

聚芳醚酮高温长时间下的断裂行为

3. 韧性-脆性断裂转变*

杨宇明 何天白 余赋生

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理联合开放实验室 长春 130022)

摘 要 研究了聚芳醚酮(PEK-C)在 200℃ 下长时间放置过程中拉伸断裂行为的变化。通过应力-应变实验、断面形貌观察及去老化现象的研究证实, 200℃ 下长时间放置后的 PEK-C 的拉伸断裂行为, 发生韧性-脆性转变, 发生这一转变的时间约在 589 小时左右。伴随 199℃ 下的拉伸过程中出现的去老化现象, 决定于材料发生剪切屈服形变的能力, 与韧性-脆性断裂行为转变有着本质的联系。

关键词 聚芳醚酮, 物理老化, 韧性-脆性转变, 断面形貌, 去老化

高聚物材料的韧性和脆性一般可以从应力-应变曲线的形状以及断面形貌来区分^[1]。脆性断裂强度和屈服强度对一定的实验条件(如应变速率、温度、静压强、试样的几何尺寸、存在尖锐缺口及物理老化等)的关系曲线的交点给出韧性-脆性转变点。韧性-脆性转变的微观机制是在一定的实验条件下, 脆性断裂机制(如银纹化)与韧性断裂机制(如剪切屈服)间相互竞争的过程^[2]。

高聚物材料在其 T_g 以上短时间放置^[3], 或使其产生力学形变^[3-6]都能使材料在物理老化过程中产生的结构形态的变化(至少是部分的)得以回复, 此即所谓去老化现象(deaging)。

聚芳醚酮(PEK-C)是长春应化所于 1985 年获专利技术的高性能热塑性树脂, 呈非晶型, 具有较高的玻璃化转变温度(DSC 的结果为 220℃)。本工作作为聚芳醚酮在高温长时间下的断裂行为^[7,8]研究工作的继续, 研究 PEK-C 在 200℃ 下放置过程中拉伸断裂行为的变化及其与去老化现象间的联系。

1 实验部分

1.1 试样制备

PEK-C 原料在 330℃ 下模压制得长 170mm、宽 120mm、厚 4mm 的板材。试样尺寸按 GB 1040—79 中的 II 型裁制。将试样放入鼓风干燥箱中, 在 238℃ 下保持 15 分钟后, 迅速取出在空气中进行淬火处理。然后将试样放入鼓风干燥箱内进行老化实验, 温度控制在 $200 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

1.2 应力-应变实验

在 INSTRON 1121 型试验机上以拉速 5mm/min, 温度 199℃ 下进行测试, 每条试

* 1992-09-23 收稿; 中国科学院高分子物理联合开放实验室基金资助课题

样在测试前均在 199℃ 下恒温 20 分钟。

1.3 断面形貌观察

断面形貌观察在 JAX-840 型扫描电镜上完成,加速电压为 5kV。

1.4 去老化现象的 DSC 检测

本实验在 Perkin-Elmer DSC-7 上以升温速率 10℃/min 进行。试样取自应力-应变实验后同一试样的断面及远离断面未发生屈服形变的截面。从断面或截面上取厚度小于 0.5mm 的薄层切片。比较反常比热峰的面积,以检测屈服形变产生的去老化现象。

2 结果与讨论

2.1 屈服及断裂行为随时间的变化

非晶高聚物材料在低于其 T_g 附近放置或使用过程中,物理老化效应将使其结构形态和物性随时间而发生变化^[3-9]。在 200℃ 下放置过程中,PEK-C 的屈服及断裂行为发生极明显的变化,尤其是在短时间(近 10 小时)内,如图 1 所示。淬火的试样(即 200℃

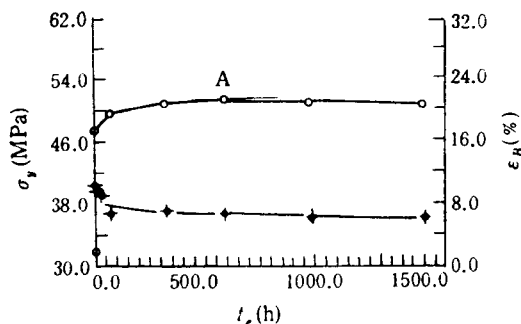


Fig.1 Tensile yield strength and elongation at break of PEK-C as a function of retaining time at 200℃, (○) Yield strength; (●) Elongation at break

