

二烯丙基双酚 A 醚接枝聚乙烯增容聚碳酸酯/聚乙烯合金中的纤维化增韧现象*

李忠明 杨鸣波** 冯建民 黄 锐

(四川大学高分子材料科学与工程系 成都 610065)

摘 要 采用二烯丙基双酚 A 醚(DBAE)接枝聚乙烯(DBAE-g-PE)作为聚碳酸酯(PC)/聚乙烯(PE)合金的增容剂,通过测试合金的冲击强度和裂纹扩展功(G_{IC})发现,PC 含量约为 15 份时,被增容的合金出现超常的增韧现象.对合金的断裂表面形态用扫描电子显微镜(SEM)观察发现,未增容的合金呈典型的脆性断裂,增容的合金在 PC 为 15 份时,PC 出现明显的塑性变形,形成纤维.本文就此提出纤维化增韧机制,并结合结构模型用纤维化增韧机制初步解释了 PC/PE 合金的超常增韧现象.

关键词 二烯丙基双酚 A 醚接枝聚乙烯,聚碳酸酯/聚乙烯合金,超常增韧现象,纤维化增韧机制

聚合物作为结构材料,强度和韧性是两个重要的性能,因此许多研究工作集中在对聚合物进行增强和增韧改性.目前,有关聚合物增韧改性的方法有两大类,即橡胶(弹性体)增韧和非弹性体(刚性有机粒子)增韧,前者应用较为普遍,后者仅在几种聚合物合金体系中发现^[1~3].聚乙烯(PE)与聚碳酸酯(PC)的共混改性一直是聚合物共混研究的一个重要领域,研究工作主要是用少量的 PE 加入 PC,改善 PC 的吸水性、加工性和耐应力开裂性等^[4,5].近期对于在 PE 中引入部分 PC,以提高 PE 的力学性能,最终实现聚烯烃塑料的共混工程化逐渐受到重视^[6~8].但两者都面临一个相同的问题,即如何提高 PC 与 PE 间的相容性.作者针对该体系合成了增容剂二烯丙基双酚 A 醚(DBAE)接枝聚乙烯(DBAE-g-PE),发现该增容剂对 PC/PE 合金体系具有极好的增容作用,对力学性能和耐热性能都有较为明显的改善^[8~10],尤其合金在某些组成范围内,抗冲击韧性显著提高,产生超常的增韧现象.本文就这一超常的增韧现象,通过扫描电镜对形态的观察,结合结构模型,提出相异于前两种增韧方法的纤维化增韧机制,并初步用纤维化增韧机制解释了超常的增韧现象.

1 实验部分

1.1 主要实验原料

PE:型号 5000S,熔体流动指数(MI)为 0.9g/10min,燕山石化公司产品;PC:型号 K1300,数均

分子量(M_n)为 $2.8 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^4$,日本帝人化成株式会社产品;DBAE-g-PE:为二烯丙基双酚 A 醚与低密度聚乙烯的接枝共聚物,自制,MI 为 0.82g/10min,接枝率(二烯丙基双酚 A 醚在接枝物中的质量百分比)约为 2.5mass%.

1.2 合金制备及试样成型

PC 于 120℃ 下真空干燥 6h 以后,与 PE、DBAE-g-PE 按一定配比粗混合,再将树脂混合物加入到双螺杆挤出机中熔融共混、挤出并造粒,口模和均化段的温度为 260~270℃.将制得的合金粒料于 80℃ 下真空干燥 6h 以后,在日本日精公司产精密注塑机上注塑成型为 120mm×60mm×10mm 的矩形长条.喷嘴和料筒前段的温度为 260~270℃,模具温度为 60℃,料斗温度保持在 100℃ 以防止料吸湿.

1.3 测试

冲击强度(简支梁、矩形缺口)按 GB1843-80 规定测试,温度为室温.裂纹扩展功(G_{IC})按 ASTM D5045-93 测试,温度为室温.

形态观察取两种断裂面:未受冲击的试样用液氮深冷后脆断和室温下用冲击试验机冲断的断面.两者真空镀金,用 KYKY-AMRAY 1000B 型扫描电子显微镜(SEM)观察断面形貌.

