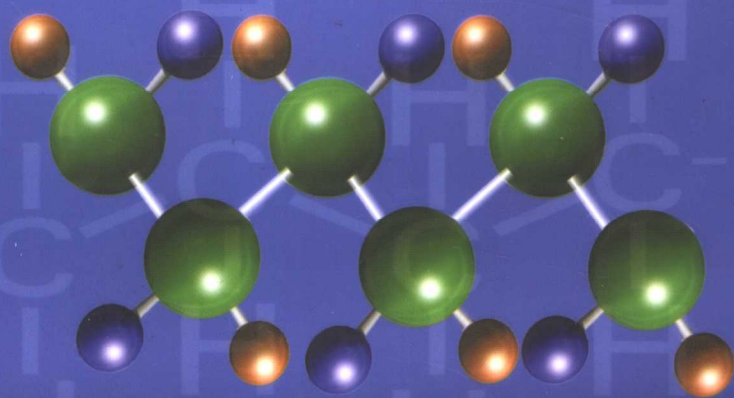


# 高分子复合材料 研究新进展

丁永涛 王 鸢 殷敬华 著



黄河水利出版社

# 高分子复合材料研究新进展

丁永涛 王 鸢 殷敬华 著

黄河水利出版社

## 内 容 提 要

本书详细介绍了高分子复合材料的理论、体系、结构与性能研究表征以及应用前景,从多方面展示了近年来国内外高分子复合材料这一领域的研究成果,注重知识先进性与实用性,力求重点突出、深入浅出、层次分明,引导读者了解高分子复合材料的开发思想,启发心智。全书共8章,分别论述了多相体系理论、高分子与液晶复合材料、高分子与无机复合材料、高分子与橡胶复合材料、高分子纳米复合材料、高分子与增强剂复合材料、高分子复合的重要意义以及高分子复合材料的循环利用等内容。

本书适于化学、材料学、材料物理化学、化学工艺、高分子化学与物理等专业的本科生及研究生参考,也可供石油化工企业、厂矿部门的工程师,以及在化学材料、建筑材料、粉体加工等企业 with 商业部门的材料工程师与技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

高分子复合材料研究新进展/丁永涛,王鹭,殷敬华著.  
郑州:黄河水利出版社,2005.12  
ISBN 7-80621-957-9

I.高… II.①丁… ②王… ③殷… III.高分子材料:  
复合材料-研究 IV.TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 098756 号

---

出 版 社:黄河水利出版社

地址:河南省郑州市金水路 11 号

邮政编码:450003

发行单位:黄河水利出版社

发行部电话:0371-66026940

传真:0371-66022620

E-mail:yrp@public.zz.ha.cn

承印单位:黄河水利委员会印刷厂

开本:787 mm×1 092 mm 1/16

印张:7.5

字数:170 千字

印数:1—2 500

版次:2005 年 12 月第 1 版

印次:2005 年 12 月第 1 次印刷

---

书号:ISBN 7-80621-957-9/TB·12

定价:20.00 元



**丁永涛**, 1970年生, 男, 博士, 副教授。1988~1995年先后于山东大学化学化工学院、山东大学新材料研究所攻读学士、硕士学位; 1995年毕业分配至高校任教, 一直从事与高分子有关的教学和研究工作; 1999~2002年在中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室攻读博士学位, 并于2001年12月至2002年6月在意大利科学院热那亚大分子研究所执行国际合作研究, 从事“高性能化医用高分子材料”方向的学术研究, 2002年12月被授予博士学位。

目前作为项目负责人主持国家自然科学基金青年基金项目“SEBS合金材料的功能化与高性能化研究(50403018)”和山东省科技厅博士基金项目“聚烯烃材料的功能化与高性能化研究”, 并先后作为学术骨干参加了国家自然科学基金委员会重大基金资助项目“高分子材料反应加工过程化学与物理问题研究(50290090)”、国家自然科学基金委员会资助项目“稀土化合物参与的聚合物反应加工(59873022)”和国家重大基础研究规划项目“聚烯烃反应加工过程中的化学反应及其与材料性能间的关系(G1999D648)”等课题的研究工作。近三年发表学术论文15篇, 其中SCI收录五篇, 申请国家发明专利三项, 参编专著两部。

# 前 言

随着科学技术的发展,人们对聚合物材料的应用性能的要求日益提高,仅由合成新的聚合物来满足所要求的应用性能,往往因原材料来源、合成技术和生产成本等诸多因素而受到限制,因此人们在不断研制和开发新型高分子聚合物的同时,更多侧重于研究由已有的聚合物材料通过共混方法来制备具有崭新功能的多相聚合物体系,以收到事半功倍之效果。

近年来,高分子复合材料在基础研究和技术及市场开发两方面,其规模和技术先进性都获得了很大的进步。目前,对高分子复合的方法主要有高分子和液晶材料的共混、高分子和无机材料的共混、高分子材料之间的共混、高分子和无机纳米材料的共混等。

