

PS/SBS/CaCO₃ 共混物体系脆韧转变*

袁绍彦 杜玲玉 郑 刚 黄 锐**

(四川大学高分子科学与工程学院 成都 610065)

摘 要 研究了不同组成的聚苯乙烯(PS)基三元共混物体系的缺口冲击性能、拉伸性能和断面形貌以及相形态.实验结果表明,微米级碳酸钙的增韧改性效果稍好于纳米级碳酸钙,但增强效果却相反.随着分散相含量的增加,3 种共混物韧性皆明显提高,拉伸曲线向右下方移动,应变软化减弱,应变硬化增强.研究发现了随分散相含量的增加,PS 共混物出现了脆韧转变,而且脆韧转变以不同的形式表现了出来,即冲击强度、断面形貌以及拉伸曲线在同一区间同时出现了转变.

关键词 聚苯乙烯, 纳米碳酸钙, SBS, 脆韧转变, 共混物

弹性体一般可提高聚合物体系的韧性,刚性粒子则一般可提高体系的强度,两者并用可获得综合性能优异的材料,特别是碳酸钙等无机刚性粒子更具有成本上的优势.聚苯乙烯应用广泛,但脆性大,因而聚苯乙烯增韧在聚合物材料工业具有重要的意义.苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)作为弹性体和 PS 具有一定的相容性,可以作为 PS 的增韧剂. Braun 等^[1]研究了 BR 和方解石并用对 PS 的增强、增韧作用,他们认为,添加少量的 BR 和方解石可以大幅提高体系的韧性.袁绍彦^[2]等初步研究了 PS/SBS/CaCO₃ 三元共混物体系,得出 SBS 和 CaCO₃ 对 PS 有增韧效应.

脆韧转变对于聚合物改性具有非常重要的意义. Wu^[3]提出了临界基体层厚度 L_c 的概念,认为 L 是决定材料脆韧转变的唯一参数. 陈宇宏等^[4]把脆韧转变主曲线分为脆性区、转变区、韧性区三个区,并研究了不同区域的增韧机理. 本文从多角度看待脆韧转变现象,发现了它们之间的关联性.

1 试验部分

PS (PG-33), 镇江奇美有限公司; SBS

(YH792), 岳阳石化; CaCO₃¹ (PD-90, 微米级), 上海大宇生化有限公司; CaCO₃² (纳米级), 蒙西高新材料有限公司.

三元共混物经挤出造粒和注塑制成标准样条. 冲击试验试样铣缺口后, 23℃ 下放置 1 天, 然后依据 GB/T 1843-1996 进行测试. 冲断后, 对冲击试样断面进行图像分析. 拉伸试样按照 GB/T1040-92 进行测试, 拉伸速度为 10 mm/min.

试样置于液氮中脆断, 脆断面经真空喷金后, 用扫描电镜 (Jeol JSM-5900LV) 观察试样形态, 加速电压为 20 kV.

2 结果和讨论

表 1 给出 3 种共混物体系的组成. J 系列试样是 PS/SBS/CaCO₃ 共混物体系, 碳酸钙是微米级. G、H 共混物系列的碳酸钙为纳米级. 不同于直接挤出造粒的 J、H 系列, G 系列中分散相首先经过双辊塑炼 (塑炼温度为 120℃, 塑炼时间为 10 min), 切粒后再和 PS 经双螺杆挤出机挤出造粒 (挤出温度 180~200℃, 螺杆转速 150 r/min).

Table 1 Composition of J, G and H series

	11	12	13	14	15	16	17
J	100/10/5	100/15/7.5	100/20/10	100/25/12.5	100/30/15	100/40/20	100/50/25
G	100/10/5	100/15/7.5	100/20/10	100/25/12.5	100/30/15		
H	100/10/5	100/15/7.5	100/20/10	100/25/12.5	100/30/15		

* 2003-06-16 收稿, 2003-12-18 修稿; 国家自然科学基金重点资助项目 (基金号 29434010, 29934070); ** 通讯联系人