2 结果与讨论

2.1 合金组成与抗冲击韧性的关系

表 1 所示为 PC/PE 合金组成与抗冲击强度

* 1999-11-04 收稿,2000-01-26 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29934070)和国家重点基础研究专项经费资助项目(编号 G1999064809);** 通讯联系人

的关系.可见,纯的 PC/PE 合金的冲击强度(表 1a)随 PC 含量增加,略有升高.但总是小于 PC 与 PE 按加合法则计算的值(表 1c);当 PC/PE 合金含有 5 份(PC 与 PE 的总量视为 100 份)增容剂 DBAE-*g*-PE 时,冲击强度(表 1b)随 PC 含量先快速增加,在 PC 含量达到 15 份时达到最大值,此后随 PC 含量增加又略有下降,但在整个组成范围内均高于按加合法则计算的值.特别值得注意的是,在 PC 为 15 份时,冲击强度远高于按加合法则计算的值(19.5kJ/m²),达到 55.0kJ/m².

Table 1 Relationship between notch impact strength of PC/PE alloy and PC content

PC content (phr)	Notch impact strength (kJ/m ²)		
	a*	b*	c*
5	15.4	23.6	16.5
10	17.2	32.5	18.0
15	19.0	55.0	19.5
25	20.5	43.8	22.5
35	23.7	38.6	25.5

* a: Neat PC/PE alloy
b: PC/PE alloy compatibilized with 5 phr DBAE-*g*-PE (total PC and PE looked as 100 phr)
c: According to addition law, $P = P_1\phi_1 + P_2\phi_2$, where P is the impact strength of PC/PE alloy, P_1, P_2 are the impact strength of neat PC, PE component, respectively, ϕ_1, ϕ_2 are the mass concentration of PC, PE in the alloy, respectively.

Table 2 Critical strain energy release rate (G_{IC}) of PC/PE alloy*

PC content (phr)	G_{IC} (J/mm ²)	
	PC/PE	PC/PE/DBAE- <i>g</i> -PE*
5	0.15	0.32
15	0.18	1.20
35	0.26	0.82

* DBAE-*g*-PE concentration is constantly 5 phr (total PC and PE looked as 100 phr).

裂纹扩展功(G_{IC})可表征聚合物共混物两相界面的相互作用大小, G_{IC} 越大,说明共混物断裂时产生新的表面所需的能量越大,界面粘接越好,界面相互作用就越强.表 2 所示为增容和未增容合金在不同 PC 含量时的 G_{IC} 值,可见 G_{IC} 值随 PC 的变化趋势大致与表 1 相同,尤其是 PC 含量为 15 份时,增容体系的 G_{IC} 值为 1.20J/mm²,大大高于未增容的 0.18J/mm².

一般说来,两种聚合物进行共混合金化,若得到的是不相容共混物,共混物的韧性反而较纯组份差,即使得到的是完全相容的共混物,共混物的

冲击强度,也仅是按加合法则计算的值.因此加有 DBAE-*g*-PE 的 PC/PE 合金韧性较纯 PC/PE 合金显著提高,出现超常增韧的现象,不仅仅是 DBAE-*g*-PE 良好的相容性产生的,体系必然存在与通常法则相异的增韧机制.

2.2 合金冲击断裂面的形态

PE 是非极性结晶性聚合物,而 PC 是极性无定形聚合物,彼此形态和结构差异很大,前者溶度参数为 5.8(kJ/m³)^{1/2},后者溶度参数为 20.3(kJ/m³)^{1/2},两者之差达 14.5(kJ/m³)^{1/2} 之多.因此,PC/PE 体系属极不相容的共混体系.这可从图 1 (a)、(b)及(c)中看出,未增容的 PC/PE 体系的两相界面光滑,分散极差,呈典型的极不相容共混物

