

聚芳醚酮高温长时间下的断裂韧性*

杨宇明 何天白 余赋生

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘 要

本文采用三点弯曲测平面应变断裂韧性 J_{IC} 的实验方法, 研究了高温(200℃)长时间放置过程中, 聚芳醚酮的高温断裂韧性随时间的变化规律。结果表明, 随放置时间的增长, 断裂韧性 J_{IC} 和临界塑性屈服区尺寸 ΔL_C 都逐渐减小; 而屈服强度和抵抗裂纹继续扩展的阻力 $dJ/d(\Delta a)$ 皆增大, 且在短时间内有较大增值。从分子运动的角度对上述各物理量的时间依赖性进行了讨论。

关键词 聚芳醚酮、高温断裂韧性、 J -积分、塑性屈服区、裂纹扩展阻力

聚芳醚酮(PEK-C)是长春应化所于1985年获得专利技术的高性能热塑性树脂。由于酚酞侧基的引入使其成为非晶型, 具有较高的玻璃化转变温度(DSC结果为220℃)。其综合物理性能与PEEK及PEKK等相近。不仅保持了PEEK优异的耐热性和物理机械性能, 而且其电绝缘性能明显提高。目前, PEK-C已成功地应用于高温防腐涂层功能膜及耐磨机件等方面。

非晶聚合物材料在其玻璃化转变温度附近长期放置或使用, 由于材料并非处于热力学平衡态, 其分子链段仍有局部运动使其自由体积减小, 宏观性能因此随高温放置或使用时间而发生变化, 即产生所谓物理老化效应^[1]。如果物理老化过程伴随有热氧化、光降解等化学变化, 则也会发生化学老化。因此, 高性能聚合物材料在高温下长时间放置或使用过程中, 由于物理老化和/或化学老化的原因, 其强度及韧性必然随时间而变化, 而且其断裂韧性也会发生变化。

目前, 对聚合物材料的断裂韧性的温度依赖性的研究工作虽有报道, 但仅限于高温下短时间(即达到热平衡时)的断裂过程, 且没有研究材料结构与断裂行为间的联系。在高温断裂韧性的时间依赖性方面, 文献报道更少。热氧化降解使聚氯乙烯(PVC)的断裂韧性 K_{IC} 在短时间内急剧下降, 而物理老化对 K_{IC} 则影响较小^[2]。Hill^[3]等人研究了物理老化对聚碳酸酯(PC)断裂韧性 K_{IC} 的影响, 其结果虽然说明了物理老化使PC的 K_{IC} 降低, 但却说明不了物理老化对其断裂韧性影响的规律性。

实 验 部 分

1. 试样制备

PEK-C原料在300℃下模压制得长170mm、宽120mm、厚8mm及4mm的板材

* 1991年10月12日收到; 中国科学院高分子物理联合开放实验室基金资助课题

后,按不同的实验要求裁成所需尺寸的试样。将试样放入鼓风干燥箱内,在 $T_g+10\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下保持 20 分钟后,迅速取出试样,在空气中冷却进行淬火处理^[1],以消除热历史的影响。将淬火处理后的试样放入鼓风干燥箱内,温度控制在 $200\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 。在此温度下 5 组试样的放置时间分别为 0、3、30、140 及 450 小时。在预定时间分别将样品取出,在空气中冷却。

2. 普通拉伸性能测试

试样尺寸同国标 GB1040-79 中的 II 型,厚 4mm。在 1121 型 INSTRON 试验机上以拉速 5mm/min、温度 199 $^\circ\text{C}$ 进行测试。屈服强度以实测的载荷最大值除以试样原始截面积,由仪器配置的计算机直接给出。每条试样在测试前均在 199 $^\circ\text{C}$ 下恒温 20 分钟以使其达到热平衡。测试数据为单试样取值。

3. 断裂韧性测试

本实验采用三点弯曲测 J_{IC} 的实验方法,参照 ASTM E813-81 进行。制备具有尖锐初始裂纹的试样是此实验的一个关键。将模压制得的厚度 (B) 约为 8mm 的板材在铣床上铣成外形尺寸为宽 $W=15\text{mm}$,长 $L=84\text{mm}$ 的样条。将样条固定在台钳上,用钢锯在样条中间锯出一段长约 6mm 的缺口。将单面刀片插入此缺口,两侧再用两个小夹具固定住,如图 1 所示。通过控制图 1 中摆锤的落下高度撞击刀片,在试样上得到裂纹面平直且长度确定的尖锐裂纹。按 ASTM E813-81,初始裂纹长度 (a) 与试样宽度 (w) 之比 a/w 应在 0.5 至 0.75 之间。本实验中各试样的初始尖锐裂纹长度控制在 8.5mm 左右。

