

共混 / 填充高分子复合材料界面力学行为 实验研究进展*

白树林^{1,†} 陈建康² 王建祥³

¹ 北京大学工学院先进材料与纳米技术系先进复合材料中心, 北京 100871

² 宁波大学力学与材料科学研究中心, 宁波 315211

³ 北京大学工学院力学与空天技术系, 北京 100871

摘要 本文首先介绍了高聚物复合材料界面微观结构的特点和界面破坏的微观形式, 在此基础上, 详细回顾了粒子填充高分子复合材料和共混高分子合金两类材料的界面力学性能实验研究的进展, 总结了研究粒子 / 基体界面力学性能的实验方法和用这些方法获得的实验结果. 介绍的实验方法从宏观拉伸实验到细观在位拉伸实验, 从定性的断口形貌分析到定量的界面强度和粘结能计算, 从不同层次和角度阐述了研究界面性能各种方法的优缺点. 最后, 作者根据综合分析的结果, 指出了实验研究界面力学性能遇到的主要困难来自实验仪器的局限性和实验方法的匮乏性. 为了获得可靠的界面性能, 一方面应该设计出利于表征的界面, 另一方面需要在实验技术上有所创新. 相信该文对于深入了解和研究共混 / 填充高分子复合材料的界面问题, 以及其它类型材料的界面问题具有一定的借鉴意义.

关键词 共混 / 填充高分子复合材料, 界面性能, 实验研究

1 引言

高分子界面科学是 20 世纪初发展起来的一门学科, 早期是在表面化学中开始涉及与高分子有关的界面现象, 比如高分子膜及其黏结问题. 随着高分子科学和合成材料的发展, 特别是出现了多组份、多相和非均匀相结构的高分子复合材料之后, 人们对高分子界面问题更加关注, 从而诞生了一门新兴学科——高分子界面科学. 该门科学一方面揭示了高聚物合金体系界面粘结的基本机理, 另一方面为界面设计提供指导.

大体上可以将高分子界面的研究分为 3 个领域: 界面化学、界面物理和界面力学. 界面化学主要涉及界面反应、分子运动规律和界面的化学连接; 界面物理是关于界面或界面相的几何形貌、几何尺寸和密度等问题. 界面力学包括界面的黏结强度、黏结

能、断裂韧性和弹性模量等力学量的测定和它们对宏观力学性能和微观损伤机理影响的预测. 限于文章的篇幅和作者的专业背景, 本文重点回顾了界面力学方面的实验研究成果, 有关界面力学的理论研究成果将在本系列的第 2 篇文章中加以介绍.

2 界面的改性和微观结构

无论是粒子填充, 还是共混高分子复合材料, 由于分散相和基体相经常不相容, 导致界面粘结一般都很薄和很弱. 对于共混高分子复合材料来说, 形成的分散相粒子常常比较粗大, 粒子的形状不规则. 而且在两个组成相含量相近的情况下, 还会出现“Salami”结构, 即在尺寸比较大的分散相的内部还存在基体相粒子. 对于这些材料, 在外力的作用

收稿日期: 2005-09-02, 修回日期: 2006-06-06

* 国家自然科学基金 (10272005, 10172074) 以及教育部新世纪优秀人才计划资助项目

† E-mail: slbai@pku.edu.cn

下很容易引起界面的开裂,使得损伤过早地发生,从而导致材料力学性能的下降.因此,为了提高整体的材料性能,比如提高拉伸强度和冲击韧性,需要采取各种处理方式来改性界面.界面经过改性后,不仅组成相之间的相容性得到加强,从而提高了界面的黏结性能,而且对于共混高分子复合材料来说,还导致材料内部的微观结构也发生了变化. Gutovski 等^[1,2]对于界面改性和界面黏结情况进行过详细的总结.

界面的改性往往需要使用界面改性剂.根据对材料组成相进行的化学分析,选用合适的界面改性剂,使得改性剂在填充相和基体之间形成一个界面相.改性剂既与基体发生反应,又与填充相发生反应.或者说,其分子链可以穿进临近相形成物理缠结,也可以与基体和粒子发生化学反应,从而形成强的化学连接.界面改性剂可以是双嵌段聚合物(diblock)、三嵌段聚合物(triblock)、无规聚合物(random polymer)和梳状聚合物(comb polymer).通过使用界面改性剂可以达到3个目的^[3]:(1)减小界面张力;(2)从空间上固定住分子颗粒以阻止聚结;(3)通过增强两相间的联系来提高界面的性能.

对于共混高分子复合材料体系,通常采取两类界面改性方式:一种是添加橡胶类材料(比如SEBS和POE等),添加的橡胶会包覆在分散相的表面,形成柔性的界面层,也可能以分散相的形式分散于基体中.这类材料的韧性好,刚度差.另外一种方式是添加

基体高分子的接枝物,可以大大改善两种高分子的相容性,从而使得分散相细化,界面结合更好.例如对于PP/PA6体系,往往添加马来酸酐接枝聚丙烯(PP-MAT).不同的界面改性剂导致形成的界面相的厚度不同. Hermes 等^[4]利用中子反射技术(neutron reflection)测得不相容的聚乙烯和聚苯乙烯共混物的界面厚度仅为30Å.通过使用界面改性剂,界面层的厚度会大大增加.而界面厚度的增加与改性剂的种类密切相关.利用中子反射技术也可以研究改性剂对界面厚度的影响规律^[5,6].此外,界面改性剂导致分散相尺寸的减小^[7,8],这与改性剂的分子量和几何结构相关.

对于粒子填充高分子复合材料,通常也存在两种界面的改性方式:一种是用小分子材料来处理粒子,然后再与基体共混.比如用硅烷处理玻璃微珠,然后填入到高密度聚乙烯中制成粒子填充复合材料.这样处理后界面的结合强度很高.另外一种是用橡胶包覆粒子,然后再与基体共混.其结果是形成壳-核结构,即橡胶壳包覆粒子核.对于CaCO₃填充高分子体系,就经常采用添加橡胶的方式.图1中示意画出填充粒子表面不同的分子结构.这里给出的是界面化学反应的5种可能模式,每种模式对应于不同的界面结构和性能.实际上,可以将界面结合分成以下两种机制:一种是物理缠结(physical entanglement),另一种是化学连接(chemical bonding).

