

# 热塑性高分子材料增韧机理研究进展

周欣

青岛朗夫科技股份有限公司

**摘要:** 各种热塑性高分子材料凭借其自身优秀的机械性能,广泛应用于社会各个领域,但同时也存在一定问题,部分高分子材料因为韧性不足从而影响应用效果,为此需要加强研究。文章先分析了相关研究背景,随后介绍了热塑性高分子材料增韧机理,包括受控液体银纹化、弹性体增韧、刚性粒子增韧、协同增韧以及其他增韧作用,希望能给相关人士提供有效参考。

**关键词:** 热塑性; 高分子材料; 增韧机理

**【DOI】** 10.12252/j.issn.2096-6288.2023.01.159

**引言:** 热塑性高分子材料通过有效增韧能够进一步扩展脆性树脂应用,发展到目前为止,相关热塑性高分子材料在增韧改性方面初步形成大量研究成果,通过系统研究增韧效果,针对增韧剂于特定树脂内的增韧激励进行研究,能够帮助优化材料性能。

## 一、研究背景

在现代技术持续创新发展背景下,医学、建筑、航空、汽车以及电子信息技术等产业对于材料性能有害、减轻质量等方面提出更高要求。热塑性高分子材料因其拥有良好的生物相容性、较高的机械强度、较高耐腐蚀性以及低密度,广泛应用于不同行业领域,像是聚甲基丙烯酸甲酯PMMA这一材料普遍应用于微流体、高速捕捉目标、全景成像、内窥镜以及可穿戴设备等领域当中。聚醚醚酮PEEK拥有良好自润滑性、机械特性,普遍会和各种碳纤维以及玻璃混合制作增强材料,在汽车轴承、人工骨、密封零件等领域广泛应用。聚酰亚胺热塑性PI材料拥有良好综合性能,可以联系不同目的灵活选择,普遍应用到航空以及微电子领域。具体如下图所示,三

种热塑性高分子材料相关信息和应用背景<sup>[1]</sup>。

当前,随着热塑性高分子材料的广泛应用,逐渐暴露出各种问题,比如部分热塑性树脂,像是聚乙烯醇、聚苯乙烯、聚碳酸丙烯酯等材料因为冲击强度较低、韧性差,导致其在部分领域应用中受到较大限制,为此需要进一步实施增韧改性处理。热塑性树脂作为高分子聚合物中的主要物质类型,也是相关研究人员实施高分子材料增韧研究核心。通过加强高分子材料的增韧研究,能够进一步优化材料性能,使其满足各项生产要求。

## 二、热塑性高分子材料增韧机理

热塑性树脂属于高分子聚合物中的一种物质类型,也是针对高分子材料实施增韧研究重点内容。在对热塑性高分子增韧材料中,各个组分间构成一种独特两相体系,不同相之间形成或利用相溶剂构成某种强度界面。利用界面能够顺利传输力的功能。处于受外力影响下,使热塑性塑料产生塑性变形问题,吸收相关应力,预防破坏材料,实现增韧目标。

### (一) 受控液体银纹化

利用共混措施在脆性聚合物内添加液态增韧剂,随后基体内的增韧剂便会按照一种液池形式分散开来。处于较高应力作用下,使材料形成银纹。银纹流入液池,液池内各种微小液体快速排出,进入银纹界面。部分局部产生塑性变形的褶皱基于负压影响下快速在褶皱区内吸入微小液滴,该种条件下,液滴发挥出一种龟裂剂功能。褶皱区内融入液滴后基于拉伸力影响下形成银纹,这一工程是受控液体银纹化。液池尽管能够诱发银纹,但却无法使银纹终止。液池尺寸会直接影响材料增韧效果,如果液池尺寸低于临界尺寸条件下,则会形成更大

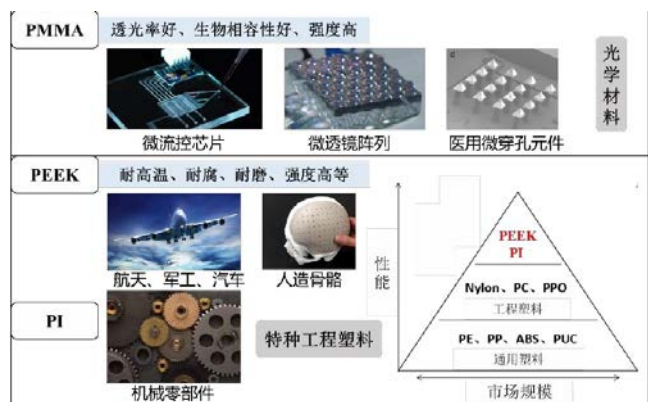


图1 热塑性高分子材料应用背景

增韧效果。在液池尺寸超出临界尺寸条件下,使液池产生缺陷,小液滴排入银纹界面中,产生材料断裂现象,无法实现预期增韧目标。聚合物中分散的液池能够实现银纹化,主要是池内液滴被朝前传播银纹限制于银纹细纹内,基于毛细管力影响下,液滴吸附于银纹细纹对应塑性变形区,增强聚合物塑性流动性<sup>[2]</sup>。

