

PP/POE/硅灰石复合材料性能的研究

付 倬 戴文利 于海美 陈佰全 邹晓轩

(湘潭大学,湘潭 411105)

摘要 用基本断裂功(EWF)方法研究聚丙烯(PP)/聚烯烃弹性体(POE)/硅灰石复合材料的断裂行为,研究不同硅灰石含量对复合材料断裂行为的影响,并把宏观断裂参数的变化与复合材料的微观结构联系起来,从物质结构上寻求断裂参数变化的原因。结果表明,当PP/POE/硅灰石质量比为62/8/30时,PP/POE/硅灰石复合材料的比基本断裂功为83 kJ/m²,PP/POE/硅灰石复合材料的断裂韧性主要取决于复合材料屈服后抵抗裂纹扩展的能力,PP/POE/硅灰石复合材料的塑性变形能力更依赖于屈服前的行为。相同大小的硅灰石制得的PP/POE/硅灰石复合材料的缺口冲击强度随着硅灰石含量的增加而降低。缺口冲击强度高的复合材料,比基本断裂功却较小,耐长期破裂性也较差,说明基本断裂功比缺口冲击强度更能揭示复合材料长期破坏行为的特征。

关键词 聚丙烯 断裂行为 断裂韧性 基本断裂功 裂纹扩展

聚丙烯(PP)的冲击强度较低,特别是在低温和高应变率下尤为明显,这使其在热塑性材料的应用中受到了限制,橡胶相的加入可以克服以上缺点,但材料的刚性会随着橡胶相的加入而降低。为了保持材料刚性和韧性的平衡,笔者加入刚性的无机粒子填料硅灰石,制备PP/聚烯烃弹性体(POE)/硅灰石复合材料并研究其断裂力学性能。

为了研究材料的断裂行为,K. B. Broberg^[1]提出了基本断裂功(EWF)的方法,随后被J. Karger-Kocsis等广泛应用^[2-3]。由于断裂过程发生在内部区,塑性形变发生在外部塑性区,断裂过程中消耗的总功 W_t 被分为基本断裂功 W_e 和非基本断裂功 W_p ,其关系如式(1):

$$W_t = W_e + W_p \quad (1)$$

W_t 还可以进一步以式(2)表示:

$$W_t = w_e \cdot t \cdot l + \beta w_p \cdot t \cdot l^2 \quad (2)$$

式中: w_e ——比基本断裂功;

t ——试样厚度;

l ——韧带长度(即缺口剩余长度);

βw_p ——比塑性形变功;

w_p ——比非基本断裂功。

试样韧带单位面积上的比总断裂功 w_t 、屈服前的比总断裂功 w_y ,成颈-撕裂过程的比总断裂功 w_n 分别为公式(3)~(5):

$$w_t = \frac{W_t}{t \cdot l} = w_e + \beta w_p \cdot l \quad (3)$$

$$w_y = w_{e,y} + \beta' w_{p,y} \cdot l \quad (4)$$

$$w_n = w_{e,n} + \beta'' w_{p,n} \cdot l \quad (5)$$

式中: $w_{e,y}$ ——屈服前的比基本断裂功;

$\beta' w_{p,y}$ ——屈服前的比塑性形变功;

$w_{e,n}$ ——屈服后的比基本断裂功;

$\beta'' w_{p,n}$ ——屈服后的比塑性形变功。

除了很薄的平板,大部分的平板处于平面应力和平面应变之间的状态,因此研究试样在过渡状态的断裂行为具有很重要的意义。一般认为纯平面应力^[4]状态下试样应用基本断裂功的尺寸要求 $3t \leq l \leq w$ (试样宽度)/3,纯平面应变^[5]状态下试样应用基本断裂功的尺寸要求为 $l \leq t$,此试样的尺寸处于两者之间即过渡区 $t < l < 3t$,对于过渡区的数据处理用指数函数^[6]或线性函数回归^[7-8],笔者用线性回归来处理过渡区的数据,通过比较加入不同含量的硅灰石和POE引起的材料断裂行为的变化,并将宏观断裂参数的变化与材料的微观结构联系起来,从物质结构上寻求断裂参数变化的原因。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: H045, 湖南长盛石化有限公司;

