

综 述

核-壳粒子增韧聚合物的研究进展

刘宏治, 杨桂生^{*}, 欧玉春, 王笃金^{*}

(中国科学院化学研究所工程塑料重点实验室, 北京 100080)

摘要:核-壳粒子增韧结合了弹性体增韧和刚性粒子增强的优点, 将其用于聚合物共混体系中有可能得到比基体树脂更高韧性更好刚性的复合材料。本文综述了相关核-壳粒子的分类、形态、形成机制, 以及它们对聚合物基体的增韧机理, 并详细阐述了反应性和非反应性聚合物共混体系中原位形成的核-壳粒子形态演化规律及其对共混物力学性能的影响。

关键词:核-壳粒子; 形态; 增韧; 聚合物共混物; 力学性能

聚合物增韧改性是高分子科学与材料领域基础研究和应用开发的重要课题。从 1927 年第一个增韧 PS 的技术专利到 1952 年陶氏(Dow)化学工业公司成功开发出连续生产高抗冲聚苯乙烯(HIPS)的工艺, 随后橡胶增韧苯乙烯-丙烯腈共聚物 SAN 得到了性能优异的 ABS 工程塑料, 以及杜邦(DuPont)公司成功开发出超韧尼龙和利用非弹性体理论开发出 PC/ABS、PA/PPO 聚合物合金等以来, 聚合物增韧改性得到了快速发展, 各种增韧改性材料在不同聚合物基体中得到了广泛应用, 增韧途径也由单纯的橡胶或弹性体增韧扩展到有机或无机刚性粒子以及核-壳粒子增韧。

单纯的橡胶/弹性体增韧或刚性粒子增韧都存在着一些缺点。对于单纯的橡胶或弹性体增韧聚合物, 虽然冲击韧性得到了很大提高, 但通常需要加入 10%(wt)~20%(wt)的橡胶或弹性体, 这往往导致材料的强度和模量损失太多; 有机刚性粒子增韧的聚合物, 材料的韧性提高幅度不大, 而且需要在一定条件下(如基体和增韧粒子的模量和泊松比要存在一定差异)才能达到增韧的效果。无机刚性粒子虽然在增韧聚合物基体的同时, 也能达到增强的效果, 但这种方法也存在一些缺点: (1)由于无机填料本身的特性, 增韧体系的低温冲击性能仍不理想, 无法满足某些场合的使用要求, 且韧性提高幅度有限; (2)耐候性差, 原因在于共混前通常需要用有机小分子类偶联剂对无机粒子表面进行处理, 以有利填料的分散, 而在长期使用过程中, 这些小分子添加剂往往会发生迁移, 因此会对材料的力学性能和使用寿命产生不利的影响; (3)不易分散, 无法得到无机粒子分散均匀的复合材料, 尤其对纳米尺寸的无机填料填充聚合物体系, 由于粒子具有较高的表面能, 很容易发生聚集从而在材料中产生缺陷。由于以上种种缺点, 无机刚性粒子增韧理论进展不大, 在实际应用中还没有巨大的突破, 还不能直接产生某种产品^[1]。

1 核-壳复合粒子的分类和形态

1969 年, Matonis 等^[2]提出了“核-壳”结构理论模型, 指出将低模量的弹性体层所包覆的高模量刚性粒子均匀分散在聚合物基体中, 有可能设计得到比基体树脂具有更高韧性和更高刚性的新型聚合物基复合材料。核-壳粒子增韧结合橡胶增韧和刚性粒子增韧的优点, 因此有可能得到比聚合物基体更高韧更好刚性的复合材料。

核-壳粒子的种类和形态很多, 大概的分类如图 1 所示。按照核和壳相对模量的不同, 核-壳粒子可分为硬壳-软核和硬核-软壳两大类。在制备方法上, 不仅可以通过乳液聚合的方法直接合成, 也可以在聚合物共混物体系中形成。

基金项目:973 计划项目(2003CB615602), 国家自然科学基金支持项目(50390090);

作者简介:刘宏治(1977—), 男, 博士, 研究方向为聚合物-聚合物共混体系和聚合物填充体系的界面-形态-性能之间的关系。

^{*} 通讯联系人

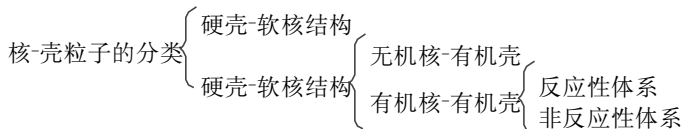


图 1 核-壳粒子的分类

Figure 1 Classification of core-shell particles

1.1 核-壳结构聚合物^[3~6]

核-壳结构聚合物(Core-shell Latex Polymer, 简称 CSLP)是指由两种或两种以上的单体通过乳液聚合而获得的聚合物复合粒子。粒子的内部和外部分别富集不同的成分,显示出特殊的双层或多层结构,核和壳分别具有不同的功能。

按照核与壳性质的不同,CSLP 可以分为软核-硬壳和硬核-软壳两种。前者通常是以交联的弹性体为核,由具有较高玻璃化转变温度的聚合物为壳的共聚物,主要用于抗冲改性剂;后者主要用于涂料和粘合剂^[7]。其典型的结构示意图如图 2 所示。由于其它因素的影响,也会形成某些复杂的衍生形态(见图 3)^[8]。

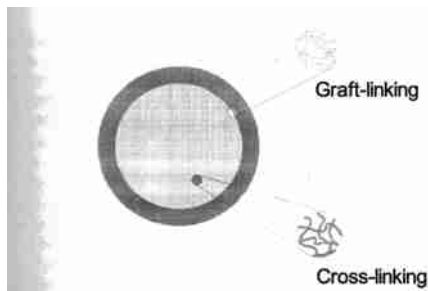


图 2 典型核-壳改性剂粒子示意图。注意区分橡胶交联部分和化学键合到壳层聚合物的接枝部分的差别^[3]

Figure 2 Diagram of a typical core-shell modifier particle.

Notice the distinction between cross-linking used in the rubber and graft-linking, to chemically bind the shell polymer^[3]

软核-硬壳类 CSLP 改性剂最早是在 1958 年作为 PVC 的增韧剂而商业化的,随后逐渐扩展到 PMMA、PC、PBT、PET 及其共聚物、PA、环氧树脂以及热塑性共混物等体系的增韧。其最显著的特点是粒子尺寸只受聚合过程的控制,而不受共混加工条件的影响。典型的例子为美国 Rohm & Haas 公司开发的 Paraloid EXL 系列产品,包括两种类型:一类为由 PMMA 组成壳、聚丙烯酸丁酯组成核的丙烯酸酯类“壳-核”共聚物;另一类是以 PMMA 为壳、交联聚丁二烯为核的 MBS 类“壳-核”共聚物。除了增韧剂含量外,影响核-壳聚合物改性剂增韧效果的主要因素包括核-壳粒子尺寸、核和壳聚合物的玻璃化转变温度、壳层与基体的界面粘结强度、壳层的厚度^[9]、基体的分子量^[10]以及其它微观结构变量等。硬壳-软核粒子的加入虽然可以显著提高基体聚合物的冲击韧性和耐环境应力开裂性能,但用量过多也会带来基体聚合物的模量大大幅度降低、基体树脂透明性下降、粘度升高加工困难的缺点。图 4 给出了硬壳-软核粒子对不同聚合物基体弯曲模量的影响^[11]。

1.2 聚合物共混体系的核-壳粒子形态

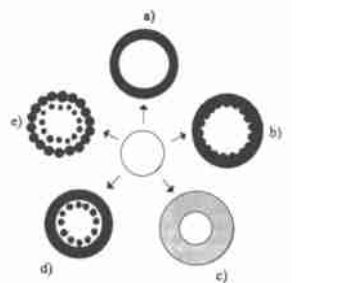


图 3 接枝壳层时形成的其它非理想的核-壳形态 (a)理想的核-壳形态, (b)波形间隔的界面, (c)组分梯度界面, (d)微畴或包容物, (e)岛状壳层结构和包容物^[8]

Figure 3 Departures from ideal core-shell morphology upon grafting of the shell

(a) Ideal core-shell morphology, (b) wavy internal interface, (c) interface with composition gradients, (d) microdomains or occlusions, (e) island shell structures and occlusions^[8]

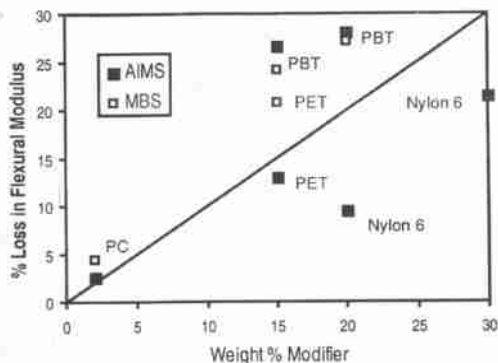


图 4 核-壳冲击改性剂的使用引起的各种类型聚合物的弯曲模量的损失

全丙烯酸基(AIMS)和丁二烯基(MBS)改性剂显著增韧了聚合物基体,然而减低其刚性。图中的参考线表示每加入 1%(wt)的改性剂引起的基体聚合物模量的损失^[11]。

Figure 4 Loss in flexural modulus with the use of cross-shell impact modifiers, in various types of polymers Both the all-acrylic (AIMS) and butadiene-based particles (MBS) toughened the matrices significantly, while reducing their stiffness. The reference line in the figure represents 1% loss in modulus per every percent of modifier added^[11].