## (二) 弹性体增韧

弹性体增韧机理涵盖空洞化剪切屈服、银纹剪切带、剪切屈服和多重银纹理论等。相关理论内多重银纹理论是其中最早提出的。在相关研究持续深入发展背景下,使得相关理论得到不断补充、扩展和完善。弹性体对应增韧机理具体分为弹性体空化、界面剥离以及Wu氏渗透理论。其中弹性体空化即弹性体在实施增韧聚合物中,集体内各种分散化弹性体粒子,就像橡胶基于受力下变成应力集中物,假如弹性体和基体之间拥有较高黏结强度,该种条件下弹性体中容易产生空洞化现象,导致剪切带以及银纹,消耗大量能量,能够提升材料韧性。此外,弹性体粒子能够对银纹发展实施合理控制,对银纹进行及时终止,避免其进一步演化为破裂纹。总而言之弹性体粒子不但会引发剪切带以及银纹,同时还可以有效控制银纹恶化,避免形成裂纹,从而增强材料整体韧性。粒子中产生空化属于弹性体和气泡、玻璃微珠等产生银纹的主要差异。

界面剥离方面,处于橡胶增韧聚合物中,如果界面强度小于橡胶强度,于界面位置产生空化、剥离现象。橡胶和脆性聚合物基体之间存在较大弹性差异。基于冲击力影响下,橡胶成为应力集中物,使橡胶内三轴应力不断发展。因为橡胶和集体两者界面黏附强度相对较低,基于三轴应力影响下容易出现界面剥离,而非于橡胶内部产生空化。在界面剥离中,局部会释放出三轴张力,改变剥离区内对应基体应力状态,增加变形概率,产生剪切屈服。Wu氏渗透理论,不同于弹性体空化以及界面剥离,并非从弹性体以及基体界面强度入手,而是围绕两个临近弹性体粒子间隔作为研究目标。在粒子间隔超出某临界值条件下,对应弹性体粒子相关应力场几乎不会对其他粒子产生任何影响,体系总应力场属于不同弹性体粒子应力场简单叠加,对应基体几乎不会产生

塑性变形问题。在粒子间隔低于特定临界值条件下,临近弹性体粒子附近应力场会互相叠加、互相影响,使基体产生较大塑性变形,弹性体对于基体形成增韧功能。因为能够测量粒子间距,这一理论逐步从增韧机理定性分析转化为定量研究,提高整体科学性。

## (三) 刚性粒子增韧

有机刚性粒子对应增韧机理类似于弹性体增韧研究方法,有机刚性粒子增韧能够主要分成高低两种界面强度状况。在基体界面强度和刚性粒子中,体系处于拉伸力影响下,刚性粒子和基体界面形成静压强,由于两者泊松比以及杨氏模量存在较大差异,从刚性粒子赤道面中形成冷拉屈服,提升了复合材料整体韧性。在刚性粒子和基体界面强度较低条件下,对应界面处出现剥离,提升复合材料整体韧性。无机刚性粒子对应增韧机理,无机刚性粒子主要基于下列作用实施高聚物增韧,第一是刚性粒子起应力集中物功能,进一步形成微裂纹,促进周围高巨物出现屈服。第二是无机刚性粒子脱粘。第三是在微裂纹和无机刚性粒子接触后,会形成钉扎-攀越现象,限制微裂纹和银纹硬化、扩展。从某种层面分析,这一机理和弹性体空化现象十分相似,分散相都会引发或终止微裂纹与银纹。其中主要差异是,刚性粒子仅会使附近高聚物形成银纹,至于粒子内则不会产生空化现象。无机纳米粒子实施PVC改性属于近几年诞生的全新技术。纳米粒子拥有一种特殊的量子效应、体积效应以及表面效应。通过碳酸钙纳米级粒子实施PVC改性能够发挥出增韧、增强多种功能。结合相关研究分析,对比分析纳米级和微米级对应碳酸钙粒子对PVC基体的增强和增韧功能。处于碳酸钙纳米级粒子用量处于10%条件下,整个体系冲击强度和PVC基体树脂比起来扩大3倍左右。该种条件下,体系进入最大拉伸强度,达到58MPa,和基体比起来提升11MPa。微米级碳酸钙粒子对应增韧体系尽管在抗冲击能力方面有所提升,但对应拉伸强度变化较低。无机纳米粒子整体分散性会直接影响共混体系综合性能。随着纳米粒子增加,会进一步扩大体系内部分散难度,容易形成粒子团聚现象,引发体系应力集中。在体系处于外力影响下,团聚粒子会产生互相滑移,降低整个体系性能。

