

高聚物声发射的一些观察*

钱人元 王天贵

(中国科学院化学研究所,北京)

摘 要

对高聚物的声发射做了进一步的实验观察。玻璃态高聚物在拉伸屈服以前的声发射有 Kaiser 效应,但在高弹态则不然。非晶态高聚物从玻璃态到高弹态的转变,玻璃态拉伸时在屈服附近出现声发射,高弹态时声发射要少而弱得多,只在高弹拉伸的断裂前出现声发射。非晶态、晶态高聚物或共混高聚物在突然升温到 100℃ 时有声发射,但在突然降温到 -60℃ 时却不出现声发射,这也说明声发射与高聚物试样内形成空洞有关。一种聚丙烯树脂在不同注射成形工艺条件下所得试件,在拉伸时的声发射行为可反映加工成形的好坏,成形好的声发射少得多。

前文^[1]已对许多高聚物在各种高分子聚集态做了拉伸时声发射的比较广泛的实验考察。本文对下列各点作了进一步的实验观察: 1. 拉伸时声发射的 Kaiser 效应^[2]; 2. 非晶态高聚物从玻璃态转变到高弹态前后在声发射上的反映; 3. 温度突跃(升温、降温)时的声发射; 4. 加工成形历史的影响。

实验部分

采用营口仪器厂生产的 SF1-1 型单通道声发射测定仪,换能器为锆钛酸铅 PZT-5,用凡士林作声偶合剂,将它粘附在哑铃形试件的一端。放大器的增益为 45 分贝,带通滤波器的带宽为 30 千赫,工作在换能器共振频率 120 千赫。声发射讯号的处理采用振铃计数法^[3],阈值电压除特别提到的外均为 1 伏,时间常数为 5 秒。试样用 Instron 1122 型拉力机在室温下拉伸,为了能得到声发射讯号,拉伸速度是预先试验选择的。在温度突跃实验中,用的是矩形条状试样,换能器粘附在试样的一端。突跃升温时将另一端突然浸入一定深度的接近沸腾 100℃ 水浴中。突跃降温时另一端突然浸入一定深度的用液氮冷却到 -60℃ 的乙醇中,分别观察它们的声发射现象。

Kaiser 效应

在金属^[2]和聚乙烯基甲苯^[4]的拉伸过程中,首先观察到凯瑟效应。这一效应表明在循环加载时声发射是不可逆的。因此,只有在重复循环加载至应变超过前次的最大应变值以后,才有新的声发射产生。在对聚合物拉伸时声发射的观测中^[1]发现,在橡胶态(轻度交联的顺丁二烯橡胶)拉伸时,重复加载到最大伸长为 300%,没有观察到 Kaiser 效应,

* 1983 年 12 月 13 日收到。

拉伸中的声发射事件完全是无规律的。ABS 塑料试样在拉力-形变曲线的线性区(一直到 2.5% 形变)有丰富的声发射,拉伸速率为 0.77%/分,到 3.5% 时发生屈服。Grabec 和

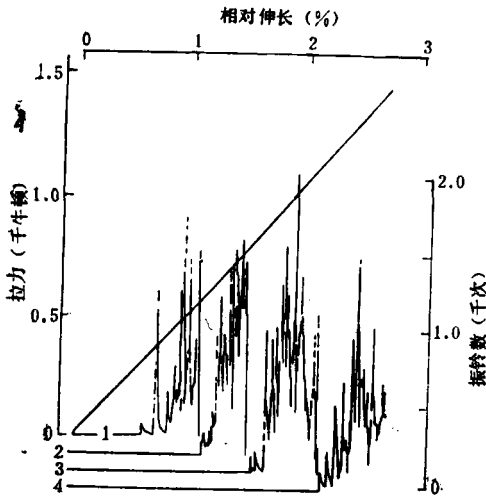


图 1 ABS 拉伸时声发射的 Kaiser 效应图

Peterlin^[4] 所研究的聚乙烯基甲苯,断裂伸长很小,仅为 0.4%,它决不是一种典型的塑料。因此对 ABS 塑料在拉伸时观察了 Kaiser 效应,实验结果如图 1,清楚地表明 ABS 塑料的声发射确有凯瑟效应。这是不理解的,因为在玻璃态拉伸时所形成的任何银纹或微裂缝会变成至少是半永久性的缺陷,而在橡胶态拉伸时所形成的银纹或微裂缝将会自愈。这一差别在声发射中被揭示了出来。