2.1 冲击性能

如图1所示,随着SBS/CaCO₃含量的增加,3种共混物试样的缺口悬臂梁冲击强度皆大幅提高.其中,微米级碳酸钙的增韧改性效果最好,纳米级碳酸钙次之;对于纳米级碳酸钙,经过双辊塑炼的试样G的冲击强度好于直接挤出造粒的试样H.其主要原因可能在于纳米碳酸钙粒子易于团聚,而且依靠常规的共混工艺和设备通常不易达到很好的分散混合.纳米碳酸钙团聚体本身强度低,在受力时,团聚体粒子易破碎,破坏了原来的无机粒子和基体的界面粘结,成为宏观上的缺陷,从而有损于体系的冲击强度,使其冲击韧性略低于微米级碳酸钙共混物.一般认为为了达到纳米无机粒子增强、增韧聚合物效果,纳米粒子的均匀分散是先决条件,否则松散的团聚体易导致共混物失效^[5].

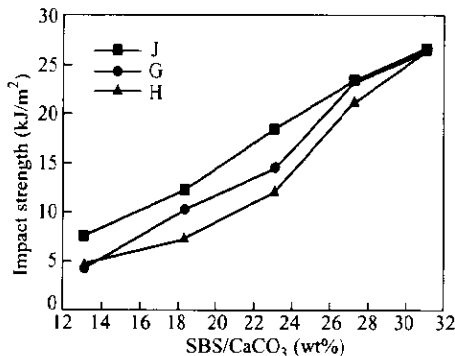


Fig. 1 Effect of SBS/CaCO₃ (mass ratio, 2/1) contents on impact strengths of J, G, H series

因为G系列试样比H系列多一道塑炼过程,使纳米粒子团聚体进一步破碎,所以G系列韧性高于H系列.也有可能因为G系列试样更利于形成核壳粒子或包覆结构^[1],导致橡胶相实际占有的体积增加;或者是核壳粒子易于引发和中止银纹,导致G系列韧性高于H系列^[16].

2.2 拉伸性能

从图2(a)可以看出,G系列试样拉伸下表现为韧性,完全不同于纯PS的拉伸脆断.随分散相含量的增加,拉伸曲线向右下方偏移,即屈服强度、拉伸强度、拉伸模量逐渐降低,屈服应变逐渐增加.虽然分散相含量越高,屈服强度越低,但是应变软化(应变软化,用屈服后的应力降表示)减弱,应变硬化加强,断裂伸长率增高,拉伸应力最大值出现在应变硬化之后,拉伸韧性更突出.

如图2(b),2(c)所示,H、J系列试样的拉伸行

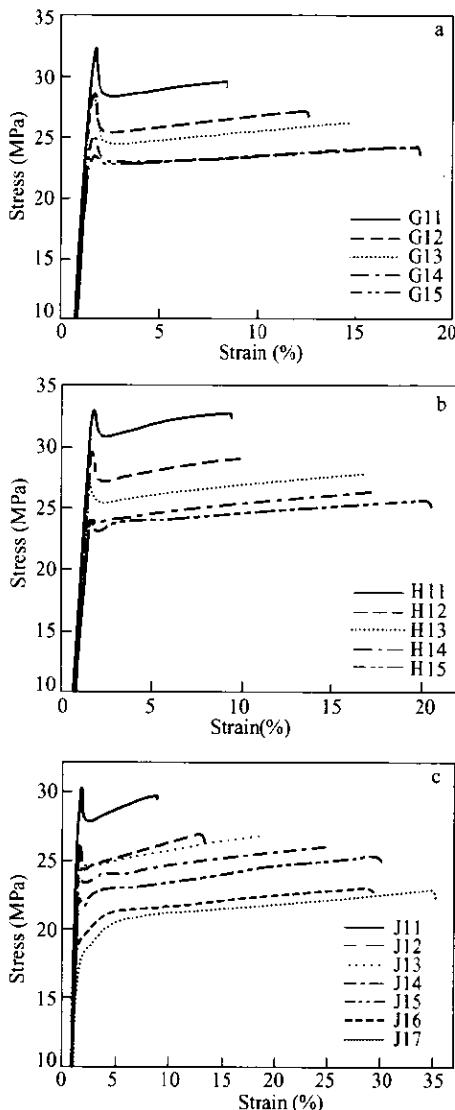


Fig. 2 Tensile curves of G, H and J series

为类似于G系列.相同分散相含量下,H系列的拉伸强度、断裂伸长率大于G系列,拉伸模量却小于后者.相同分散相含量下,J系列的屈服强度、拉伸强度皆小于H系列,表明纳米级碳酸钙增强的效果好于微米级碳酸钙,拉伸模量和断裂伸长率却与之相反.H、J系列较之G系列,屈服应力降减小,即屈服软化程度减小,屈服硬化提前,屈服硬化更强烈.H、J系列拉伸强度的变化,也说明了这一点.

