

利用带孔试样的拉伸试验推测共混物的增强机理

郑明嘉^{1,2} 黄锐¹ 张玲¹ 宋波¹ 魏刚¹ 袁绍彦¹

(1. 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065; 2. 四川东材企业集团公司, 绵阳 621000)

摘要 用自行设计的带孔试样进行拉伸试验以模拟聚丙烯(PP)共混物试样受力时的变化。利用带孔试样拉伸试验得到的启示,系统分析了PP/CaCO₃拉伸屈服强度的变化机理,发现塑性变形约束机制和微区硬化机制是极低分散相浓度共混物拉伸屈服强度高于纯PP拉伸屈服强度的原因,应力集中发生叠加后屈服易在整个基体层内扩散是高分散相浓度共混物拉伸屈服强度降低的原因。并成功地解释了多种体系中存在的这类现象。

关键词 带孔试样 共混物 拉伸 增强 机理

各类合成树脂常有相当一部分要经过共混改性才能用于加工各种最终制品。与树脂共混的材料很多,有玻纤、云母、CaCO₃、滑石粉、橡胶及其它种类的树脂等。这些材料在共混物中以分散相形式存在,形状为纤维状、片状、粒状或球状。分散相的性质对共混物的拉伸屈服强度有显著的影响,纤维状或片状刚性分散相往往起到增强的作用,而粒状或球状的分散相通常都降低树脂的拉伸屈服强度。

CaCO₃来源丰富、价格低廉,目前被大量用于填充各类树脂,以增加刚性、改善成型收缩率和降低成本。填充CaCO₃的共混物拉伸屈服强度一般都略有降低,但在某些情况下则出现反常,加入CaCO₃反而可以使拉伸屈服强度获得一定的提高,表现出了与纤维状和片状材料一样的增强作用。笔者制备了聚丙烯(PP)/CaCO₃共混物,得到了拉伸屈服强度随CaCO₃含量变化的关系曲线,在此基础上自行设计了带孔试样进行拉伸试验以模拟分散相对共混物拉伸屈服强度的影响。并通过对测试结果的分析,探讨了共混物的增强机理。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: T30S, 新疆独山子石化公司;

活性CaCO₃: 平均粒径50 nm, 内蒙古蒙西高新材料股份有限公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: TSSJ-25/32 型, 成都晨光化工研究院;

注塑机: PS40E5ASE 型, 日精树脂工业株式会社;

万能材料试验机: AG-10TA 型, 日本岛津公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5900LV 型, 日

本电子公司。

1.3 试样制备

按不同比例称取PP与CaCO₃, 加入适量稳定剂, 混合均匀后在双螺杆挤出机上造粒。将PP和造好粒的共混物在注塑机上注塑成供拉伸性能测试的试样。拉伸试样有效部分宽度为10.2 mm, 厚度为4.2 mm。在纯PP拉伸试样中部用1 mm钻头钻孔, 孔数为1~7个。各个孔之间距离相等, 圆心在垂直于拉伸方向的直线上, 如图1所示。

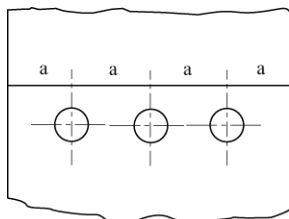


图1 纯PP带孔拉伸试样示意图

1.4 性能测试

在(23±2)℃和常湿状态下于万能材料试验机上测试带孔和不带孔试样的拉伸性能。

用SEM观察带孔试样的拉伸断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 PP/CaCO₃拉伸屈服强度与CaCO₃体积分含量的关系

图2是PP/CaCO₃的实测拉伸屈服强度(σ)随CaCO₃体积分含量变化的曲线。在CaCO₃体积分含量为1.73%处, 共混物的实测拉伸屈服强度达到了35.4 MPa, 高于纯PP树脂(34.3 MPa), CaCO₃起到了一定的增强作用。但是当CaCO₃体积分含量高于3.3%后, 共混物的实测拉伸屈服强度一直呈线性降低。如不考虑CaCO₃体积分含量为1.73%的点, 共混物拉伸屈服强度随CaCO₃体积分含量变化的曲线可用以下

