

高聚物拉伸形变中的声发射*

钱人元 王天贵 沈静姝

(中国科学院化学研究所)

摘 要

对一系列高聚物进行了单轴拉伸过程中声发射的观察,包括玻璃态高聚物、结晶高聚物、共聚物、共混高聚物和一种交联橡胶。非晶态高聚物拉伸时声发射次数很少,伴随银纹和微裂缝的产生而出现。结晶高聚物在屈服成颈时出现强的声发射,在颈部拉伸的初期声发射较少或不出现,拉伸到接近试件断裂前声发射强烈,次数急剧增多。相同高聚物但试件加工成形历史不同会在声发射上得到反映。交联的顺丁橡胶拉伸时声发射很弱,但可以观察到,在拉力-形变曲线开始偏离线性后出现,没有 Kaiser 效应。共混高聚物拉伸时声发射很多。高冲击共混接枝塑料在断裂前不出现强烈的声发射。如试样和试件加工成形条件相同,声发射现象的重演性是相当好的。

材料在加荷形变过程中的声发射现象首先在金属材料中发现(1953),而且已经相当广泛地用于金属材料、陶瓷材料、粘合剂粘结接头和复合材料的无损检验^[1]。凡是材料的局部缺陷地区以及在形变过程中由于应力集中或其它原因局部形变很快时,如位错运动,裂缝生长,就出现声发射,使应变能耗散。高聚物材料在拉伸形变时的声发射研究,到目前为止仅限于脆性或有银纹形成的玻璃态高聚物,如聚乙烯基甲苯,^[2] 聚甲基丙烯酸甲酯^[3,4]等, Peterlin 曾写过一篇简明的综述^[5]。从得到的结果看来,这些玻璃态高聚物拉伸时的声发射均与应力引发银纹及其增长发展成裂纹的过程有关,因此可以把声发射作为发生微区断裂的显示来研究高聚物材料的断裂过程。Grabec^[2] 所研究的聚乙烯基甲苯是非常脆的玻璃态高聚物,其断裂伸长仅 0.4%,尚在应力-应变关系的线性范围。其声发射有 Kaiser 效应,即第一次拉伸发生声发射到一定形变后去荷,形变回复后第二次再加荷时,要超过第一次的应变量以上才发生声发射,这种材料并非典型的高聚物材料。因此我们认为有必要从高分子物理学的角度,在更广泛的高分子聚集态结构的基础上来观察高聚物材料在拉伸形态中的声发射现象,从中探讨应用声发射来研究高聚物形变和断裂过程的可能性。

实 验 部 分

测试仪器

采用营口仪器厂 SF1-1 型单通道声发射测定仪,换能器是锆钛酸铅 PZT-5,圆形

* 1982年4月22日收到。

$\phi 10 \times 8$ 毫米, 其共振频率 120 千赫, 放大器的带通滤波器带宽 30 千赫 (通带 105—135 千赫)。换能器粘在哑铃形试件的根部, 用凡士林偶合。声发射讯号处理采用振铃记数法^[6], 如图 1 所示。一次声脉冲引致的振铃数是声脉冲强度的量度。振铃阈值除顺丁橡胶试件为 0.2 伏外均为 1 伏, 时间常数为 5 秒。试件用 Instron 1122 型拉力机在室温约 22°C 时拉伸 (顺丁橡胶在 28°C 拉伸)。

试样

本实验所用试样计有: (1) 玻璃态非结晶性高聚物: 聚苯乙烯 (PS); 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 板材。(2) 玻璃态结晶性高聚物: 聚碳酸酯 (PC)。

(3) 部分结晶的高聚物: 聚丙烯 (PP); 尼龙 1010 (N1010)。(4) 交联橡胶: 顺丁橡胶 (BDR), 经硫化的未填充橡皮。(5) 共聚物: 丙烯酸酯-苯乙烯共聚物 (AS); 丙烯腈-苯乙烯共聚物 (ANS); 丙烯-丁烯 (少量) 共聚物 (PPE)。(6) 共混接枝高聚物: 尼龙 6-聚乙烯 (10%) (N6/PE); ABS 树脂 (ABS); 耐冲击聚苯乙烯 (Hips); 聚乙烯-聚丙烯 (42%) (PE/PP)。上述试样除 PS, PP-A, PP/PE, PMMA, BDR 外, 均由上海胜德塑料厂提供哑铃形试件, 其狭窄区长 65 毫米, 宽 10 毫米, 厚 4 毫米。PS 试件哑铃形狭窄区长 65 毫米, 宽 13 毫米, 厚 4 毫米。PP-A, PP/PE, PMMA, BDR 试件哑铃形狭窄区长 35 毫米, 宽 6 毫米, 厚 2 毫米。