对于粒子填充半晶高分子复合材料,由于粒子

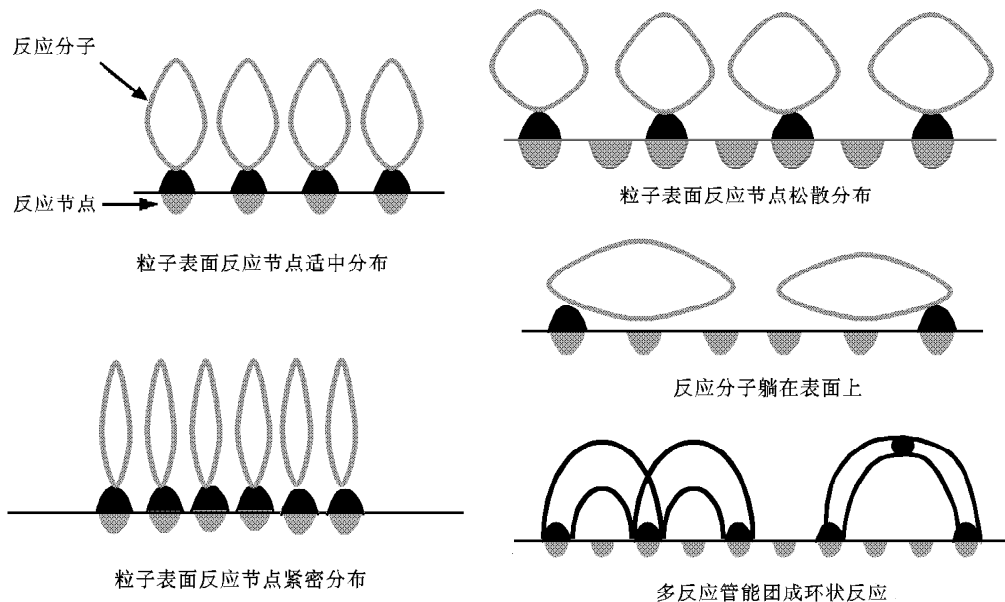


图1 依赖于表面吸收分子功能和粒子表面反应点密度的不同的界面结构^[9]

的添加影响基体材料的结晶行为,因此界面相的微观结构比较复杂. Muratoglu 等^[10]的研究发现,在

PP/CaCO₃体系中,在CaCO₃粒子周围形成了基体材料结晶的择优取向.界面区域的结晶片层垂直于

界面方向排列. 在此区域之外是晶态和非晶态的混合物. 这种特殊的界面相结构无疑决定了材料的微观变形机制, 以及影响其宏观力学行为. Jandt 等^[11] 利用摩擦力显微镜也观测到了界面区域的片层结构.

3 界面变形和破坏的 3 种微观机制

对于共混高分子复合材料, 界面之间的连接是靠穿过界面的分子链实现的, 因此界面的粘结性能取决于穿过界面的分子链的数目 (或者称作分子链面密度), 以及分子链的长度. 实际上, 控制界面断裂行为的最重要的因素包括: 分子链的长度, 分子链面密度, 单根分子链的拉伸强度和断裂能. 有关这方面

的研究已经有众多的文献报道^[12~18]. 按照界面上分子链密度的递增趋势, 双相高分子粘结材料的界面存在如下 3 种破坏机制: (1) 当分子链密度很小和很短时 (图 2(a)), 分子链被拔出 (pull-out); (2) 当分子链密度较大和较长时 (图 2(b)), 分子链被剪切 (scission); (3) 当分子链密度很大和较长时 (图 2(c)), 在裂纹尖端形成银纹 (crazing).

对于粒子填充高分子复合材料, 一般情况下界面层厚度非常小, 在纳米量级, 所以认为不存在界面相. 不管是弱界面, 还是强界面, 破坏被认为是在粒子 / 基体的界面上发生. 如果是壳-核结构, 由于存在两个界面, 即粒子 / 界面相界面和界面相 / 基体界面, 破坏机理比较复杂, 破坏可能在任何一个界面处发生.

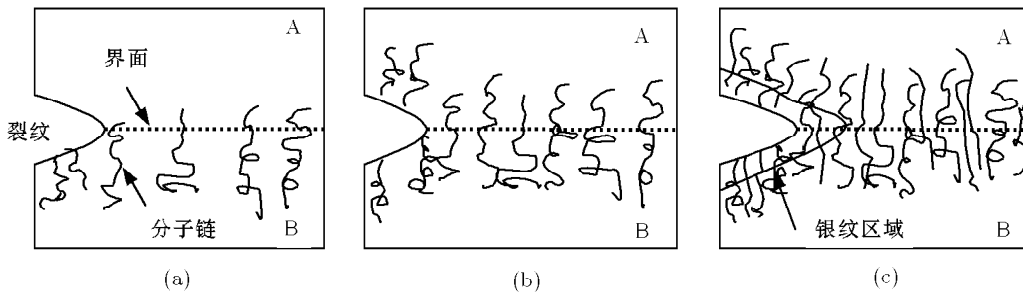


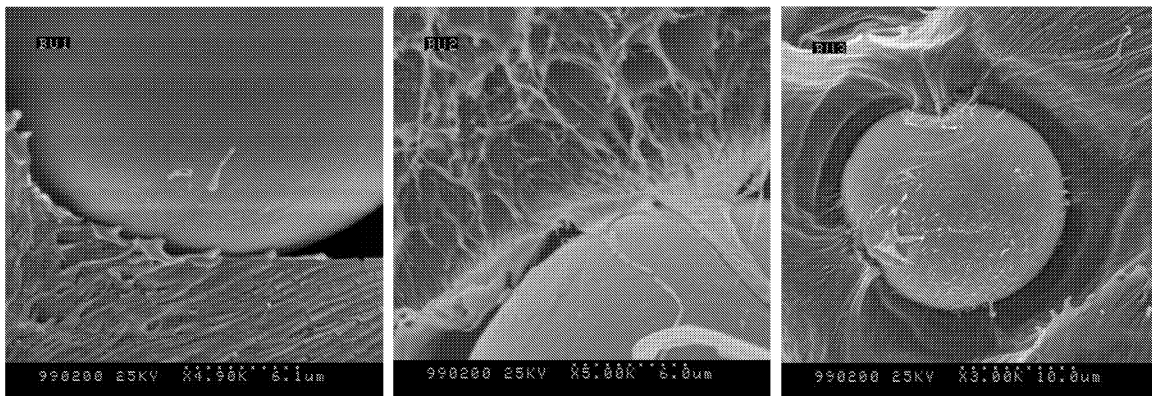
图 2 带缺口裂纹的 A, B 双相材料界面破坏的 3 种模式^[2]

