增强聚丙烯的力学性质及断裂模式的研究

卢 锡 年
（中国科学院力学研究所）

提要　本文通过拉伸及松弛实验，研究了温度和形变速度对材料强度的影响，重点探讨了材料的时温等效关系，并通过电子显微观察，分析了材料形变及断裂过程的特点，断口类型及其影响因素.

一、引　言

短纤维增强热塑性材料由于它具有良好的力学性能和成型加工能力，以及相对低廉的价格，近十几年来用量急剧增长，是一种有前途的新兴材料. 目前，它的形变、强度、断裂问题已引起人们的关注. 一些国外工作者测定了多种增强塑料的力学性质，提出了刚度和强度的估算方法，指出了影响材料强度的一些重要因素，如纤维尺寸及含量、纤维取向度、基体与纤维间的粘结力以及成型条件等[1-6]，对材料的使用及改进有指导意义. 一些国内工作者在材料的粘弹行为方面进行了研究[7,8]. 文献[9—13]对材料内部应力分布及断裂过程作了分析. 但目前尚缺乏较系统地研究温度和时间因素对材料力学性能的影响，对断裂过程的研究也限于脆性断裂，适用范围是有限的. 本文选择了这类材料中用途最广的一种——增强聚丙烯为研究对象，通过拉伸和松弛实验研究温度及时间因素对材料力学性能的影响，考察时温等效关系的适用范围及其特点. 并通过断口的电子显微观察，对多种典型断裂模式作出描述，并分析其形成的条件. 这就为正确描述材料的形变断裂过程以及在计算材料强度、刚度及断裂韧性时选用合适的物理模型提供了实验依据.

二、试验材料及试验条件

材料为短玻璃纤维增强聚丙烯. 基体为向阳化工厂生产的 J330 改性聚丙烯，纤维为 251 厂生产的无捻粗纱，成型前长度为 0.5 mm，纤维直径 11 μm，纤维重量百分含量为 20%.

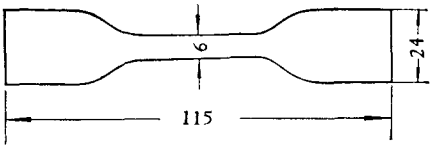


图 1　试件尺寸及形状

试件由化工研究院注射成型（见图 1）. 为改善基体与纤维间的结合，配用两种偶联剂.

拉伸及松弛实验用 Instron 及岛津型万能材料试验机完成.

拉伸试验温度　室温—150℃

本文于 1982 年 1 月 22 日收到.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

拉伸速度　　0.5—500 mm/分

松弛试验温度　室温—150℃

松弛应变　　1%

试验前试件在 90℃ 下保温 4 小时，以消除成型过程中的残余应力，有利于提高实验结果的稳定性及可靠性.

三、拉伸及松弛实验结果及分析

实验结果用图表形式给出. 图 2 为不同温度下拉伸强度随应变率的变化，图 3 为不同温度下材料的松弛曲线。

为研究材料时温关系的特征，把图 2 中对应不同温度的 σ-$\lg V$ 曲线沿 $\lg V$ 坐标平移，使这族曲线汇聚为一条强度主曲线，即图 4. V 为材料拉伸速度，单位为毫米/分. 各曲线的平移值即对应着该温度的强度位移因子 a_T.

同样，把图 3 中的松弛曲线沿时间坐标平移，得到松弛模量主曲线，即图 5，并得到相应的松弛位移因子 a_T.

a_T 是温度的函数，通过它建立了时间和温度之间的联系. 图 6 给出了两种位移因子与温度的关系. 可以看到，两者的数值是很接近的. 在 15—120℃ 范围内，$\lg a_T$-T 呈直线关系. 直线方程为

$$\lg a_T = 0.11(T - T_1) \tag{1}$$

T_1 为参考温度，这里选 $T_1 = 15$℃，即聚丙烯的玻璃化温度.