下放置时间 t_r 等于零)表现出较低的屈服强度及较大的断裂伸长率。在应力-应变实验过程中观察到大范围稳定的预缩和冷拉现象。说明此时材料的韧性很大。相对来说, t_r 为 2 小时的试样只能观察到小范围的预缩和冷拉现象,但屈服强度值明显增大。随 t_r 的增长,试样表面的预缩部分减少,屈服强度增大。此结果与前述报导^[7]相似。当放置很长时间以后,如 t_r 为 986 小时及 1500 小时,试样在应力-应变实验过程中不发生屈服,而是在应力最大值处即发生断裂,呈明显的脆性断裂特征。

上述实验结果说明,在 200℃ 下放置或使用过程中,PEK-C 的断裂行为发生韧性-脆性转变。这一转变是材料经历了物理老化的结果。Pittman^[9] 等人发现,物理老化使高聚物材料的屈服强度增大,而相对来说对其脆性断裂时的断裂强度的影响较小。在本实验中,当 t_r 超过 326 小时以后,随 t_r 的增长,PEK-C 的屈服强度或脆性断裂强度变化不大。说明物理老化已使 PEK-C 的结构与物性的变化渐趋于极限程度。其断裂行为必然出现由韧性到脆性断裂的转变过程。分别将屈服强度与脆性断裂强度对 t_r 作图^[1],如图 1。可以初步确定在 200℃ 下放置或使用过程中,PEK-C 发生韧性-脆性断裂转变的时间在 589 小时(图 1 中的 A 点)左右。在下面的讨论中,我们将通过断面形貌观察及对屈服形变产生的去老化现象的研究,从微观机制分析上证实这一结果。

2.2 断面形貌分析

图 2 是 PEK-C 试样在 199℃ 下的应力-应变实验后断面形貌的电镜照片。 t_r 为 32 小时的试样的断面向内收缩并与其横截面约成 45°。其断面表现出剪切屈服后撕裂所致

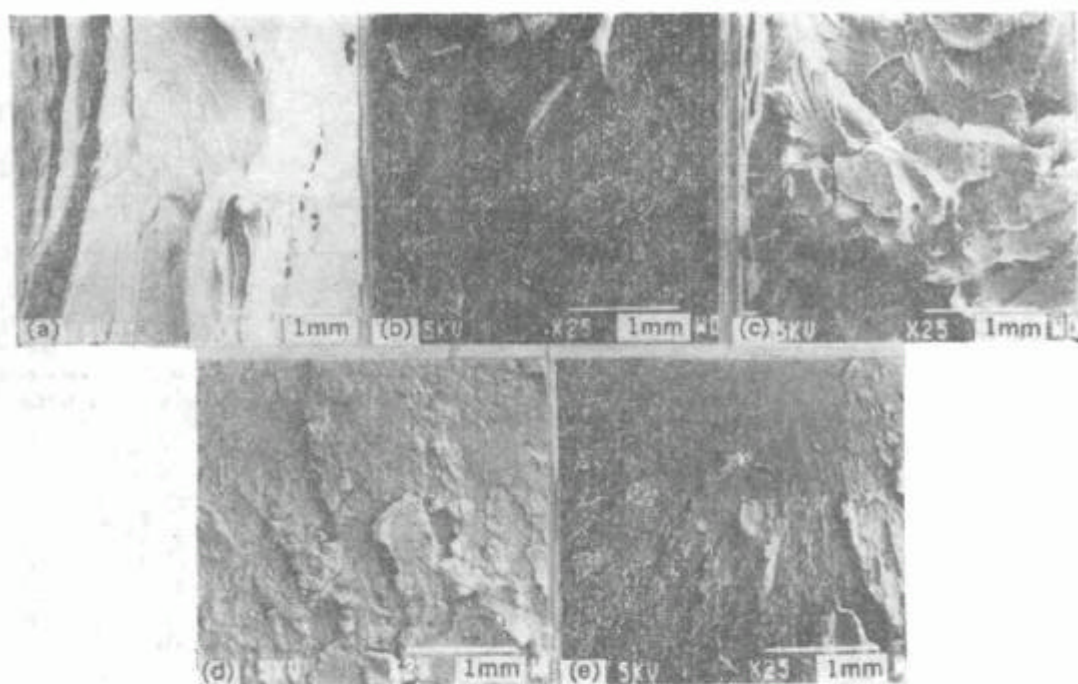


Fig. 2 Fractured surface morphology of PEK-C with various retaining time at 200°C