硅灰石: NFW - XA800, 18 μm , 新余市南方硅灰石实业公司;

POE: TAFMERTM A7007, α -烯烃共聚物, 日本三井弹性体新加坡分公司。

1.2 设备及仪器

双螺杆挤出机: SJSH - 30 型, 南京橡塑机械厂;

注塑机: HTB - 80 型, 宁波海天塑料机械公司;

缺口制样机: XQZ - I 型, 承德金建检测仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱: 101-2B 型, 天津市泰斯特仪器有限公司;

高低温冲击试验机: JJ-20W 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

电子万能试验机: RGT-10 型, 深圳瑞格尔仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC-Q10 型, 美国 PE 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6390LV 型, 日本 JEOL 株式会社。

1.3 试样制备

将 PP 粒料、硅灰石及 POE 粒料按一定质量比在搅拌机内高速搅拌去湿后, 在同向双螺杆挤出机上挤出造粒, 然后将干燥后粒料加入注塑机, 注射成厚度为 4 mm 的矩形试样, 并用缺口制样机制成不同 l 值 (4~8 mm) 的尺寸为 60 mm × 10 mm × 4 mm 的双边缺口拉伸试样 (DENT), 其外观图如图 1 所示。复合材料质量百分比如表 1 所示。

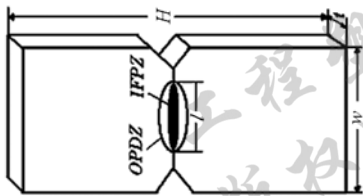


图 1 DENT 试样的外观图

表 1 PP/POE/硅灰石复合材料的质量组成 %

试样编号	硅灰石	PP	POE
1#	0	92	8
2#	10	82	8
3#	20	72	8
4#	30	62	8

1.4 性能测试

用电子万能实验机在室温下测试不同组成试样在 $l=7\text{ mm}$ 的载荷, 测试速度为 10 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试, 缺口深度 4.1 mm;

将试样断面喷金, 用 SEM 观察断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PP/POE/硅灰石复合材料的断裂行为

图 2 为不同试样的载荷-位移曲线。记录试样从开始拉伸到撕裂的力学过程, 曲线以下的面积是总断裂功。从图 2 可以看出, 随着位移的增加, 承受的载荷逐渐增大, 出现最大值后, 迅速成颈, 然后随

着位移的继续增大, 载荷缓慢地降低, 最后至试样撕裂。由此可见, 试样均在完全屈服后断裂, 呈韧性断裂的特征, 符合基本断裂功的使用前提^[9]。

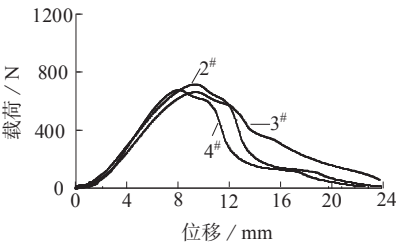


图 2 不同试样的载荷-位移曲线

2.2 断裂功参数的测定及变化

图 3 为不同 DENT 试样的断裂功与 l 的关系图。由图 3 可知, 实验得到的各种复合材料的数据点之间均呈良好的线性关系, 线性回归系数 (R^2) 基本在 0.92 以上, 保证了所得断裂参数的可靠性。

