

聚丙烯/POE 共混组成对材料断裂行为的影响*

谢邦互 沈岳新 李忠明 杨伟 冯建民 杨鸣波**

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 采用基本断裂功(EWF)方法对聚丙烯(PP)/聚烯烃弹性体(POE)共混物的注射双边缺口拉伸试样的断裂行为进行了研究,比较了不同 POE 含量对共混物各断裂参数的影响.结果表明,PP 和用量为 5 phr POE 的共混物都可完全满足 EWF 方法的要求,共混物的断裂韧性比基本断裂功 w_e 较 PP 有显著提高;POE 用量为 10 phr 以上的共混物则出现明显的成颈现象而限制了 EWF 方法的应用;PP 和各种 POE 用量的共混物都得到了其屈服所需要的比基本断裂功 w_e 和比塑性功 $\beta'w_p$.

关键词 聚丙烯,聚烯烃弹性体,断裂行为,基本断裂功,塑性变形

聚丙烯(PP)具有密度小,强度和硬度较高的优点,但低温冲击性差、成型收缩率和缺口敏感性大.PP 的共混改性常采用 EPDM、EPR 等^[1],近来,新型的聚烯烃弹性体(POE)开始用于 PP 的共混改性.POE 是乙烯和辛烯共聚物,其特点是分子量分布和共聚单体分布较窄,支链较长.POE 改性 PP 已显示出冲击韧性增加明显、加工性良好等特点,但 POE 对含裂纹材料特别是薄片试样的断裂韧性等的影响还需深入了解.

基本断裂功(EWF)方法^[2-6]可用于研究韧性聚合物及增韧聚合物的断裂行为,特别适于聚合物薄片的研究.EWF 方法常选用双边缺口拉伸(DENT)试样进行^[6],DENT 试样的几何尺寸等如图 1 所示.DENT 试样受到拉伸载荷时,其断裂过程和塑性变形过程分别发生在内部断裂过程区(Inner fracture process zone, IFPZ)和外部塑性变形区(Outer plastic zone, OPDZ).试样的总断裂功(W_t)可从其载荷-位移曲线下的面积求得,被认为由基本断裂功(W_e)和非基本断裂功(W_p)构成. W_e 耗散于 IFPZ 区域,是用于产生裂纹新表面的表面能,与试样的韧带长度 l 成正比; W_p 耗散于 OPDZ 区域,是裂纹附近发生塑性变形消耗的能量,也称为塑性功,与 l^2 成正比.其关系可表示为:

$$W_t = W_e + W_p = w_e l + \beta w_p l^2 \quad (1)$$

$$w_t = W_t / l = w_e + \beta w_p l \quad (2)$$

式中, w_t 、 w_e 和 w_p 分别为单位韧带横截面积的比

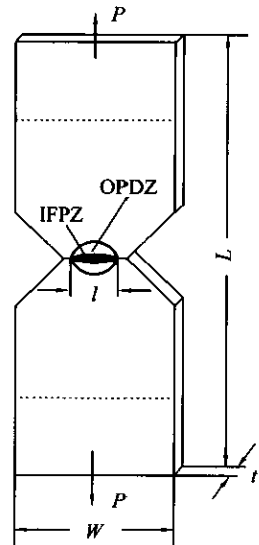


Fig. 1 Designation of double edge-notched tensile (DENT) specimens

总断裂功、比基本断裂功和比非基本断裂功; β 为塑性变形区的形状因子,仅与试样形状有关,如采用相同形状的试样,则 β 为常数.已经证明, w_e 在理论上是一个仅依赖于试样厚度的材料常数,是表征材料断裂韧性的指标,等价于 J_{IC} . w_e 的大小可反映材料抵抗裂纹扩展的能力.应用 EWF 方法需满足的假设条件为,在裂纹扩展前韧带必须充分屈服;公式(2)只能用于真正的平面应力断裂;不同 l 的一组试样其载荷-位移曲线有显著的自相似性^[7].

