

微孔发泡聚合物材料断裂性能研究^{*}

张凯舟 张 纯 徐国敏 何 力

(国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要 对室温下呈脆性的聚丙烯(PP)和呈韧性的高密度聚乙烯(HDPE)进行化学微孔发泡。系统测试了微孔发泡和未发泡的PP和HDPE的缺口冲击强度。结果发现,微孔使试样芯部基体材料的应力状态改变,易于在冲击载荷下产生塑性变形或在脆断条件下裂纹尖端钝化阻止裂纹扩展,导致微孔对脆性、韧性聚合物冲击性能的影响机制不同。对于脆性聚合物,断裂过程主要是裂纹扩展,微孔起到了阻隔裂纹扩展的效果,使冲击性能提高;而对于韧性聚合物,断裂过程主要是塑变撕裂,微孔的引入减小了材料的有效承载面积,反而使冲击性能降低。

关键词 断裂 冲击强度 微孔发泡 聚丙烯 高密度聚乙烯

微孔发泡聚合物(孔径为1~100 μm)^[1-3]是一种新型的聚合物结构材料,由于其比强度高、冲击性能好等优点而被逐渐用于代替部分结构材料。据报道^[4-10],常温下微孔对聚合物能够起到增韧作用。如常温下微孔发泡聚丙烯(PP)要比未发泡PP冲击性能提高近1倍;微孔发泡聚氯乙烯(PVC)的常温冲击强度一般比未发泡的增加2~4倍。但随着深入研究,F. A. Waldman^[11]首先发现聚苯乙烯(PS)微孔发泡材料的冲击韧性反而较未发泡PS低。笔者以微孔发泡PP和微孔发泡高密度聚乙烯(HDPE)为对象,结合扫描电子显微镜(SEM)分析,系统研究了微孔发泡对聚合物冲击性能的影响并分析了其断裂机理。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: 牌号 T30S, 北京燕山石化股份有限公司;

HDPE: 牌号 5200B, 中国石油化工股份有限公司;

发泡母粒、助剂母粒: 贵州凯科特材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆混炼挤出机: TSE40A 型, 南京瑞亚高聚物制备有限公司;

注塑机: CJ80m3V 型, 震德塑料机械有限公司;

万能试验机: DW-100 型, 上海华光测试仪器有限公司;

冲击试验机: ZBC-4 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

SEM: KYKY-2800B 型, 北京中科科仪发展有限责任公司;

分析电子天平: XS-205 型, 梅特勒-托利多仪

器有限公司。

1.3 试样制备

将发泡母粒、助剂母粒与纯 PP、HDPE 按质量比 1:2:7 充分混合均匀后, 再通过二次开模^[10]注塑成标准的哑铃型芯层发泡试样(表层厚度为 0.7~0.9 mm)。同时在相同注塑条件下制备不含发泡剂而其它组分完全相同的未发泡 PP 和 HDPE 试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;

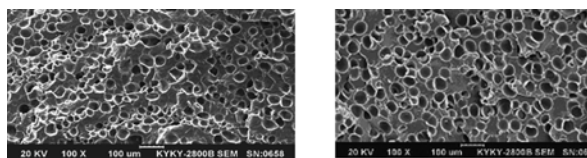
悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试, 采用标准尖缺口;

试样断面经液氮冷脆后用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 微孔发泡 PP、HDPE 的泡孔形态分布及力学性能

图 1 为所制备的微孔发泡 PP 和微孔发泡 HDPE 的 SEM 照片。从图 1 可以看出, 两者的泡孔分布均比较均匀。采用 Image-pro 图像处理软件对微孔的尺寸及分布进行统计, 发现微孔尺寸主要分布在 30~50 μm 的范围内, 呈正态分布。不同材料的力学性能见表 1。与未发泡 PP 相比, 发泡 PP



(a) (b)
a—微孔发泡 PP; b—微孔发泡 HDPE

图 1 微孔发泡 PP、HDPE 的 SEM 照片

^{*} 贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字[2007]2191 号)、贵州省重大专项项目(黔科合重大专项字[2007]6017)

表 1 常温下不同材料力学性能

材料	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	拉伸强度 / MPa	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
发泡 PP	5.861	24.4	0.77
纯 PP	3.036	30.6	0.91
发泡 HDPE	21.780	26.9	0.82
纯 HDPE	40.420	32.8	0.95

