

基本断裂功方法表征 PP 及弹性体增韧 PP 的冲击韧性

黄源 王国全 陈煌

曾晓飞 陈建峰

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029) (北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室,北京 100029)

摘要 将基本断裂功(EWF)方法应用于聚丙烯(PP)、PP/(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)和PP/(乙烯/1-辛烯)共聚物(POE)共混体系的冲击韧性表征。结果表明,加入EPDM或POE后,共混物的比基本断裂功 w_e 和比塑性变形功 βw_p 均有提高,说明弹性体的加入提高了材料抵抗裂纹扩展的能力和发生塑性形变的能力。含质量分数8%EPDM或POE的PP共混物的 w_e 和 βw_p 高于含1%EPDM或POE的PP共混物。通过对试样冲击断面和应力发白区域的观察证实了EWF方法表征的结果。EWF方法为评价聚合物材料的断裂行为提供了更多的数据,是一种表征材料冲击韧性的极好的方法。

关键词 基本断裂功 冲击韧性 塑性形变 表征 聚丙烯 共混物

冲击韧性是评价聚合物材料性能的重要指标之一。传统的简支梁和悬臂梁冲击方法是表征冲击韧性的常用方法。但是,上述测试方法所得测试结果的数据点有较大的离散性,且受试样形状的影响较大,并不能充分地表征材料本身的韧性^[1-4]。如果试样没有被冲断,则数据不能准确地反映材料的冲击强度。而基本断裂功(EWF)方法是多个测试点拟合外推的结果,可以减小因数据点的离散性而引起的误差,并减少试样形状的影响。

EWF方法是一种相对较新的评价材料韧性的方法,它最早被应用于测量拉伸条件下金属的韧性,后来被应用于表征低速拉伸(准静态)条件下聚合物及其共混物的韧性。Y. W. Mai等^[5-6]将EWF方法扩展到动态、高速条件下聚合物及其共混物的冲击韧性测试。

冲断试样所需的总断裂功(W_f)可以分为基本断裂功(W_e)和塑性形变功(W_p)两部分。前者是在内部断裂过程区使材料断裂所需要的功,正比于断面面积 Bl ;后者是在外部塑性形变区内通过各种形变机制耗散的能量^[3],正比于塑性形变区的体积 βl^2 (参见图1)。总断裂功和比断裂功可由如下公式求得:

$$W_f = W_e + W_p = Blw_e + \beta l^2 w_p \quad (1)$$

$$w_f = W_f / Bl = w_e + \beta w_p l \quad (2)$$

式中: B ——试样厚度;

l ——韧带长度;

w_e ——比基本断裂功;

β ——外部塑性形变区的形状因子;

βw_p ——比塑性形变功^[7];

w_f ——比断裂功。

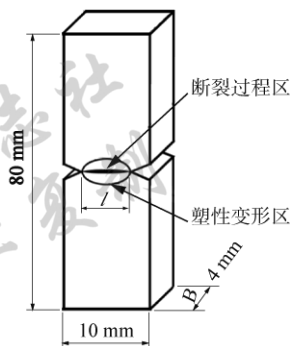


图1 双缺口冲击试样示意图

其中, w_e 的物理意义可以理解为耗散在断裂过程区的裂纹尖端的功,它取决于材料本身的性质,可以表征材料的冲击韧性。

EWF方法不仅可以获得表征聚合物材料断裂韧性的性能参数 w_e ,而且可在同一实验过程中得到表征聚合物材料断裂过程中发生的塑性形变能力大小的性能参数 βw_p ,为评价聚合物材料的断裂行为提供了更多数据。如果说传统的悬臂梁冲击方法得到的是一个一维的值,那么EWF方法测得的是一个能提供材料更多信息的二维“向量”。

与其它定量的断裂力学方法(如场强因子 K_I 法求断裂韧度 K_{Ic} 、裂纹扩展能量释放率 G_I 法求断裂韧度 G_{Ic} 、裂纹尖端张开位移COD法求断裂韧度 δ_c 、J积分法求断裂韧度 J_{Ic} 等)相比,EWF方法对试样尺寸要求不太严格,可用简支梁或悬臂梁冲击试验机进行测试,具有一定的优越性。