本书详细介绍了高分子复合材料的理论、体系、结构与性能研究表征以及应用前景。全书共8章,分别论述了多相体系理论、高分子与液晶复合材料、高分子与无机复合材料、高分子与橡胶复合材料、高分子纳米复合材料、高分子与增强剂复合材料、高分子复合的重要意义以及高分子复合材料的循环利用等内容。希望本书能够为高分子复合材料专业人员提供相关的知识储备,并帮助确定将来的研究领域和产品发展的方向。

本书在出版过程中得到黄河水利出版社的大力支持和帮助;同时,得到国家自然科学基金(项目批准号 50403018)、山东省优秀中青年科学家科研奖励基金以及 2005 年度于维缜出版基金的资助;中国科学院长春应用化学研究所和国内相关单位的同行给予了鼓励;在此一并致以衷心的感谢。

由于作者的水平有限,不妥和错误之处在所难免,敬请读者不吝指正。

作 者

2005 年 5 月于烟台大学

# 目 录

## 前 言

|                                      |      |
|--------------------------------------|------|
| <b>第一章 多相体系理论</b> .....              | (1)  |
| 第一节 聚合物-聚合物相容性理论.....                | (1)  |
| 第二节 聚合物共混体系的形态结构.....                | (2)  |
| 第三节 聚合物共混体系的流动行为.....                | (4)  |
| 第四节 橡胶增韧高聚物的形变机理.....                | (5)  |
| <b>第二章 高分子与液晶复合材料</b> .....          | (10) |
| 第一节 引 言 .....                        | (11) |
| 第二节 原位成纤复合法 .....                    | (12) |
| 第三节 预成纤复合法 .....                     | (17) |
| 第四节 展 望 .....                        | (21) |
| <b>第三章 高分子与无机复合材料</b> .....          | (22) |
| 第一节 引 言 .....                        | (22) |
| 第二节 溶胶-凝胶技术 .....                    | (24) |
| 第三节 溶胶-凝胶法制备复合材料 .....               | (27) |
| <b>第四章 高分子与橡胶复合材料</b> .....          | (32) |
| 第一节 热塑性硫化橡胶 .....                    | (32) |
| 第二节 弹性体共混物 .....                     | (40) |
| <b>第五章 高分子纳米复合材料</b> .....           | (48) |
| 第一节 概 述 .....                        | (48) |
| 第二节 纳米粒子/塑料复合材料的结构与性能.....           | (49) |
| 第三节 蒙脱土纳米塑料的结构与性能 .....              | (52) |
| 第四节 纳米无机粒子在塑料高性能化改性中的应用进展 .....      | (55) |
| 第五节 纳米无机粒子的表面改性及分散处理对复合材料性能的影响 ..... | (59) |
| <b>第六章 高分子与增强剂复合材料</b> .....         | (63) |
| 第一节 引 言 .....                        | (63) |
| 第二节 聚合物基体 .....                      | (64) |
| 第三节 增强剂 .....                        | (65) |
| 第四节 界面/界面相.....                      | (66) |
| 第五节 带有不连续增强剂的共混物 .....               | (67) |
| 第六节 带有连续增强剂的共混物 .....                | (77) |
| 第七节 展望及发展趋势 .....                    | (81) |

第七章 高分子复合的重要意义 ..... (82)

    第一节 纳米复合材料的基本特点 ..... (83)

    第二节 改性途径、现况和应用..... (83)

    第三节 国内改性聚合物生产动态、市场和发展前景..... (88)

    第四节 结 语 ..... (90)

第八章 高分子复合材料的循环利用 ..... (92)

    第一节 引 言 ..... (92)

    第二节 共混物与合金 ..... (93)

    第三节 加工过的聚合物混合物的循环利用 ..... (98)

    第四节 未来趋势与挑战..... (107)

参考文献..... (109)

# 第一章 多相体系理论

## 第一节 聚合物-聚合物相容性理论

根据热力学第二定律,两种液体等温混合时:

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

式中  $\Delta G_m$ ——摩尔混合自由焓;

$\Delta H_m$ ——摩尔混合热;

$\Delta S_m$ ——摩尔混合熵;

$T$ ——绝对温度。

只有  $\Delta G_m < 0$  时,混合才能自发进行。

1949年, Huggins-Flory 从液-液相平衡的晶格理论出发,导出了  $\Delta H_m$  和  $\Delta S_m$  的表达式,得出聚合物二元混合物的热力学表达式:

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} n_1 \phi_2) \quad (1-2)$$

即

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$

$$\Delta H_m = RT\chi_{12} n_1 \phi_2$$

式中  $n_1, n_2$ ——组分 1 及组分 2 的摩尔分数;

$\phi_1, \phi_2$ ——组分 1 及组分 2 的体积分数;

$R$ ——气体常数;

$\chi_{12}$ ——Huggins-Flory 相互作用参数。

按照 Huggins-Flory 理论,仅由于混合熵的作用才能达到聚合物之间的相互混溶,它难以解释某些聚合物之间较大的相容性,也不能解释聚合物共混物的最低临界相容温度现象,更不能解释多重临界相容温度现象。

为此,对该理论提出了以下一系列的改进,但尚不能完全消除 Huggins-Flory 理论的固有缺点。近年来相继发展了一系列新的理论,主要有状态方程理论、气体晶格理论、强相互作用模型理论和混合热理论等。

