

doi : 10.3969 / j.issn.1001-3539.2012.06.020

PE-HD / PC / POE-g-MAH 复合材料断裂性能的研究

张冬初¹, 陈枝晴², 付倬¹, 戴文利¹

(1. 湘潭大学, 湘潭 411105; 2. 湖南科技职业学院, 长沙 410004)

摘要:采用基本断裂功(EWF)法评价了高密度聚乙烯(PE-HD)/聚碳酸酯(PC)/聚烯烃弹性体接枝马来酸酐(POE-g-MAH)复合材料处于平面应力与平面应变过渡状态下的断裂韧性和塑性功。研究不同PC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功参数变化的原因。结果表明,随PC含量的增加,复合材料的比基本断裂功增加,比塑性功降低;复合材料的断裂韧性主要取决于屈服后材料抵抗裂纹扩展的能力,复合材料的塑性变形能力也更依赖于屈服后的行为;复合材料的缺口冲击强度随PC含量的增加而降低,缺口冲击强度高的材料比基本断裂功较小。

关键词:高密度聚乙烯;聚碳酸酯;基本断裂功;断裂行为

中图分类号:TQ325

文献标识码:A

文章编号:1001-3539(2012)06-0081-05

Study on Fracture Properties of PE-HD / PC / POE-g-MAH Composite

Zhang Dongchu¹, Chen Zhiqing², Fu Zhuo¹, Dai Wenli¹

(1. Xiangtan University, Xiangtan 411105, China; 2. Hunan Vocational College of Science and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: Fracture toughness and plastic work of PE-HD/PC/POE-g-MAH composites in the transition state of plane stress and plane strain were studied by using the essential work of fracture (EWF) method. The effects of PC content on the fracture behavior of the composites were studied, and the change reasons of fracture work parameters were explored from substance structure by combining the changes of macroscopic fracture parameters with microscopic structure of the composites. The results showed that with the increasing of PC content the specific essential work of fracture increased, while the specific plastic work of fracture decreased. The fracture toughness of the composites was mainly affected by the crack propagation resistance capability during the necking and tearing processes after yielding; the plastic deformation capability of the material also depended mainly on the fracture behaviors after yielding. It was found that the impact strength of the material decreased with the increasing of PC content. The composites with high impact strength, however, had low specific essential work of fracture.

Keywords: high density polyethylene; polycarbonate; essential work of fracture; fracture behavior

将聚烯烃类通用塑料与工程塑料共混改性可获得综合性能优良的复合材料,是聚烯烃类塑料高性能化的一条重要途径^[1]。高密度聚乙烯(PE-HD)具有很多优良的性能而被广泛使用,但其分子链结构及凝聚态结构决定了它的力学性能、热性能等不能达到工程领域的使用要求,聚碳酸酯(PC)具有很好的刚性与优良的耐热性能,将PC与PE-HD共混可得到综合性能良好的共混材料。为改善两者的相容性,笔者加入POE-g-MAH制备PE-HD/PC/POE-g-MAH复合材料,并研究其断裂力学行为。

为了研究聚合物的断裂行为,K.B.Broberg^[2]提出的基本断裂功(EWF)法被广泛应用。EWF法认为,拉断一个双边缺口试样所需的总断裂功 W_f 可以分为基本断裂功(W_e)与非基本断裂功(W_p)两部分,其关系式为:

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

W_f 还可进一步以式(2)表示:

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

式中: w_e ——比基本断裂功;

l ——韧带长度;

t ——试样厚度;

βw_p ——比塑性功;

β ——塑性形变因子;

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_f 、屈服前的比总断裂功 w_y 、屈服后的比总断裂功 w_n 分别如

联系人: 张冬初, 硕士研究生, 主要研究聚合物材料成型加工与改性

收稿日期: 2012-03-16

式(3)~(5):

$$w_f = W_f / l t = w_e + \beta w_p l \quad (3)$$

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

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

式中, $w_{e,y}$ 和 $w_{e,n}$ 分别为材料屈服前、后的比基本断裂功; $\beta' w_{p,y}$ 和 $\beta'' w_{p,n}$ 分别为材料屈服前、后的比塑性功。

