

壳-核结构增韧剂超高增韧非晶共聚酯的形貌和形态*

于中振 雷 鸣 欧玉春 杨桂生

(中国科学院化学研究所分子科学中心工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 研究了马来酸酐接枝的壳核结构增韧剂(TPEg)对非晶热塑共聚酯(PETG)的增韧和增强效果,并与马来酸酐接枝的纯橡胶类增韧剂(POEg)作了对比. TPEg 对 PETG 具有显著的增韧效果,当 TPEg 含量由 5% 增加到 10% 时,共混物就可以发生由脆性到超高韧性的快速转变. 而 POEg 虽然也可以使 PETG 发生由脆性到韧性的快速转变,但转变是在较高的增韧剂含量下发生的,这意味着共混物的抗张强度和模量损失更多. 利用扫描电镜观察、分析了随增韧剂含量的增加,共混物的形貌、形态的演化过程. 共混物的缺口冲击韧性与其形貌、形态之间存在很好的对应关系.

关键词 韧性,形态,共混物,非晶热塑共聚酯,增韧剂

尼龙、热塑性聚酯等工程塑料的增韧及其增韧机理的研究一直倍受重视. 到目前为止,对尼龙的超高增韧及其机理的研究已相当深入^[1~7]. 通常所用增韧剂为马来酸酐或丙烯酸类单体与聚烯烃类橡胶的接枝共聚物. 这类纯橡胶增韧剂虽然可以显著地提高尼龙的缺口冲击强度,但确使尼龙的抗张强度和模量损失过多. 前文^[7]制备了一种马来酸酐官能团化的、具有以半结晶性塑料为核、橡胶为壳结构的新型增韧剂(TPEg),该增韧剂与纯橡胶类增韧剂相比,不仅可以超高增韧尼龙,而且还尽可能地减少了尼龙强度和模量的降低. 本文利用这种增韧剂尝试增韧非晶共聚酯,并就增韧效果、韧性与缺口形貌形态的关系进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料

所用非晶共聚酯(PETG),来自美国 Eastman 公司,其力学性能见表 1. 增韧剂(TPEg)为马来酸酐接枝的聚乙烯-辛烯弹性体(POE)/半结晶性塑料共混物;另一种增韧剂(POEg)为马来酸酐接枝的聚乙烯-辛烯弹性体,接枝率均约为 1wt%,其制备方法参见文献[6,7].

1.2 样品制备

干燥好的 PETG 与 TPEg 组分按一定配比在 SHJ-30 双螺杆挤出机上共混、造粒,机筒各段温度为 235→235→240→245℃(机头),螺杆转速为

250rpm. 所得粒料经干燥后在 SZ-160/80NB 注塑成型机上注塑成分别用于冲击、拉伸和弯曲试验的标准样条.

1.3 力学性能测试

拉伸和弯曲试验分别按国家标准测试方法 GB1040-79 和 GB1042-79 在 Instron 1122 万能材料试验机上进行;冲击试验按 GB1843-80 在 CSI-137C 冲击试验机上进行.

1.4 SEM 观察

PETG/TPEg 共混物的室温缺口冲击断面经喷金处理后用 Hitachi S-530 扫描电子显微镜(SEM)观察其形貌、形态以及分散相颗粒的大小和分散情况.

2 结果与讨论

2.1 TPEg 增韧效果

图 1 为 PETG 共混物的 Izod 缺口冲击强度随几种增韧剂含量的变化关系. 未接枝改性的增韧剂,包括纯 POE 橡胶、POE 橡胶/半结晶性塑料共混物(TPE),即使含量增加到 20%,对 PETG 的增韧也不明显. 而新型增韧剂(TPEg)对 PETG 具有非常显著的增韧效果,当 TPEg 含量由 5% 增加到 10% 时,共混物发生了由脆性到超高韧性的快速转变. 转变后的缺口冲击强度为 948J/m,是纯 PETG 基体的 63 倍. 转变在如此低的增韧剂含量下发生,并且在如此窄的含量范围内完成,确实很值得研究. 与 TPEg 相比,纯橡胶类增韧剂

* 1998-12-11 收稿,1999-02-12 修稿

POEG 虽然也可以使 PETG 发生由脆性到韧性的快速转变,但转变是在较高的增韧剂含量下发生的,这意味着要使共混物的抗张强度和模量损失更多.