状态方程理论是将聚合物-聚合物体系的热力学性质与纯组分状态方程参数相联系的理论。通过纯组分的状态方程参数来计算聚合物-聚合物体系的热力学性质,预测和解释聚合物之间相容性特性和规律。

根据气体晶格模型理论,一种纯液体可视为无规分布的已占位置和空洞的二元混合物。压力和温度可改变空洞的浓度,但不能改变空洞的大小。因此,二元液体混合物按三元体系处理。一个分子可占据  $m$  个位置,每单位接触面积都存在相互作用。从这一基本观点出发,提出聚合物之间的相容性由以下因素决定:①各种类型链段的相互作用表面

积;②大分子线团尺寸与温度和组成的函数关系;③分子量分布;④自由体积。第四个因素,即自由体积,决定相分离临界点是 LCST 类型或 UCST 类型。

强相互作用模型理论主要用于分子间有强相互作用的体系,可计算  $\chi_{12}$  并阐明体系相平衡的特征。

混合热理论的出发点是,对聚合物共混物,由于混合熵很小,聚合物之间的相容性决定于混合热。混合热是根据聚合物链段之间的吸引-排斥作用来计算的。

上述各种理论都还存在各自的不足,目前均处于发展阶段。

## 第二节 聚合物共混体系的形态结构

### 一、共混物的形态

共混物的性能与共混物的形态有着密切的联系,一般而言,共混物的形态可以分为以下几种。

(1)均相体系:如果参与共混的聚合物在热力学上是完全相容的,则聚合物共混物形成均一的、不分相的体系。

(2)单相连续结构:聚合物共混物两相中只有一个相是连续相,另外一个相分散在连续相中,称为分散相。如果分散相内部尚包含连续相组分所构成的更小颗粒,这样在分散相颗粒内部又可把连续相成分当做分散相,而构成颗粒的分散相成分则成为连续相。这时分散相颗粒的截面形似香肠,故称为香肠结构,也可称之为胞状结构。

(3)两相连续结构:两种聚合物网络互相贯穿,使得整个体系成为交织网络。

(4)两相互锁或交错结构:每一组分都没有形成贯穿整个样品的连续相。

影响共混物形态结构的因素很多,如共混物间的相容性,共混物的组成、黏度、内聚能密度和制备方法等,所以在选择共混聚合物时应遵循以下原则。

(1)化学结构原则:化学结构越是类似,彼此越是能相容。极性是影响相容性的重要因素,极性相差很大的聚合物相容性差。

(2)溶解度参数原则:溶解度参数属热力学范畴,不同类型聚合物在熔融状态依靠剪切力的作用是否能形成稳定均匀分散的共混物,主要决定于它们彼此之间的相容性。热力学上的相容性主要体现在溶解度参数上,选择溶解度参数相近的聚合物易于共混。

(3)流变学原则:组成共混体系的两种聚合物黏度越接近,越能混合得均匀,且不易出现分离现象,共混物的性质越好。

(4)胶体化学原则:也就是表面张力原则。不同聚合物有不同的表面张力,若两种聚合物的表面张力相近,则可导致共混时相之间的界面张力很小,界面相容性好,有利于混合。

(5)分子扩散动力学原则:也就是分子链段渗透相近原则。共混物两相界面间的微观结构对共混物的性能是有影响的,而影响微观结构的重要因素之一就是界面两侧高分子链段相互间的热扩散运动。如果一侧聚合物的链段过长,不易运动,则在两相界面区很难形成相互扩散层。故两侧聚合物链段的运动能力相近才能有助于形成各自向对方扩散的

渗透层,这就是所谓高分子链段渗透相近原则。

Favis 和 Chalifoux 研究了黏度比对共混体系中分散相尺寸和形状的影响。当共混物的黏度比大于 1 时,粒子尺寸随黏度比的增加而增大。对含 LCP 的共混物,如果 LCP 的黏度与连续相的黏度比小于 1,则有利于形成 LCP 纤维。如果共混物两组分的界面张力较低,则分散相的粒子尺寸也会减少。

由于大分子在熔体中的扩散与其在混合过程中的停留时间相比非常缓慢,因此聚合物的混合过程是非平衡态的。He 研究了混合时间对共混物形态的影响:随混合时间的增加,黏度比的影响越来越弱,共混物的形态主要由两组分的体积含量决定。

尽管对聚合物共混物的形态已经进行了大量的研究,但是对共混物形态产生的机理许多实验结果是不一致的。Plochocki 认为分散过程最初是通过摩擦机理产生的;Sundararaj 和 Macosko 认为小粒子是由于分散相的薄片破裂产生的,但是以上结果只考虑了分散相,并没有考虑其他相和黏度的影响。Kolzowski 通过流动可视化方法对共混物形态发展进行了研究,发现共混物形态的发展依次经过如下阶段:拉伸变形—层状结构—线—纤维—粒子产生,最后的形态结构与粒子聚集/破裂的平衡状态有关。影响粒子的破裂/聚集的主要因素为剪切应力的、界面性质和共混物各组分的黏弹性。

