

填充增韧聚丙烯复合材料的断裂韧性及增韧机理*

朱晓光 邓小华 洪 萱 漆宗能

(中国科学院化学研究所 工程塑料国家实验室 北京 100080)

蔡 忠 龙

(香港理工大学应用物理系 香港九龙)

摘 要 用表面处理的 CaCO_3 填充聚丙烯(均聚物 PP), PP/ CaCO_3 复合材料的杨氏模量和缺口冲击强度同时得到增加, 克服了通常填料填充聚合物降低韧性的缺点. 用 J 积分研究其断裂韧性给出: 裂纹扩展阻力 $dJ/d(\Delta a)$ 低是聚丙烯缺口脆性的主要原因, 随着填料体积分数 V_f 的增加 PP/ CaCO_3 的 J_c 出现一极大值, 但其裂纹扩展阻力却不断增大; 用裂纹引发点后的 $J_t = J_c + [dJ/d(\Delta a)] \cdot \Delta a = J_e$ (J 积分弹性分量) + J_p (J 积分塑性分量) 可全面表征韧性聚合物材料的断裂韧性; PP/ CaCO_3 的 J_p 明显增加, 是裂纹扩展阻力和 J_t 增加的原因. SEM 分析给出, CaCO_3 填料在裂尖损伤区内引起强烈的空洞化损伤, 并增强了裂尖钝化破坏过程, 这些细观损伤机制的变化, 导致能量耗散增加, 可用滞后分量 J_h 定量表征. 由此给出聚合物材料被增韧的 J 积分判据为: 复合材料的 $J_h >$ 基体的 J_{hm} .

关键词 聚丙烯, 复合材料, 断裂韧性, J 积分, 增韧机理

应用橡胶可以显著增加聚合物的韧性, 但是同时引起共混物的模量、强度和热变形温度明显下降. 填料填充聚合物能有效增加复合材料的模量和热变形温度, 但通常明显降低缺口冲击强度. 因此如何同时增韧增强是聚合物改性的重要问题. 本文应用非弹性体增韧聚合物理论^[1], 设计了界面, 用表面处理的 CaCO_3 填料加入聚丙烯(均聚物 PP), 以得到强化 PP/ CaCO_3 复合体系. 并进一步应用断裂力学方法研究其断裂韧性和增韧机理.

脆性聚合物的断裂韧性可以用线弹性断裂力学的参数(应力强度因子 K_{IC} 和临界裂纹扩展能量释放率 G_{IC}) 表征, 但对韧性聚合物由于裂纹尖端塑性区急剧加大, 在通常的试样尺寸下线弹性条件难以满足. 例如增韧的 Nylon 的 $K_{IC} = 8.5 \text{ MPa m}^{1/2}$, 屈服应力 $\sigma_y = 50 \text{ MPa}$. 为了得到有效的 K_{IC} 值, 试样最小厚度需达 70mm. 这个困难导致了用 Rice^[2] 提出的 J 积分来表征韧性聚合物的韧性, 这时上述试样最小厚度可为 15mm.

1 J_c 和 J 积分滞后分量 J_h 的确定方法

为了简化 J 积分测量, Sumper 和 Tuerner 给出^[3], 三点弯曲试样在 $0.4 < a/W < 0.6$ 和跨高比 $L/W = 4$ 时: $J = 2U/B(W-a)(1)$, 裂纹引发点处的临界 J 积分为 $J_c = 2U_c/B$

* 1993-10-05 收稿; 国家自然科学基金和香港 Research Grant Council 基金资助

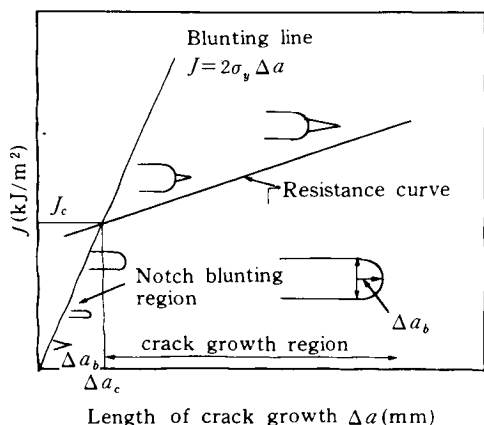


Fig.1 The determination of the critical J -integral (J_c) by the resistance curve (J -R curve) method

