

· 研究简报 ·

短玻璃纤维增韧硬质聚氯乙烯的机理研究^{*}

叶林忠 吴其晔

(青岛化工学院高分子材料与工程系, 青岛, 266042)

关键词 短玻璃纤维、硬质聚氯乙烯(R-PVC)、增韧机理

弹性体增韧塑料机理的研究已经向模型化和定量化方向发展^[1], 刚性粒子增韧塑料的机理正在逐渐完善^[2, 3]。对于短纤维增韧塑料的认识一般认为是纤维的折断和从基体中抽出吸收能量的贡献^[4]。短玻璃纤维(简称玻纤)对塑料的作用非常复杂, 就玻纤本身而言, 它的冲击功($10\text{J}/\text{m}^2$)远远小于任一品种的塑料, 所以加入玻纤后降低了大多数热塑性塑料的冲击强度, 例如: 聚碳酸酯(PC)、聚甲醛(POM)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)等; 但是对某些塑料有增韧的作用, 例如: 聚丙烯(PP)、硬质聚氯乙烯(R-PVC)等; 对尼龙(PA)的韧性则没有影响。所以, 仅用玻纤的折断和抽出吸收能量来解释这些实验现象是不行的, 详细探讨玻纤对塑料的作用机理就显得非常重要。目前, 短玻纤增强塑料的拉伸断裂机理研究较多^[4], 对增强机理已经有了较清晰的认识。但是, 对短玻纤增韧热塑性塑料的机理研究鲜见文献报道。本文在扫描电子显微镜(SEM)分析试样冲击断口的基础上, 建立了几种冲击断裂模型, 工作还需要深入开展。

本试验用的原材料、配方、工艺流程和试验方法与文献[5、6]报道相同。

1. 短玻纤 /R-PVC 复合材料的力学性能

表1列出了不同偶联剂处理的短玻纤 /R-PVC 复合材料的力学性能。从表中数据可以看出, 短玻纤 /R-PVC 体系均能起到既增强又增韧 R-PVC 材料的作用, 随界面性能的改善, 复合材料的拉伸强度提高, 缺口冲击强度也有改善。

Tab. 1 Summary of the mechanical properties of different coupling agent coating short glass fibers*/R-PVC composites

Properties Material	Notch impact strength (KJ/m^2)	Tensile strength (MPa)	Ult. Elongation (%)	Vicat softening Point ($^{\circ}\text{C}$)	Hardness (MPa)
P-PVC	3.9	51.2	3.6	87	138
NO coating GF/R-PVC	8.9	52.1	4.6	108	163
Al51 coating GF/R-PVC	7.8	68.0	2.3	108	171
KH550 coating GF/R-PVC	6.6	81.3	1.8	112	180

* Glass fiber 30 wt%

* 1992年11月16日收到; 得到国家自然科学基金资助

2. 短玻纤增韧 R-PVC 机理分析

图1是未处理短玻纤/R-PVC复合材料冲击试样断口的SEM照片,从图中可以看出,断口较平坦,纤维以抽出为主,端部呈菱角状,并且抽出的纤维表面光滑,纤维根部与基体已经完全脱粘,基体中出现大量裂纹,且源于界面向基体中扩展。

