

PPO/SEBS-g-MAH 共混体系的 “瞬间原位大取向”增韧模型*

冯 威 毛立新 武德珍 李齐方 励杭泉 金日光
(北京化工大学)

摘 要 针对具有网状结构的 PPO/SEBS-g-MAH 共混合金冲击断面的形貌和微观形变过程,提出了“瞬间原位大取向”增韧模型。该模型认为,超韧 PPO/SEBS-g-MAH 的冲击断裂首先是弹性体周围产生微穴,微穴诱发基体产生剪切带,基体在剪切屈服过程中被网状的弹性体携带共同发生大的取向行为,形成取向分子束,从而吸收大量能量,达到超韧水平。

关键词 PPO/SEBS-g-MAH 增韧模型 共混合金

分类号 TQ32

文章编号 1005-3093(2000)02-0127-06

“INSTANTANEOUS *IN SITU* HIGH ORIENTATION” TOUGHENED MODEL OF PPO/SEBS-G-MAH BLENDS

FENG Wei MAO Lixin** WU Dezhen LI Qifang LI Hangquan JIN Riguang
(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology,
Beijing 100029)

ABSTRACT For PPO/SEBS-g-MAH (Kraton FG 1901) blends with network morphology, “instantaneous *in situ* high orientation” toughened model was proposed based on the fracture surfaces and microstructural deformation process. According to this model, the impact fracture of PPO/SEBS-g-MAH blends was initiated from the micro-cavities inside the elastomer and matrix, shear bands were subsequently induced by the micro-cavities resulting in a high orientation of the network structure, during which orientation molecular bunches were formed and a great amount of energy was consumed.

KEY WORDS PPO/SEBS-g-MAH, toughened model, blend

本世纪 50 年代中期 Merz 提出了第一个高分子合金的增韧机理,几十年来,科研工作者在该领域不断探索,从简单的定性解释逐步向分类化、模型化、微观化、定量计算化的方向发展,经历了微裂纹理论、多重银纹理论、剪切屈服理论、银纹-剪切屈服理论、逾渗理论、微穴化

* 国家八六三计划新材料领域资助课题 863-715-007-0060. 1999 年 2 月 1 日收到初稿;
1999 年 8 月 5 日收到修改稿。

本文联系人:毛立新,北京市 100029,北京化工大学 57 信箱

** To whom correspondence should be addressed

理论等, 目前这方面的工作仍在持续而深入地进行着^[1]. 本文在前文^[2]研究的基础上, 针对 PPO/SEBS-g-MAH 共混体系的亚微形变过程提出了“瞬间原位大取向”增韧模型, 并对该模型进行了解释.

1 增韧模型的建立

前文^[2]对具有网状结构的 PPO/SEBS-g-MAH 共混体系的冲击断面和微观形变过程进行了详细研究. 以这些实验事实为基础, 本文提出了“瞬间原位大取向”增韧模型, 该模型认为 PPO/SEBS-g-MAH 合金在受外力冲击时, 发生了如下 8 个阶段的微观形变过程来耗散能量: (1) 合金在外力高速的冲击作用下, 橡胶相 SEBS-g-MAH 作为应力集中点, 使其自身及 PPO 基体产生微穴; (2) 微穴诱发基体剪切带的形成; (3) 基体在剪切屈服过程中, 被橡胶相携带发生取向, 并形成取向分子束; (4) 芯处的取向分子束形成椭球状的取向棒; (5) 椭球状取向棒周围产生空腔, 空腔外围的取向分子束形成环形取向圈; (6) 环形取向圈的周围又产生空腔, 空腔外围的取向分子束又形成新的环形取向圈, 并逐层循环; (7) 缺口冲击强度低的合金, 环形取向结构由外向内被破坏, 样条全部断开; (8) 缺口冲击强度高(超韧)的合金, 环形取向结构由外向内被破坏, 但破坏到样条芯处的取向棒时, 冲击能全部耗散, 样条只是部分断开. 图 1 给出了冲击断裂过程的示意图.

2 增韧模型的理论解释

橡胶能够有效地提高塑料的韧性, 其根本原因在于橡胶的加入改变了材料的微观形变过程, 在受到外力作用时材料可以吸收更多的能量. 带有预制缺口的样条在受到冲击时, 缺口的尖端处于三轴拉伸状态. 三轴张力如果不能被有效地释放, 达到裂缝增长所需的临界值时, 将导致脆性断裂; 三轴张力通过剪切屈服, 在裂缝尖端产生塑性区, 将发生韧性断裂, 这样三轴张力的释放是共混合金增韧的关键. 大量的研究表明, 橡胶相的微穴化^[3]、橡胶相与基体在界面处产生脱胶以及大量银纹^[4,5]均可以释放三轴张力, 诱发剪切带的生成, 起到增韧作用.

