此后 Gent 和 Lindley^[9]通过实验发现橡胶材料中存在一个引起空化效应的临界应力, 其值约为 $5/6E$ (E 为弹性模量)。Gent 和 Tompkins^[10]通过

基金项目: 教育部博士点基金(20020610006);

作者简介: 杨鸣波(1957-), 男, 教授, 博士生导师, 于四川大学高分子科学与工程学院从事高分子材料成型-结构-性能关系的研究。联系电话: 028-85401988。

^{*} 通讯联系人

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

高压条件下在橡胶材料中溶解气体的方法也发现橡胶本体中存在一个导致亚微观空洞膨胀的临界压力 P_c , 其值约为 $5/2G$ (G 为剪切模量), 而空洞的膨胀与橡胶的表面能有关。他们还认为橡胶材料的空化效应不是同时发生的, 并且随着作用压力的增大, 空化区域有所增加^[10]。

Pond^[11] 通过一系列的拉伸实验发现空化破坏与橡胶材料的本体模量密切相关, 空化引起了临界膨胀应变能以及原始本体模量的大幅度减小。因此, Dorfmann 等^[7] 引入空化损坏模量 (Cavitation damage modulus) K_{cav} 来简单描述橡胶实体的空化机理:

$$K_{cav} = k_0 / 200 \tag{1}$$

式中, K_0 是原始本体模量。该空化机理可以简单地预测橡胶材料空化产生的最初状态。

1.2 结晶性聚合物的空化效应

1.2.1 塑性形变过程中的空化效应 Perkins^[12] 研究表明结晶性聚合物本体中晶片间的界面区通常是材料破坏的主要引发点, 聚合物的塑性变形过程可以在界面区引起大量的空化效应。空化效应的明显标志就是在屈服点附近聚合物突然出现了应力发白现象^[13]。

Ricco 等^[14] 首次发现在结晶性聚合物中存在空化效应。Galeski 等^[15] 通过透射电子显微镜 (TEM) 观察也发现聚酰胺 (PA) 塑性形变时, 本体中就有空洞形成。他们认为空化引起了分子链断裂, 特别是在相邻片晶簇的力学性能不匹配的区域更会发生断裂。Haudin 等^[16] 通过光学显微镜观察发现聚丙烯 (PP) 薄膜受拉形变时能形成空洞, 而且绝大多数产生在细颈两边的屈服区。Castagnet 等^[17] 通过机械拉伸试验和小角 X 射线散射 (SAXS) 和宽角 X 射线散射 (WAXS) 观察发现聚偏氟乙烯 (PVDF) 发生应变后出现空化效应。他们认为: 由于室温条件下已松弛非晶相的粘度比晶相低得多, 因此微孔主要非晶相内部的球晶赤道平面形成。

Peterlin^[9] 把拉伸变形中出现的内部空化效应称为“微颈现象”。人们长期认为微颈的存在解除了片晶之间的运动约束和分子链之间的缠结, 是折叠链晶体保持大应变变形必不可少的条件。Schaper 等^[20] 指出: 虽然在变形期间, 聚合物密度减小, 屈服点附近出现微孔, 但是空洞的完整结构并没有形成。在一些半结晶性聚合物中, 人们已经观察到导致银纹化出现的纳米级空化效应^[13]。

1.2.2 结晶过程中的空化效应 聚合物结晶时, 由于没有足够熔体补充, 聚合物要进一步结晶转变成成为更密实的晶体, 受到周围球晶限制的微米级聚合物熔体微区内部就产生负压, 引起了空化效应^[13]。结晶性聚合物中存在的微小晶粒通常作为应力集中点, 使局部应力水平比外加应力大得多, 因此在晶粒尺寸水平上就可以观察到空化效应^[18]。Thoman 等^[21] 发现在等规聚丙烯 (iPP) 的等温结晶过程中, 其固-液界面更容易发生空化效应。Nowacki 等^[22] 则发现 iPP 结晶期间的空化效应是结晶温度的函数, 随着结晶温度的升高, 引起空化效应所需的负压值越小。大量的研究^[13] 表明同未纯化的低分子量液体不同, 商用聚合物材料 (如 PE、PP、聚氧化亚甲基等) 的非晶相在玻璃化温度以上的空化效应需要 $-5 \sim -20\text{MPa}$ 的负压, 这可能与大分子链的缠结有关。随着分子量的增加, 聚合物非晶相的内聚强度增加, 空化效应就有可能受到抑制, 但是这一点并没有实验验证。

1.2.3 成型过程中的空化效应 Bucknall 等^[23] 发现在线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 挤出成型过程中, 离口模出口约 1.5 mm 处可以观察到空化现象。空洞最先在管壁处或管壁附近形成, 进一步生长成长度和宽度大约为 0.15 mm 的空洞, 然后空洞慢慢收缩直到完全消失。这个过程大约经历 20~25 ms。他们认为成型加工过程中的空化效应与拉伸应力和剪切应力有关, 但直接原因是口模入口处聚合物的熔体破碎。虽然拉伸应力足以使空洞产生, 但是聚合物熔体在挤出机前端承受有较大压力 (约为 30~50 MPa), 该压力的存在可以阻止空化现象的发生。随着熔体慢慢流向口模, 压力下降, 最后变为大气压力。如果在这段时间内, 熔体破碎还不能愈合, 那么已破碎熔体上的应力就可能使空洞形成。

1.2.4 结晶性聚合物的空化机理 人们普遍认为结晶性聚合物的增韧机理包括空化效应、银纹化和晶面滑移, 三者作用之间存在竞争, 孰占优势随条件不同而改变。通常聚合物变形期间与结晶期间发生的空化效应都需要 $-5 \sim -20\text{MPa}$ 的负压, 因此只有当发生最简单的晶面滑移 (通常是链滑移) 所需的临界解析剪切应力 (critical resolved shear stress, CRSS) 比发生空化效应所需临界应力高得多时, 聚合物形变时

