

# 热塑性高分子材料增韧机理研究进展

夏学莲 史向阳 赵海鹏 赵振新 郭靖怡 董英英

(河南城建学院材料与化工学院, 平顶山 467036)

**摘 要** 热塑性高分子材料的增韧对拓宽脆性树脂的应用起着至关重要的作用。有关热塑性高分子材料增韧改性的研究已有大量报道, 学者对增韧效果的影响因素进行了研究, 并针对某一种增韧剂在特定树脂中的增韧机理进行探讨, 但未见系统性阐述热塑性高分子材料增韧机理的相关报道。热塑性高分子材料增韧机理的研究对实际改性过程中增韧剂种类的选择、添加量的控制、增韧效果的提高等具有理论指导意义。介绍了受控液体银纹化、弹性体增韧、刚性粒子增韧和协同增韧等多种增韧机理, 对比了各机理之间的异同, 指明了增韧机理的研究方向。

**关键词** 热塑性高分子材料, 增韧, 共混, 增韧机理

## A review of toughening mechanism of thermoplastic polymer material

Xia Xuelian Shi Xiangyang Zhao Haipeng Zhao Zhenxin Guo Jingyi Dong Yingying

(School of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Urban Construction,  
Pingdingshan 467036)

**Abstract** The toughness of thermoplastic polymer plays an important role in expanding the application of brittle resin. A large number of researches revealed toughening modification of thermoplastic polymer, and studied the effect of various factors on toughening effect. A small part of reports explored toughening mechanism of a certain toughening agent in toughening a certain polymer. There is no systematic report on the toughening mechanism of thermoplastic polymer materials. The toughening mechanism of liquid, elastomer, rigid particle and synergistic effect were discussed, and the differences between the mechanisms were compared.

**Key words** thermoplastic polymer material, toughening, blend, toughening mechanism

目前热塑性高分子材料的应用已经非常广泛, 部分热塑性树脂, 如聚乳酸(PLA)<sup>[1-3]</sup>、聚苯乙烯(PS)、聚苯硫醚<sup>[4]</sup>、聚对苯二甲酸丁二醇酯<sup>[5]</sup>、聚碳酸丙烯酯<sup>[6]</sup>、聚丙烯酰胺<sup>[7]</sup>、聚乙烯醇<sup>[8]</sup>、聚酮<sup>[9]</sup>等由于韧性差、冲击强度低, 在某些领域的应用受限, 因此需要进行增韧改性。

通常通过共混的方式在基体树脂中添加增韧剂来改善热塑性高分子材料的脆性。增韧剂种类繁多、效果各异, 其形态为液体或固体, 尺寸从纳米到微米, 维数为一维(纤维)、二维(片状、层状)或三维(颗粒、微珠、笼形结构等)。弹性体或刚性粒子均可作为增韧剂。高聚物增韧的方法及效果已有大量报道, 还未见系统性阐述热塑性高分子材料增韧机理的报道, 笔者从液体、弹性体、刚性粒子、协同增韧等方面介绍了热塑性高分子材料的增韧机理。

## 1 受控液体银纹化

将液态增韧剂通过共混的方式加入脆性聚合物中, 增韧剂以液滴的形式分散在基体中。在较大应力作用下材料产生银纹, 银纹进入液滴, 液滴中微小液滴迅速排出流向银纹界面处。发生局部塑性变形的褶皱在负压作用下迅速将微小液滴吸入褶皱区域, 此时, 液滴起到龟裂剂的作用。液滴进入褶皱区域后, 在拉伸力的作用下转变成银纹, 该过程为受控液体银纹化。液滴能引发银纹但不能终止银纹。液滴的尺寸对增韧效果起决定作用, 当液滴尺寸小于临界尺寸时, 增韧效果极为显著; 当液滴尺寸大于临界尺寸时, 液滴成为缺陷, 微小液滴排出流向银纹界面时, 材料发生断裂, 达不到增韧的目的。

Gebizlioglu 等<sup>[10]</sup>采用低相对分子质量液态聚丁二烯(PB)增韧 PS, 添加质量分数 1.1% 的 PB(相

对分子质量为  $2.76 \times 10^3$ ) 可以保持液池尺寸小于  $0.2 \mu\text{m}$ , 共混物韧性比均聚 PS 增加了 10 倍以上。增韧 PS 时, 低含量的 PB 液体池必须为亚微米尺寸。

