

聚碳酸酯微孔泡沫塑料的拉伸力学性能及失效机理分析

卢子兴^{1,2}, 张 慧¹

(1. 北京航空航天大学固体力学研究所, 北京 100083; 2. 中国科学院力学研究所
非线性力学国家重点实验室, 北京 100080)

摘 要: 针对几种不同密度的聚碳酸酯微孔泡沫塑料进行了宏观拉伸实验, 研究了它们的主要力学性能。通过对微孔泡沫塑料小试件进行拉伸加载下的扫描电镜观察和对宏观拉伸试件断口及表面形貌的电镜分析, 研究了这类新型材料的胞体形貌及其变形破坏的机制。

关 键 词: 聚碳酸酯; 微孔泡沫塑料; 力学性能; 失效

中图分类号: TQ328 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9278(2003)01-0039-05

Tensile Mechanical Properties and Failure Mechanism of Microcellular Polycarbonate

LU Zi-xing^[1,2], ZHANG Hui¹

(1. Institute of Solid Mechanics, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China;

2. Laboratory for Nonlinear Mechanics of Continuous Media, Institute of Mechanics, CAS, Beijing 100080, China)

Abstract: The macro tensile experiments of microcellular polycarbonate (PC) with different densities have been done and their mechanical properties are investigated. Furthermore, by means of SEM, deformation and failure course of microcellular PC have been observed in situ during tension and some microscopic observations for microcellular PC after tensile loading is performed, from which the deformation morphology and failure mechanism of microcellular PC are discussed.

Key words: polycarbonate; microcellular plastics; mechanical property; failure

微孔泡沫塑料是新的泡沫塑料品种, 由于它具有普通泡沫塑料所无可比拟的一些独特性质和优点, 比如, 它的抗冲击性能和抗疲劳性能较好, 同时因为这种材料的泡孔尺寸较小(10 μm 左右)且分布均匀, 所以可以制成薄的板材, 并且可以在机电设备的精密机械元件、飞机结构和导管、汽车构件及生物医学等方面得到应用^[1]。因而, 近年来微孔泡沫塑料已经在国内外成为一种倍受关注的聚合物材料。尽管国外已对微孔泡沫塑料的制备方法和相应的力学性能进行了广泛研究, 国内也开发了微孔泡沫塑料品种, 但不少问题依然存在。人们不仅没有找到正确描述这类泡沫塑料力学

行为的有效方法和理论模型, 而且对这类材料力学性能的实验研究也还没有得到一致的结论^[2]。因此, 在国内开展对微孔泡沫塑料力学性能的研究具有十分重要的意义。本文针对不同密度的聚碳酸酯微孔泡沫塑料进行了宏观拉伸实验, 研究了它们的主要力学性能。此外, 为了研究材料的胞体形貌及其变形破坏的机制, 还对微孔泡沫塑料小试件进行了拉伸加载下的扫描电镜观察, 并对宏观拉伸试件断口及表面形貌进行了扫描电镜分析。

1 实验

实验所用材料采用气体过饱和技术^[3]制备, 共制得了四种密度(相对密度分别为 0.129, 0.299, 0.327, 0.375)的微孔泡沫塑料板材, 车去表层密度较高的部分后, 制成图 1 所示形状和尺寸的拉伸试件。所有宏观拉伸实验在丹麦奥尔堡大学机械工程系自制小型拉

收稿日期: 2002-10-16

基金项目: 国家自然科学基金(10072007)和教育部留学回国人员科研启动基金(教外司留[2001]345)资助项目

伸实验机上进行,载荷和变形通过数据自动采集系统来获得。试件变形由夹头位移确定。实验温度为室温,拉伸速度分别为 2 mm/min 和 20 mm/min。微孔泡沫塑料小试件的拉伸显微观察在中国科学院力学研究所 LNM 国家重点实验室带有加载实验台的 S-570 型扫描电镜下进行。试件的形状和尺寸如图 2 所示。扫描电镜测试前,对待观察的小试件样品及宏观试件的样品先进行超声波清洗,阴干后再对样品待观察表面作镀(金)膜处理。