才会发生空化效应, 否则晶面滑移首先发生, 继而发生应力松弛, 空化微孔就不会出现。所以, 发生空化效应的必要条件是^[13]:

$$\sigma_{hkl} > p_{cav}(1 - \nu)/3\nu \quad (2)$$

式中: σ_{hkl} 是发生最简单的滑移所需的临界解析剪切应力; p_{cav} 是发生空化效应所需负压; ν 是非晶相的泊松比, 大约为 0.5。

由公式 2 可知形变过程中容易发生空化现象的聚合物有尼龙(PA 6^[15] 的 $\sigma_{hkl} = 16.24\text{MPa}$) 聚丙烯^[16] ($\sigma_{hkl} = 22 \sim 25\text{MPa}$)、聚氧化亚甲基等。空化效应只发生在聚乙烯(PE) 较厚的晶体(如 HDPE 缓慢冷却或在厚壁制品中得到的晶体)中, 而在低密度聚乙烯(LDPE) 以及骤冷高密度聚乙烯(HDPE) 中的片晶较薄, 所以在形变过程中不会发生空化^[13]。而且, 不同结晶性聚合物的空化机理也有所差别。Castagnet 等^[17] 认为 α PVDF 的空化效应不是瞬间完成的, 在屈服点前后的空化机理也有所不同。屈服点之前可用膨胀机理解释, 屈服点之后则用软化机理解释。而 PP^[16] 的空化效应则是瞬间完成的, 其球晶的微观结构迅速变为近晶相。Butler 等^[23] 则认为线性 PE 的空化效应与材料的屈服以及晶胞的转变都有关系, 其晶胞由斜方晶胞向单斜晶胞转变, 而在 α PVDF 中则没有明显的晶相转变。

1.2.5 空化微孔的稳定性 Galeski 等^[18] 最早证明空洞化的微孔具有纳米级尺寸, 由于施加在微孔上的表面张力使其易于关闭, 因此存在微孔的稳定性问题。聚合物需要一个三维拉伸应力 σ_{3D} 即负压 P 来维持这些微孔, σ_{3D} 的大小与微孔的半径有关^[13]:

$$\sigma_{3D} = P > \Gamma/r \quad (3)$$

式中: Γ 是表面张力; r 是微孔尺寸。

由公式 3 可知: 小的微孔易于愈合, 而稍大的微孔则在维持负压时就可保持稳定。没有三维拉伸应力或拉伸应力不够大都可能导致空洞化微孔的愈合。通过将材料迅速冷却至 T_g 以下也可以保持微孔的稳定性^[24]。对于易于发生晶面滑移的聚合物则可以通过部分交联的方法使空洞保持稳定^[18]。

2 两相聚合物体系中的空化效应

众所周知, 单一聚合物材料的性能总是存在某种缺陷。聚合物共混的主要目的就是改善材料的性能, 制备具有崭新性能的各种聚合物材料。在两相聚合物体系中, 根据基体以及分散相材料性能的不同, 大致可分为硬质基体/软质分散相以及软质基体/硬质分散相两大类。研究^[26~28] 发现这两种体系中都存在着空化效应, 并且认为这主要是由于玻璃态聚合物和弹性体之间不同的热膨胀系数以及不同的力学承载能力引起的。

2.1 刚性基体橡胶粒子中的空化效应

Fond 等^[9] 认为当外加应力作用在硬质基体/软质分散相(主要指橡胶) 两相体系中时, 由于橡胶的剪切模量比基体小得多, 因此传递到其界面上的剪切应力可以忽略不计。但是橡胶的体积模量与玻璃态非晶聚合物非常相近, 因此施加的载荷主要在粒子中心产生流体静应力, 继而引发空洞的生成(如图 2 所示)。对于球状橡胶粒子, 发生空化的临界静应力约为 30MPa 。Morbiter 等^[30] 在研究橡胶增韧 ABS 的动力学机理时提出在适当的条件下, 基体和分散相之间不同的热收缩就足以引起材料的空化效应。Jar^[31] 认为超薄切片过程中的 OsO_4 染色和使用稍钝的刀刃切片都可能引起粒子的空化, 刀刃较钝可能引起橡胶相的大量拉伸而使粒子空化。当然本身存在于橡胶中的空洞也可以引起空化。

Fond^[29] 认为基体的塑性流动和粒子的空化效应之间存在竞争。在较低的应变速率或者温度接近于 T_g 时, 塑性流动率先发生, 并且通过阻止橡胶粒子中高静压力的产生而阻止空化现象的

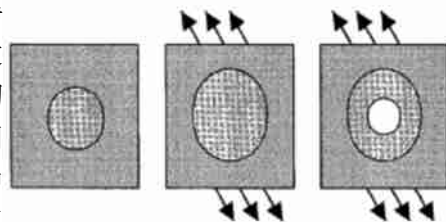


图 2 嵌在硬质聚合物基体中的橡胶粒子的空化过程^[9]

Figure 2 Schematic cavitation process in a rubber particle embedded in a rigid polymer matrix

发生, 在高应变速率或者低温时, 在比宏观屈服应力低得多的应力水平上就会出现大量相对无序的空穴, 在中等应变速率时, 塑性流动和空化现象同时发生。Fond^[6] 还认为空化现象主要与外加应力有关, 在恒定的宏观外加应力下, 因为塑性流动使粒子之间的局部应力场趋于均匀一致, 基体的塑性流动也可能引起空化。

空化效应引起的空洞绝大部分出现在橡胶相。由于在聚合物的微晶和球晶中都存在橡胶, 因此空洞出现在微晶或球晶之间。Gehant 等^[5] 认为两个位置出现的空洞尺寸有所差别。微晶之间出现的空隙不会超过几个纳米, 而球晶之间的则要大得多, 一般可以达到几个微米。因此可以通过测量空隙大小值来判断空隙的所在位置。Morbiter 等^[30] 认为拉伸形变过程中橡胶相出现的空化效应是拉伸形变行为和压缩形变行为之间存在区别的主要原因。