## 二、共混物的界面

Furukawa 对共混后共混物的性能变化从理论上进行了详细的研究。通过研究认为共混物的性能符合以下规则:

$$P = (\phi_1^m P_1 + \phi_2^m P_2) / (\phi_1^m + \phi_2^m) \quad (1-3)$$

式中, $P$  代表共混物的性能, $\phi$  是共混组分的体积分数。当  $m > 1$ ,  $P_1 > P_2$  时,性能与组成的关系呈现 S 形曲线;当  $m < 1$  时,为反 S 形曲线。当较硬的组分在较软的介质中形成分散相时,共混物的性能要高于其算术平均值。如果共混物界面存在滑移的话,则共混物性能符合以下方程:

$$1/P = \phi_1/P_1 + \phi_2/P_2 \quad (1-4)$$

在实际应用中,共混物的性能除了与共混物各组分的性能和体积含量有关外,还与共混物组分之间的界面作用密切相关。Gent 和 Tobias 研究了界面缠结对界面黏结强度的影响,发现穿过缠结面的断裂所需要的功正比于推导的缠结密度。Raghava 和 Smith 认为存在一厚度可变的界面层。如果界面层两组分间的黏结较弱,则拉伸性能较差。如果存在较宽的界面层,而且界面内两组分含量较高且总的分子缠结也较高,则拉伸强度提高。由于聚合物分子链的扩散能力较弱,因此界面相互作用也较弱,为了提高界面性能,通常加入 A-B 二嵌段共聚物来改善界面处的力学性能,尤其是断裂韧性。

共混物界面的表征可以用中子散射、椭圆光度法、扫描电镜、透射电镜和红外光谱等,比较常用的是中子散射、椭圆光度法和电子能量损耗光谱(EELS)。中子散射和椭圆光度法对界面层的厚度非常敏感,但不能提供界面形态的信息,电子显微镜可以直接观察到界面的形态。将电子显微镜与其他方法结合起来使用,可以获得更详细的信息。

### 第三节 聚合物共混体系的流动行为

Taylor 研究了黏性液滴在剪切和平面双曲线流动场中的变形行为。Taylor 指出在稳定的剪切流动时,液滴会变成椭球体,液滴的变形取决于分散相与介质的黏度比  $k$  与局部剪切应力与液滴半径的乘积与界面张力的比  $W_e$ 。当界面张力效应超过黏性效应时, ( $k = O(1)$ ,  $W_e \ll 1$ ), 液滴的变形  $D$  和取向角  $\alpha$  (图 1-1) 可表示成:

$$D = W_e(19k + 16)/(16k + 16), \alpha = \frac{1}{4}\pi \quad (1-5)$$

其中:

$$k = \bar{\eta}_0 / \eta_0$$

$$D = (L - B)/(L + B)$$

$$W_e = \eta_0 \dot{\gamma} a / \sigma$$

式中  $L, B$ ——变形液滴的长度和宽度;

$\bar{\eta}_0, \eta_0$ ——液滴相和悬浮介质的黏度;

$a$ ——液滴半径;

$\sigma$ ——界面张力;

$\dot{\gamma}$ ——变形速率。

相反,当界面张力效应与黏度效应相比可以忽略时 ( $W_e = O(1)$ ,  $k \gg 1$ ):

$$D = 5/4k, \alpha = \frac{1}{2}\pi \quad (1-6)$$

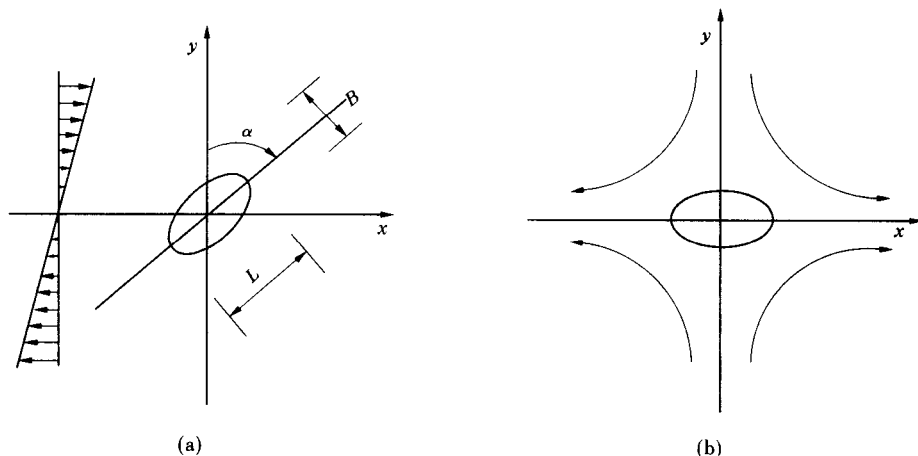


图 1-1 黏性液滴在剪切流动场(a)和平面双曲线流动场(b)中的变形行为示意图

以上情况仅适用于均匀剪切流动场,对非均匀剪切流动场,如泊肃叶流动则不适合。Goldsmith 和 Mason 通过实验发现,在圆管泊肃叶流动时,悬浮在牛顿介质中的牛顿型液滴会向管壁方向迁移。Gauthier 则发现当牛顿型液滴悬浮在假塑性流体中,会出现双向迁移,最初靠近中心的液滴会向管壁迁移,而靠近管壁的则朝向中心迁移,最后达到一个