按照核的性质, 聚合物共混体系中可形成无机核(即填料)-有机壳(即聚合物)粒子^[1,12]和有机核-有机壳粒子两类。它们既可以在反应性共混体系中形成, 也可以在非反应性共混体系中自发地形成。按照包裹程度的不同, 可分为部分包裹和完全包裹两种形态。根据包裹核的数目多少, 又可分为单核和多核粒子两种。它们统称为“粒子包裹粒子”的形态(*particle-in-particle*)(见图 5)^[13]。Favis 等又进一步给出在三元共混体系中(组分 A 为基体)可能存在的三种更为复杂的分散相粒子的形态结构示意图(见图 6)^[14]。



图 5 在不相容聚合物共混物中粒子包裹粒子
(a) 复合粒子形态; (b) 核-壳粒子形态^[13]

Figure 5 Particle in-particle morphologies in immiscible polymer blends
(a) composite droplet and (b) core-shell microstructures^[13].

2 核-壳粒子形态的形成机制

在多相聚合物体系(三元或多元)中, 分散相粒子形态发展的驱动力主要是降低聚合物-填料或聚合物-聚合物之间的界面自由能。在平衡混合条件下, 多相聚合物共混物的相形态可以通过不同共混物组分之间界面应力的平衡来预测。Hobbs 等^[15]引入 Harkin's 方程中铺展系数的概念来解释多相体系中分散相的形态形成机理。

对于两个组分(组分 1 和 3)分散在一种基体中的三元共混体系, 其铺展系数 λ_{31} 可以表示为:

$$\lambda_{31} = \gamma_{12} - \gamma_{32} - \gamma_{13} \tag{1-1}$$

式中, γ_{12} 、 γ_{32} 和 γ_{13} 分别是每两种共混物组分之间的界面应力, γ_{31} 是分散相组分 3 对分散相组分 1 的铺展系数。根据 γ_{31} 数值的大小, 可能形成三种基本复合粒子形态结构(见图 7)^[16]。原理上, 如果 $\gamma_{31} > 0$, 组分 3 将在界面驱动力作用下包裹组分 1 以消除组分 1 和基体 2 之间较高的界面能。同样地, 对于组分 3 包裹组分 1 的体系, 存在如下关系式:

$$\lambda_{13} = \gamma_{32} - \gamma_{12} - \gamma_{13} \tag{1-2}$$

如果 $\lambda_{13} > 0$, 共混物组分 1 将形成包裹组分 3 的形态, 也称“capsule formation”; 如果 $\lambda_{13} < 0$ 且 $\lambda_{31} < 0$, 组分 1 和 3 将倾向于在基体 2 中形成各自孤立的分散相, 即“isolated or separated formation”; 当 λ_{31} 的值介于以上两者之间时($\lambda_{31} \approx 0$), 可能会形成“stack or acorn formation”(组分 3 粘附在组分 1 表面, 仅部分消除组分 1 与基体 2 之间界面)。从方程 1-1 和 1-2 可知, 为了得到界面包裹完整的核-壳粒子, 必须尽量降低壳层与基体的界面应力或壳层与核层的界面应力。上述方程已经成功用于预测和解释一些非反应性和反应性三元或四元聚合物共混体系的分散相形态。

后来, Guo 等^[17]认为多相共混体系的平衡相形态应该不只取决于界面应力, 也应与界面自由能(结合了界面应力和界面的大小)有关。在平衡条件下, 共混体系倾向于形成界面能最小的相形态。在考虑了

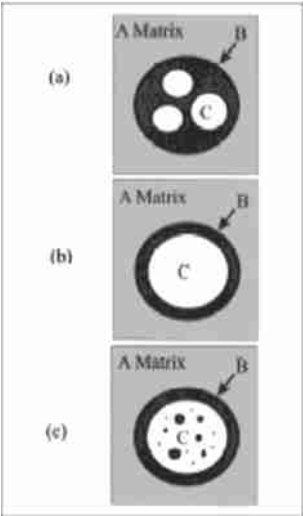


图 6 在三元共混体系(A 为基体相, B、C 为分散相)中可能存在的形态

(a) 在 B 相畴中含有包容物 C; (b) 壳层 B 包裹在核 C 周围形成层状粒子; (c) 在核 C 内部又包含壳层 B 的包容物的核-壳形态^[14]。

Figure 6 Potential morphologies of a B/C composite droplet in an A matrix
(a) subinclusions of C in a larger domain of B;
(b) layered particle with B shell around C core;
(c) core-shell structure with shell subinclusions with in the core^[14].

组分之间界面的大小的因素后,他们推导出如下的三个表达式(方程 1-3):

$$\begin{aligned} (\sum A_i \gamma_{ij})_{B+C} &= (4\pi)^{1/3} [n_B^{1/3} \chi^{2/3} \gamma_{AB} + n_C^{1/3} \gamma_{AC}] \times (3V_C)^{2/3} \\ (\sum A_i \gamma_{ij})_{B/C} &= (4\pi)^{1/3} [n_B^{1/3} (1+\chi)^{2/3} \gamma_{AB} + n_C^{1/3} \gamma_{BC}] \times (3V_C)^{2/3} \\ (\sum A_i \gamma_{ij})_{C/B} &= (4\pi)^{1/3} [n_B^{1/3} \chi^{2/3} \gamma_{BC} + n_C^{1/3} (1+\chi)^{2/3} \gamma_{AC}] \times (3V_C)^{2/3} \end{aligned} \quad (1-3)$$

式中, $\chi = V_B/V_C$, V_B 和 V_C 分别为 B 、 C 相的体积份数; γ_{AB} 、 γ_{AC} 和 γ_{BC} 分别表示各组分之间的界面应力; n_B 和 n_C 分别为 B 、 C 相的粒子数,为了简化讨论起见,作者假设 $n_B = n_C$; $(\sum A_i \gamma_{ij})_{B+C}$ 表示 B 、 C 各自孤立分散形态的相对界面能; $(\sum A_i \gamma_{ij})_{B/C}$ 表示 B 包裹 C 形态的相对界面能; $(\sum A_i \gamma_{ij})_{C/B}$ 表示 C 包裹 B 形态的相对界面能。通过比较 $(\sum A_i \gamma_{ij})_{B+C}$ 、 $(\sum A_i \gamma_{ij})_{B/C}$ 和 $(\sum A_i \gamma_{ij})_{C/B}$ 三者的大小,作者成功地预测了 HDPE/PP/PS 和 HDPE/PMMA/PS 两种三元共混体系的分散相形态。基于以上模型计算的结果表明,界面应力在相形态形成时起主要作用,而分散相的表面积大小仅扮演次要作用(但仍然重要)。同理,Guo 等又进一步推导出了四元共混体系各种可能相形态的相对界面能的表达式,也成功地预测了各种的相形态^[18]。

“粒子包裹粒子”的形态不仅可在多元共混体系中形成,也可以在两元共混体系中,通过在接近相反转点共混^[19,20]或选择性强迫发生相反转然后控制共混时间的步骤^[19]自发形成。在这两种情况下,增加分散相粘度会提高包容物的浓度和其稳定性。

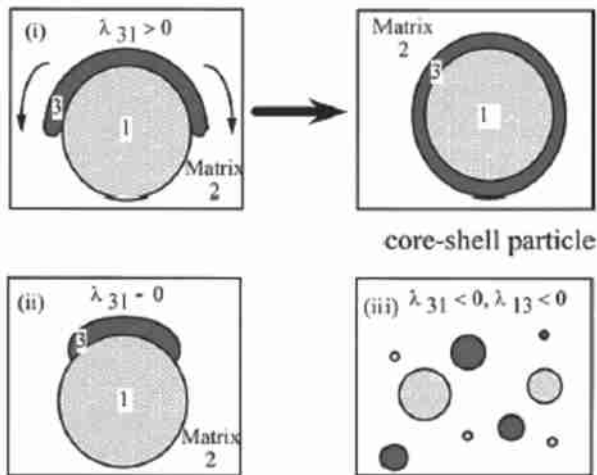


图 7 三元共混物(组分 2 为基体)的相形态随铺展系数的变化

(i) 当 $\lambda_{31} > 0$ 时,组分 3 包裹组分 1 形成核-壳粒子形态;(ii) 当 $\lambda_{31} \approx 0$ 时,形成组分 3 黏附在组分 1 表面的形态,即‘acorn’形态;(iii) 当 λ_{31} 和 $\lambda_{13} < 0$ 时,组分 1 和组分 3 分别孤立分散在基体 2 中^[16]

Figure 7 Ternary blend morphologies with variation in spreading coefficient

(i) $\lambda_{31} > 0$, composite dispersed phase forms as component 3 encapsulates component 1 to form core-shell particles;
(ii) $\lambda_{31} \approx 0$, an ‘acorn’ dispersed phase morphology forms; (iii) both λ_{31} and $\lambda_{13} < 0$, components 1 and 3 form two separate dispersed phases within the matrix component 2^[16].