Mai Yiuwing^[3], J.Karger-Kocsis^[4] 和 S. Hashemi^[5] 等用基本断裂功法对处于纯平面应力状态下试样(试样的尺寸为 $3t \leq l \leq w/3$) 的断裂行为进行了大量的研究,取得了一定的研究成果。近年来,经 P.Y.B.Jar 等^[6] 的发展与推广并把该法成功用于研究处于纯平面应变(试样的尺寸为 $l \leq t$) 状态下试样的断裂行为。然而,除了薄膜材料,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下的断裂行为具有很重要的意义。此试样的尺寸处于两者之间即过渡区 $t < l < 3t$, 对过渡区的数据处理用指数函数^[7]或线性函数^[8]回归,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 PC 的复合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功参数变化的原因。

1 实验部分

1.1 原材料

PE-HD: 牌号 5000S, 中国石油兰州石化公司;

PC: 牌号 101, 美国 GE 公司;

POE-g-MAH: 上海日之升新技术发展有限公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: SJSH-30 型, 南京橡塑机械厂;

注塑机: HTB-80 型, 宁波海天塑料机械厂;

缺口制样机: XQZ-I 型, 承德金建检测仪器有限公司;

冲击试验机: XJU-22 型, 承德金建检测仪器有限公司;

电子万能试验机: RQT-10 型, 深圳瑞格尔仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6600 型, 日本株式会社。

1.3 试样制备

将原料按表 1 的质量比在混料机内搅拌混匀, 在同向双螺杆挤出机上挤出造粒, 然后将干燥后的粒料加入注塑机, 注塑成尺寸为 $125 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$

$\times 4 \text{ mm}$, 缺口深度为 2 mm 的 U 形缺口冲击试样, 并用缺口制样机制成尺寸为 $60 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的双边缺口拉伸(DENT)试样, DENT 试样的 l 为 $4 \sim 8 \text{ mm}$ 。

表 1 PE-HD/PC/POE-g-MAH 复合材料的质量份

试样编号	PE-HD	PC	POE-g-MAH
A	100	0	8
B	100	10	8
C	100	15	8
D	100	20	8
E	100	25	8

1.4 性能测试

不同 l 的 DENT 试样的载荷位移曲线由电子万能试验机在室温 $[(23 \pm 2) ^\circ \text{C}]$ 下测得, 拉伸速度为 5 mm/min , 试验记录载荷-位移曲线。

缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试, 试样缺口深度为 2 mm 。

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 PE-HD/PC/POE-g-MAH 复合材料的断裂行为

图 1 为 l 等于 6 mm 的不同试样的载荷-位移曲线。记录试样从开始拉伸到断裂的力学过程, 曲线下的面积为总断裂功。从图 1 可以看出, 不同试样的曲线具有相似的变化特征, 即随着位移的增加, 试样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断裂。图 1 表明, 所有试样均显示韧带完全屈服和裂纹稳定扩展的特点, 并以一种韧性断裂的方式发生断裂, 符合基本断裂功法的使用前提。