平衡位置。然而在黏弹性介质中,液滴总是朝着中心迁移。这表明,液滴的行为与流动场的类型和悬浮介质的性质有关。

除了液滴在流动过程中的变形以外,两相聚合物共混物的形态也影响聚合物的流变性能。Tsebrenko 等研究聚甲醛(POM)和共聚聚酰胺(CPA)的共混物形态的变化时发现,聚甲醛相以纤维的形态分散在 CPA 的连续相中。这种形成纤维状形态的原因可用图 1-2 来描述。最初在共混物过程中分散相是以液滴形式出现,当进入入口区的时候,液滴在收缩流动方向受到拉伸应力的作用而伸长(图 1-2 中的区域 A)。通过入口区以后,伸长的液滴会恢复(图 1-2 中的区域 C)。最后伸长的液滴在流动方向上重新调整(图 1-2 中的区域 D),形成了与毛细管轴相平行的纤维形态。

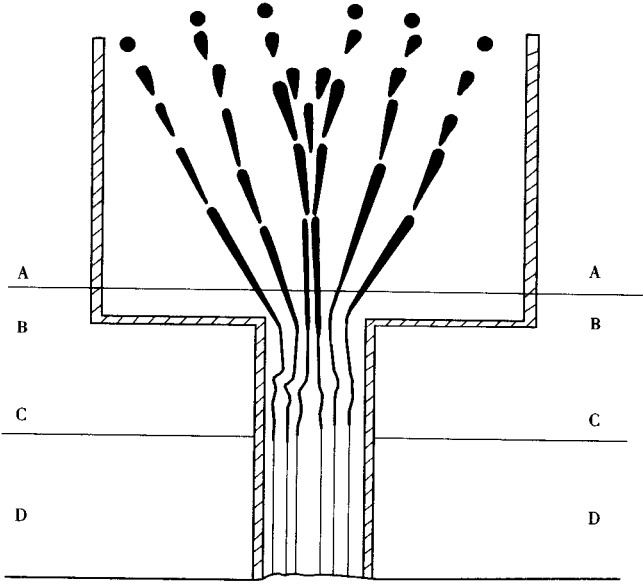


图 1-2 成纤过程示意图

Han 研究了共混物的黏度和第一法向应力差随共混物组成的关系,发现在低剪切速率时,共混物的黏度随低黏度组分含量的增加而单调下降。随剪切速率的提高,共混物的黏度出现最小值,第一法向应力差则表现出最大值。

## 第四节 橡胶增韧高聚物的形变机理

最近几年橡胶增韧优化的过程已经愈加明了,即橡胶粒子要依次经历应变软化和应变硬化。橡胶相首先形成空洞,即橡胶粒子的空洞化,其削弱了粒子对形变的阻力,在应力降低的情况下引发基体的屈服,尽管有裂纹前缘的限制也可以同时产生冷拉。最终在形变后期,空洞化粒子内橡胶纤维的伸展导致显著的应变硬化。这个对外加应力响应的综合结果,使橡胶粒子空洞化成为对在裂纹前缘产生的三轴拉伸应力的有效响应,因为它允许周围的基体以各种不同的机理形变。依赖于基体的性质,剪切屈服和多重银纹可单独或同时发生,而致使被拉伸的橡胶粒子稳定了聚合物的高应变区域。下面是对三种主

要过程——空洞化、剪切屈服和多重银纹最新研究结果的综述。

## 一、橡胶粒子空洞化

橡胶相形成空洞是增韧塑料响应拉伸应力的一个重要途径。橡胶粒子空洞化现象早在 20 世纪 70 年代就被发现,但由于某些原因,其重要性 10 年后才被普遍接受。首先,多数研究者几乎认识不到内聚破坏和黏合破坏的区别,前者是在橡胶相内形成空洞,而后者是在粒子-基体界面形成空洞。导致低断裂阻力的原因一直被归结于粒子未能与基体形成很好的黏合之故,而空洞化橡胶粒子的载荷能力被认为是可忽略的。其次,粒子空洞化被认为是由周围基体的大范围屈服或银纹引起的次级过程,而不是对应力的原始响应。再次,许多显微镜研究者认为从超微切片试样看到的粒子空洞化不是决定性的证据,因为可能是在切片过程人为造成的,而这一问题直至今天还影响着对电子显微镜照片的解释。

随着实验证据的积累,观点也逐渐在改变。关于空洞的报告越来越多,以致不得不认真对待,有几位评论家认为,橡胶相空洞的形成,使材料不再受裂纹前缘剪切屈服所产生的限制。虽然,对此过程重要性的认识逐步提高,但仍有一些保留,空洞化似乎是由基体屈服引发的次级形变,许多人相信橡胶粒子中的内聚破坏和粒子-基体剥离的黏合破坏影响是不可区分的。

## 二、剪切屈服

### (一)影响屈服的因素

剪切屈服是多数延性材料在标准试验中伸展到高应变的过程。为了响应剪切应力,原子或分子链段相互滑移,导致屈服区内材料小单元的形状改变,而体积几乎保持不变。这一塑性形变过程产生的热量可使温度有很大升高,此现象在高聚物中尤为突出。因为分子堆积被干扰,密度的微小变化常伴随剪切屈服,但是像银纹化一样没有内聚能的损失。