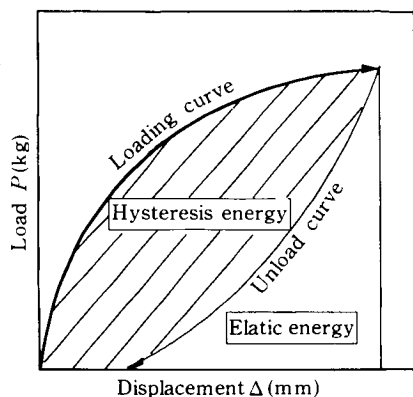


Fig.2 Measurement of the hysteresis component of J integral by three point bending testing

($W-a$), 试样尺寸应满足平面应变条件 $B, W-a \geq 25(J_c/\sigma_y)$ (2). 韧性聚合物试样裂尖在扩展前发生钝化现象, 由此引入钝化线的概念, 如 Fig.1 所示. 裂尖钝化时, 产生裂纹张开位移 δ_a 以及相应的表观裂纹扩展长度 Δa_b . 则钝化线^[4,5]为 $J=2\sigma_y \cdot \Delta a_b$ (3). δ_c 由钝化线和阻力曲线的交点确定^[6].

滞后能 U_h 是在一个加载卸载循环中, 输入能 U_i 和弹性能 U_e 之差, $U_i = U_e + U_h$ (4). 因为 $U_i = U_e + U_p$; $J_p = 2U_p/(W-a) = 2U_h/(W-a) = J_h$ (5), 所以 J 积分的塑性分量 J_p 由 J_h 唯一确定. J_p 反映了 J 积分试验中能量耗散大小, 能表征试样中细观损伤机制的变化, 因此用加载-卸载的载荷-位移 ($p-\Delta$) 曲线的滞后回线法 (Fig.2) 测定和研究 J_h 的变化.

2 实验

均聚物 PP 1300 (燕山石油化工公司生产) 为基体, CaCO_3 填料用酯类偶联剂进行表面处理. 用双螺杆挤出机共混挤出造粒, 注射成型三点弯曲试样, 尺寸为 $10 \times 15 \times 120$ mm, 用剃刀片切出尖锐裂纹. 采用位移控制加载方式测量 J 积分, 加载速度 5 mm/min . 测量 $p-\Delta$ 滞后回线, 用读数显微镜测量裂纹扩展长变 Δa . 用 SEM 观察试样断裂表面形态. 按 ASTM 标准: 拉伸试验测定杨氏模量 E 和屈服强度 σ_y , 用 Izod 缺口冲击试样测定冲击强度 S_i .

3 结果与讨论

3.1 PP / CaCO_3 复合材料的强韧化效应

由 PP / CaCO_3 复合材料试样的液 N_2 冷冻断口 SEM 照片给出, 在 PP 中 CaCO_3 粒子分散比较均匀, 但仍有很少一部分集聚的 CaCO_3 团粒存在. 图像分析仪统计给出 CaCO_3 粒子平均粒径为 $0.48 \mu\text{m}$. PP / CaCO_3 复合材料的 E , σ_y 和 S_i 对分散相体积分数 V_f 的关系如 Fig.3. 在 $V_f < 0.30$ 时随着 V_f 的增加 PP / CaCO_3 复合材料的 E 提高了 0.25 倍, S_i 提

高了 0.75 倍，取得了强韧化的效果。这为聚合物材料的增韧改性提供了一个新途径。

3.2 填料 V_f 对 PP/CaCO₃ 复合材料 J_c 的影响

按前述阻力曲线法测定 J_c ，为提高测量精度，钝化线由实验点确定。PP / CaCO₃ 复合材料 J_c 随填料 V_f 变化曲线如 Fig.4 所示。按式 (2) 对试样尺寸进行校核，基本满足 J_c 测试要求。Fig.4 给出，在低体积分数时， J_c 值随 V_f 增加而增加。当 $V_f=0.10$ 时有一最大值。随后 J_c 值随 V_f 增加而减小。 $V_f \geq 0.2$ 后，复合材料 J_c 小于纯聚丙烯。这说明适当份数的 CaCO₃ 能提高复合材料的裂纹引发能，但过量填充 CaCO₃，复合材料比纯聚丙烯更易于引发裂纹。