玻璃态到橡胶态的转变

塑料从玻璃态升温到高弹态,模量要下降几个量级,同时断裂伸长增大很多,发生高弹形变,拉伸时的声发射是否将有差别?一种聚苯乙烯 (PS) 试样,在室温拉伸 (2.9%/分) 时的声发射前已报道^[1],在偏离应力-应变线性区 $(\lambda - 1) > 2\%$,到断裂 (3.5%) 之间可观察到声发射。同一试样在高弹态 93°C 时拉伸 (3.1%/分),只在 $(\lambda - 1) > 50\%$ 到断裂 (80%) 前观察到声发射,如图 2。前文^[1]中观察交联顺丁橡胶的声发射时,振铃记

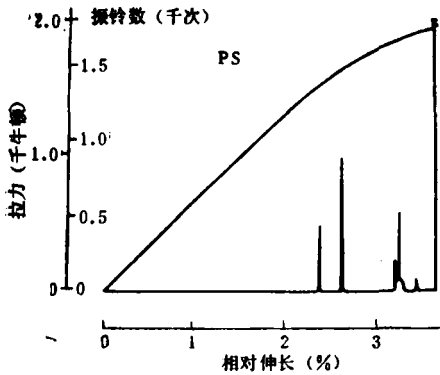


图 2(a) PS 在室温拉伸时的声发射图

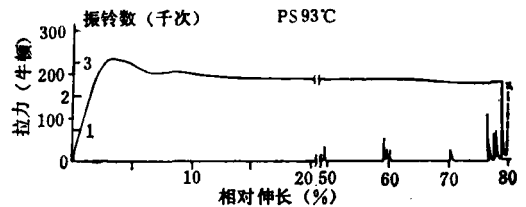


图 2(b) 93°C 拉伸时的声发射图

数的阈值电压要减小到 0.2 伏时才能观察到高弹态拉伸的声发射。一种丙烯腈-苯乙烯共聚物 (ANS) 的 $T_g = 86^\circ\text{C}$,在室温时是玻璃态,拉伸 (7.7%/分) 时断裂伸长 6%,在偏离线性区有声发射。在接近玻璃化转变温度的 80°C 拉伸时,屈服后发生强迫高弹形变,断裂伸长 42%,在屈服时和断裂前有声发射,到 T_g 以上的高弹态 96°C 时拉伸,只在断裂 (45%) 前有声发射,如图 3。

温度突跃

温度从室温突跃至 100°C 会产生引人注意的声发射事件^[5]。试件第一次突然浸入刚停止沸腾不冒气泡的水浴中,有较多的声发射,持续 1—2 分钟之久。待声发射现象消失从