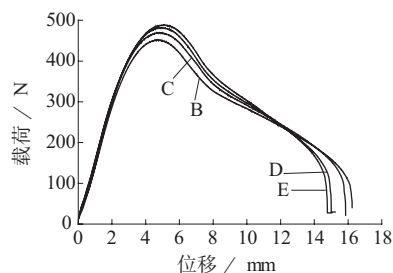


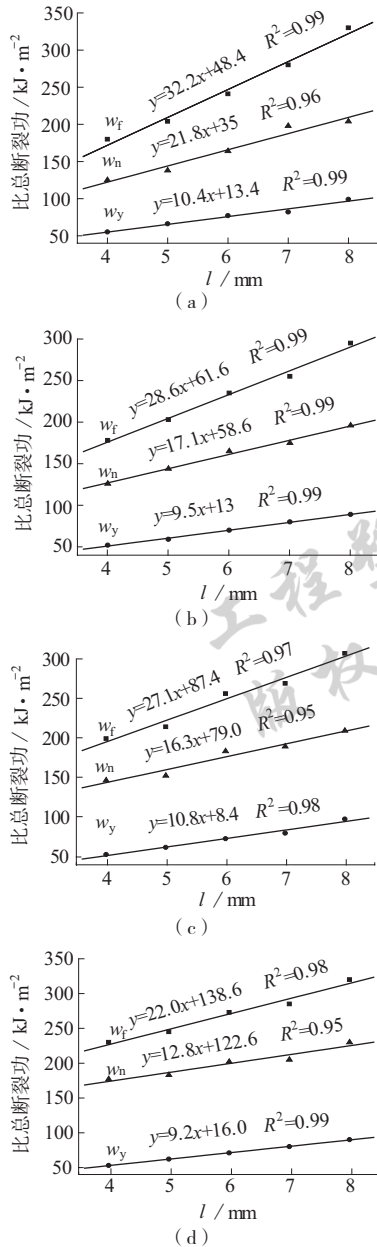
图 1 不同试样的载荷-位移曲线

从图 1 还可以发现, l 相同组成不同的材料的屈服点的位移基本相近, 但材料屈服后直至断裂, 随着 PC 含量的增大材料的断裂位移减小, 说明随着 PC 含量的增大, PE-HD/PC/POE-g-MAH 复合材料的变形能力降低。此外, 随着 PC 含量的增加, 材料的最大载荷增大, PE-HD/PC/POE-g-MAH 复合材料的刚性增强, 承受载荷的能力增加。

2.2 断裂韧性与基本断裂功参数

(1) 断裂功参数的测定

对各组试样的载荷-位移曲线积分求得各比总断裂功。不同 PC 含量的 PE-HD/PC/POE-g-MAH 复合材料的 w_f 及屈服前、后的 w_y , w_n 与 l 的关系如图 2 所示。



a—B 试样; b—C 试样; c—D 试样; d—E 试样

图 2 PE-HD/PC/POE-g-MAH 复合材料的比总断裂功与 l 的关系

从图 2 可以看出, 各组试样的比总断裂功与 l 之间均具有良好的线性关系, 线性回归系数 R^2 值都在 0.95 以上, 表明实验数据具有较高的参考价值。将比总断裂功与 l 线性回归后, 回归直线外推至 $l=0$ 处, 直线在 y 轴的截距即为材料的比基本断裂功, 直

线斜率为材料的比塑性功。由回归直线得到的各材料的断裂功参数 w_e , $w_{e,y}$, $w_{e,n}$ 和 βw_p , $\beta' w_{p,y}$, $\beta'' w_{p,n}$ 列于表 2 中。

表 2 不同 PC 含量的复合材料的 EWF 参数 kJ/m^2

试样编号	w_e	βw_p	$w_{e,y}$	$\beta' w_{p,y}$	$w_{e,n}$	$\beta'' w_{p,n}$
B	48.4	32.2	13.4	10.4	35.0	21.8
C	61.6	28.6	13.0	9.5	61.6	17.1
D	87.4	27.1	8.4	10.8	79.0	16.3
E	138.6	22.0	16.0	9.2	122.6	12.8

(2) 断裂韧性与塑性功的变化

从表 2 看出, B 试样的 βw_p 最大为 32.2 kJ/m^2 ; E 试样的 w_e 最大, 高达 138.6 kJ/m^2 。随着 PC 含量的增加, 复合材料的 w_e 增加, 即复合材料的断裂韧性提高, 材料抵抗裂纹扩展的能力增强; 然而, 当 PC 含量增加时, 复合材料的 βw_p 下降, 表明当 PC 含量增加时, 复合材料发生塑性形变的能力降低。

(3) 屈服前、后的断裂性能

从表 2 可以看出, 随 PC 含量的增加复合材料屈服前的 $w_{e,y}$ 变化不明显, 屈服后的 $w_{e,n}$ 逐渐增加。对于相同 PC 含量的组分, $w_{e,y}$ 明显小于 $w_{e,n}$ 。可见, 材料屈服后表现出较高的裂纹抗展阻力, PE-HD/PC/POE-g-MAH 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。