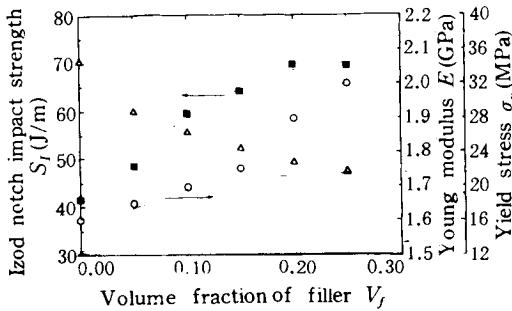


Fig.3 Impact strength S_I , modulus E and yield stress σ_y versus V_f of PP/CaCO₃ composites
■ Impact strength $\Delta \sigma_y$ $\circ E$

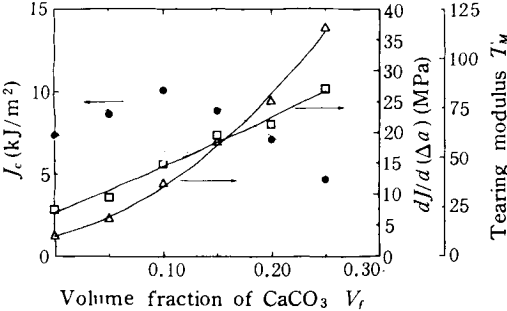


Fig.4 Dependence of J_c , $dJ/d(\Delta a)$ and T_M on V_f of filler
● J_c □ $dJ/d(\Delta a)$ ΔT_M

3.3 填料 V_f 对裂纹扩展阻力的影响

Fig.4 中，复合材料裂纹扩展阻力 T_M 随填料 V_f 增加一直增加，说明 PP/CaCO₃ 复合材料的抗裂纹扩展能力明显优于纯聚丙烯。

裂纹扩展速度 $d(\Delta a)/dt = (d(\Delta a)/d\Delta) \cdot (d\Delta/dt)$ (6)，由于位移 (Δ) 控制时加载速度 $d\Delta/dt$ 为常数 (设等于 C)，所以 $d(\Delta a)/dt = C \cdot (d(\Delta a)/d\Delta)$ (7)。由 PP/CaCO₃ J 积分试样 $\Delta a \sim \Delta$ 曲线得到 $d(\Delta a)/d\Delta$ ，即可由式 (7) 得到 $d(\Delta a)/dt$ 。如图 5 所示，裂纹在纯聚丙烯中扩展速度最快，随 Δ 增加不断增加。在复合材料中裂纹扩展速度明显变慢，而且到 $V_f > 0.10$ 时，裂纹扩展速度趋于恒定，裂纹处在稳定扩展状态。以上结果和裂纹扩展阻力变化情况一致。

3.4 韧性聚合物及复合材料的断裂韧性表征

通常聚合物材料其 J_c 值越大说明断裂韧性越好，反之则差。但韧性材料仅用 J_c 来衡量韧性是不充分的，还必须计及裂纹扩展阻力的影响。对本文的 PP/CaCO₃，当 $V_f = 0.25$ 时，从 J_c 看比 PP 变脆，而从裂纹扩展阻力看被增韧，两个结论相反。从工程上通用的 Izod 缺口冲击强度 (S_I) 看， $V_f < 0.30$ 时 PP/CaCO₃ 都被增韧，这是由于 S_I 除了缺口裂纹引发能外，还包括裂纹扩展阻力。由此可见在评价韧性材料时计入裂纹扩展阻力的重要性。Paris 引入无量纲撕裂模量 $T_M^{[7]}$ ，用来描述裂纹稳定扩展阻力，有 $T_M = (E/\sigma_y^2) \cdot dJ/d(\Delta a)$ (8)。但 T_M 也未计入 J_c 的影响，因此用裂纹引发后某一点的 J 积分值 ($\Delta a = \text{常数}$)， $J_t = J_c + [dJ/d(\Delta a)] \cdot \Delta a$ (9) 表达韧性材料的断裂韧性比较合理， J_t 值可