2.2 橡胶基体中刚性粒子附近区域的空化效应

图 3^[9] 显示了受到单轴拉力时, 嵌于橡胶基体中的刚性粒子两极出现的空化现象。Cheng 等^[32] 认为在软质基体/硬质分散相两相体系中, 由于基体对颗粒的作用力在两极是拉应力, 在赤道位置则是压应力。当颗粒与聚合物之间的界面粘接力较弱时, 受到拉应力的两极首先发生界面脱粘, 使颗粒周围形成“空穴”。这种模型把流体静应力限制在粒子两极附近, 避免了通常由空化引起的宏观不稳定断裂。

Gent 和 Park^[33] 研究表明对于较大的典型半径为 1mm 的刚性粒子, 其空化现象的发生与橡胶基体的弹性模量 E 值有关。Cho 和 Gent^[34] 通过实验证实了这种依赖关系, 而且发现空化效应受到刚性粒子尺寸的影响。对于较小的粒子, 发生空化现象的临界应力值则近似随粒子直径的平方根的变化而变化。

Frank^[35] 还认为嵌于刚性聚合物基体中的由硬核和橡胶软壳组成的球形橡胶增韧粒子, 其空化现象也出现在粒子两极。计算表明如果粒子中橡胶的体积分数较小, 最大静应力就一般出现在两极, 导致空化效应出现在粒子两极^[33, 34, 36]。

3 橡胶增韧体系的空化机理

橡胶改性是重要的聚合物增韧方法, 受到了研究者和工业界的广泛重视。其中粒子的空化效应是增韧必不可少的环节, 空化现象所产生的空穴在比较低的应力水平下就可以诱发大量的银纹和剪切屈服, 从而显著地增加了能量耗散。因此, 众多学者一直致力于空化机理的研究, 提出了各种空化机理, 如能量平衡机理、建立在应力场和弹性不稳定基础之上的空化机理、表面能机理等。

3.1 能量平衡机理

从能量平衡机理来阐述橡胶粒子的空化效应一般可以分为热力学和动力学两个独立的判据。前者认为空洞形成期间释放的能量必须超过形成空洞所需的能量; 后者则运用能量平衡方程预测认为橡胶粒子尺寸越小, 空化效应所需的能量越大, 并且即使受到能垒的限制, 体系也可能有空洞的生成^[37, 38]。Ayre 和 Bucknall^[39] 的早期研究表明橡胶粒子的实际空化阻力比运用热力学判据预测的要大得多。Bucknall 等^[38, 39] 给出了能量平衡方程, 对空化效应进行描述:

$$U(r) = \frac{2}{3}\pi R^3 K_p \left[\Delta V_{PR} - \frac{r^3}{R^3} \right]^2 + 4\pi r^2 \Gamma_r + 2\pi r^3 G_r F(\lambda_f)$$

(4)

式中: $U(r)$ 是粒子空化所需的总能量; 方程右侧第一项为体积应变能, 第二项为表面能, 第三项为橡胶伸长能; K_r 是橡胶相的体积模量, Γ_r 是橡胶的表面能, G_r 是橡胶相的剪切模量, $F(\lambda_f)$ 是双轴伸长下断裂应变的函数, R 是橡胶粒子尺寸, r 是空洞的半径, ΔV_{PR} 是橡胶相的体积应变。

Cawford 等^[26] 把能量平衡方程简化为:



图 3 嵌在橡胶基体中的刚性粒子两极的空化过程^[9]

Figure 3 Cavitation at the poles of a rigid particle embedded in a rubber matrix subjected to uniaxial tension

$$E \approx \Gamma R^2 - K \Delta^2 R^3 \quad (5)$$

式中: E 为总能量, Γ 为表面能, R 是橡胶粒子尺寸, K 是体积模量, Δ 是体积应变。

由公式 4 和 5 可见橡胶粒子尺寸越大, 空化效应越容易发生, 而且橡胶粒子的空化效应与临界体积应变有关。

根据能量平衡机理, Lazzeri 和 Bucknall^[40] 认为在一定体积应变时发生的空化效应降低了基体的屈服应力, 引起了膨胀带内部的剪切屈服, 对于各向同性的弹性材料, 临界体积应变与引起空化的临界静应力之间存在线性关系。Morbiter 等^[3] 则认为在共混体系中加入表面能较低的液体如硅油等可以加速空化效应。Bucknall 等^[41] 也运用能量平衡机理解释了 ABS 试样骤冷到室温以下时橡胶相发生的空化现象, 表面能和橡胶伸长能在低温时对温度不敏感, 可以忽略不计, 因此空洞形成的能量主要由体积应变能决定。基体以及橡胶之间不同的热收缩能力导致粒子周围产生了三维张力, 足以引起空化效应。

3.2 建立在应力场和弹性不稳定基础上的空化机理

Green 等^[42] 发现对于新虎克材料(neo Hookean materials, 即符合门尼行为规律的材料), 存在一个导致弹性不稳定性有限临界应力 P_c , 作用在中空球粒上的静应力应不超过 P_c , 否则将导致粒子的无限膨胀。对于处在不可压缩的且为无穷大的介质中的球形空穴, 弹性不稳定性可表示为:

$$P_c < \frac{5}{2} \mu \Leftrightarrow P_c < \frac{5}{6} E \Leftrightarrow P_c < 5C_1 \quad (6)$$

式中: P_c 是对应于无限膨胀的临界静应力, μ 和 E 分别为材料的剪切模量和杨氏模量, C_1 是门尼行为规律的一般参数。利用这些结果, Gent 和 Lindley^[9] 在 P_c 和空化起源之间建立起联系, 并且认为当空穴处于无限大的介质环境时, 空化效应与空穴尺寸没有关系^[53]。