随着 PC 含量的增加, 复合材料屈服前、后的 $\beta' w_{p,y}$ 与 $\beta'' w_{p,n}$ 整体呈减小趋势, 对同一组分 $\beta'' w_{p,n}$ 大于 $\beta' w_{p,y}$ 。表明, PE-HD/PC/POE-g-MAH 复合材料的变形能力更依赖于屈服后的塑性行为。

2.3 PE-HD/PC/POE-g-MAH 复合材料的冲击性能

表 3 为 PE-HD/PC/POE-g-MAH 复合材料的缺口冲击强度。从表 3 可以看出, PE-HD/PC/POE-g-MAH 复合材料的缺口冲击强度随 PC 含量的增加而减小。

表 3 PE-HD/PC/POE-g-MAH 复合材料的缺口冲击强度

项 目	试样编号				
	A	B	C	D	E
缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	68.2	59.3	54.6	47.5	38.0

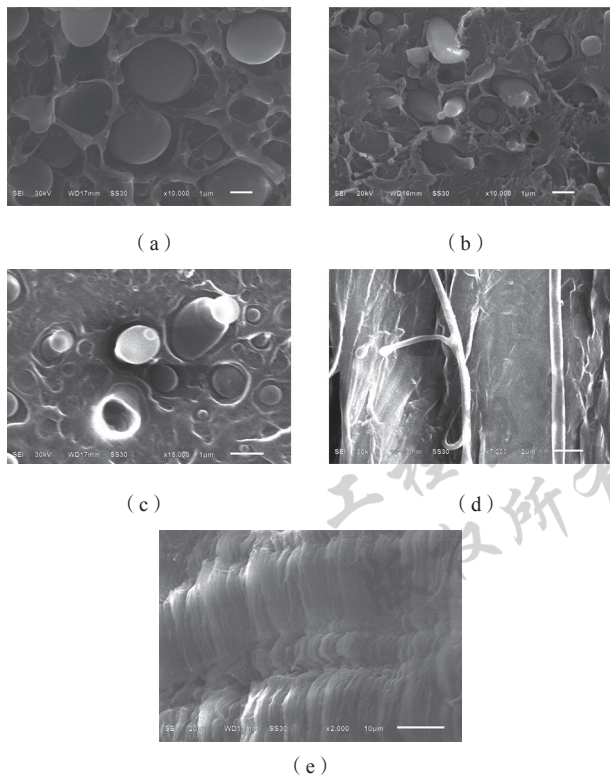
由表 2、表 3 可知, PE-HD/PC/POE-g-MAH 复合材料的缺口冲击强度与其 βw_p 的变化一致, 然而缺口冲击强度高的材料的 w_e 较小。复合材料的缺口冲击强度主要体现材料发生塑性形变的能力, 而 w_e 主要体现材料抵抗裂纹扩展的能力。这说明

冲击强度难以反映材料抵抗内部裂纹扩展的能力,对材料在较低作用速率和较低作用应力下的断裂破坏行为的评价缺乏参考价值^[9]。

同时可知,材料的缺口冲击强度不能反映其耐长期断裂行为的差异,缺口冲击强度高的材料,耐长期断裂性能仍可能较差^[10]。

2.4 断面形貌

图3为PE-HD/PC/POE-g-MAH复合材料的断面SEM照片。



a—试样D的脆断面; b, c—分别为试样C与D的冲击断面;
d, e—分别为试样B与E的拉伸断面

图3 PE-HD/PC/POE-g-MAH复合材料的断面形貌

从图3a可以看出, PC主要以独立的球形粒子分散于PE-HD基体中。试样在受到冲击时,球形的PC粒子发生形变,脱粘形成空洞,粒子能起到传递应力和稳定微裂纹的作用^[11],其中图3b中变形的PC粒子部分被拉断,所形成的空洞较小,表面粗糙,说明PC含量较少时,PC粒子与基体的粘结力较强,两者之间的摩擦力较大,PC粒子从基体相中滑脱、拔出时吸收的能量更多,冲击断裂时消耗的能量也越多。同时可以发现,除了被拔出、拉断的PC粒子外,PC含量高的试样断面较光滑(图3c),说明PC含量增加导致了基体树脂的塑性形变能力减小,断裂过程中消耗的塑性功减少。因此,随着PC含