的拉伸强度下降 20%，缺口冲击强度提高 93%；而发泡 HDPE 的拉伸强度较未发泡 HDPE 降低 19.3%，缺口冲击强度降低约 46%。

2.2 微孔材料对冲击性能的影响

(1) 微孔发泡 PP

由表 1 可以看出微孔发泡 PP 的缺口冲击强度比未发泡 PP 大幅度提高，为考察微孔对 PP 的增韧机理，笔者进行了缺口深度分别为 0.5、2 mm 的两种不同缺口深度的缺口冲击试验。图 2 为不同缺口深度试样的示意图。由图 2 可知，深度为 0.5 mm 的缺口试样的缺口根部仍在未发泡区，而深度为 2 mm 的缺口根部已经进入泡孔区。

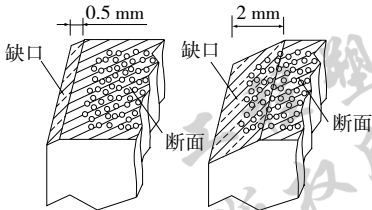


图 2 不同缺口深度试样的示意图

图 3 示出缺口深度与材料冲击性能的关系。由图 3 可以看出，缺口深度为 2 mm 的发泡 PP 的缺口冲击强度提高幅度为 92.3%，而缺口深度为 0.5 mm 的发泡 PP 的缺口冲击强度提高幅度仅为 35.3%。

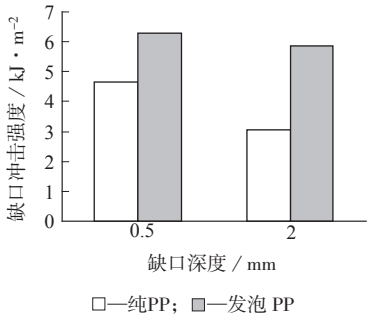
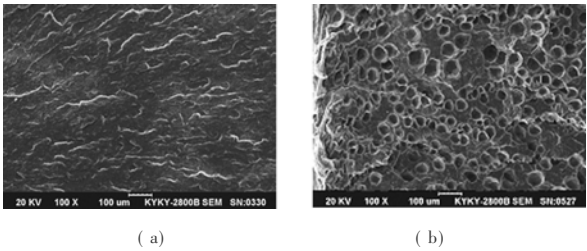


图 3 缺口深度与材料冲击性能的关系

常温下，未发泡 PP 和微孔发泡 PP 冲击断面的 SEM 照片如图 4 所示。由图 4 可以看出，未发泡 PP 与微孔发泡 PP 的基体冲击断面形貌均呈岩石层状的脆性断裂形貌。对于聚合物脆性断裂过程，聚合物吸收的能量主要由裂纹萌生功和裂纹扩展功两部



a—未发泡 PP；b—发泡 PP

图 4 未发泡 PP、微孔发泡 PP 冲击断面 SEM 照片(放大 100 倍) 分组成，其中裂纹萌生功通常大于裂纹扩展功。

图 5 为发泡 PP 冲击断面放大 600 倍的 SEM 照片。由图 5 可以看出，放射花样收敛于微孔处，由于裂纹源一般位于放射花样收敛处，可知以微孔为源生成的是次裂纹。说明在微孔发泡 PP 中，裂纹扩展时遇到微孔使裂纹尖端应力释放，接着以微孔内侧为二次裂纹源继续向前扩展，裂纹扩展过程如图 6 所示。

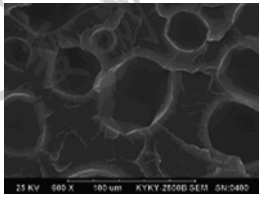


图 5 发泡 PP 冲击断面 SEM 照片(放大 600 倍)