三点弯曲实验在 1121 型 INSTRON 试验机上进行。压头半径 2mm,压速 5mm/min,跨距 59.5mm,测试温度为 199 $^\circ\text{C}$ 。每条试样在测试前均在 199 $^\circ\text{C}$ 下恒温 30 分钟以使其达到热平衡。

断裂韧性 J_{IC} 的测试过程如下:将 200 $^\circ\text{C}$ 下放置相同时间的 8 个试样分别加载至载荷-挠度曲线上不同的预定载荷点后,立即停机卸载。适当选择此停机点,使裂纹扩展量 (Δa) 满足 (1) 式^[4,5]:

$$0.6(W-a)\% < \Delta a < 6(W-a)\% \quad (1)$$

待试样冷却至室温后,用榔头将试样打断。在普通光学读数显微镜下读取裂纹扩展量 (Δa) (测量断面三等分处的 Δa_i 值,取平均值) 及预制裂纹长度 a 。 Δa 不满足 (1) 式的数据点将被舍去。按公式 (2):

$$J_R = 2U/B(W-a) \quad (2)$$

计算各试样对应 Δa 时的 J_R 值。式中裂纹扩展所需能量 (U) 由仪器配置的计算机直接计算载荷-挠度曲线下的面积给出。利用公式 (2) 的结果绘制 $J_R \sim \Delta a$ 阻力曲线。由于材料的韧性,加载过程中裂纹不会立即扩展,而要先经过所谓钝化过程(由钝化线近似描述,参见 ASTM E813-81)。因此材料的名义断裂韧性 J_{IQ} 值由阻力曲线及钝化线

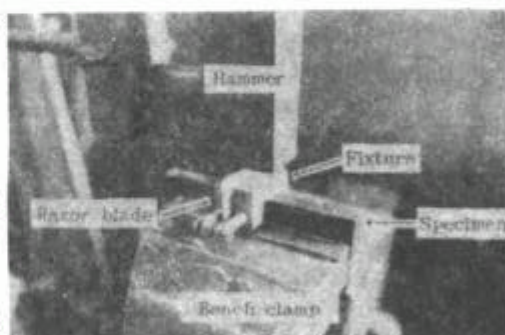


Fig.1 Apparatus used for producing a precrack for fracture testing

的交点确定。

按 ASTM E813-81 规定, 若上述实验测得的 J_{I0} 值满足如下有效性校核:

$$B, (W-a) > 25 (J_{I0} / \sigma_y) \quad (3)$$

则称此值为平面应变断裂韧性 J_{Ic} 。它是不依赖于试样尺寸的材料特性。本实验中所用试样的厚度、韧带宽度 $(w-a)$ 及测得的屈服强度显然满足 (3) 式。

结 果 与 讨 论

Struik^[1] 指出, 非晶高聚物的物理老化现象是由其在玻璃态下处于热力学非平衡态本质所决定的。对这种现象可以利用自由体积概念加以简单定性描述。非晶高聚物的体积松弛现象 (密度或体积随物理老化时间变化) 是物理老化的一个普遍现象, 是与自由体积概念相符合的, 可以作为自由体积理论的一个比较直接的实验证据。我们对 PEK-C 的研究结果表明, 随 200 °C 下放置时间的增长, 其密度增大、剩余热焓损失增大 (PEK-C 的体积松弛、热焓松弛行为及其与屈服行为间的联系将在后续文章中报道)。由于 200 °C 下放置 450 小时后, PEK-C 的分子量及分子量分布 (粘度法及 GPC 法) 均未发现有变化, 因而未观察到化学老化。同时 X- 光的研究也未发现生成结晶, 仍为非晶态。因此可以认为, PEK-C 在 200 °C 下放置过程中, 其结构与性能的变化是由于物理老化的结果, 而且这种结构变化可基于自由体积理论加以讨论。