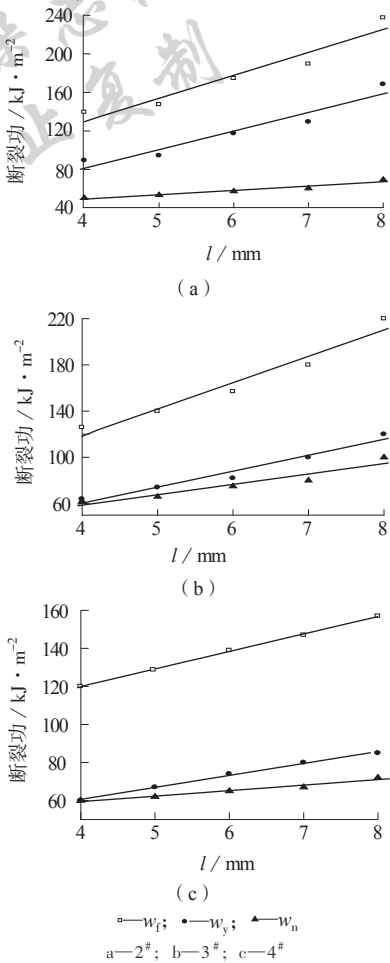


图 3 不同 DENT 试样的断裂功与 l 的关系图

将 w_t 与 l 线性回归后, 得到的直线截距即为材料的 w_e , 直线斜率即为材料的 βw_p 。将 w_y 与 l 线性回归后, 得到的直线截距即为材料的 $w_{e,y}$, 直线斜率

即为材料的 $\beta'w_{p,y}$ 。将 w_n 与 l 线性回归后, 得到的直线截距即为材料的 $w_{e,n}$, 直线斜率即为材料的 $\beta''w_{p,n}$ 。由回归直线分别得到的各种材料的 w_e 、 $w_{e,y}$ 、 $w_{e,n}$ 和 βw_p 、 $\beta'w_{p,y}$ 、 $\beta''w_{p,n}$ 列于表 2。

表 2 不同硅灰石含量的 DENT 试样的 EWF 参数

试样 编号	$w_e / \text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$\beta w_p / \text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$	$R^{2(1)}$	$w_{e,y} / \text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$\beta'w_{p,y} / \text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$	$R^{2(2)}$	$w_{e,n} / \text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$\beta''w_{p,n} / \text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$	$R^{2(3)}$
2 [#]	34	24	0.92	4	19	0.92	31	5	0.94
3 [#]	28	23	0.96	6	14	0.98	23	9	0.92
4 [#]	83	9	0.99	35	6	0.99	47	3	0.98

注: 1) w_e-l 线的线性回归系数; 2) w_y-l 线的线性回归系数;
3) w_n-l 线的线性回归系数。

从表 2 可看出, 4[#] 试样的 w_e 为 83 kJ/m^2 。随着硅灰石含量的提高, 其 $w_{e,y}$ 有所增加, $\beta w_{p,y}$ 出现了逐渐减小的趋势。 $w_{e,n}$ 随硅灰石含量的增加呈现出了显著的改变, 其变化趋势与 w_e 较为相似, $w_{e,y}$ 均小于 $w_{e,n}$ 。可见, PP/POE/硅灰石复合材料的断裂韧性主要取决于材料屈服后抵抗裂纹扩展的能力。

对于 PP/POE/硅灰石复合材料的塑性变形能力, $\beta w_{p,y}$ 明显较 $\beta'w_{p,n}$ 更大, 且 $\beta'w_{p,y}$ 的变化和 βw_p 的变化趋势较为相似, 即随硅灰石含量的增加, 呈减小的趋势。表明 PP/POE/硅灰石复合材料的塑性变形能力更依赖于屈服前的行为。

2.3 冲击性能

不同质量配比的 PP/POE/硅灰石复合材料的缺口冲击强度列于表 3。

表 3 不同质量配比的 PP/POE/硅灰石复合材料缺口冲击强度

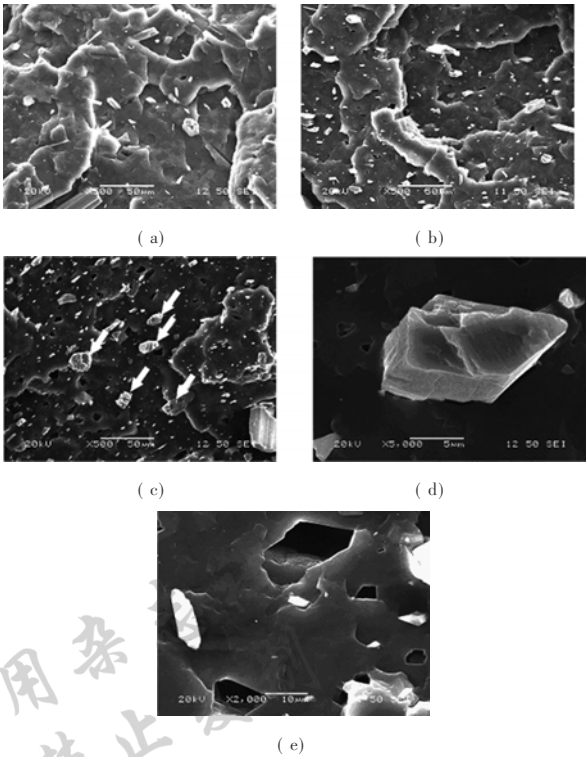
性能	试样编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	23.1	21.8	20.6	15.8