以 DENT 试样载荷-位移曲线的载荷极大值

* 2004-11-22 收稿,2004-12-23 修稿;国家自然科学基金(基金号 50373027)和中石化基础研究项目(项目号 X504004)资助;**通讯联系人, E-mail: yangmb@scu.edu.cn

(屈服)点为界,可将总断裂功 W_t 分为极值点前屈服所需的(简称屈服前)断裂功 W_y 和极值点后成颈-撕裂所需的(简称屈服后)断裂功 $W_n^{[8-10]}$. 即有:

$$W_t = W_y + W_n \quad (3)$$

$$w_t = w_y + w_n \quad (4)$$

类似地,可以得到:

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

$$w_n = w_{e,n} + \beta'' w_{p,n} l \quad (6)$$

式中, $w_{e,y}$ 、 $w_{e,n}$ 分别为材料的屈服前比基本断裂功和屈服后比基本断裂功; $\beta' w_{p,y}$ 、 $\beta'' w_{p,n}$ 可分别表示相应比非基本断裂功,这些参数对深入了解聚合物材料在断裂过程不同阶段的行为特征有很好的参考价值.

本文采用 EWF 方法研究了 POE 含量对 PP/POE 共混物的断裂韧性等行为特征和参数的影响,并与材料的冲击韧性等进行了讨论比较. 为便于基材和共混物断裂功的测定,选用了延性相对较好的共聚聚丙烯为基础树脂.

1 实验部分

1.1 实验原料

共聚聚丙烯(PP), CPP F800 EDF, 上海石化公司生产; 聚烯烃弹性体(POE), 8999, 粒料, 美国陶氏化学公司生产.

1.2 试样制备

共混物由不同质量比的 PP 与 POE 在 TSSJ-25 双螺杆挤出机上熔融混合、挤出、水冷、切粒、于 70℃ 下干燥 3 h 制得, 挤出温度为 150 ~ 200℃, 螺杆转速为 100 r/min. 不同配比的共混物及原料 PP (或称为 100/0 共混物) 采用 PS40E5ASE, Nissei 注塑机在 175 ~ 200℃ 注射试样, 模具温度为 50℃. DENT 试样的注射方向与试样长度 L 方向相同.

1.3 断裂行为测试

用美国 Instron 万能材料实验机进行 DENT 试样的拉伸断裂行为测试, 记录载荷-位移曲线, 实验温度 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, 夹具移动速度 5 mm/min. DENT 试样 ($L \times W \times t = 100 \text{ mm} \times 35 \text{ mm} \times 1.3 \text{ mm}$) 须先用锋利刀片对两边的缺口预制 1 mm 以上的尖锐裂纹. 相同组成的试样数量为 20, 为满足平面应力条件的要求, 其韧带长度的分布范围均为 $W/3 > l > 3t^{[6]}$.

2 结果与讨论

2.1 整个断裂过程的行为

聚合物 DENT 试样断裂行为依材料塑性变性的增大显示出不同的特征^[4,7], Maspoeh 等曾将其归为 5 种类型, 脆裂(brittle)、不稳定延展(ductile instability)、延展(ductile)或后屈服(post-yielding)、钝化(blunting)和成颈(necking). 其中脆裂和不稳定延展行为的载荷-位移曲线都显示出载荷达到极大值后出现很快的下降, 塑性变形很小, 韧带未充分屈服, 故 EWF 方法不适用, 均聚 PP 常是如此, 本文选用的是共聚 PP.