经验公式表示:

$$\sigma_1 = -0.437V + 34.3$$

(1)

式中: σ_1 ——拟合的 PP/CaCO₃ 拉伸屈服强度;
 V ——CaCO₃ 体积含量百分数。

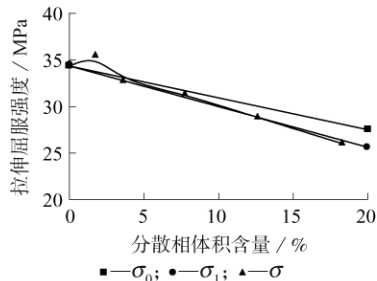


图2 PP/CaCO₃ 拉伸屈服强度及拟合直线

由于分散相在 PP 基体中为无规随机分布, 因此可以假定共混物每一个断面的基体树脂所占面积是一致的。设基体树脂所占面积为 a , 断面总面积为 A , 试样长度为 L , 则有:

$$\int_0^L a \cdot dL = aL = \frac{(100 - V) \cdot AL}{100}$$

(2)

(100 - V) 是基体树脂的体积含量百分数, 可用 V_m 表示, 上式简化后为:

$$\frac{a}{A} = (100 - V)\% = V_m\%$$

(3)

即每一个断面上基体树脂的面积占整个断面的百分数与共混物中基体体积含量百分数相等。假定共混物中所有基体都能像纯 PP 那样承载应力, 则基体部分提供的强度 σ_0 就为:

$$\sigma_0 = 34.3(1 - \frac{V}{100})$$

(4)

即

$$\sigma_0 = -0.343V + 34.3$$

(5)

σ_0 是假定共混物中基体都能承载与纯树脂同样应力时共混物的强度, 而图 2 中 σ_0 高出 σ_1 较多, 说明 PP/CaCO₃ 共混物中基体树脂承载应力的能力下降。即 CaCO₃ 的加入对共混物强度的损害, 超过了因树脂横截面积减小引起的拉伸屈服强度降低。

2.2 带孔试样的拉伸试验及机理分析

填料分散在树脂基体中, 往往由于界面层强度小而不能承载应力, 整个共混物类似一种多孔材料。笔者设计了在纯 PP 拉伸试样上钻孔形成二维多孔材料的方法, 在拉伸试验中用以模拟含有粒状或球状分散相共混物的行为。

纯 PP 无孔试样在拉伸时形成颈缩, 试样发白, 细颈稳定发展, 断裂伸长率大于 500%。颈缩发生时即为材料失效点, 对应强度 σ_1 为 34.3 MPa。纯

PP 为典型拉伸塑性材料, 形成细颈是因最大剪切应力引起了剪切屈服, 因而适用于第三强度理论, 即最大剪应力达到材料单向拉伸屈服的剪切应力极限值时材料就屈服破坏^[1]。

但是在试样中部钻孔后, 拉伸行为发生了极大的变化。试验开始后应力增加很快, 各个孔的赤道面上出现了极薄的一层发白区, 同时各个孔轻微变长, 紧接着整个试样在赤道面上完全断裂。整个拉伸行为与铸铁、聚苯乙烯(PS)等脆性材料完全一致, 断裂面平整, 整个过程没有颈缩现象发生, 拉力单调上升, 无屈服现象发生。用断裂时的拉力除以赤道面上 PP 的实际面积, 得到各个带孔试样的真实强度值, 列于表 1。由表 1 看出, 与 PP 无孔试样不同, 带孔试样中赤道面上的 PP 承载能力增加了。

表 1 不同孔数纯 PP 试样的赤道面实际强度

项目	孔 数							
	0	1	2	3	4	5	6	7
实际强度 / MPa	34.3	34.9	35.7	35.9	37.3	38.9	40.5	47.8