另外,“粒子包裹粒子”的形态也可以在相容化共混体系中形成。在大多数情况下,复杂微观形态是在共混早期形成的。反应性共混组分的熔融速率对相形态的变化起重要的作用。当分散相先于基体相发生熔融,那么尺寸很小的基体相粒子就可能受困在分散相内。Jerome 等^[21]已经发现,取决于共混的次序和接枝反应的动力学,“粒子包裹粒子”形态能够强迫或者自发地在改性的 SAN 与改性的 EPDM 相容化过程中形成。作者指出,在原位相容化过程中,分散相中的包容物能够在共混的后期通过聚集效应自发产生,即分散相粒子的聚集超过了熔融/软化过程后,受困的粒子可以通过分散相粒子和其内部的包容物之间的界面反应得到稳定。作者得出结论,界面接枝动力学是控制自发形成复合粒子形态的主要参数。通过首先分散一部分 SAN 到 EPDM 中,然后再加入大量的 SAN 从而强迫诱导发生相反转的方法,他们也同样可以得到可控的复合粒子形态。

程中自发地形成“粒子包裹粒子”的复杂分散相形态,即 E-MA-GMA 分散相中包裹 PBT 组分。他们认为这一形态产生主要归因于熔融加工过程中的粒子聚集化效应和相容化反应两种动力学的竞争结果(见图 8)。他们发现,这种形态受共混物的组成、PBT 基体的粘度和橡胶相反应活性的影响。另外,“粒子包裹粒子”形态也能通过两步共混的工艺强制形成。

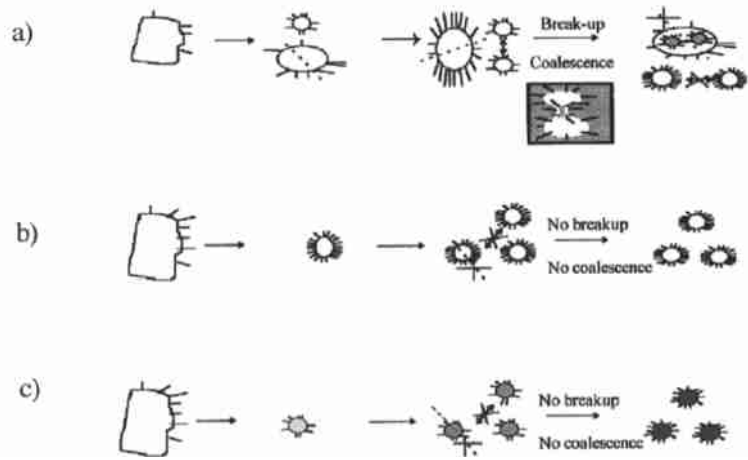


图 8 在 PBT/橡胶共混物反应性加工过程中 E-MA-GMA 复合粒子形成机制

(a)当聚集速率 $\gg$ 化学反应速率时,稳定性较差的粒子发生聚集导致基体相连同接枝共聚物被橡胶粒子所“吞噬”;

(b)当界面反应速率 $\gg$ 聚集速率时,在共混物界面很快形成大量接枝物,从而抑制了分散相粒子的聚集;

(c)当橡胶交联速率 $\gg$ 聚集速率时,橡胶粒子内部交联反应很快提前进行(灰色阴影部分表示),从而抑制了分散相粒子的聚集^[13]。

Figure 8 Composite E-MA-GMA droplet formation during reactive processing of PBT/rubber blends

(a) Rate of coalescence $\gg$ rate of chemical reactions. Matrix phase can be engulfed into rubber particles together with graft copolymer during coalescence of poorly stabilized particles; (b) Rate of interfacial reaction $\gg$ rate of coalescence. A large amount of graft copolymer is rapidly formed at the blend interface, which prevents coalescence of dispersed particles;

(c) Rate of rubber cross-linking $\gg$ rate of coalescence. Cross-linking proceeds rapidly within the rubber particles (shaded in gray), which prevent coalescence of the dispersed particles^[13].

3 核-壳粒子的增韧和变形机理

Kim 等^[22~25]通过高压电镜和扫描电镜的原位观察,研究了各种粒子(包括橡胶、无机粒子以及核-壳粒子)共混或填充增韧体系在拉伸过程中的微观力学变形机制。他们发现,对于核-壳粒子增韧体系 PP/PA6/SEBS-*g*-MA,虽然壳层 SEBS 弹性体的空洞化对于拉伸过程中总的能量耗散只起次要作用,但在进一步激活基体发生屈服过程中扮演着重要的角色。在拉伸过程中,主要能量耗散方式来源于核-壳粒子之间基体的剪切屈服效应。他们进一步给出了拉伸过程如下的变形机制:首先由于基体和分散相粒子的本体模量和泊松比的巨大差异,在核-壳粒子周围产生应力集中,从而导致了核-壳粒子周围从单轴应力状态转变为三轴应力状态。由于高的静应力或三轴应力在核-壳粒子内的积累,导致了 PA 核表面模量较低的 SEBS 壳层发生微纤空洞化效应。基于核-壳粒子的聚集状态,可以是单一的微纤空洞化过程(对应着孤立分散的核-壳粒子形态),也可以是多重微纤空洞化过程(对应着核-壳粒子的逾渗形态)(见图 9)^[24]。其中,具有逾渗形态的共混体系,核-壳粒子聚集体在拉伸形变过程相当于单一橡胶壳层包裹多个核的核-壳粒子。随着空洞化不断增长,同时在大约与最大拉伸应力呈角度为 45°的方向形成弱的剪切带。一旦空洞化产现象产生,在空洞化周围的三轴应力能局部被释放,其应力状态发生改变,降低基体的屈服强度从而显著地诱发基体进一步发生剪切屈服。

4 核-壳粒子相形态的演化以及对共混物力学性能的影响

4.1 非反应性多元共混物体系

在非反应性共混物体系中,核-壳粒子的形态受分散相组分之间的界面应力、分散相的含量、粘度比

或分子量、组分之间的弹性效应以及加工工艺条件等诸多因素的影响。其中，界面应力起主导作用。Hobbs 等^[15]首先报道了熔融共混制备的三元或四元不相容共混体系可以自发形成包裹形态结构。TEM 观察结果显示，在 PMMA/PC/PBT(1/3/7) 体系中，PC 包裹在 PMMA 分散相粒子的表面。改变 PC/PMMA 的比例，只是影响 PC 包裹层的厚度，但不影响包裹形态。基于以上结果，Hobbs 等认为，包裹过程的主要驱动力为界面效应，而非分散相浓度的差异。对于 PS/PBT/PMMA 共混物体系(1/3/7)，PBT 和 PS 分别形成孤立的分散相形态，即“isolated formation”。对于 SAN/PC/PBT(1/3/7)共混体系，随着共聚物 SAN 中 AN 含量的增加，PC 在 SAN 粒子表面扩展能力下降。在 PBT/PS/SAN(75/25 S/AN)/PC 四元共混体系中，PC 和 SAN 相并未形成各自孤立的相畴，而是在 PS 粒子表面形成交替的包裹层。界面铺展系数预测的结果与实验观察吻合得非常好。

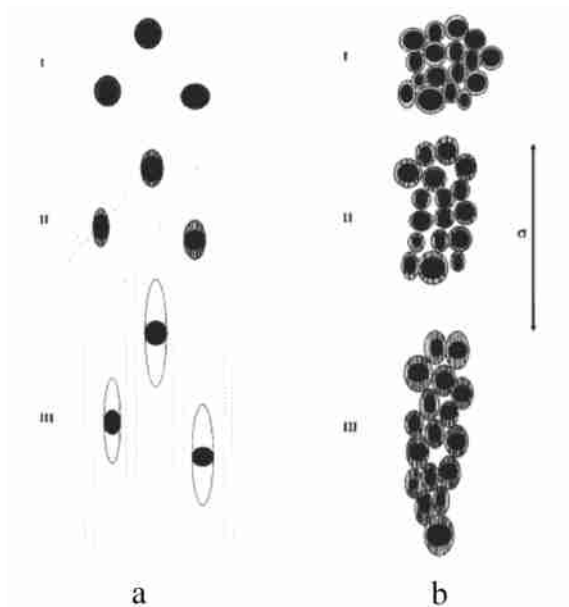


图 9 微观力学变形过程的模型示意图

(a) 孤立分散的核-壳形态结构：单一微纤空洞化过程；(b) 逾渗的核-壳形态结构：多重微纤空洞化过程^[24]。

Figure 9 Schematic model of the micromechanical deformation process in (a) discrete structure single fibrillized cavitation process; (b) percolation structure: multiple fibrillized cavitation process^[24].