最近对 PPO/HIPS 共混体系进行研究^[6,7], 发现在断裂面上有大量的微穴产生, 同时伴有少量的银纹. 前文^[2]对 PPO/SEBS-g-MAH 共混体系进行各种显微研究的结果未发现明显的银纹, 但在橡胶相的周边有大量的微穴, 同时有明显的冲击拉伸大取向的现象. 微穴的产生和大取向的形变过程均能吸收能量, 分别讨论如下.

2.1 微穴耗能过程机制

当橡胶相以颗粒状分散在基体中时, 有些学者认为橡胶的微穴化起源于橡胶内部纳米级的缺陷^[8,9], 同时, 粒径小于 100nm 的橡胶相不会产生微穴. PPO/SEBS-g-MAH 合金的形态是“细长条状”结构(弹性体用量较少时)或网状结构(弹性体用量达到 $15\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时), 弹性体的网线宽度只有 50nm 左右, 按照上述观点, SEBS-g-MAH 不能产生微穴. 但是在冲击断面下方的应力发白区和裂缝尖端均发现有大量微穴^[2], 这样在 PPO/SEBS-g-MAH 体系中必然有其它的因素促使弹性体产生微穴. 作者认为该体系中微穴的产生源于两个方面: (1) 由于 PPO 与 SEBS-g-MAH 中的 EB 链段是不相容的, 同时弹性体以长条状分散在基体中, 这样在弹性体与基体的界面处不可避免地存在某些缺陷, 这些缺陷在受力过程中发展为微穴. (2) 源于弹性体的结构特点, SEBS-g-MAH 是由 EB 软链段和 PS 硬链段组成, 其中 PS 链段形成物理交联微区, 这种结构特点使得 SEBS-g-MAH 自身在受力过程中相当于橡胶增韧塑料, 即 EB 增韧 PS.