众所周知，非晶态聚合物在 T_g—$T_g + 100$℃ 范围内，a_T 随温度变化服从著名的 W-L-F 方程[14]:

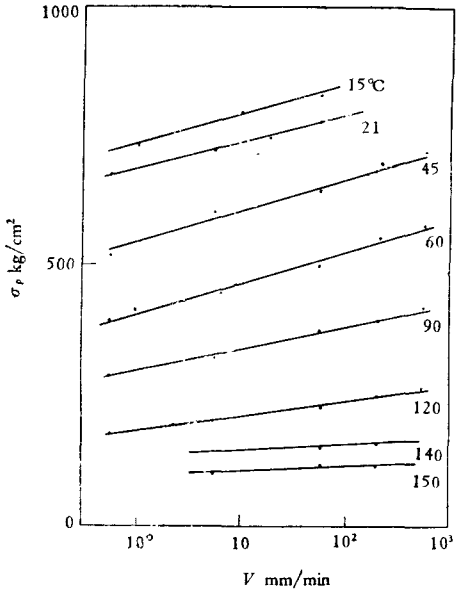


图 2　不同温度下增强聚丙烯拉伸强度与拉伸速度的关系

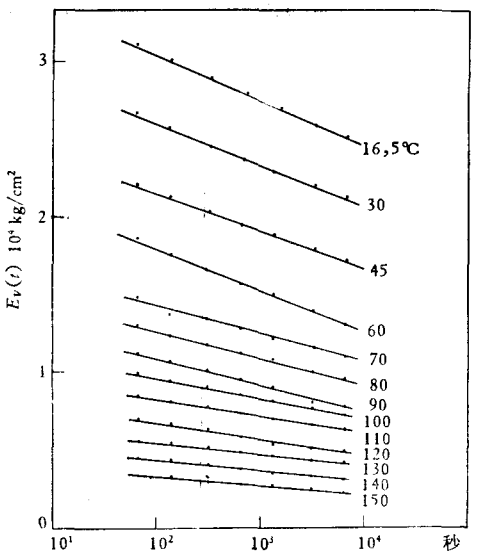


图 3　不同温度下增强聚丙烯的松弛曲线

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

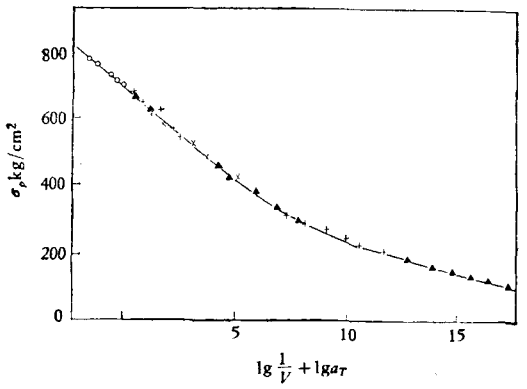


图 4　拉伸强度主曲线及拉伸强度位移因子

T℃	15	21	45	60	90	120	140	150
a_T	0	1	3.4	5.4	8	12	15.5	18.5

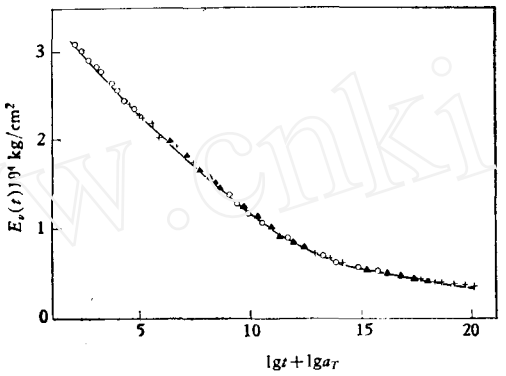


图 5　松弛主曲线及松弛位移因子值

T℃	16.5	30	45	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
a_T	0.2	1.8	3.4	5.1	6.5	7.4	8.3	9.3	10.3	11.9	13.4	15.4	18.7

