

微孔对 HDPE 缺口冲击强度及断面形貌特征的影响研究

张 纯^{1,2} 于 杰^{2**} 张凯舟² 何 力² 周国治¹ 李 谦¹

(¹ 上海大学材料学院 上海 200072) (² 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心 贵阳 550014)

摘 要 在 $-196^{\circ}\text{C} \sim +23^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,系统测试了微孔发泡和未发泡高密度聚乙烯(HDPE)的 Izod 缺口冲击强度,进行了动态粘弹谱(DMA)和冲击断口系统观察分析.根据实验结果,研究了外加冲击力场作用下微发泡高密度聚乙烯变形断裂过程和机理,揭示了微孔的存在导致一定实验温度下的材料变形断裂机制发生了变化,微孔的引入一方面减小了试样(材料)的有效承载面积,另一方面导致 HDPE 试样芯部基体材料的应力状态改变为平面应力状态,易于在冲击载荷下产生塑性变形或在低温脆断条件下裂纹尖端钝化阻止裂纹扩展,其综合作用的结果导致微孔发泡和未发泡 HDPE 的 Izod 缺口冲击强度随实验温度的变化规律存在差异,且实验温度高于 -35°C 时,微孔发泡 HDPE 的缺口冲击强度低于未发泡的,实验温度低于 -35°C 后,微孔发泡 HDPE 的缺口冲击强度高于未发泡的.

关键词 微孔, 冲击强度, 断裂, 微发泡高密度聚乙烯

作为新型的聚合物结构材料,微孔发泡聚合物(孔径在 $1 \sim 100 \mu\text{m}$)^[1-3] 的冲击强度是最重要的力学性能指标之一.大量实验表明,微孔对聚合物材料的常温冲击性能常常起增韧的作用^[4-11]. Collias^[5] 等在研究了无缺口、尖缺口和钝缺口几种情况下微孔聚苯乙烯(PS),SAN 塑料试件的冲击行为时,也得出在冲击条件下,尖缺口和钝缺口 SAN 泡沫试件的最大承载和单位厚度的总能量,同未发泡试件相比没有任何改进;Matuana^[12] 等对微孔发泡聚氯乙烯(PVC)的常温冲击断裂进行了研究,结果表明微孔发泡 PVC 的 Izod 缺口冲击强度一般比未发泡的增加 2~4 倍,且其提高程度与孔隙度呈正相关线性关系,并认为发泡 PVC 冲击强度的增加与微孔钝化裂纹尖端阻止裂纹的传播和微孔结构的支柱和泡壁在变形过程中吸收能量有关.

对微孔发泡聚合物材料的研究主要是在制备方法和成型原理上^[13-15],而微孔对聚合物材料力学性能的影响研究还不是很深入,尤其微孔对聚合物材料冲击性能影响的研究通常在常温下进行,缺乏不同实验条件下微孔发泡聚合物材料变形断裂规律及机制的系统研究,且微孔对聚合物材料冲击性能的影响也存在矛盾的结论.本文以 HDPE 为对象,系统测试了不同实验温度下微孔

发泡和未发泡 HDPE 的 Izod 缺口冲击强度,结合不同温度下的冲击断口形貌特征系统观察分析,研究了微孔对 HDPE 材料冲击强度及断裂机制的影响.

1 实验部分

1.1 原料

高密度聚乙烯(HDPE),牌号 5200B,中国石化 发泡母粒(LDPE 为载体),助剂母粒(同牌号 HDPE 为载体),贵州凯科特材料有限公司.