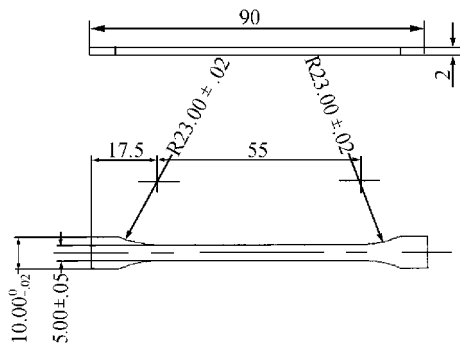


图 1 宏观拉伸试件的形状和尺寸

Fig. 1 Size and shape of the sample for macro tension

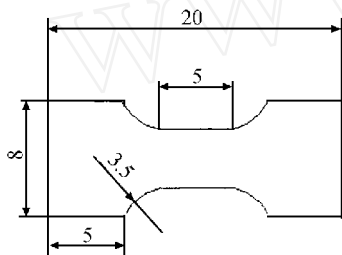


图 2 显微拉伸试件的形状和尺寸

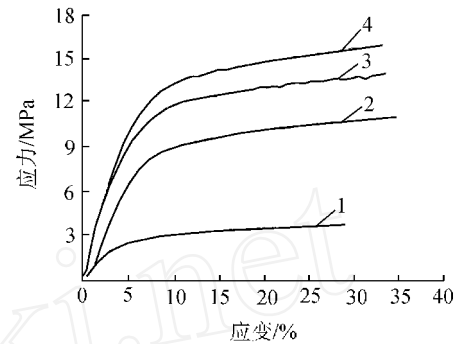
Fig. 2 Size and shape of the sample for micro tension

2 结果与讨论

2.1 应力 - 应变特性

不同密度聚碳酸酯微孔泡沫塑料的拉伸应力 - 应变见图 3。由图 3 可知,密度是影响微孔泡沫塑料力学性能的主要因素,随着材料密度的增加,微孔泡沫塑料的模量和强度也明显地增加。聚碳酸酯微孔泡沫塑料与实体聚碳酸酯塑料相比^[4],其拉伸应力 - 应变曲线具有如下特征:一是其应力 - 应变曲线不存在明显的屈服点;二是其应力 - 应变曲线不存在基体材料拉伸时的流动变形阶段(应力不变,变形持续增加)。此外,从宏观变形来看,微孔泡沫塑料的拉伸变形是均匀的,不存在实体聚碳酸酯塑料拉伸时的颈缩变形或局部化变形阶段。因此,微孔泡沫塑料的拉伸应力 - 应变曲线一般可分为三部分:一部分为初始线性段,由此段的

斜率可确定微孔泡沫塑料的拉伸杨氏模量;第二部分为非线性变化阶段,非线性段结束时的应变大约在 10% 左右,此点所对应的应力值可以定义为微孔泡沫塑料的拉伸屈服强度;第三部分的应力 - 应变曲线很接近线性关系,表现出线性硬化的特征。这里需要指出的是,由于实验设备的限制(最大拉伸应变约 34%),较高密度的三种泡沫材料均未达到破坏便中止了实验。只有较低密度的微孔泡沫塑料的试件被拉断,断裂应变约为 30%。



相对密度:1—0.129 2—0.299 3—0.327 4—0.375

图 3 不同密度微孔泡沫塑料应力 - 应变曲线

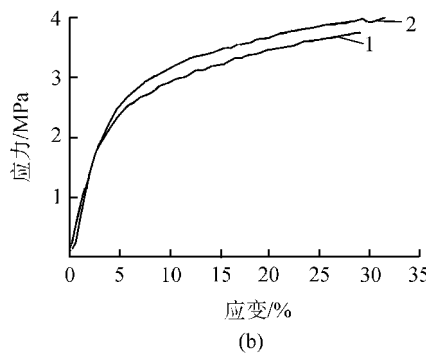
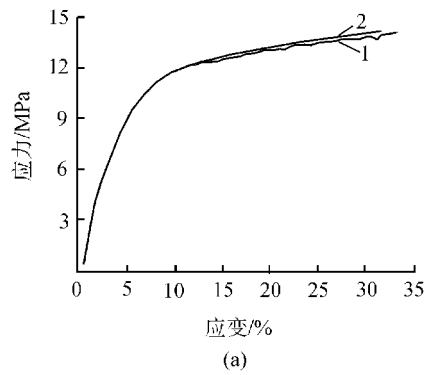
Fig. 3 Stress-strain curves of the microcellular foams with various densities