1. 屈服强度随时间的变化

在 200 °C 下放置不同时间的 PEK-C 试样, 其应力-应变曲线形状不同, 屈服强度及断裂伸长率发生极明显的变化, 如图 2 所示。放置时间为 0 小时的试样具有较低的屈服强度及较大的断裂伸长率, 说明此时材料具有较大的韧性。随放置时间的增长, 断裂伸长率明显降低且在短时间内变化剧烈。图 3 是屈服强度 (σ_y) 随放置时间 (t_e) 变化的关系曲线。随 t_e 增长 σ_y 增大。这种增大的趋势在短时间内非常明显, 而在较长时间以后趋于平稳。如同许多非晶高聚物材料一样^[1], PEK-C 在 200 °C 下放置过程中, 物理老化使其屈服强度增大、韧性降低。

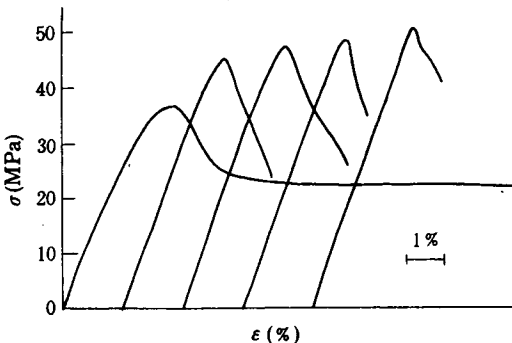


Fig. 2 Engineering stress-strain curves of PEK-C with 0, 3, 30, 140 and 450 hours retaining time at 200 °C respectively
Test temperature was 199 °C

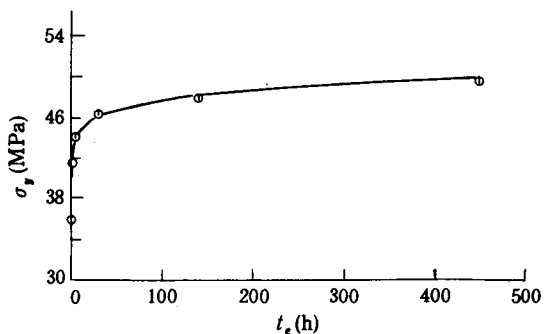


Fig. 3 Tensile yield strength of PEK-C as a function of retaining time at 200 °C
Test temperature was 199 °C

2. 高温断裂韧性 J_{IC} 随时间的变化

J_{IC} 作为材料中裂纹临界扩展时的 J - 积分值, 是材料在裂纹开始扩展时的能量吸收的度量. 这种能量吸收决定于材料的韧性及强度, 也就是说, J_{IC} 是材料强度与韧性的综合度量. 如图 2 和图 3 所示, 物理老化影响到材料的强度及韧性, 因此材料的断裂韧性 J_{IC} 亦会受到影响.

图 4 是 PEK-C 在 199 °C 下的实测阻力曲线及钝化线 ($J_R = 2\sigma_y \Delta a$). 由图 4 的阻力曲线及钝化线的交点得到材料的断裂韧性 J_{IC} 值. 图 5 是 PEK-C 的断裂韧性 J_{IC} 随 t_e 变化的关系曲线. 由图 5 我们可以得出: J_{IC} 随 t_e 的增长而逐渐降低, 说明材料抵抗裂纹起始扩展的能力下降. 而且这一结果很好地显示出 PEK-C 在 200 °C 下其断裂韧性随时间变化的规律性. 当 t_e 超过一定值后, 较低的应力作用亦可能导致材料在其缺陷处发生脆性断裂.

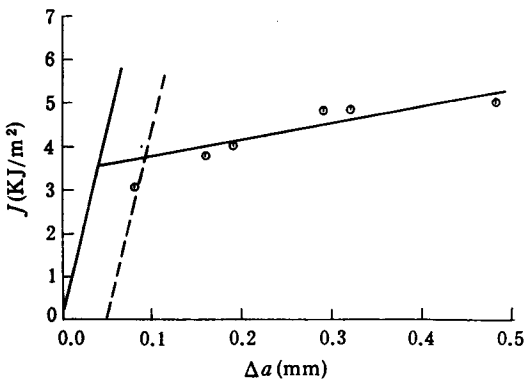


Fig.4 R-curve of PEK-C with 3 hours retaining time at 200 °C
Test temperature was 199 °C