1.2 样品制备与表征

将发泡母粒、助剂母粒和纯 HDPE 按 1:2:7 的比例充分混合均匀后,在 CJ80m3V 型注塑机上通过二次开模^[11] 注塑成标准的哑铃型芯层发泡样条(表层厚度 $0.6 \sim 0.8 \text{ mm}$).注塑工艺温度 170°C ,速度 $13.53 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$,压力 50 MPa ,冷却时间 40 s .作为对比试验,在相同条件下制备不含发泡剂,而其它组分完全相同的未发泡 HDPE 复合材料样条.表观密度的测定采用排水法(发泡 HDPE 0.8499 cm^{-3} 、未发泡 HDPE $0.9509 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).将标准哑铃型芯层发泡 HDPE 和未发泡 HDPE 复合材料样条取中间部分,按 GB/T 1043-93 标准制备成标准尖缺口试样;然后分别在 23 、 3 、 -3 、 -13 、 -23 、 -33 、 -43 、 -48 、 -53 、 -63 、 -73 、 -83 、

* 2007-10-24 收稿,2007-12-20 修稿;贵州省自然科学基金(基金号 20003072)和国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2007CB616912)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: jiejy100@tom.com

- 93、- 103、- 196℃ (液氮温度) 恒温 1 h 后, 迅速取出在 ZBC-4B 型摆锤冲击试验机上冲断测试其冲击强度, 冲击强度结果取 5 根试样的平均值, 0℃ 以上将冲击试样在高低温箱 (型号 HL7005T) 中恒温, 0℃ 以下将冲击试样置放于低温液体 (无水乙醇 + 液氮) 中恒温. 选择每组试验中的典型冲击断口表面喷金后在 KYKY2800B 型电子扫描显微镜下观察其断口形貌特征. 动态力学分析 (DMA) 采用美国 TA 公司的 DMA-Q800 型动态粘弹谱仪测定, 频率为 1 Hz, 升温速率 3 K/min.

2 结果与讨论

2.1 微孔尺寸的统计

采用 Image-pro 图像处理软件对微孔的尺寸及分布进行统计, 得出微孔尺寸主要分布在 35 ~ 40 μm 的尺寸范围, 呈正态分布, 如图 1.

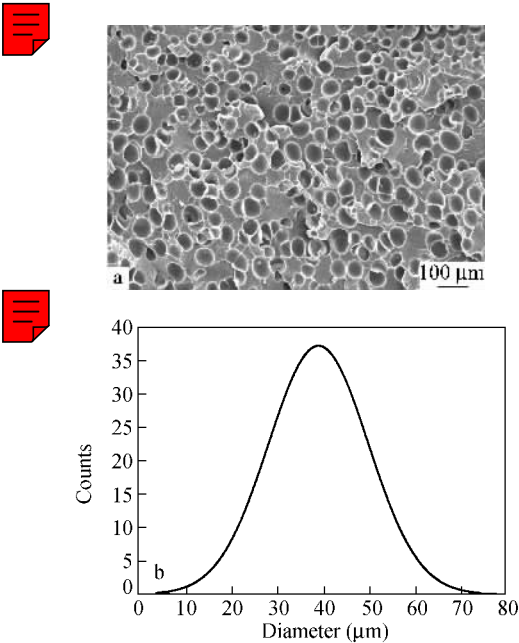


Fig. 1 SEM photography of foamed HDPE on notched impact section (a) and size distribution of microcells (b)

2.2 实验温度对 HDPE 缺口冲击强度的影响

相同实验条件下, 微孔发泡 HDPE 和未发泡 HDPE 的 Izod 缺口冲击强度随实验温度的变化规律如图 2 所示. 实验温度范围内, 微孔发泡 HDPE 和未发泡 HDPE 的 Izod 缺口冲击强度都随着实验温度的降低而下降, 且都在 - 53℃ 存在缺口冲击强度值随实验温度变化规律的突变. 微孔发泡 HDPE 在 23 ~ - 43℃ 实验温度范围内, 随实验温度下降, 缺口冲击强度逐渐减小. 在 - 43 ~ - 53℃

时, 其缺口冲击强度随实验温度下降急剧降低. 随实验温度进一步下降, 其缺口冲击强度缓慢下降. 未发泡 HDPE, 在 23 ~ - 53℃ 实验温度范围内, 随实验温度的下降, 缺口冲击强度快速降低. 低于 - 53℃ 后, 随实验温度进一步降低, 缺口冲击强度缓慢下降, 与微孔发泡 HDPE 的下降速度相差不多.