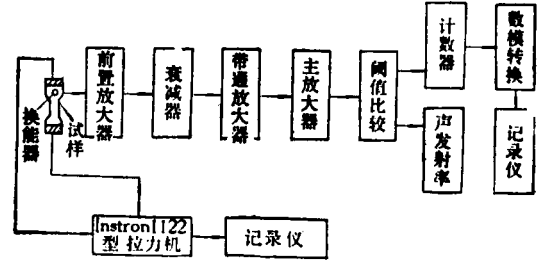


图 1 测试仪方框图

实 验 结 果

玻璃态非结晶性高聚物

PS, PMMA 试件均以 1 毫米/分 (2.9%) 进行拉伸。PS 拉伸时第一次声发射发生在肉眼可见银纹的出现, 在此后的拉伸中出现几次声发射, 如图 2。PMMA 试件拉伸时并不出现声发射, 如将试件在乙醇中浸 36 小时后取出, 拉伸时可观察到声发射, 与 Nishiura 等^[4]的结果一致。在乙醇中浸 36 小时的试件取出在室温存放八个月后, 试件表面出现许

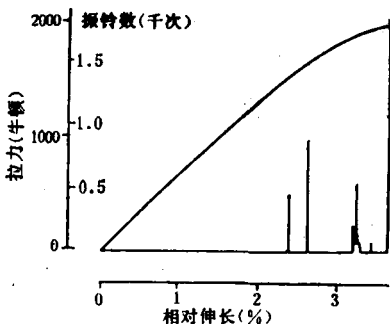


图 2 PS 试样的拉力-伸长曲线与声发射图

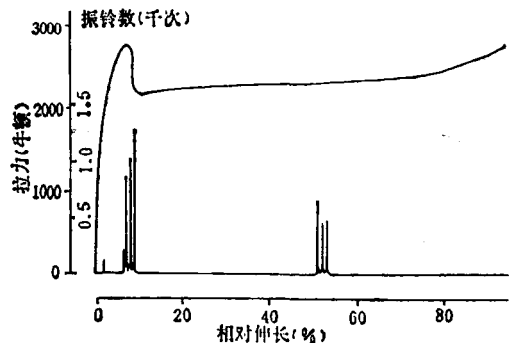


图 3 PC 试样的拉力-伸长曲线与声发射图

多小裂纹,在进行拉伸时声发射活动要多得多,说明 PMMA 试件用溶剂引发银纹后在室温存放老化会增多声发射。Peterlin^[5] 也提到类似的情况。

玻璃态结晶性高聚物

PC 试件的拉力-伸长特性类似于结晶高聚物,以 5 毫米/分(7.7%/分)拉伸时,在偏离线性区到屈服应力高峰期间出现强烈的声发射,以后在颈区拉伸的拉力平台区域的前期没有声发射,到后期出现很少几次声发射,如图 3。

玻璃态非结晶性共聚物

AS 试件拉伸时的声发射与 PS 相似,也在拉力-伸长特性偏离线性部分开始出现少量的声发射。ANS 试件拉伸时的声发射观察到有 Kaiser 效应。

部分结晶高聚物

PP 有两种试样,分子量不同,PP-A 的熔体流动指数 $MF1 = 3.66$, PP-B 的 $MF1 = 0.97$ 。PP-A 分子量较小,且加工不善,拉伸不久试样表面就出现凹凸不平的孔穴,断裂面不平滑裂成细条,以 20 毫米/分(57%/分)的速率拉伸颈缩后拉力值起伏较大,声发射较多,如图 4; PP-B 分子量较大,加工良好,拉伸(31%/分)颈缩后拉力平台很平,在前期出现声发射较少,如图 5。两者拉伸时均从屈服开始出现声发射,在接近断裂前声发射强烈地增多。