J系列在高分散相含量下,如J16和J17,拉伸曲线没有屈服峰,试样屈服后,平滑过渡到拉伸稳定段,屈服软化现象消失(如图2c所示).屈服峰的消失意味着可能存在某种转变.

2.3 形态

图3为J15、G15和H15试样的脆断面SEM照

片.如图 3 所示,J15 试样中,微米级碳酸钙均匀分散在共混体中,粒子团聚体较少.经过双辊塑炼的 G15 试样中,纳米级碳酸钙分散较均匀,粒子团聚

体较少.H15 试样中,纳米级碳酸钙粒子团聚体较多,纳米级碳酸钙的分散不如 G 试样,这证实了 H 系列较差的冲击性能.

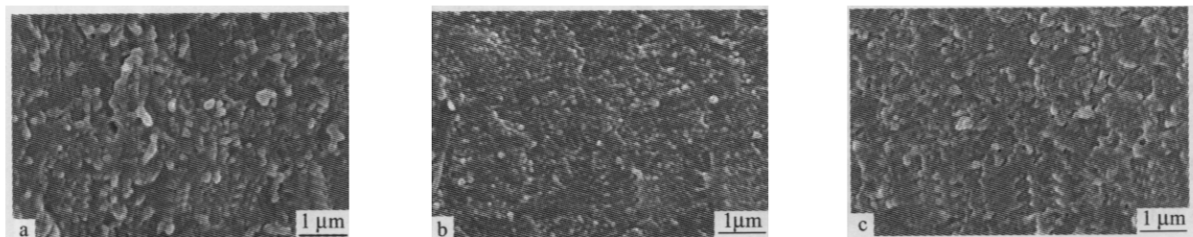


Fig. 3 SEM photographs of phase structure of J, G and H samples

Braun 等^[1]经研究 PS/BR/chalk 体系证实,白垩大多进入橡胶相,形成类似于 HIPS 的核壳结构.课题组研究尼龙 6/弹性体/碳酸钙体系,发现刻蚀后的脆断面 SEM 照片中存在明显的包覆结构;PS/SBS/CaCO₃ 的 TEM 电镜照片也显示橡胶相内存在碳酸钙粒子,这将在以后的文章中讨论.

2.4 脆韧转变

如图 4 所示,J 系列试样中,SBS/CaCO₃ 含量低于 31.0 wt% 时,共混物的韧性随之近似线性增加;37.5 wt% 以后增幅趋缓,在 31.0 wt% ~ 37.5 wt% 之间增势最大.这意味着在此区间存在脆韧转变.王炼石等^[7]认为当粉末非交联 SBR-*g*-s 用量为 20%,共混体发生脆韧转变;其冲击断面局部区域呈“须根”形貌,证实存在剪切屈服机理.其共混体发生脆韧转变的橡胶用量(约 20 wt%)非常接近 J 系列共混物脆韧转变区间 SBS 的下限含量(约 20.7 wt%),这进一步确认脆韧转变区间确实存在.

罗筑等^[8]把 PS 断口表面分为三个区域,A 区(镜面区)、B 区(连续有肋状形态)和 C 区(最后断裂区),并研究了加载速度对各区域形态的影响.徐涛等^[9]对此做了进一步的研究.