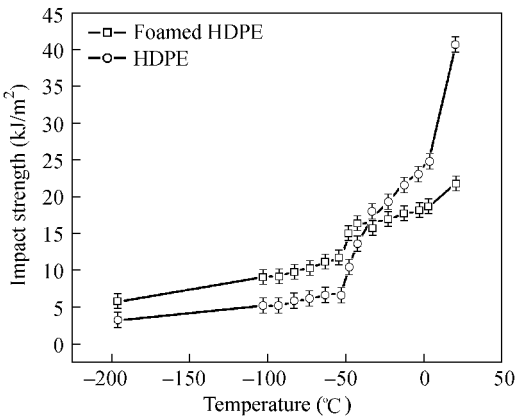


Fig. 2 Effects of testing temperature on notched Izod impact strength of HDPE and foamed HDPE

HDPE 的脆化温度为 - 60℃^[16], 对比微孔发泡 HDPE 和未发泡 HDPE 冲击强度的变化规律, 可得出, 微孔的存在影响了 HDPE 材料在其脆化温度以上的实验温度范围内的冲击强度随温度的变化规律, 且从图 2 中还可得出, 实验温度高于 - 35℃, 微孔发泡 HDPE 的 Izod 缺口冲击强度比未发泡的 HDPE 低, 实验温度低于 - 35℃ 后, 微孔发泡 HDPE 的 Izod 冲击强度比未发泡的 HDPE 高.

2.3 实验温度对 HDPE 冲击断面形貌的影响

实验温度范围内, HDPE 的缺口冲击断面可分为 3 个区域, 断裂源区、扩展区和最后断裂区, 断裂源区位于聚合物材料断面的放射花样收敛处或平坦光亮区^[17], 如图 3(a). 由于微孔的存在导致发泡 HDPE 是一个多源后裂断裂过程, 在发泡 HDPE 的缺口冲击断面上看不到明显的断裂源区, 如图 3(b).

图 4 为不同实验温度下发泡 HDPE 冲击断面扩展区典型形貌特征, 23 ~ - 33℃ 实验温度范围内, 发泡 HDPE 的冲击断面形貌都反映出微孔形状发生了明显的畸变, - 43 ~ - 53℃ 实验温度范围内, 微孔形状发生了不同程度的畸变, 23 ~ - 53℃ 实验温度范围内, 发泡 HDPE 基体材料的形貌放大观察可以得出, 纤维形貌充斥断面, 且在泡壁附近的纤维最密最长, 随实验温度降低, 微孔

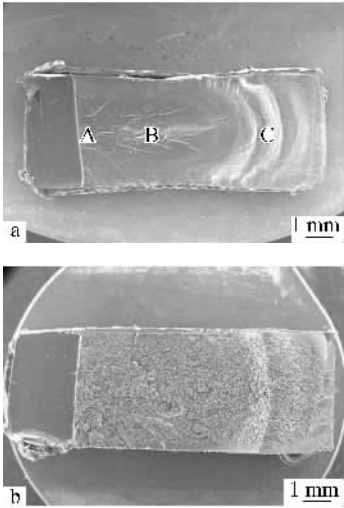


Fig. 3 SEM photographs of fracture sections for unfoamed (a) and foamed (b) HDPE
A, B and C in Fig. 3 (a) denote the fracture origin, spread and final fracture areas, respectively.

的变形程度越来越小,泡壁附近的纤维逐渐变短和减少,断面形貌特征的变化表明在此实验温度范围内,发泡 HDPE 在冲击载荷下,基体材料产生了塑性变形,尤其在 $23 \sim -33^{\circ}\text{C}$ 实验温度范围内,基体材料发生了整体宏观的塑性变形.在 -63°C 时微孔形状变化不大,基体材料呈现岩石层状的脆性断裂形貌特征;在 -73°C 以下,发泡 HDPE 的冲击断面形貌反映出微孔形状基本没有变化,基体材料上的放大形貌为岩石层状,其上放大可以观察到微孔作为二次断裂的重新启裂现象,如图 5.