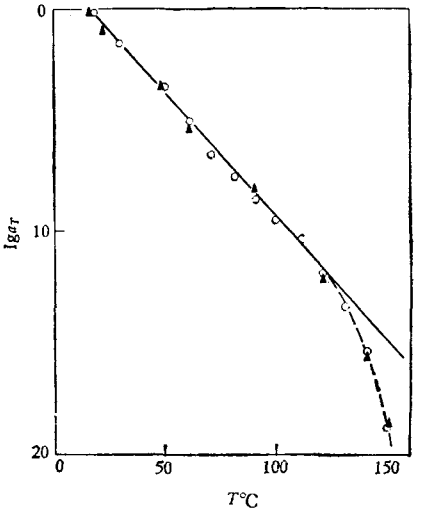


图 6　增强聚丙烯位移因子与温度关系

▲ 强度位移因子　○ 松弛位移因子

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$$\lg a_T = \frac{-C_1(T-T_1)}{C_2+(T-T_1)} \tag{2}$$

C_1、C_2 为常数．对大多数聚合物而言，有普适常数：　$C_1 = 17.44$，$C_2 = 51.6$.

方程 (1)、(2) 形式虽不同，但当 $C_2 \gg T - T_1$ 时，方程 (2) 可简化为 $\lg a_T = C(T-T_1)$．所以方程 (1) 可看作方程 (2) 的一种特殊形式．

四、断口的显微观察及断裂的物理机制

增强热塑性材料内部结构比较复杂，计算其模量和强度首先需要了解材料内部受力状态及断裂的物理机制．一些研究工作者从材料脆性破坏的前提出发作了分析研究．Maclarlin, T. F.[10], Chen, P. E.[12], Barker, R. M.[13] 等用光弹分析及有限元计算研究了不连续纤维端部应力集中现象，结果表明：在良好取向的纤维端部，基体应力集中系数可以高达 10 左右．Curtis, P. T.[9] 等在拉伸后增强尼龙材料中的纤维顶端观察到了脆性裂纹的存在，他们提出了下述断裂过程：脆性开裂起源于良好取向的长纤维端部，逐步向较短的、取向不良好的纤维发展，最终通过一个或数个裂纹的失稳扩展导致断裂．根据上述结果，Taya, M.，提出了 Penney-Shaped Crack 模型，并计算了取向短纤维增强塑料的强度和刚度．为考察上述工作能否适用于韧性基体材料，需要对材料的形变过程和断裂模式作实验观察与分析．