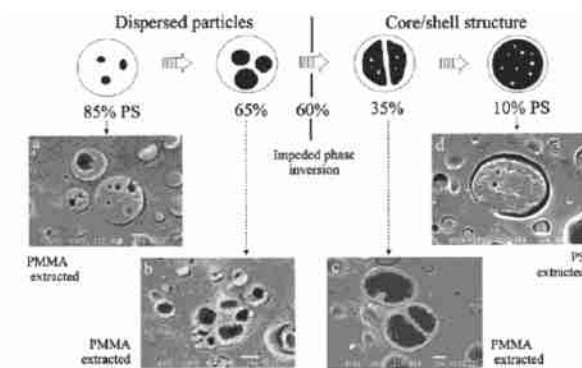


图 10 在 80(HDPE)/ 20(PS+PMMA)三元共混体系中，分散相内部的结构随 PS 含量 (以 PS 组分在总的分散相组分中所占体积份数表示)的演化^[26]

Figure 10 Evolution of the dispersed phase internal structures as a function of the PS content (vol. % in the dispersed phase) for the 80(HDPE) / 20(PS+PMMA) ternary blend^[26].

Favis 等^[26]通过 Brabender 捏合机，用一步法制备了 HDPE/PS/PMMA (HDPE 为基体)三元共混体系。结果显示共混物形成了 PS 为壳、PMMA 为核的分散相粒子形态，这一结果是与铺展系数的预测是相一致

的。这一复杂相形态在共混过程最初的几分钟就已形成,随后保持稳定,而且所有 PMMA 组分都分布在 PS 壳层内部。通过固定 PS 和 PMMA 两种分散相总的份数,减小 PS/PMMA 的比例,发现核-壳粒子分散相内部形态结构,从大的 PS 分散相粒子中分散有小的 PMMA 包容物的形态逐步过渡到 PS/PMMA 核-壳结构(见图 10)。复合粒子的聚集行为的研究表明,退火后共混体系发生了双重聚集过程,即复合粒子/复合粒子的聚集和分散相内部包容物的聚集。虽然一些粒子的尺寸有所增加,但是静态聚集的主要结果是从分散的内部包容物形态逐渐转变为单一核-壳粒子形态,而动态聚集过程受壳层厚度的控制。结果还显示,复合粒子尺寸受其外部壳层厚度的控制,并且作者从界面应力和粘度减小的角度进行了解释。

研究发现,复合粒子的相形态除了热力学因素的影响,还与分散相组分的粘弹性效应有关。Favis 等^[27]又考察了分散相组分的分子量对 HDPE/PS/PMMA 共混体系复合粒子形态和包裹行为的影响。结果不仅得到了 PS 包裹 PMMA 的形态,而且也得到了 PMMA 包裹 PS 的形态(见图 11)。后一种包裹形态与根据静态界面应力计算得到铺展系数的预测是相矛盾的。分散相组分的粘度差异无法解释上述这种结果。由于动态流动条件下组分之间的界面应力不同于静态条件下的界面应力,作者基于动态界面应力模型(考虑了聚合物组分的弹性效应)的计算结果能够很好地解释上述的包裹形态。PMMA 的分子量对复合粒子内部形态结构的影响表明(见图 12 和 13),对于高分子量 PMMA(H-PMMA)三元共混体系,PMMA 核中含有许多 PS 包容物,而对于含低分子量 PMMA(L-PMMA)三元共混体系,仅形成 PS 壳层包裹单个 PMMA 核的结构。^[28]这一现象被归结为 PMMA 的粘度差异。壳层形成过程的微观研究显示出,对于 HDPE/PS/L-PMMA 共混体系,PS 组分主要分布在界面层,完整壳层的厚度接近于两倍的聚苯乙烯均方旋转半径;而对于 HDPE/PS/H-PMMA 体系,由于复合粒子中 PS 包容物的存在,因此需要更高 PS 比例才能达到完全界面包裹。由于壳层/核层的粘度比和界面效应对复合粒子尺寸的相互抵消作用,因此可以得到具有相同尺寸,但不同可控壳厚(40~200nm 之间)的单核包裹形态。

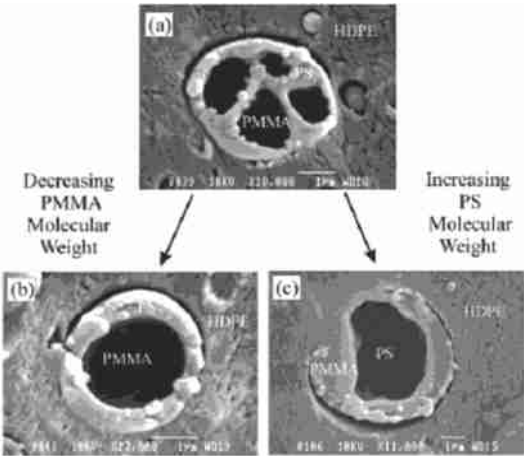


图 11 分散相复合粒子的形态对 PS 和 PMMA 分子量的依赖性

(a) 在共混物 1(HDPE/L-PS/H-PMMA)中,PMMA 组分经乙酸刻蚀后显示出 PS 包裹 PMMA 的形态;(b)在共混物 2(HDPE/L-PS/L-PMMA)中,PMMA 经乙酸刻蚀后显示出 PS 包裹 PMMA 的形态;(c)在共混物 3(HDPE/H-PS/H-PMMA)中,PS 经环己烷刻蚀后显示出 PMMA 包裹 PS 的形态。

在上述所有情况下,HDPE 始终为基体相。图中标尺为 1 μm ^[27]。

Figure 1 Dependence of the composite dispersed morphology on PS and PMMA molecular weights

SEM photomicrographs of (a) blend 1(HDPE/L-PS/H-PMMA), in which PMMA is extracted by acetic acid and PS encapsulates PMMA; (b) blend 2(HDPE/L-PS/L-PMMA), in which PMMA is extracted by acetic acid and PS encapsulates PMMA; and (c) blend 3(HDPE/H-PS/H-PMMA), in which PS is extracted by cyclohexane and PMMA encapsulates PS. In all the cases, HDPE is the matrix. The scale bar denotes 1 μm ^[27].

在两元聚合物共混物中,分散相与基体的粘度比对共混物相形态有很大的影响,增加分散相与基体之间的粘度比会增加分散相的粒子尺寸^[29]。在含有核-壳结构的三元共混物体系中,情况则复杂得多。Luzinov 等^[30]固定基体 PS 的含量(75wt%),研究了 SBR/PE 的比例对 PS/SBR/PE 三元共混物的力学性能和核-壳分散相粒子相形态的影响。结果发现,增加 PE 组分的相对比例,分散相形态由多核形态转化为单核形态。在对应于 SBR/PE 两元共混体系的相反转区,分散相中 PE 核的尺寸急剧增加,共混体系最终

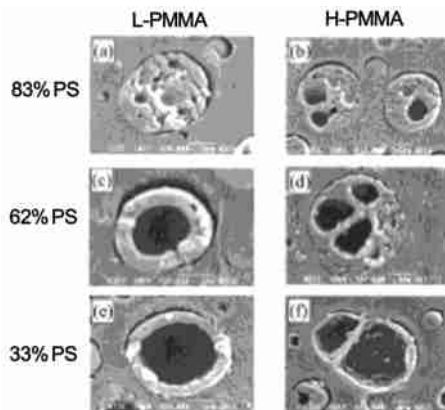


图 12 在 80(HDPE)/20(PS+L-PMMA)和 80(HDPE)/20(PS+H-PMMA)两种三元共混体系中,分散相内部结构随 PS 含量(以 PS 组分在总的分散相组分中所占体积份数表示)的演化。PMMA 组分经乙酸刻蚀;大粒子显示出复合粒子内部的结构。图中标尺为 $1\mu\text{m}$ 。

Figure 12 Evolution of the dispersed phase internal structures as a function of the PS content (vol. % in the dispersed phase) for the 80(HDPE) / 20(PS+L-PMMA) and the 80 (HDPE) / 20(PS+H-PMMA) blends. The PMMA was etched out with acetic acid. Larger than average particles visually demonstrate the internal structure of the composite droplet. The scale bar denotes $1\mu\text{m}$ 。