图 6 为不同实验温度下未发泡 HDPE 冲击断面扩展区典型形貌特征, $23 \sim -13^{\circ}\text{C}$ 实验温度范围内,未发泡 HDPE 断面形貌主要呈抛物线形貌,放大后断面上都可看见有大量的拉长的微纤维形貌存在,随实验温度的降低,抛物线形貌特征越来

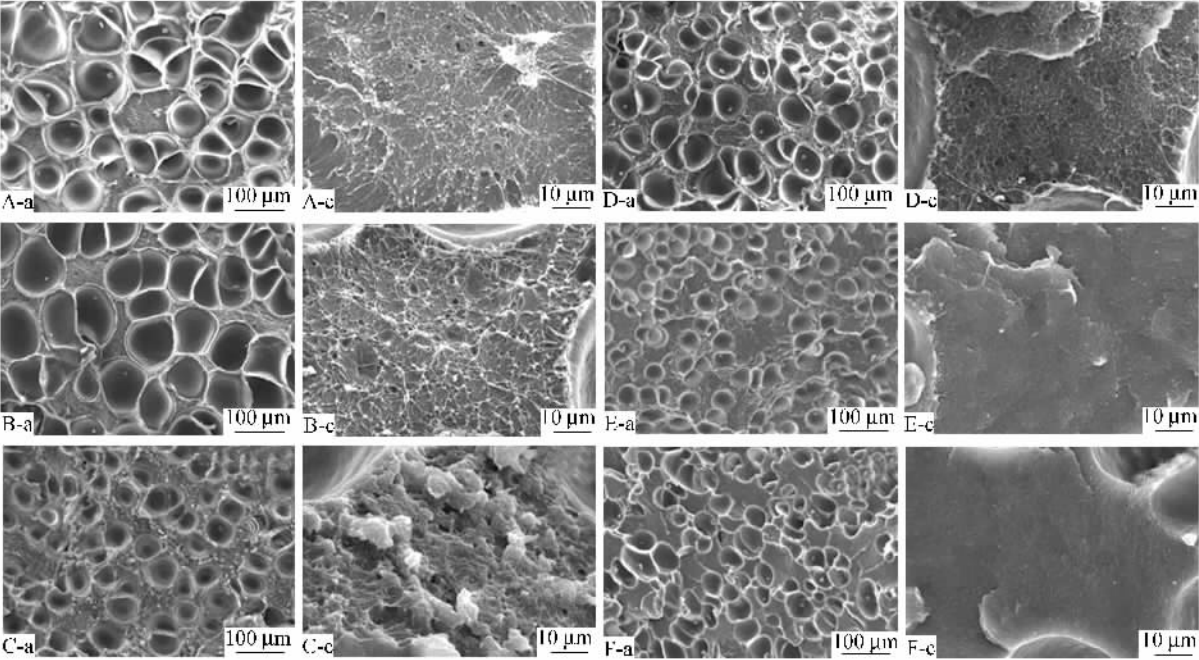
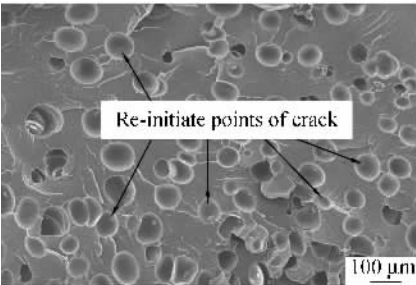


Fig. 4 SEM photographs of foamed HDPE on notched impact fractured surface at different temperatures
A-a) -13°C , B-a) -33°C ; C-a) -43°C ; D-a) -53°C ; E-a) -63°C ; F-a) -196°C ;
(A-c) ~ (F-c) are magnified images of (A-a) ~ (F-a), respectively.