Ball^[43] 就纯静态载荷条件下球形空洞的稳定性条件提出了数学分析模型, 强调了对应于平衡不稳定性的双解, 这种双解等同于单一解即没有空洞的均匀应力场, 其结果表明考虑惯性效应时并不改变 P_c 。附近区域解的不稳定性。Hogan 等^[44] 详细地研究了这种行为规律, 给出了能量密度公式:

$$\omega = E(\lambda_1^{2n} + \lambda_2^{2n} + \lambda_3^{2n})/6n \quad (7)$$

式中: λ_1 、 λ_2 和 λ_3 是主拉伸比, 当 $n < 1.5$ 时存在不稳定解。Pence 等^[45] 通过研究还发现除了在 P_c 值处出现弹性不稳定性外, 在某些条件下可能出现高于 P_c 时对应于有限半径的稳定双解。Abeyaratne 等^[46] 通过实验也给出了对应于空穴不稳定生长的临界载荷下的解。

Hou 和 Abeyaratne^[47] 应用虚功原理解决了应力边界条件下承受三轴载荷的无限介质中存在的双解问题。Chang 等^[48] 运用有限元方法对同一边界条件下的弹性不稳定性进行了类似的分析。Ganghoffer 等^[49] 也作了渐进分析, 结果与 Hou 和 Abeyaratne 的结果类似, 但附加了一个张力分量 $\Delta\sigma$, 即将柯西应力写作 $\sigma = \sigma_{nn} + \Delta\sigma$ 。这些观点都明确表明: 在确定空化现象的判据时, 应力状态和能量平衡两方面都应该考虑。

3.3 表面能机理

Gent 和 Tompkins^[50] 考虑了微观空穴内部的表面张力。表面张力(也可以认为是内部负压 P_i)使得微孔趋于关闭。 P_i 可表示如下:

$$P_i = 2\gamma/a = 2\gamma/\gamma_a a_0 \quad (8)$$

式中: γ 是橡胶的表面张力, a 是形变空穴的现有半径, a_0 是初始半径, $\lambda_a = a/a_0$ 是内表面在等双轴张力条件下的拉伸比。

图 4^[9] 表明在没有外加载荷时, 表面张力使空洞重新收缩, 而静应力随着 a 的增加达到最大值。将表面张力效应引入空化判据导致了微小孔穴的应力垒, 可以解释实验和预测的弹性不稳定性之间的偏差。但是, 该模型没有考虑在等双轴拉力下的极限拉伸。橡胶网络的极限拉伸包含了撕裂, 产生的撕裂能耗可获得显著的空穴膨胀。因此, Williams 和 Schapery^[51] 运用 Griffith 公式建立球形空穴不可逆膨胀的判据, 该判据包含了能量平衡, 表述为:

$$\alpha(U_1 + U_2 + U_3)/\alpha_0 < 0 \quad (9)$$

式中: U_1 是外力的势能, U_2 是弹性能, U_3 是断裂表面能(此模型的 $U_3 = 4\pi a_0^2 \gamma$)。与裂纹伸展有关的

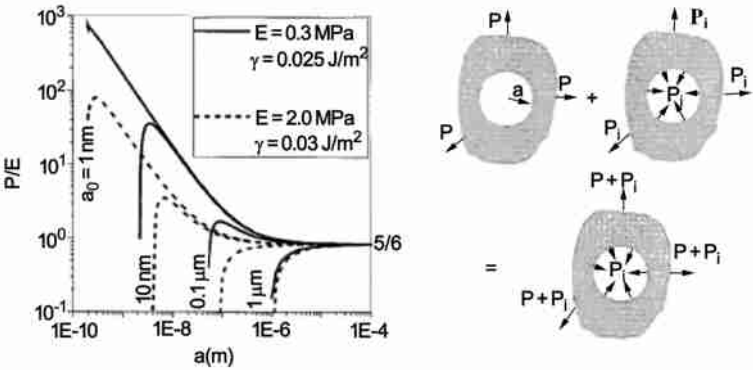


图 4 考虑了橡胶的表面张力的 Gent 和 Tomphkins 模型^[6]

Figure 4 Model of Gent and Tomphkins taking into account the surface tension of the rubber

驱动力可表述为 $G = -d(U_1 + U_2)/da_0$ 。满足不等式 9 和条件 $dG/da_0 > -d^2U_3/da_0^2$ 时将导致空穴不稳定生长。Williams 和 Schapery 还认为当达到临界静压力时, 空穴也通常以不稳定方式生长。

Fond^[6] 认为将表面能定量地与撕裂能联系起来是有争议的。从微观尺度上看, 撕裂能 Γ_{micro} 是与大分子链断裂有关的能量。对于宏观的裂纹而言, Γ_{macro} 还包括在裂纹尖端路径周围加载和卸载过程中耗散的能量, 在能量平衡和应力状态机理中都应当包含这种能量。而且撕裂能一般依赖于未变形状态时的撕裂表面, 因此 Γ 与 a_0 有关且随 a_0 的增加而增加。而与 P_i 有关的功则与空穴表面位移时的形变状态有关。此外, 前面的模型都建立在球形基础之上, 事实上, 空穴的形状是很不规则的。再者, 前面的模型假设空穴周围的介质必须可以认为是无限大介质。

Gent 和 Wang^[52] 对 Williams 和 Schapery^[51] 的模型进行了扩展, 重新提到了橡胶网络中的极限拉伸比 λ_{max} 将引起应力的极大增长。同时也提出了在新虎克材料模型中增加附加应力 $\Delta\sigma$ 。但是, 这两个模型都不能处理微观孔穴(即空穴表面以 a_0 来定义)。Gent 和 Wang 的模型还预测了一个对增加微小空穴尺寸相对重要的临界应力, 然而对于较大的空穴, P_c 的值却反常地低。