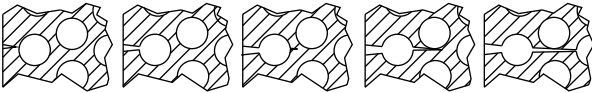


图 6 发泡 PP 裂纹扩展示意图

裂纹终止后产生二次裂纹源的过程吸收大量能量，所以冲击性能的提高主要是由于微孔阻隔裂纹扩展起到了增韧作用。由此可知，整个冲击过程中大部分能量被缺口尖端裂纹源区吸收，而快速断裂区吸收能量较少。缺口深度为 0.5 mm 的试样由于缺口处没有微孔的存在，其大部分能量是由未发泡 PP 的裂纹萌生及扩展吸收，当裂纹扩展到微孔区后，微孔才发挥增韧作用，而进入泡孔区后裂纹扩展迅速，吸收能量较小，所以冲击性能提高幅度较小。而缺口深度为 2 mm 的试样由于缺口处已进入泡孔区，所以冲击过程刚开始时微孔就起到了增韧作用，因而其冲击性能提高幅度较大。综上所述，微孔的增韧机理在于泡孔释放了裂纹尖端应力，阻隔了裂纹扩展。

(2) 微孔发泡 HDPE

常温下，未发泡 HDPE 和微孔发泡 HDPE 冲击断面的 SEM 照片如图 7 所示。由图 7 可知，断面出现明显的韧窝和撕裂状形貌，说明常温下未发泡

HDPE 为韧性断裂。对于聚合物韧性断裂过程, 材料吸收的能量主要是基体材料塑性变形和撕裂过程消耗的能量。而微孔的存在一方面减少了基体材料的有效面积; 另一方面, 导致基体材料的应力状态发生了变化。因为微孔的存在, 孔与孔之间的基体相较薄, 所以在冲击断裂过程中, 泡壁基体材料受力变形的横向约束小, 芯部材料的应力状态从平面应变向平面应力状态转变, 因而在外部冲击载荷下容易变形。所以其冲击断裂过程吸收的能量反而小, 微孔起不到增韧效果。使得微孔发泡 HDPE 的冲击性能反而低于未发泡 HDPE。微孔发泡 HDPE 的断裂过程如图 8 所示。

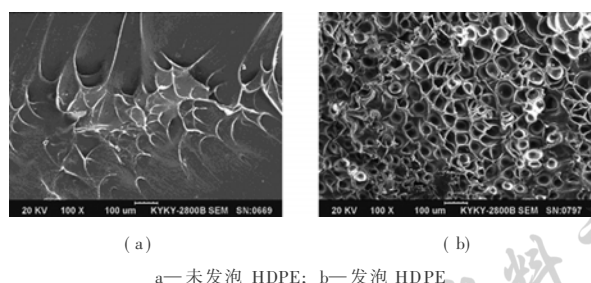


图 7 未发泡 HDPE、发泡 HDPE 冲击断面的 SEM 照片



图 8 发泡 HDPE 的断裂过程示意图

为验证微孔对脆性聚合物和韧性聚合物断裂过程的不同影响, 笔者对不同温度下微孔发泡 HDPE 和未发泡 HDPE 的缺口冲击性能进行了系统研究。由于 HDPE 的脆化温度为 $-60^{\circ}\text{C}^{[12]}$, 其温度越低, 越容易发生脆性断裂。在实验温度范围 ($-196 \sim 23^{\circ}\text{C}$) 内, 缺口冲击强度随温度的变化规律如图 9 所示。

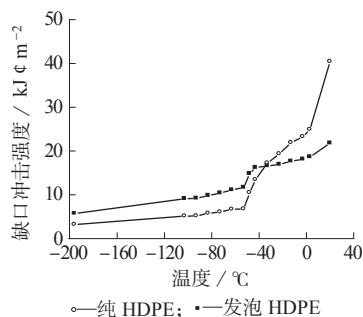


图 9 温度对未发泡 HDPE、发泡 HDPE 的冲击强度的影响

由图 9 可以看出, 在低于 -63°C 时, 发泡和未发泡 HDPE 冲击强度随温度升高变化比较平缓, 在 -63°C 以上时冲击性能提高幅度明显增大, 说明开始发生脆韧性转变。在脆韧性转变温度 (-63°C)

以下, 微孔发泡 HDPE 的缺口冲击强度高于未发泡的 HDPE, 微孔起到的增韧作用机理与常温下 PP 材料相同, 主要起到了阻隔裂纹释放裂纹尖端应力的作用。在温度高于 -33°C , 微孔发泡 HDPE 的冲击强度反而低于未发泡 HDPE, 说明在该温度区域 HDPE 已经全部进入韧性温度区。微孔对材料冲击性能的影响主要是降低有效面积及改变应力状态, 更有利于塑性变形, 所以缺口冲击性能反而降低。这很好地验证了微孔对脆性和韧性聚合物缺口冲击强度的不同影响机理。