4 粒子填充高分子复合材料界面的实验研究

4.1 界面力学性能的定性研究

借助于扫描电子显微镜下的试样断口分析, 并结合拉伸和冲击性能实验数据, 可以定性地判断界面黏结性能的好坏. 对破坏断口的直观观测可以发现暴露出的粒子的表面光洁度有所不同. 假如粒子

表面粗糙, 且边界仍然与基体形成良好的粘结, 则说明界面的粘结效果好——即界面的黏结强度高. 反之, 如果粒子表面光滑, 并且已经明显与基体分离, 则说明界面粘结很弱. 这种直观的判断方法无论对纤维增强复合材料, 还是粒子填充复合材料, 都得到了广泛的应用. 图 3 中给出玻璃微珠填充高密度聚乙烯体系的 3 种界面黏结状况的扫描电镜断口照片, 从粒子与基体的界面处可以明显看出界面黏结状况的差别.



(a) 弱界面, $\sigma_b=18.5$ MPa

(b) 中等界面, $\sigma_b=18.3$ MPa

(c) 强界面, $\sigma_b=20.4$ MPa

图 3 带玻璃微珠填充高密度聚乙烯的扫描电镜断口形貌

拉伸强度和冲击韧性数值的大小也同样能够反映出界面粘结性能的好坏. 对于一种复合材料体系, 选定了同种的基体材料和填充粒子, 采用了相同的制备工艺, 但是使用了不同种类和不同浓度的界面改性剂, 制备出的复合材料性能的差异应该主要来自于界面结构和性能的变化. 因此, 从宏观性能可以定性地反推出界面粘结的好坏, 这种方法简单实用. Li 等^[19]的研究给出了界面黏结情况的定性描述, 其它作者也有类似的研究结果报道^[20,21].

4.2 界面性能参数 B

为了将粒子填充复合材料的拉伸强度或屈服强度与界面的性能联系起来, Turcsanyi 等^[22]提出了一个经验公式

$$\sigma_{yc} = \frac{1 - V_f}{1 + 2.5V_f} \sigma_{ym} \exp(BV_f) \quad (1)$$

其中, σ_{ym} 和 σ_{yc} 分别代表基体和复合材料的屈服强度, V_f 是粒子的体积分数. 在公式 (1) 中引入了一个无量纲参数 B . 研究表明, B 值越大, 界面黏结强度越大. 在实验研究中, 已知粒子的体积分数 V_f , 通过拉伸实验可以确定 σ_{ym} 和 σ_{yc} , 然后在坐标轴上画出 $\ln(\sigma_{yc}/\sigma_{ym})$ 对应不同的 V_f 值的实验数据点, 这些数据点的回归直线的斜率即是 B 值.

Pukanszky^[23] 将变形过程中试样截面尺寸的变化和基体材料的应变硬化考虑进去, 对公式 (1) 进行

了修正. 修正后的公式为

$$\sigma_T = \lambda^n \frac{1 - V_f}{1 + 2.5V_f} \sigma_{Tm} \exp(BV_f) \quad (2)$$

这里 σ_T 和 σ_{Tm} 分别代表复合材料和基体的拉伸强度, $\lambda (= L/L_0)$ 是试样的相对伸长, L, L_0 分别是试样拉伸后和拉伸前的标距长度, n 是基体材料的硬化指数.

Xie 等^[24] 对玻璃微珠 (GB) 填充聚苯醚 (PPO) 体系的研究结果列于表 1 中, 其中 σ_b 代表拉伸强度. 表 1 中数据反映出粒子经过表面处理后, 复合材料的 B 值增大. 拉伸实验表明拉伸强度有所提高, 说明界面的黏结强度有所提高. 定性的显微观测也证实了界面黏结状况的改善. 这种以 B 值大小来判断界面黏结性能的方法忽略了粒子分散性的影响, 以及粒子之间的相互作用. 从式 (1) 和式 (2) 的形式上可以看出 σ_{yc} 和 σ_T 应该随 B 值的增加而增加. 说明拉伸强度随界面黏结强度的提高而提高. 这与上节的‘界面力学性能的定性研究’的讨论相一致. 这种方法实际上是从宏观拉伸性能反算出界面参数 B 值. 当复合材料界面给定时, 拉伸强度与粒子的 V_f 密切相关. 并且当 V_f 很高时, 由于粒子间的相互作用增强, 材料的脆性增加, 拉伸延伸率降低, 使得拉伸强度不再进一步提高^[25].

表 1 描述各种 PPO/GB(聚苯醚 / 玻璃微珠) 复合材料相互作用的参数^[24]

材料	玻璃微珠表面处理	B	σ_b/MPa
PPO/LGB(85/15)	未处理	2.71	46.9±0.3
	苯乙烯原位聚合	3.03	48.4±0.3
	乙烯三乙氧基硅烷 / 苯乙烯原位复合聚合	3.22	49.3±0.2
PPO/SGB(85/15)	未处理	3.20	49.2±0.6
	乙烯三乙氧基硅烷 / 苯乙烯原位复合聚合	3.72	51.7±0.3

针对玻璃微珠填充环氧树脂体系, Lee 等^[26] 还提出了两个与界面强度相关的量: $2r_{de}$ 和 $e_{0.8E}$. 其中, $2r_{de}$ 代表带缺口 3 点弯曲梁断面上界面脱黏区的尺寸, 可以借助光学显微镜或扫描电镜测得. $e_{0.8E}$ 代表拉伸实验中, 拉伸模量降低至初始模量的 80% 时的应变值, 它取决于玻璃微珠的承载能力. 该承载能力又能够通过界面脱黏区域的大小反映出来. 因此 $2r_{de}$ 和 $e_{0.8E}$ 之间存在一定的联系. 实验发现, 两者近似成反线性关系, 即 $2r_{de}$ 随 $e_{0.8E}$ 的增加而线性降低. 由于 $e_{0.8E}$ 依赖于界面的黏结强度, 从而可以判断界面脱黏区域随界面黏结强度的提高而降低. 尽管这两个变量都与界面的性能密切相关, 但是目前还无法找到它们与界面性能之间的定量关系. 因此, 它

们也只是定性描述界面粘结好坏的参数.

