

弹性体共混改性聚丙烯的增韧机理*

孙以实 张增民 傅增力 杨卫

(清华大学 北京 100084)

摘要 阐述了以聚丙烯(PP)/高密度聚乙烯(HDPE)为复合基体,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)为增韧剂经三元共混所得的性能优异的一类新材料.从三个层次(形貌结构转变、宏观力学响应和裂尖过程区演化)系统地探讨了其增韧机理.结果表明由形貌结构控制和对早期体膨胀变形抑制可造成裂尖平面应变区的超钝化从而达到增韧.

关键词 聚丙烯,增韧机理,弹性体共混改性,超钝化

聚丙烯的改性主要以提高韧性尤其是提高低温冲击韧性为目标.我们力图发展一类在强度、刚度和耐热性能上基本保持原聚丙烯水平,而低温冲击韧性有成量级提高的弹性体三元共混体系.利用高密度聚乙烯对基体的改性并添加共混弹性体的双重效果来实现优异的力学性能.对弹性体增韧PP体系从硬脆转变角度进行多层次研究虽有报道^[1],但本研究的重点在于建立对弹性体共混改性聚丙烯尤其是PP/HDPE复合基体增韧机理的多层次认识.首先建立微观层次下对增韧过程的基本认识.然后,通过对加载过程中应力应变关系、体膨胀变化的精确量测确立宏观层次上改性材料的本构和损伤规律.最后通过不同加载速率下对平面应变断裂过程区的剖片电镜观察确定增韧行为与裂尖轮廓的超钝化现象有关^[2,3].在大变形弹性-粘塑性本构关系下,结合剪切流动主导损伤的准则,由高度非线性的有限元大规模计算成功地模拟出增韧体系在加载时的裂尖超钝化过程.上述研究中已发表的部分本文以概括的形式表达,以便对增韧机理的全貌有个较完整清晰的阐述.

1 实验部分

1.1 材料 聚乙烯 牌号J₀,北京助剂二厂产品;聚丙烯 牌号1300,北京向阳化工厂产品;SBS 岳阳化工厂产品.

1.2 实验方法 试件制备和一般力学性能测试方法参见文献[2,4];弹性体形态和粒径分布的观察和测定参见文献[5];加载下体膨胀测量的实验方法参见文献[6];平面应变断裂过程区剖片的制取及其电镜观察参见文献[2].

2 结果和讨论

2.1 PP/HDPE/SBS 三元共混体系 聚丙烯增韧的常用方法是掺混各种弹性体.掺混量一般需20%甚至更高方有明显增韧效果.但大量弹性体掺混将显著地降低材料的强

* 1992-11-07 收稿;国家自然科学基金重大课题

度与刚度。我们采用 PP/HDPE 组成复合基体;再掺混 SBS 热塑弹性体,可获得突出的冲击韧性,而 SBS 用量只需 5—10%^[7]。表 1 和表 2 说明 PP/HDPE/SBS 三元共混体系的综合力学性能最为优异。

Tab. 1 Toughening effect of PP/HDPE/SBS three component blending materials

Matrix	SBS(%)	Yield stress (MPa)	Flexural strength (MPa)	Impact toughness (KJ/m ²)
PP	0	33.6	46	6
PP/HDPE	5	30	42	42.5
PP/HDPE	10	28	39	65

Tab. 2 The mechanical properties of PP and its blends

No.	1	2	3	4	5
Composition	PP	PP/HDPE	PP/HDPE+SBS5%	PP/HDPE+SBS10%	PP/SBS
Young's modulus (GPa)	1.68	1.51	1.42	1.19	1.44
Poisson's ratio	0.43	0.435	0.43	0.42	0.425
Yield stress (MPa)	32.2	27.6	26.9	23.9	26.8
Izod impact strength (KJ/m ²)	7.0	13.3	39.5	75.0	15.0

2.2 增韧机理

2.2.1 形貌学结构 近年来文献报道的 PP、PE、弹性体三元共混体系,PE 的加入量仅为 10—20%,起辅助增韧作用。本文所研究的三元共混体系 PP 与 HDPE 用量接近,实质上是弹性体增韧 PP/HDPE 复合基体的共混体系。基体特性的变化起到改善弹性体分散状态、增强相界面相互作用、细化球晶等多方面作用。