2.2 应变率效应

为了考察聚碳酸酯微孔泡沫塑料的应变率效应,只对两种密度的材料进行了不同拉伸速度的实验。图 4 给出了相对密度为 0.375 和 0.129 两种微孔泡沫塑料在不同加载速度下的拉伸应力 - 应变曲线。可见,聚碳酸酯微孔泡沫塑料对应变率是不敏感的。相对而言,较低密度的微孔泡沫塑料的应变率效应比较明显。由此得到的结论是,孔隙度高的微孔泡沫塑料具有较明显的应变率效应,说明泡沫塑料中的气相含量及其流动对力学性能有一定影响。

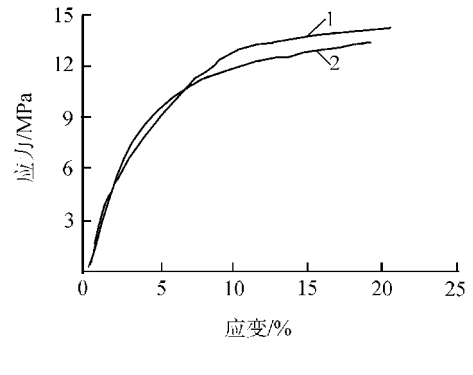
2.3 预加载对材料性能的影响

为了研究预加载对微孔泡沫塑料力学性能的影响,对同一拉伸试件进行了相继的二次加载拉伸实验。图 5 给出了相对密度为 0.327 的微孔泡沫塑料在二次拉伸加载下所获得的应力 - 应变曲线。可见,当第一次加载微孔泡沫塑料应变达到 20% 左右时,虽然已导致了泡沫塑料的损伤,但由于基体材料的塑性较好,故此时骨架材料还基本上保持完好。因此,卸除载荷后,微孔泡沫塑料的胞体结构基本上得到了恢复。这样,当第二次拉伸时,初始变形阶段的材料模量并没有明显降低,并且在 6% 应变之前其应力 - 应变曲线还高于第一次加载时的曲线。继续加载,材料会突然软化,其应力 - 应变开始低于第一次加载的应力 - 应变。