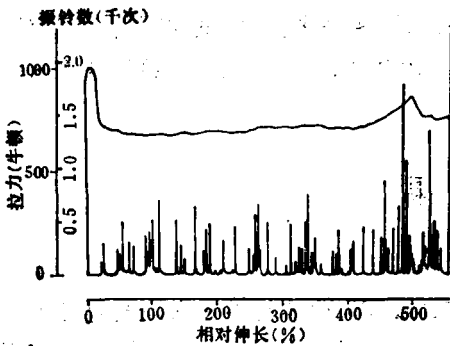


图 4 PP-A 试样的拉力-伸长曲线与声发射图

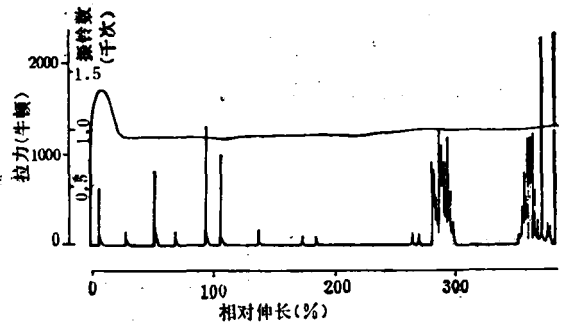


图 5 PP-B 试样的拉力-伸长曲线与声发射图

N1010 试件,以 20 毫米/分(31%/分)进行拉伸,在屈服时没有明显的拉力高峰,在偏离线性区时即出现较多声发射,特别在屈服时声发射很多,如图 6。

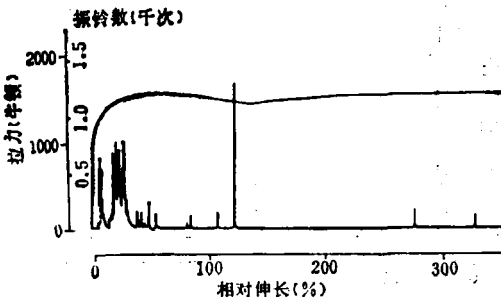


图 6 N1010 试样的拉力-伸长曲线与声发射图

结晶性共聚物

PPE 试件拉伸时的声发射与 PP 差不多,但在屈服即将开始前就出现声发射。

交联橡胶

对硫化的 BDR 橡皮分别试用 5、10、20、30、50、100、200 毫米/分的速率拉伸,以 20 毫米/分(57%/分)拉伸时声发射最

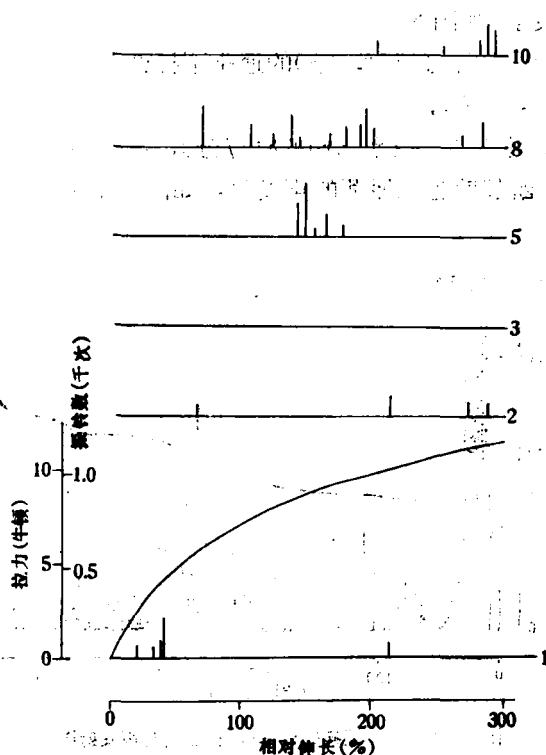


图7 BDR 橡皮试样的拉力-伸长曲线与声发射图

1-第一次拉伸时的声发射; 2,3,5,8,10-分别表示经回复后第2,3,5,8,10次再拉伸时的声发射

显著。在此速率拉伸时,当偏离线性区后出现一些很弱的声发射(阈值电压 0.2 伏),经用三个试件测试,结果的重复性很好。当试验在此速率拉伸到 $\lambda \approx 3$ 后以 500 毫米/分的速率使形变回复,再以 20 毫米/分的速率拉伸,如此反复 10 次,仍能观察到声发射,而且出现声发射的形变量并无规律,也有一次不出现声发射的,如图 7。对高弹形变来说,拉伸时的声发射并无 Kaiser 效应,与金属和脆性玻璃态高聚物的声发射不同。

共混接枝高聚物

Hips 试件,以 2 毫米/分(3.1%/分)的速率拉伸时,在屈服前后均有较多声发射,断裂

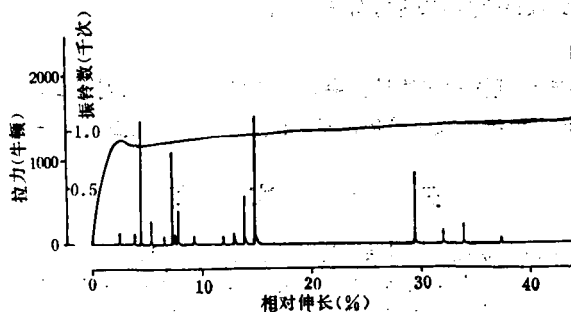


图8 Hips 试样的拉力-伸长曲线与声发射图

前并不出现特多的声发射,如图 8。

N6/PE 试件,在 20 毫米/分(31%/分)的速率下拉伸,在屈服区和此后整个拉伸过程中均出现极多的声发射,如图 9。

ABS 试件的拉伸速率为 0.5 毫米/分(0.8%/分),在拉力-伸长曲线线性区和屈服附近均有很多的声发射,断裂前也无显著的声发射,如图 10。在线性区的声发射有 Kaiser 效应。