5 The effect of microcells on crack propagating (from left to right)

越不明显.在 $-23 \sim -43^{\circ}\text{C}$ 范围内,未发泡 HDPE 断面形貌由粗糙区和平坦区交替构成,粗糙区放大形貌呈撕裂纤维状,平坦区形貌呈岩石层状,在岩石层形貌的边缘上可看见纤维形貌,随实验温度的降低,粗糙区越来越小,平坦区越来越大,且断面上的纤维形貌越来越少,纤维形貌特征越来越不突出. -53 和 -63°C 实验温度下未发泡 HDPE 的断口形貌同样由粗糙区和平坦区交替构

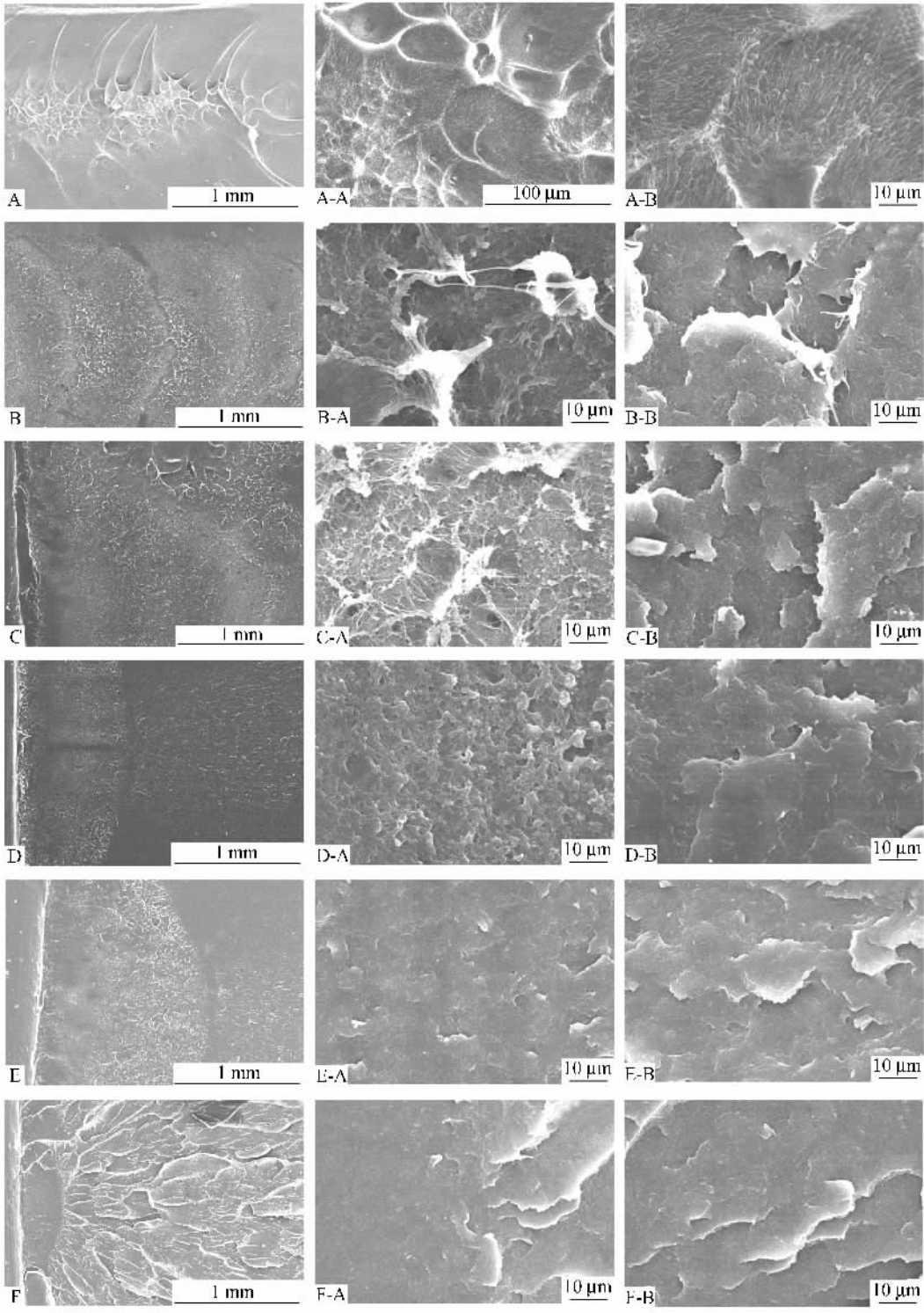


Fig. 6 SEM photographs of unfoamed HDPE on notched impact fractured surface at different testing temperatures
A) 23℃ ; B) - 33℃ ; C) - 43℃ ; D) - 53℃ ; E) - 63℃ ; F) - 196℃
(A-A) ~ (F-A) and (A-B) ~ (F-B) are magnified images of (A ~ F), respectively.