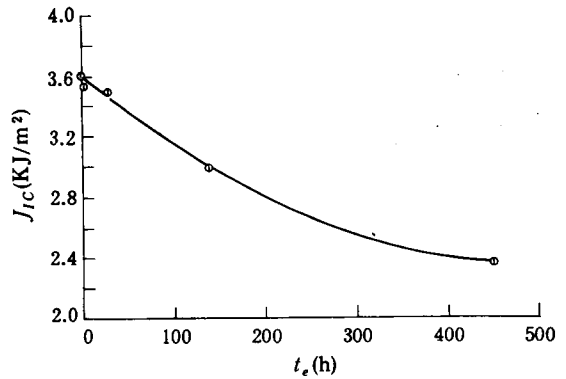


Fig.5 J_{IC} of PEK-C as a function of retaining time at 200 °C

作为粘弹性材料, 其宏观物性既是时间的函数, 又是温度的函数. PEK-C 在 200 °C 下放置过程中, 由于分子链段缓慢的松弛运动, 使得其微观结构和宏观性能皆随时间变化. 试样制备过程中的急速淬火使其内部保留有较大的自由体积, 对应着较大的断裂韧性^[6]. 随 t_e 的增长, 自由体积减小, 分子链间堆砌更加紧密. 在外力作用下, 分子链间相对滑动运动逐渐变得困难, 使得材料在屈服及断裂前的能量吸收减少, 因而其 J_{IC} 随 t_e 增长而降低.

3. 裂纹前缘塑性屈服程度随时间的变化

我们对经三点弯曲实验后的试样断面进行光学显微镜及电镜观察发现, 外加载荷首先使裂纹尖端发白, 说明裂尖钝化, 而在裂尖前缘产生一定大小的塑性屈服区. 超过临界载荷后, 裂纹沿此塑性屈服区向前扩展, 同时塑性屈服区进一步向前扩展增大.

Zhang^[7] 等人研究了 ABS 树脂的断裂韧性 J_{IC} 及裂纹扩展机制. 其研究表明, 在裂纹开始扩展前, 能量的吸收局限在裂尖前缘的塑性屈服区内. 与阻力曲线相似, 塑性屈服区长度 (由断面上发生屈服的总长度 ΔL 表征, 参见图 6) 随 J - 积分值线性增大. 我们测量了同组各试样的 ΔL 值, 将与其相对应的 J - 积分值在最小二乘

意义上作直线拟合。如图 7 所示, 各数据点间具有很好的相关性。参照前述将阻力曲线外推至相应的钝化线, 由交点给出 J_{IC} 的方法, 我们将 $J_R \sim \Delta L$ 直线外推至其 J_{IC} 时, 得到了临界塑性屈服区长度 ΔL_C 。由此得到的 ΔL_C 值表征了试样中裂纹临界扩展时于裂纹尖端前缘产生的塑性屈服程度。

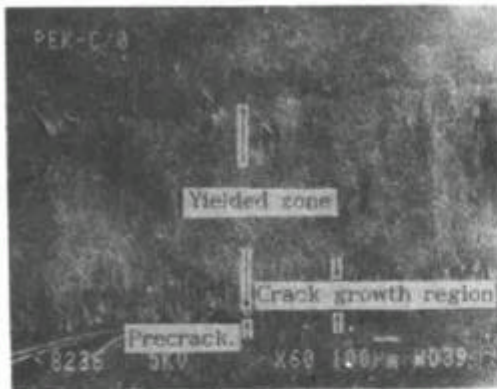


Fig.6 SEM micrograph of fractured surface of PEK-C tested by three-point bend testing

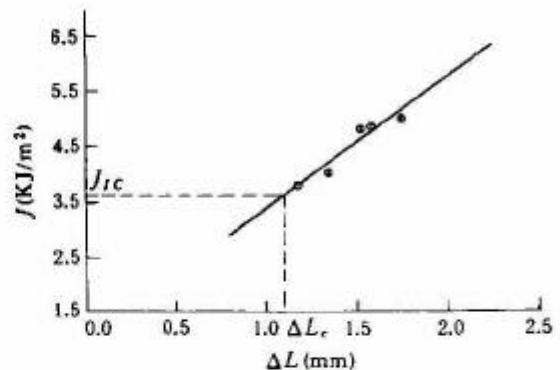


Fig.7 J-integral value versus ΔL for PEK-C with 3 hours retaining time at 200 °C

利用图 7 外推得到各组试样的 ΔL_C 值, 将 ΔL_C 对放置时间 t_r 作图示于图 8。可以看到, 随 t_r 增长, ΔL_C 值减小。这与文献 [8, 9] 的报道相似, 即物理老化能减小或阻碍裂尖前缘产生塑性形变^[8], 物理老化也使缺口冲击试样断面上的屈服程度减小^[9]。这是因为物理老化使材料内部的自由体积减少, 外力作用下材料内部分子链间相对滑移运动变得困难, 使得材料在屈服过程中及断裂前的能量吸收减少。使 PEK-C 在 200 °C 下放置过程中, 三点弯曲试样断面上临界塑性屈服区尺寸 ΔL_C 随 t_r 的增长而减小。