加载速度: 1—2 mm/min 2—20 mm/min
 相对密度: (a) 0.375 (b) 0.129

图4 不同加载速度下的拉伸应力-应变曲线
 Fig.4 Stress-strain curves at various loading speeds



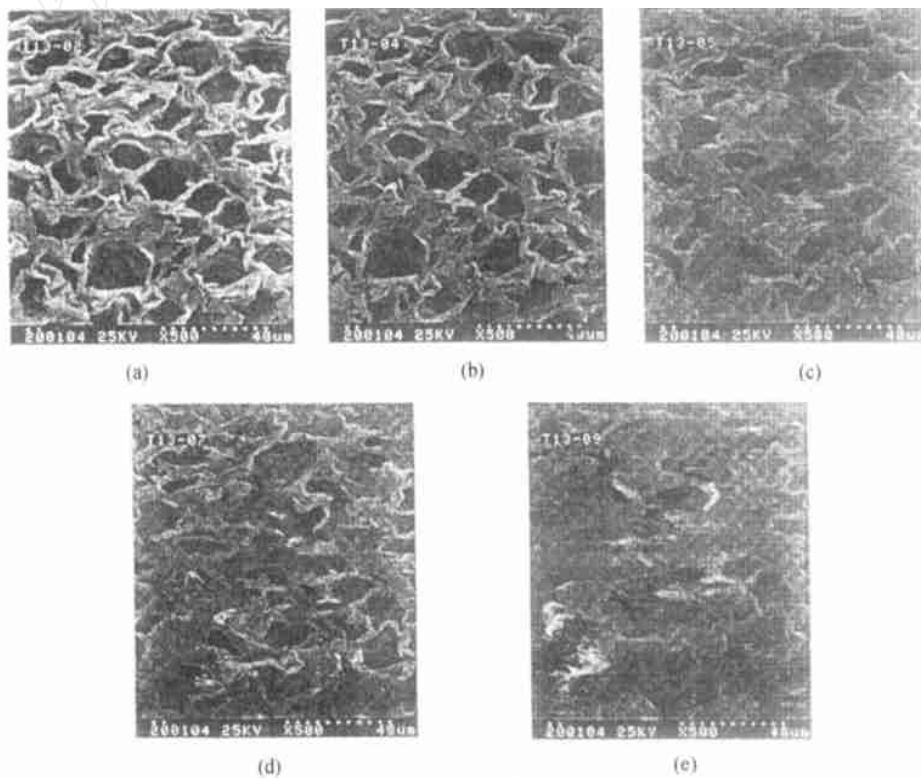
1—第一次 2—第二次 相对密度0.327

图5 二次加载的应力-应变曲线

Fig.5 Stress-strain curves of the sample loaded twice

2.4 拉伸变形和破坏机理分析

图6为低密度材料在不同载荷作用下胞体变形和失效的过程。图6(a)为初始形貌照片,低密度材料的胞体为多面体结构,并且是闭孔的,胞体的平均尺寸大约20 μm左右。在同一部位拍摄的不同时刻加载后的形貌照片给出了微孔泡沫塑料变形和破坏的较完整记录。从图6可以看出,在拉伸过程中始终没有看到胞体壁上的裂纹出现,但是随着载荷的增加,多边形的泡孔在加载方向被拉长,变形很大,当胞体孔壁变形达到一定程度,一些较薄的孔壁首先撕裂,从而形成相邻胞



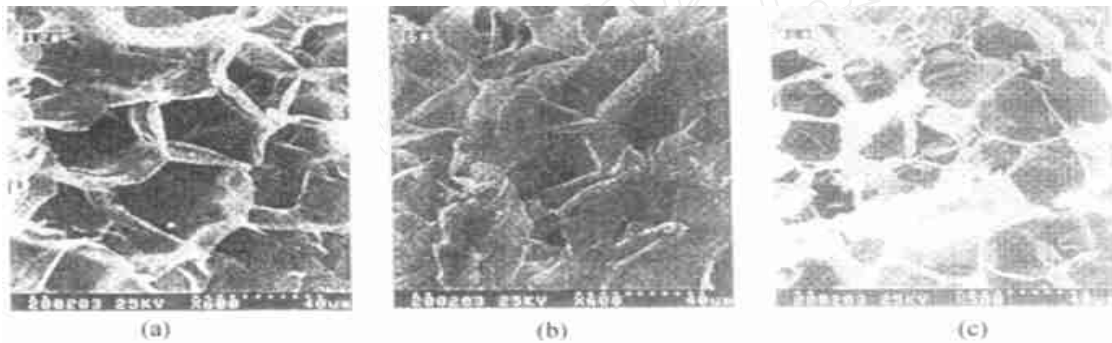
载荷: (a) 0 (b) 10.0 N (c) 32.7 N (d) 49.8 N (e) 53.9 N

图6 较低密度材料在不同载荷作用下的变形和失效过程(加载方向为水平方向)
 Fig.6 Deformation and fracture course of foams with lower densities under various loads

体的汇合(见图 6(c),(d))。汇合后的胞体继续承载,直至表面胞体大面积连通,也使汇合后的胞体边界变得模糊不清(见图 6(e))。与高密度微孔泡沫塑料相比,低密度材料试件的表面泡孔分布较多且孔壁极薄,由于基体材料是热塑性的,韧性很好,所以在加载过程中胞体很容易发生畸变,孔壁先被拉直,然后在较薄部位被拉开,和相邻的孔合成一个大孔,并且这种趋势不断地发展。因此,低密度材料的拉伸破坏过程充分体现了基体材料的韧性特征,从图 6(e)中不难看出,相邻胞体汇合后最终形成沿最大剪切方向的一个连通带,随着变形的继续,它很可能发展为试件的断口(受微加载装置的变形量程所限,试件没有断开)。

上述结果表明,由于制样过程的影响,试件表面胞体在加载前其胞体壁就出现了弯曲,胞体形状变化很大。为了进一步确定低密度微孔塑料的胞体形貌及其变形破坏的机制,对宏观变形试件的材料及其断口又进行了扫描电镜分析,结果见图 7。图 7(a)为低密度材

