

酞侧基聚芳醚酮屈服应力与杨氏模量及 断裂韧性关系的研究*

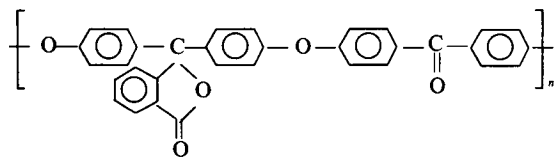
韩艳春 杨宇明 李滨耀 冯之榴

(中国科学院长春应用化学研究所 130022 长春)

摘 要 研究了酞侧基聚芳醚酮(PEK-C)的屈服应力、杨氏模量和断裂韧性等对温度的依赖性,给出了本文所用PEK-C的屈服应力与杨氏模量及屈服应力与断裂韧性间的定量关系.研究表明,在12℃~190℃的温度范围内,随温度的升高,材料的屈服应力、杨氏模量降低.断裂韧性 K_{IC} 和 G_{IC} 的对数与屈服应力间存在很好的线性关系.

关键词 酞侧基聚芳醚酮(PEK-C), 屈服应力, 杨氏模量, 断裂韧性

酞侧基聚芳醚酮是一种相对来说较新的芳香族聚合物,它具有较高的玻璃化转变温度(215℃),这意味着它可用作高性能热塑性工程塑料. PEK-C的化学结构式为:



随着PEK-C在工程结构方面应用的迅速发展,研究其力学性能对温度的依赖性变得越来越重要. 本文主要研究PEK-C的屈服应力、杨氏模量和断裂韧性对温度的依赖性,如果建立起屈服应力与杨氏模量和断裂韧性间的定量关系,那么对形成和估算PEK-C的断裂力学模型是非常重要的.

1 实验部分

1.1 材料来源

本实验所用酞侧基聚芳醚酮(PEK-C)是由徐州工程塑料厂根据中国科学院长春应用化学研究所专利技术^[1]生产的产品(粉料),其比浓粘度为0.49 dl/g(在氯仿溶液中,温度为25℃).将粉料在120℃下烘1天,之后用SHJ-30双螺杆挤出机造粒,将粒料在120℃下烘1天,用JSW-17SA注射成型机制成所需的标准样品.

1.2 单轴拉伸实验

所用样品是有效区为 $25.00 \times 3.78 \times 3.14(\text{mm}^3)$ 的亚铃形标准样品.实验是在Instron-1121型材料试验机上按ASTM D 638标准进行的.夹具间距离为25 mm,在拉伸速率为5 mm/min下,测试了PEK-C不同温度下的拉伸性能.每条样品在测试

* 1994-12-27 收稿; 1995-10-20 修回; 国家自然科学基金重点支持项目

前均在各自温度下恒温 15min, 以使其达到热平衡.

1.3 三点弯曲实验

本实验所用样条是由注射而成的长 80 mm(L)、厚 8 mm(B)、宽 16 mm(W) 的长方形样条. 在所有样品中间先铣出一个长 6.5 mm 的缺口, 在此基础上再用新的单面刀片以尽可能慢的速度(避免裂尖前缘塑性变形)制出锐裂纹, 使得总的裂纹长度 a 为 8 mm, 即 $a/W=0.5$. 实验也是在 Instron-1121 型材料试验机上进行的, 压头半径为 2 mm, 压速为 5 mm/min, 跨距 $S=4W=64$ mm. 每条试样在测试前均在各自温度下恒温 20min, 以使其达到热平衡.

在温度低于 100 °C 时, 材料呈线弹性, 因而用线性断裂力学 (LEFM) 来表征其断裂韧性. 根据 ASTM E399, 把一组具有相同起始裂纹长度的样品加载至完全断裂, 记录下载荷-位移曲线, 根据

$$K_{IC} = \frac{3PS}{2BW^2} Y(a/W)a^{1/2} \quad (1)$$

其中 P 为最大载荷, $Y(a/W)$ 为几何校正因子.

$$Y(a/W) = 1.93 - 3.07(a/W) + 14.53(a/W)^2 - 25.11(a/W)^3 + 25.80(a/W)^4 \quad (2)$$

计算平均值即可得 K_{IC} .