图 1 表明复合基体使 SBS 粒径分布变窄,平均粒径变小 ($<0.5\mu$)。Jang 等^[7]的研究结果指出,弹性体粒径 $<0.5\mu$ 后,增韧效果显著,共混物形变以剪切为主。弹性体分散状态的细化有助于增强共混体系剪切流动变形能力,从而抑制了早期体膨胀损伤过程。

采用四氧化钬染色和超薄切片获得的透射电镜照片可清楚地观察到 SBS 弹性体在 PP 基体和 PP/HDPE 复合基体中所形成的界面^[5],前者界面光滑清晰,后者界面有明显过渡层。这表明 SBS 与复合基体间相容性及界面粘结力均较好。粘接良好的界面可避免早期界面缺陷源的产生。因此即使在冲击加载下,只有大量剪切流动后才能在弹性体基体界面处产生损伤。

PP 和 HDPE 均属半晶聚合物。PP 容易形成尺寸约 $100\mu\text{m}$ 的大球晶,HDPE 形成 $10\text{—}15\mu\text{m}$ 的细球晶。在复合基体中,由于 HDPE 的嵌插分割作用,使 PP 球晶成为碎片^[5]。SBS 弹性体的加入更使 PP 球晶细化^[5]。球晶细化有利于提高基体的剪切流动性,

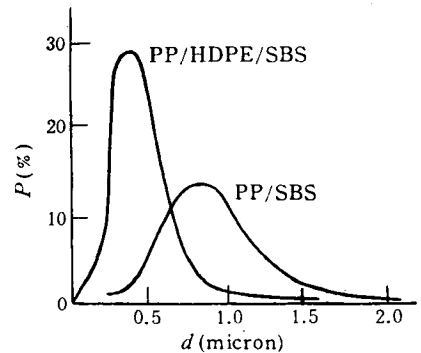


Fig. 1 SBS particles diameter distribution curves of PP/SBS and PP/HDPE/SBS blends (The content of SBS = 10%)

从而也有利于共混体系在高应变率下的剪切流动性,从而提高冲击韧性。

对 PP、PP/HDPE 和 PP/HDPE/SBS 材料的缺口三点弯曲加载试验(试样中部预制 2mm 深尖锐切口)表明: PP 试样切口前缘在弯曲加载下呈脆性断裂; PP/HDPE 试样切口顶端有发白区(银纹损伤)和剪切屈服区共存,而后者引起的剪切流动缓解了切口顶端的应力状况; PP/HDPE/SBS 共混物试样的变形情况类似于 PP/HDPE,但剪切屈服区和发白区更为显著,且扩散至较大区域,从而有效地抑制了断裂扩散模式。由上面变形损伤形貌变化可见, PP/HDPE/SBS 三元共混物在受力状况下倾向于产生剪切流动和扩散型银纹损伤,从而增进材料韧性。

2.2.2 宏观力学响应 材料的断裂韧性指标(如慢加载下的断裂韧性 $J_{1C}^{[10]}$ 和冲击条件下表征断裂韧性的 G_{1C})才能真正表征材料的抗裂纹扩展性能。表 3 列出 5 种材料的 J_{1C} 和 G_{1C} , 测量方法见文献[10,11]。这些结果表明慢加载和快速加载条件下断裂韧性变化规律是一致的,但在冲击条件下不同材料间断裂韧性差异加大。

Tab. 3 J_{1C} & G_{1C} of PP and modified PP

Material	PP1300	PP1330	PP/HDPE	PP/HDPE+5%SBS	PP/HDPE+10%SBS
$J_{1C}(\text{KJ/m}^2)$	7.6	12.6	12.9	17.2	18.2
$G_{1C}(\text{KJ/m}^2)$	2.5	4.6	11.7	30.2	34.1

我们还测试了表 2 中所列举的 5 种材料的低速(准静态)应力应变曲线,见图 2^[5]。其准静态应力应变曲线可表达为:

$$\bar{\sigma}_{\text{等效}} = H(\bar{\epsilon}) = \beta \sigma_y (1 + \bar{\epsilon}/\epsilon_y)^n + (1 - \beta) \sigma_y \quad (1)$$