3.4 各种机理的比较

以上几种机理都可以用来解释橡胶增韧体系中粒子的空化现象。几种机理都认为储存在粒子中的体积应变能是空化现象的驱动力。由于橡胶材料的体积模量 K 和剪切模量 μ 之间有很大的差别(一般 $K/\mu \approx 1000$), 储存在橡胶中的弹性能主要与橡胶的静压应力有关^[6]。Gehant 等^[5, 53] 的结果表明即使周围的聚合物基体具有塑性, 球形橡胶粒子中的静压应力也是近似均匀的, 引起空化的静压应力大约为 20MPa。Lazzeri 和 Bucknal^[38, 40] 认为表面张力 γ 也是能量耗散的来源, 而 Dompas 等^[54] 则认为表面张力 γ 和大分子链的断裂能 Γ 都是能量耗散的来源。

前面阐述的几种机理都存在一定的缺陷^[7]。例如, 弹性不稳定机理没有指出与表面张力 γ 有关的内部静压应力 P_i 的存在, 而且其能量平衡并不是建立在空化的整个过程中, 而只是建立在空化的初始和最终状态两点之间。而表面能机理中的准 Griffith 公式则极可能掩饰掉空化过程中遇到的能垒。但两种模型都表明橡胶粒子中的三维应力是粒子空化的主要判据, 影响三维应力的参数比如橡胶粒子的体积应变、粒子尺寸和橡胶的剪切模量都是决定粒子空化的重要参数。粒子越小, 引起空化现象的临界静应力就越高, 这与 Dijkstra 等^[55] 的实验观察结果是一致的。能量平衡机理则忽略了与空化现象释放的静压力有关的橡胶的体积改变。由于弹性不稳定性, 一旦空穴在材料中形成, 橡胶的静应力就可能降低到几乎为零, 空化后的橡胶材料实际上几乎可以恢复到其无应力状态下的原始体积。此外, 各种模型都没有考虑聚合物基体的能量释放^[6]。

Fond 等^[29] 基于嵌在无限大线弹性基体中的弹性椭圆形第二相这一问题, 提出了一个微观力学模型。计算表明当球形橡胶粒子与其他粒子之间没有力学相互作用时, 对边缘剪切应力很不敏感。并且认为空化现象的能量平衡不仅应该结合与橡胶体积改变有关的弹性能, 而且应该包含与破坏粒子的剪切有关的基体中的弹性能释放。

b_0 (μm)

图 5 给出了典型的橡胶增韧聚合物中的对空化现象至关重要的边缘静应力与粒子尺寸的关系^[9]。其中橡胶材料 $E=2\text{MPa}$, $K=2\text{GPa}$, $\gamma=0.03\text{J/m}^2$, $\Gamma=0.05\text{J/m}^2$ 。基体材料 $E=3\text{MPa}$, $\nu=0.37$ 。这个模型^[29] 预示着空化现象最先发生在大尺寸粒子中。但是, 对于大尺寸粒子, 该模型给出的临界静应力值却反常的低, 这表明在这一尺寸范围内应该使用另一种空化判据。这个补充的空化判据与空化过程的起源有关, 而且应该不依赖于粒子尺寸, 而与橡胶材料的能量密度有关。

4 影响增韧体系中空化效应的因素

4.1 分散相粒子性能的影响

根据能量平衡机理影响空化效应的主要因素有橡胶相的体积应变能密度以及泊松比、粒子的尺寸和结构、橡胶相的剪切模量以及表面能、储存在周围基体中的势能等^[41]。

Liang 等^[50] 认为分散相粒子的泊松比值越高, 断裂应力越低, 共混物产生空化效应的应变值就越低, 空化趋势越大。Jar 等^[31] 认为橡胶的体积模量越高, 形变越小, 粒子的三维应力状态高, 空化效应越容易发生。Jar 还提出剪切带和空化效应是两个独立的形变机理。Huang 和 Kinloch^[57] 运用有限元分析也表明对于给定的基体, 由于橡胶粒子的泊松比和体积模量的不同, 空化效应可以发生在剪切带出现之前或之后。泊松比越小或者模量越高, 都可能导致空化效应发生在基体的剪切带之后。

Pearson 等^[59] 研究橡胶增韧环氧树脂 (EP) 时发现减小粒子间距, 由于粒子的空化解除了周围基体的平面应变束缚, 共混物将产生脆韧转变。Lazzeri 等^[40] 也认为粒子发生空化时, 如果两个空洞足够接近, 则两者之间的基体就发生局部屈服; 如果所有的空洞之间都非常接近, 则整个基体都会发生屈服。降低粒子直径, 提高粒子的分散性能都可达到上述目的, 但是增韧的橡胶粒径存在最小值。Jar 等^[58] 通过实验比较还发现具有均匀结构的橡胶粒子比具有香肠状结构的更容易空化。此外, 一般橡胶粒子含量越少, 储存在粒子中的弹性能或体积应变能就越少, 空化阻力越高^[25]。

4.2 基体材料性能的影响

空化效应的产生与基体材料的性能密切相关^[59]。刚性基体中的空化效应一般出现在赤道平面上, 而柔性基体则一般出现在粒子两极^[9]。Bagheri 等^[39] 通过研究橡胶增韧 EP 体系认为降低体系的网络密度可以极大地增加材料韧性, 这与高度交联的 EP 不能通过橡胶增韧的观点^[60] 是一致的。他们认为如果基体的刚性较大, 则粒子的空化效应引起的平面应变束缚的解除不足以引起基体的塑性变形。此外, 基体的相对分子质量对空化效应也有影响。聚合物分子量增加, 非晶相的内聚强度就越大, 空化趋势就越小^[33]。