3 结论

微孔使试样芯部基体材料的应力状态改变, 易于在冲击载荷下产生塑性变形或在脆断条件下裂纹尖端钝化阻止裂纹扩展, 导致微孔对脆性、韧性聚合物冲击性能的影响机制不同。对于脆性聚合物, 断裂过程主要是裂纹扩展, 微孔起到了阻隔裂纹扩展的效果, 使冲击性能提高; 而对于韧性聚合物, 断裂过程主要是塑变断裂, 微孔的引入减小了材料的有效承载面积, 反而使冲击性能降低。

参考文献

- [1] Colton J S, Suh N P. Microcellular closed cell foams and their method of manufacture: US, 5160674[P]. 1992-11-03.
- [2] Cha S W, Suh N P, Baldwin D F, et al. Microcellular thermoplastic materials: US, 5158986[P]. 1992-10-27.
- [3] Baldwin D F, Suh N P, Park C B, et al. Supercellular foamed materials: US, 5334356[P]. 1994-08-02.
- [4] Collias D I, Baird D G. Ensil toughness of microcellular foams of polystyrene, styrene-acrylonitrile copolymer, and polycarbonate, and polycarbonate, and the effect of dissolved gas on the tensile toughness of the same polymer matrices and microcellular foams [J]. Polymer Engineering and Science, 1995, 35(14): 1167 - 1177.
- [5] Richard P, Juntunen V K. Impact strength of high density microcellular polym (vinyl chloride) foams [J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2000, 6(2): 1889 - 1895.
- [6] Iannace F, Iannace S, Caprino G. Prediction of impact properties of polyolefin foams [J]. Polymer Testing, 2001, 20(6): 643 - 647.
- [7] Dai Xinhua, Liu Zhimin, Wang Yong, et al. High damping property of microcellular polymer prepared by friendly environmental approach [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2005, 33(3): 259 - 267.
- [8] 胡正飞, 杨振国. 高密度硬质聚氨酯泡沫塑料的断裂特性 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004(6): 191 - 194.
- [9] 梁书恩, 王建华. 匀泡剂对硬质聚氨酯泡沫孔径及冲击性能影响 [J]. 塑料助剂, 2005(3): 25 - 27.
- [10] 张纯, 罗筑, 于杰, 等. 二次开模注塑成型微孔 PP 工艺及其性能研究 [J]. 中国塑料, 2005, 19(8): 67 - 70.

[11] Waldman F A. The processing of microcellular foam[D] . MA: Cambridge Dept Mech Engineer MIT, 1982.

[12] 区英鸿,邢春明,李永先. 塑料手册[M] . 北京:兵器工业出版社, 1991: 37 -38.

FRACTURE PROPERTIES OF MICRO-FOAMED POLYMER

Zhang Kaizhou, Zhang Chun, Xu Guomin, He Li

(National Engineering Research Center for Modify Polymer Material, Guiyang 550014)

ABSTRACT The microcellular foamed polypropylene (PP, brittle at room-temperature) and the microcellular foamed high density polyethylene (HDPE, ductile at room-temperature) were prepared by chemical foam method. The Izod notched impact strength of foamed and unfoamed PP, HDPE was tested systematically, and the impact fracture surface morphology of samples was observed and analyzed by scanning electron microscopy(SEM) . The results supposed that the microcells led to two different fracture mechanisms in brittle materials and ductile materials. For the brittle polymer materials, the fracture process was mainly crack growth, micro-crack growth played a barrier effect, the impact strength enhanced; for the tough polymer materials, the fracture process was mainly plastic deformation tear, the introduction of the microcells of the sample reduced the effective bearing area, but lowed impact strength.