式中 σ_y 为屈服应力, $\epsilon_y (= \sigma_y/E)$ 为屈服应变, 均可按表 2 中数据算出。幂硬化指数 n 据图 2 可确定在 10 左右。 β 为各向异性屈服参数。等效主动应力 $\bar{\sigma}$ 和等效塑性应变 $\bar{\epsilon}$ 按常规 J_2 定义。

增韧体系 PP/HDPE/SBS(5%) 在不同加载速率下的应力应变曲线见图 3。由此可推测其率敏感方程为下述“过应力”类型。

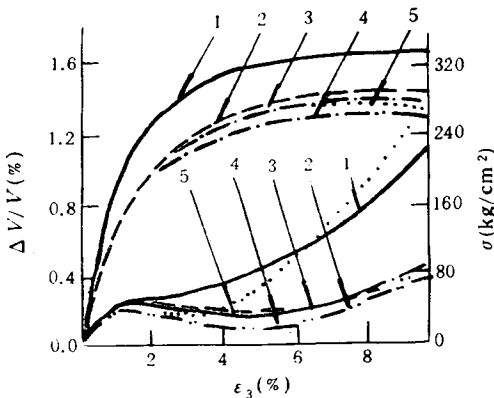


Fig. 2 Tensile dilatation curves (crosshead speed 5mm/min), samples 1-5 see Tab. 2

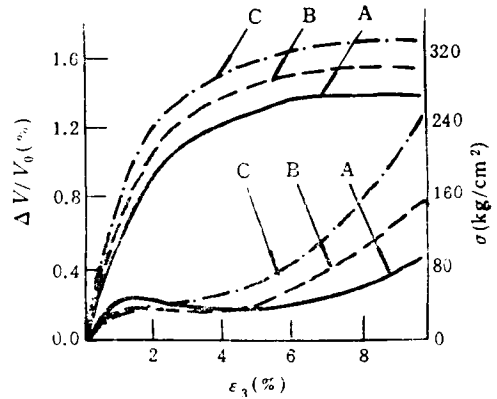


Fig. 3 Tensile dilatation curves at different crosshead speed(A,B,C = 5, 20, 100mm/min) sample PP/HDPE/SBS(5%)

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_0 [(\bar{\sigma}/H(\bar{\varepsilon}))^m - 1] \quad \bar{\sigma} \geq H(\bar{\varepsilon}) \quad (2)$$

不失一般性, 可取参照应变率 $\dot{\varepsilon}_0$ 为 5mm/min, 由此参照值并结合图 3 中的数据推算出 $m = 20$ 。公式(1)和(2)所描述的应力应变理论关系可以较好地模拟材料在单轴拉伸下真实的应力应变关系。可将上述关系推广到三维弹性粘塑性大变形本构关系。详细论述请参见文献[12]。

除上述描绘形状变化的本构流动关系外, 共混体系的体膨胀和损伤行为在增韧描述中亦起决定作用。图 2 的曲线也反映材料在测试条件下的变形和损伤特征。对三种有 PP/HDPE 复合基体的共混体系, 只有微小体积增加, 且损伤为剪切控制。纯 PP 或 PP/SBS 体系则伴有银纹或微孔洞发展的材料变形, 在宏观上表现出较大的体积增加, 损伤为体膨胀控制。若取下述平面应变突然损伤模型 (式中 ξ 和 η 分别为体膨胀和各向异性损伤折算系数)

$$\bar{\varepsilon} = 1/\sqrt{3} \sqrt{\xi(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})^2 + \eta(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})^2 + 4\varepsilon_{12}^2} = \varepsilon_c \Rightarrow \text{材料完全损伤} \quad (3)$$

式中下标注明了应变张量的分量, 则材料 1 和 5 的 $\bar{\varepsilon}$ 值含有体膨胀影响, 而其它材料的损伤基本由剪切流动控制。

采用上述模型可以较好地模拟带有缺口的厚试件在不同幅度加载速率下裂尖平面应变区裂纹顶端形貌, 上述模型的数值模拟和下面将介绍的实测裂纹顶端形貌相吻合^[4]。

PP 和改性 PP 在拉伸过程中体积变化经历弹性、剪切流动和体膨胀损伤三个阶段。PP/HDPE 复合基体比 PP 基体有更好的剪切流动性, 故具有复合基体的材料体膨胀变形过程延迟发生, 体膨胀曲线斜率降低。由于材料的速率敏感性, 增加加载速率使剪切流动应力提高, 使剪切流动来不及充分发展, 故使材料膨胀曲线斜率明显增大, 体膨胀过程提前发生。