从表 3 可以看出, PP/POE/硅灰石复合材料的缺口冲击强度随着硅灰石含量的增加而减小。E. Fekete 等^[10] 认为粒子的尺寸对粒子在基体中的分散性有着直接的影响, 粒子的尺寸较低或粒子含量较高时, 团聚现象发生, 冲击强度将随团聚体数量的增加而降低。

由表 2、表 3 可知, 材料的缺口冲击强度不能反映其耐长期破裂行为的差异, 缺口冲击强度很高的材料, 耐长期破裂性仍可能较差^[11]。

2.4 微观形貌

图 4 为 PP/POE/硅灰石复合材料的 SEM 照片。从图 4e 可以观察到, 硅灰石粒子脱粘后形成空洞, 这部分能力与塑性形变是相关的。由图 4d 可以看出, 在受到冲击时, 粒子能起到传递应力和稳定裂纹



a—2[#]; b—3[#]; c—4[#]; d—发生脆断的硅灰子截面;
e—硅灰石被拔出基体留下的空洞

图 4 PP/POE/硅灰石复合材料的 SEM 照片

的作用^[12]。由此可见, 在 PP/POE/硅灰石复合材料中, 冲击能量的耗散是通过硅灰石刚性粒子与基体之间界面脱粘、纤维拔出、刚性粒子与基体之间的摩擦运动及界面层可塑性形变来实现的。

从图 4a 可以看到, 硅灰石粒子在基体中分散较好, 缺口冲击强度较大; 图 4b、图 4c 中硅灰石粒子的分散性较差, 分布不均匀, 形成团聚体的可能性加大, 可能造成应力集中, 导致缺口冲击强度下降^[13]。由此推断, 随着硅灰石含量的增加, 复合材料缺口冲击强度降低。这与表 3 的结果是一致的。

PP/POE/硅灰石复合材料的相形态能够反映出复合材料的断裂破坏行为特别是复合材料抵抗断裂破坏的能力。由图 4c 可知, 硅灰石主要以独立粒子分散于 PP 基体中时, 随着其含量的增加, 其稳定裂纹的作用增大, 使得复合材料的 w_e 值明显增加, 这在表 2 中可以得到证实。

3 结论

用 EWF 方法来研究 PP/POE/硅灰石复合材料的断裂行为, 研究硅灰石含量的变化对材料断裂行为的影响, 并把宏观断裂参数的变化与材料的微观结构联系起来, 从物质结构上寻求断裂参数变化的

原因。结果表明, 当 PP/POE/硅灰石的质量比为 62/8/30 时, 其比基本断裂功为 83 kJ/m^2 , PP/POE/硅灰石复合材料的断裂韧性主要决定于材料屈服后抵抗裂纹扩展的能力, PP/POE/硅灰石复合材料的塑性变形能力更依赖于屈服前的行为。PP/POE/硅灰石复合材料的缺口冲击强度随着硅灰石含量的增加而降低。材料的冲击韧性不能反映其耐长期破裂行为的差异, 缺口冲击强度很好的材料, 耐长期破裂性仍可能较差。

参考文献

- [1] Broberg K B. On stable crack growth[J]. J Mech Phys Solids, 1975, 23(3): 215 – 237.
- [2] Mai Yiuwing, Cotterell B. The essential work of fracture for tearing of ductile metals[J]. International Journal of Fracture, 1984, 24 (3): 229 – 236.
- [3] Karger-Kocsis J. Towards phase transformation toughened semicrystalline polymers[J]. Polymer Bulletin, 1996, 36 (1): 119 – 124.
- [4] Arkhireyeva A, Hashemi S. Effect of temperature on fracture properties of an amorphous poly (ethylene terephthalate) (PET) film [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(17): 3675 – 3683.
- [5] Jar P Y B, Adianto R. Determination of plane-strain fracture toughness of polyethylene copolymer based on the concept of essential work of fracture[J]. Polymer Engineering and Science,

2009, 50(3): 530 – 535.