图 2 分别显示了 PP(F800) 和不同组成的 PP/POE 共混物的 DENT 试样在整个拉伸断裂过程的载荷-位移曲线. 从图 2(a) 和 2(b) 中可以看到, 纯 PP 和 PP/POE(100/5) 的不同韧带长度试样均被顺利拉至断裂, 在拉伸应力作用下, 试样屈服后载荷较为稳定地下降, 直至断裂, 显示出“延展”断裂行为的典型特征, 表明其过程区完全屈服后裂纹以稳定的方式扩展. 同时这两组曲线都各自具有较好的自相似性, 表现在其屈服应力、断裂位移及曲线下的面积 (W_t) 都随试样韧带长度 l 的增大依次增加. 可见这两个材料满足使用 EWF 的假设, 为 EWF 方法的应用提供了必要条件. 从图 2(c) 和 2(d) 中可以看到, PP/POE(100/10) 和 PP/POE(100/15) 的试样屈服后载荷下降出现了不稳定的现象, 甚至为很显著的平台; 观察试样韧带处的变化发现, 充分屈服后裂尖强烈钝化, 甚至产生高度的塑性变形成为硬化细颈; 一些试样的细颈逐渐增长伴随发白的塑性变形区向夹持区大幅度延伸(参见图 3), 导致试样在夹具行程内未能断裂. 可见, 这两组试样的断裂行为明显已达到“钝化”型甚至“成颈”型的程度. 它们的共同特点是不能进行稳定的裂纹扩展且形变值很高、能量吸收很大; 不仅难以完整获得一组试样的整个拉伸断裂过程的载荷-位移曲线, 曲线间也缺乏必要的自相似性, 因此限制了 EWF 方法的使用. 综合以上结果, 在不同组成的 PP/POE 共混体系中, POE 的用量对材料的改性作用相当显著, 随 POE 含量增大可使共混物的断裂行为发生很大的改变. 在 PP 中加入小于 5 phr 的 POE 时, 其断裂行为保持在“延展”的类型, 加入约 10 phr POE 时, 其断裂行为主要显示出“钝化”的特征, 当 POE 的用量为 15 phr 时, 其断裂行为特征已基本上为“成颈”的类型.

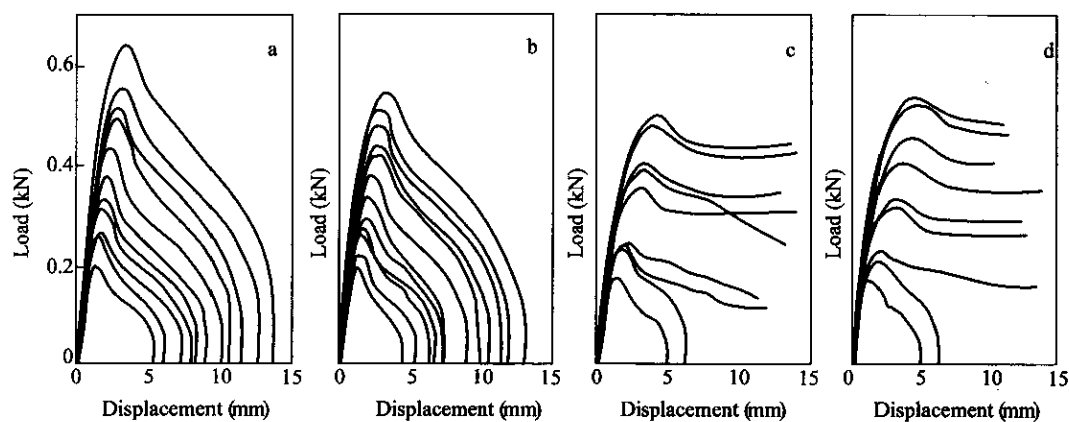


Fig. 2 Load-displacement curves of PP/POE blends
a) 100/0; b) 100/5; c) 100/10; d) 100/15

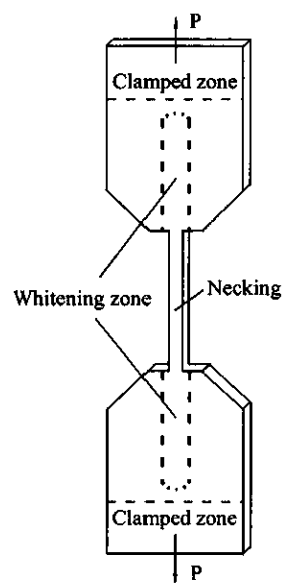


Fig. 3 Some DENT specimens necking with no fracture

对纯 PP 和 PP/POE(100/5)DENT 试样的载荷-位移曲线数据进行处理,做出其比总断裂功与韧带长度(w_f-l)的关系图,得到图 4(a)和图 4(b).由图可以看出,数据点的分布比较合理,且为明显的线形关系,直线型趋势线的相关系数 R^2 都在 0.95 以上.根据公式(2)得到这两组试样的 w_e 和 βw_p 值,列于表 1 中.从表 1 可以看到,在 PP 中加入 5 phr POE 后,共混物的比基本断裂功 w_e 显著增加,即材料的断裂韧性提高,表明较少的 POE 明显增强了材料抵抗裂纹扩展的能力.这可能与在基体形成了粒度分布范围较合理的 POE 粒子有关,达到了既能有效引发银纹,又易于变形从而降低银纹尖端应力强度的协同效应,阻碍了裂纹的进一步生长.材料的比基本断裂功 w_e 增加意