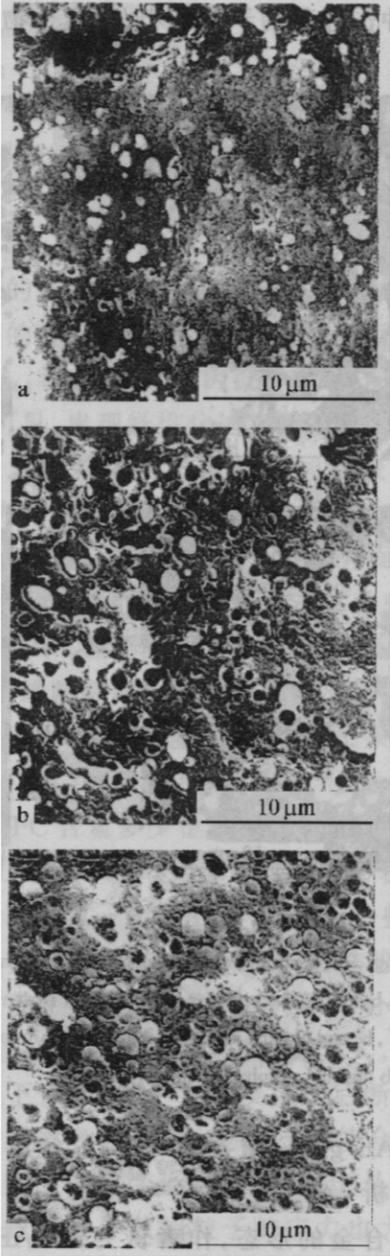


Fig. 1 Scanning electron micrograph of the frozen fracture surface of the neat PC/PE alloy PC content is 5phr (a), 15phr (b) and 20phr (c).

形态.此外,随 PC 含量增加,PC 粒径也随之增大,说明在较高 PC 含量时,因两相不相容而造成的分散相的团聚(Coalescence)越来越严重.

图 2 所示为加有 5 份 DBAE-*g*-PE 的 PC/PE 合金的断裂面形态,图 2(a)、2(b)和 2(c)为液氮深冷脆断所得断面的形貌,2(a')、2(b')和 2(c')是与前者相对应的合金在室温下冲击断裂所得断面的面貌.从图 2(a)、2(b)和 2(c)可知,加有增容剂的合金的相界面模糊,除 2(b)和 2(c)中隐约可见一些纤维结构外,已不能明显分辨出两相形态.这说明 DBAE-*g*-PE 增大了两相的界面作用,使之具有良好的相容性.通常,聚合物经深冷后,大分子链被冻结,脆断所得断面的形貌是其本身的形貌,受冲击过程的干扰极小,而聚合物试样在室

温下冲击断裂过程中,聚合物分子链及形态结构会受外界强裂的冲击应力而发生变化.同一试样在两种条件下断裂,断裂面的形态差别可反映聚合物及其多组份体系形态与性能的密切关系.分别比较 2(a)、2(b)、2(c)与 2(a')、2(b')、2(c')可以看出,PC 含量为 5 份时,室温冲击断裂跟液氮深冷断裂的表面无显著差异,仍呈模糊的两相结构.但 PC 含量为 15 份和 35 份时,室温冲击断裂面形成了许多的纤维,且纤维发生了较大的塑性变形,尤以 PC 含量为 15 份时为甚.由此可以推断,DBAE-*g*-PE 增容的合金在 PC 含量为 15 份时出现超常的增韧现象应与该合金断裂时的 PC 粒子塑性变形,形成纤维有关.



Fig. 2 Scanning electron micrograph of the fracture surface of the PC/PE alloy compatibilized with 5 phr DBAE-*g*-PE
a, b and c: the surfaces obtained from frozen fracturing in liquid nitrogen;
a', b' and c': the surfaces obtained from impact fracturing at room temperature; the PC content is 5 phr (a and a'), 15 phr (b and b'), 35 phr (c and c').

2.3 DBAE-*g*-PE 增容的 PE/PE 合金纤维化增韧机理分析

基于合金的形态,作者认为,DBAE-*g*-PE 增容的 PC/PE 合金出现的超常增韧现象不同于弹性增韧和刚性有机粒子增韧,属于尚未见报道的一种新型的增韧机制,即纤维化增韧,其增韧过

程,可用图 3 所示的模型来说明.因 PC 的热收缩率较 PE 小,当 PC/PE 合金从成型温度(约 260℃)冷却至室温的过程中,PE 较 PC 收缩得多,结果 PE 紧紧地包裹住 PC 粒子(或纤维),两相间形成较大的压应力,如图 3(a)和 3(a')所示.当合金受到外界强烈的冲击应力时,基体 PE 即