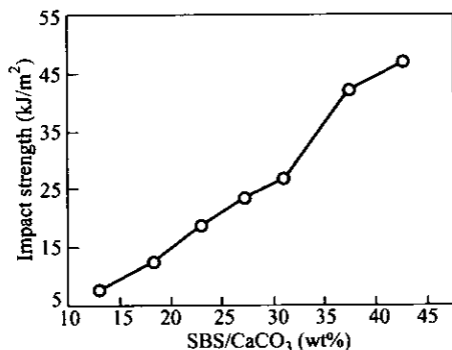


Fig. 4 Effect of SBS/CaCO₃ contents on the toughness of J series

图 5 是 J 系列试样的宏观缺口悬臂梁冲击断面形貌(G 与 H 系列试样冲击断面形貌和 J 系列类似,所以不再一一列举).图 5 中颜色较深的部分,为本色区域,即脆性断裂区域,它位于断面的中心.包围本色区域的浅色区域是韧性断裂区域.可以清楚地看出,随分散相含量的增加,断面上的本色区域逐渐减小,31.0 wt% (J15) 时,只存在少量的脆性断裂区,37.5 wt% (J16) 时,本色区域消失,这表明试样已经完全是韧性断裂的.从而可以确定脆韧转变区位于 31.0 wt% ~ 37.5 wt% 范围.

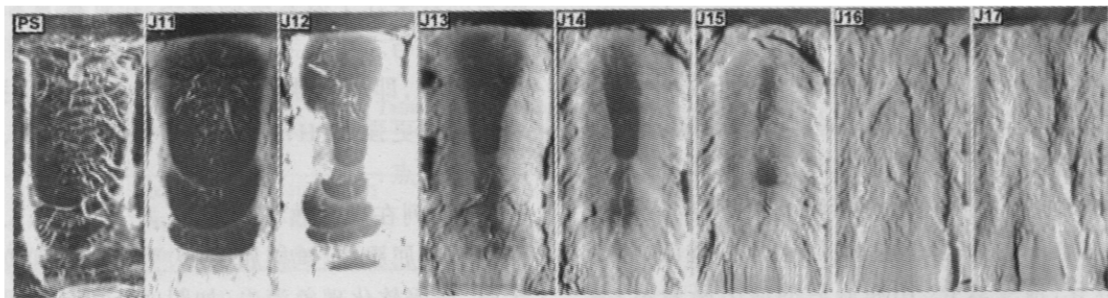


Fig. 5 Fracture surfaces of J series (as seen in Table 1)

为了定量表示冲击断面形貌,我们测量了试样冲击断面中心本色区域的面积.图 6 是 J 系列

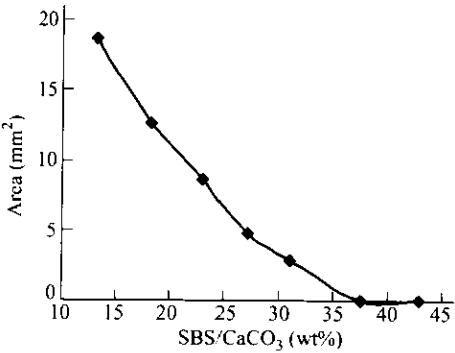


Fig. 6 Effect of SBS/CaCO₃ contents on areas of the darker zones in the center of fracture surfaces in Fig.5

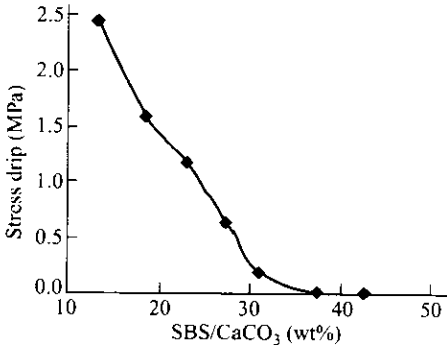


Fig. 7 Effect of SBS/CaCO₃ contents on the stress drops of J series

试样冲击断面中脆性断裂区域的面积和分散相含量的关系曲线.显而易见,脆性断裂和韧性断裂的关系与分散相的含量密切相关.随分散相含量的增加,J系列试样脆性断裂的比重逐渐减小,韧性断裂的比重加大.分散相含量增加到一定程度,试样冲击断面中心本色区域消失,这意味着体系出现脆韧转变.