成，- 53℃时粗糙区放大形貌呈丛簇状形貌，有塑变的痕迹，- 63℃时粗糙区和平坦区都为岩石层状。- 73℃后，未发泡 HDPE 断面为放射花样，其放大形貌为脆性岩石层花样，随实验温度的进一

步降低，断面宏观粗糙度增大但放大形貌的岩石层花样越来越平坦。
断口形貌特征的系统观察分析表明，在 HDPE 脆化温度以上的实验温度范围内，微孔的

存在使 HDPE 在较低实验温度下更易于产生塑性变形,微孔发泡 HDPE 冲击断面的韧性断裂形貌特征增多;在 HDPE 脆化温度以下的实验温度范围内,微孔发泡和未发泡 HDPE 的冲击断面都呈岩石层脆性断裂形貌特征.

2.4 微孔对 HDPE 断口形貌特征及冲击性能的影响

微孔发泡 HDPE 在 -43°C 以上的实验温度下,其断面上存在明显塑性变形痕迹(纤维及变形泡孔),这是由于微孔的引入,导致试样基体材料的应力状态发生了变化.因为微孔的存在,孔与孔之间的材料壁较薄,所以在较低的温度下冲击断裂过程中,胞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,从而在外来冲击载荷下易于变形,使得发泡 HDPE 材料随实验温度的下降,其基体材料都呈整体塑性变形而导致冲击断裂过程中吸收的能量降低不多,表现出微孔发泡 HDPE 材料在 $23 \sim -43^{\circ}\text{C}$ 实验温度内,随实验温度的降低,缺口冲击强度逐渐减小, $-43 \sim -53^{\circ}\text{C}$ 的实验温度范围内,发泡 HDPE 的基体材料经历了从宏观整体塑变到微观局部塑变的转化,在此实验温度范围内,HDPE 缺口冲击强度急剧下降.

对于未发泡 HDPE, -53°C 以上的实验温度范围内,其冲击断面上都存在塑性变形断裂貌特征,

但在 -23°C 的实验温度下开始出现脆性断裂形貌特征,且随实验温度的降低,其断口上的塑性形貌特征减少,而脆性形貌特征增加,故其缺口冲击强度随试样温度降低而急剧下降.

-35°C 以下实验温度范围内,发泡 HDPE 的冲击强度高于未发泡的 HDPE,与微孔的引入导致试样芯部材料从平面应变状态转为平面应力状态和裂纹尖端扩展遇到微孔的钝化作用有关.从断口形貌特征来看, -23°C 后,未发泡 HDPE 断面已有较多的脆性断裂形貌特征,而发泡 HDPE 的基体材料在 -53°C 时仍为完全塑性变形断裂形貌,这是微孔引入导致的应力状态变化,致使基体材料在断裂过程中产生了塑性变形,因此在相关的实验温度范围内,发泡 HDPE 的缺口冲击强度高于未发泡的.在发泡与未发泡的 HDPE 都呈完全脆性断裂的情况下,对于发泡 HDPE,由于微孔的存在削弱了裂纹尖端的应力集中作用,当主裂纹遇到微孔后将导致裂纹尖端钝化而停止扩展,主裂纹继续扩展则需要在外力作用下重新启裂扩展,与发泡 HDPE 比较,未发泡 HDPE 作为一种连续介质,主裂纹将不会出现裂纹尖端钝化的现象,裂纹将在外力作用下快速扩展至断裂,因此发泡 HDPE 比未发泡 HDPE 消耗了更多的能量,微孔发泡塑料终止裂纹扩展-重新启裂的模型示意图如图 7,导致发泡 HDPE 的缺口冲击强度高于未发泡的.