PP 和改性 PP 材料的低、中速拉伸屈服变形过程可分为微剪切和体膨胀两部分。微剪切变形有利于缓解材料内局部峰值应力, 故在变形中前期能发生大范围微剪切变形可起强裂增韧效果。体膨胀在早期出现则可能造成灾难性的损伤集中。复合基体共混体系能有效抑制早期体膨胀, 在应力集中充分缓解前提下, 无论是剪切屈服还是体膨胀塑性变形都会耗散大量变形功, 都是提高材料韧性的根源。

2.3 裂尖过程区与超钝化增韧

加载过程中裂尖过程区的演化直接制约着材料的增韧行为。我们研究了厚试件芯部平面应变区 (即断裂主控区) 裂尖过程区演化特征^[4]。实验采用单边裂纹拉伸和弯曲样条, 对它们施加一系列不同幅度加载 (分别对应于载荷-位移曲线的初始屈服、硬化区、最高点, 软化区), 然后将中心剖面细心切出, 进行 SEM 裂尖过程区形貌观察。实验观察表明: 纯 PP 的平面应变过程区由放射状银纹/微裂纹束构成。银纹束形态细长, 随机穿过球晶并垂直于应力方向, 在裂尖塑性屈服区有明显的球晶细化。加载速度越快, 银纹束扇状区张角越小, 银纹也越笔直细长。PP/HDPE 复合基体和 PP/HDPE/SBS 三元共混体系的裂尖过程区演化形貌却截然不同。它们在低、中速拉伸过程中观察不到银纹束, 其增韧效应是由裂尖平面应变区中所逐渐形成的蘑菇状超钝化顶端区所造成, 如图 4(A)。改性效果越好的 PP/HDPE/10% SBS 体系, 形成的蘑菇头越扁平。加载速率为 200mm/min, PP/HDPE 共混体系的裂尖形貌转变为矛头形, 如图 4(B), 而 PP/HDPE/

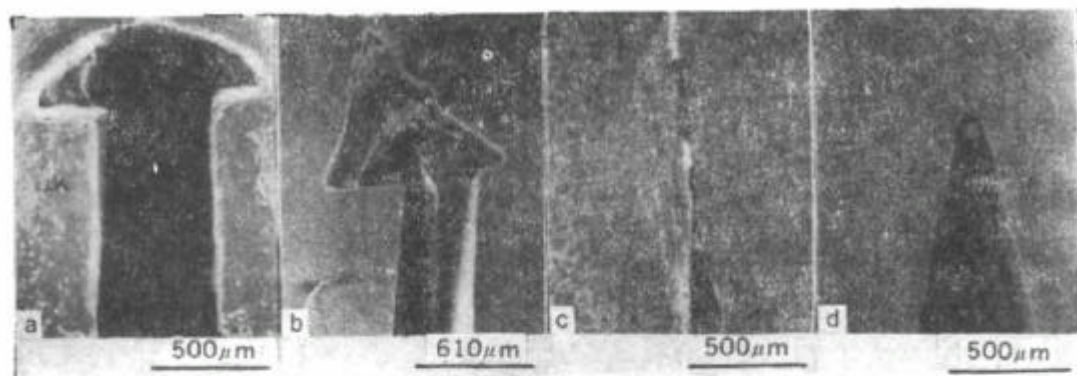


Fig. 4 Morphologies of plane strain crack tip profiles
A. Mushroom; B. Spearhead; C. Sharp notch; D. Blunted notch

SBS 体系仍为蘑菇形。当加载速率达 2.9m/s, PP/HDPE 的裂尖过程区变为尖劈形貌, 如图 4(C), 而 PP/HDPE/SBS 体系的裂纹顶端则是略微钝化的矛头形貌。即使在 4.5m/s 的快速冲击下, PP/HDPE/SBS 体系仍具有钝劈形貌, 如图 4(D)。