Zubrowska 等<sup>[11]</sup> 将液态的笼形低聚倍半有机硅氧烷 (POSS) 与 PLA 共混, 然后观察冷冻断面。结果表明银纹是由液态 POSS 引发的, 银纹形成后, 液态 POSS 从液池中流向银纹, 液池流空后在基体中留下了空洞, 空洞很容易在拉伸方向伸长。局部塑化降低了断裂应力, 因此促进了银纹的传播。

Zhou 等<sup>[12]</sup> 认为分散在聚合物中的液池能够促进银纹化, 因为池中的液滴被向前传播的银纹困于银纹细纹中, 在毛细管力的作用下, 液滴吸附在银纹细纹的塑性变形区, 增加了聚合物的塑性流动。

## 2 弹性体增韧机理

弹性体增韧机理涉及多重银纹理论、剪切屈服理论、银纹-剪切带理论、空洞化-剪切屈服理论。这些理论中, 最早提出的是多重银纹理论。随着研究的深入, 该理论被不断完善、拓展和补充。弹性体增韧机理可归纳为以下 3 种: 弹性体空化、界面剥离、Wu 氏渗透理论。

### 2.1 弹性体空化

弹性体增韧聚合物时, 分散于基体的弹性体粒子, 如橡胶在受力作用下成为应力集中物, 若弹性体与基体粘结强度足够大, 此时弹性体内部发生空洞化, 引发银纹或剪切带, 使得大量能量被消耗, 材料的韧性得以提高。其次, 弹性体粒子还能控制银纹发展, 及时终止银纹, 不致发展为破裂纹。总之, 弹性体粒子一方面能引发产生银纹或剪切带, 另一方面能够及时终止银纹恶化为裂纹, 因此能显著提高材料的韧性。粒子内部发生空化是弹性体与玻璃微珠、气泡等诱发银纹的最大区别。

何亮<sup>[13]</sup> 采用扫描电子显微镜观察 PLA/丙烯酸酯橡胶复合材料断面时, 发现大量长径比为 3~4 的细长状空洞, 与断面呈  $45^\circ$  左右。空洞主要是由橡胶粒子空化造成的, 其形态和角度充分表明基体发生了剪切屈服。

Kowalczyk 等<sup>[14]</sup> 的研究表明, 聚(1,4-顺-异戊二烯)颗粒在 PLA 基体中引发银纹, 颗粒内的空化促进了剪切屈服。

### 2.2 界面剥离

在橡胶增韧聚合物体系中, 当界面强度低于橡胶强度时, 在界面处发生剥离、空化。橡胶与脆性聚

合物基体的弹性有较大差异, 橡胶在冲击力作用下充当应力集中物, 导致三轴应力在橡胶中发展。由于橡胶和基体之间界面粘附强度低, 在三轴应力作用下发生界面剥离, 而不是在橡胶内发生空化。随着界面剥离的发生, 局部释放三轴张力, 剥离区域周围基体的应力状态发生变化, 更容易变形以实现剪切屈服。

Hao 等<sup>[15]</sup> 将高相对分子质量的甘二醇 (H-PDEGA) 与 PLA 共混, 当 H-PDEGA 含量为 15%~20% (wt, 质量分数, 下同) 时, 通过银纹、原纤化、空化和基体剪切等方式消散能量, 复合材料发生韧性断裂。在不同含量的 H-PDEGA 样品中, 观察到颗粒-基体界面剥离和基体的塑性变形。

Jiang 等<sup>[16]</sup> 采用聚对苯二甲酸-己二酸-丁二醇酯三元共聚物 (PBAT) 增韧 PLA, PBAT 含量为 20% 的复合材料, 在作用力的方向基体经历了巨大的塑性形变。基体中封闭的圆形 PBAT 颗粒剥离, 形成椭圆形空腔, 空腔随着基体的变形扩张。

Li 等<sup>[17]</sup> 采用聚氨酯 (PU) 增韧 PLA, 体系中 PU 为应力集中物, 由于界面强度低, 发生界面剥离, 三轴应力在空洞周围释放, 发生屈服, 即剥离诱导剪切屈服。