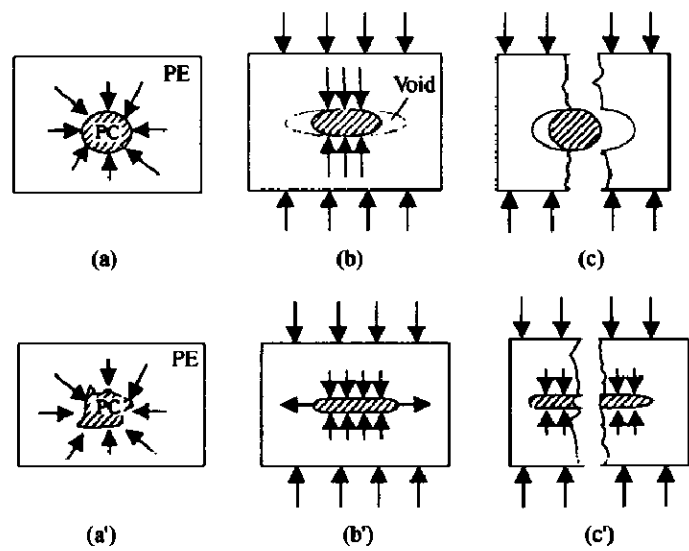


Fig. 3 Diagram of the process of fibre formation based toughening
a, b and c: the fracture process of the neat PC/PE alloy sample;
a', b' and c': the fracture process of the compatibilized PC/PE alloy sample with DBAE-g-PE;
a and a': the original morphologies of the samples;
b and b': the deformed morphologies of the samples;
c and c': the fractured morphologies of the samples

发生变形,同时将应力传递给 PC 粒子,且因 PE 变形,PE 与 PC 之间有相对滑动的趋势.因此 PC 粒子受到两方面的压应力,并随基体 PE 产生一定的变形,如图 3(b)和 3(b')所示.对于未增容的合金,由于两相界面作用较弱,PC 粒子与 PE 基体的界面产生相对滑动,结果 PC 粒子的变形量极小(甚至是弹性变形),粒子两端出现因相对滑动而形成的空隙(图 3b);对于用 DBAE-g-PE 增容的体系,因两相界面作用力极强,界面作用力阻止了基体与粒子间的相对滑动,致使 PC 粒子随 PE 发生了较大的塑性变形,形成纤维,且纤维两端与基体之间无孔隙出现(图 3b').随着强烈的冲击力继续作用,基体 PE 产生更大的变形,直至破坏.此时,未增容的合金,因界面缺乏作用力,PC 粒子不会破坏,仍保持原形(球形)或有极小变形(图 3c),增容的合金因界面被增容剂紧紧粘接在一起,相互作用力极强,致使本已具有较大变形的 PC 纤维随基体一起断裂破坏(图 3c').断裂的同时,耗散较多的能量.因此增容的合金因分散相粒子纤维化吸收大量的能量而表现出超常的增韧现象.该过程耗散的能量可用(1)式表示:

$$E_I = E_{ym} + E_{yd} + E_{bm} + E_{bd} + E_0 \quad (1)$$

式中, E_I 为总冲击耗散能; E_{ym} 为基体屈服变形耗散的能量; E_{yd} 为分散相屈服变形形成纤维耗散的能量; E_{bm} 为基体断裂耗散的能量; E_{bd} 为纤维断