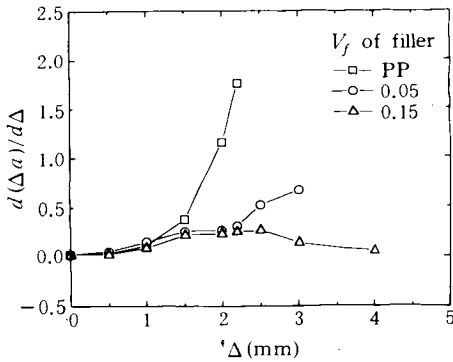


Fig. 5 Crack growth speed $d(\Delta a)/d\Delta$ versus displacement Δ in PP/CaCO₃ composites

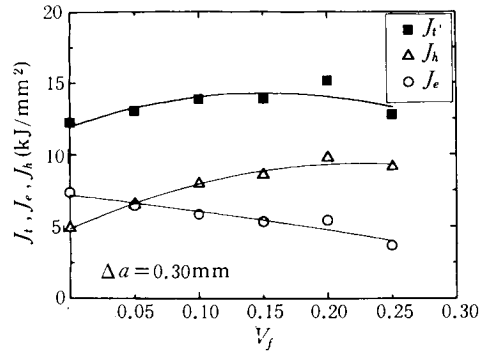


Fig. 6 Dependence of J_I , J_c and J_h on volume fraction of filler

由式 (9) 计算或由 $J-R$ 阻力曲线图上确定。Fig. 6 给出 J_I ($\Delta a = 0.3 \text{ mm}$) 随 CaCO₃ 的含量变化关系。由图可见当 $V_f < 0.20$ 时, J_I 表明 PP/CaCO₃ 得到增韧, 但 J_I 包含 J_c 和 T_M 两方面因素, 更充分估计了材料的韧性的增加; $V_f = 0.25$ 时, J_I 值虽表明 PP/CaCO₃ 得到增韧, 但不如 T_M 那样显著, 因为 J_I 内计及了 J_c 比 PP 要小的因素。由此可见聚丙烯 J_c 较低, 特别是裂纹扩展阻力低, 是其脆性的主要原因。本复合材料 J_c 比聚丙烯增加不多, 但裂纹扩展阻力显著增加, 这是提高其韧性主要的原因。

3.5 PP/CaCO₃ 复合材料的增韧机理和其 J 积分判据

J 积分的塑性分量 J_p 由裂尖钝化、裂纹引发、裂纹扩展和裂尖塑性区内损伤等部分能量耗散组成。由于 J 积分的滞后能分量 $J_h = J_p$, 所以 J_h 的数值大小反映了试样中能量耗散状况。 J 积分的弹性分量 J_e 则反映了试样的承载能力。Fig. 6 也给出 PP/CaCO₃ 的 J_e 、 J_h 和填料 V_f 的关系。由于损伤区体积小和损伤机制耗能密度低, PP 的 J_h 最小, 也即能量耗散小。这是 PP 的 J_c 和 T_M 都低的根本原因。随着填料 V_f 增加, 由于损伤区体积增大和损伤机制变化, 耗能密度加大, PP/CaCO₃ 的 J_h 不断增加, 并超过 J_e , 即能量耗散明显增加, 这是 PP/CaCO₃ 的 T_M 增加的原因, 也是 J_I 增大的原因。由此可给出, 填充复合材料得以增韧的 J 积分判据为: 复合材料的 $J_h >$ 基体的 J_h 。

SEM 研究表明, 增韧的 PP/CaCO₃ 和 PP 相比, 其 J 积分试样裂尖塑性区内的细观损伤机制有明显的变化。对纯 PP, 其裂纹引发区断裂表面上存留塑性牵伸变形, 形成微纤 (Fig. 7a)。其裂尖损伤区, 冷冻脆断表面上可见有银纹化损伤存在 (Fig. 7b)。室温下, 压头速度提高到 50 mm/min 时, 裂纹扩展即呈不稳定的特征, 表明银纹化损伤是低能耗机制, 是 PP 裂纹扩展阻力低的根本原因。对于 PP/CaCO₃, 其裂纹引发区断裂表面和 PP 相比形成更为强烈地塑性牵伸形变, 断裂表面的微纤的数密度增加 (Fig. 8a); 裂尖塑性区的冷冻脆断断面 (Fig. 8b) 揭示, 以填料 CaCO₃ 为核心, 产生空洞化损伤, 当 V_f 增加时, 空洞化损伤的数密度和强度随之增加。正是这些细观损伤机制变化和损伤区体积的扩大, 导致 PP/CaCO₃ 的 J_p 显著增加。