KEYWORDS fracture, impact strength, micro-foam, polypropylene, high-density polyethylene

日本开发出以木材制造高性能材料新技术

东芝公司水与环境工程中心从木材中提取出碳材料。这是一种被称为纳米碳材料的新材料,具有碳纳米管和线圈状的纳米级螺旋结构。在为塑料的主要原料——树脂添加这种新材料后,能够提高树脂的强度。

研究小组采用了发电站将废塑料汽化后作燃料使用的技术,首先将木材碎片加热处理,分解出含有碳分子的气态物质,然后加以冷却,制成纳米碳材料粉末,再加工成必要的形状。与用石油制造上述碳材料相比,采用新技术的工序环节减少约一半,因而使这种碳材料的制造成本大幅降低。东芝公司预计两三年后将这种新材料用于制造电脑外壳。

新日本制铁化学公司研究人员利用建造钢铁厂特殊设备时采用的微波照射技术,加热溶解在乙醇溶剂中的木屑,生成了黑色液态生物油。这种生物油可用作生产聚苯乙烯的原料,进而制造容器和家电产品。该生物油也可用作工厂锅炉的燃料。这项新技术能有效利用采伐树木时产生的各种废弃木料。这家公司的新事业开发总部基础技术中心主任河野巧指出,面对原油价格高和气候变暖等问题,木材是在一定范围内能替代石油。

(中聚网)

纳米生态降解塑料袋昆明面世有望大量生产

近日,昆明鑫鑫大壮降解塑料技术有限公司开发的“绿塑宝”塑料袋首次在昆明面世,有望成为既价廉又不污染环境的传统塑料袋替代品。

昆明鑫鑫大壮降解塑料技术有限公司是昆明市招商引资引进的企业,其产品“绿塑宝”已进入到商业运作当中,它的第一个“终结”目标是塑料袋及垃圾袋产品。去年,市经委同市环保局、市商务局、昆明手工业联社等有关专家对“绿塑宝”系列产品进行了深入详细的论证,专家对“绿塑宝”的结论是,其技术水平已经达到“国际领先、国内唯一”。

“绿塑宝”纳米生态降解塑料是一种纳米高分子复合材料,是一种完全不同于现有淀粉、聚乳酸等“粮食塑料”的新型降解塑料产品,兼具质优、价廉、完全降解的特点。这种塑

料袋在自然环境下经过光热降解、生物降解后再过 18 个月就可以完全降解,整个降解过程在 2 年之内。因此,“绿塑宝”纳米生态降解塑料可以真正做到不污染环境。对老百姓而言,“绿塑宝”塑料袋可以满足正常使用,价格便宜又环保。对塑料袋的生产厂家来说,如果无须技术改造、无须设备升级,在原有生产工艺中直接添加少量“绿塑宝”产品,即可生产出可环境降解的塑料,而且用这种技术生产的塑料袋只比传统塑料袋的成本高几个百分点。“绿塑宝”塑料袋的推出将是有效的疏导措施,填补了昆明市场的一个空白。工商部门将在全市流通领域强力推荐“绿塑宝”塑料袋。目前昆明鑫鑫大壮降解塑料技术有限公司正在昆明的塑料制品公司推广“绿塑宝”技术,还有望在昆明建设生产基地。

(工塑网)

加拿大着手研发热塑性复合材料汽车零部件

加拿大汽车供应商 Magna 公司与加拿大政府的研发组织——国家研究委员会(简称 NRC)于 2009 年底合作,旨在支持加拿大汽车工业研发安全、经济、环境友好和燃料效率高的“新一代”车辆。双方将在加拿大安大略省康科德创建一个 Magna - NRC 复合材料优胜中心,重点研发热塑性复合材料汽车零部件。

此复合材料优胜中心将配备热塑性复合材料的成型设备。双方将使用长纤维增强热塑性塑料和片状模塑料等材料共同研发轻质、耐用的汽车零部件。新的研究机构预计于 2010 年夏天投入运行。

(中聚网)

玻璃钢世博安保巡逻船上岗

近日,为世博安保投资建造的 26 m 级玻璃钢公安巡逻船“长江巡警 1603”号在上海长江炮台湾水域正式列编服役。“长江巡警 1603”为第一艘列编服役巡逻艇,另二艘正在建造之中,预计将在 3 月份列编服役。“长江巡警 1603”巡逻船为双桨、双舵、双柴油机驱动的滑行型高速船,是长江上海段现役公安船艇中最新型、最大的公安巡逻艇。

(工塑网)