4.3 界面黏结强度和黏结能

Pukanszky 等^[27] 随后又进一步发展了 Turcsanyi 等人的经验公式, 引入了界面层概念. 他们认为包覆粒子的界面层改变了界面附近区域的应力分布. 假设粒子是刚性的, 并且界面层的性能不是恒定的. 修正后的公式如下

$$\sigma^D = -c_1 \sigma^T + c_2 \sqrt{\frac{W_{AB}\mu}{r}} \quad (3)$$

这里 σ^D 是界面的脱黏应力, σ^T 是复合材料的拉伸强度, μ 是剪切模量, r 是粒子半径, W_{AB} 是两种材料的界面作用能, c_1, c_2 是待定常数.

他们的研究结果显示,脱黏应力随粒子尺寸的增大而迅速降低.但是当粒子尺寸减小到一个临界值之后,脱黏不再发生.研究还发现脱黏应力实际上不依赖于界面层的性能.粒子的部分脱黏导致复合材料的屈服应力与粒子的尺寸相关.

白树林等^[28]完成了扫描电镜下的在位拉伸试验,测定了玻璃微珠填充高密度聚乙烯体系界面脱黏时的远场临界应力.实验中观测到了界面开裂的过程,结合描述应力集中的有限元分析结果,估算了界面的黏结强度.通过比较玻璃微珠的3种表面处理方式,获得比较合理的3种界面的黏结强度.

Gent等^[29]研究了弹性体中添加刚性球体系,获得界面开裂的远场应力随粒子尺寸降低而增加的规律.他们不仅研究了单个粒子的情况,而且还研究了沿拉伸方向排列两个粒子的情况.Gent^[30]进一步研究了刚性球与弹性基体的脱黏问题.假设在粒子/基体界面上存在一个微小的弧形裂纹,在外力作用下,裂纹沿弧形界面扩展.假设在裂纹附近的基

体中存在一个不受力的区域,此区域之外的部分不受界面裂纹的影响.利用Griffith断裂准则,可以获得界面开裂的远场应力 σ_a 与界面黏结的断裂能 G_a 的关系如下

$$\sigma_a = \frac{8\pi G_a E}{3kr \sin 2\theta} \quad (4)$$

E 是基体材料的弹性模量, r 是粒子半径, 2θ 是界面的开裂角, $k(\approx 2)$ 是无量纲常数.基于在位实验测定的界面开裂角随载荷的关系(见图4),并利用公式(4),白树林等^[31]获得了玻璃微珠填充高密度聚乙烯体系的两种界面的断裂能 G_a 分别表示为:0.063 Jm⁻²(中等界面)和0.028 Jm⁻²(弱界面).由于使用的界面耦合剂是小分子材料,而且界面上仅仅存在弱的物理缠结,因此,界面黏结能很低.当界面黏结非常强时,界面裂纹产生和扩展的速度很快,实验上很难控制界面裂纹的扩展,甚至断裂可能会发生在界面附近的基体中.因此,在此种情况下,实验测定界面的强度难度很大.

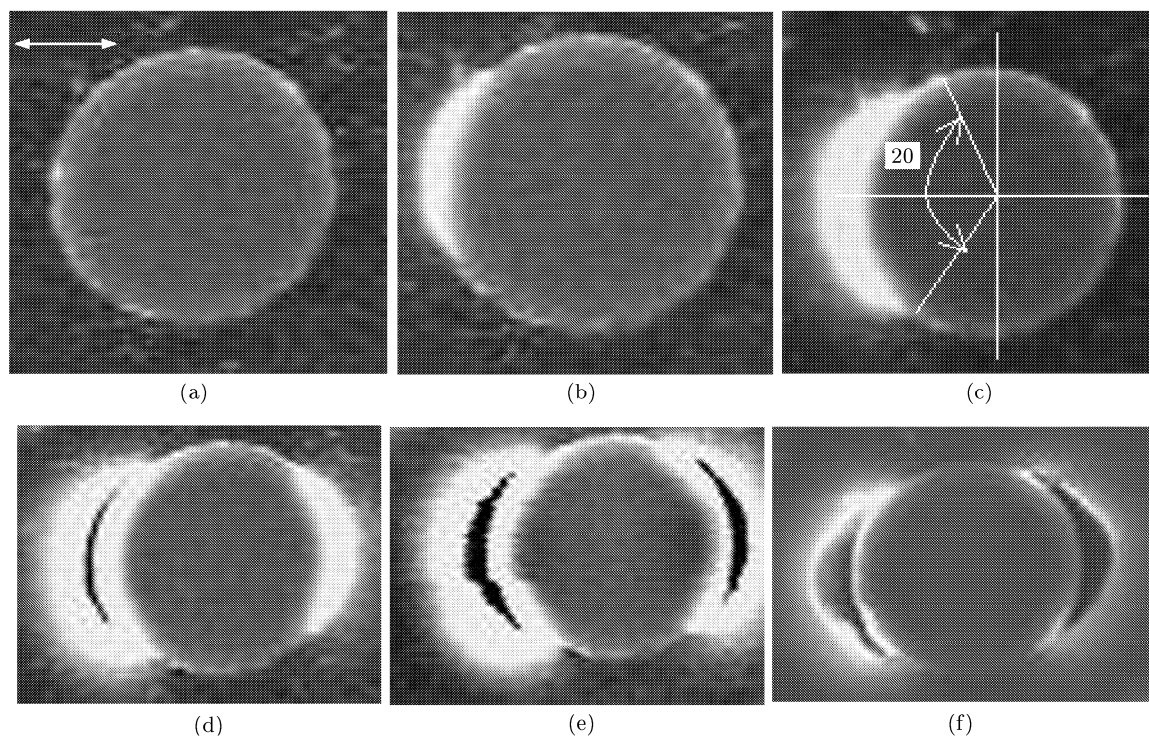


图4 玻璃微珠/聚乙烯体系界面开裂角随外载的扩展过程,(a)至(f)外载不断增加

5 共混高分子复合材料界面力学性能的实验研究

5.1 界面层的形成^[32]

共混双相高分子复合材料中存在3种区域结

构:两个组成相的独立结构和两相之间的界面层.界面层实质上是两种高分子材料的过渡层.两种高分子的分子链相互扩散,在它们之间就形成了一个含有两种分子链的过渡区.过渡区两边存在明显的浓度梯度,过渡区的尺寸——也就是界面层的厚度,一方面取决于两种高分子的相容性,另一方面与分子链的

密度和长度, 以及分子链的活性密切相关. 不相容的高分子材料, 只发生轻微的链段扩散, 因此界面层很薄, 边界清晰. 随着相容性的提高, 界面层变厚, 边界也越来越模糊. 当完全相容时, 就形成了均匀相, 界面消失. 界面层的厚度从数十 Å 到数百 Å. 形成界面的两相之间的黏结力有两类: 化学键连接和次价键连接. 目前尚没有直接测定界面的黏结力的实验研究报道. 以下从宏观和微观两个层次, 介绍测定界面断裂韧性的两种实验方法.