4.3 界面作用和界面相

界面作用过强, 则界面层厚度增加, 空穴化作用受阻, 基体极易损伤引发的银纹而扩展为裂纹, 对材料的增韧增强不利^[57]。界面作用过弱, 则已空化粒子周围不能形成软化层, 界面容易发生剥离现象, 对材料增强增韧也不利^[56]。因此, 虽然较弱的界面作用有利于空化, 但不利于增韧增强。此外, 如果基体材料和橡胶粒子的相容性好, 橡胶的分散性好, 共混物界面则容易发生空化效应^[39, 61]。

5 填充复合材料中的空化效应

5.1 两相填充复合材料中的空化效应

Galeski^[18] 认为两相填充复合材料如白垩填充的 PP 体系中, 由于非均相填充成分和周围基体之间的力学柔量不匹配, 体系中容易形成局部应力集中。这些应力集中点通常产生很高的负压 (即三维应力),

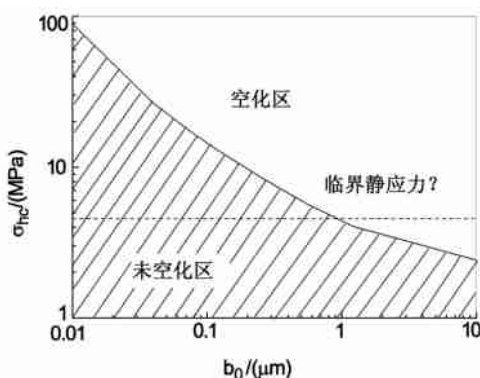


图 5 嵌在无穷大硬质弹性基体中的橡胶粒子的空化判据^[61]

Figure 5 Cavitation criterion for a rubber particle embedded in an infinite rigid elastic matrix

导致材料发生空化效应,空化微孔的尺寸和浓度主要由填充物粒子的尺寸和浓度决定。Rybníkar^[62]在研究 PP/CaCO₃ 体系时也发现空化现象,并且认为空化的产生主要是 CaCO₃ 粒子表面以及周围有足够量的 PP β 晶存在,它们在足够大的拉应力作用下与基体脱粘并发生塑性变形的结果。

Kalinski 等^[61]认为在填充体系中加入适当的液体可以很好地改善界面的润湿性能,降低界面粘接力,从而易于微孔的形成。Mobitzer 等^[30]也发现在 RT ABS 中加入适当的液体可以减小橡胶粒子的表面能。Bucknall 等^[38, 40]也认为在橡胶中加入硅油等表面能较小的液体可以加速空洞的形成。图 6 表明^[63]受到拉力时,PP 基体和填充粒子容易在两极区域分离,导致长菱形的空洞形成。微孔的形成解除了约束,有利于 PP 进一步形变以及试样的宏观应变。比如当含有 40% 的填料时,微孔的存在使得宏观应变增加了 1.5 倍。

5.2 三相填充复合材料中的空化效应

在结晶性聚合物中加入惰性填料如白垩、碳酸钙、滑石粉、高龄土等可以极大地增加材料的弹性模量,降低材料的屈服应力,但同时也大大降低了材料的韧性^[18]。人们通过研究发现填料/聚合物界面的软化是恢复韧性的主要方法^[8]。Galeski^[63~66]认为在填充复合材料中加入部分柔性橡胶可以软化界面,同时使引起空化效应的负压极度下降,使得橡胶的空化更早更容易发生。与未加填料的体系相比,三相体系保持韧性的温度范围更宽,冲击强度更高。为了获得性能良好的共混物,要求填料粒子足够小,可与橡胶相尺寸相比;而且填料表面性能能使其在共混过程中趋于向橡胶粒子中迁移而不是停留在聚合物基体中。在三相填充体系中加入适当的液体也可以改善界面的润湿性能,降低体系的表面能,提高材料韧性。这种观点在两相填充体系中已有所阐述。

6 空化效应对材料性能的影响

6.1 空化效应对力学性能的影响

空化效应对材料的力学性能有很大的影响。Bucknall 等^[67, 68]认为空化效应的发生导致了裂纹尖端附近的体积模量和流体静力学应力分量的局部减小以及偏应力分量的相应增加,从而引起基体中大量的局部剪切带的生成。而 Huang 等^[69~71]则认为空化效应对应力状态的改变以及剪切带的生成没有影响,而只是引起了基体之间的塑性膨胀,空化的发生和剪切带的生成是两个独立的过程。

此外,人们就空化阻力(Cavitation Resistance)对于力学性能的影响也进行了大量的研究。Li 等^[72]通过施加外界静压力阻止橡胶增韧 EP 断裂过程中粒子的空化,发现共混物的断裂韧性低于纯 EP。他们认为这是由于没有粒子的空化就不能引起基体的大量剪切屈服的结果。Pearson 等^[73]也推测粒子的空化阻力越高,断裂韧性越好。他们认为空化效应发生得晚,则在基体的剪切屈服之前就会建立相对较大的弹性能。这些弹性能引起剪切带的生长,继而形成较大的塑性区域,获得材料较好的韧性。Beguelin 等^[74]则认为空化阻力越低,材料的抗冲击性能越好。他们认为空化效应发生得早,流体静应力就会较早释放,使基体发生更大的塑性形变,导致在断裂之前能吸收更多的能量。Bagheri 和 Pearson^[60, 61]采用具有不同空化阻力的橡胶以及中空塑性粒子分别改性 EP,结果表明橡胶粒子和预先存在微孔的中空塑性粒子以同样的方式增韧 EP,因此认为橡胶相的空化阻力对增韧没有直接影响。

Burgisi 等^[75]分别采用 EPDM-g MA、EP-g MA、SEBS-g MA、ULDPE-g MA 增韧 PA,结果发现增韧效果依次为 EPDM-g MA>EP-g MA>SEBS-g MA>ULDPE-g MA。他们认为这是由 EPDM 的空化阻力比 ULDPE 高得多引起的。空化阻力高,空化效应吸收的弹性能增加,导致材料韧性提高。