的力学性能对 SBR 界面相的强度敏感,屈服强度和断裂强度对 PS/SBR 组成的依赖性存在协同效应。另外,他们还发现,在 SBR 含量(25wt%)固定的情况下,改变 PE/PS 的比例并不影响三元共混体系的核-壳结构(SBR 始终为壳层,而 PS 或 PE 形成核)^[31]。核的尺寸随着成核聚合物含量的增加而增大,在某一组成范围内,三相同时达到共连续,SBR 分布在 PE 和 PS 连续相之间。含 SBR/PE 和 SBR/PS 核-壳粒子的三元共混体系最终的力学性能分别接近于 PS/SBR 和 PE/SBR 两元共混体系。当 SBR/PS 核-壳粒子分散在 PE 基体中时,三元共混体系的断裂伸长率出现协同机制。作者还考察了不同聚烯烃(PO)种类对 PS/SBR/PO (75/17/8,wt%)三元共混物的相形态和力学性能的影响^[32]。结果发现,尽管所选用的 PO 的粘度和刚度不同,但三元共混体系都形成核-壳分散相形态结构。随着核的粘度增加,PO 核和 SBR 壳层的平均尺寸也逐渐增加。对比剪切模量的实验值与理论模型的预测值后,发现壳层与核层之间的应力传递取决于壳层的模量,共混物最终的力学性能对核的刚度敏感。Hemmati 等^[33~34]系统研究了共混物组成、粘度以及界面相互作用对 PP/EPDM/PE 和 PP/EPDM/PS 两种三元共混体系形态的影响,分别得到了“capsule formation”和“isolated formation”两种分散相形态。形态观察的结果与 Hobbs 方程的预测是相一致的,这进一步表明界面相互作用在决定相形态方面起重要作用。分散相组成和粘度比的变化只影响分散相的尺寸,而对其形态类型没有明显的影响。他们改进了 Luzinov 的观点,提出两种分散相组分的平均粘度与基体粘度的比值(T_{av}/T_{max})比壳层聚合物与基体聚合物的粘度比(T_{shell}/T_{max})可能更好地来预测分散相粒子的尺寸。其中,两种分散相的平均粘度可以用简单的加和规则来计算。

Favis 等^[26]发现,当壳层厚度超过某一临界值后,HDPE/PS/PMMA 共混体系复合粒子的尺寸不再受核层的影响。固定分散相 PS 和 PMMA 总的含量[80% HDPE / 20%(PS+PMMA)],改变 PS/PMMA 的相对含量,他们考察了复合粒子的尺寸变化规律。结果发现,随着 PS 的相对含量增加,复合粒子的尺寸先逐渐减小,当 PS 的含量达到 50%(vol)之后,尺寸达到平衡。复合粒子的平衡尺寸与 HDPE/PS (80/20)两元共混体系的粒子尺寸相近。PS 壳层厚度大约为 $0.2\mu\text{m}$,复合粒子的直径为 $2\mu\text{m}$ 。他们认为,一旦 PS 的壳层厚度达到 $0.2\mu\text{m}$ 的临界厚度,虽然 PMMA 的粘度要远高于 PS 的粘度,但是三元共混体系中的复合粒子表现出纯 PS 的行为。PS 的临界体积分数不依赖于总的分散相浓度、壳层厚度或分散相尺寸的变化。作者提出^[35],界面滑移和变形过程中完整的 PS 壳层得以保持是与这一行为相关的重要因素。Favis 等^[36]又考察在双螺杆挤出条件下分散相的含量、粘度比、加料次序以及加工条件对上述 HDPE/PS/PMMA (PS 与 PMMA 的比例为 1:1)共混体系复合粒子形态的影响。共混体系最后都得到了 PS 包裹 PMMA 的核-壳了粒子的形态,这与铺展系数的预测结果是相一致的。实验表明,共混物中核-壳粒子的最后形态基本上不

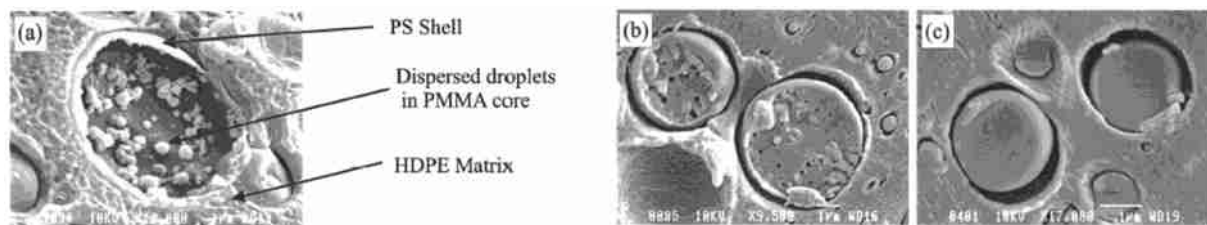


图 13 80(HDPE)/20(PS+PMMA)的 SEM 照片

(a) 14%PS/86%H-PMMA 共混物的断面经乙酸刻蚀 2min; (b) 9%PS/91%H-PMMA 共混物的切片表面经环己烷刻蚀 24h;

(c) 9%PS/91%L-PMMA 共混物的切片表面经环己烷刻蚀 24h^[28].

Figure 13 SEM micrographs of the 80(HDPE)/20 (PS+PMMA)

(a) Fractured surface etched with acetic acid for 2 min, 14%PS/86%H-PMMA; (b) microtomed surface etched 24 h with cyclohexane, 9%PS/

91%H-PMMA; (c) microtomed surface etched 24 h with cyclohexane, 9%PS/91%L-PMMA^[28].

受加工条件、两种分散相组分的粘度比和总的含量的影响,复合粒子的尺寸在 $1 \sim 1.4 \mu\text{m}$ 之间,而核的尺寸在 $0.81 \sim 1.07 \mu\text{m}$ 之间。这进一步证实所研究体系的最终形态主要是由组分之间的界面自由能控制。

另外,在多组分共混物体系中,也可以通过预先加入或诱导原位反应生成合适的界面活性剂(如嵌段共聚物或接枝共聚物),改变某两个组分之间的界面应力以实现分散相形态的转变。Guo 等^[17]通过加入界面活性嵌段共聚物(苯乙烯-*b*-乙烯嵌段共聚物),改变 HDPE/PP/PS 三元共混体系 PS 和 HDPE 组分之间的界面应力 $\gamma_{\text{PS/HDPE}}$,成功地实现了共混体系分散相形态的相互转化。Favis 等^[37]研究了酯交换剂 Bu_2SnO 的加入对 PBT/EVA/PE(PBT 为基体)三元共混体系分散相形态的影响,发现 Bu_2SnO 没有加入时,形态观察显示很少形成包裹的复合粒子形态。铺展系数计算的数值显示,分散相 EVA 对分散相 PE 的铺展系数(λ_{31})仅显示较小的正值;当添加少量的 Bu_2SnO 时,却发现形成了 EVA 包裹 PE 粒子的形态结构。他们认为, Bu_2SnO 在熔融共混过程中诱导生成了 PBT-EVA 的接枝物,可能降低了 PBT 与 EVA 组分之间的界面应力。电子探针分析的结果证实了上述酯交换反应的发生。

4.2 反应性多元共混物体系

在反应性三元聚合物共混物中,由于相容化反应会显著地降低不相容共混物组分之间的界面应力,因此更容易诱导核-壳粒子形态的形成。Horiuch 等^[38]研究了界面反应条件下 PA6/PC 共混物体系(PA6 为基体)相形态的变化(见图 14)。当共混体系中加入未改性的 SEBS(un-SEBS)时,SEBS 仅粘附在 PC 粒子表面,并未形成包裹形态,即“stack formation”。而马来酸酐接枝 SEBS(SEBS-*g*-MA)加入后,TEM 观察显示 SEBS-*g*-MA 不仅以大约直径 50nm 的尺寸分散在 PA6 基体,而且也包裹在 PC 粒子表面。当 un-SEBS 加入到 PC 为基体的共混体系时,SEBS-*g*-MA 在 PA6 相畴内形成聚集体,靠近 PC 相畴的边界处。当 un-SEBS 加入后,SEBS 和 PA6 分别孤立分散在 PC 基体中,没有相互包裹形态形成,即“isolated formation”。对于以上共混体系分散相形态的差异,他们根据 Hobbs 方程中铺展系数的概念进行了定性解释。

固定 SEBS-*g*-MA 与 un-SEBS 总量,Horiuch 等进一步考察了 SEBS-*g*-MA 与 un-SEBS 的比例对 PA6/PC 共混物形态结构和力学性能的影响^[39]。力学性能测试结果表明,当 SEBS-*g*-MA 与 un-SEBS 为某一比例时,共混物的冲击韧性显示出最大值。随着 un-SEBS 比例的增加,PA6 中 SEBS 相畴变大,PC 粒子的包裹程度逐渐变得不完整,但包裹在 PC 粒子表面的 SEBS 相局部厚度增加。共混物拉伸断裂形态分析表明,当仅使用 SEBS-*g*-MA 时,PA6 基体拉伸成纤,但 PC 粒子并未发生变形。这表明包裹在 PC 粒子周围的 SEBS-*g*-MA 界面层形变较小,断裂模式主要为界面断键。当 SEBS-*g*-MA 和 un-SEBS 一起使用时,大部分共混物组分都发生了成纤现象,仅有小部分 PC 粒子未变形。这表明材料断裂模式逐渐从界面断键转变为拉伸成纤模式。两种情况下的断裂模式如图 15 所示。

材料变形机理的微观分析表明^[40],当 SEBS-*g*-MA 和 un-SEBS 一起使用时,容易在界面较厚的区域诱发空洞化现象,从而有利于局部基体剪切屈服的发生。尽管未包裹的界面附近也会发生界面断键现象,但不会在界面附近快速扩展。仅使用 SEBS-*g*-MA 时,由于界面包裹完整,因此不容易发生界面断键。然