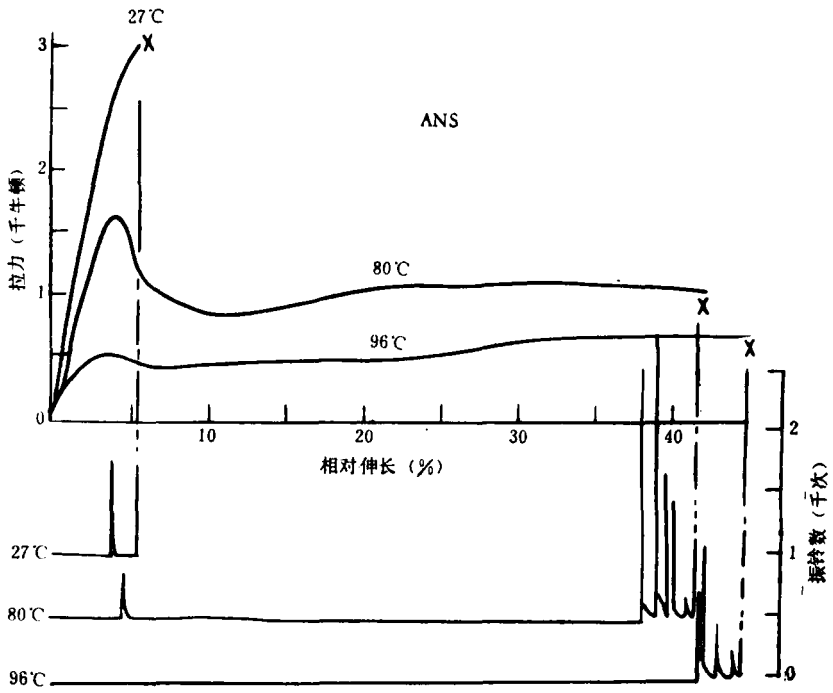


图3 ANS 在 27、80、96°C 拉伸时的声发射, $T_g = 86^\circ\text{C}$

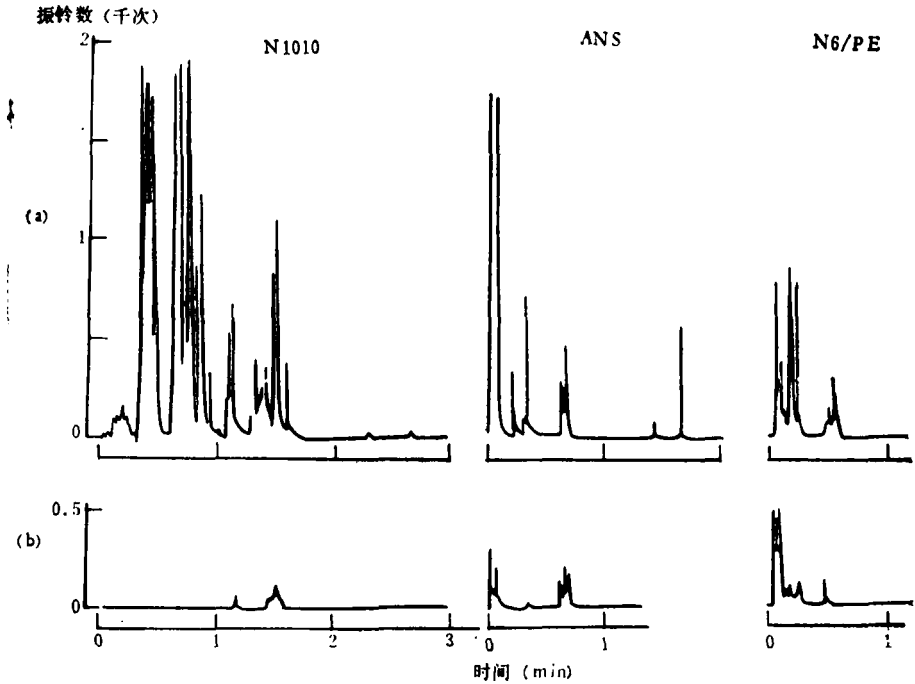


图4 突跃升温到 100°C 水浴时的声发射图 (a) 第一次浸入; (b) 第二次浸入

水浴中取出冷却至室温,第二次浸入到前述的 100℃ 水浴中,能再一次观察到声发射,但比前一次的要少且弱得多。与此相反,温度从室温突然降温至 -60℃ 的乙醇浴,观察不到声发射现象。结晶性聚合物聚酰胺 1010(N1010),非晶玻璃态丙烯腈-苯乙烯共聚物(ANS)和聚酰胺 6 与高密度聚乙烯的共混物(N6/PE)的典型实验结果如图 4。