空化效应虽然可以增韧各种聚合物体系,但是塑性形变过程中的空化效应却大大降低了材料的强

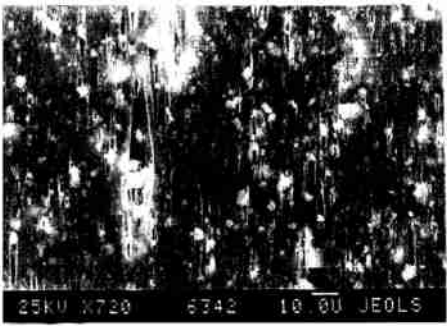


图 6 液体改性的白垩填充(重量分数为 40%)的等规聚丙烯薄膜拉伸时的扫描电子显微照片^[61]

Figure 6 Scanning electron micrograph of drawn isotactic polypropylene film filled with 40wt% liquid modified chalk

度。

6.2 空化效应对热性能的影响

姜伟等^[7]通过研究建立了空化体积和粒子(包括弹性粒子、刚性粒子等)增韧热塑性塑料的脆韧转变温度(BDT)之间的关系。他们认为空化体积越大,脆韧转变温度越低。热塑性塑料刚性粒子混合物的空化体积相当小,脆韧转变温度比较大。他们认为这也是刚性粒子的增韧比弹性体难的主要原因之一。

7 结束语

空化现象是聚合物成型、改性和外场作用下的常见现象,也是近年来聚合物增韧研究中的焦点之一。空化现象^[23]可以采用电子显微镜(EM)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射、光散射、多重光技术、相干光散射技术、体积测量法、分析热膨胀系数的数据改变等一系列近代分析测试技术进行表征和研究。目前的工作主要集中在研究空洞的起源上,对于已空化的粒子是如何影响基体的塑性形变或者基体是如何适应空化后的体积膨胀、空穴以及微孔洞塑性体积膨胀对材料断裂性能的影响关系等还少有研究,同时目前提出的各种空化机理都有一定的局限性,对于空化效应的实际意义也还有争议,如有的认为空洞的形成促进了聚合物基体的剪切屈服,有的则认为粒子的空化仅仅是一个辅助的能量耗散过程。

参考文献:

- [1] Parthasarathy T A. Acta Metall, 1985, 33: 1673
- [2] Shewmon P G. Acta Metall, 1987, 35: 1317
- [3] Bascom W D, Cottingham R L, Jones R L, et al. J Appl Polym Sci, 1975, 19: 2545.
- [4] Pearson R A. J Mater Sci, 1986, 21: 2475
- [5] Gehant S, Schirrer R. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1999, 37: 113.
- [6] Fond C. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2001, 39: 2081.
- [7] Dorfmann A, Bartscher S L. Plastics, Rubber and Composites, 2000, 29 (2): 80.
- [8] Busse W F. J Appl Phys, 1938, 9: 438
- [9] Gent A N, Lindley P B. Proc R Soc (London) A, 1958, 249: 195
- [10] Gent A N, Tompkins D A. J Appl Phys, 1969, 40 (6): 2520
- [11] Pond T J. J Nat Rubber Res, 1995, 10 (1): 14.
- [12] Perkins W G. Polym Eng Sci, 1999, 39: 2445.
- [13] Galeski A. Prog Polym Sci, 2003, 28: 1643
- [14] Ricco T, Pavan A, Danusso F. Polymer, 1979, 20: 367.
- [15] Galeski A, Argon A S, Cohen R E. Macromolecules, 1988, 21: 2761.
- [16] Duffo P, Monasse B, Haudin J M, et al. J Mat Sci, 1995, 30: 701
- [17] Castagnet S, Girault S, Gacougnolle J L, et al. Polymer, 2000, 41: 752.
- [18] Galeski A, Bartzak Z. Macromol Symp, 2003, 194: 47.
- [19] Peterlin A. Colloid Polym Sci, 1975, 253: 809.
- [20] Schaper A, Hirte R, Ruscher C. Colloid Polym Sci, 1986, 264: 668.
- [21] Thoman R, Wang Ch, Kressler J, et al. Macromol Chem Phys, 1996, 197: 1085.
- [22] Nowacki R, Kolasinska J, Piorkowska E. J Appl Polym Sci, 2001, 79: 2439.
- [23] Butler M F, Donald A M, Ryan A J. Polymer, 1998, 39: 39
- [24] Galeski A, Argon A S, Cohen R E. Makromol Chem, 1987, 188: 1195.
- [25] Bucknall C B, Rizzieri R, Moore D R. Polymer, 2000, 41: 4149
- [26] Crawford E, Lesser A J. Polymer, 2000, 41: 5865.
- [27] Ayre D S, Bucknall C B. Polymer, 1998, 39: 4785.
- [28] Steenbrink A C, Vander Giessen E, Wu P D. J Mech Phys Solid, 1997, 45: 405
- [29] Fond C, Lobbrecht A, Schirrer R. Int J Fract, 1996, 77: 141.
- [30] Morbitzer L, Humme G, Zabrocki K, et al. Angew Makromol Chem, 1982, 108: 123
- [31] Jar P Y B. J Mater Sci Lett. 2000, 19: 73.
- [32] Cheng C, Hiltner A, Baer E, et al. J Mater Sci 1995, 30: 587.

[33] Gent A N, Park B. J Mater Sci 1984, 19: 1947.

[34] Cho K, Gent A N. J Mater Sci 1988, 23: 141.

[35] Frank O, Lehmann J. Colloid Polym Sci, 1986, 264: 473.

[36] Ricco T, Pavan A, Danusso F. Polym Eng Sci, 1978, 18 (10): 774.

[37] Bucknall C B, Karpodinis A, Zhang X C. J Mater Sci, 1994, 29: 3377.

[38] Lazzeri A, Bucknall C B. J Mater Sci, 1993, 28: 6799.