- [6] Levita G, Parisi L, McLoughlin S. Essential work of fracture in polymer films[J]. Journal of Materials Science, 1996, 31 (6): 1545 – 1553.
- [7] Hashemi S. Fracture toughness evaluation of ductile polymeric films [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32 (6): 1563 – 1573.
- [8] Wu Jingshen, Mai Yiuwing. The essential fracture concept for toughness measurement of ductile polymers[J]. Polymer Engineering and Science, 1996, 36(18): 2275 – 2288.
- [9] Gong Guan, Xie Banghu, Yang Wei, et al. Plastic deformation behaviour of polypropylene/calcium carbonate composites with and without maleic anhydride grafted polypropylene incorporated using the essential work of fracture method[J]. Polymer Testing, 2006, 25 (1): 98 – 106.
- [10] Fekete E, Moln R S, Kim G M, et al. Aggregation, fracture initiation, and strength of PP/CaCO₃ composites[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 1999, 38 (5&6): 885 – 899.
- [11] 黄源, 王国全, 黄慧, 等. 用基本断裂功方法表征聚合物基纳米复合材料的韧性[J]. 塑料, 2007, 36(6): 41 – 45.
- [12] Arenc  D, Velasco J I. Fracture toughness of polypropylene-based particulate composites[J]. Materials, 2009, 2 (4): 2046 – 2094.
- [13] 郑爱舞, 谢邦互, 李忠明, 等. 共聚聚丙烯材料的断裂行为 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(2): 182 – 184.

STUDY ON PROPERTIES OF PP/POE/WOLLASTONITE COMPOSITE

Fu Zhuo, Dai Wenli, Yu Haimei, Chen Baiquan, Zou Xiaoxuan

(Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

ABSTRACT The fracture behavior of PP/POE/wollastonite composite was studied by using the EWF theory. Changes of wollastonite content in the fracture parameters as a function were investigated in terms of the microstructure of the materials. It was found that w_e values of PP/POE/wollastonite (62/8/30) was 83 kJ/m^2 . The measurement of energy dissipation showed that improvement in the fracture toughness of PP/POE/wollastonite was mainly due to the increase in crack propagation resistance during the necking and tearing processes after yielding, while the plastic deformation capability of the material depended mainly on the properties of fracture behavior before yielding. It was also found that the impact strength of the material decreased with increasing wollastonite content. While the compsoite with high impact strength had lesser essential work of fracture, poorer long-time fracture resistance, which showed that essential work of fracture could post the long-time fracture characteristics of the composite.

KEYWORDS polypropylene, fracture behavior, fracture toughness, essential work of fracture, crack propagation

美国化学理事会发布树脂相关生命周期数据

美国化学理事会(ACC)已就 9 种常用塑料树脂和 4 种聚氨酯(PUR)前体的生产发布了环境概貌报告。

报告涉及的树脂包括高密度、低密度和线型低密度聚乙烯; 聚丙烯; 聚对苯二甲酸乙二酯(PET); 通用型和高抗冲聚苯乙烯; 聚氯乙烯(PVC)和(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)。

4 种 PUR 前体分别是柔性泡沫 PUR、聚醚多元醇、硬质泡沫 PUR 聚醚多元醇、亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)和

甲苯二异氰酸酯(TDI)。

报告中纳入了当前北美国家在量化总体能源需求、能源来源、大气污染物和塑料材料生产所产生的固体废弃物上的数据。

ACC 的塑料市场总经理在新闻稿中说, 随着越来越多的企业设法提高自身产品和运营的效率及可持续性, 他们在决策过程中对生命周期清单研究日益重视起来。无论是树脂供应商、产品生产商, 还是沃尔玛这样的零售巨头, 都在依赖生命周期数据帮助减少其环境足迹和提高绩效。(慧)