这些实验结果看来都支持声发射由于高聚物本体内产生空洞的看法,玻璃态高聚物在拉伸形变时链段运动(T_g 以下)不能适应外力下形变的要求,就会产生空洞如银纹或微裂缝。多相高聚物如部分结晶的高聚物和共混高聚物有相界,形变时易产生空洞,声发射

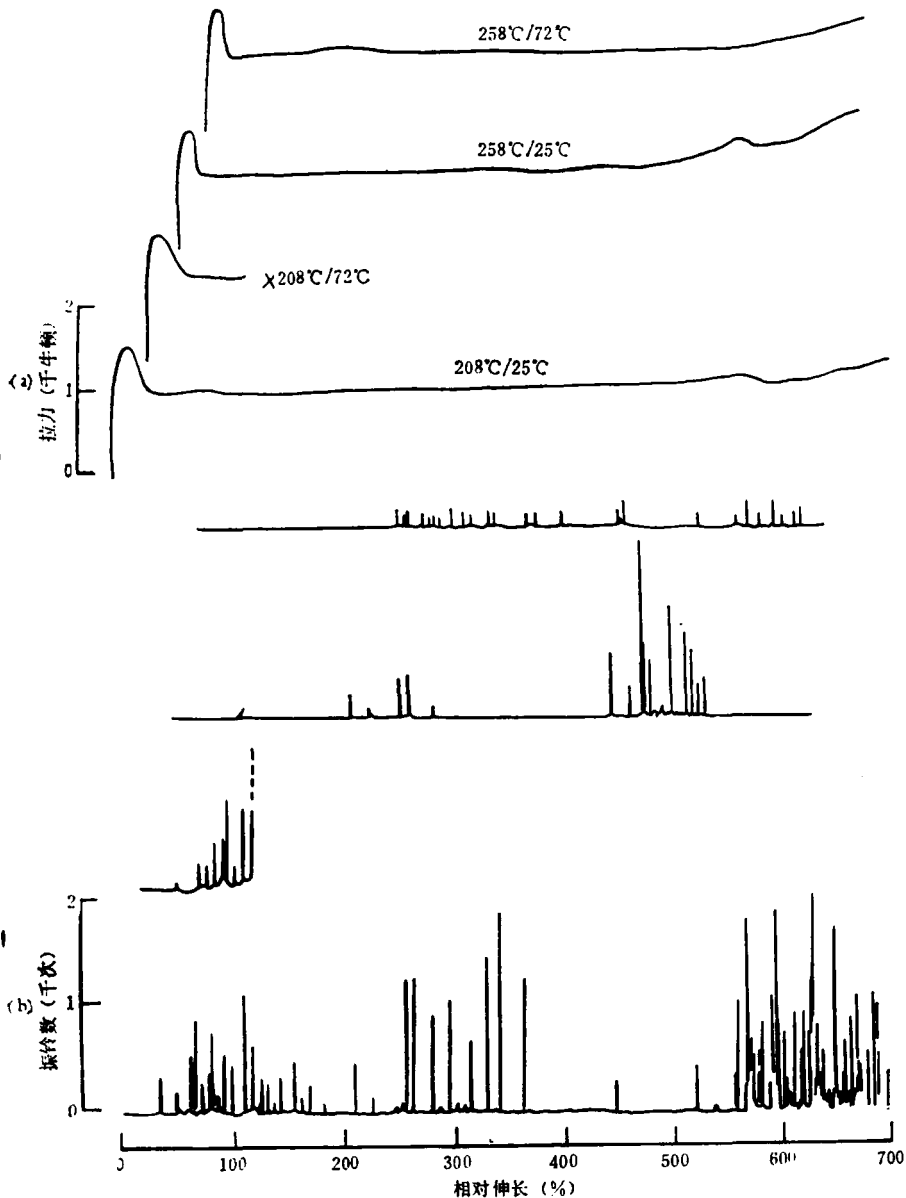


图 5 不同加工成形条件制得 PP 试件在拉伸时的声发射图

(a) 拉力-形变曲线; (b) 声发射

现象显著得多。在聚丙烯试样拉伸时可以观察到声发射与应力发白产生空洞是同时开始的。Betteridge 等^[6]对聚氯乙烯拉伸时的声发射也观察到相同现象。在 T_g 以上的高弹态, 链段运动能适应外力下形变的要求, 形变时就不一定会产生空洞, 声发射大为减弱。突跃升温时高聚物体积突然膨胀, 会产生空洞, 而在突跃降温时高聚物体积突然收缩就不会产生空洞, 所以前者有声发射, 而后者无声发射。