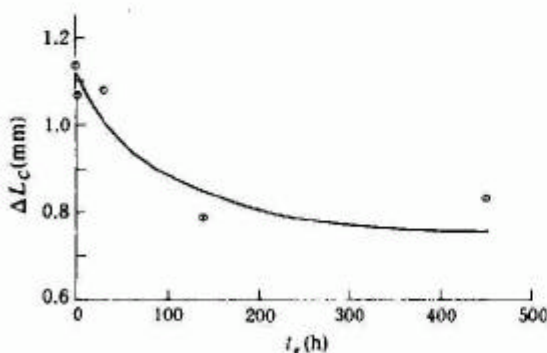


Fig.8 Critical yielded zone size ΔL_C of PEK-C as a function of retaining time at 200 °C

比较图 5 与图 8 可知, ΔL_C 与 J_{IC} 随 t_r 的变化趋势相近。 J_{IC} 是裂纹临界扩展前材料吸收能量的度量, ΔL_C 则表征了裂纹临界扩展时的裂尖前缘处产生的塑性屈服程度。这种塑性屈服程度也正是材料能量吸收的体现。因此从能量分析的角度看, ΔL_C 与 J_{IC} 同样可以作为材料抵抗裂纹起始扩展的特性参数。

在线弹性断裂力学中, 对裂尖前缘塑性区的大小或延展程度的描述已有两个模型即 Irwin 模型和 Dugdale 模型^[10]。塑性区尺寸与应力强度因子 (K_I) 间有如下定量关系:

$$\begin{aligned} \text{Irwin:} \quad r_p &= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K_I}{m_p \sigma_y} \right)^2 \\ \text{Dugdale:} \quad R &= \frac{\pi}{8} \left(\frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 \end{aligned} \quad (4)$$

在弹塑性断裂力学中, 塑性屈服区尺寸与断裂韧性间具有怎样的关系尚待进一步的研究。

4. 抵抗裂纹继续扩展的阻力随时间的变化

在裂纹扩展阶段, 材料抵抗裂纹沿塑性屈服区向前扩展的阻力可由阻力曲线的斜率($dJ/d(\Delta a)$)表示^[4,7,11,12]。它具有强度的量纲。将前述各阻力曲线的斜率对 t_e 作图示于图9。我们得到, PEK-C的 $dJ/d(\Delta a)$ 值随200℃下放置时间的增长而增大, 而且在短时间内有较大的增值。这与前述的屈服强度随 t_e 变化的趋势相近。这是由于在200℃下放置过程中, 物理老化效应使分子链间相对滑移运动变得困难, 使裂尖前缘处塑性屈服区的进一步扩展需要更大的应力作用。

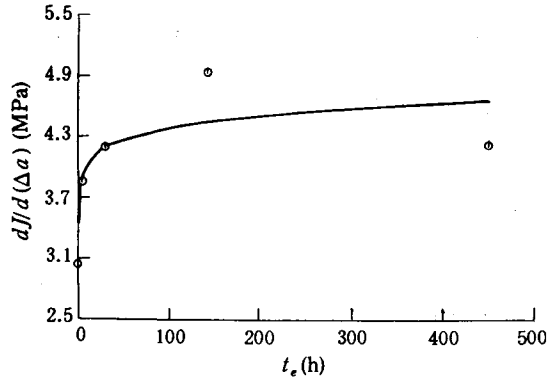


Fig.9 $dJ/d(\Delta a)$ of PEK-C as a function of retaining time at 200℃

由于 $dJ/d(\Delta a)$ 与屈服强度(σ_y)随 t_e 变化的趋势相近, 因此值得进一步寻找 $dJ/d(\Delta a)$ 与材料的屈服行为间的联系。