### 2.3 Wu 氏渗透理论

与弹性体空化和界面剥离不同, Wu 氏渗透理论不是从弹性体和基体界面强度的角度出发, 而是以 2 个相邻弹性体粒子间距离为研究对象。当粒子间距离大于某一临界值时, 各弹性体粒子周围应力场几乎不影响其他粒子, 体系总应力场为各弹性体粒子应力场的简单加合, 基体几乎不发生塑性形变; 当粒子间距离小于某一临界值时, 相邻弹性体粒子周围应力场相互影响、相互叠加, 基体发生明显的塑性形变, 弹性体对基体产生增韧作用。由于粒子间距离可测, 该理论从以往定性分析增韧机理发展到定量研究, 更加科学化。然而, 该理论的弊病也是显而易见的, 理论模型要求弹性体为尺寸均一的球形粒子, 而弹性粒子的实际尺寸、形状不一, 因此该理论尚需完善和补充。

周昌伟<sup>[18]</sup> 制备了丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸丁酯 (ASA)、聚氯乙烯 (PVC)、氯化聚乙烯 (CPE) 和纳米碳酸钙四元共混体系, 并研究了复合材料的增韧机理。结果表明 CPE 为连续结构, 其周围的应力场可重合、叠加, 复合材料的增韧现象可用渗透理论解释。

### 3 刚性粒子增韧机理

#### 3.1 有机刚性粒子增韧机理

与弹性体增韧的研究方法相似,有机刚性粒子增韧也可分为界面强度高和界面强度低 2 种情况。当刚性粒子与基体界面强度高时,体系在拉伸作用下,刚性粒子与基体界面处产生静压强,因两者泊松比和杨氏模量均有差异,在刚性粒子赤道面上发生冷拉屈服,使复合材料韧性提高。当刚性粒子与基体界面强度低时,界面处发生剥离,复合材料韧性提高。

#### 3.2 无机刚性粒子增韧机理

无机刚性粒子主要通过以下作用增韧高聚物:第一,刚性粒子起应力集中物的作用,引发生成微裂纹,使周围高聚物发生屈服;第二,无机刚性粒子脱粘;第三,当微裂纹遇到无机刚性粒子时,可产生钉扎-攀越现象,阻碍银纹或微裂纹扩展和硬化。从某种意义上讲,该机理与 2.1 节的弹性体空化相类似,分散相均能引发和终止银纹或微裂纹。不同的是,刚性粒子只能引发周围高聚物产生银纹,而粒子内部不会空化。

Liang 等<sup>[19]</sup>认为纳米碳酸钙粒子能够增韧 PLA 主要有 2 个原因。第一,体系受力时,刚性粒子成为应力集中物,引发周围基体产生银纹,之后发生屈服。纳米粒子尺寸越小,相同体积填充时数量越多,应力集中点就越多,更容易引起基体屈服。第二,刚性无机粒子能阻碍微裂纹的扩展和硬化,终止裂纹不致引起宏观开裂。石璞等<sup>[20]</sup>认为,无机刚性粒子在冲击作用下脱粘是纳米碳酸钙增韧聚丙烯的原因之一。

无论是有机刚性粒子还是无机刚性粒子,在增韧高聚物时,由于刚性粒子的强度、模量较高,所制备的复合材料体系在韧性提高的同时,强度和模量可能会有不同程度的提高,这是受控液体银纹化、弹性体增韧无法达到的效果。

### 4 协同增韧机理

如前所述,液体增韧剂可通过受控液体银纹化作用,引发银纹但不能终止银纹,刚性粒子增韧可以终止银纹。充分利用这 2 种增韧机理的协同作用,可以提高聚合物的韧性。

王如寅<sup>[21]</sup>采用液态环己烷-1,2-二甲酸二异壬酯(DINCH)和粘土(DK)协同增韧 PLA。结果表明 DINCH 能显著提高 PLA 的断裂伸长率,但不能

终止银纹。当部分蒙脱土片层位于聚合物银纹周围时,能有效阻止银纹扩展。该体系的增韧机理为:DINCH 为应力集中物,引发大量银纹,位于 PLA 与 DINCH 之间的 DK 片层及时终止银纹扩展,显著提高了材料的韧性。