Gloaguen 等得到了屈服应力对组成关系的表达式。Gloaguen 等对橡胶增韧的 PMMA 体系进行压缩试验,并确保材料以剪切屈服形变,并且不包括橡胶粒子的空洞和基体银纹。他们发现压缩屈服应力  $\sigma_{cy}$  随橡胶粒子的体积分数( $\Phi_p$ )线性降低:

$$\sigma_{cy}(\Phi_p) = (1 - 1.375\Phi_p)\sigma_{cy}(0) \quad (1-7)$$

在缺少空洞情况,假如粒子大到足以形成完全独立相的情况下,橡胶增韧塑料的剪切屈服行为对粒子尺寸不敏感,即使在橡胶粒子中含有刚性的热缩性树脂次级掺杂物,对起始屈服应力的影响也很小,但是它可能影响随后的冷拉和应变硬化过程。

故而,控制无空穴增韧塑料剪切屈服应力的主要因素是刚性基体的屈服行为。橡胶粒子的分散性和体积分数以及  $T_g$  附近橡胶的剪切模量。在一定条件下,在刚性高聚物中加入橡胶粒子引起的屈服应力降低本身就足以提高韧性。特别当试验条件接近平面应变-平面应力转变时,剪切屈服应力的降低是非常重要的,就此意义而言,加入橡胶和升高温度或降低应变速率有相似的影响。然而通过这种方式对韧性的总体提高不仅有限,而且不是根本性的,并要比粒子能够空洞化的效果差很多。

### (二)膨胀带

一旦橡胶粒子空洞化,周围基体可自由屈服并可扩张,包围橡胶相的刚性高聚物壳体

可通过双轴伸张进行扩展,因而提高了空洞粒子的尺寸。显然,在单一的分立粒子周围可能发生的屈服程度会很有限。当空洞在一排紧密间隔的橡胶粒子中发生时将更有效,因为粒子间的韧带完全屈服。Gurson 分析了多孔韧性固体的屈服,得到了  $\sigma_c$  和空洞体积分数  $f$  的关系式。Lazzeri 和 Bucknall 后来对 Gurson 方程稍作修改,引入参数  $\mu$  解释了高聚物屈服对压力的依赖性。

只有当穿过粒子-基体边界的应力接近零时,空洞化粒子和相同体积分数的空洞对屈服有相同作用的假设才成立。正如前面的讨论,空洞化粒子在一定条件下可承担相当高的拉伸应力,特别当形成的橡胶纤维两端都被固定在硬的次级掺杂物或周围基体上时,这种现象更加显著。其他相关情况是当空洞尺寸小到足以使表面能作用产生显著的闭合应力,基于处理空洞化橡胶粒子的计算等价于空洞,并将给出屈服应力的下限。

空洞化橡胶粒子和真实的空洞还有其他若干重要的区别。首先,真的空洞含量在空洞化的粒子中开始显然很小,在发展过程的最初阶段,带来的密度变化也相对较小;其次,在样品加载之前,真实的空洞已存在,而橡胶粒子的空洞化通常是对外加张力响应的结果,从最大的粒子开始,然后逐步影响到较小的粒子;再次,只有在膨胀条件下(即  $\sigma_m$  为正值时)才能看到空洞化的影响,在压缩时空洞关闭,对屈服应力没有任何影响。

与普通的剪切带一样,膨胀带通过产生高弹性应变的圆周区而扩展,其中基体应变软化而更易于屈服。当增加的应变足以引起橡胶粒子空洞化时形成膨胀带,它与银纹有些相似,但有重要不同。特别是空洞不相互连接,它们的自由表面是在橡胶相而不是基体中形成的。

### 三、多重银纹

#### (一)多重银纹的证据

多重银纹是增韧高抗冲聚苯乙烯(HIPS)的主要机理,在 ABS 和橡胶增韧 PMMA (RTPMMA)中也非常重要,特别是在低温时尤为突出。在这三类高聚物中,基体是脆性的热塑性树脂,在应变达到 0.3%~1.0% 时形成银纹,不久后即断裂。形容词“玻璃态”对这些透明高聚物非常适合,因为直到断裂点,它们的行为基本上与线性固体相同。然而在单一银纹内  $1\mu\text{m}$  这个尺度上,它们全都是延性的,如果这种延性可扩展至材料的更大体积量,能够吸收大量能量,可通过大幅度提高形成银纹的数目来得到这个结果。

最早观察到的多重银纹,是在光学显微镜样台原位拉伸的 HIPS 切片上发现的。高度拉伸的银纹和相应的橡胶粒子形成很强的双折射,因而在偏光下清晰可见。由于这些早期的观察,增韧塑料中银纹的多数研究是基于对 TEM 切片的观察。切片可以在显微镜下进行原位形变,也可以直接从已拉伸的样品上切取。对后者通常需用  $\text{OsO}_4$  对试样进行事先处理,使橡胶相硬化,银沉积在银纹上,可为试样中的两个区域提供好的电子对比。