上述空洞化损伤产生的机制如下: 试样裂纹尖端弹性 / 塑性区内应力集中的三维主

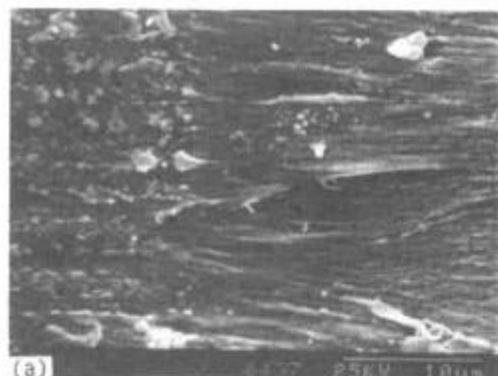


Fig.7a Fracture surface of PP in J experiment, at room temperature, loading speed=5mm/min, the direction of crack propagation from left to right

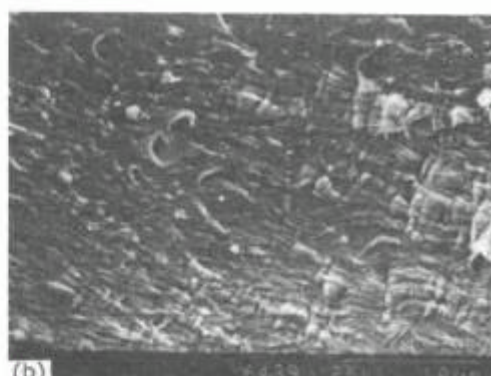


Fig.7b Fracture surface of PP in J experiment, at room temperature, loading speed=50mm/min, the direction of crack propagation from left to right

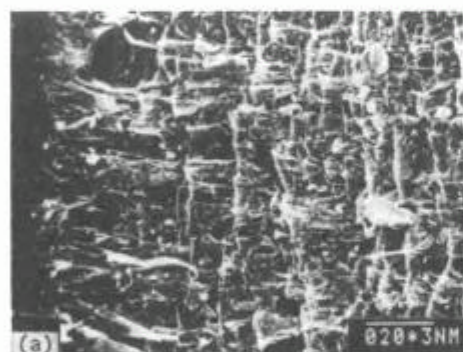


Fig.8a Fracture surface of PP/CaCO₃ composite ($V_f=0.20$) in J experiment, at room temperature, loading speed=5mm/min, the direction of crack propagation is from left to right

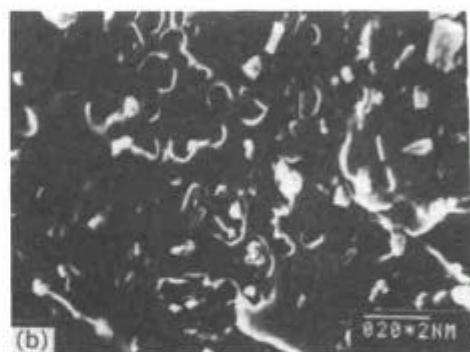


Fig.8b Fracture surface of ahead of the crack tip in J experiment for PP/CaCO₃ composite ($V_f=0.20$) after brittle fracture at low temperature

应力为 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ 并且 $\sigma_1 \gg \sigma_2, \sigma_3$ (平面应变时 $\sigma_3=0$)^[9]。近于圆形的 CaCO_3 颗粒在裂尖塑性区内进一步产生应力集中, 在拉应力 σ_1 作用下, 在填料的两极邻域首先发生界面脱粘, 而后扩展至整个填料表面, 使基体填料周界形成一个空穴, Goodier 分析^[9]给出, 在单个空穴的赤道面邻域基体内, 拉应力 $\sigma_{\theta} = 1.9 \sigma_x = 1.9 \sigma_1$ 。因此在主应力 σ_1 尚未达到屈服应力时, 填料赤道局部基体可首先产生屈服,