吴唯等<sup>[22]</sup>采用纳米 SiO<sub>2</sub> 和三元乙丙橡胶(EPDM)协同增强增韧聚丙烯。研究表明,大量纳米 SiO<sub>2</sub> 分布在 EPDM 周围,刚性和弹性粒子协同增韧 PP,效果极为显著。

### 5 其他增韧作用

除上述主要增韧机理外,根据不同的体系,还有一些协同作用,如粘性拖滞作用、改变结晶尺寸和结晶度、改变银纹方向等,也可以在一定程度上提高韧性,达到增韧目的。

#### 5.1 粘性拖滞作用

当界面强度适中,应力作用较弱时,增韧剂与基体的良好粘结有利于应力传递;在较大应力作用下,界面处的高分子链段能发生脱粘或滑动,产生较大的应变以抵抗应力,最终发生屈服,该作用为粘性拖滞作用。从理论上讲,若界面强度过高,增韧剂表面高分子链段移动受阻,主要由基体内部耗散能量,容易导致基体损伤,对增韧不利。该理论与界面剥离增韧机理较为相似,只不过增韧剂不局限于橡胶颗粒。

邹俊<sup>[23]</sup>采用左旋聚乳酸(PLLA)接枝笼形低聚倍半有机硅氧烷(PLLA-AMPOSS)增韧 PLLA。实验表明增韧原因如下:一,增韧剂与基体的界面结合适度,在较小应力作用下,基体内部发生微变形,吸收部分能量,诱发屈服;二,增韧剂在基体中容易移动,发生粘性拖滞作用从而提高材料韧性。

陈鹏鹏<sup>[24]</sup>制备了聚丙烯/纳米微球复合材料。结果表明,当外力较大时,纳米微球沿着拉伸方向迁移,纳米微球移动时与基体存在摩擦,造成能量耗散,从而提高了材料韧性。

#### 5.2 改变结晶尺寸和结晶度

在高聚物基体中引入小尺寸的增韧剂,必然会其聚集态结构。当增韧剂同时起成核剂的作用引发结晶时,可以缩小结晶尺寸、增加结晶度,使增韧效果显著。

Liang 等<sup>[25-26]</sup>认为 PLA 为半结晶性树脂,纳米粒子一方面使晶粒尺寸更为细小和均匀,另一方面增加了 PLA 的结晶度,因此,增韧效果较为显著。

Han 等<sup>[27]</sup>采用聚[(环氧乙烷)-(酰胺-12)]

(PEBA)增韧 PLA, PEBA 的加入缩小了球晶尺寸,有利于增韧。

### 5.3 改变银纹方向

添加的增韧剂随机分散在基体中,当材料产生大量银纹并向前传播遇到增韧剂时,可能会对银纹的发展产生空间阻碍。若增韧剂强度较低,银纹尖端会进入增韧剂内部,因增韧剂与基体力学性质差异,银纹从基体进入增韧剂内部时传播方向会发生偏转;增韧剂强度较高时,银纹绕过增韧剂继续传播。不管是哪种方式,增韧剂改变了银纹传播方向,达到了增韧目的。

Xia 等<sup>[28]</sup>采用亚麻纤维增韧 PLA。研究表明,亚麻纤维对银纹的传播起一定的阻碍作用,改变了银纹传播方向,是亚麻纤维增韧 PLA 的原因之一。

在体系中如果基体和分散相呈现一些特殊的结构,如多重堆砌<sup>[29]</sup>、海-海共连续<sup>[30]</sup>、核壳结构等<sup>[31]</sup>,都会使材料的韧性大幅度提高。

## 6 结语

热塑性高分子材料增韧机理的研究,是深入分析材料结构与性能的过程,也是探讨材料在受力过程中对抗外力发生形变的过程。增韧机理的研究对实际改性过程中,增韧剂种类的选择、添加量的控制、增韧效果的提高等有理论指导意义和现实意义。然而,大多增韧机理均为定性探讨,部分定量研究还存在模型化、模拟化的问题,增韧机理的研究还有待系统化、科学化、量化。