[39] Ayre D S, Bucknall C B. Polymer, 1998, 39: 4785.

[40] Lazzeri A, Bucknall C B. Polymer, 1995, 36: 2895.

[41] Bucknall C B, Ayre D S, Dijkstra D J. Polymer, 2000, 41: 5937.

[42] Green A E, Zema W. Theoretical Elasticity; University Press; Oxford, 1954.

[43] Ball J M. Proc R Soc London Ser A, 1982, 306: 557.

[44] Chou-Wang M S, Horgan C O. Int J Solids Struct, 1989, 25: 1239.

[45] Horgan C O, Pence T J. J Elasticity, 1989, 21: 61.

[46] Horgan C O, Abeyaratne R. J Elasticity, 1986, 16: 189.

[47] Hou H S, Abeyaratne R. J Mech Phys Solids, 1992, 40 (3): 571.

[48] Chang Y W, Gent A N, Padovan J. Int J Fract, 1993, 60: 283.

[49] Ganghoffer J F, Schultz J. Int J Fract, 1995, 72: 1.

[50] Gent A N, Tompkins DA. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1969, 7: 1483.

[51] Williams M L, Schapery R A. Int J Fract Mech, 1965, 1: 64.

[52] Gent A N, Wang C. J Mater Sci, 1991, 26: 3392.

[53] Gehant S, Fond C, Schirrer R. Submitted for publication, Int Jnl of Fracture, 2000.

[54] Dompas D, Groeninckx G. Polymer, 1994, 35: 4743.

[55] Dijkstra K, Van Der Wal A, Gaymans R J. J Mater Sci, 1994, 29: 3489.

[56] Liang J Z, Li R K Y. J Appl Polym Sci, 2000, 77: 409.

[57] Huang Y, Kinloch A J. Polymer, 1992, 33: 5338.

[58] Jar P Y B, Lee R, Shinmura T, et al. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1999, 37: 1739.

[59] Bagheri R, Pearson R A. Polymer, 2000, 41: 269.

[60] Bagheri R, Pearson R A. Polymer, 1996, 37: 4529.

[61] Bagheri R, Pearson R A. Polymer, 1995, 36: 4883.

[62] Rybníkar F. J Appl Polym Sci, 1989, 38: 1479.

[63] Kalinski R, Galeski A, Kryszewski M. J Appl Polym Sci, 1981, 25: 3982.

[64] Galeski A, Koenczoel L, Piorowska E, et al. Nature, 1987, 325: 40.

[65] Bartczak Z, Galeski A. Polymer, 1999, 40: 3677.

[66] Badran B M, Galeski A, Kryszewski M. J Appl Polym Sci, 1981, 25: 3982.

[67] Pearson R A, Yee A F. J Mater Sci, 1991, 26: 3828.

[68] Bucknall C B, Heather P S, Lazzeri A. J Mater Sci, 1989, 24: 2255.

[69] Huang Y, Kinloch A. J Mater Sci Lett, 1992, 11: 484.

[70] Huang Y, Kinloch A. J Mater Sci, 1992, 27: 2763.

[71] Huang Y, Kinloch A. J Polymer, 1992, 33: 5338.

[72] Yee A F, Li D, Li X. J Mater Sci, 1993, 28: 6392.

[73] Pearson R A, Yee A F. J Mater Sci, 1989, 24: 2571.

[74] Beguelin Ph, Kausch H H. J Phys IV Fr, 1997, 7: 933.

[75] Burgisi G, Patemoster M, Peduto N, et al. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 777.

[76] Jiang W, Yuan Q, An L J, et al. Polymer, 2002, 43: 1555.

(下转第 91 页)

[46] Jin Z, Sun X, Xu G Q, et al. Chem Phys Lett, 2000, 318: 505.
[47] Qin S, Qin D, Ford W T, et al. Macromolecules, 2004, 37: 752
[48] Weng J, Sun W L, Jiang L M, et al. Macromo Rapid Commun, 2000, 21: 1099.
[49] Weng J, Jiang L M, Sun W L, et al. Polymer, 2001, 42: 5491.
[50] Jiang L M, Sun W L, Weng J, et al. Polymer, 2002, 43(4): 1563
[51] Sun W L, Weng J, Jiang, L M, et al. Synth Met, 2003, 137: 1341.
[52] Sun W L, Jiang L M, Weng J, et al. React Funct Polym, 2003, 55: 249.
[53] Sun W L, Jiang L M, Weng J, et al. Mater Chem Phys, 2003, 78: 676.
[54] He B J, Sun W L, Wang M, et al. Mater Chem Phys, 2004, 84: 140.
[55] He B J, Sun W L, Wang M, et al. Mater Chem Phys, 2004, 87: 222

Research Progress on Electric and Magnetic Properties of Functional Carbon Nanotubes Composite Materials

HE Bing-jing, SUN Wei-lin^{*}, SHEN Zhi-quan
(*Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract: Due to their unique structure and excellent properties, carbon nanotubes have triggered considerable interest in the fields of physics, chemistry and material science. The possibility of functionalization carbon nanotubes using various materials has opened a wider field of research. In this paper, the research progress of functional carbon nanotubes composite materials in recent years has been reviewed. Especially, the synthetic methods, electric and magnetic properties and applications have been discussed.

Key words: Carbon nanotubes; Electronic and magnetic properties; Functionalization

(上接第 45 页)

Advances in Cavitation of Polymeric Materials

SHAN Gui fang, YANG Wei, LI Zhong ming, XIE Bang hu, YANG Ming bo
(*College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu, 610065, China*)

Abstract: In the present paper, the studies on cavitation of polymeric materials including bulk polymer, polymer blends and polymer composites were reviewed. The factors affecting the cavitation phenomenon and the effect of cavitation on the properties of materials were discussed and the mechanisms of the cavitation were described, especially for the rubber toughened polymer systems.

Key words: Cavitation; Polymeric materials; Mechanisms