造成上述诸裂尖过程区形貌的来由可用叠次冷拉模型来描述。

PP 和改性 PP 在单向慢拉伸时出现冷拉行为, 先在试件中部形成颈缩, 然后颈缩区以一确定传播速度 V_{cd} 向两翼扩展, 形成冷拉段。 V_{cd} 与材料的粘塑性弛豫时间(即剪切流动性)有关。纯 PP, PP/HDPE 和 PP/HDPE/SBS 的 V_{cd} 值依次增高。

若参数 ρ 为加载速度与冷拉速度之比

$$\rho = V_{load}/V_{cd} \quad (4)$$

当 ρ 值高时, 环向冷拉的颈缩胚来不及传播, 裂纹只能持续扩展, 并产生尖劈或钝劈形貌; 当 ρ 值很低时, 环向冷拉可充分发展, 且冷拉终结区在裂纹上下方叠合成台阶, 形成蘑菇状超钝化形貌; 当 ρ 值中等时, 未充分发展的叠合环向冷拉变形沉积成矛头形貌。

上述实验观察所用试件均为注射成型, 注射方向同拉伸轴方向。沿注射方向产生的冷拉在很大 $(\epsilon_{11} - \epsilon_{22})/2$ 幅度下仍不产生损伤, 故(3)式中应取较小 η 值。对三元共混体系, 体膨胀较小, 由体膨胀造成的损伤贡献(即式(3)第一项)不重要, 控制各向异性突然损伤规律应为式(3)中的后一项, 即由冷拉区终结段的沉积造成的剪切集中。

裂纹起裂断裂参数 J_{1c} 可表示为

$$J_{1c} = \sigma_c \delta_c / d \quad (5)$$

式中 d 为材料硬化指数 n 和三维约束度的无量纲函数。超钝化引起裂尖张开位移 δ_c 提高, 因而使 J_{1c} 增大。另外超钝化区造成裂纹顶端曲率半径加大, 必然导致应力集中降低, 裂纹扩展得到抑制, 材料最后由于韧带塑性失稳而失效。具有裂纹尖端超钝化的材料必然有高断裂韧性和高冲击韧性。

上述增韧机理的提出将从多元共混物制备, 微结构形貌控制、界面设计和裂尖区轮廓识别等方面对聚丙烯体系的增韧改性起重要指导作用。

参 考 文 献

- [1] Chou C J, Vijayan K, Kibby D, et al. *J Mater Sci*, 1988, **23**: 2521,2533
- [2] 傅增力, 施松华, 孙以实, 等. 中国塑料, 1991, **5**(3): 12
- [3] Yang, W. Proc of Joint Symp on Eng Mech, Aug, Tokyo: 1991, 40
- [4] 傅增力, 赵江滔, 孙以实. 塑料, 1990, (2): 21
- [5] 张增民, 刁兵, 吕荣侠, 等. 中国塑料, 1991, **4**(2): 12
- [6] 傅增力, 林远华, 孙以实. 中国塑料, 1991, **5**(2): 38
- [7] 张增民, 吕荣侠, 田毅, 等. 塑料工业, 1989, (1): 31
- [8] Jang B Z, Uhlmann D R, Vander Sande, J B. *J Polym Eng & Sci*, 1985, **30**:2485
- [9] 童筱芳, 张增民, 杨志红, 等. 塑料, 1989(2): 11
- [10] E813-87, *ASTM*, 1987
- [11] Hashemi S, Williams J G. *Polym Eng Sci*, 1986, **26**: 760
- [12] 郭田福, 裂纹尖端损伤过程区研究, 清华大学工学博士学位论文, 1992.9

TOUGHENING MECHANISMS OF POLYPROPYLENE BLENDS MODIFIED BY ELASTOMER

SUN Yishi, ZHANG Zengmin, FU Zengli, YANG Wei

(Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A new class of materials featuring PP/HDPE composite matrix modified by SBS toughening agent are explored. Excellent mechanical properties are offered by the present three component blending materials. Furthermore, a systematic discussion on the toughening mechanisms of the said material system is conducted from three different but mutually connected viewpoints, namely the morphology structures, the macroscopic mechanics response and the evolution of the crack tip profile. The investigation indicates that toughening can be achieved by the superblunted crack tip in the plane strain portion of the crack profile, and the development of crack tip superblunting is resulted by controlling the material morphology and the suppressing on the early evolution of the dilatational deformation.

Key words Polypropylene, Toughening mechanism, Elastomer blending, Superblunting