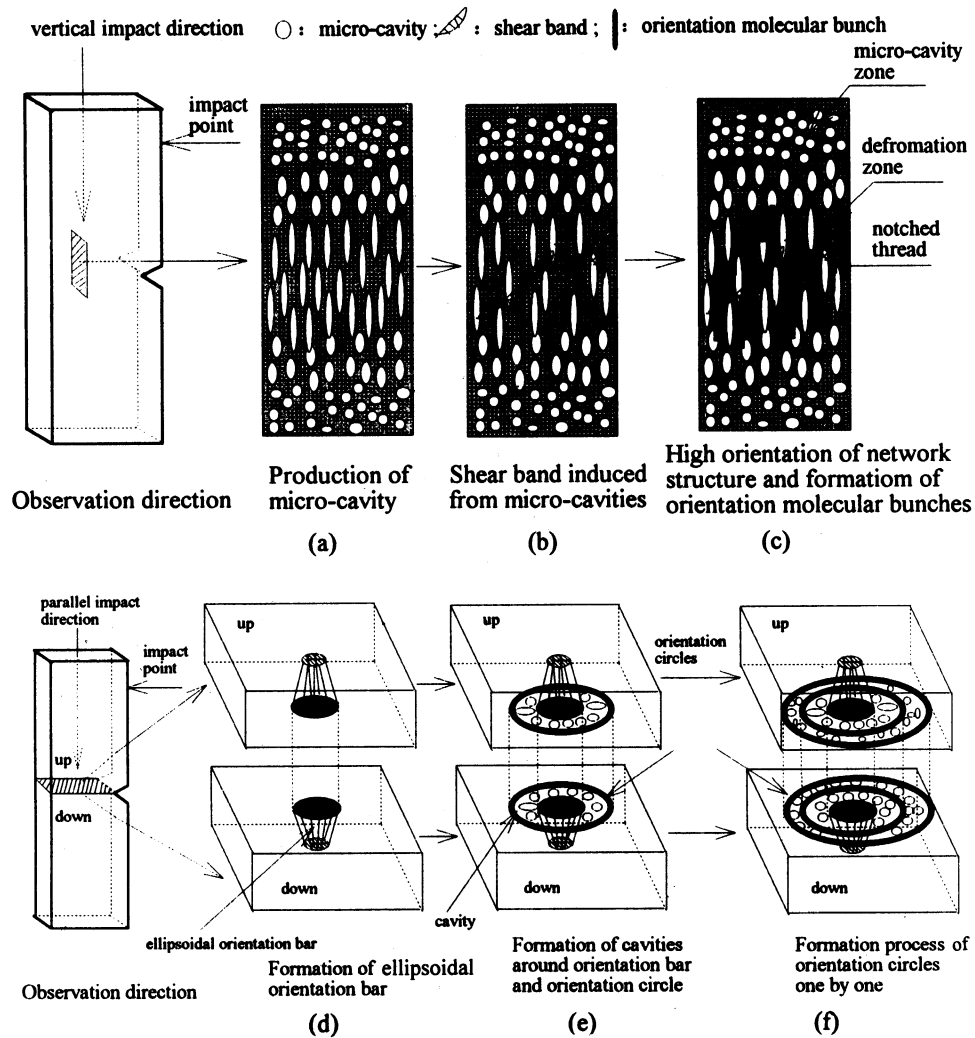


图 1 “瞬间原位大取向”增韧模型示意图

Fig.1 Toughened model scheme of “instantaneous *in situ* high orientation”

PS 是脆性聚合物, 其泊松比仅为 0.33, 这样由式 (1) 的应力 - 应变本构方程和式 (2) 的体应变本构方程^[10]:

$$\varepsilon_{11} = \frac{1}{E}[\sigma_{11} - \nu(\sigma_{22} + \sigma_{33})] \quad (1)$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \varepsilon_{11}(1 - 2\nu) \quad (2)$$

可知, 对于 PS, 模量 E 很大, 在单轴拉伸作用下, 微形变 $d\varepsilon_{11} \rightarrow 0$, 故可得 $\sigma_{11} = \nu(\sigma_{22} + \sigma_{33})$. 这就是说, 对于 PS, 拉伸应力可以派生出其它两个方向上的正应力, 形成三轴正应力; 同时 $\nu < 0.5$, 有可能 $\sigma_{22} \geq \sigma_{11}$, $\sigma_{33} \geq \sigma_{11}$; 且从式 (2) 可知, $\nu < 0.5$, 故 $\frac{\Delta V}{V} > 0$, 于是这种三轴正应力阻止垂直于拉伸方向上的横向收缩, 这样必然使材料内部引起大量银纹的产生、或出现裂缝及空洞的扩大. 故于高速冲击作用下在 PS 物理交联微区中产生的银纹, 由于 PS 链段的高度刚性而迅速

断裂, 从而形成大量的微穴. 以这种方式形成的微穴和 EB 链段与 PPO 界面上形成的微穴共同使得弹性体的周围产生较大的微穴. 图 2 给出了 SEBS-g-MAH 在合金中产生微穴的示意图.

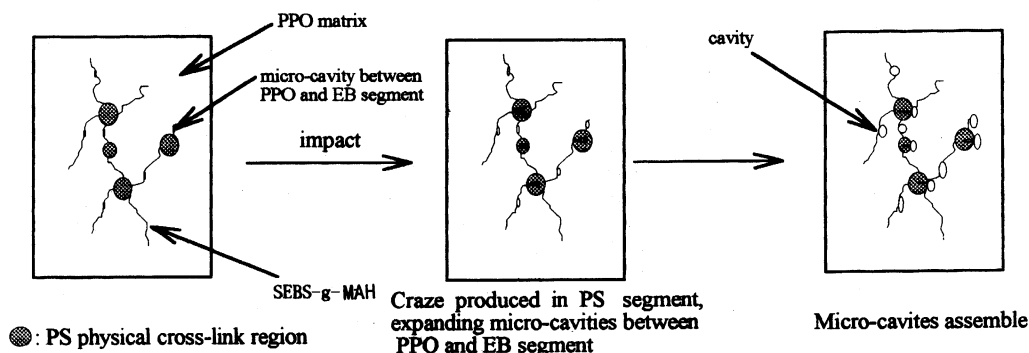


图 2 PPO/SEBS-g-MAH 共混合金微穴产生的示意图

Fig.2 Sketch of producing microcavity in PPO/SEBS-gMAH blend

PPO/SEBS-g-MAH 合金在受到冲击作用时产生的微穴释放了三轴 (也称静水) 张应力 (图 1a), 因为微穴与微穴之间是薄的基体, 此时的应力状态是平面应力, 就是说微穴化实现了样条的应力状态从三维应变转变为平面应力, 这种应力状态有利于诱发剪切带. SEBS-g-MAH 周围产生微穴之后, 靠近缺口线的微穴受到较大的外力作用, 发生形变, 并诱发基体产生剪切带 (图 1a~b), 这一过程基体将耗散能量.