显微镜学家总是保持着对在试样中可能引入假象的警惕性,并且需要避免对数据的错误解释。当试样含有如同银纹和空洞化粒子一样的空洞时,这种情况会经常发生。切片可能引入缺陷,同时在切片中观察到的结构并不能代表本体材料。然而由其他试验证据支持的多数 TEM 观察,证实多重银纹确实在 HIPS、ABS 和其他增韧塑料中发生。如

果外加应力被基体中的银纹纤维和橡胶中的承载纤维(这两者常常很相似)共同承担的话,可得到很高的(高于 50%)应变。

Buckley 等也得到了 HIPS 中的多重银纹的证据,他们用在线 SAXS 监测拉伸冲击样品的形变机理。这一技术需高强度 X-射线源。Magalhaes 和 Borggreve 后来在低应变速率下进行了相似实验。在这两项研究中,都得到了由银纹纤维产生的特征散射图样,并用于测量银纹对实验样条的体积应变和伸长贡献的分数。两个研究小组推断基体的银纹在 HIPS 试样中对体积膨胀的贡献不超过 50%,对 ABS 形变的作用更小。这些结果与从电子显微镜下原位拉伸切片得到的证据基本一致。这些研究都观察到基体中范围广泛的银纹(特别是在 HIPS 中),以及发展很好的橡胶相纤维(也应该产生特征 SAXS 图样)。两种技术同时证实了橡胶粒子空洞和基体银纹在 ABS 和 HIPS 拉伸屈服中的重要性。TEM 的研究清楚表明,没有对材料屈服有重要贡献的其他种类空洞。

## (二)多重银纹动力学

由多重银纹引发的拉伸形变动力学是非常容易分辨的,它们多数可在蠕变试验中清晰可见。在外加应力时,材料立即以(准)弹性响应发生膨胀。随后有一段相对缓慢但是加速的拉伸过程,其被称为“引发阶段”。在应变达到 1.5%~2%时,蠕变曲线出现一个尖锐上升,然后几乎是线性变化,在应变大约超过 20%后,蠕变速率开始降低,最后试样断裂。

可通过银纹的引发和生长所涉及的过程来理解这种行为。人们已知银纹与裂纹的扩展方式相同,都是自由表面连续扩展的结果。在银纹尖端处高度拉伸的材料应变软化,由于“半月不稳定性”所致,银纹前缘随后以指状形态伸展进入其尖端前部的稠密高聚物流体。这一机理意味着银纹引发应该只在自由表面上发生。

根据这一假设,可以把空洞化的橡胶粒子看做是 HIPS 和 ABS 试样中惟一有效的银纹引发点。按照此解释,外加应力引起最大的橡胶粒子空洞化并引发早期的银纹,银纹同时向外生长,其面积和厚度逐渐增加。如此造成的形变提高了弹性应变,促使其他较小的橡胶粒子向银纹平面靠近,因而引起进一步的(次级的)空洞化,随后再次引发银纹。在蠕变的早期阶段(诱导阶段)银纹是分立的,并受来自已经发生弹性形变的 PS 连续相的闭合力,致使蠕变速率较低。

在接近同一平面的银纹开始相互连接后的蠕变第二阶段,银纹变厚的速度大大加快,可将这个过程的开始阶段看做渗透阈值,此时每一个相互连接的银纹体系和中等的微裂纹相似。一旦达到这个阈值,形变的主要机理是银纹变厚,并涉及到从已产生的银纹壁中拉出新的高聚物。作用于银纹-基体界面的应力此时仍保持不变,应变速率也是常数。纤维化的橡胶相和相关银纹的应变随基体应变而升高,但是应力和应变的关系对二者是不同的。橡胶纤维中的应力随应变升高,直至在同一粒子中的平行橡胶膜中引发空洞化,此刻两个空洞化层的应力都出现下降。新的空洞化伴随着这样的应变周期反复进行,直至粒子全部微纤化或者发生断裂。这一机理的结果之一就是橡胶相的平均应变随着 HIPS 中的总应变稳定增加。

当银纹化橡胶粒子的体积分数相对较高时(超过 0.3),可观察到蠕变的第三个阶段。蠕变速率开始下降,清楚地表明作用于银纹的应力开始下降。因为作用于橡胶的平均应

力必须升高,所以当没有足够的新鲜橡胶膜作为抵御微纤化材料过载的“安全阀”时,就开始了此阶段。这种行为的变化与断裂概率的升高有关。

橡胶粒子就是以上述三种不同方式与银纹相互作用。在早期阶段,较大粒子空洞化并形成银纹核;在中间阶段,发生微纤化的橡胶粒子份数升高,允许橡胶粒子平行于银纹伸长且无需承担额外的高应力;最后,当橡胶相的微纤接近饱和点时,作用于微纤化橡胶的应力很快升高,从而可在蠕变试验中使周围银纹卸载。在标准的拉伸试验中,银纹上的平均应力大致保持不变,因而保证拉伸速率保持为常数,橡胶粒子上的平均应力就和样品上的平均应力随应变稳步升高。