不管是无机刚性粒子或是有机刚性粒子，在高聚物增韧中，因为刚性粒子存在较高模量和较大强度，因此对应制备复合材料在整体韧性得到有效提升同时，对应模量、强度也存在不同程度提升，这也是弹性体增韧处理以及受控液体银纹化无法实现的效果。

#### （四）协同增韧

结合前面内容分析，添加液体增韧剂能够借助受控液体银纹化功能，产生银纹，但不会使银纹终止，刚性粒子增韧能够对银纹进行有效终止。对上述两种增韧机理实施协同应用，能够有效增强聚合物整体韧性。相关研究也证明，在EPDM附近分布大量纳米氧化硅，弹性粒子和刚性粒子协同增韧PP，拥有明显效果。结合氧化硅纳米粒子实施EP体系改性研究分析，借助分散剂混合EP以及纳米粒子，能够改善纳米粒子因为粒径较小以及易团聚现象。相关研究证明，改性体系内，EP呈现连续相，纳米粒子为分散相。纳米粒子通过第二聚集体方式在树脂基体内均匀分散。因为两者拥有良好的黏合性，所以处于冲击下可以对相关冲击能量进行有效吸收，实现增韧目标<sup>[3]</sup>。

#### （五）其他增韧作用

除了上面几种增韧机理之外，联系各类体系差异，还存在某种协同作用，像是改变银纹方形、调整结晶结构尺寸以及黏性拖滞作用等，能够从某种程度上扩大韧性，实现增韧目标。

黏性拖滞作用下，如果界面强度较为适合，且应力作用相对较弱条件下，基体和增韧剂之间充分黏结能够促进应力顺利传输。基于较高盈利影响下，界面部位高分子链段会形成滑动以及脱粘现象，形成较高抵抗应力和应变，最终产生屈服，对应作用属于黏性拖滞作用。基于理论层面分析，如果界面强度较高，增韧剂表层高分子链段在具体移动中便会形成一定限制和阻力，主要从基体内部进行能量耗散，会损伤基体，不利于增韧。这一理论和界面剥离相关增韧机理十分接近，但增韧剂并非单纯限制于橡胶颗粒。通过研究相关增韧原因，总结包括以下几点，第一是增韧剂和基体界面适度结合，基于相对较低应力作用下，使基体内形成微变形，吸收

某些能量，引发屈服。第二是增韧剂处于基体内能够顺畅移动，形成黏性拖滞，优化材料韧性。

改变结晶尺寸与结晶度，将小尺寸增韧剂添加到高聚物基体当中，会对聚集态结构形成一定影响。在增韧剂同步发挥出成核剂功能中诱发结晶，进而缩小结晶尺寸，扩大结晶度，优化整体增韧效果。改变银纹方向作用中，在加入增韧剂后，会发现基体内增韧剂处于随机分散状态，在材料形成大量银纹并不断超前传播和增韧剂接触中，会从某种程度上阻碍银纹发展形成空间。如果增韧剂整体强度较小，银纹尖端流入增韧剂当中，由于增韧剂和基体力学相关性质差异，银纹从基体流入增韧剂内部会出现传播方向偏移。如果增韧剂整体强度较大，银纹会绕过增韧剂持续传播。不论何种方式，增韧剂使银纹传播方向发生改变，实现增韧目标。结合相关亚麻纤维PLA增韧研究分析，亚麻纤维能够对银纹传播过程形成某种限制和阻碍，从而转变银纹传播方向，这也是亚麻纤维PLA增韧主要原因之一。体系内假如基体与分散保持某种特殊结构，像是核壳结构、海海共连续以及多重堆砌等，都会大范围提升材料韧性<sup>[4]</sup>。

结语：综上所述，通过深入研究热塑性高分子材料，能够对材料结构、性能开展深入研究，进而综合探讨材料受力过程中和外力对抗所产生的形变现象。增韧机理研究能够为后续增韧剂筛选、添量控制以及增韧效果提升具有重要意义，为此需要针对增韧机理深入进行科学化、系统化和定量化研究。

#### 参考文献

- [1] 赫兰蓄. 热塑性高分子材料麻醉面罩密封性能研究[J]. 粘接, 2023, 50(04): 71-74.
- [2] 肖铭. 聚乙烯醇与天然高分子材料复合改性研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2023, 31(03): 33-36.
- [3] 马忠云, 张宏. 新型高分子复合管在湿法脱硫石膏浆液输送系统的应用研究[J]. 电站系统工程, 2022, 38(04): 39-42.
- [4] 栾玉, 任丹. 横晶层对天然纤维增强聚合物复合材料力学性能影响的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(05): 5195-5198.