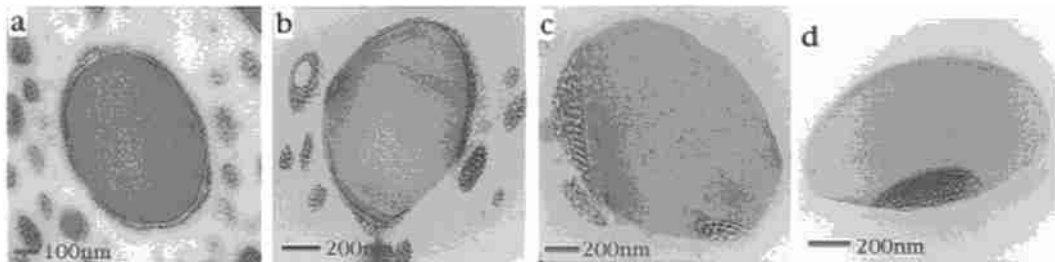


图 14 PA6/PC/SEBS 三元共混物(PA6 为基体)中分散相形态的 TEM 照片
在 PA6/PC(68/32)共混物中,固定所加入 SEBS 总的重量份数(10%(wt)),改变 SEBS-*g*-MA 和 SEBS 之间的比例:
(a)10/0;(b)6/4;(c)4/6;(d)0/10^[38]。

Figure 14 TEM photographs representing the formation of domains composed of PC and SEBS in the PA⁶ matrix
The total fraction of SEBS is held at 10wt%, and the ratio of SEBS-*g*-MA to un-SEBS is varied in the blend of
PA6/PC 68/23. The ratios of SEBS-*g*-MA to un-SEBS are (a) 10/0, (b) 6/4, (c) 4/6, and (d) 0/10^[38].

而一旦引发断键,界面就可能迅速发生剥离,因此不易诱发局部基体剪切屈服。以上结果表明,并非界面粘结越高冲击韧性越好,增韧界面对取得高的力学性能是重要的。其他人在研究界面化学连接在两元共混体系增韧中的作用时,也得到了类似的结果^[41~46]。Yee 等^[44]认为对于 PC/PE 共混物,界面脱粘有利于释放裂纹尖端的三维应力,进而诱导剪切屈服,可得到良好的增韧效果。Dibenedetto 等^[45]则发现,随着界面粘结强度增大,PP/CaCO₃ 复合材料屈服应力增大,对增韧不利。漆宗能等^[46]研究了界面粘结对聚氯乙烯/丁腈橡胶共混物脆韧转变的影响,对损伤区的分析表明,随着界面粘结强度增大,空洞化过程受阻,减弱能量耗散,不利于诱导剪切损伤的产生,因而不利于增韧;但是界面粘结强度过小,意味着共混物相容性太差,导致分散相粒径过大,也不利于增韧。所以对增韧来讲,共混物的界面粘结强度存在一个最佳值。

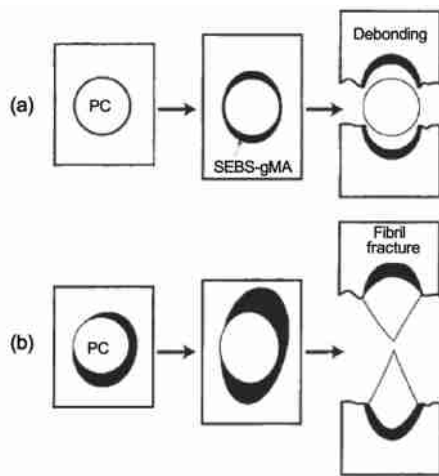


图 15 两种不同 PA6/PC 相容化共混体系的断裂模式示意图
(a)仅使用 SEBS-*g*-MA 作相容剂;(b)SEBS-*g*-MA 和 SEBS 结合起来作为相容剂^[39]。

Figure 15 Schematic illustration of fracture mode of PA6/PC blends compatibilized with
(a) SEBS-*g*-MA alone and (b) a combination of SEBS-*g*-MA and SEBS^[39].

界面改性剂种类的改变会影响壳层与基体或核之间的界面应力,从而导致形成不同的分散相形态。Horiuchi 等^[47]比较 PA6/PC/SEBS(SEBS-*g*-MA 和 un-SEBS)和 PA6/PC/PS(PS-*g*-MA 和 un-PS)两种共混体系(连续相皆为 PA6)的分散相形态的差别。与 PA6/PC/un-SEBS 一样,PA6/PC/un-PS 两种共混体系表现为“stack formation”形态。而对于 PA6/PC/SEBS-*g*-MA 和 PA6/PC/PS-*g*-MA 两种共混体系,由于相容化反应的发生,除了一部分 PS 或 SEBS 分散相以直径大约 100nm 的尺寸分散在 PA6 基体中,其它的 PS 或 SEBS 分散相包布在 PC 粒子的表面形成包裹结构。在固定 SEBS-*g*-MA 和 un-SEBS 的重量份数的情况下,增加

其中 un-SEBS 的比例导致 PC 粒子界面包裹程度的逐渐减小。而对于 PA6/PC/un-PS/PS-*g*-MA 共混体系, 改变 un-PS 和 PS-*g*-MA 之间的比例, PC 粒子的界面包裹程度并不变化(见图 16)。上述两种体系分散相形态的差别, 他们认为主要是由于 PS-*g*-MA 和 SEBS-*g*-MA 的反应基团 MA 所在位置不同引起的。对于含 SEBS-*g*-MA 共混体系, 由于 MA 基团分布在 EB 嵌段, 因此界面反应后 EB 嵌段与 PA6 基体接触。文献报道的 PA6 与 PEB 之间的界面应力也大于 PA6 与 PS 之间的界面应力。随着界面活性的变化, PA6/PS-*g*-MA 之间界面应力减少(γ_{13})的程度比 PA6/SEBS-*g*-MA 的更大。也就是说, 相对于 PA6/SEBS-*g*-MA 共混体系, PA6/PC/PS 共混体系需要较低的界面活性就能减少 γ_{13} 数值, 从而使铺展系数 γ_{13} 由负值转变为正值。Tomova 等^[48] 比较两种相同马来酸酐接枝率的弹性体 (EPDM-*g*-MA 和 EO-*g*-MA) 对 PA6/PA66 共混物形态和力学性能的影响。铺展系数计算的结果表明, PA6/PA66/POE-*g*-MA 三元共混物显示出两种分散相共存的形态(即 isolated formation), 并且这种形态不依赖于基体聚合物的种类, 而对于 PA6/PA66/EPDM-*g*-MA 共混物, 根据基体聚合物的种类, 分别形成了 PA6 包裹则形成了包裹的形态(phase-in-phase), 并由此推断出 EPDM-*g*-MA 与 PA6 的亲性和要优于 PA66, AFM 的观察结果也证实了上述包裹形态。力学性能数据显示, PA6/PA66/EO-*g*-MA 共混物的韧性要优于相应的 PA6/PA66/EPDM-*g*-MA 共混物。

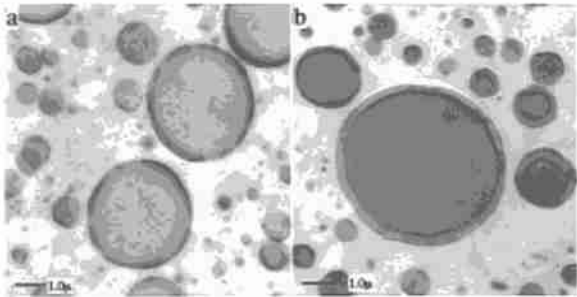


图 16 PA6/PC(68/32)相容化共混物的 TEM 照片

PS 总含量固定为 105(wt), 改变未改性 PS(un-PS)和马来酸酐接枝改性的 PS (PS-*g*-MA)之间的比例(a)3/7; (b)7/3^[47]。
Figure 16 TEM photographs showing the morphology of PA6/PC 68/32 blend with a combination of un-PS and PS-*g*-MA.
The total fraction of PS is held at 10 wt%. The ratios of un-PS to PS-*g*-MA are (a) 3/7 and (b) 7/3^[47].

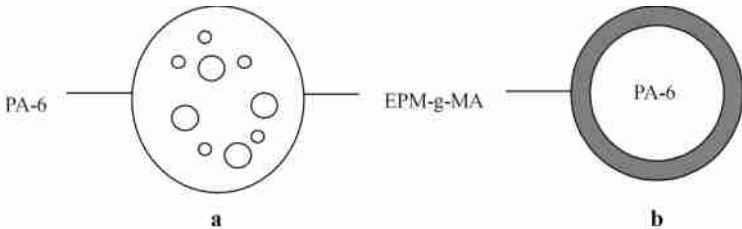


图 17 分散的 PA6 相粒子的形态变化

(a)PA6 粒子内部含有 EP-*g*-MA 包容物; (b)核-壳(PA6 为核, EPM-*g*-M 为壳)粒子^[49]。
Figure 17 Morphology variation of the dispersed PA-6 phases
(a)PA-6 particle with EPM-*g*-MA subinclusions; (b)Core-shell particle^[49].

