

塑料增韧

孙 载 坚 编 译

化 学 工 业 出 版 社

塑 料 增 韧

孙载坚 编译

化学工业出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了用橡胶改善塑料韧性的基本原理和机理，叙述了增韧塑料的制取方法、鉴定分析技术、主要力学特性及其熔体的流动行为、成型应用等，重点阐述了增韧塑料的形变和抗断裂性能。

本书适合从事增韧塑料的研究、生产、加工和应用等方面的技术人员阅读；也可供高等院校有关专业的师生作为高分子材料科学方面的教学参考书。

塑 料 增 韧

孙载坚 编译

*

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

北 京 印 刷 一 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张11 字数242千字 印数1—4,700

1982年6月北京第1版 1982年6月北京第1次印刷

统一书号 15063·3360 定价 1.15 元

前 言

本书以英国Cranfield Institute of Technology的C. B. Bucknall所写“Toughened Plastics”(Applied Science Publishers Ltd. 1977年版)一书为蓝本进行编译而成。C. B. Bucknall多年来从事塑料增韧的理论工作,原书搜集的资料较丰富,反映了各家之说。主要内容包括:橡胶增韧的基本原理和机理、增韧塑料的制取方法、鉴定分析技术、主要力学特性及其熔体的流动行为等,其中力学特性的介绍尤为详尽。但原书也存在一些不足之处。为取其之长弃其之短,特作了相应的删节和补充,对个别章节作了较大幅度的调整,同时力求保持原书的优点。

增韧技术近年来在国内塑料工业中引起广泛重视,希望本书的出版有助于促进这一技术的迅速推广。但由于编译者的水平有限,不妥之处在所难免,望各方面的读者加以指正。

编译者

1980年于南京化工学院

目 录

前 言

第一章 塑料增韧的意义及其展望	1
参考文献	5
第二章 相容性	6
2-1 二元共混聚合物的热力学讨论	7
2-2 部分相容性	9
2-3 临界条件和状态方程式	13
2-4 溶解度参数和相容性	14
2-5 预测两种聚合物是否相容的步骤	19
2-6 考察相容性的实验方法	20
2-7 相容性对共混体系性质的影响	23
2-8 同一溶剂在两种不相容聚合物中的分配	25
参考文献	28
第三章 增韧塑料的制备原理	29
3-1 机械共混	29
3-2 与接枝橡胶或嵌段橡胶共混	31
3-3 苯乙烯与橡胶的本体接枝共聚	33
3-4 影响HIPS产物结构的因素	37
3-4-1 预聚过程中的搅拌速度	38
3-4-2 接枝程度的影响	40
3-4-3 橡胶分子量的影响	40
3-4-4 橡胶含量的影响	42
3-4-5 温度的影响	42
3-4-6 单体和溶剂的影响	43
3-5 ABS生产原理	44
3-5-1 橡胶粒子的粒度分布	45

3-5-2	胶乳的交联	45
3-5-3	ABS 胶乳的核-壳结构	46
3-5-4	乳液胶粒的聚集问题	48
3-5-5	苯乙烯与丙烯腈的用量比	49
3-6	CTBN 橡胶增韧的环氧树脂	49
3-7	橡胶网链增韧的聚合物 (IEN)	54
3-8	渐变聚合物 (或称梯度聚合物, Gradient Polymers)	55
3-9	几种增韧方法的比较	56
	参考文献	59
第四章	结构鉴定	61
4-1	光学显微	61
4-2	透射电子显微技术	64
4-2-1	复模法	64
4-2-2	切片法	65
4-2-3	电子显微照相的分析	69
4-3	扫描电子显微技术	70
4-4	光散射	71
4-5	库尔特 (Coulter) 计算器	74
4-6	凝胶分离	75
4-7	二级玻璃化转变	78
4-7-1	动态力学试验	78
4-7-2	介电松弛测量	80
4-7-3	示差扫描量热法	81
4-7-4	核磁共振 (NMR)	82
4-7-5	几种方法的比较	84
4-8	在降解聚合物中鉴定结构	84
	参考文献	87
第五章	增韧塑料的粘弹性	90
5-1	实验观测	91
5-2	增韧聚合物的模型	99
5-3	数学理论	101