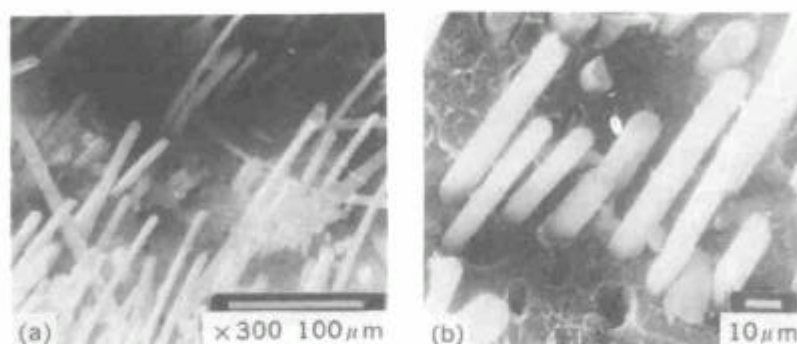


Fig. 1 The SEM of impact fracture surface of noncoating GF/R-PVC composites

这种材料的冲击断裂过程设想用两端固定的振子模型来表述,如图2所示。当冲击外力 F 由基体传向玻纤(振子)时,玻纤与基体的部分界面破坏,破坏的界面一般处于玻纤受力最大的中间部位,这是因为在基体中集中的冲击应力传向玻纤,玻纤再将应力传向基体时,应力会重新分布,从图1抽出平均长约为 0.08mm 玻纤(复合材料中未处理玻纤长 0.2mm ^[5])可以证实。这样,受力最大的玻纤中部会“撞向”基体1,基体1的反作用使玻纤又“撞向”来自外力方向的基体2,如图2虚线所示。这种“振荡”的结果就产生了源于界面向基体中扩展的大量裂纹而且会进一步破坏界面,使玻纤一端与基体完全脱粘,基体破坏时纤维就很容易从基体中抽出。

由于玻纤振荡本身吸收的功很小,所以,这种材料总的吸收功 W_{pi} 为:

$$W_{pi} = \alpha W_c + W_f + \beta W_b$$

其中, W_c 是玻纤振荡引发基体裂纹损耗的功, $0 < \alpha < 1$ 是与引发的基体裂纹对主裂纹贡献大小有关的常数; W_f 是玻纤从基体中抽出所吸收的摩擦功; W_b 是纯基体冲击破坏所需吸收的功, $0 < \beta < 1$ 是与玻纤含量有关的常数。

从表1数据可知: $W_b = 3.9\text{KJ/m}^2$, $W_{pi} = 8.9\text{KJ/m}^2$, 所以 $W_c + W_f > 5\text{KJ/m}^2$, 由于材料界面粘合很差,因此玻纤振荡引发基体裂纹对复合材料韧性的贡献占主导地位。从几何意义上来说,玻纤的加入相当于增加了 $5/3.9 = 1.28$ 倍的新基体。

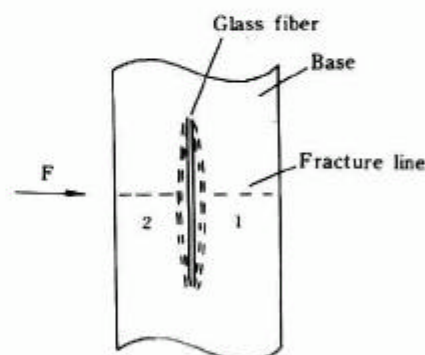


Fig. 2 The vibrator model of non-coating GF/R-PVC composites resulting from impact test

图 3 是 KH550 处理的玻纤/R-PVC 复合材料冲击试样断口的 SEM 照片。从照片可以看出,断面凹凸不平起伏较大,纤维以断裂为主,端部呈不规整的断裂破坏状,基体中没有很规整的纤维抽出孔洞,抽出纤维很短且表面附有很多树脂,纤维根部与基体润湿很好,树脂“爬上”了纤维。