因为应变软化是导致不稳定变形的主要因素,并且常常导致缩颈或剪切带,所以应变软化减弱将导致更加稳定的宏观机械行为.减小不稳定的后屈服应变软化可以改进试样的宏观变形行为,可能对脆韧转变起关键性的作用.这也有力说明后屈服稳定性和延展性密切相关^[10].图7为J系列试样的拉伸屈服应力降和分散相含量的关系图.从图7可以看出,随分散相含量增加,拉伸屈服应力降明显下降.J系列试样拉伸曲线中,高分散相含量时,屈服行为出现突变,屈服软化消失(如图7、图2c所示),明显预示着在31.0 wt% ~

37.5 wt% 范围存在一个转变.因为不稳定的后屈服应变软化可以改进试样的宏观变形行为,可能对脆韧转变起关键性的作用,所以此转变即脆韧转变.从而把从多角度观测的转变现象联系起来,确定了它们之间的关联性.

综上所述,随着SBS含量的增加,3种共混物体系的冲击韧性皆大幅提高.微米级碳酸钙的增韧改性效果稍好于纳米级碳酸钙.经过双辊塑炼的G系列的冲击强度稍好于直接挤出造粒的H系列.3种共混物体系的拉伸行为类似,皆为韧性断裂.随分散相含量的增加,3种共混物的屈服强度、拉伸强度、拉伸模量逐渐降低,应变软化减弱,应变硬化加强,断裂伸长率增高,拉伸韧性更突出.G、H系列的屈服强度皆高于J系列,表明纳米碳酸钙较之微米级碳酸钙有增强作用.冲击强度、断面形貌以及拉伸曲线在同一区间同时出现了转变预示着它们之间存在关联性,这一现象将在今后的论文中详细讨论.

REFERENCES

1 Braun D, Klein M, Hellmann G P. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60: 981 ~ 990
2 Yuan Shaoyan(袁绍彦), Huang Rui(黄锐), Wu Tao(吴涛). Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 2003, 26(2): 116
3 Wu S. J Appl Polym Sci, 1988, 35: 549 ~ 561
4 Chen Yuhong(陈宇宏), Zhu Xiaoguang(朱晓光). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1998, 14(5): 85 ~ 89
5 Rong Minzhi, Zhang Mingqiu, Zheng Yongxiang, Zeng Hanmin, Friedrich K. Polymer, 2001, 42: 3301 ~ 3304
6 Schneider M, Pith T, Lambla M. Journal of Materials Science, 1997, 32: 6331 ~ 6342
7 Wang Lianshi(王炼石), Zhou Yiyu(周奕雨), Cai Tongmin(蔡彤旻). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2000, 16(3): 113 ~ 117
8 Luo Zhu(罗筑), Yu Jie(于杰), Liu Qibin(刘其斌), Liu Yichun(刘一春), Xu Tao(徐涛), Zhu Weidong(朱维东). Journal of Guizhou Institute of Technology(贵州工学院学报), 1996, 25(4): 71 ~ 76
9 Xu Tao(徐涛), Yu Jie(于杰), Jin Zhihao(金志浩). Journal of Guizhou University of Technology(贵州工业大学学报), 1998, 27(5): 55 ~ 59
10 Smit R J M, Brekelmans W A M, Meijer H E H. Journal of Materials Science, 2000, 35: 2855 ~ 2867

STUDIES ON THE BRITTLE-DUCTILE TRANSITION OF PS/SBS/CaCO₃ SYSTEMS

YUAN Shaoyan, DU Lingyu, ZHENG Gang, HUANG Rui

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065*)

Abstract The tensile behavior, notched Izod impact strength and the morphology of the impact fracture surfaces of ternary PS blends(PS/SBS/CaCO₃) were investigated. Two kinds of CaCO₃ fillers with micrometer and nanometer sizes were used. It was found that the CaCO₃ of micrometer sizes was a better toughness modifier than that of nanometer sizes, while the latter gave more improvement in the stiffness of the system. The toughness of the PS blends increases apparently with the increase of the SBS/CaCO₃ content. A brittle-ductile transition was observed with increasing the SBS/CaCO₃ content. All the results including the impact and tensile tests and morphological observations indicated the transition in the same content region of 31.0 wt% ~ 37.5 wt%.

Key words Polystyrene, SBS, Calcium carbonate, Brittle-tough transition, Blends, Nanometer