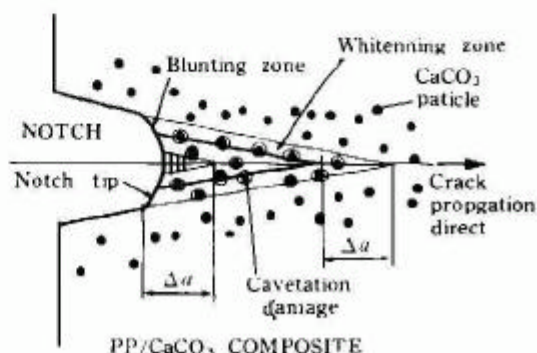


Fig.9 The model for notch blunting, crack initiation and propagation in specimen in J integral experiment

并在正应力 σ_2 、 σ_3 的作用下, 进一步形成空洞化损伤. 这也使得空洞化损伤被限制在裂尖塑性区范围之内.

Fig.9 给出增韧的 PP / CaCO₃ 复合材料的 J 积分试样裂尖损伤能量吸收模式. 其过程可分为三个阶段. (1) 裂尖钝化: 同时裂尖塑性区内界面脱粘, 以 CaCO₃ 颗粒为核, 形成空洞化损伤. (2) 裂纹引发: 裂尖钝化区的基体塑性牵伸直至破断而成; 同时裂尖塑性区内空洞化损伤进一步发展. (3) 裂纹扩展: 引发的裂纹在缺口顶端向裂尖塑性区内扩展长度 Δa , 裂尖损伤区也沿裂纹扩展方向朝前移动 Δa 距离, 其内空洞化损伤过程连续进行. 由此裂纹扩展阻力急剧增加直至和裂纹扩展力相平衡, 使裂纹稳态扩展. 这种能量的耗散可用滞后能分量 $J_h (=J_p)$ 表征. 因此由 J_h 的变化状况可以判断材料是否得到增韧.

参 考 文 献

- [1] 漆宗能, 李东明. 高分子通报, 1989, 3: 37
- [2] Rice J R. *J Appl Mech*, 1968, 35: 379
- [3] Sampter J D, Turner C E. *Int J Fract*, 1973, 9: 320
- [4] Begley J A. Lands In *Fract Toughness*, ASTM STP514 PA1972 1-20
- [5] Lands J I, Gegley J A. In *Fract. Toughness*, ASTM STP514 PA1972 1-20: 24
- [6] ASTM E813-81. In *Annual Book of ASTM ATD*, 1981
- [7] Paris P C, Tada H, *et al.* In *Elastic-Plastic Fract: 1-st Symp*, ASTM STD 1979, 668: 5
- [8] Knott F F. *Fundamentals of Fract. Mech.*, Butterworths, London, 1973
- [9] Goodier J N. *J Appl Mech*, 1933, 55: 39

THE FRACTURE TOUGHNESS AND TOUGHENING MECHANISM OF TOUGHENED POLYPROPYLENE/ CaCO_3 COMPOSITES

ZHU Xiaoguang, DENG Xiaohua, HONG Xuan, QI Zongneng

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

Choy C. L.

(*Department of Applied Physics, Hong Kong Polytechnic University*)

Abstract Toughened PP / CaCO_3 composites were obtained by designed interface of composite^[1]. Resistance curve method has been used to determine the J_c values of polypropylene (PP) and the toughened polypropylene / CaCO_3 composites. The addition of CaCO_3 gives rise to substantial increases in both the Young's modulus (E) and notched Izod impact strength (S_I), a slight increases in J_c and a sharp rise in the crack propagation resistance $dJ/d(\Delta a)$. The results show that the incorporation of filler leads to both stiffening and toughening effects for pp, the elastic component J_e of the J is larger than the plastic component J_p (=hysteresis component J_h). As the filler content increases, J_c changes slightly but J_h rises sharply, indicating large dissipation of energy. Scanning electron microscope (SEM) observation reveals that the microscopic damage process responsible for energy dissipation are cavitation and plastic deformation. It is proposed that the criterion for toughening in a particulate-filled polymer is that the composite has a higher J_h value than the polymer.

Key words Polypropylene / CaCO_3 composites, Fracture Toughness, J -integral, Toughening mechanism