5.2 宏观测定界面的断裂韧性

由于粒子尺寸小(几微米至几十微米), 给观测和在位实验带来极大的困难. 因此, 人们转而寻求间接的、类似于双相黏结材料的研究方法来获得界面的黏结性能, 以此来逼近真实的共混高分子复合材料. 具体的作法是首先将高分子复合材料的两个组成相分别制成表面光滑的板材, 利用界面改性剂涂覆一种材料的表面, 然后将第 2 种材料的平板粘贴在上面. 放入一定的温度和压力环境中进行固化. 为了预制裂纹, 事先将特富龙薄片放置在两个平板之间边缘附近, 形成边缘原始裂纹. 试样的形状和断裂机制如图 5 所示.

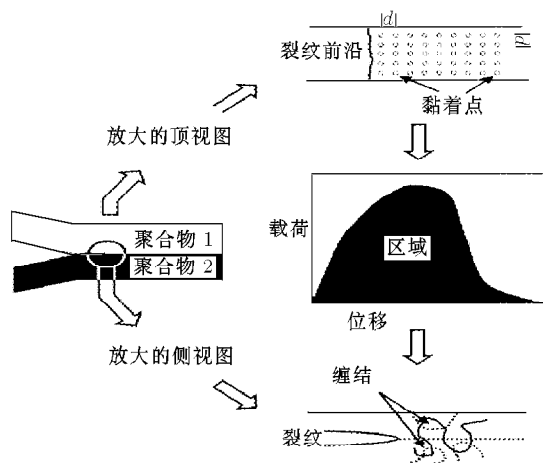


图 5 试样的形状和断裂机制示意图

实验过程中, 将一块一定厚度的楔片插入预制裂纹中, 给楔片施加推力迫使其以 3×10^{-6} m/s 的速度向前推进, 从而导致界面裂纹向前扩展. 利用摄像机记录下裂纹扩展期间的裂纹长度, 然后利用 Creton 等^[33]修正的 Kanninen^[34]公式(5)可以计算出界面的断裂韧性——即应变能释放率 G_c .

$$G_c = \frac{3\Delta^2 E_1 E_2 h_1^3 h_2^3}{8a^4} \left[\frac{C_1^2 E_2 h_2^3 + C_2^2 E_1 h_1^3}{(C_1^3 E_2 h_2^3 + C_2^3 E_1 h_1^3)^2} \right] \quad (5)$$

$$C_1 = 1 + 0.64h_1/a$$

$$C_2 = 1 + 0.64h_2/a$$

这里, E_1, E_2 分别代表两种材料的弹性模量, h_1, h_2 分别代表两种材料板的厚度, a 是裂纹长度, Δ 是插入楔片的厚度. G_c 与基体材料的分子量密切相关. 分子量大小决定了断裂的机理, 如图 6^[35]所示. 如果基体材料的分子量小, 意味着分子链短, 那么裂纹扩展是通过裂纹尖端的分子链的剪切和拔出进行的. 反之, 如果分子量大, 裂纹尖端将由于应力集中而形成银纹. 在应力的作用下, 银纹将逐渐转变成孔洞, 孔洞之间的融合导致宏观裂纹的扩展, 这是常见的高聚物中裂纹的扩展模式. 随着分子量的增大, 界面区域也不断增大. Creton 等^[36]通过实验获得了 PVP/PS 体系界面粘黏的临界分子量的大小. 达到该分子量意味着在界面上通过足够的分子链缠结可以实现良好的应力传递, 从而阻止界面的开裂.

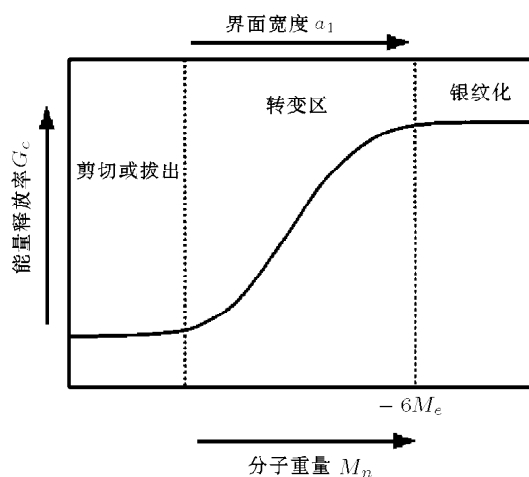


图 6 断裂韧性与分子量的关系^[35]

为了将实验获得的断裂韧性与界面上分子链密度联系起来, 利用向前散射反冲核谱测定法 (forward-recoil spectrometry, FRES) 技术可以获得断裂面上两个组成相材料的分子链密度, 即 Σ . 这个分子链密度代表着穿过单位界面的分子链数目. Σ 越大, 界面黏结强度越大. 因此它直接反映了界面黏结强度(黏结能)的大小. 图 7 中曲线给出实验测得的结果. 可以发现, 在低分子链密度情况下, G_c 与 Σ 成近似的线性关系. 在高分子链密度情况下, G_c 达到饱和值, 此时银纹的产生和空洞化成为了主宰断裂的主要机制. 图 8 是在透射电镜下观测到的界面上的分子链密度的实际情况. 可以发现, 界面相的厚度随分子链密度的增加而增加. 其他人也采用同样的技术研究了多种双相材料的界面断裂韧性^[37~40].

实际上, 这种 FRES 实验技术仅仅适用于平板材料的黏结情况, 它不能应用于存在分散相的真实高分

子复合材料. 一方面是因为分散相与基体之间的界面不是平面状的, 界面上的分子链密度也可能随界面上位置的不同而发生变化. 另一方面, 分散相尺寸小, 测量单个分散相的界面上分子链的密度难度很大, 而且还需要完成大量的统计分析.