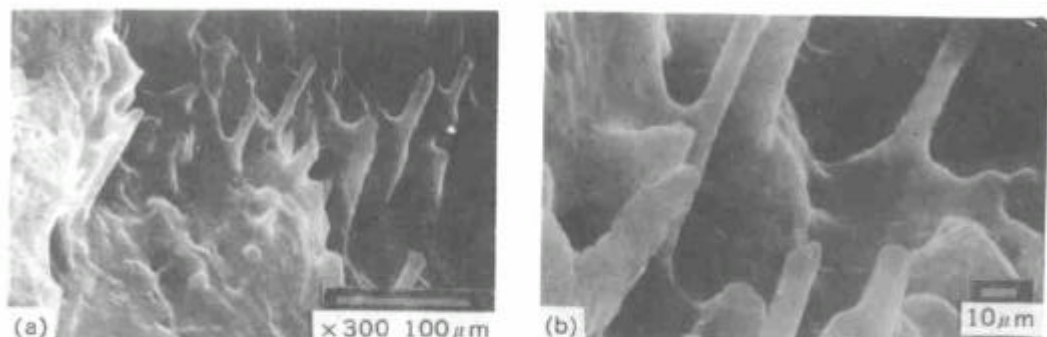


Fig. 3 The SEM of impact fracture surface of KH550 coating GF/R-PVC composites

这种冲击断裂过程显然不能用两端固定的振子模型来表述,设想用图 4 所示的拟位垒模型来描述。由于玻纤与基体结合很好,可以将玻纤看成一个个位垒,复合材料冲击破坏必须“越过”这些位垒,如图 4 中的 1、2、4、6 处的位垒;如果位垒较高很难越过,则可能发生“穿过”(折断玻纤)位垒现象,如图 4 中的 3、5 号位;

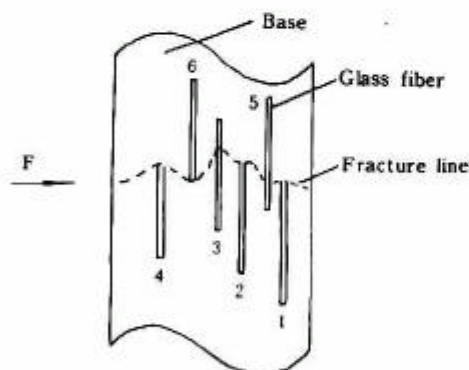


Fig. 4 The barrier potential-like model of KH550 coating GF/R-PVC composites resulting from impact test

可能发生“穿过”(折断玻纤)位垒现象,如图 4 中的 3、5 号位;如果复合材料中某一区域玻纤排列较整齐,相当于一排位垒,基体就会从这些玻纤上剥离开来,在断面形貌上表现为起伏较大的“位垒台阶”,如图 3b 所示。KH550 处理玻纤在复合材料中平均长约 0.5mm^[9],抽出玻纤最长约为 30μm,如图 3 所示,这两个数据也可以证实上文的描述。从应力传递角度来分析,基体中集中的冲击应力传向玻纤时,由于界面粘合很好,没有界面的破坏,刚性棒状的玻纤会将应力均匀地传向附近的基体,玻纤两端材料相对较弱,易于破坏,因而造成上述现象。

由于玻纤断裂能仅为 10 J/m²,所以具有理想界面的复合材料总的吸收功 W_{ii} 为:

$$W_{ii} = W_0 + \beta W_0$$

式中 W_0 是材料断裂需要越过位垒吸收的功,若不考虑 β 的影响,则按表 1 的数据:

$$W_0 = 6.6 - 3.9 = 2.7 \text{ KJ/m}^2$$

图 5 是 A151 处理玻纤/R-PVC 复合材料冲击试样断口的 SEM 照片。从图可见,断面形貌介于图 1 和图 3 之间,其中有玻纤的抽出孔洞,抽出的玻纤表面附有树脂,有

玻纤的折断和基体从玻纤上的剥离,基体中出现少量裂纹,设想用振子、位垒复合模型来表述其断裂过程。

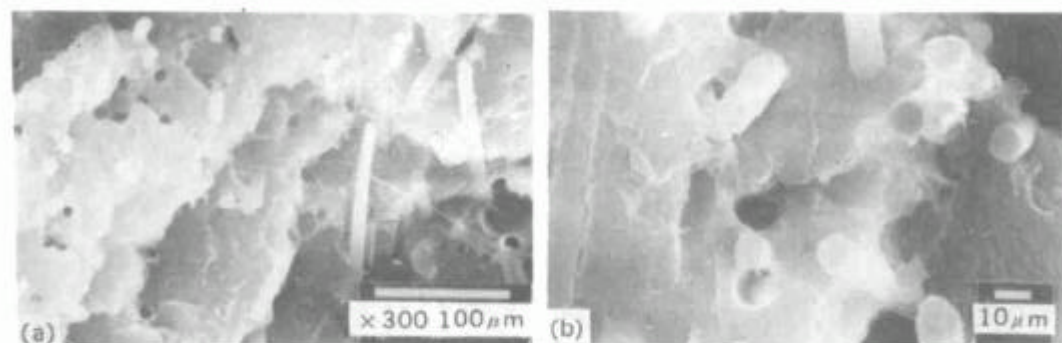


Fig. 5 The SEM of impact fracture surface of Al5I coating GF/R-PVC composites
所以,对于短玻纤 R-PVC 体系,吸收的总冲击功 W 为:

$$W = W_s + W_0 + W_f + \alpha W_c + \beta W_b$$

式中, W_s 是振子振荡破坏界面粘合所吸收的功,由界面性质和玻纤长度决定,在界面完全脱粘和具有理想界面粘合的情况下, $W_s = 0$ 。

3. 有机增韧剂对短玻纤/R-PVC 性能的影响

表2列出了含8份不同增韧剂的短玻纤/RPVC复合材料的性能对照表。可见,有机增韧剂的加入使各项性能下降,不但没有改善复合材料的韧性,反而使材料的缺口冲击强度下降。

图6是复合材料的拉伸强度,缺口冲击强度随ABS含量变化的关系曲线。可见,随ABS含量的增加复合材料的性能下降,有机增韧剂对短玻纤/R-PVC体系没有增韧作用^[6]。

从文献[6]的SEM照片可以看出抽出的纤维表面光滑,纤维根部与基体已经完全脱粘,原来粘合很好的界面已经破坏了,由于加入了ABS、CPE等使基体韧性得到了改善,玻纤振荡不能使基体产生裂纹。推言之,冲击速率也会直接影响裂纹的产生,所以, W_c 与基体性质,纤维与基体的界面粘合性能,以及冲击试验的速率关系密切。

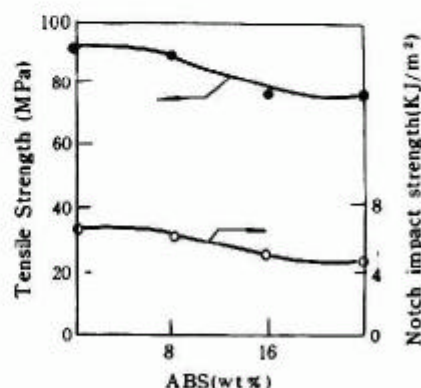


Fig. 6 Effects of amount of ABS added on the tensile and notch impact strength of the composites

Tab. 2 Effects of different toughened agent on the properties of the composites*

Toughened agent	NO	NBR	ABS	CPE	MBS
Properties					
Tensile strength (MPa)	81.3	72.6	64.6	58.5	52.5
Notch impact strength (KJ/m ²)	6.6	5.3	5.6	6.3	5.1
ULT Elongation (%)	2	1	2	3	4
Vicat softening point (℃)	112	106	111	105	106

* Glass Fiber 30 wt %

参 考 文 献

[1] 冯继云, 塑料, 1992; 21 (2) 7
[2] Angola, J. C., Sakai, Y., Inoue, T., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1988; 26, 807
[3] 漆宗能, 全国高分子学术年会论文集, 成都, 1989, 32
[4] 顾震隆, 短纤维复合材料力学, 国防工业出版社出版, 1987
[5] 叶林忠、吴其晔、靳奉林、李 晔, 塑料工业, 1993; (3), 46
[6] 叶林忠、吴其晔、李晓明、陈云萍, 塑料, 1993; 22 (3), 35

A STUDY ON THE MECHANISM OF THE SHORT
GLASS FIBER TOUGHENED RIGID POLYVINYL
CHLORIDE

YE Linzhong WU Qiye

(Dept. of Polymer Engineering, Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao, 266042)

ABSTRACT

The mechanical properties of short glass fiber toughened R-PVC were analysed. The mechanisms of the short glass fiber toughened R-PVC, based on the sample broken section were analysed by the SEM. The influences of different toughening agents on the composite properties have been studied. Results showed that the toughening of the short glass fiber were well explained by the proposed model put forwarded in the paper, and the experimental phenomena of different toughening agents on the composite may be illustrated.

Key words Short glass fiber, R-PVC, Toughened mechanism