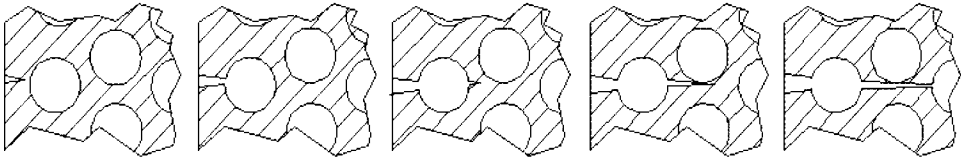


Fig. 7 Diagrammatic sketch of crack re-initiation by microcells

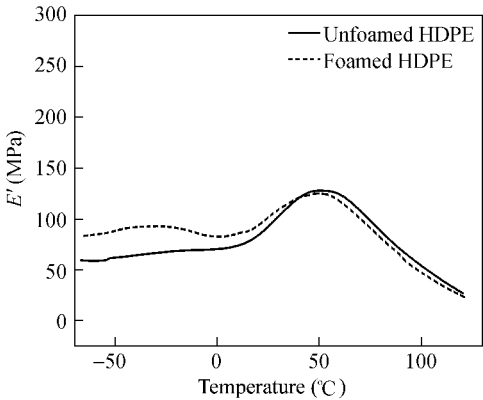


Fig. 8 The loss modulus E'' as function of temperature for unfoamed HDPE and foamed HDPE

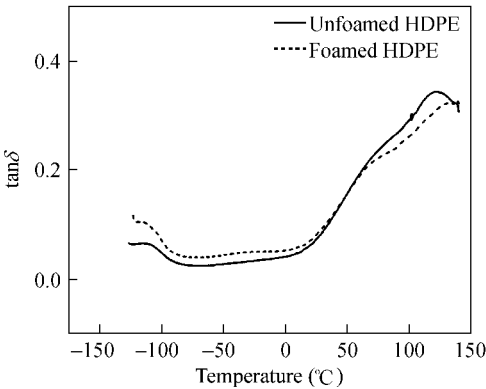


Fig. 9 The loss factor ($\tan\delta$) as function of temperature for unfoamed HDPE and foamed HDPE

2.5 动态粘弹谱分析(DMA)

图 8 和图 9 是发泡 HDPE 和未发泡 HDPE 的损耗模量(E'')、损耗因子($\tan\delta$)随温度的变化曲线.从图中可以看出,在冲击实验温度范围内发泡 HDPE 的损耗模量和损耗因子都高于未发泡 HDPE 的,其差异随实验温度的降低越来越大,且发泡 HDPE 的损耗模量在 -50°C 附近明显出现了一个较宽的峰,说明发泡 HDPE 在该温度范围易发生松弛转变,因高的内耗有利于提高材料的韧性^[9],而导致发泡 HDPE 的冲击能耗高于未发泡 HDPE,这与断口分析和冲击性能的实验结果相吻合.与图 2 中冲击强度在这该温度下也发生了突变相吻合.

综上所述,微孔对 HDPE 材料缺口冲击强度的影响主要体现在两个方面,一方面微孔本身就是一种缺陷,减小了试样(材料)的有效承载面积,导致微孔发泡 HDPE 的 Izod 缺口冲击强度比未发泡 HDPE 的低;另一方面,微孔的存在,使微孔发泡 HDPE 试样(材料)在低温下易发生松弛转变,在冲击载荷下易于发生塑性变形(HDPE 脆化温度以上)或主裂纹扩展遇到微孔后产生钝化(HDPE 脆化温度以下),导致微孔发泡 HDPE 的 Izod 缺口冲击强度比未发泡 HDPE 的高,两者综合作用的结果才最终表现为微孔对 HDPE 缺口冲击强度的影响.