量的增加,复合材料的冲击韧性减小,这一点在表3中已证实。由此可见,在PE-HD/PC/POE-g-MAH复合材料中,冲击能量的耗散是通过PC粒子与基体之间界面脱粘、纤维拔出、粒子与基体之间的摩擦运动及界面层可塑形变来实现的。

PE-HD/PC/POE-g-MAH复合材料的相形态能够反映出其抵抗断裂破坏的能力。在低速拉力作用下PC粒子可引发更多的银纹,吸收更多能量,银纹扩展过程中碰到PC粒子时可使银纹终止,不会使微裂纹迅速失稳扩张,同时PC粒子发生形变,变成椭球状、长条状,有的成为纤维状(图3d, 3e),可吸收更多的能量,并形成类似于混凝土钢筋结构,能够有效地阻碍预制裂纹向横断面方向发展,起稳定裂纹的作用。随着PC含量的增加,稳定裂纹的作用增大,使得复合材料的 w_c 增加^[12],这与表2的结果是一致的。

3 结论

(1) EWF法研究结果表明,在试验范围内,随PC含量的增加,PE-HD/PC/POE-g-MAH复合材料的比基本断裂功增加而比塑性功降低,材料的断裂韧性及塑性形变能力都主要取决于屈服后的行为。然而,PE-HD/PC/POE-g-MAH复合材料的缺口冲击强度随PC含量的增加而降低,材料的冲击韧性不能反映其耐长期断裂行为的差异,缺口冲击强度高的材料,耐长期断裂性能仍可能较差;冲击强度难以反映材料抵抗内部裂纹扩展的能力,对材料在较低作用速率和较低作用应力下的断裂破坏行为的评价缺乏参考价值。

(2) SEM分析结果表明,试样在受到冲击时,PC粒子能起到传递应力和稳定裂纹的作用;在外部拉力作用下,PC粒子变形、取向阻碍了裂纹的失稳扩展。

参考文献

- [1] Galeski A, Kryszewski M, Kowalewski T. High orientation of toughened chalk-filled isotactic polypropylene: Preparation and properties [J]. *Polym Eng Sci*, 1992, 32 (17): 1217-1227.
- [2] Broberg K B. On stable crack growth [J]. *J Mech Phys Solids*, 1975, 23 (3): 215-237.
- [3] Mai Yiuwing, Cotterell B. On the essential work of ductile fracture in polymers [J]. *International Journal of Fracture*, 1986, 32 (2): 105-125.
- [4] Karger-Kocsis J, Moskala E J, Shang P P. Work of fracture and strain-induced cold crystallization behavior of amorphous

- copolyester sheets [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001, 63 (3): 671-678.
- [5] Hashemi S. Determination of the fracture toughness of polybutylene terephthalate (PBT) film by the essential work method: Effect of specimen size and geometry [J]. Polymer Engineering and Science, 2004, 40 (3): 798-808.
- [6] 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: 530-535.
- [7] Kwon H J, Jar P Y B. Toughness of high-density polyethylene in plane-strain fracture [J]. Polymer Engineering and Science, 2006, 46: 1428-1432.
- [8] 付倬, 戴文利, 于海美, 等. PP/POE/硅灰石复合材料性能的研究 [J]. 工程塑料应用, 2010, 38 (8): 22-25.
- [9] 黄源, 王国全, 黄慧, 等. 用基本断裂功法表征聚合物基纳米复合材料的韧性 [J]. 塑料, 2007, 36 (6): 41-45.
- [10] 郑爱舞, 谢邦互, 李忠明. 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): 22-25.
- [11] Arenc D, Velasco J I. Fracture toughness of polypropylene based particulate composites [J]. Materials, 2009, 2 (4): 2046-2094.
- [12] Hashemi S, Xu Y. Thermal effects on fracture of biaxial-oriented poly (ethylene terephthalate) (BOPET) film [J]. J Mater Sci, 2007, 42: 6197-6204.