当温度高于 100 °C, 材料呈弹塑性, 因而用 J -积分方法来表征其断裂韧性. 实验参照 ASTM E813-81 进行, 具体过程如下: 将一组外形几何尺寸及预制裂纹长度基本相同的试样分别加载至载荷-挠度曲线上不同的预定载荷点(适当选择此停机点, 使得裂纹扩展量在 $0.006(W-a) < \Delta a < 0.06(W-a)$ 内), 立即停机卸载, 待试样冷却至室温后, 用榔头将试样打断. 在普通光学显微镜下读取裂纹扩展量 Δa . 按公式(3)计算各试样对应于 Δa 时的 J -积分值, 绘制 J - Δa 曲线. J - Δa 阻力曲线与钝化线(由裂尖前缘钝化造成的, 可用方程 $J=2\Delta a\sigma_{yr}$ 来表示, 其中 σ_{yr} 是屈服应力)的交点处的 J 值即为 J_{IC} 值.

$$J = \frac{2U}{B(W-a)} \quad (3)$$

在线弹性范围内, K_{IC} , J_{IC} 和 G_{IC} (应变能释放速率) 有如下关系:

$$J_{IC} = G_{IC} = \frac{K_{IC}^2(1-\nu^2)}{E} \quad (4)$$

其中 E 是杨氏模量, ν 是泊松比.

2 结果与讨论

2.1 屈服应力与杨氏模量的关系

从应力-应变曲线上的第一个极大载荷点和起始线性部分的斜率可分别计算出不同温度下 PEK-C 的屈服应力(σ_{yr})与杨氏模量(E), 如表 1 所示. 屈服应力(σ_{yr})与杨氏模量(E) 都随温度升高而下降.

上述结果表明任何提高 E 的因素同时也提高 σ_{yr} , 在一定温度范围内关于模量和屈服应力关系的理论已由 Bowden^[2~4] 和 Argon^[5~7] 提出, Kitagawall^[8] 扩展并一般化了 Bowden 的理论, 指出剪切屈服应力 G 和剪切模量 U 的关系可用指数形式来表达:

$$T_0G / TG_0=(T_0U / TU_0)^n$$

(5)

其中 G_0 和 U_0 是在一定参考温度 T_0 下(一般方便地认为是室温)的剪切屈服应力和剪切模量, n 是不依赖于温度的指数.

为了检验这一理论的合理性, 必须把杨氏模量和拉伸屈服应力转化为相应的剪切模量和剪切屈服应力, 这可用下述方程来实现^[8]:

$$U(T)=E(T) / 2(1+\nu)$$

(6)

$$G(T)=\sigma_{yt}(T) / 3^{1/2}$$

(7)

Kitagawa 指出方程(1)的关系对多数聚合物在一很宽温度范围内是适用的, 他还发现对所有无定形聚合物来说 n 值为 1.63, 而对半晶聚合物则在 0.8 ~ 0.9 之间. 图 1 是 PEK-C 在很宽温度范围内的 G 和 U 的对数关系图, 它是一条直线, 其斜率为 1.67, 和 Kitagawa 的结果吻合, 这一结果表明在很宽的温度范围内, PEK-C 的屈服应力与杨氏模量确实有关.

Tab. 1 Temperature dependence of σ_{yt} , E , K_{IC} and G_{IC} (J_{IC})

$T(^{\circ}C)$	12	40	70	100	120	140	160	190
$\sigma_{yt}(MPa)$	96.0	89.0	84.0	71.1	59.8	55.8	46.8	31.6
$E(GPa)$	2.29	1.98	1.72	1.29	1.41	1.39	1.36	0.80
$K_{IC}(MPa\ m^{1/2})$	1.55	1.70	1.77	1.94	2.10	2.16	2.37	1.87
$G_{IC}(J_{IC})\ (kJ/m^2)$	0.91	1.26	1.57	2.17	2.70	2.88	3.55	3.75

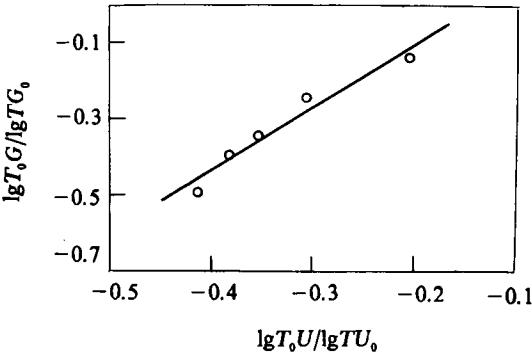


Fig.1 Relationship between G and U of PEK-C

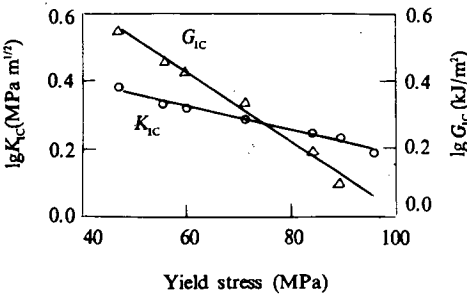


Fig.2 K_{IC} and G_{IC} vs. yield stress of PEK-C

2.2 断裂韧性与屈服应力的关系

根据实验部分所述, 我们得到了 PEK-C 在不同温度下的断裂韧性, 其结果示于表 1.