EWF方法逐渐受到高分子材料科学家的重视,已被欧洲结构统一协会(ESIS)列为一种聚合物断裂韧性评价标准^[8]。

笔者在前人的基础上, 将 EWF 方法应用于纯聚丙烯 (PP)、PP/(乙烯/丙烯/二烯) 共聚物 (EPDM) 和 PP/(乙烯/1-辛烯) 共聚物 (POE) 共混体系的冲击韧性表征, 并对表征结果进行了分析。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: 4220, 熔体流动速率 0.3 g/10 min, 北京燕山石化公司;
EPDM: 3745P, 美国杜邦公司;
POE: DF-605, 日本三井公司;
纳米 CaCO₃: 北京化工大学超重力工程研究中心。

1.2 仪器、设备

双螺杆挤出机: TE-20 型, 南京科亚公司;
注塑机: JN88-E 型, 深圳震雄机械有限公司;
悬臂梁冲击试验机: XLB-22 型, 深圳市凯强利试验仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-4700 型, 日本日立电子公司。

1.3 试样制备

先将 PP、纳米 CaCO₃ 用双螺杆挤出机制成纳米 CaCO₃ 母粒, 然后将不同配比的 PP、纳米 CaCO₃ 母粒和 EPDM 或 POE 在双螺杆挤出机上熔融混合、挤出、水冷、切粒, 然后利用注塑机注射成型冲击试样, 试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm, 如图 1 所示, 每一组试样均用制样机预制不同深度的缺口。韧带长度 (l) 为试样原始宽度 (10 mm) 减去双缺口的深度。试样的韧带长度分别取 3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0 mm。

1.4 性能表征

用悬臂梁冲击试验机测量完全冲断双缺口试样所需要的冲击能量。取 5 根相同韧带长度的试样的冲击能量的平均值作为该韧带长度下的总断裂功 (W_t)。根据式 (2) 求出 w_t , 并将 w_t 对 l 作图得到一条直线, 直线的截距为 w_c , 斜率为 βv_p 。

将试样冲击断面喷金处理, 用 SEM 观察断面形貌并拍照。

取不同体系试样中韧带长度为 6.0 mm 的冲断试样, 对其应力发白区进行观察。

2 结果与讨论

2.1 EWF 方法表征纯 PP 和 PP/EPDM、PP/POE 共混物的冲击韧性

纯 PP、PP/EPDM 共混物、PP/POE 共混物的比

断裂功 w_t 与韧带长度 l 的关系如图 2 所示。将不同体系的断裂功进行线性拟合, 可以得到一组直线。通过将直线外推, 可以得到不同体系的比基本断裂功 w_c 。直线的斜率为 βv_p 。EWF 方法得到的结果列于表 1。

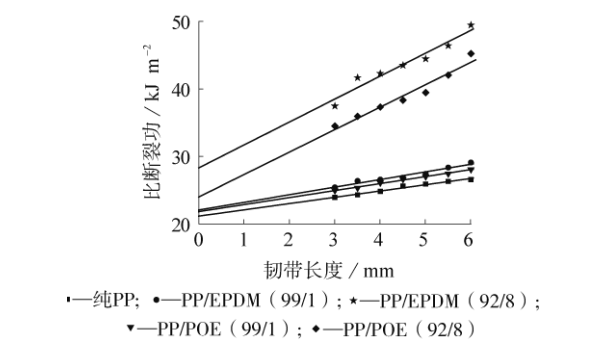


图 2 纯 PP、PP/EPDM、PP/POE 共混物的比断裂功与韧带长度的关系曲线

表 1 EWF 方法对不同体系的表征结果			
体系	w_c	βv_p	相关系数
纯 PP	21.15	0.93	0.989
PP/EPDM (99/1)	22.06	1.13	0.980
PP/EPDM (92/8)	28.30	3.40	0.971
PP/POE (99/1)	21.82	1.04	0.996
PP/POE (92/8)	23.99	3.33	0.976