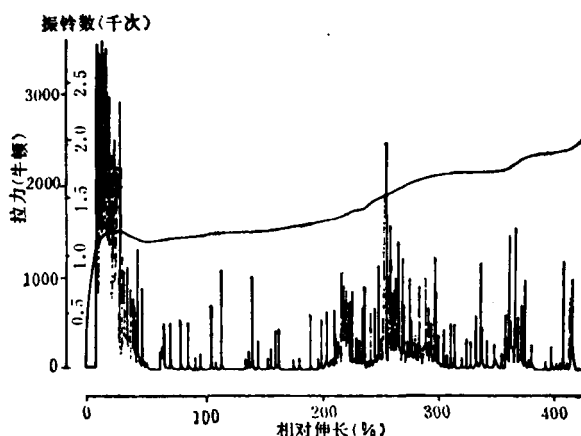


图 9 N6/PE 试样的拉力-伸长曲线与声发射图

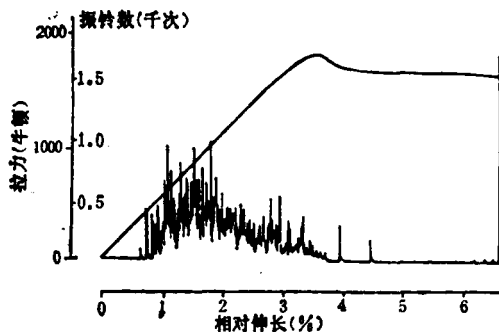


图 10 ABS 试样的拉力-伸长曲线与声发射图

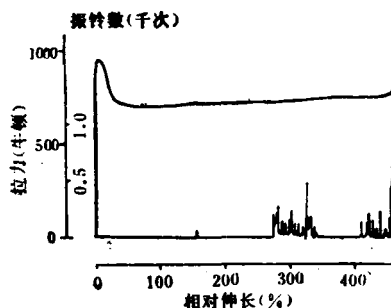


图 11 PP/PE 试样的拉力-伸长曲线与声发射图

PP/PE 试件很特殊,以 20 毫米/分(31%/分)拉伸时,在屈服成颈区不出现声发射,只在接近断裂前出现较多较弱的声发射,如图 11。

致谢 本工作所用大部分试样和试件是上海胜德塑料厂提供的,对平荣昌工程师的热心帮助,表示感谢。北京橡胶工业设计研究院提供顺丁橡皮试样,北京化工研究院提供 PP-A, PP/PE 试样,一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 高庭耀(金属研究所“声发射”编写组),“声发射”,科学出版社,1973。
- [2] Grabec, I. and Peterlin, A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1976, 14, 651.
- [3] Roeder, E. and Crostack, H. A., *Kunststoffe*, 1977, 67, 454.
- [4] Nishiura, T. Joh, T. Okuda, S. and Miki, M., *Polym. J.*, 1981, 13, 89.

- [5] Peterlin, A. 见 Koenig, J. K. 编, "Probing Polymer Structures". *Adv. Chem. Ser. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 174, 15.
- [6] Swindlehurst, W., *Nondestructive Testing*, 1973, 6, 152.

ACOUSTIC EMISSION DURING STRETCHING OF POLYMERS

Qian Renyuan, Wang Tianguai and Shen Jingshu

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Acoustic emission has been studied for a wide range of polymers including amorphous glasses, semi-crystalline polymers, copolymers, polymer blends and a crosslinked rubber during the course of uni-axial stretching at room temperature. For noncrystalline polymers acoustic emission occurred in rather small number of events accompanied by crazing and micro-crack formation. Strong acoustic activity appeared during yielding and necking of crystalline polymers. Rather small number or none of acoustic bursts occurred during the initial stage of neck drawing but numerous strong bursts appeared when drawing proceeded approaching specimen break. Specimens of the same polymer but of different fabrication history may be reflected in their acoustic emission behavior. Acoustic emission during stretching crosslinked polybutadiene rubber was very weak but observable when the force-elongation curve started to deviate from the linear region. No Kaiser effect was observed for the rubber. Very strong and numerous acoustic emission was observed during stretching specimens of polymer blends. High impact resistant polymer modifications showed no sharp increase of acoustic activity before specimen break. So long as the polymer and conditions of specimen fabrication are the same quite reproducible acoustic emission behavior could be observed.