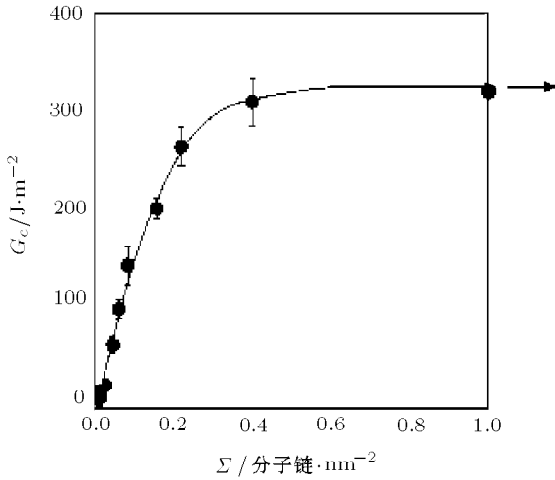


图 7 断裂韧性与界面分子链密度的关系 [37]

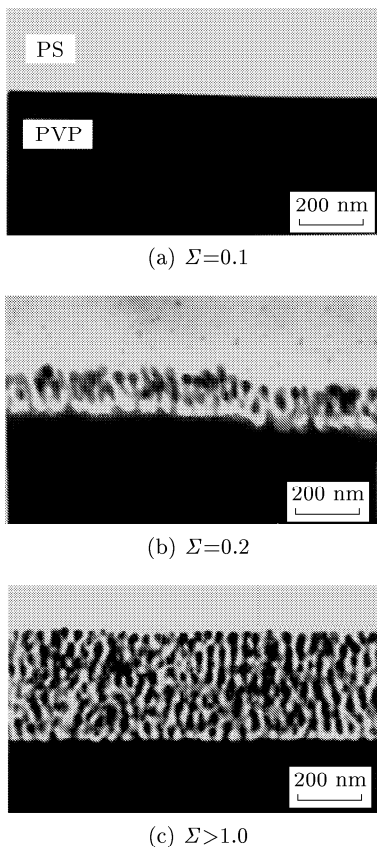


图 8 PVP-b-dPS-b-PVP 合金界面附近 TEM 图像 [37]

5.3 微观测定界面的断裂韧性

为了研究聚苯乙烯中银纹的产生和扩展行为, Lauterwasser 等 [41] 设计了一套显微拉伸装置和制

备试样薄片的技术, 利用该技术, 可以实现薄膜的拉伸试验, 然后再放入透射电镜下进行观测, 从而测定银纹的延伸率、拉力、银纹的宽度等参数. 利用这个技术, Washiyama 等 [42] 成功地完成了双相粘结材料的界面断裂韧性的在位实验. 试样制备过程如图 9 所示. 他们首先将粘结好的双相材料 PS 和 PVP 在低温下切割下一薄片, 厚度 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$. 然后将薄片粘贴在透射电镜观测用的铜网上 (如图 10 所示), 一起安装在显微拉伸装置上. 给铜网施加拉伸载荷直到其进入塑性变形状态. 在加载过程中薄片与铜网一起发生塑性变形. 随后卸载, 取下铜网, 将变形后的薄片 (连同铜网) 一起放在透射电镜下观测, 同时测定界面裂纹尖端的宽度和界面上银纹的延伸率.

利用 Brown [16] 公式 (6) 可以计算出界面的断裂韧性 G_c

$$G_c = \sigma_{\text{craze}} h (1 - 1/\lambda) \quad (6)$$

这里, σ_{craze} 是银纹应力, 即施加的外场应力, h 是裂纹尖端的裂纹宽度, λ 是银纹微纤的延伸率. 图 11 是通过在位实验和宏观实验获得的 G_c 值的比较, 结果发现微观在位实验的结果略高于宏观实验. 图 12 给出界面开裂产生银纹的透射电镜实拍图像.

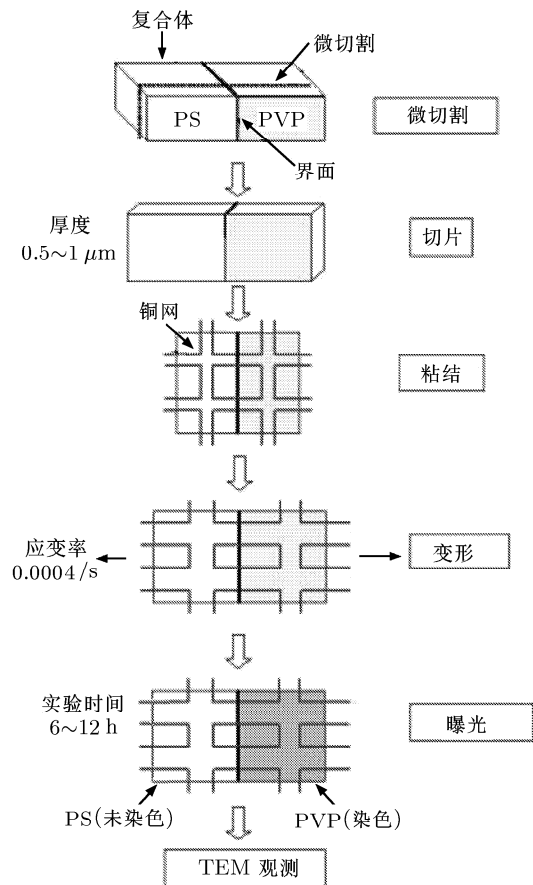


图 9 薄片制备与在位实验

此种实验的制样和在位实验的难度很大, 由于不能实现加载过程的实时观测, 实际测定的界面开裂时刻和应力不是很准确. 另外, 实验所测定的是双相平面黏结材料的界面, 不是共混高分子复合材料中的分散相/基体的界面. 尽管如此, 这个实验仍然是很有价值的.