从图 2、表 1 可以看出, 纯 PP 的 w_c 较小, 分别含质量分数 1% EPDM 和 1% POE 的 PP 共混物的 w_c 有所增加, 但增幅有限。当 EPDM 或 POE 的质量分数分别增至 8% 时, 两种共混物的 w_c 均有较为明显的增加。其中, EPDM 增加的幅度要大于 POE。这表明材料抵抗裂纹扩展的能力有了显著提高。

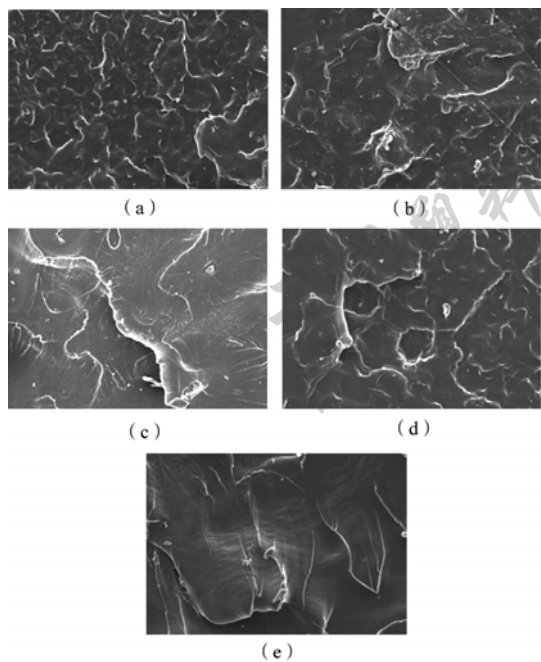
从拟合直线的斜率 (βv_p) 来看, 纯 PP 最小, 含 1% EPDM 和 1% POE 的 PP 共混物的 βv_p 较纯 PP 略有增加; 含 8% EPDM 和 8% POE 的 PP 共混物的 βv_p 较纯 PP 则有显著增加。这表明材料塑性变形的机理有了明显的变化。值得注意的是, 在相同的弹性体质量分数下, 拟合直线的斜率相近。这表明, 在一定的质量含量下, 塑性变形的机理与弹性体的种类没有直接关系。

2.2 断裂过程的塑性变形分析

根据 EWF 方法表征的结果, 笔者认为弹性体 EPDM 和 POE 可以提高材料抵抗裂纹扩展的能力, 弹性体质量分数为 8% 时效果显著, 材料的比塑性变形功 βv_p 比质量分数为 1% 时均提高了 2 倍。由此推测材料发生了脆韧转变; 材料的比塑性变形功与弹性体的种类无关。

图 3 是不同体系试样冲击断面的 SEM 照片。

由图3可以看出,纯 PP(图3a)的断面为不规则鱼鳞状断面,较为光滑,显示出典型的脆性断裂的特征。含有1% EPDM(图3b)和1% POE(图3d)的 PP 共混物试样断面则略为粗糙,且有一些细小的空洞存在,仍显示出脆性断裂的特征,但材料抵抗裂纹扩展的能力略有提高。这是因为在材料的断裂过程中缺口顶端冲击时在三轴拉应力场作用下弹性体分散相首先空洞化,由于垂直于冲击方向的主拉应力最大,所以在弹性体粒子的赤道区引发银纹,且在银纹扩展过程中如果遇到弹性体粒子则会及时终止,但由于弹性体相含量很少,粒子之间的距离较远,银纹最终还是会扩展成裂纹,导致材料的断裂^[9]。同时,由于材料均为脆性断裂,塑性变形功较小,所以二者的 βv_p 较小且相近。



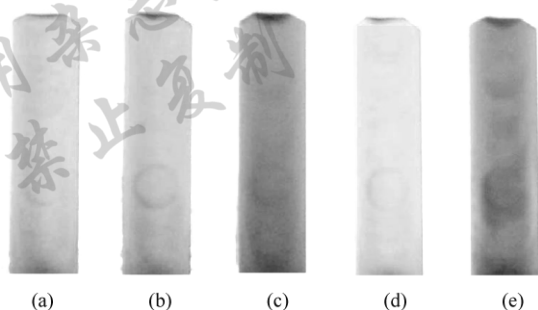
a—纯 PP; b—PP/EPDM(99/1); c—PP/EPDM(92/8);
d—PP/POE(99/1); e—PP/POE(92/8)