### 参考文献

- [1] Ru J F, Yang S G, Zhou D, et al. Dominant  $\beta$ -form of poly(L-lactic acid) obtained directly from melt under shear and pressure fields[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(10): 3826-3837.
- [2] Peng N, Ju Y, Lv R, et al. Toughening biodegradable polylactide with nanopores[J]. *J Polym Res*, 2016, 23: 261.
- [3] Yang Y, Zhang L, Xiong Z, et al. Research progress in the heat resistance, toughening and filling modification of PLA[J]. *Sci China Chem*, 2016, 59(11): 1355-1368.
- [4] Yang Y, Yu W, Duan H, et al. Realization of reinforcing and toughening poly(phenylene sulfide) with rigid silica nanoparticles[J]. *J Polym Res*, 2016, 23: 188.
- [5] Wen T, Guo Y, Song S, et al. Inhibited transesterification on the properties of reactive core-shell particles toughened poly(butylene terephthalate) and polycarbonate blends[J]. *J Polym Res*, 2015, 22: 222.
- [6] Gu L, Wu Q, Yu H. Toughening of poly(propylene carbonate) by carbon dioxide copolymer poly(urethane-amine) via hydrogen bonding interaction[J]. *Chinese J Polym Sci*, 2015, 33(6): 838-849.
- [7] Shi F, Zhong M, Zhang L, et al. Toughening mechanism of nanocomposite physical hydrogels fabricated by a single gel network with dual crosslinking-the roles of the dual crosslinking points[J]. *Chinese J Polym Sci*, 2017, 35(1): 25-35.
- [8] Zhang G, Ye L. Toughening of polyvinyl alcohol hydrogel through co-crosslinking and its wastewater treatment performance by immobilizing with microorganism[J]. *J Polym Environ*, 2017, 25(2): 229-240.
- [9] Kim Y, Bae J W, Lee C S, et al. Morphology and mechanical properties of polyketone blended with polyamide and ethylene-octene rubber[J]. *Macromol Res*, 2015, 23(10): 971-976.
- [10] Gebizlioglu O S, Beckham H W, Argon A S, et al. A new mechanism of toughening glassy polymers. 1. experimental procedures[J]. *Macromolecules*, 1990, 23(17): 3968-3974.
- [11] Zubrowska A, Piorkowska E, Kowalewska A, et al. Novel blends of polylactide with ethylene glycol derivatives of POSS[J]. *Colloid Polym Sci*, 2015, 293: 23-33.
- [12] Zhou Q Y, Argon A S, Cohen R E. Enhanced case-II diffusion of diluents into glassy polymers undergoing plastic flow[J]. *Polymer*, 2001, 42(2): 613-621.
- [13] 何亮. 丙烯酸酯橡胶增韧脆性聚合物的研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2013.
- [14] Kowalczyk M, Piorkowska E. Mechanisms of plastic deformation in biodegradable polylactide/poly(1, 4-cis-isoprene) blends[J]. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124(6): 4579-4589.
- [15] Hao Y, Yang H, Zhang H, et al. The simultaneous introduction of low and high molecular weight of biodegradable poly(diethylene glycol adipate)s to plasticize and toughen polylactide[J]. *Fiber Polym*, 2015, 16(12): 2519-2528.
- [16] Jiang L, Wolcott M P, Zhang J. Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(1): 199-207.
- [17] Li Y, Shimizu H. Toughening of polylactide by melt blending with a biodegradable poly(ether) urethane elastomer[J]. *Macromol Biosci*, 2007, 7(7): 921-928.
- [18] 周昌伟. ASA/PVC 合金及其复合材料的制备与性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015.
- [19] Liang J Z, Duan D R, Tang C Y, et al. Mechanical properties and morphology of poly(L-lactic acid)/nano-CaCO<sub>3</sub> composites[J]. *J Polym Environ*, 2015, 23(1): 21-29.
- [20] 石璞, 陈浪, 钟苗苗. 高组分纳米碳酸钙填充聚丙烯及增韧机理[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(10): 69-74.
- [21] 王如寅. 聚乳酸增韧改性及其机理研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [22] 吴唯, 徐种德. 纳米刚性微粒与橡胶弹性微粒同时增强增韧聚丙烯的研究[J]. *高分子学报*, 2000(1): 99-104.
- [23] 邹俊. 聚乳酸及其纳米复合材料的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [24] 陈鹏鹏. 多尺度有机硅纳米材料改性聚合物[D]. 南京: 南京大学, 2013.