加工成形条件的影响

前文^[1]已提到两个不同加工成形过程制备的聚丙烯试件, 显示出不同的声发射行为, 因此对一种商品聚丙烯树脂(向阳 1300), 用 XS-ZY-125 型注射机成形。在两种熔体温度(258°C, 208°C)和两种模温(72°C, 25°C)制得试件, 试件成形的工艺条件如表 1。实验

表 1 聚丙烯试件注射成形工艺条件: 注射压力 5380 牛顿/米², 高压注射时间 2 秒

试件编号	机筒温度 (°C)	熔体实测温度 (°C)	注射+保压时间 (秒)	冷却时间 (秒)	模温 (°C)
A	180(前段)- 190(中段)- 180(后段)	208	40	5	25
B	180-190-180	208	40	20	72
C	225-235-210	258	40	5	25
D	225-235-210	258	40	30	72

结果有显著的不同, 如图 5。当模温 25°C 时, 不管熔体温度是 258°C 或 208°C, 声发射均比模温是 72°C 所制得的试件为多, 而且在拉伸时试件表面出现很多薄的裂片。熔体温度 208°C 时制得的试件, 其声发射比 258°C 熔体制得的试件多得多。聚丙烯熔体 208°C 以下时, 许多流变性质的实验说明存在“熔体结构”^[7], 很可能是螺旋构象和晶核, 所以这样的熔体冷却成形的试件更易结晶, 拉伸时声发射比在 258°C 熔体注射的试件显著地更多更强。另外熔体温度 258°C 与 208°C 制得的试件在拉伸时得到最显著的声发射所需拉伸速率是不同的, 前者是 45%/分, 后者是 31%/分。实验结果说明试件拉伸时的声发射可以反映成形历史的不同, 可以明显地区别成形得好的或坏的试件, 有助于热塑料成形条件的研究。

致谢 本工作所用聚丙烯试样承北京化工研究院王树中同志协助注射成形, 敬致衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] 钱人元、王天贵、沈静姝, 高分子通讯, 1983, (5), 362.
- [2] Kaiser, J., *Archiv Eisenhüttenwesen*, 1953, 24, 43.
- [3] Swindlehurst, W., *Nondestr. Testing*, 1973, 6, 152.
- [4] Grabec, I., Peterlin, A., *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, 1976, 14, 651.
- [5] 钱人元、王天贵, *Eur. Polym. J.*, 1983, 19, 947.
- [6] Betteridge, D., Cridland, J. V., Lilley, T., Shoko, N. R., Cudby, M. E. A., Wood, D. G. M., *Polymer*, 1982, 23, 178.
- [7] Cogsweel, F. N., *Plastics and Polym.*, 1973, 41, 39.

SOME OBSERVATIONS ON THE ACOUSTIC EMISSION OF POLYMERS

QIAN Renyuan and WANG Tiangui

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Experimental observations of acoustic emission (AE) of polymers have been extended in the following aspects: 1. Kaiser effect of AE during stretching of a polymer specimen before yielding has been observed for an amorphous polymer in its glassy state. 2. During stretching of an amorphous polymer in its glassy state AE appeared in the vicinity of yielding, while in rubbery state AE events were much fewer and weaker and appeared only before break. 3. In a temperature jump from room temperature to 100°C both amorphous and semi-crystalline polymers and polymer blends showed AE while not in the sudden cooling to -60°C. 4. A polypropylene sample injection molded under different conditions showed that AE during stretching could reflect the quality of molding.