图3 不同体系试样冲击断面的 SEM 照片

加入8%的 EPDM 或 POE 后,试样的断面形貌发生了显著变化,断面较为平整,有大面积的剪切屈服,显示出明显的韧性断裂特征。这是因为较多的弹性体使得单位体积内弹性体粒子数目增加,相邻弹性体粒子之间的基体层变薄,弹性体粒子引发的银纹尖端塑性区相互连通,从平面应力状态转变为平面应变状态,因此银纹的扩展受到抑制,基体产生剪切屈服,从而提高了材料抵抗裂纹扩展的能力^[9]。

图4 是不同体系冲断试样外观的形貌照片。由

图4可以明显地看出,含8% EPDM 的 PP 共混物和含8% POE 的 PP 共混物试样断面下方有半椭圆形的应力发白区,其深度约为2 mm,发白程度较高;而含1% EPDM 的 PP 共混物和含1% POE 的 PP 共混物断面下方的应力发白区域则很小,厚度仅为0.6 mm 左右,发白程度较小;纯 PP 的应力发白则最小,仅为0.4 mm 左右。这与前文所述 βv_p 的变化是一致的。此外,含8% EPDM 的 PP 共混物的应力发白区域的面积和程度略大于含8% POE 的 PP 共混物。这也与表1所列的前者的 βv_p 略大于后者的数据是一致的。含8% EPDM 或 POE 的 PP 共混物的塑性形变能力均比含1% EPDM 或 POE 的 PP 共混物有了大幅提高,在外观上表现为断面下方应力发白区域面积的扩大和发白程度的加剧,在 EWF 表征结果上表现为 βv_p 的增大。



a—纯 PP; b—PP/EPDM(99/1); c—PP/EPDM(92/8);
d—PP/POE(99/1); e—PP/POE(92/8)

图4 冲断试样的应力发白观察

3 结论

(1) 用 EWF 方法成功表征了纯 PP、PP/EPDM 共混物和 PP/POE 共混物的冲击韧性。结果表明,加入 EPDM 或 POE 后,共混物的 w_c 和 βv_p 均有提高,表明弹性体的加入提高了材料抵抗裂纹扩展的能力和发生塑性形变的能力。含8% EPDM 或 POE 的 PP 共混物的 w_c 和 βv_p 高于含1% EPDM 或 POE 的 PP 共混物。

(2) 对试样冲击断面的 SEM 观察和应力发白区域的观察证实了 EPDM 或 POE 的加入均提高了 PP 共混材料抵抗裂纹扩展的能力和发生塑性形变的能力。

(3) 当 PP/EPDM 和 PP/POE 共混物试样均处于脆性断裂或韧性断裂时,EPDM 或 POE 增韧 PP 的比塑性变形功 βv_p 相近,证明塑性变形机理与增韧弹性体的种类无关。

(4) EWF 方法不仅可以获得表征聚合物材料

断裂韧性的性能参数 w_c , 而且可在同一实验过程中得到表征聚合物材料断裂过程中发生塑性形变大小的性能参数 β_{wp} , 为评价聚合物材料的断裂行为提供了更多的数据。因此可以说 EWF 是一种表征材料冲击韧性的极好的方法, 有一定的工业应用价值。