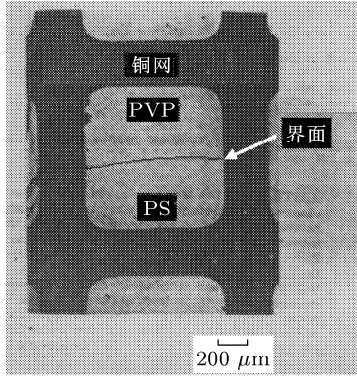


图 10 粘在铜网上的 PVP/PS 薄片 [42]

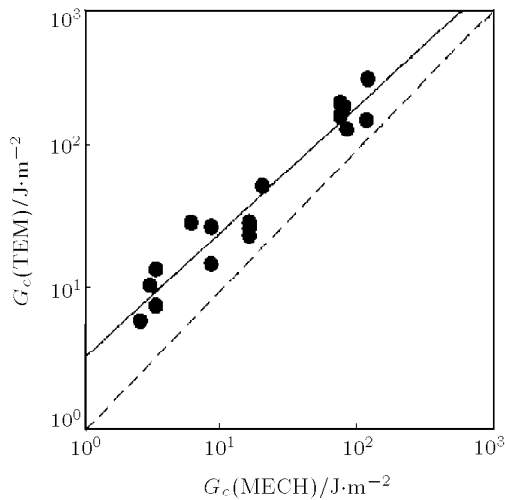


图 11 微观和宏观断裂韧性的比较 [42]

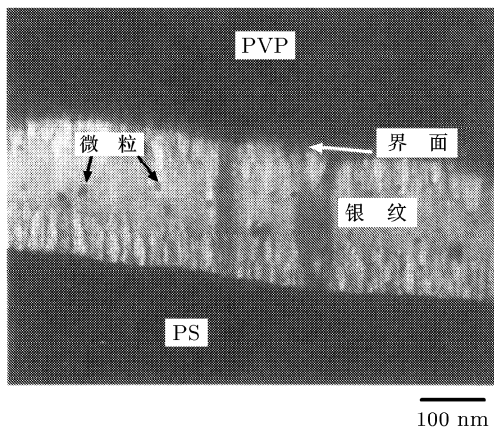


图 12 银纹的显微形貌 [42]

6 结束语

时至今日, 共混填充高分子复合材料中的界面问题依旧是一个没有得到深入探索的领域. 相对来说, 对界面相的结构、几何形貌和尺寸方面的研究较多和比较成熟, 而对界面或界面相力学性能的实验表征方面的研究仍然非常缺乏. 导致这样一个局面的主要原因是受测量手段的限制. 由于分散相尺寸小, 直接测定界面的性能似乎不可能. 采用双相黏结材料的做法是一种近似方法, 还需要推演至真实共混高分子复合材料的情况. 比如, 如何将利用双相黏结材料获得的断裂韧性与真实的、含分散相的复合材料的断裂韧性联系起来? 分散相的分布、尺寸和形状等如何影响断裂韧性? 针对这些问题, 需要建立模型并完成相应的理论分析工作.

对于粒子填充高分子复合材料, 由于与高分子基体材料相比, 粒子的刚性很大, 比如玻璃微珠, 因此不适合采取超薄切片技术. 如果采取双相粘结的方法, 无法完成前面介绍的断裂韧性实验, 但是可以进行剥离实验, 相应的理论分析工作已经比较成熟. 此外, 仍然可以利用宏观拉伸等实验获得的数据, 通过一定的理论模型来推出描述界面性能的参数, 以及界面的拉伸强度和黏结能.

当粒子的尺寸降低到纳米尺度, 材料中界面所占的比例更大, 意味着界面的作用更加重要. 因此, 随着纳米复合材料的发展和应用, 对界面的研究将更加迫切和富有挑战性. 从实验角度来说, 原子力显微镜和纳米硬度计的出现似乎为界面的研究带来新的曙光. 然而, 即使有了这些先进的仪器, 如何进行实验设计和对实验结果进行提炼? 以及如何建立合适的理论模型? 仍然需要人们去探索.

参考文献

- 1 Gutovski W S. Interface/interphase engineering of polymers for adhesion enhancement: part I. review of micromechanical aspects of polymer interface reinforcement through surface grafted molecular brushes. *The Journal of Adhesion*, 2003, 79: 445~482
- 2 Gutovski W S, Li S, Filippou C, Hoobin P, Petinakos S. Interface/interphase engineering of polymers for adhesion enhancement: part II. Theoretical and technological aspects of surface-engineered interphase-interface systems for adhesion enhancement. *The Journal of Adhesion*, 2003, 79: 483~519
- 3 Jones R A L. Polymer interfaces and the molecular basis of adhesion. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1997, 2: 673~677
- 4 Hermes H E, Higgins J S, Bucknall D G. Investigation of the melt interface between polyethylene and polystyrene using neutron reflectivity. *Polymer*, 1997, 38: 985~989
- 5 Schnell R, Stamm M. The self-organisation of diblock