我们对不同温度和拉伸速度下形成的试件断口进行电子显微观察．可以看到，增强聚丙烯存在多种断裂形式：

(1) 低温脆性断口（见照片 1）

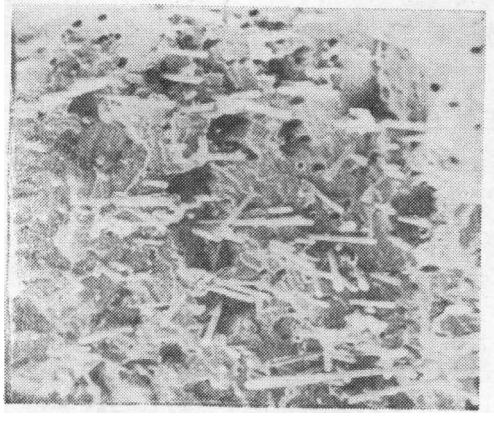
其特点为基体脆性开裂，纤维从基体中拔出，在基体中留下与纤维直径相当的孔洞．

(2) 微空穴断口（见照片 2）

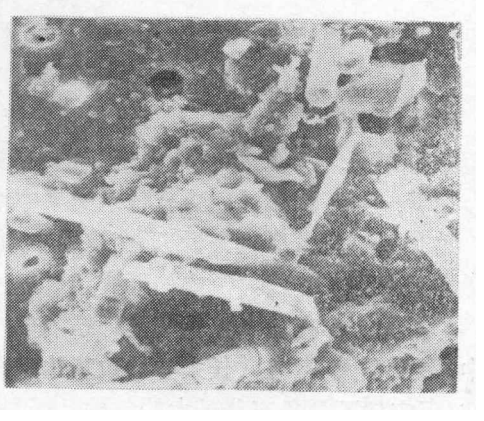
基体中存在多量小空穴，裂纹穿过小空穴形成脆性开裂．

(3) 层状断口（见照片 3）

其特点为空穴环绕纤维发展，形成多层孔洞，纤维上往往保留环状粘连基体．基体则呈层状云纹开裂．



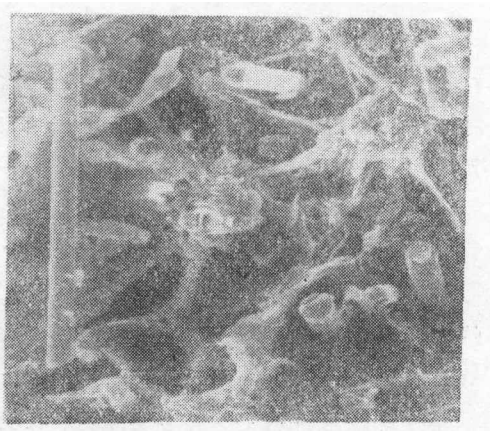
照片 1　脆性断口



照片 2　微空穴断口

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

照片 3 层状断口



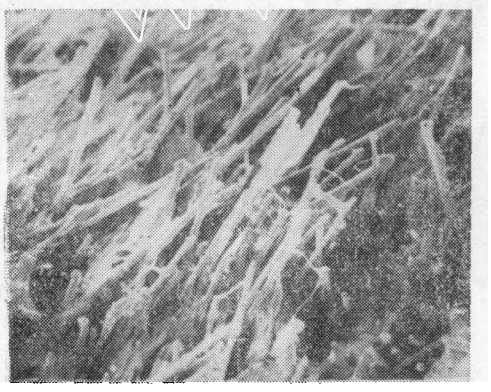
照片 4 杯状断口

该类断口一般发生在低速拉伸条件下，空穴能充分长大，相邻大空穴在剪力作用下形成层状断口.

(4) 杯状断口(见照片 4)

断口形貌为纤维周围形成杯状空穴，相邻空穴互相汇合，基体与纤维充分脱粘.

产生原因是空穴在纤维端部成核长大，形成基体和纤维的脱粘. 在拉应力作用下空穴扩大，通过内颈缩过程合并，形成断口.



照片 5 流动断口

(5) 流动断口(见照片 5)

基体由于环境温度及形变生成热的作用已经软化，并有局部熔融. 从照片上可以看到基体的粘性流动和抽丝，纤维裸露，并作形变取向排列.

上述五种断口，(1) 为脆性断口，(2) 为半脆性断口，(3)、(4) 为韧性断口，(5) 为流动断口. 可以确定：温度、形变速度和应力状态是决定断口形式的三个因素. 低温、高速，断口倾向于脆性；高温、低速，断口倾向于韧性.

电镜观察显示，同一断口的不同区域往往存在不同的断裂型式，如半脆性断口与韧性断口同时存在. 此外，在拉伸后期，试样表面上可用肉眼观察到一些条纹，这是由于材料中存在着一些薄弱区域. 受载时形变集中地发生在这些局部，形成了形变带.

结合断口显微形貌分析、形变过程中的形变局部化和断口型式多样化的特点，增强聚丙烯在室温到 120℃ 范围内的形变和断裂过程可以描述如下：

材料内部存在着局部缺陷及纤维端部的应力集中区. 在这些薄弱地区，受载时形变集中，形成空穴，微空穴长大并导致基体和纤维的脱粘. 与此同时，其它地区也出现了微空穴，但它们不具备充分长大的条件. 断裂过程中，大空穴会聚成为杯状或层状断口. 在其它地区，裂纹穿过微空穴而形成半脆性断口.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