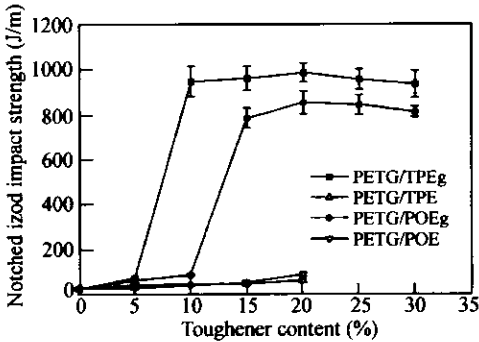


Fig. 1 Notched Izod impact strength versus toughener content for PETG blends

图2、3和4分别为PETG共混物的抗张强度、弯曲强度和弯曲模量随增韧剂含量的变化关系.在同一增韧剂含量下,PETG/TPEg共混体系的强度和模量明显高于PETG/POEg,这应归因于TPEg增韧剂具有的软壳(橡胶)-硬核(半结晶性塑料)结构.根据力学性能加合规则,材料的强度、模量一般是各组分强度、模量的线性加合.在TPEg增韧体系中,半结晶性塑料的存在应有利于材料强度、模量的提高.表1比较了PETG/TPEg和PETG/POEg两体系超韧后的综合力学性能.首先,从组分含量看,使PETG达到超高韧性所需TPEg和POEg的含量不同,前者为10%,而后者为15%;其次,从强度和模量性能看,PETG/TPEg体系要明显高于PETG/POEg体系.两体系以上差别正是体现了TPEg增韧的特点.

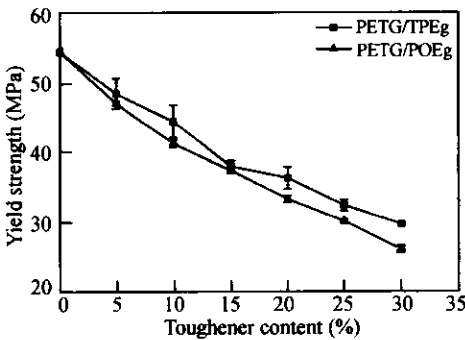


Fig. 2 Yield strength versus toughener content for PETG blends

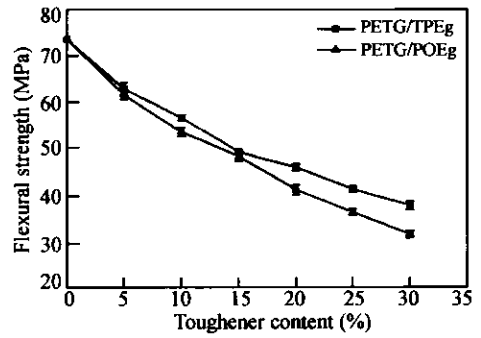


Fig. 3 Flexural strength versus toughener content for PETG blends

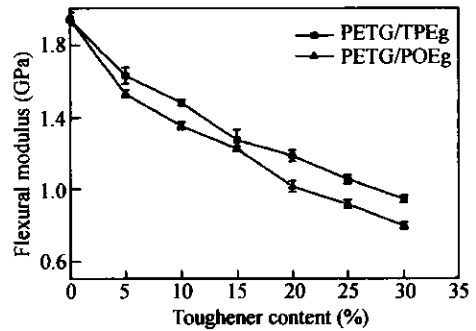


Fig. 4 Flexural modulus versus toughener content for PETG blends

Table 1 Comparison of mechanical properties of super-tough PETG/TPEg blend with those of super-tough PETG/POEg blend

Properties	PETG	PETG/TPEg PETG/POEg	
		(90/10)	(85/15)
Izod impact strength (J/m)	23.5	946.0	782.0
Yield strength (MPa)	54.4	44.4	37.4
Flexural strength (MPa)	73.5	56.4	48.1
Flexural modulus (GPa)	1.94	1.48	1.22