带孔试样拉伸行为的变化, 是孔洞造成应力集中引起的。试样在受到拉力作用时, 孔的赤道面会出现严重的应力集中, 应力集中因子在 2 以上, 加之赤道面上基体树脂实际面积变小, 所以在平均应力远未达到无孔 PP 试样屈服应力 σ_1 时, 紧靠孔洞处赤道面上的基体将首先发生冷拉取向, 宏观表现为该处产生应力发白。冷拉取向伴随着应变较快的增加, 导致这部分基体发生了一定的松弛, 应力转移到了赤道面上其余区域承载, 同时总的拉力也在不断增加, 结果这些区域也相继发生冷拉取向。在拉伸试验中也发现, 赤道面上应力发白区的扩展的确是从紧靠孔洞处向其它区域进行的。

对于不在赤道面上的基体, 应力集中大大减小。这些区域的树脂, 只在应力作用下有一定弹性变形, 没有冷拉取向的现象发生。

在整个拉伸试验的过程中, 由于 PP 刚性较大, 弹性形变较小, 所以冷拉取向在赤道面上发生扩展的整个过程中, 各个孔只有轻微的拉长, 圆孔形状保持较好。这使得赤道面应力集中的状况变化很小, 该处材料始终受到很大的应力, 最后紧靠孔洞处赤道面上的材料被首先扯断, 并引起整个赤道面上的其它部分相继在极短时间内拉断。由于发生屈服的部分极薄且未能向赤道以外其它部分扩展, 整个试样的拉伸过程没有出现应变增加而拉力下降的屈服现象, 整根试样表现出与脆性材料相同的拉伸破坏

行为,最大伸长应变成为失效的控制因素。

在孔洞赤道面被拉断之前,赤道面上大部分的材料已发生了冷拉取向和硬化,特别是紧靠孔洞处的部分,因受到的应力最大,取向程度最高(图3),拉断时抵抗的应力更大。即使是离孔洞较远的区域,虽然在断裂前未发生冷拉取向,但其断裂方式仍为脆性断裂,断裂应力高于屈服应力 σ_s 。所以赤道面处的实际强度超过了纯PP的 σ_s ,而且孔数越多的试样,在紧靠孔洞处发生取向的材料越多,实际强度增加越多,表1中的数据证明了这一推断。

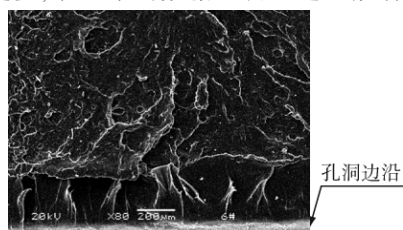


图3 孔洞赤道面断裂处的SEM照片

综上所述,带孔试样赤道面实际强度的提高有两个条件:一是该截面上的冷拉取向受到限制,不向其它区域扩散,整个试样不出现应变急剧增加的大尺度失效现象;二是截面上冷拉的材料在断裂前已硬化,能承受大于 σ_s 的应力,截面上未经冷拉的材料发生脆性断裂,断裂应力同样高于屈服应力 σ_s 。

2.3 PP/CaCO₃拉伸屈服强度变化的机理分析

CaCO₃为粒状填料,对共混物的影响与球状填料类似。CaCO₃颗粒与PP基体接合较弱,虽然经过表面处理,在受到拉伸时仍然容易与PP发生脱粘,并易成为应力集中点。

当填料浓度很低时,赤道面上紧靠CaCO₃粒子的基体发生的冷拉会受到很大的限制,扩展十分有限。在赤道面以外区域,虽然CaCO₃粒子容易与基体发生脱粘,但其高刚性阻碍了基体向中心变形收缩,粒子周围的基体变形很小,最大应力集中始终保持在赤道面,且大大高于其它区域,因此不会发生冷拉向赤道面以外扩展的现象。在赤道面以内,随着拉伸过程的进行,整体拉力在不断增加,而先发生冷拉的区域所承受的一部分应力发生了松弛,这部分力又转移到其邻近部分承担,所以赤道面的冷拉会不断向远离CaCO₃粒子的方向扩展。尽管如此,离CaCO₃粒子很远的区域,应力集中程度减小很快,且因填料浓度太低,基体层很厚,已发生冷拉的区域因松弛而转移到别处的力平均起来较小,所以赤道面内的冷拉扩展不会很快。在普通拉伸速度下,基体