5-3-1	模量的边值	102
5-3-2	近似方程式	103
5-4	理论的应用	106
5-5	应力分析	110
5-5-1	孤立的球状粒子	110
5-5-2	有限单元分析	114
5-5-3	实验方法	116
5-5-4	热收缩应力	117
5-6	取向	118
	参考文献	119
第六章	玻璃态聚合物的形变机理	122
6-1	剪切屈服	122
6-1-1	应变的局部化	127
6-1-2	剪切带的结构	130
6-1-3	剪切带的形成	136
6-1-4	剪切屈服的判据	144
6-2	裂纹化	145
6-2-1	裂纹的结构	147
6-2-2	裂纹的形成	161
6-2-3	裂纹的性质	167
6-3	裂纹与剪切带之间的相互作用	169
	参考文献	173
第七章	橡胶增韧塑料的机理	173
7-1	问题的提出	179
7-2	增韧的定性理论	179
7-2-1	早期的理论	181
7-2-2	多重裂纹化理论	184
7-2-3	剪切屈服理论 (屈服的膨胀理论)	186
7-2-4	有剪切屈服的裂纹化	189
7-3	体积应变测量	195
7-4	裂纹化的动力学	196

7-4-1	没有相互作用的裂纹化	201
7-4-2	裂纹化——剪切相互作用	202
7-5	结构与性质的关系	202
7-5-1	橡胶相	207
7-5-2	塑料相及其和橡胶的界面情况	210
	参考文献	212
第八章	形变和屈服	212
8-1	蠕变	212
8-1-1	应力的影响	217
8-1-2	温度的影响	218
8-1-3	母体组成的影响	222
8-1-4	橡胶含量的影响	225
8-1-5	取向的影响	226
8-2	抗张试验	228
8-2-1	抗张形变的机理	229
8-2-2	温度的影响	230
8-2-3	取向的影响	232
8-3	多轴负载	236
8-4	应变损伤	237
8-4-1	模量的改变	239
8-4-2	疲劳	241
8-4-3	回复	242
	参考文献	244
第九章	断裂力学的研究	245
9-1	线弹性断裂力学	245
9-1-1	格里菲思判据	248
9-1-2	应力强度判据	252
9-1-3	非线性问题	252
9-2	裂缝开启位移 (COD) 判据	254
9-3	测试方法	261
9-4	影响抗断能力的因素	262

9-4-1	开裂速度	263
9-4-2	橡胶含量的影响	266
9-4-3	温度的影响	267
9-4-4	分子量的影响	269
9-4-5	纤维增强问题	269
9-4-6	分子取向的影响	272
9-4-7	疲劳的影响	274
	参考文献	277
第十章	增韧塑料的冲击强度	279
10-1	查尔派与爱佐德试验	280
10-1-1	断裂力学讨论	282
10-1-2	钝切口	284
10-1-3	有屈服的断裂	290
10-1-4	无切口试样——脆性断裂和总屈服	292
10-2	落重试验	294
10-2-1	圆片的弹性形变——脆性断裂能	295
10-2-2	落重冲击强度与板片厚度	296
10-2-3	复箔的片子	297
10-3	温度对冲击强度的影响	303
10-3-1	橡胶的玻璃化转变	304
10-3-2	增韧剂的 β -松弛	305
10-4	聚合物的结构对冲击强度的影响	305
10-4-1	橡胶含量的影响	307
10-4-2	母体组成的影响	309
10-5	老化	312
	参考文献	314
第十一章	熔体的流变特性及其成型	314
11-1	弹粘性	319
11-2	粘度	327
11-3	微流变学	330
11-3-1	橡胶粒子的迁移	332

11-3-2 “珠串”的形成	332
11-3-3 拉伸流动	333
11-4 热成型	335
11-5 挤出成型.....	338
11-6 注塑成型.....	343
参考文献.....	344