2.2 冲击韧性与形貌、形态的关系

材料的韧脆性总是可以在其冲击断口的形貌、形态上反应出来.一个经缺口冲击的断口表面一般总是可以分为靠近缺口的慢速裂纹扩展区以及随后的快速裂纹扩展区.慢速裂纹扩展区面积的大小往往与材料的缺口冲击韧性相对应.图5为PETG/TPE共混物的缺口冲击断口表面的扫描电镜照片.在低放大倍数下,材料的断口表面(如图5a和5b)平滑,慢速裂纹扩展区不明显,在快速扩展区沿裂纹扩展方向呈分散的羽毛状,表现出脆性破坏特征.在高放大倍数下(如图5c和5d),无论是在慢速裂纹扩展区还是在快速裂纹扩

展区都可以清楚地看到,未经马来酸酐接枝的TPE分散相颗粒尺寸大、TPE与PETG基体的界面粘结差,这应归因于TPE与基体之间差的相容性。TPE经马来酸酐接枝改性后,PETG/TPEg混合物试样靠近缺口处(如图6c)和试样中部(如图6d)在高放大倍数下的扫描电镜照片显示,TPEg分散相颗粒显著细化,说明马来酸酐接枝改善了

体系的相容性。但由于TPEg含量太低(5%),试样在高放大倍数下的照片中并没有表现出基体剪切屈服现象。在低放大倍数下的形貌照片(如图6a和6b)显示试样缺口处的慢速裂纹扩展区面积明显增大,意味着这时材料冲击强度有所提高;但随后的快速裂纹扩展区中明显的羽毛状图案又表明这时材料还远没有达到超高韧性。

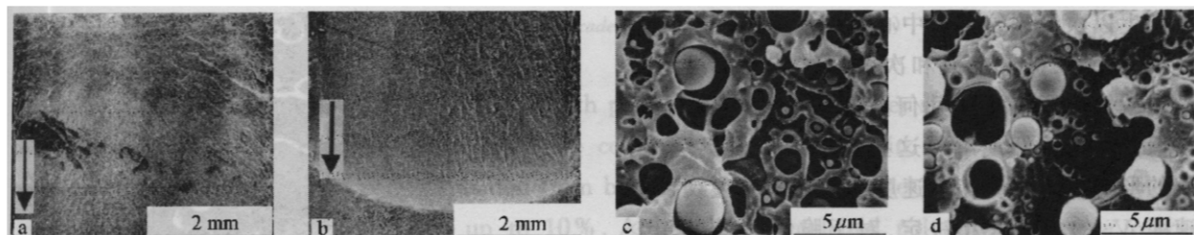


Fig. 5 SEM photographs of impact fracture surface of PETG/TPE(90/10) blend under low (a and b) and high (c and d) magnifications

The arrow represents the propagation direction

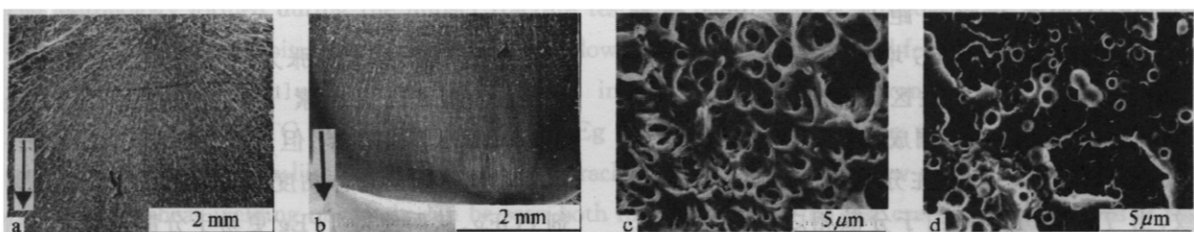


Fig. 6 SEM photographs of impact fracture surface of PETG/TPEg(95/5) blend under low (a and b) and high (c and d) magnifications

The arrow represents the propagation direction

然而,当TPEg含量增加到10%以后,混合物的形貌、形态均发生了明显的改变。如图7所示,在低放大倍数下的SEM照片(如图7a和7b)显示,慢速裂纹扩展区面积显著增大,在快速裂纹扩展区中已没有了羽毛状图案,而更象抛物线状,这是韧性材料的破坏特征。从其高放大倍数下SEM照片可以更清楚地看出,在慢速裂纹扩展区