层内主体应力增加到接近 σ_s 时,冷拉仍局限在CaCO₃粒子附近,直到没有应力集中的基体主体部分发生剪切屈服时,已发生冷拉的区域才会跟随着一起发生塑性流动,形成宏观尺度的屈服。在此之前,虽然冷拉区的材料在初期因应变增加较快有一定松弛,但在接近宏观屈服点时,冷拉过程一般已经完成,进入了硬化阶段;而且这种微区松弛时的应变增加速度往往小于接近屈服点时材料整体的应变增加速度,因此冷拉区在宏观屈服点承受的应力将超过未经冷拉的区域,材料整体的拉伸屈服强度高于有相同树脂截面积的纯PP试样的拉伸屈服强度。这一推断已得到了大量试验的验证,除笔者制备的PP/CaCO₃以外,宋波等^[2]制备的尼龙(PA)/CaCO₃共混物在CaCO₃含量1%和5%时拉伸屈服强度分别为81.8 MPa和79.6 MPa,都高于纯PA的拉伸屈服强度74 MPa;魏刚制备的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/CaCO₃在CaCO₃含量15%时的拉伸屈服强度高于纯PBT约4 MPa;另外王港^[3]和罗忠富^[4]的研究中也有这一现象。

当CaCO₃增加到较高浓度后,情况发生了改变。粒子间距大幅缩小,各处基体厚度都变薄。施加应力后,所有粒子附近都因应力集中发生冷拉,而且因为粒子浓度高,应力集中区发生重叠,冷拉就能在整个材料中扩散,引起宏观大尺度的屈服破坏^[5]。由于应力集中使材料屈服失效提前,所以按共混物中实际基体截面积计算的强度仍低于有同样截面积的纯PP的拉伸屈服强度。

由此可见,填料在低浓度和高浓度时对拉伸屈服强度有不同影响的根本原因仍然在于应力集中区的局部冷拉变形能否向其它区域扩散。实际上,由于填料在基体内的分布是随机性的,不同区域的填料浓度并不完全相同,基体层厚度有一定的分布范围。假设基体层厚度符合高斯分布,图4的曲线a、b、c给出了三种填料量对应的基体层厚度分布情况,随着填料浓度逐渐加大,基体层厚度分布曲线不断左移。图4中 t_c 定义为冷拉扩散临界厚度,对于 $t > t_c$ 的区域,冷拉受到约束,拉伸屈服强度有所增加,反之则使拉伸屈服强度减小。从填料浓度为零到浓度极低的a,再到浓度稍高一些的b,虽然 $t > t_c$ 部分的相对量在减小,但由于填料浓度在持续增加,受到约束的冷拉区域总体上增加了,因而拉伸屈服强度的增加值仍不断增大。继续增加填料浓度,分布曲线从b向c移动, $t > t_c$ 的部分减少很快,拉伸屈

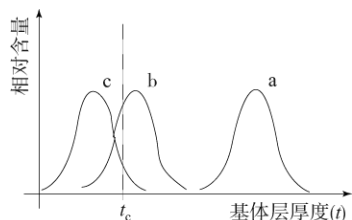


图 4 不同填料量时基体厚度的分布情况

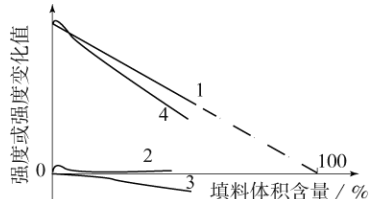


图 5 不同效应对拉伸屈服强度的影响

屈服强度的增加值相应迅速减小并趋于零。拉伸屈服强度增加值的变化,可用图 5 不同效应对拉伸屈服强度的影响中曲线 2 来表示。

图 4 分布曲线从右往左移动的过程中, $t < t_c$ 的部分一直在增加,因而屈服的减小值在不断加大,图 5 中曲线 3 反映了这一变化情况。图 5 中曲线 1 代表不考虑任何应力集中效应时共混物拉伸屈服强度随填料体积分量的变化关系。将曲线 1、2、3 进行叠加,就得到代表共混物拉伸屈服强度的曲线 4,它定性地反映了 PP/CaCO₃ 拉伸屈服强度的变化规律。