REFERENCES

- 1 Colton J S, Suh N P. US patent, co8g 5160674. 1992-11-03
- 2 Cha S W, Suh N P, Baldwin D F, Park C B. US patent, co8g 5158986. 1992-10-27
- 3 Baldwin D F, Suh N P, Park C B, Cha S W. US patent, co8g 5334356. 1994-08-02
- 4 Selke S E M, Matuana L M. Polym Eng Sci, 2004, 44(8): 1552 ~ 1560
- 5 Collias D I, Baird D G. Polym Eng Sci, 1995, 35(14): 1178 ~ 1183
- 6 Juntunen R P, Kumar V. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2000, 16(2): 93 ~ 99
- 7 Iannace F, Iannace S, Caprino G. Polymer Testing, 2001, 20: 643 ~ 648
- 8 Dai X H, Liu Z M, Wang Y, Yang G Y, Xu J, Han B X. J of Supercritical Fluids, 2005, 33: 259 ~ 267
- 9 Hu Zhengfei(胡正飞), Yang Zhenguo(杨振国). Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2004, (6): 191 ~ 194
- 10 Lung Shuen(梁书恩), Wang Jianhua(王建华). Plastic Assistant(塑料助剂), 2005, (3): 25 ~ 27
- 11 Zhang Chun(张纯), Luo Zhu(罗筑), Yu Jie(于杰), He Li(何力). China Plastic(中国塑料), 2005, (8): 67 ~ 70
- 12 Matuana L M, Park C B, Balatinez J J. Cellular Polymers, 1998, 17(1): 1 ~ 16
- 13 Ye Qiang(叶强), Zhou Wei(周炜), Liu Huarong(刘华蓉), Wu Dazhen(吴大珍), Ge Xuewu(葛学武), Zhang Zhicheng(张志成). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (1): 41 ~ 46
- 14 Luo Feng(骆峰), Zhang Jun(张军), Wang Xiaolin(王晓琳), Chen Jianfei(陈剑飞), Xu Zhongzi(许仲梓). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (5): 566 ~ 571
- 15 Zhou Shuxue(周树学), Wheng Zhixue(翁志学), Huang Zhiming(黄志明), Pan Zuren(潘祖仁). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (6): 751 ~ 755
- 16 Qu Yinghong(区英鸿), Xing Chunming(邢春明), Li Yongxian(李永先). Plastic Manual(塑料手册). Beijing(北京): Weapons Industry Press(兵器工业出版社), 1991. 37 ~ 38
- 17 Yu Jie(于杰). Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1995, (4): 22 ~ 25
- 18 Fu Ruowen(符若文), Li Gu(李谷), Feng Kaicai(冯开才). Polymer Physics(高分子物理). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2004. 224 ~ 226

EFFECTS OF MICROCELLS ON NOTCHED IMPACT STRENGTH AND FRACTURE SURFACE MORPHOLOGY OF HDPE

ZHANG Chun^{1,2}, YU Jie², ZHANG Kaizhou², HE Li², ZHOU Guozhi¹, LI Qian¹

(¹ School of Materials Science and Engineering of Shanghai University, Shanghai 200072)

(² National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014)

Abstract The Izod notched impact strength of foamed and unfoamed high density polyethylene (HDPE) was tested systematically in a wide temperature range from -196°C to 23°C , and the impact fracture surface morphology of samples was observed and analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The size and size distribution of cells were analyzed by using the image-pro plus software. The samples were also characterized by dynamic mechanical measurements. The results show that the cell size is in the range of $35 \sim 40 \mu\text{m}$ having a normal distribution. The Izod notched impact strength of unfoamed HDPE is much higher than that of the foamed ones at room temperature. The impact strength of both samples decreases with the descent of test temperatures. As the decreasing rate of impact strength for unfoamed samples is high than that for the foamed samples, an inversion of impact strength values between the two samples occurs at around -35°C , below which the foamed HDPE samples exhibit higher impact strength than the unfoamed HDPE samples. For both samples a sudden drop of impact strength can be observed in the temperature range from -43°C to -53°C followed by a very slow decrease trend in the low temperature range, and the transition between the two regions is quite sharp. The effects of microcells on the impact properties of HDPE were analyzed. It is supposed that the existence of microcells may reduce the actual section area of samples under impact testing, on the other hand it may also favor the plastic deformation of the HDPE matrix and the inhibition of crack propagation under low temperatures. The contribution of these factors determines the different temperature dependence of the foamed and unfoamed HDPE samples under impact testing.

Keywords Microcells, Impact strength, Fracture, Microcellular HDPE