第一章 塑料增韧的意义及其展望

近三十年来，塑料制品在使用范围和所涉及的科学领域方面发展很快。这一形势的出现，除了由于近年来开发了少数塑料新品种，以及由于加工成型技术上的创新改革以外，在一定程度上是由于对一些老品种不断进行改进并赋予新的性能所促成。在这方面，对一些脆性塑料或韧性不够的塑料进行增韧处理所获得的效果最为明显，因此也最受重视。

关于对塑料增韧处理，有些人往往理解为单纯提高韧性，这种看法其实是片面的。实际上，在进行增韧的同时，必须尽可能设法不妨碍其它有价值的性能，或者至少使这些性能维持在最起码的水平上。否则，所得不足以弥补所失，增韧就失去了意义。

迄今为止，增韧的主要手段是以少量的橡胶（5 ~ 20%）作为分散相混至硬质的塑料连续相中。所得的复合材料与初始未改性的母体相比，冲击强度可以成倍或成十倍地增高，其它如断裂伸长率和断裂功等也明显增大。但是，常常不可避免地也使材料的一些性能，如模量、抗张强度、透明度和熔体流动性等有所下降，同时价格则有所增高。以典型的聚苯乙烯（PS）和抗冲击型聚苯乙烯（HIPS）相比较，它们的性能如表1-1所示。

由表1-1可知，改善韧性必须防止过份地影响材料的刚性，这就是说，在这互为矛盾的两种性能之间务宜综合平衡，才能使材料获得最广泛的用途，同时使用价值也更高。

表 1-1 PS与HIPS性能的比较

性 能	PS	HIPS
抗张模量, GN/m^2	3.5	1.6
屈服抗张强度, MN/m^2	无	17.3
屈服抗张伸长率, %	无	2
断裂抗张强度, MN/m^2	54	21
断裂抗张伸长率, %	2.1	40
切口Izod冲击强度, J/cm	1.0	4.5
热变形温度, $^{\circ}\text{C}$	100	96
透光性	透明	不透明

塑料增韧的历史,可以追溯到1927年。当时曾有人将溶有橡胶的苯乙烯溶液进行引发聚合,但是这种产物未能获得应用,因为它过度交联以致无法模塑成型。直至1948年,道(Dow)化学公司才在市场上首次推销一种抗冲击型聚苯乙烯,但是当时所用的工艺相当复杂,效率也不高。他们把丁苯橡胶溶于苯乙烯中,进行聚合以后,为了使所得的交联聚合物能够成型应用,先将聚合产物破碎成粒,然后将其置于热辊上轧炼以破坏部分交联。此后若干年中,道化学公司不断研究,着重解决制品的表面光亮度。到1952年,他们宣称实现了连续生产,其主要特点是在聚合过程的早期阶段进行搅拌,以使橡胶形成不连续的胶粒而不是形成连续的网链,从而获得了性能较好、成本较低的HIPS。后来,人们用低温性能较好的顺丁橡胶来代替丁苯橡胶。从此,HIPS站稳了脚跟,曾被人们称之为“橡胶塑料”^[1]。它的消耗量逐年上升。到七十年代初期,美国市场上HIPS的销售量已经比PS超出很多。图1-1为1945~1972年间的统计数字^[2]。

目前,生产HIPS的技术除了在苯乙烯溶液中使苯乙烯与橡胶接枝共聚以外,还有将橡胶和聚苯乙烯进行熔体共混

或使它们的乳液共混。但是，接枝共混法的产品质量远较其它两法为好，因而除了与嵌段共聚体混合以外熔体共混法已很少采用。三种方法在增韧效果上的差别，主要取决于橡胶粒子与塑料母体之间粘结能力的不同以及胶粒有效体积上的差别。