2.4 塑性形变约束机制和微区硬化机制

PP、PA、PBT、聚甲醛(POM)和聚乙烯(PE)等都是结晶或半结晶聚合物,在受到拉伸作用时最大剪切应力是引起屈服失效的主要因素,可用第三强度理论进行描述,是具有拉伸韧性的材料。在 2.3 中对低含量填料提高 PP、PA 等树脂拉伸屈服强度的分析中,说明了应力集中区冷拉受到约束和冷拉材料硬化是拉伸屈服强度增大的两个主要原因。冷拉实际上就是基体屈服后发生的塑性形变,受到约束不能扩展的冷拉材料发生硬化就是一些微区的硬化。

所以对某些低含量填料能够增强具有拉伸韧性材料的机理,可以归纳为塑性形变约束机制和微区硬化机制。

如果在以上拉伸韧性聚合物中加入一定量玻纤或云母等材料,这些具有大长径比的或片状的组分在树脂中对塑性形变的约束更强,断裂前基体树脂一部分可能发生微区冷拉硬化,另一部分则可能直接发生脆性断裂,由于脆性断裂的应力值也比屈服应力值大,所以共混物的强度可获得很大程度地提高。同样,这类材料的增强也可归纳为塑性形变约束机制和微区硬化机制。

在袁绍彦等对 PS/CaCO₃ 的研究中, CaCO₃ 低含量时的拉伸屈服强度同样有少量提高。PS 宏观上为脆性材料,但在发生脆性破坏前微观上往往有银纹丝的生长、变长等塑性行为^[6]。估计这些银纹丝的作用类似于 PP、PA 等的冷拉微区,其生成后发生的硬化导致了拉伸屈服强度的提高,因此也可以认为微区硬化机制适用于 PS 等脆性材料。

3 结论

塑性形变约束机制和微区硬化机制是聚合物通过共混改性获得增强的主要机理,无论对于拉伸韧性或脆性聚合物,这一机理都体现了较好的适用性。

参考文献

- 1 成都科技大学,昆明工学院,云南工学院,等. 材料力学(下册). 成都:成都科技大学出版社,1988.
- 2 宋波,黄锐,魏刚,等. PA/CaCO₃ 复合材料的制备与性能. 工程塑料应用,2002,30(12):2
- 3 王港. 利用超高速混合器制备纳米碳酸钙/聚丙烯复合材料的研究. [博士论文]. 成都:四川大学,2003
- 4 罗忠富,黄锐,卢艾. 纳米 CaCO₃ 增强增韧 HDPE 复合材料的研究. 中国塑料,2000,14(8):25
- 5 Wu S. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening. Polymer, 1985, 26: 1855
- 6 吕锡慈. 高分子材料的强度与破坏. 成都:四川教育出版社,1988.

STUDIES ON REINFORCING MECHANISM OF POLYMER COMPOSITES THROUGH THE TENSILE TESTS ON SPECIMENS WITH HOLES

Zheng Mingjia^{1,2}, Huang Rui¹, Zhang Ling¹, Song Bo¹, Wei Gang¹, Yuan Shaoyan¹

(1. College of Polymer Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Sichuan Dongfang Insulating Material Group Company, Mianyang 621000, China)

ABSTRACT Tensile tests were carried out on self-made PP specimens with holes to simulate the stressed state change of the PP blends. Based on these tests, the yielding mechanism of PP/CaCO₃ was studied. It was found that the restricting mechanism of plastic-deformation and the hardening mechanism of micro-region were the key factors that caused higher yield strength of the blend having low density dispersed phase than that of pure PP. The yield deformation dispersed in whole matrix after the superposition of stress concentration was the key factors for the decreasing of the yield strength of the blend. Similar phenomenon existing in many system were explained successfully.

KEYWORDS specimen with holes, blend, tensile, enhancing, mechanism