裂时耗散的能量; E_0 为其它形式耗散的能量.对于未增容的体系, E_{bd} 为 0, E_{yb} 极小,而对于增容的体系, E_{bd} 和 E_{yb} 极大,因此体系出现甚高的韧性.由此可见,出现纤维化增韧的条件主要有:(1)在受冲击之前基体与分散相之间有一定的压应力,此应力与在冲击时的冲击力共同作用使粒子产生一定的变形;(2)基体与分散相界面应有极强的界面作用力,从而基体在受冲击过程中,在界面作用力促使下,粒子能产生较大的塑性变形,形成纤维,且纤维随基体一起破坏.另外,不难想象,若分散相粒子本身有一定的变形,呈长条状或纤维状,将更有利于出现纤维化增韧.不过,出现纤维化增韧与 PC 含量多少也有关系,若体系中 PC 含量较少,分散相尺寸太小,又均以球形粒子存在,不利于分散相粒子塑性变形,即使有一些变形,产生耗散能,但因分散相含量太少,对总的冲击耗散能(E_I)贡献小;另一方面,若体系中,分散相含量太多,尽管加有增容剂,但相畴仍太大,在同等的应力作用下,粒子难于变形及变形后断裂,同时,分散相含量增多,基体的含量太少,使合金试样本身所能达到的弯曲变形量大大降低,从而使因基体变形而施加给分散相粒子的应力也大大降低,因此这也使分散相粒子难于塑性变形.这一点可比较图 2 中(b)与(c), (b')与(c')的形态可看出, (c')中的纤维数量远比(b')中少,所以分散相含

量高的合金吸收的塑性能也不很大. 因此, PC 仅在一定含量(约 15 份)范围内才出现显著的纤维化增韧.

当然, 纤维化增韧机理还存在一些不足之处, 如还应通过其它方法证实分散相受冲击过程中成

纤后断裂, 还应对成纤作定量分析. 不过, 纤维化增韧作这一种新的增韧现象, 不管在理论上, 还是对开发新型的高韧性聚合物材料都具有较为重要的意义.

REFERENCES

- 1 Bucknall C B. Toughened Plastics. London: Applied Science Publishers, 1997. 1~20
- 2 Kurauchi T, Ohta T. J. Mart Sci, 1984, 19: 1699~1709
- 3 Koo K K, Inoue T, Miyasaka K. Polym Eng Sci, 1985, 25(12): 741~746
- 4 Mekhilef N, Ait-Kadi A, Aji A. Polym Eng Sci, 1992, 332: 894~898
- 5 Engdo S, Min K, White J L, Kyu T. Polym Eng Sci, 1986, 26: 45~53
- 6 Feng J M, Li Z M, Yang M b. Polym Materials Sci and Engn, 1998, (6): 144~149
- 7 Favis B D, Therien D. Polymer, 1991, 32: 1471~1480
- 8 Yang Mingbo, Li Zhongming, Feng Jianmin. Polym Eng Sci, 1998, 38(6): 879~885
- 9 Li Zhongming(李忠明), Yang Mingbo(杨鸣波), Feng Jianmin(冯建民). Polymeric Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 1997, 13: 114~119
- 10 Yang Mingbo(杨鸣波), Li Zhongming(李忠明), Feng Jianmin(冯建民). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (1): 113~117

PHENOMENON OF FIBRE FORMATION BASED TOUGHENING IN PC/PE ALLOY COMPATIBILIZED WITH DIALLYL BISPHENOL A ETHER GRAFTED POLYETHYLENE

LI Zhongming, YANG Mingbo, FENG Jianmin, HUANG Rui

(Department of Polymer Materials and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The present article dealt with employing o, o'-diallyl bisphenol A ether (DBAE) grafted polyethylene (DBAE-g-PE) as a compatibilizer to improve the compatibility of the polycarbonate/polyethylene alloy. An amazing toughening phenomenon was observed in the alloy containing 15phr PC and 5phr DBAE-g-PE through testing the impact strength and the critical strain energy release rate(G_{IC}). The results from the fracture surfaces of the polycarbonate/polyethylene alloy observed by a scanning electron microscope (SEM) indicate that the neat alloy without compatibilizer displayed a brittle fracture morphology, while for the alloy compatibilized with DBAE-g-PE, both matrix and dispersed phase had high surfacial contact, and the dispersed polycarbonate particles were plastically deformed into fibres, which was brought out because of the impact compressure exerted by the PE matrix in the process of impacting and the excellent compatible effect between PC and PE caused by the compatibilizer, DBAE-g-PE. A fibre formation based toughening mechanism was presented, combined with a structural diagram, to analyze the amazing toughening phenomenon in the compatibilized polycarbonate/polyethylene alloy.

Key words Diallyl bisphenol A ether grafted polyethylene, Polycarbonate/polyethylene alloy, Amazing toughening phenomenon, Fibre formation based toughening mechanism