根据 Williams^[9]对裂尖前缘的粘弹性分析, 我们可以建立 K_{IC} 和 σ_{yt} 的关系. 因为一个以裂纹速度 $\dot{a}$ 运动的裂纹的裂尖前缘的应变速率 $\dot{\epsilon}_{ip}$ 可表达为:

$$\dot{\epsilon}_{ip}=\pi(E / K_{IC})^2e_y^3\dot{a}$$

(8)

其中 E 是杨氏模量, e_y 是屈服应变.

更进一步, K_{IC} 对 $\dot{a}$ 和 σ_{yt} 对应变速率 $\dot{e}$ 的关系通常表示为^[10,11]:

$$K_{IC} = A\dot{a}^n \quad (9)$$

$$\sigma_{yt} = B + C \lg \dot{e} \quad (10)$$

其中 A, B, C 和 n 是常数. 实际上, 方程(10) 是在一定温度下 Eyring 屈服理论的特殊形式. 在裂尖前缘, 方程(10) 变为:

$$\sigma_{yt} = B + C \lg \dot{e}_{tip} \quad (11)$$

把方程(9)代入方程(8), 我们得到:

$$\dot{e}_{tip} = \frac{\pi E^2 e_y^3}{A^{1/n}} K_{IC}^{1/n-2} \quad (12)$$

合并方程(11)和(12)给出:

$$\sigma_{yt} = \alpha + \beta \lg K_{IC} \quad (13)$$

或

$$\lg K_{IC} = \frac{\sigma_{yt} - \alpha}{\beta} \quad (14)$$

其中

$$\alpha = B + C \lg \left(\frac{\pi E^2 e_y^3}{A^{1/n}} \right) \quad (15)$$

$$\beta = C(1/n - 2) \quad (16)$$

把方程(4)代入方程(14)中就可得到 G_{IC} 与 σ_{yt} 的关系:

$$\lg G_{IC} = 2\sigma_{yt} / \beta - (2\alpha / \beta + \lg E) + \lg(1 - \nu^2) \quad (17)$$

图 2 示出了 $\lg K_{IC}$ 和 $\lg G_{IC}$ 对 σ_{yt} 的线性关系, 验证了方程(14)和(17) 的正确性.

参 考 文 献

- [1] 张海春, 陈天禄, 袁雅桂. 中国专利 85108751, 1985
- [2] Bowden P B. The Physics of Glassy Polymers, edited by Howard R N, Applied Science Publishers, London: 1973, 279
- [3] Bowden P B, Raha S. *Phil Mag*, 1974, **29**: 149
- [4] Thierry A, Oxborough R J, Bowden P B. *Phil Mag*, 1974, **30**: 527
- [5] Argon A S. *Phil Mag*, 1973, **28**: 839
- [6] Argon A S, Bessonov M I. *Poly Eng Sci*, 1977, **17**: 174
- [7] Argon A S. *Phil Mag*, 1977, **35**: 917
- [8] Kitagawa M. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1977, **15**: 601
- [9] Williams J G. *Int. Fract Mech*, 1972, **8**: 393
- [10] Beaumont P W R, Young R J. *J Mater Sci*, 1975, **10**: 1334
- [11] Marshall G P, Coutts L H, Williams J G. *J Mater Sci*, 1974, **9**: 1409

A STUDY ON RELATIONSHIP BETWEEN YIELD STRESS, YOUNG'S MODULUS AND FRACTURE TOUGHNESS OF PHENOLPHTHALEIN POLYETHER KETONE

HAN Yanchun, YANG Yuming, LI Binyao, FENG Zhiliu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Temperature dependence of yield stress, Young's modulus and fracture toughness of phenolphthalein polyether ketone (PEK-C) were investigated. It was concluded that the yield stress, Young's modulus decreased with increasing temperature for the period from 12 °C to 190 °C. The quantitative relationships between the yield stress, the Young's modulus and the fracture toughness were given. There exhibit good linear relationships between $\text{Log } K_{IC}$, $\text{Log } G_{IC}$ and yield stress for PEK-C.

Key words Phenolphthalein polyether ketone Yield stress, Fracture toughness