Rosch^[49] 又进一步采用 Kerner 模型对核-壳复合粒子的杨氏模量进行了模拟计算, 比较了不同形态结构的核-壳形态粒子的模量大小。他们首先通过不同的共混工艺制备两种具有不同 PA6 分散相形态的 PP/PA6 共混体系(见图 17)。一种为 EPM-*g*-MA 分散在 PA6 粒子中; 另一种为 EPM-*g*-MA 或 SEBS-*g*-MA 分散在 PA6 粒子的表面, 形成核-壳形态结构。为了计算共混物的模量, 他们首先分别以 PA6 和 EPM 为基体相, 利用 Kerner 模型计算得到以上两种复合粒子的杨氏模量, 然后再基于计算复合粒子的模量和 PP 基体的模量, 得到两种共混体系的模量。通过计算结果与实验结果的对比, 他们发现第一种形态的模量也要高于第二种形态的模量。虽然加入了弹性体, 但第一种形态的分散相复合粒子仍呈现刚性 PA6 粒子的特性。对于第二种形态结构, 少量的弹性体壳层的引入就引起了整个共混物模量的迅速降低。对于第

一种形态结构和加入 SEBS-*g*-MA 后所形成的第二种形态结构, 计算值与实验值吻合的较好; 而对于加入 EPM-*g*-MA 所形成的第二种形态结构, 计算值与实验值偏差较大。他们将这种偏差归因于并非所有加入的 EPM 弹性体都能分布在界面层。另外, 通过模型计算, 他们还对比了壳层模量的大小对孤立核-壳粒子模量的影响。结果发现, 壳层模量越高, 计算的核-壳粒子模量也越高, 因此整个共混体系的模量也可能越高。但是在模拟计算过程中, Rosch 等忽视了分散相粒子的形态因素(如粒子的尺寸、壳层的厚度以及粒子的分布等)对共混物模量的影响。

Favis 等^[50]研究了 PA6/ABS 相容化共混体系的界面/形态/性能之间的关系。结果发现, 分散相粒子尺寸达到平衡时所对应的界面饱和浓度正好与共混物发生脆韧转变的界面改性剂浓度相对应。因此作者认为, 界面饱和对共混物体系韧性的提高是很重要的。

整个材料最终的力学性能不仅与单个分散相粒子的形态有关, 而且还取决于分散相粒子的聚集态结构。Rosch 等^[51]研究了五种不同分散相的形态对 PP/PA6 共混体系力学性能的影响。如图 18 所示, 形态 I 是以 PP-*g*-MA 作为界面相容剂, 细化的 PA6 粒子分散在 PP 基体中; 形态 II 为 PA6 和 EPM 分别分散在 PP 基体中, 通过改变 PP-*g*-MA 的含量来调节平均 PA6 粒子的尺寸; 形态 III 为 PA6 先与 EPM-*g*-MA 进行共混, 然后再与 PP 基体共混; 形态 IV 为 EPM-*g*-MA (或 SEBS-*g*-MA)、PA6 和 PP 一起共混, 通过调节 EPM-*g*-MA (或 SEBS-*g*-MA) 的用量, 可以得到孤立分散的核-壳粒子形态结构; 形态 V 为逾渗的核-壳形态结构, SEBS-*g*-MA 的用量大于 5%(vol) 时得到这种结构。以上五种形态的缺口冲击韧性与其刚性关系如图 1-18 所示, 形态 V 显示了较好的刚性和韧性。

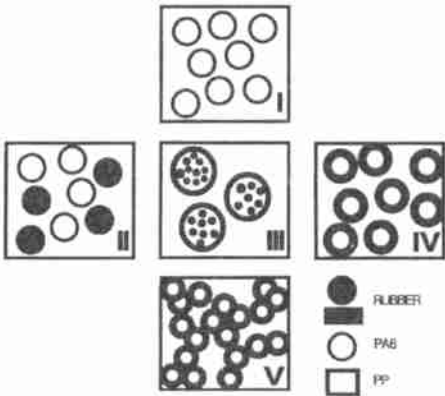


图 18 PP/PA6 (70/30) 共混物的形态变化^[51]

Figure 18 Morphology development in PP/PA6 70/30 blends^[51]

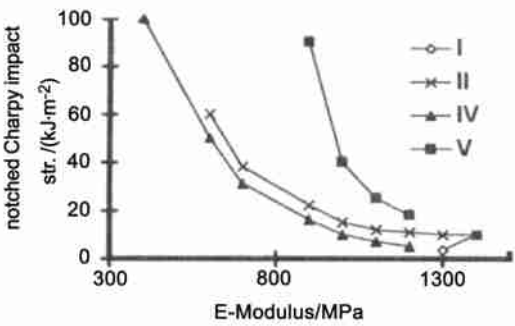


图 19 PP/PA6 共混物的韧性/刚性随共混物形态和相容剂类型的变化^[51]

Figure 19 Toughness/stiffness performance of PP/PA6 70/30 blend as a function of blend morphology and type of compatibilizer^[51]

Kim 等^[24, 25, 52, 53]研究了 PP/PA6/SEBS-*g*-MA 三元共混体系的分散相形态和力学性能随 SEBS-*g*-MA 含量的变化(见图 20)。染色后的 TEM 照片显示, 无定形的 SEBS-*g*-MA 包裹在单一 PA6 核的表面, 形成了

核-壳粒子。随着 SEBS-*g*-MA 含量的增加,核-壳粒子逐渐发生聚集,由串状演化为岛状的逾渗形态。共混体系的力学性能数据显示,随着 SEBS-*g*-MA 含量的增加,共混物的缺口冲击强度逐渐增加,但屈服强度和拉伸模量逐渐降低。这表明核-壳粒子的逾渗结构形成是材料冲击韧性提高的原因,但其强度和模量要比孤立分散的核-壳粒子低。

Wilkinson 等^[16]固定共混物中 SEBS-*g*-MA 和 un-SEBS 的含量,改变其中 SEBS-*g*-MA 的比例,考察了 PP/PA6/SEBS 共混体系的相形态演化。当仅加入 un-SEBS 时,分散相形态为“isolated formation”。随着 SEBS-*g*-MA 比例的增加,分散相形态由“acorn formation”逐渐转变为单个的“core-shell”形态结构,最后形成了许多核-壳粒子的聚集体。共混体系力学性能的变化规律为,随着 SEBS-*g*-MA 比例的增加,共混体系的缺口冲击强度开始时先逐渐升高,在形成单个的核-壳粒子形态结构时,冲击强度达到最大值,然后随着核-壳粒子聚集体的形成,冲击强度又缓慢降低。模量的变化趋势正好与冲击强度相反(见图 21)。他们认为单个核-壳粒子的形态结构对增韧是有利的,但是以牺牲模量和屈服强度为代价。他们进一步按照 Rosch 给出的计算核-壳粒子模量的模型假设,利用 Kerner 公式计算了共混物的杨氏模量,计算结果与实验结果取得了很好的吻合。

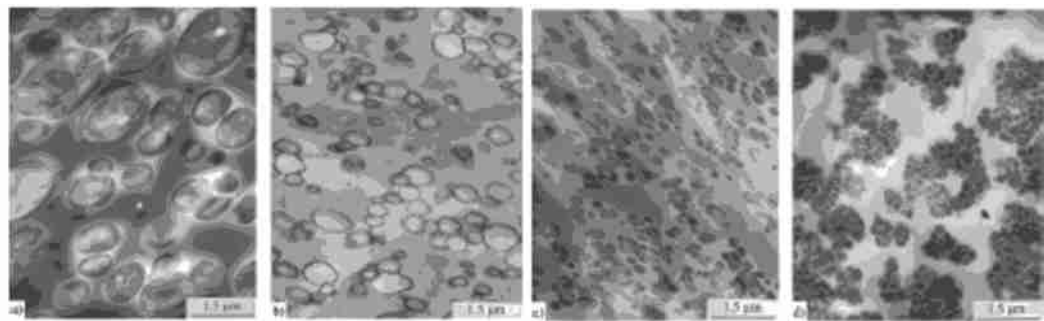


图 20 共混物形态随 SEBS-*g*-MA 的体积份数变化
(a)2.5;(b)5;(c)10;(d)20^[24]

Figure 20 TEM micrographs of blend morphology with varying volume fraction of SEBS-*g*-MA
(a) 2.5, (b) 5, (c) 10, and (d) 20^[24]

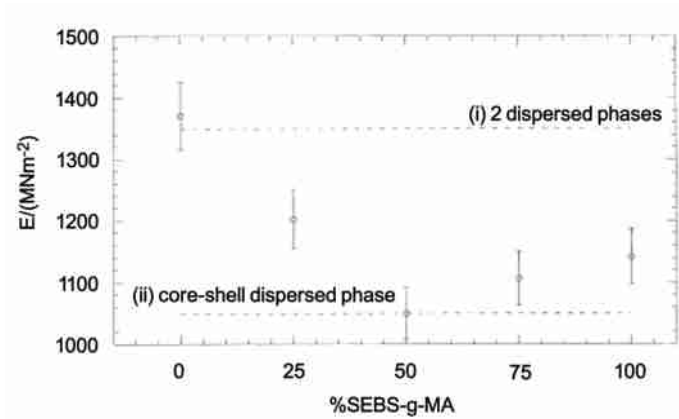


图 21 在 PP/PA6/SEBS 三元共混物中,实验测定的拉伸模量与下列两种分散相形态的理论计算的杨氏模量 E (虚线)之间的比较:

(i) 两中孤立的分散相(PA6 和 SEBS)形态;(ii)核-壳粒子形态(PA6 为核,SEBS 为壳)。

图中数据点的误差表示样品的标准偏差^[16]

Figure 21 Comparison of calculated Young's modulus, E , (dashed lines) for PP/PA6/SEBS ternary blends with either (i) two dispersed phases (PA6 and SEBS) or (ii) one composite dispersed phase (core-shell particles of PA6 encapsulated with SEBS), and experimental tensile modulus data. Error bars are $\pm$ one averaged sample standard deviation^[16].