2.2 大取向耗能机制

基体在剪切屈服的过程中, 与 SEBS-g-MAH 一起发生微观相分离和取向, 此时合金中大量微穴的存在为取向提供了必要的空间, 有利于取向的发生, 并形成取向分子束 (图 1c), 大幅度的取向是 PPO/SEBS-g-MAH 合金在冲击过程中能量耗散达到超韧化的主要途径.

PPO/SEBS-g-MAH 共混体系有三个特点: (1) 橡胶相 SEBS-g-MAH 共聚物是一种热塑性弹性体, 由于 PS 链段的物理微交联作用使得该共聚物具有共连续的网状结构^[11]; (2) PPO 与 SEBS-g-MAH 中的 PS 部分相容, 表明 PPO 与 SEBS-g-MAH 之间存在一定程度的相分离; (3) SEBS-g-MAH 用量达到 $150\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 形成网状结构^[11]. 从大量的文献报道^[12~15] 可以看出, 正是这三个特点使得 PPO/SEBS-g-MAH 合金在受高速冲击时橡胶相携带基体发生取向, 形成取向分子束, 取向分子束在外力作用下进一步形成取向棒和取向圈, 从而具有大的取向行为, 吸收大量的能量, 使合金具有超韧的特性.

图 3 从 SEBS-g-MAH 共聚物的结构特点出发给出了 PPO/SEBS-g-MAH 合金在外力作用下取向分子束的形成过程. 在未受力状态, 弹性体 SEBS-g-MAH 成网状的细观结构, PPO 与弹性体中的 PS 物理微交联点相互作用, 但由于 SEBS-g-MAH 中 PS 的分子量较小, 使得两者部分相容, 表现为 PPO 未能全部同 PS 微区作用. 当受到冲击作用时, 网状的 SEBS-g-MAH 在其周边产生大量微穴, 同时被拉长、发生取向, 这时由于 PPO 与 PS 之间存在相互作用, 附在 PS 微区上的 PPO 分子一同与网状的弹性体取向. 冲击过程实际上是一种高速拉伸, 在这样快速的拉伸过程中, 被拉伸的 SEBS-g-MAH 高分子链来不及松弛 (松弛时间远远大于观察时间), 所以被取向. 此时, 由于弹性体的网状结构贯穿于整个体系, 弹性体携带着周围的基体群共同