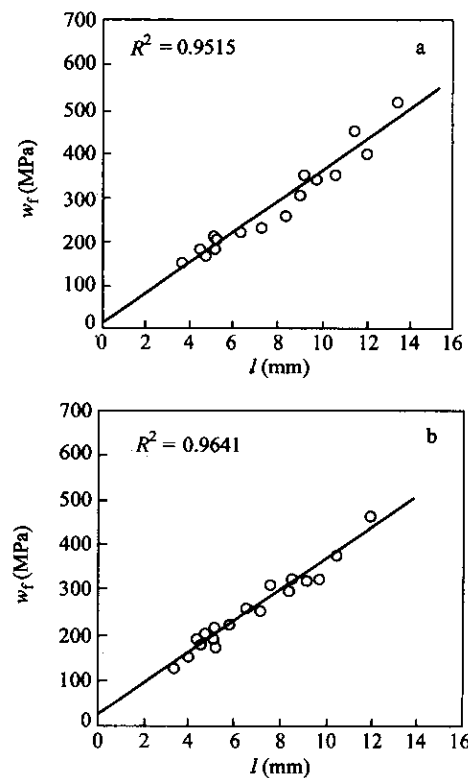


Fig. 4 Plots of w_f against l for PP/POE blends
a) 100/0; b) 100/5

味着消耗于内部断裂过程区的功增加,要使材料断裂就需要更多的能量.另一方面,在 PP 中加入 5 phr POE 后,共混物的比非基本断裂功 βw_p 与纯 PP 相比几乎没有变化,说明较少的 POE 对材料的塑性变形能力影响不大.

2.2 屈服前的行为

虽然一些 DENT 试样在拉伸实验中未拉伸至断裂,不能得到其整个拉伸断裂过程的载荷-位移

Table 1 EWF parameters of PP/POE blends

PP/POE	100/0	100/5	100/10	100/15
w_e (kJ/m ²)	13.03	18.99	-	-
βw_p (MJ/m ³)	34.81	35.26	-	-
$w_{e,y}$ (kJ/m ²)	5.16	12.03	13.38	12.42
$\beta w_{p,y}$ (MJ/m ³)	8.73	8.46	9.67	10.59
$w_{e,n}$ (kJ/m ²)	7.87	6.96	-	-
$\beta w_{p,n}$ (MJ/m ³)	26.08	26.79	-	-

曲线,但所有试样在屈服点以前的实验数据均可顺利获得.从图 2 中可以看到,各组曲线在屈服点以前均显示出相当好的自相似性,试样屈服点的位移和载荷都随韧带长度 l 的增大而增加;同时 l 相同的试样其屈服前位移有随 POE 含量增加而增大的趋势.通过积分等的处理,得到各组试样的屈服前比断裂功与韧带长度 (w_y - l) 关系曲线见图 5.可见,各组数据点都具有比较好的线型关系,其直线型回归相关系数 R^2 达到 0.9 以上.根据公式 (5),得到趋势线的截距和斜率分别为试样的屈服