(如图7c)中发生了显著的空洞化和基体屈服,其快速裂纹扩展区(如图7d)则呈现显著的基体屈服,这种高冲击能量耗散机制的出现与这时材料所具有的超高冲击韧性相对应。材料超韧后的另一特征就是试样横向明显收缩,如图7a和7b所示。

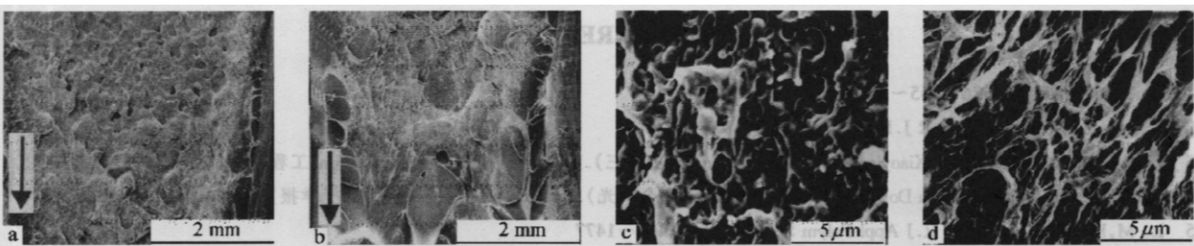


Fig. 7 SEM photographs of impact fracture surface of PETG/TPEg(90/10) blend under low (a and b) and high (c and d) magnifications

The arrow represents the propagation direction

缺口冲击断口表面形貌的形成过程描述如

下:在冲击破坏的初始阶段,由于人造缺口较钝,

主裂纹扩展速度较慢,聚合物分子链来得及塑性形变以适应裂纹扩展,从而形成慢速扩展区.该区域在低放大倍数下显现为平滑、没有什么特征,但在高放大倍数下通常呈现一些特征图案.当主裂纹扩展应力增加到一个临界值时,裂纹扩展失稳和速度进一步加快,从而进入快速裂纹扩展区.这时应力足以活化主裂纹前沿前面的次级裂纹源,使其产生以次级裂纹源为中心向四周扩散的次级应力波.主裂纹扩展前沿和次级裂纹扩展前沿的交叉点就构成了该区的几何图案. Wolock^[8]的应力波理论可以较好地解释这些图案的形成机理.图案的形状由主裂纹扩展速度 V_m 和次级裂纹扩展速度 V_s 的相对大小决定.对于脆性材料, $V_m \gg V_s$, 两裂纹前沿相交而形成羽毛状;对于韧性材料,主裂纹扩展速度减慢,当 $V_m > V_s$, 形成椭圆状;特别是当 $V_m = V_s$, 形状为抛物线状.

Wu^[1]的临界界面间距理论可以用于解释 TPEg 和 POEg 对 PETG 增韧效果的差别.冲击时在试样缺口顶端塑性区的三轴拉应力场作用下,低模量的橡胶相空洞成核,由于垂直冲击方向的主拉应力最大,所以在分散相的赤道区引发银纹.当 T 大于 T_c 时,由于分散相之间距离较大,银纹扩展为裂纹,共混物脆性断裂.当 T 小于或等于 T_c 时,分散相颗粒间基体层减薄,银纹尖端的塑性区相互连通,从平面应变状态转变为平面应力状态,银纹的扩展得到抑制,基体层产生剪切屈服^[9].在图 8 为 PETG/TPEg 和 PETG/POEg 两共混体系在液氮温度下脆断后断面的 SEM 照片.从照片中清楚地测出 TPEg 颗粒平均直径为 $0.25\mu\text{m}$,而 POEg 颗粒的平均直径为 $0.75\mu\text{m}$,可见 TPEg 在 PETG 基体中的分散质量明显优于 POEg.在相同加工条件下,基体与分散