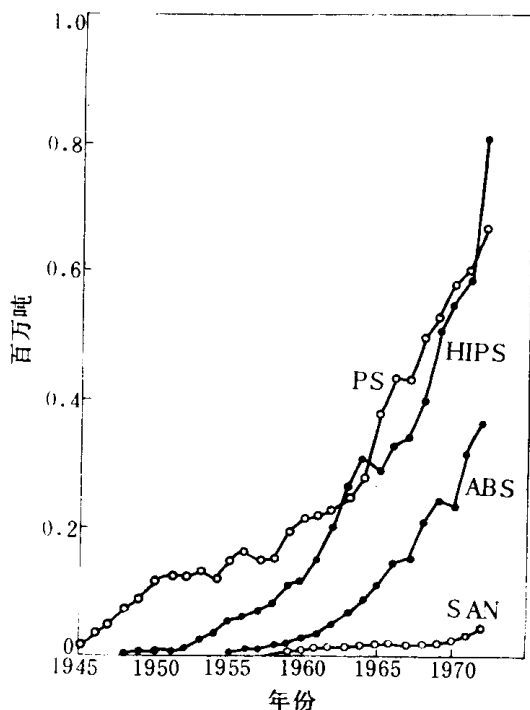


图 1-1 1945~1972年间美国聚苯乙烯及其共聚物的产量统计

近二十年来，聚苯乙烯增韧的技术迅速推广到其它品种上。其中最为突出的是丙烯腈-苯乙烯共聚物(SAN)。初期的制法为以丁腈橡胶和SAN进行熔体共混，这就是最早的ABS塑料。由于ABS的抗热变形能力和强度等均较HIPS

优异得多，因而发展很快。目前合成 ABS 的技术主要为乳液接枝法和本体悬浮法。

ABS 的主要缺点为不耐大气老化，因为它含有不饱和橡胶——聚丁二烯。为此，多年来许多研究者致力于采用饱和橡胶来代替聚丁二烯，其中已经成功的例子为 AAS^[3]（或称 ASA，即丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯三元接枝共聚物）和 ACS^[4]（丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯三元接枝共聚物）。这两者的基本性能和 ABS 相同，但是都以饱和橡胶的粒子来增韧 SAN 共聚物。

除了 ABS 及其类似的共聚物以外，增韧 PVC（聚氯乙烯）、增韧 PP（聚丙烯）、增韧 PPO（聚苯撑氧）、增韧环氧树脂等，也都获得了不同程度的应用。增韧 PVC 的制取方法，如同 HIPS 一样，也有机械共混和接枝两种。但是接枝法对 PVC 所遇到的困难要比 PS 为大，所以共混法仍有人采用。起初市场上出现的 PVC 增韧商品是丁腈橡胶与聚氯乙烯的共混体^[5]，以后就演变为利用含有多量接枝橡胶的特种 ABS 和 MBS（甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯）与 PVC 共混。由于 ABS 和 MBS 的母体与 PVC 的相容性良好，因此改性效果比较满意。聚丙烯的增韧制品，发展更为及时，第一批增韧制品出现于 1962 年，即在聚丙烯问世五年以后。当时采用乙丙橡胶与聚丙烯机械共混，但随即出现新的增韧方法，即在丙烯聚合时（转化率达 90% 时），加入适量乙烯以形成能起增韧作用的部分共聚物^[6]。增韧 PPO 最早出现于 1966 年，当时美国通用电气公司称之为“Noryl”，它是 PPO 与 HIPS 的共混物^[7]。由于 PPO 与 PS 相容，因而这种共混物的韧性优于 PPO 和 PS 本身。只要适当选择两者的用量比和橡胶的含量，可以使增韧 PPO 成为便于加工且用途

广泛的工程塑料。

热固性树脂的增韧，可以环氧树脂为例子。增韧环氧树脂的主要特点，是利用分子链端基具有反应活性的液体合成橡胶与树脂的环氧基相作用，同时由于树脂的固化促使橡胶分相成粒，从而导致具有化学结合的橡胶增韧作用。这是七十年代初期使脆性的热固性树脂成功地用胶粒增韧的一个典型例子^[8,9]。与此同时，在其它热固性树脂的增韧方面，研究工作也很活跃。

增韧的原理不仅适用在上述几个品种上，而且已经有趋势推广到其它一些半韧性的品种上，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚缩醛和聚酰胺等，但目前它们基本上还停留在实验阶段。

总之，增韧技术在改性塑料生产工艺上的推广应用，已经取得了十分可喜的成果，然而就其有关机理以及增韧材料抗断裂能力和其结构之间的关系而言，迄今还不完全清楚。可以说，无论在探讨机理还是在改进工艺方面，有待深入的问题尚多。不过可以相信，塑料增韧技术今后将为解决许多工程材料问题而作出前所未有的贡献。