参考文献

- [1] Laura F, Celina B, Patricia F, et al. On the impact essential work of fracture of ductile polymers[J]. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(1): 1-14.
- [2] Tjong S C, Xu Shiai, Mai Y W. Impact-specific essential work of fracture of maleic anhydride compatibilized polypropylene/elastomer blends and their composites[J]. Journal of Polymer Science: Part B, 2002, 40: 1 881-1 892.
- [3] Wu Jingshen, Mai Y W, Cotterell B. Fracture toughness and fracture mechanisms of PBT/PC/IM blend: Part I, Fracture properties [J]. Journal of Materials Science, 1993, 28: 3 373-3 384.
- [4] 王国全. 聚合物共混改性原理与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007: 121-122.
- [5] Wu Jingshen, Mai Y W. Fracture toughness and fracture mechanisms of PBT/PC/IM blend: Part II, Toughening mechanisms [J]. Journal of Materials Science, 1993, 28: 6 167-6 177.
- [6] Chiou K C, Chang F C, Mai Y W. Impact specific essential work of fracture of compatibilized polyamide-6 (PA6)/poly(phenylene ether) (PPE) blends [J]. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(6): 1 007-1 018.
- [7] Arkhireyeva A, Hashemi S. Fracture behaviour of polyethylene naphthalate (PEN) [J]. Polymer, 2002, 43: 289-300.
- [8] Technical Committee 4 on Polymers and Composites. Test Protocol for Essential Work of Fracture[S]. Les Diablerets: European Structural Integrity Society, 1998.
- [9] 王洪祚, 王颖. 环氧树脂基无机纳米复合材料的开拓[J]. 粘接, 2001, 22(2): 4-6.

IMPACT TOUGHNESS CHARACTERIZATION OF PP AND ELASTERMER TOUGHENED PP BY EWF METHOD

Huang Yuan, Wang Guoquan, Chen Huang

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Zeng Xiaofei, Chen Jianfeng

(Key Lab for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT Essential work of fracture (EWF) method was applied to characterize impact toughness of polypropylene (PP) and PP/ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) blends and PP/(ethylene/1-octene) copolymer (POE) blends. It was shown that the specific essential work (w_c) and specific plastic work (β_{wp}) increased with the addition of EPDM and/or POE, which suggested that the elastomer had improved the material's ability to resist crack propagation and produce plastic deformation. The w_c and β_{wp} of PP containing 8% EPDM or POE were higher than those of PP containing 1% EPDM or POE. The results above were verified by scanning electron microscopy (SEM) observation and stress whitening observation. EWF method provided more information for determining the fracture behavior of polymer materials. Thus it was a superior method to characterize the materials' impact toughness.

KEYWORDS essential work of fracture, impact toughness, plastic deformation, characterization, polypropylene, blend

神华宁煤 6 万吨聚甲醛项目可研报告通过审查

神华宁煤集团计划在宁东能源化工基地建设 6 万吨聚甲醛项目。近日,宁夏回族自治区发改委组织自治区相关部门并邀请区外 9 位专家对该项目的可行性研究报告进行审查,认为项目从市场技术方案、工程建设、环保、安全卫生、节能减排、社会经济效益等方面都是可行的。项目总投资 16.9 亿元,拟采用香港富艺国际公司共聚甲醛生产工艺,计划 2008 年开工建设,2010 年建成投产。项目建成后年消耗甲醇 8.4 万吨,预计年销售收入 8 亿元以上。(宁夏报)

阻隔性一次性医用产品注射成型新技术

加拿大塑料加工设备制造商 Husky 公司和 Nano Scale 表面系统公司联合开发出一种有二氧化硅内阻隔涂层的一次性医用塑料产品生产新技术。所得产品具有阻止气体传输的阻隔性能,并能阻止液体和塑料部件之间的化学反应,能够替代玻璃制造试管、血液瓶等一次性医用产品。(芳)

美国杜邦拟扩大高性能凯夫拉纤维生产能力

美国杜邦公司最近计划投资 5 亿多美元,扩大其高性能凯夫拉纤维 para-aramid 品牌的生产能力。本次扩张工程将在 2010 年完成,届时杜邦将把凯夫拉纤维的产能提高 25% 以上。随着全球对安全的日益关注,此纤维的需求不断扩大。此外,能源价格居高不下也扩大了航空、石油、天然气和汽车工业对凯夫拉纤维的需求。杜邦的扩张计划将保持其在高性能纤维产业的领导地位,为客户提供创新产品。

(中工塑)

索尔维在中国常熟建聚四氟乙烯微粒化粉末装置

索尔维公司正在中国常熟建聚四氟乙烯微粒化粉末装置。计划在常熟建设的其它项目还包括用于生产聚偏二氟乙烯(PVDF)的一体化装置。

聚四氟乙烯微粒化粉末装置正在常熟江苏高科技氟化工园区建设。这套装置将在 2008 年第一季度投运。(芳)