由此可见，以脆性开裂机制为基础的分析对韧性基体材料是不适用的．此时空穴成核-长大-会聚的韧性断裂机制将在形变及断裂过程中占重要地位．

四、结　论

1. 在试验温度范围内，材料的拉伸和松弛位移因子是相等的，可以用拉伸试验数据来推测松弛性能的变化规律，反之亦然．

2. 在一定温度范围内(从室温到 120℃)，时温等效关系是可用的，位移因子与温度成直线关系．

3. 在不同试验温度下的拉伸试样上可以看到五种典型断口，形成哪一种断口取决于温度、变形速度和应力状态．

4. 在室温到 120℃ 温度范围内，试样中半脆性、韧性断口混杂并存．断裂过程受空穴成核、长大、合并过程控制．

本工作承蒙北京化工研究院九室提供试样，实验过程中得到卢允文、方展清、安群、王天贵、汪月定、刘如臻等兄弟单位同志及我所材料力学性能实验室同志们的协助，实验结果得到吴人洁、漆宗能的讨论和帮助，特此一并致谢．

参　考　文　献

[1] Bader, M. G., Collins, J. F., IV National and International Meeting On Composite Materials MILAN (1980), 19—21.
[2] Bader, M. G., Curtis, P. T., Chhatwal, R. S., 1975 International Conference On Composite Materials TAM of AIME, New York (1976).
[3] Lee, L. H., *Polym. Eng. Sci.*, 9(1969), 213.
[4] Blumentritt, B. F., Vu, B. T., Cooper, S. L., *Polym. Eng. Sci.*, 15(1975), 428.
[5] Darlington, M. W., *J. Mat. Sci.*, 10(1975), 906.
[6] Folker, M. J., Polymer, 21(1980), 1253.
[7] 徐昌华等，增强聚丙烯复合材料的应力松弛行为，第一届材料力学性能会议(1980).
[8] 柯育才等，增强聚丙烯纤维含量对其力学性质及粘弹行为的影响，第一届材料力学性能会议 (1980).
[9] Curtis, P. T., Bader, M. G., Bailey, J. E., *J. Mat. Sci.*, 13(1978), 377.
[10] Barker, R. M., *J. Composite Materials*, 5(1971), 492.
[11] Bader, M. G., Failure Modes in Composite IV TMS-AIME (1977).
[12] Maclauhlin, T. F., *J. Composite Materials*, 2(1968), 44.
[13] Chen, P. E., Lavengood, R. E., A. D. 846907(1969).
[14] Williams, M. L., Landel, R. F. Ferry, J. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77(1955), 3701.
[15] Taya, M. J. Composite Materials, 15(1981), 198.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

THE MECHANICAL PROPERTIES AND FAILURE MODES IN REINFORCED POLYPROLYLENE

Lu Sinien

(*The Institute of Mechanices, The Chinese Academy of Science*)

Abstract

This paper describes the tension, relaxation behaviour and failure modes in short fibre reinforced PP. The test material is 20% (by weight) glass fibre reinforced chemically coupling polyprolylene. The effects of tension speed and temperature on tension strength are shown. The σ_p-log V curves are superimposed by shifting along log V axis to give a master curve of tension strength and shift factors of strength. In the same way, the shift factors of relaxation and the master curve of relaxation are obtained. The log a_T-T curve shows that up to 120°C log a_T follows an approximately linear relation with temperature as shown in the following equation:

$$\log a_T = -0.11\ (T-T_1)$$

This is the simplyfied form of W-L-F equation. As the result, it is concluded that from room temperature up to 120°C the principle of time-temperature equivalence is acceptable.

The scanning electronic microscope photographs show five typical kinds of failure mode on the tension fracture surface. They are brittle, semi-brittle, ductile (cup-like and layers) and flow mode. The failure mode is greatly affected by test temperature, strain rate and state of stress. At 15—120°C, it was found that several kinds of failure mode-semi-brittle, cup-like and layers modes, frequently appeared on one fracture surface. Because short fibre reinforced polymer is weakened by stress concentration near the top of fibre, or by flaws, when the specimen is loaded, at first, holes nucleat and grow up in the weak parts. Later, small holes form in the remaining parts, but they have no chance to grow fully. At last, in the weak parts large holes joined together and cup-like or layers mode appears. Then crack propagates through the smaller holes in the rest parts of specimen, and semi-brittle failure mode forms. This is a new description of failure process in short fibre reinforced plastics. It suggests that failure process is related with nucleation, growth and coalesence of holes.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net