的形貌(图 2a)。因此其断裂行为完全由剪切屈服机制所决定。 t_r 为 986 小时(图 2d)及 1500 小时(图 2e)的试样的断面平坦, 呈典型的脆性断裂特征。它们的断裂行为完全由银纹化断裂机制所决定。 t_r 为 326 小时的试样的断面略有收缩, 在其断面上可观察到发生于一些区域内的剪切形变的特征形貌(图 2b)。可以认为, 此断裂过程是在一些缺陷处引发微细空穴, 以剪切形变的方式扩展所致。因此剪切屈服机制占主导地位。在 t_r 为 589 小时的试样的断面上, 剪切形变的特征形貌明显减少(图 2c)。可以认为, 其断裂过程是在断口附近多处同时引发大量微细空穴, 进而发展成为银纹(多重银纹化), 使剪切形变分散于许多小的区域中。这些银纹的扩展导致材料的断裂。此时银纹化断裂机制占主导地位。

以上分析结果与前一节的结果一致。在 200°C 下放置或使用过程中, PEK-C 的断裂行为发生韧性-脆性转变。这一转变过程体现了材料在拉伸破坏过程中剪切屈服与银纹化断裂机制间的相互竞争。而且可以认为, 发生这一转变的时间 t_r 在 589 小时左右。

如前所述, t_r 为 986 及 1500 小时的 PEK-C 试样的脆性断裂强度基本相等。它们在断裂过程中不发生多重银纹化屈服。而 t_r 为 589 小时的试样在其断口附近仍有一定的发生剪切屈服的部分。因此在宏观上仍表现有屈服过程^[10]。此时的屈服强度既有屈服又有脆性破坏的贡献。因此, t_r 为 589 小时的试样的屈服强度比 t_r 为 986 及 1500 小时的试样的脆性断裂强度略大。

Kemmish^[6]、Aref-Azar^[5] 等人认为, 物理老化使高聚物材料的屈服强度增加。在应力-应变实验过程中, 使材料产生屈服形变所需的力学功随之增大。相对于未经物理老化的材料来说, 所增加的力学功中至少有一部分使材料的热焓增大, 出现在 DSC 图谱上的

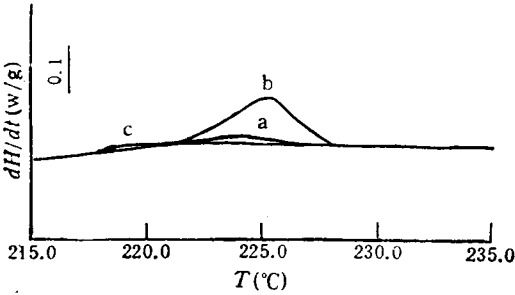


Fig. 3a DSC curves of PEK-C/32 after tensile experiment. The curve a is from the fractured surface of the specimen, b from one outside the yield zone, c from a quenched specimen

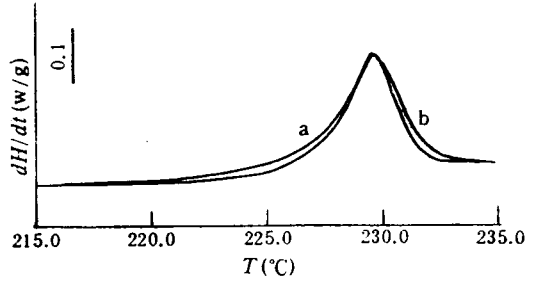


Fig. 3b DSC curves of PEK-C/986 after tensile experiment. The curve a is from the fractured surface of the specimen, b from one outside the yield zone

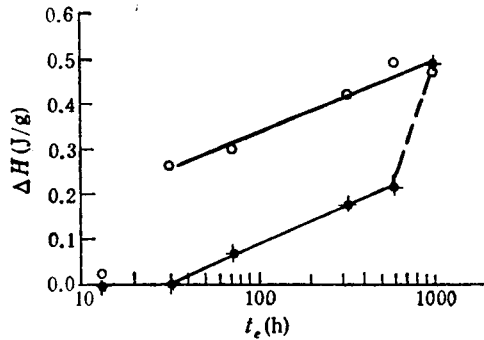


Fig. 3c Physical aging and deaging effect of PEK-C as a function of retaining time at 200°C, ○: Aging effect, ●: Deaging effect

