

聚合物体系脆韧转变的逾渗分析

谢瑞广 薛宁娟 丘哲明

(陕西非金属材料工艺研究所,西安 710025)

文 摘 简要介绍了逾渗理论,综述了脆韧转变逾渗分析模型的建立及其在国内的发展。介绍了这一理论在高聚物的共混改性增韧、纳米粒子增韧等方面的应用。

关键词 脆韧转变,逾渗分析,逾渗阈值

Percolation Analysis of Brittle-tough Transition in Polymer System

Xie Ruiguang Xue Ningjuan Qiu Zheming

(Shaanxi Institute of Non-metallic Material and Technology, Xi'an 710025)

Abstract The percolation theory has been introduced. The establishment of the percolation analysis model of brittle-tough transition and the recent progress in this field (especially in China) has been reviewed. The application of this theory to polymer toughening of polymer/rubber blends and toughening by nano-particles has also been introduced.

Key words Brittle-tough transition, Percolation analysis, Percolation threshold

引言

聚合物共混体的脆韧转变(BDT)是设计制备高韧聚合物、共混体界面和新增韧途径探索等的理论基础^[1],因此对脆韧转变的研究是一项非常重要而且急需的工作。Wu Souheng 提出的脆韧转变逾渗模型,将分散相形态对脆韧转变的影响从定性的图像观察水平提高到定量研究的水平,是脆韧转变理论的重大突破,本文将介绍这一重要理论及其应用情况。

1 逾渗理论^[2]

逾渗(percolation)的概念首先是从多孔介质中的渗透现象借用的。在多孔介质中,液体无法通过其中的固态部分,却可以通过其中的缝或连通的孔。液体在多孔介质中通与不通的区域一般是随机分布的,当通(或不通)的区域比例达到某一值后,液体就会突然流通或突然阻塞,这就是逾渗。在这一过程

中存在着一个突变的转变点(或叫转变值),在转变点上,系统的连续性会突然消失(或者从另一方面来看是突然出现)。这种转变是在系统成分或某种广义的密度达到一定值时突然发生的,此特定值称为逾渗阈值。逾渗理论能够处理无序系统,能够较好地描述空间分布的随机过程,它能提供一个明确、清晰、直观模型。逾渗现象有物理的、化学的和生物的,它既存在于微观世界又存在于宏观世界。逾渗在阈值附近满足形成逾渗通道的机率与逾渗阈值的幂次律,这是逾渗现象必须满足的定律,所以用逾渗理论模型分析聚合物体系时应首先符合这个定律,此定律又叫逾渗标度定律^[3]。将逾渗模型应用于聚合物的脆韧转变分析中,如图1所示^[4]。由图1可见,随着单位体积内增韧粒子数目的增加,粒子间距缩小,最终形成了所谓的逾渗通道,引起了材料从脆性向韧性的转变。

收稿日期:2002-11-12;修回日期:2003-01-22

谢瑞广,1974年出生,硕士研究生,主要从事有机胶粘剂的研究工作

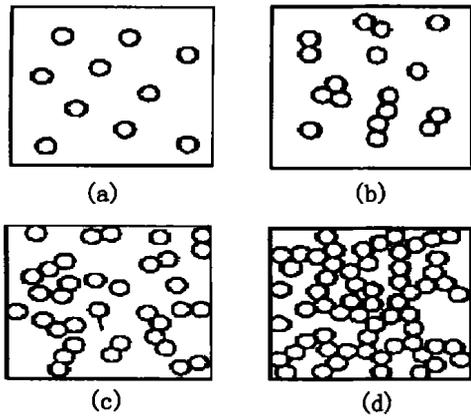


图1 逾渗示意图

Fig. 1 Sketch map of percolation

2 脆韧转变的逾渗分析理论模型

杜邦公司的 Wu Souheng 在 80 年代末分析橡胶增韧尼龙的脆韧转变时首先应用了逾渗理论^[5]。Wu 假设橡胶粒子是等直径的圆球且随机分布在基体中,由于分散相橡胶粒子与塑料基体模量、泊松比及膨胀系数等的不同,在冲击断裂过程中,橡胶粒子与其周围 $T_c/2$ (T_c 为临界基体层厚度) 厚的基体球壳形成平面应力体积球(图 2),则平面应力体积球的直径(S)为:

$$S = d + T_c$$

式中 d 为橡胶粒径。相邻平面应力体积球球心距(L)为:

$$L = d + T_c$$

T_c 为基体层厚度,当 $L = T_c$, 即 $T = T_c$ 时,相邻应力体积球发生关联。平面应力球的体积分数(s)为:

$$s = (S/d)^3 r$$

由上式可以看出 s 随 r (橡胶的体积分数) 的增大而增大,即发生关联的平面应力体积球的数目增多,并互相连接,形成大小不一的逾渗集团;当 r 增大到逾渗阈值(s_c) 时,出现贯穿整个剪切屈服区域的逾渗通道,共混体系发生脆韧转变。此时 $S = S_c = d_c + T_c$, 式中, S_c 为临界平面应力体积球直径; d_c 为临界橡胶粒径; d_c 与 r 之间的定量关系式为:

$$d_c = \frac{T_c}{(s_c/r)^{1/3} - 1}$$

同时 $s = s_c = (S_c/d_c)^3 r_c$, 式中, s_c 为临界平面应力体积球的体积分数; r_c 为临界橡胶粒子的体积

分数。综上公式得:

$$s_c = \left(\frac{d_c + T_c}{d_c}\right)^3 r_c$$

将实验测定的共混体系脆韧转变的 d_c 、 r_c 等数据代入上式中,即可计算出 s_c 、 T_c 。

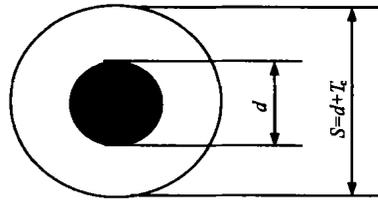


图2 平面应力体积球

Fig. 2 The volume ball of plane stress

由于 Wu 等人^[6]认为脆韧转变应力体积球分数 s_{bc} 与 s_c 存在一个微小差值即:

$$s_{bc} = s_c - \delta$$

故将 s_c 的方程修订为:

$$r_c (S_c/d_c)^3 = s_{bc} + \delta$$

并将其应用于尼龙/橡胶体系中,经计算得到: $s_{bc} = 0.52$, $s_c = 0.42$ 。

如果共混体系的脆韧转变行为是一种逾渗现象,则由标度定律可知材料的冲击韧性(G)与 s 间应存在如下关系^[7]:

$$G = A (s - s_c)^g$$

式中, g 为临界指数, A 为比例系数。由上式可知,以 $\ln G$ 对 $\ln (s - s_c)$ 作图应得一直线。Wu^[6] 及其后续者^[8] 都得到了这样一条直线。

至于出现脆韧转变点 s_{bc} 与逾渗阈值 s_c 存在微小差别的原因,笔者认为可能是由于多色逾渗造成的。多色逾渗理论是指在基体中有几种不同颜色的粒子共同存在,并且每一个位置上只能被一个粒子占有,只有临近位置出现同种颜色的粒子时,这两个位置才算是连接的。在橡胶增韧体系中由于分散相橡胶颗粒的形状不同,形态各异,这就为多色逾渗效应创造了条件,因此只有在基体中相邻的橡胶粒子周围出现形状、形态相同的橡胶粒子时应力球才会交联,形成逾渗通道,从而实现脆韧转变。

3 脆韧转变逾渗分析模型的应用

当基体中的 r 达到 r_c , 且和基体的亲和力保持恒定时,体系就会在临界基体厚度 T_c 处发生脆韧转变,体系表现为韧性,如果 $T > T_c$, 即 $r < r_c$ 时,

这种转变不会发生,体系表现为脆性。因此对于塑性基体,只有当 $T < T_c$ 时,即 $r > r_c$ 时才有增韧作用^[6]。 T_c 值只与基体的性质有关,与橡胶含量及粒径无关。这种脆韧转变的分析方法 Wu 称为 T_c 判据法。漆宗能等人^[8]将 Wu 的 T_c 判据推广应用到非极性的半结晶聚合物 PP/EPDM 共混体系和极性的非晶聚合物 PVX/丁腈橡胶(NBR18)共混体系^[9]的脆韧转变中,获得了脆韧转变全曲线,证实 T_c 判据适用于所有准韧性聚合物/橡胶共混物体系。