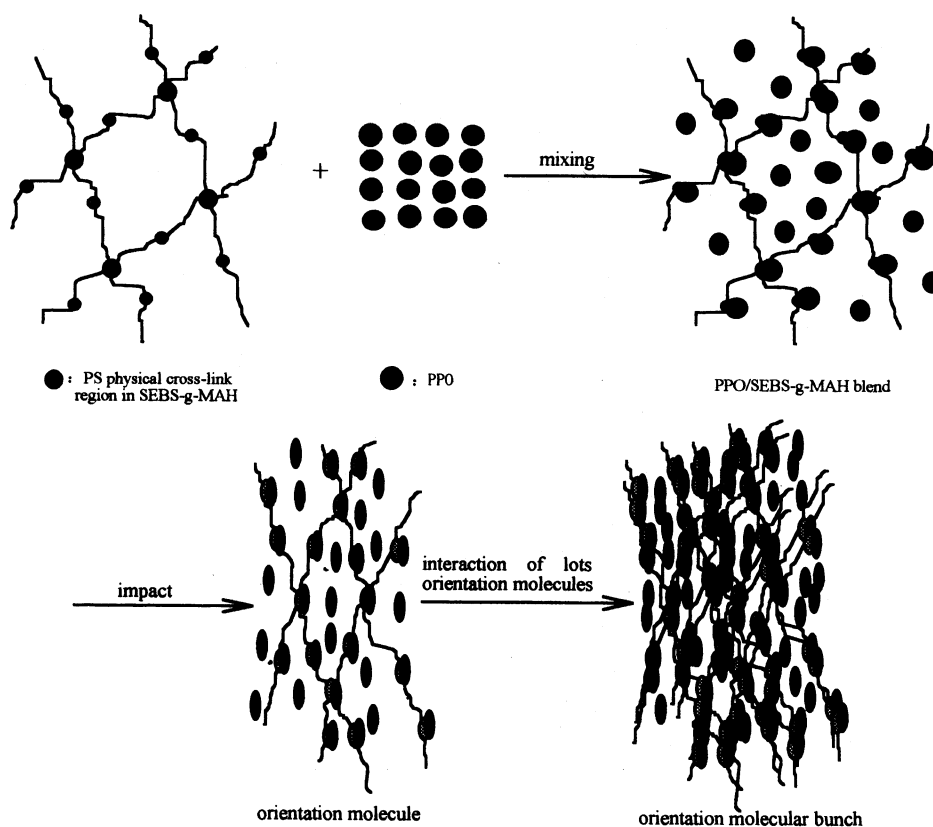


图 3 取向分子束的形成过程

Fig.3 Formation process of orientation molecular bunch

沿着拉伸方向加以取向,从而形成取向的高分子束,称之为取向分子束.此时,弹性体周围作为应力集中点所产生的微穴随弹性体和基体的拉伸取向和取向分子束的形成,被挤到取向分子束的周边,形成小的空腔.

在受力区域内形成了取向分子束,样品芯处的取向分子束形成一个椭球状的取向棒,如图 1d 所示,该取向棒在缺口面上因受力大而表现出棒口面积大,但距离缺口面越远,受力越小,取向棒的截面积越小,形成上下锥形的形变区域.取向棒的形成过程中,取向分子束周边的小空腔被挤到取向棒的外围,形成大的空腔.空腔外围的取向分子束在受力过程中进而形成环形取向圈,如图 1e 所示.这样逐层向外形成空腔、取向圈,当合金的取向承受不了外力的作用时,取向圈从外向内逐层被破坏. SEBS-g-MAH 含量少的共混物,没有形成网状结构,韧性小,样条全部断开; SEBS-g-MAH 用量大的共混物,形成了网状结构,促使大范围的取向分子束的生成,样品在冲击过程中发生大的取向,吸收大量能量,样条部分断开.

基于上述分析,可以将整个形变过程中的能量消耗表示为

$$G = G_{\text{void}} + G_{\text{shear}} + G_{\text{orientation}} + G_{\text{surface}} \quad (3)$$

式中: G 是总的耗散能; G_{void} 是橡胶相周围基体产生微穴所需的能量; G_{shear} 是基体诱发的

剪切带所需的能量; $G_{\text{orientation}}$ 是橡胶相携带基体发生大取向所需的能量; G_{surface} 是产生新的断裂和撕裂表面所需的能量.

参 考 文 献

- 1 冯 威, 李佐邦, 合成树脂及塑料, **16**(6), 41(1999)
- 2 冯 威, 毛立新, 励杭泉, 李齐方, 武德珍, 金日光, 材料研究学报, **14**(2), 153(2000)
- 3 R.A.Pearson, A.F.Yee, J.Mater.Sci., **21**, 2462(1986)
- 4 H.J.Sue, A.F.Yee, J.Mater.Sci., **24**, 1447(1989)
- 5 H.J.Sue, A.F.Yee, J.Mater.Sci., **26**, 3449(1991)
- 6 C.B.Bucknall, Toughened Plastics, Applied Science, Barking, 1977
- 7 S.C.Tjong, Y.C.Ke, Polym.Eng.Sci., **36**, 2626(1996)
- 8 A.Lazzeri, C.B.Bucknall, J.Mater.Sci., **28**, 6799(1993)
- 9 D.Dompas, G.Groeninckx, Polymer, **35**, 4743(1994)
- 10 金日光, 汪晓东, 周淑梅, 第三届全国高分子材料形变损伤与破坏学术讨论会论文集 (1994年10月, 北京) p.43
- 11 冯 威, 聚苯醚合金的超初化机理及其亚微相态与群子参数关系的研究, 博士论文, 北京化工大学 (1997)
- 12 E.Abtal, R.E.Prud'homme, Polym.Eng.Sci., **32**, 1857(1992)
- 13 C.Bouton, B.Jasse, L.Monnerie, Polymer, **30**, 1414(1989)
- 14 E.Abtal, R.E.Prud'homme, Macromolecules, **27**, 5780(1994)
- 15 H.L.Snyder, P.Meakin, J.Polym.Sci.Symp., **73**, 217(1985)