5. 屈服与断裂行为随时间的变化

以上实验结果表明, PEK-C在200℃下放置过程中, 屈服强度(σ_y)及抵抗裂纹继续扩展的阻力($dJ/d(\Delta a)$)即随放置时间(t_e)的增长而增大, 且在短时间内均有较大的增值(图3及图9)。而断裂韧性(J_{IC})及临界塑性屈服区尺寸(ΔL_c)都随 t_e 的增长而逐渐减小, 但在短时间内的变化不很明显(图5及图8)。也就是说, PEK-C的屈服行为与断裂行为随 t_e 的变化趋势不同。我们认为这种不同是由于PEK-C在200℃下放置过程中, 其结构变化引起的材料整体的平均性能的变化, 不同于带有裂纹的试样在裂尖前缘应力集中处的局部区域的变化。这种局部区域的变化是试样在应力作用下, 于裂尖前缘产生塑性屈服程度的体现。在普通拉伸实验中可以观察到, 随 t_e 的增长, 在短时间内, 其 σ_y 有较大的增值, 同时试样出现细颈的部分明显变小, 但在试样断口附近区域仍有较大范围的塑性屈服。因此, 这种局域塑性屈服区随 t_e 的变化较缓慢。在三点弯曲实验过程中, 由于应力集中使得塑性屈服局限在裂尖前缘处。 J_{IC} 和 ΔL_c 反映的是材料在裂尖前缘局部区域内的塑性屈服程度。因此, 它们随 t_e 的变化不如 σ_y 剧烈。

本工作表明, PEK-C在200℃下放置过程中, 物理老化效应使其屈服强度增大, 且在短时间内有较大增值。同时其断裂韧性随时间的增长而逐渐降低。其屈服行为与断裂行为随放置时间变化的趋势不同来自材料的平均性能与尖锐裂纹处应力集中引起的局部区域表现的不同。

致谢 感谢陈天禄同志为本工作提供了PEK-C原料。贾恒涛、花荣、杨毓华及葛辽海等同志在实验方面给予了大力协助。

参 考 文 献

- [1] Struik, L.C.E., "Physical Aging in Amorphous Polymers and other Materials", Elsevier, Amsterdam, 1978
- [2] Ragnar Selden, *Polym. Testing*, 1987, 7.431
- [3] Hill, A.J., Heater, K.J., Agrawal, C.M., *J. Polym. Sci., Part B*: 1990, 28, 387
- [4] Hashemi, S., Williams, J.G., *Polym. Eng. Sci.*, 1986, 26, 760
- [5] Huang, D.D., Williams, J.G., *Polym. Eng. Sci.*, 1990, 30, 1341
- [6] Agrawal, C.M., Heater, K.J., Hill, A.J., *J. Mater. Sci.*, 1989, 8 1414
- [7] Zhang, M-J., Zhi, F-X., Su, X-R., *Polym. Eng. Sci., Lett.*, 1989, 20, 1142
- [8] Chang, T.D., Brittain, J.O., *Polym. Eng. Sci.*, 1982, 22, 1228
- [9] Pittman, G.L., Ward, I.M., Duckett, R.A., *J. Mater. Sci.*, 1978, 13, 2092
- [10] Kinloch, A.J., Young, R.J., "Fracture Behavior of Polymers", Applied Science, London, 1983
- [11] Narisawa, I., *Polym. Eng. Sci.*, 1987, 27, 41
- [12] Hashemi, S., Williams, J.G., *Polymer*, 1986, 27, 384

THE FRACTURE TOUGHNESS OF POLY(PHENYLENE ETHER KETONE) (PEK-C) AT ELEVATED TEMPERATURE

YANG Yuming, HE Tianbai, YU Fusheng

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

ABSTRACT

The J-integral method was applied to the amorphous poly(phenylene ether ketone) (PEK-C), which is a high-performance polymer with T_g of 220 °C made in this institution. The relationships between retaining time at temperature of 200 °C with the yield strength σ_y , fracture toughness J_{IC} , critical plastic yielded zone size ΔL_C and resistance to stable crack extension $dJ/d(\Delta a)$ of PEK-C were investigated. With increasing the retaining time at 200 °C, a pronounced increases of the yield strength and $dJ/d(\Delta a)$ occur within first a few hours and then only a slow asymptotic approach to equilibrium properties is observed. However the J_{IC} and ΔL_C decrease slowly with increasing the retaining time at 200 °C. The time-dependence of yielding and fracture behavior at the elevated temperature was discussed based on molecular motion.

Key words Poly(phenylene ether ketone), Fracture toughness at elevated temperature, J-integral, Plastic yielded zone, Resistance to stable crack extension