朱晓光等人^[10]根据断裂力学观点,给出了 T_c 判据的力学依据,验证 T_c 判据是共混物脆韧转变的单参数。

根据橡胶增韧高分子 PC、PET、N6、N66 和 POM 的有限实验结果(分散相粒子形态均为无规形态),Wu^[11]给出了临界基体层厚度 T_{rc} 与链段参数 C (链的特征比)的关系式:

$$\lg T_{rc} = 0.74 - 0.22 C$$

由于 C 是基体的特征参数,由上式表明, T_{rc} 也是基体的特征参数,这与 Wu 的基本假设(对于橡胶增韧聚合物, T_{rc} 是基体的特征参数)相对应。但刘浙辉等人^[12]已证明,临界基体层厚度不仅是基体的特征参数,还是界面粘结的函数,所以 Wu 提出的上述关系式在理论上存在缺陷。现已证明基体的 T_{rc} 越大(C 应越小)越容易增韧,因此 Wu 的关系式所预示的趋势,即 T_{rc} 随 C 增大而减小是合理的,但是 T_{rc} 与 C 的关系远非上式那么简单,至少还应包括界面粘结、分散相粒子分布、基体与分散相粒子模量比、形变温度和时间等多个参数,这正是临界基体层厚度不是基体的特征参数的缘故。刘浙辉、朱晓光、张学东等人^[13]给出了粒径分散度(ϕ)和分散相体积分数(ϕ_v)的定量关系式。当 $\phi = 1$ 时基体层厚度 T 为:

$$T(1) = d_l \left[\left(\frac{1}{6} \right)^{1/3} - 1 \right]$$

当分散度不为 1 时为:

$$T(\phi) = d_l \left[\left(\frac{1}{6} \right)^{1/3} \exp(1.5 \ln^2 \phi) - \exp(0.5 \ln^2 \phi) \right]$$

丁建等人^[14]将逾渗分析应用在聚甲醛(POM)树脂的脆韧转变中,并由 Wu 提出的临界基体层厚度公式:

$$T_c = d_l \left[\left(\frac{1}{6 V_f} \right)^{1/3} - 1 \right]$$

求出 $T_c = 0.15 \mu\text{m}$,该数值与 Kanai^[15]提出的热塑性聚氨酯(TPU)体系的临界基体层厚度 $0.18 \mu\text{m}$ 较为接近,这表明 Wu 的逾渗理论模型适用于 POM/NBR(丁腈橡胶)体系。

容敏智等人^[16]在分析纳米 SiO_2 增韧增强聚丙烯的界面时发现其中存在不同的逾渗机理。他们分析认为这其中可能存在着双逾渗行为,这种双逾渗结构可能是通过以下过程实现的:在分散相形式存在的接枝物与微粒复合体内部,通过调节纳米微粒、接枝物及均聚物的含量,使微粒所引起的应力体积球达到重叠;由于分散相表面的接枝分子链通过与基体树脂分子链的缠结而形成较厚的界面层,因而控制适当的相比,可进一步在基体树脂中实现更大范围由分散相构成的应力体积球的关联。

4 脆韧转变逾渗分析的发展

我国的李强、漆宗能等人^[17]相继用逾渗模型对 PP/EPDM 的脆韧转变进行了分析。实验结果给出冲击强度 S_1 和 s 在转变区具有标度关系:

$$S_1 \propto (s - s_c)^g$$

上式与粒子的距离无关,但与材料韧性有关,并有 $g = 0.40$,符合三维逾渗临界指数值 0.40 ,所以共混物的脆韧转变确实是逾渗过程。

应力体积球逾渗模型的逾渗值与共混物的组成、分散相和基体的性质、分散相的性质以及粒径无关,但 s 与橡胶颗粒分散度 d_g 有关。 d_g 的定义为多分散体系橡胶粒径的标准几何偏差^[18]:

$$d_g = \left[\frac{\sum n_i (\ln d_i - \ln \bar{d}_g)^2}{\sum n_i} \right]^{1/2}$$

式中 $\ln \bar{d}_g = \sum (n_i \ln d_i) / \sum n_i$, 其中 \bar{d}_g 为橡胶粒子几何平均粒径。 \bar{d}_g 值可以从对数正态分布直线上累计概率为 0.5 时的 d 获得。 s 与 d_g 的关系式为:

$$s(\phi) = s_c(1) \left[\frac{1 + \frac{T_c}{d_c} e^{(\ln^2 \phi)}}{1 + \frac{T_c}{d_c}} \right]^3$$

式中 $s_c(1) = 0.35$ 。该式是假定界面粘结强度达到体系临界界面粘结强度条件下得到的。对于极性的 PA6/EPDM 共混体系,这一假定是合理的,由上面两种方法得到的 s_c 值比较接近。而对于非极性体