前比基本断裂功 $w_{e,y}$ 和比非基本断裂功 $\beta'w_{p,y}$,列于表 1.从表 1 中可以看出,不同 POE 含量的共混物,其 $w_{e,y}$ 均较 PP 有大幅度提高,表明 POE 可显著提高共混物屈服前抵抗裂纹扩展的能力.PP 中加入 5 phr POE 后,材料的屈服前比基本断裂功 $w_{e,y}$ 显著增大,增幅近 2 倍,但随着 POE 含量的进一步增加,共混物的 $w_{e,y}$ 增大趋势减缓,持续增加的趋势不明显,与冲击强度的持续增加明显不同.另一方面,POE 的加入也使共混物的 $\beta'w_{p,y}$ 较 PP 显示出一定的增加趋势,POE 的加入量小于 5 phr 时,共混物的屈服前比非基本断裂功 $\beta'w_{p,y}$ 的变化幅度很小,表明少量 POE 对提高共混物屈服前塑性变形能力的作用较小;但随着 POE 含量的继续增加, $\beta'w_{p,y}$ 出现了逐渐增大的趋势,POE 含量为 10 phr 和 15 phr 的试样,其 $\beta'w_{p,y}$ 均较 PP 有显著提高,材料屈服前的塑性变形能力有所增强.

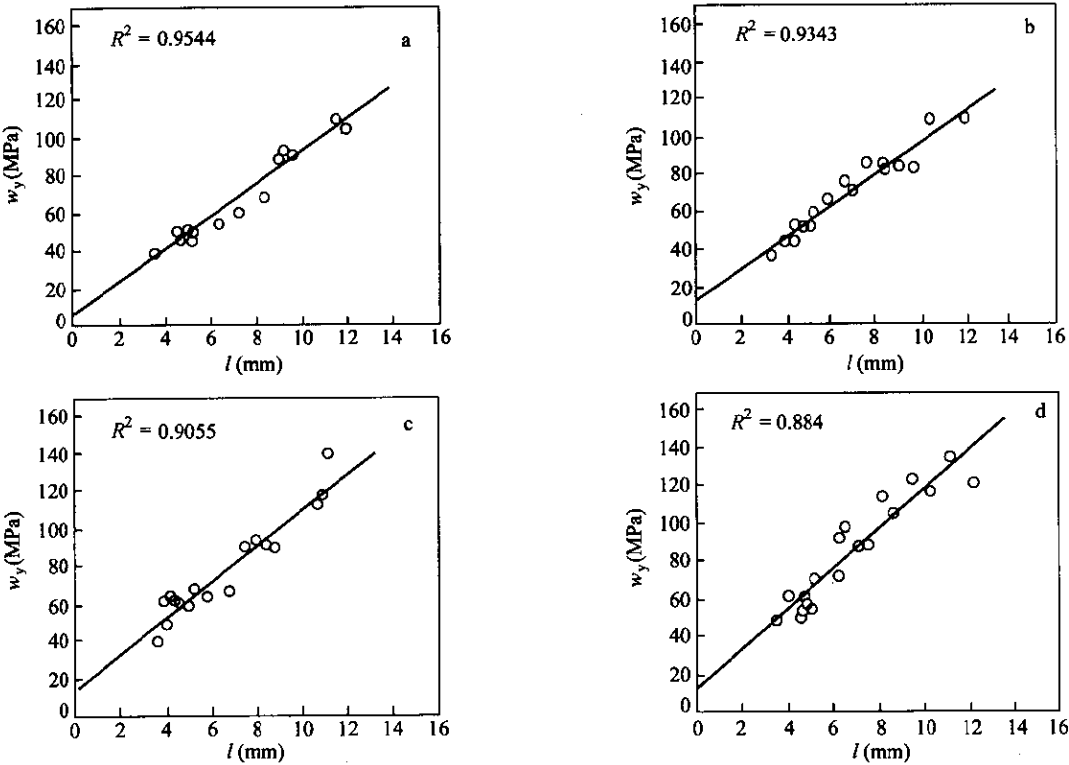


Fig. 5 Plots of w_y against l for PP/POE blends
a) 100/0; b) 100/5; c) 100/10; d) 100/15

2.3 屈服后的行为

除由公式 (6) 可得到屈服后比基本断裂功 $w_{e,n}$ 和屈服后比非基本断裂功 $\beta'w_{p,n}$ 外,理论上也可分别通过 w_e 与 $w_{e,y}$ 之差和 βw_p 与 $\beta'w_{p,y}$ 之差求得^[9],相关材料屈服后断裂功数据列于表 1 中.从

表中可以看出,在 PP 中加入 5 phr POE 后,材料的屈服后比基本断裂功 $w_{e,n}$ 和比非基本断裂功 $\beta'w_{p,n}$ 都变化不大.