塑料产业快速发展拉动乙烯产能增大

乙烯是众多塑料的原料,对后续产业的发展起着决定性的作用。近几年,塑料产业发展较快,大量应用到建筑建材等众多行业之中。这就对乙烯的产能提出了更高的要求。据莱森特化学系统公司咨询师表示,2012~2020年期间,全球需要新增约4000万t/a的乙烯产能才能满足需求增长。受新兴市场持续增长的刺激,全球经济有望从当前的衰退中复苏,因此需要大量新增乙烯产能。需求增长的同时,全球烯烃产业面临的另一个重要的特点是原料类型正在出现重大变化。在过去的十年中,乙烯生产原料轻质化进程加快,轻质原料包括乙烷和其它天然气液体,主要受中东地区投资建设大量以乙烷为原料的裂解装置的影响。(色母粒网)

未来 PVC 管道市场需求量将不断增长

聚氯乙烯(PVC)管道凭借其质轻、耐腐蚀、耐压强度高、安全方便等特点受到了工程界的一致好评。近年来,在我国经济快速发展的拉动下,我国PVC管道发展十分迅速。

据分析,受PVC完善的配套产业链以及国产原料支撑,2010年PVC管道产量占到了总量的55%。近些年,PVC管道市场受到各种因素的影响其市场份额在不断地下降。而PVC管道市场份额下降主要有三方面:①PVC管道市场受到聚乙烯(PE)、交联聚丙烯(PPR)等其它塑料管道的冲击,被抢占了一定的市场份额;②含铅稳定剂在与食品类产品接触的PVC管材中的禁用,对PVC管道的发展有一定的负面影响;③当前,PVC管道发展处于高速发展期,行业产能不断扩大,很多中小型企业为抢占市场,降低成本,在配方中大量填充CaCO₃,以次充好,影响了PVC管道整个行业的形象,直接影响了PVC市场份额,加速了PVC市场份额的流失。

但整体看,虽然PVC管道份额在减少,但仍占据着塑料管道市场的霸主地位,且塑料管道行业的诱人前景,仍是带动PVC管道行业发展的一大亮点。

据《2011-2016年中国化工管道市场分析及投资策略研究报告》显示:当前,我国PVC管道中小企业加工能力主要集中在PVC排水管。“十二五”期间房屋建筑与市政工程仍有稳定内需,将拉动PVC排水管的市场需求增长。未来一

段时间内,PVC管道市场需求量仍然会受到建设需求拉动而不断增长,尤其是将有一大批保障房建设完工。值得注意的是PVC管道企业还应该结合实际情况对产品结构进行调整,以环保和质量为核心,重点开发符合市场需求的建材产品,这样才能在塑料管道市场上立于不败之地。

(慧聪网)

我国塑料光纤业应把握机遇加快产业化步伐

近年来,塑料光纤正逐渐被人们所熟知。由于其在抗外界环境干扰和易安装上更具优势,塑料光纤一度被寄希望取代重金属铜做材质的五类线和双绞线布线作为光纤的主要材料。

从产品角度来看,塑料光纤无疑优势明显。一方面,塑料光纤符合光进铜退的建设思路。另一方面,塑料光纤更加节省能源、更加环保。因此,有关专家指出,一旦产品成熟,在宽带建设和局域网组网方面,塑料光纤无疑将极具市场竞争力。

但是,这个美好的设想却至今没有实现。由于行业的产业化不足,塑料光纤的发展一直是举步维艰。目前,从整个塑料光纤行业来看,塑料光纤的应用范围还比较小。具体来说,塑料光纤产业链尚未形成,尤其是行业规范和标准尚未建立,已经严重制约行业的发展和产品的推广。

业内人士指出,尽早把塑料光纤纳入国家布线标准,是促使塑料光纤发展的重要保障。同时,建立塑料光纤使用和部署规范,也会为规模使用降低成本做好铺垫,从而有利于产业化和规模化。

此外,推广和使用通信用塑料光纤,不能仅限制在产品本身的研发和制造上,整个塑料光纤网络的产业链都要调动和培育起来,才能为新技术的推广使用打下质量基础和建立市场保障。

由此可见,塑料光纤的产业化路程还须各方面的共同协作。事实上,随着塑料光纤的熟知度不断上升,产业化的趋向已经更加迫切。因此,我国塑料光纤行业要紧紧把握发展机遇,抓紧加快产业化步伐,从而实现自身的发展和壮大。

(色母粒网)