系,由于界面粘结强度较小,未达到其临界界面粘结强度,因此后一种方法计算得到的 σ_{sc} 值低于前一种方法计算得到的 σ_{sc} 值,所以界面粘结强度对 σ_{sc} 也有显著影响。

5 结语

用逾渗模型分析脆韧转变分散相形态对脆韧转变的影响,使研究从定性的图像观察,提高到定量研究的水平,并发展了增韧的 T_c 判据理论,给出了脆韧转变的增韧机理,即当橡胶粒子相距很远时,一个粒子周围的应力场对其它的粒子影响很小,基体的应力场就是这些孤立粒子应力场的简单加和,故基体塑性变形的能力很小,材料表现为脆性。当粒子间距足够小时,基体总应力场就是橡胶颗粒应力场相互作用的叠加,这样使得基体应力场的强度大为增强,产生塑性变形的程度增加,材料表现为韧性。这是增韧理论发展的又一巨大突破,并被广泛地应用于增韧机理的研究,为新的增韧机理的发展开辟了新方向。但此理论也存在许多不足,主要表现为其理论模型是建立在橡胶粒子在基体中呈筒立方分布,粒子为球形且大小相同这一假设之上,这显然忽略了粒子形状、尺寸分布及空间分布对材料韧性的影响,不是十分严密,再一点就是忽略了多色逾渗效应的影响,且这些工作皆属实验归纳和唯研究的范畴,缺乏明确的物理意义,并且只能关联分散相形态的部分参数与脆韧转变间的关系,而无法研究基体和界面性能及温度等因素对脆韧转变的影响。

参考文献

- 1 吕素平,朱晓光,漆宗能. 聚合物共混体脆韧转变的损伤竞争理论(). 基体性能对脆韧转变的影响. 高分子材料科学与工程, 1996; 12(5): 61~65
- 2 李言荣,恽正中. 材料物理学概论. 北京:清华大学出版社, 1998:301~309
- 3 Richard Zallen. The physics of amorphous solids. New York: Wiley, 1993:135~205
- 4 Hsu William Y, Wu Souheng. Percolation behavior in morphology and modulus of polymer blends. Polym Eng & Sci, 1993;

33(5):293~302

- 5 Margolina A, Wu Souheng. Percolation model for brittle-tough transition in polymer blends. Polymer, 1988; 29: 2170~2173

- 6 Wu Souheng, Margolina A. Lett.: reply to comments. Polymer, 1990; 31: 972~974

- 7 彭静,乔金梁,魏根栓. 橡胶增韧塑料机理. 高分子通报, 2001; (5): 13~24

- 8 Wu X, Zhu X G, Qi Z N. In: Proceedings of the 8th international conference on deformation. Yield and Fracture of Polymers, London, 1991: 1: 78

- 9 刘浙辉,朱晓光,张学东等. 聚合物共混物脆韧转变性能研究——形态参数对聚氯乙烯/丁腈橡胶共混物脆韧转变性能的影响. 高分子学报, 1996; (4): 465~473

- 10 朱晓光,漆宗能. 聚合物增韧研究进展. 材料研究学报, 1997; 11(6): 623~638

- 11 Wu Souheng. Control of intrinsic brittleness and toughness of polymers and blends by chemical structure. Polym. Int., 1992; 29(3): 229~247

- 12 Liu Zehui, Zhu Xiaoguang, Zhang Xuedong et al. In: Proceedings of the first east asian polymer conference, Shanghai, 1995: 80~81

- 13 刘浙辉,朱晓光,张学东等. 聚合物共混物脆韧转变性能研究(). 准韧性聚合物共混物脆韧转变的几何模型. 高分子学报, 1998; (1): 1~7

- 14 丁建,王书武,黄国锋等. 丁腈橡胶对聚甲醛树脂的增韧机理研究. 高分子学报, 2000; (1): 90~94

- 15 Kanai H, Sullivan V, Auerbach A. Impact modification of engineering thermoplastics. J. Appl. Polym. Sci., 1994; 53(5): 527~541

- 16 容敏智,章明秋,郑永祥等. 纳米SiO₂增韧增强聚丙烯的界面效应与逾渗行为. 复合材料学报, 2002; 19(1): 1~4

- 17 Zheng W G, Li Q, Qi Z N. Percolation model of brittle-ductile transition in PP/EPDM blends. J. Polym. Eng., 1993; 12(6): 9~12

- 18 Irani R R, Callis C F. Particle size: measurement, interpretation and application. New York: 1963: 110~115

(编辑 马晓艳)