- copolymers at polymer blend interfaces. *Physica B*, 1996, 105: 8885~8901
- 6 Kulasekere R, Kaiser H, Ankner J F, Russell T P, Brown H R, Hawker C J. Homopolymer interface reinforced with random copolymers. *Macromolecules*, 1996, 29: 5493~5496
 - 7 Cigana P, Favis B D, Jerome R J. Diblock copolymers as emulsifying agents in polymer blends: influence of molecular weight, architecture and chemical composition. *Polym Sci B*, 1996, 34: 1691~1700
 - 8 Na Z, Bai S L, G'Sell C, Hiver J-M, Mai Y W. Study on the microstructures and mechanical behavior of compatibilized polypropylene/polyamide-6 blends. *Polymer International*, 2002, 51(12): 1439~1447
 - 9 Rothon R. Particulate-Filled Polymer Composites. England: Longman Group Limited, 1995
 - 10 Muratoglu O K, Argon A S, Cohen R E, Weinberg M. Toughening mechanism of rubber-modified polyamides. *Polymer*, 1995, 36: 921~930
 - 11 Jandt K D, Dai C A, Kramer E J. Microstructure of block copolymer reinforced interfaces observed with frictional force microscopy. *Advanced Materials*, 1996, 8: 660~662
 - 12 Lindsey C R, Paul D R, Barlow J W. Blends from reprocessed coextruded products. *Appl Polym Sci*, 1981, 26(1): 9~16
 - 13 Fayt R, Jerome R, Teyassie P J. Molecular design of multicomponent polymer systems. III. Comparative behavior of pure and tapered block copolymers in emulsification of blends of low-density polyethylene and polystyrene. *Appl Polym Sci, Polym Phys*, 1982, 20(12): 2209~2217
 - 14 Knaub P H, Camberlin Y, Gerard J F. New reactive polymer blends based on poly (urethane-ureas)(PUR) and poly disperse poly dimethylsiloxane (PDMS):control of morphology using a PUR-b-PDMS block copolymer. *Polymer*, 1988, 29: 1365~1377
 - 15 Creton C, Kramer E J, Hui C Y, Brown H R. Failure mechanisms of polymer interfaces reinforced with block copolymers. *Macromolecules*, 1992, 25: 3075~3088
 - 16 Brown H R. Molecular interpretation of the toughness of glassy polymers. *Macromolecules*, 1991, 24: 2752~2756
 - 17 Xu D B, Hui C Y, Kramer E J, Creton C. A micromechanical model of crack growth along polymer interfaces. *Mech Mater*, 1991, 11: 257~268
 - 18 Sha Y, Hui C Y, Kramer E J, Hahn S F, Berglund C A. Dfracture toughness and failure mechanisms of epoxy/rubber-modified polystyrene (HIPS) interfaces reinforced by grafted chains. *Macromolecules*, 1996, 29: 4728~4736
 - 19 Li R K Y, Liang J Z, Tjong S C. Morphology and dynamic mechanical properties of glass beads filled low density polyethylene composites. *J Mater Proc Tech*, 1998, 79(1-3): 59~65
 - 20 Lee J, Yee A F. Interactions between glass beads and rubber particles in a model toughened epoxy dental composite. *Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem)*, 1997, 38: 369~374
 - 21 Lee J, Yee A F. Dfracture of glass bead/epoxy composites: on micro-mechanical deformations *Polymer* 2000, 41(23): 8363~8373
 - 22 Turcsanyi B, Pukanszky B. Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers. *J Mater Sci Lett*, 1988, 7: 160~167
 - 23 Pukanszky B. Particulate-filled polypropylene: structure and properties. In: Karger-Kocsis J, ed. Polypropylen-Structure, Blends and Composites, Vol.3. New York: Chapman & Hall Press, 1995
 - 24 Xie X L, Tang C-Y, Zhou Z-P, Li R K Y, Yu Z Z, Zhang Q-X, Mai Y W. Enhanced interfacial adhesion between PPO and glass beads in composites by surface modification of glass beads via in situ polymerization and copolymerization. *Chem Mater*, 2004, 16: 133~138
 - 25 Bai S L, Cao K, Chen J K, Liu Z D. Tensile properties of rigid GB/HDPE composites. *Polymer & Polymer Composites*, 2002, 8(6): 413~418
 - 26 Lee J, Yee A F. Inorganic particle toughening II: toughening mechanisms of glass bead filled epoxies. *Polymer*, 2001, 42(2): 589~597
 - 27 Pukanszky B, Voros G. Mechanism of interfacial interactions in particulate filled composites. *Composite Interface*, 1993, 1: 411~428
 - 28 Bai S L, Chen J K, Huang Z P, Yu Z Z. The role of the interfacial strength in glass bead filled HDPE. *J Mater Sci Letts*, 2000, 19(17): 1587~1589
 - 29 Gent A N, Park B. Failure processes in elastomers at or near a rigid spherical inclusion. *J Mater Sci*, 1984, 19:1947~1956
 - 30 Gent A N. Detachment of an elastic matrix from a rigid spherical inclusion. *J Mater Sci*, 1980, 15: 2884~2888
 - 31 Bai S L, Wang M, Zhao X F. Interfacial debonding behavior of a rigid particle filled polymer composite. *Composite Interface*, 2003, 10(2/3): 243~253,
 - 32 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 1996
 - 33 Creton C, Kramer E J, Hui C Y, Brown H R. Failure mechanisms of polymer interfaces reinforced with block copolymers. *Macromolecules*, 1992, 25: 3075~3088
 - 34 Kanninen M F. An augmented double cantilever beam model for studing crack propagation and arrest. *Int J Dfracture*, 1973, 9: 83~92
 - 35 Cole P J, Cook R F, Macosko C W. Adhesion between immiscible polymers correlated with interfacial entanglements. *Macromolecules*, 2003, 36: 2808~2815
 - 36 Creton C, Kramer E J, Hadziioannou G. Critical molecular weight for block copolymer reinforcement of interfaces in a two-phase polymer blend. *Macromolecules*, 1991, 24: 1846~1853
 - 37 Dai C A, Jandt K D, Iyengar D R, et al. Strengthening polymer interfaces with triblock copolymers. *Macromolecules*, 1997, 30: 549~560
 - 38 Washiyama J, Kramer E J, Creton C, Hui C Y. Chain pull-out dfracture of polymer interfaces. *Macromolecules*, 1994, 27: 2019~2024
 - 39 Foster K L, Wool R P. Strength of polystyrene-poly(methyl methacrylate) interfaces. *Macromolecules*, 1991, 24: 1397~1403
 - 40 Dai C A, Kramer E J, Washiyama J, Hui C Y. Dfracture toughness of polymer interface reinforced with diblock copolymer: effect of homopolymer molecular weight. *Macromolecules*, 1996, 29: 7536~7543

41 Lauterwasser B D, Kramer E J. Microscopic mechanisms and mechanics of craze growth and fracture. *Philosophical Magazine A*, 1979, 39(4): 469~495

42 Washiyama J, Creton C, Kramer E J. Transmission electron microscopic fracture studies of polymer interfaces. *Macromolecules*, 1992, 25: 4751~4758

RESEARCH PROGRESS OF EXPERIMENTAL STUDY ON THE MECHANICAL BEHAVIOR OF THE INTERFACE OF PARTICLE FILLED/BLENDED POLYMER COMPOSITES*

BAI Shulin^{1,†} CHEN Jiankang² WANG Jianxiang³

¹Centre for Advanced Composite Materials, LTCS, Department of Mechanics and Engineering Science, College of Engineering Peking University, Beijing 100871, China

²Centre for Mechanics and Material Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China

³Department of Mechanics and Aerospace Technology, College of Engineering Peking University, Beijing 100871, China

Abstract This paper introduces first the features of interfacial microstructures and failure modes of polymer composites. The progress of experimental study on the interfacial properties of particle-filled polymers and blended polymers, as well as the testing methods and results obtained for interfacial properties are reviewed. The testing methods from macro-tension to in-situ meso-tension are discussed, as well as the analytical methods from fractured surface micrographs to strength and energy calculation. The advantages and disadvantages of those methods are analyzed at different scales. Finally, it is indicated that the major difficulties for interfacial characterization by tests are related to the apparatus performance and the advanced testing methods. In order to get reliable properties of the interface, one should be able to design the interface easy to be characterized, and to invent new techniques of testing.

Keywords particle filled and blended polymer composites, interfacial properties, experimental characterization

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (10272005, 10172074) and Excellent Talent Program of New Century of Ministry of Education.

† E-mail: slbai@pku.edu.cn