参 考 文 献

1. M. S. Thompson, "Gum Plastics", Reinhold Publishing Corp, 1958
2. J. L. Amos, Poly. Engng. Sci, **14** (1974) 1.
3. E. Zahn, Appl. Polymer Symp. **11** (1969) 209.
4. M. Ogawa; S. Takezoe, Jap. Plast. Age **11** (1973) 39.
5. N. E. Davenport et al. British Plast. **32** (1959) 549.
6. T. G. Heggs, in "Block Copolymers", D. C. Allport (eds.) Applied Science, London 1973, P. 105.
7. E. P. Cizek, U. S. Pat. 3,383,435 (14 May 1968).
8. J. N. Sultan et al. Poly. Engng Sci, **13** (1973) 29.
9. E. H. Rowe et al. Mod. Plast. **49** (Aug. 1970) 110.

第二章 相 容 性

橡胶增韧塑料是以玻璃化温度 T_g 较低的橡胶作为分散相,以 T_g 较高的硬质塑料母体为连续相的一种复合材料。材料的好坏,除了分散的橡胶粒子尺寸(通常约为 $0.1\sim 2.0\mu\text{m}$)这一因素以外,更重要的一个因素是橡胶粒子和母体两相之间的粘结能力。当两相的大分子相互间完全排斥时,相与相之间存在明显的界面,彼此可以完全分开。此时材料内部留下薄弱部位,材料的力学性能必然变坏。另一个极端是当两相的大分子彼此间不仅不排斥,而且亲如一“家”时,那就必然使两种大分子实现分子分散,使橡胶粒子不复存在。这样所得材料的性能将是两组份性能的平均值。作为增韧塑料,上述两种极端情况大多不符合要求,即完全相容或完全不相容都是不理想的;而是希望介乎两者之间,以保证在形成橡胶分散相的同时,母体和胶粒有良好的粘结能力。

另一方面,当以橡胶增韧的塑料和另一种热塑性塑料共混时,则要求前者的母体与后者能够完全相容,以使后者能够获得增韧效果。例如,当以少量ABS树脂与PVC树脂共混时,PVC的韧性就能有所改善,这是由于ABS中母体S-AN共聚物能够和PVC相容的缘故。否则,它将导致性能变劣的后果。

由此可见,关于两种聚合物之间相容性的理论在这里是一个基础理论。

2-1 二元共混聚合物的热力学讨论^[1,2]

对于聚合物的混合物中是否出现相分离的问题，原则上与讨论小分子混合物中的相平衡情况一样，都必须由热力学原则出发。

在任一处于恒压下的封闭系统中，平衡的条件是吉布斯 (Gibbs) 自由能保持最小。对于恒温下的混合，克分子吉布斯自由能 ΔG_m 为：

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (2-1)$$

式中 ΔH_m 和 ΔS_m 分别为克分子混合焓和克分子混合熵，它们决定着两组份相容的可能性。

通常，由于共混使体系的无序性增加，混合熵为正。如果混合时放热，则 ΔH_m 为负，两组份将能相容。然而， ΔH_m 一般为正，因此要根据 ΔS_m 的大小，方能决定能否相容。对于低分子量物质，相容性在大多数情况下决定于熵效应而不是焓效应。

对于高分子物质，它和另一聚合物或溶剂的混合熵，应当分为两部分，即构型熵 (Configurational entropy) 和局部相互作用熵^[2]。在一个高分子溶液中，每克分子的构型混合熵 ΔS_m^* ，归因于分子链活动的自由程度的改变和溶液中溶剂分子自由程度的改变。因此，

$$\Delta S_m^* = -R (n_1 \ln V_1 + n_2 \ln V_2) \quad (2-2)$$

式中 n_1 、 n_2 ——溶剂与溶质的克分子分数；

V_1 、 V_2 ——溶剂与溶质的体积分数。

这里假定高分子链中每一活动单元在体积上等效于一个小分子。

至于聚合物的局部相互作用熵，在很大程度上系由两种