反常比热峰消失。而 Struik^[3] 认为,与分子链运动相关的力学形变使经过物理老化的材料的自由体积增大,分子链段活动性增加,从而产生去老化现象。

在应力-应变实验后,取自同一试样的断面及未发生屈服形变的截面的切片所做的 DSC 结果表明,对 t_r 为 32 小时的试样,由于断口处的切片在拉伸应力作用下发生大范围剪切屈服形变,使得物理老化所产生的反常比热峰完全消失(图 3a),即产生完全的去老化现象。对 t_r 为 986 小时的试样,取自断口及某一截面处的切片在 DSC 图谱上出现的反常比热峰的大小、形状基本一致(图 3b)。此时完全没有去老化现象。这说明材料在力学形变过程中产生的去老化现象与其物理老化程度相关。在拉伸应力作用下,只有在材料发生剪切屈服形变的部分才有去老化现象。

耐人寻味的是,在图 3c 中,以 $(\Delta H_{aging} - \Delta H_{deaging})$ 表征的去老化程度在一定的时间范围内基本不随 t_r 变化。其原因可能是,随 t_r 的增长,在拉伸破坏过程中剪切屈服与银纹化断裂机制相互竞争的结果使得试样中产生剪切屈服形变的部分越来越局限在断口处的小的区域内(如图 3 所示)。同时,在剪切屈服形变过程中产生的热量^[10]又由于分子链段活动性降低而不易扩散,从而导致局域温度升高。这种局域温度的升高与剪切屈服形变产生的去老化的总和有可能不随 t_r 变化。

综上所述,随 t_r 的增长,PEK-C 的拉伸断裂行为由明显的韧性转变为明显的脆性断

裂;由产生完全的去老化现象转变为完全没有去老化现象。由图 3c 可知,在 t_r 为 589 小时左右,这种去老化程度发生突变。说明此时材料产生剪切屈服形变的能力发生突变。这与前述断面形貌观察结果(图 3)一致,此时对应于图 1 中的发生韧性-脆性转变的时间。从微观意义上讲,这种去老化现象与物理老化所产生的韧性-脆性断裂转变都是材料中分子链段运动的难易程度的体现,取决于材料在应力作用下产生剪切屈服形变的能力。因此它们之间有着本质的联系。

参 考 文 献

- [1] Ward I M. “固体高聚物的力学性能”,徐懋,漆宗能等译校,科学出版社,1988
- [2] Kinloch A J, Young R J. “Fracture Behaviour of Polymers”, Applied Science, London, 1983
- [3] Struik L C E. “Physical Aging in Amorphous Polymers and other Materials”, Elsevier, Amsterdam, 1978
- [4] Chang T-D, Brittain J O. *Polym Eng Sci*, 1982, 22: 1221
- [5] Aref-Azar A, Biddlestone F, Hay J N, Haward R N. *Polymer*, 1983, 24: 1245
- [6] Kemmish D J, Hay J N. *Polymer*, 1985, 26: 905
- [7] 杨宇明,何天白,余赋生. 高分子学报,1994,1: 34
- [8] 杨宇明,何天白,余赋生. 高分子学报,1994,2: 149
- [9] Pittman G L, Ward I M, Duckett R A. *J Mater Sci*, 1978, 13: 2092
- [10] 李斌才. 高聚物的结构和物理性质,科学出版社,1989
- [11] Maher J W, Haward R N, Hay J N. *Polym Sci Polym Phys Ed*, 1980, 18: 2169

THE FRACTURE BEHAVIOR OF POLY (PHENYLENE ETHER KETONE) AT ELEVATED TEMPERATURE FOR LONG TERMS

3. DUCTILE-BRITTLE TRANSITION

YANG Yuming, HE Tianbai, YU Fusheng

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Abstract The ductile-brittle transition (DBT) of poly (phenylene ether ketone) due to long-term retaining at temperature of 200°C has been studied by tensile experiment, scanning electron microscopy and differential scanning calorimetry measurements. The DBT can be considered as competition between fracture mechanisms of crazing and that of shear yielding. It is found that the DBT of PEK-C due to long-term retaining at 200°C occurs at about 589 retaining hours. It is shown from tensile experiment that the deaging phenomena was observed, and it only depends on the shear deformation and has intrinsic relationship with DBT.

Key words Poly(phenylene ether ketone), Physical aging, Ductile-brittle transition, Fracture morphology, Deaging.