用上述观点对 HIPS 和 ABS 典型蠕变曲线的解释,提供了讨论应力和橡胶含量对这些共混物形变动力学的合适基础。银纹与剪切屈服一样,是一个遵从 Eyring 方程的热活化速率过程。以速率的对数对外加应力作图给出的结果为直线,至少从原则上可从其计算表观活化体积  $\gamma V$ 。比较应力对  $\lg(dV/dt)_{\max}$  的 Eyring 作图和相应的  $\lg \tau^{-1}$  作图, Bucknall 和 Clayton 发现,在 HIPS 中引发阶段与随后的快速蠕变阶段的动力学参数相同。

研究发现 HIPS 的银纹动力学,要远复杂于基体为 PA6、PMMA 和 PP 共混物的剪切屈服动力学。与这些材料相反,不可能用蠕变速率的对数对  $\gamma \sigma_{\text{appl}}$  简单作图,把不同橡胶含量 HIPS 共混物的蠕变数据进行叠加。所有共混物的蠕变速率的对数对外加应力作图都给出线性关系,但一些附加的因素影响了形变动力学。

最可能的解释是整个蠕变速率由两个过程控制:①银纹拉伸,这是一遵从 Eyring 方程的应力驱动流动过程;②从空洞粒子产生的银纹引发,这是一个非常不同的机理,由体积应变而不是外加应力控制。虽然这两种过程都表现出了对外加应力的强烈依赖性,在橡胶空洞化的情况下,蠕变试验中的速率控制因素是  $\sigma/E$  而不是  $\sigma$  ( $E$  是杨氏模量)。如果橡胶粒子空洞决定银纹引发的速率,因为经历了空洞化的粒子含量升高,即可期望蠕变速率在外加应力的一个窄范围内迅速升高。然而,银纹引发速率依赖应变而不是应力,对不同组分的系列共混体系很难发现蠕变速率与外加应力的简单关系。

共混物若以多重银纹的形式发生形变,其最后的破坏是被总的应变而不是被外加应力控制,这在 ABS 和 HIPS 中最显著。这种依赖性似乎与微纤化的橡胶粒子在局部拉伸应变超过它们可被进一步拉伸能力时的破坏有关。

## 第二章 高分子与液晶复合材料

液晶聚合物是介于固体结晶和液体之间的中间状态的聚合物,其分子排列的有序性虽不如固体结晶那样有序,但也不如液体那样无序,而是具有一定(一维或二维)的有序性。当加工这种聚合物时,如纺丝或注射成型时,其分子发生取向。这种分子取向一旦冷却,即被固定下来,具有不同寻常的物理机械性能。

液晶高分子当前的发展趋势是:降低成本;发展液晶高分子原位复合材料;开发新的成型加工技术和新品种;发展功能液晶高分子材料。

将液晶高分子与聚烯烃等热塑性材料熔融条件下复合,熔融状态下的共混物熔体在加工剪切应力下注射或挤出成型时,液晶微区取向成微纤维结构,并在制品冷却过程中被有效固定下来。液晶高分子起到增强和加工流动改性剂的作用,降低加工成本和加工能耗。

目前,关于热致液晶高分子的原位复合是液晶高分子复合领域的一大热点。具有高模量、高强度和优异的加工性能的热致液晶聚合物(TLCP)的出现,给高分子材料的发展注入了新的活力,TLCP与热塑性聚合物(TP)的原位复合成为一个新的热门课题。所谓原位复合是指在复合体系中起增强作用的增强相不是在加工前就有的,而是在加工过程中本体产生的。原位复合材料的加工实际上是对两种热塑性树脂组成的共混体的加工,它所采用的加工方法与通常加工热塑性树脂及其共混物合金的加工方法相同,对加工设备的要求也是相同的。与传统的玻璃纤维、碳纤维增强复合材料相比,TLCP原位复合具有以下几个特点:①明显地降低体系的熔体黏度,从而降低能耗,提高效率,方便加工;②材料具有可再加工性、可循环使用、可重复熔融和制作;③可采用传统的加工设备成型,加工设备成本低,易于工业化生产液晶聚合物。在熔融加工过程中,刚性棒状分子容易沿受力方向取向形成足够长径比的微纤。一方面,这些微纤的直径小,比表面积大,可均匀地包络在基体中,形成增强骨架。这些骨架类似于混凝土中的钢筋,玻璃钢中的玻璃纤维,能像钢筋、玻璃纤维一样起承受应力和分散应力的作用。宏观纤维与树脂基体混合不均匀,而且相容性差,易分层,存在界面缺陷。从这层意义上,原位复合对基体的增强效果大大优于宏观纤维。另一方面,微纤可以是结晶聚合物的成核剂,诱发基体聚合物在微纤表面成核、生长,最后形成横穿晶。横穿晶的存在既有利于界面应力的分散、传递,又有利于共混体系整体强度的提高。

液晶高分子材料与热塑性高分子材料的复合,由于微纤的直径小,比表面积大,与基体接触面积大,增强效果显著,是应用于高技术领域的一类新材料,但是由于并非所有的复合体系都能够形成微纤结构,因此研究成纤的因素、成纤过程机理、液晶高分子结构和加工方法等对液晶高分子复合有影响的因素,成为液晶高分子复合材料研究领域所面临的热点。