5 展望

目前,虽然利用原位相容化反应形成的核-壳粒子增韧研究报道很多,但仍存在如下问题:(1)通常需要加入 10%以上的弹性体才能达到较高的冲击韧性,但过量弹性体的加入往往会造成共混物的模量和强度的损失。因此要想有效地实现核-壳粒子同时增韧增强基体树脂,就必须从优化核-壳粒子的微观形态(包括单个粒子形态和其聚集形态)入手;(2)如何不改变分散相粒子的分布状态的情况下,探讨改变核层和壳层的本体模量对共混物的增韧机理和力学性能会有何影响;(3)成本问题,即弹性体的价格相对基体树脂要高。核-壳粒子增韧的变形机理研究^[22-25, 39, 40]显示,具有一定厚度的弹性体壳层的空洞化效应在核-壳粒子增韧中起着重要作用。同时力学有限元分析指出,^[54]弹性体壳层厚度减少到刚性粒子直径的 1/10 后,仍能有效地改变刚性粒子引起的应力状态,此复合粒子不仅有弹性体增韧的特点,而且还保留了刚性粒子增强的特点,复合体系模量仍高于基体模量,由此可以有效地实现同时增韧和增强。因此在保证核的粒子尺寸足够小的前提下,就可以尽量减少弹性体的用量,从而有可能实现核-壳粒子同时增韧增强基体树脂的目的,因此优化组分的粘度等动力学因素就成为关键。

参考文献:

- [1] 刘伯元, 欧玉春. 塑料加工, 2002, 37(5): 28~32.
- [2] Matonis V A, Small N C. Polym Eng Sci, 1969, 9: 90~104.
- [3] Cruz-Ramos C A. "Core-shell impact modifier". in Polymer blends Vol. 2: Performance, Paul D R and Bucknall C B (eds.), John Wiley & Sons, New York, 2000, Ch. 24, p137~175.
- [4] 邱宏斌, 董丽松, 冯之榴. 高分子通报, 1997, (3): 179~183.
- [5] 任照玉, 于在章, 李伯秋. 高分子通报, 1994, (3): 176~180.
- [6] 武利民, 李伯耿, 于在章. 高分子通报, 1990, (2): 71~75.
- [7] Zhao J, Yuan H, Pan Z. J Appl Polym Sci, 1994, 53: 1447~1452.
- [8] Landfester K, Boeffel C, Lambla M, Spiess H W. Macromolecules, 1996, 29: 5972~980.
- [9] Lee J S, Chang F C. Polym Eng Sci, 2004, 44: 1885~1889.
- [10] Lu M., Keskkula H, Paul D R. J Appl Polym Sci, 1996, 59: 1467~1477.
- [11] Lutz J T, Jr., Hemenway C B. "Acrylic Derivatives" in Plastics Additives and Modifiers Handbook. Edenbaum J (ed.), van Nostrand Reinhold, New York, 1992, Ch. 43.
- [12] 欧玉春. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(2): 12~19.
- [13] Martin P, Maquet C, Legras R, et al. Polymer, 2004, 45: 3277~3284.
- [14] Reignier J, Favis B D. AIChE J, 2003, 49: 1014~1023.
- [15] Hobbs S Y, Dekker M E J, Watkins V H. Polymer, 1988, 29: 1598~1602.
- [16] Wilkinson A N, Clemens M L, Hradng V M. Polymer, 2004, 45: 5239~5249.
- [17] Guo H F, Packirisamy S, Gvozdic N V, Meier D J. Polymer, 1997, 38: 785~794.
- [18] Guo H F, Gvozdic N V, Meier D J. Polymer, 1997, 38: 4915~4923.
- [19] Favis B D, Chalifoux J P. Polymer, 1988, 29: 1761~1767.
- [20] Favis B D, Lavallee C, Dedroui A. J Mater Sci, 1992, 27: 4211~4218.
- [21] Pagnoulle C, Jerome R. Polymer, 2001, 42: 1893~1906.
- [22] Kim G M, Michler G H. Polymer, 1998, 39: 5689~5697.
- [23] Kim G M, Michler G H. Polymer, 1998, 39: 5699~5703.
- [24] Kim G M, Michler G H, Rosch J, Mulhaupt R. Acta Polym, 1998, 49: 88~95.
- [25] Kim G M, Michler G H, Gahleitner M, Mulhaupt R. Polym Adv Tech, 1998, 9: 709~715.
- [26] Reignier J, Favis B D. Macromolecules, 2000, 33: 6998~7008.
- [27] Reignier J, Favis B D, Heuzey M C. Polymer, 2003, 44: 49~59.
- [28] Reignier J, Favis B D. AIChE J, 2003, 49: 1014~1023.
- [29] Favis B D, Chalifoux J P. Polym Eng Sci, 1987, 27: 1591~1600.
- [30] Luzinov I, Xi K, Pagnoulle C, Huynh-Ba G, Jerome R. Polymer, 1999, 40: 2511~2520.
- [31] Luzinov I, Pagnoulle C, Jerome R. Polymer, 2000, 41: 3381~3389.

[32] Luzinov I, Pagnoulle C, Jerome R. *Polymer*, 2000, 41; 7099~7109.

[33] Hemmati M, Nazokdast H, Panahi H S. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82; 1129~1137.

[34] Hemmati M, Nazokdast H, Panahi H S. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82; 1138~1146.

[35] Reignier J, Favis B D. *Polymer*, 2003, 44; 5061~5066.

[36] Tchomakov K, Favis B D, Huneault M A, Chanpagne M F, Tofan F. *Polym Eng Sci*, 2004, 44; 749~759.

[37] Legros A, Carreau P J, Favis B D. *Polymer*, 1997, 38; 5085~5089.

[38] Horiuchi S, Matchariyakul N, Yase K, Kitano T. *Polymer*, 37; 3065~3078.

[39] Horiuchi S, Matchariyakul N, Yase K, Kitano T. *Polymer*, 1997, 38; 59~78.

[40] Horiuchi S, Matchariyakul N, Yase K, Kitano T. *Polymer*, 1997, 38; 6317~6326.

[41] Liu N C, Baker W E. *Polymer*, 1994, 35; 988~994.

[42] Liu N C, Baker W E. *Polym Eng Sci*, 1992, 32; 1695~1702.

[43] Hobbs S Y, Bopp R C, Watkins V H. *Polym Eng Sci*, 1983, 23; 380~389.

[44] Sue H, Huang J, Yee A F. *Polymer*, 1992, 33; 4868~4871.

[45] Jancar J, Dianselmo A, Dibeneditto A T. *Polym Eng Sci*, 1992, 32; 1394~1399.

[46] 刘浙辉,朱晓光,张学东,等. *高分子学报*,1997,(3):283~288.

[47] Horiuchi S, Matchariyakul N, Yase K, Kitano T. *Macromolecules*, 1997, 30; 3664~3670.

[48] Tomova D, Radusch H J. *Polym Adv Tech*, 2003, 14; 19~26.

[49] Lacasse C, Favis B D. *Adv Polym Tech*, 1999, 18; 2255~265.

[50] Rosch J. *Polym Eng Sci*, 1995, 35; 1917~1922.

[51] Rosch J, Mulhaupt R, Michler G H. *Macromol Symp*, 1996, 112; 141~150.

[52] Rosch J, Mulhaupt R. *Macromol Chem Rapid Commun*, 1993, 14; 503~509.

[53] Rosch J, Mulhaupt R. *Polym Bull*, 1994, 32; 697~704.

[54] 卢锡年,张芮. *力学学报*,1995,27;619~623.

Research Progress in Core-shell Particles Toughened Polymer Materials

LIU Hong-zhi, YANG Gui-sheng, OU Yu-chun, WANG Du-jin

(CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Polymeric materials modified by core-shell particles combine the advantages of elastomer toughening and rigid-particles reinforcing effects, and thereby it is possible to obtain composite materials with both high toughness and high rigidity simultaneously. In this review, the classification, morphologies, formation mechanism of core-shell particles, and toughening mechanism on polymer matrix are presented. Additionally, the morphological evolution and its effects on mechanical properties of both reactive and non-reactive blends are discussed in details.

Key words: Core-shell particles; Morphology; Toughening; Polymer blends; Mechanical properties