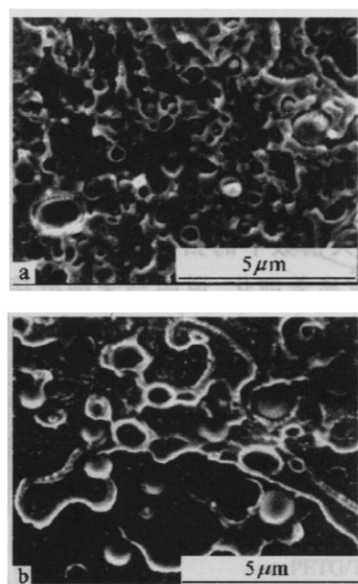


Fig. 8 SEM photographs of freeze fractured surface of (a) PETG/TPEg (90/10) blend and (b) PETG/POEg (90/10) blend

相之间的相容性(界面张力)和粘度比是影响分散相颗粒直径的主要因素^[10].虽然 TPEg 和 POEg 与基体的相容性一样,但 TPEg 中半结晶性塑料的存在使得它的熔体粘度明显低于纯橡胶类增韧剂 POEg,从而使得 TPEg 更易于分散在低熔体粘度基体中^[7].临界界面间距 (T_c)模型可以很好地解释共混物的脆韧转变现象:

$$T_c = d_c \{ (\pi / (6\phi_r))^{1/3} - 1 \} \quad (1)$$

式中 d_c 为临界分散相颗粒直径, ϕ_r 为分散相体积分数.在某一固定增韧剂含量下,增韧剂颗粒直径越小,就越有利于分散相颗粒面间距 (T) 减小并且小于一个临界值 (T_c),从而有利于由脆性向韧性转变的提前发生以及转变后的冲击强度的提高.

REFERENCES

- 1 Wu S. Polymer, 1985, 26: 1855~1863
- 2 Borggreve R J M, Gaymans R J. Polymer, 1989, 30: 63~70
- 3 Liu Mingde (刘明德), Chen Xiaoyin (陈孝银), Shi Diansan (史殿三). Engineering Plastics Application (工程塑料应用), 1993, 21: 12~15
- 4 Wang Xiaodong (汪晓东), Jin Dongji (金东吉), Jin Riguan (金日光). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1996, (4): 494~497
- 5 Lu M, Keskkula H, Paul D R. J Appl Polym Sci, 1996, 59: 1467~1477
- 6 Yu Zhongzhen, Ou Yuchun. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 1711~1718
- 7 Yu Zhongzhen, Ou Yuchun, Qi Zongneng. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1998, 36: 1987~1994
- 8 Wolock I, Newman S B. Fracture Processes in Polymeric Solids, Rosen B, Eds., New York: John Wiley & Sons, 1964. 235~290
- 9 Zhu Xiaoguang (朱晓光), Qi Zongneng (漆宗能). Chin J Mater Res (材料研究学报), 1997, 11: 623~638
- 10 Wu S. Polym Eng Sci, 1987, 27: 335~343

IMPACT FRACTURE MORPHOLOGY OF COPOLYESTER TOUGHENED WITH A MALEITED CORE-SHELL IMPACT MODIFIER

YU Zhongzhen, LEI Ming, OU Yuchun, YANG Guisheng

(*State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract A maleited impact modifier (TPEg) with polyethylene-octene rubber shell and semi-crystalline polymer core was used to toughen non-crystalline copolyester (PETG) resin. TPEg has a significant toughening effect on PETG. A sharp transition from brittle to super-tough states for PETG/TPEg blends occurred when the TPEg content was up to 10%. Although the maleited polyethylene-octene rubber (POEg) also results in a brittle-tough transition, this transition takes place at a higher POEg content indicating that the loss of tensile strength and modulus of PETG blends is more serious. The effects of TPEg on impact toughness of PETG blends are well reflected from their evolution processes of topography and morphology formed during the impact fracture testing. The impact fractured surface of PETG blend with 5 wt% TPEg exhibits a very small area of its slow crack growth region and feather-like markings in its fast crack growth region under low magnification, indicating a brittle appearance. Whereas the impact fractured surface of PETG blend with 10wt% TPEg exhibits a very large area of its slow crack growth region and some parabola-like markings in its fast crack growth region under low magnification. Moreover, an extensive shear yielding of matrix can be seen both in the slow and the fast crack growth regions of the PETG/TPEg(90/10) blend under high magnification. It may dissipate a significant amount of impact energy, thereby responsible for the super toughness.

Key words Toughness, Morphology, Blends, Copolyester, Impact modifier