比较不同阶段的断裂功数据,可以得出,较少量 POE 使共混物的断裂韧性-整个断裂过程抵抗

裂纹扩展能力(w_e)显著提高,其贡献主要来自于材料屈服前抵抗裂纹扩展能力的提高,而与屈服后抵抗裂纹扩展能力的关系不大;对于材料的塑性变形能力而言,较少量 POE 对共混物在整个断裂过程及分别在屈服前和屈服后的影响都不明显。

再从 POE 用量在 10 phr 以上的试样出现变形较大甚至不断裂的现象及其屈服前 $w_{e,y}$ 的和

$\beta'w_{p,y}$ 变化情况分析,较多的 POE 虽未进一步显著提高共混物的屈服前抵抗裂纹扩展能力,屈服前塑性变形能力的提高也不很大,但可以推测,共混物的屈服后塑性变形能力 $\beta'w_{p,n}$ 可能出现很显著的增加,即材料的断裂韧性显著提高后,更多的 POE 主要增大材料的塑性变形能力,使材料表现出很大的延性。这可能也是材料的冲击强度能够持续增加的原因之一。

REFERENCES

- 1 Zhang Yuguang(张宇光), Li Xia(李霞). Journal Harbin Univ Sci & Tech (哈尔滨理工大学学报), 2003, 8(2): 81 ~ 83
- 2 Mai Y W, Cotterell B. Int J Fracture, 1986, 32: 105 ~ 125
- 3 Mouzakis D E, Stricker F, Karger-Kocsis J. Journal of Materials Science, 1998, 33: 2551 ~ 2562
- 4 Ferrer-Balas D, MasPOCH M L, Martinez A B, Ching E, Li R K Y, Mai Y W. Polymer, 2001, 42: 2665 ~ 2674
- 5 Mouzakis D E, Papke N, Wu J S, Karger-Kocsis J. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79: 842 ~ 852
- 6 Xie Banghu(谢邦互), Yang Mingbo(杨鸣波), Feng Jianmin(冯建民), Li Zhongming(李忠明). China Plastics(中国塑料), 2002, 16(7): 20 ~ 24
- 7 MasPOCH M L, Gamez-Perez J, Gordillo A, Sanchez-Soto M, Velasco J I. Polymer, 2002, 43: 4177 ~ 4183
- 8 Karger-Kocsis J, Czigan T, Moskala E J. Polymer. 1998, 39(17): 3939 ~ 3944
- 9 Zheng Aiwu(郑爱舞), Xie Banghu(谢邦互), Li Zhongming(李忠明), Yang Wei(杨伟), Feng Jianmin(冯建民), Yang Mingbo(杨鸣波). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2004, 20(2): 181 ~ 182
- 10 Karger-Kocsis J, Moskala E J. Polymer, 2000, 41: 6301 ~ 6310

FRACTURE BEHAVIOR OF POLYPROPYLENE/POE BLENDS WITH DIFFERENT MIXED RATIOS

XIE Banghu, SHEN Yuexin, LI Zhongming, YANG Wei, FENG Jianmin, YANG Mingbo

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The influence of polyolefin elastomer (POE) content of polypropylene (PP)/POE blends on fracture behavior has been studied using the essential work of fracture (EWF) method. Each material was injected for preparing double edge-notched tensile (DENT) specimens of about 1.3 mm thickness. It was established that the essential work of fracture approach worked well for the PP and PP/POE (100/5) blend. The specific essential work of fracture, w_e , increased remarkably with adding POE. Some limitations of the EWF method was found with PP/POE (100/10 and 100/15) blends, which showed the necking phenomenon with DENT specimens studied. The specific essential work and plastic work of fracture required for yielding, $w_{e,y}$ and $\beta'w_{p,y}$, of each material were obtained. It was found that the $w_{e,y}$ values of the PP/POE blends all increased remarkably, over two times larger than that of pure PP, and the $\beta'w_{p,y}$ values increased gradually with increasing content of POE for the PP/POE blends.

Key words Polypropylene, Polyolefin elastomer, Fracture behavior, Essential work of fracture, Plastic deformation