料的胞体形貌照片,可见材料胞体确实为多面体结构,且是闭孔的,胞体壁很薄。图 7(b),(c)为宏观试件断口的电镜照片,可见断口上胞体变形和破坏的情形是不同的,一些地方胞体畸变很严重(图 7(b)),一些地方胞体形状并没有明显变化(图 7(c))。畸变严重的胞体,是变形局部化导致的结果,而变形不明显的胞体一般位于内部破坏比较早的区域。局部化变形区域的胞体受剪切变形较大,且胞体壁变形很大,最终因拉伸失稳而破坏(图 7(b))。根据以上观察结果可知,拉伸变形初期,胞体的变形一般是均匀的(图 6(b)),但变形达到一定程度,胞体的变形不再均匀(图 6(d),(e))。由此不难推断,试件内部胞体的变形也是不均匀的。正是由于横截面内后期变形的不均匀性,导致了宏观拉伸断口的凸凹不平,在断口边缘处表现出明显的剪切痕迹。另外,从图 7(c)还可以看到胞体的内壁上存在明显的皱褶痕迹,这是横向收缩导致的结果,它对胞体壁的破坏也会产生明显的影响。



(a) 胞体形貌 (b)、(c) 断口形貌
图 7 低密度微孔泡沫塑料的胞体形貌和拉伸断口的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photos of cell section and tensile fracture of microcellular PC with low densities

对高密度微孔泡沫塑料也进行了显微拉伸实验,由于样品表面质量较差,这里略去其扫描电镜照片,仅给出实验结果。分析如下:较高密度微孔泡沫塑料的胞体结构也具有多面体形态,但胞壁较厚,随着密度增加,不难想象其胞体趋于球形结构,这一结果与普通泡沫塑料的情形是一致的。根据不同载荷作用下较高密度试件的表面胞体变形和破坏过程的观察可知:在拉伸载荷作用下,试件表面胞体的形状发生变化,胞壁指向加载方向,并沿加载方向伸长,胞壁变薄。由于聚碳酸酯微孔泡沫塑料的基体是热塑性材料,变形能力很强,随着载荷的增加,胞壁越变越薄。其中一些较薄的胞壁在拉伸下首先失稳、撕裂断开,使相邻胞体汇合,这一情形与低密度微孔泡沫塑料是相似的。但是高密度微孔泡沫塑料的胞壁较厚,变形破坏的过程将会更长,这与宏观实验低密度微孔泡沫塑料断裂应变较小的结果是一致的。为了证实上述分析结果,这里给出

较高密度微孔泡沫塑料拉伸试件的表面的扫描电镜照片如图 8 所示。可见,试件经过拉伸变形,表面胞体沿加载方向确实伸长了许多,并且胞壁指向加载方向。从图 8 也不难看出小孔汇合成大孔的痕迹。正是胞壁材料在拉伸下的失稳和撕裂,最终导致拉伸试件横截面



图 8 高密度微孔泡沫塑料拉伸试件表面的形貌

Fig. 8 Section structure of tensile samples of microcellular PC with high density

内的变形不均匀性,形成了试件内部或表面裂纹的扩展。

3 结论

(1) 宏观拉伸实验的结果表明,密度是影响微孔泡沫塑料模量和强度的最重要因素,随密度的增加,微孔泡沫塑料的模量和强度迅速增加,断裂应变也增加。此外,在低应变率范围,聚碳酸酯微孔泡沫塑料应变率效应是不敏感的,孔隙度高的材料似乎具有更明显的效应。微孔泡沫塑料的预加载虽然导致了泡沫材料的损伤,但对拉伸模量没有明显影响。

(2) 聚碳酸酯微孔泡沫塑料的显微拉伸实验表明,低密度材料与高密度材料的拉伸变形和失效机制有相似之处。在拉伸载荷作用下,胞体被拉长,胞体壁指向加载方向,并且胞体壁变薄导致拉伸失稳,形成撕裂,引起相邻胞体的连通和汇合,最终导致材料整体失效。

(3) 宏观拉伸试件的扫描电镜分析表明,聚碳酸酯

微孔泡沫塑料的胞体结构均是多面体形态,且是闭孔的。低密度材料的胞体尺寸较大,胞体壁很薄,所以在拉伸加载下较易撕裂,导致材料的破坏。

致谢:作者感谢丹麦奥尔堡大学机械工程系 R. Pyrz 教授对本文工作的支持,也感谢 C. Lawrence 博士和 E. Eriksen 博士等人在材料制备和实验工作中提供的帮助。

参考文献:

- [1] SHIMBO M, BALDWIN D F, SUH N P. The viscoelastic behavior of microcellular plastics with varying cell size [J]. Polym Eng Sci, 1995, 35(17): 1 387 ~ 1 393.
- [2] 卢子兴. 微孔泡沫塑料力学行为的研究综述 [J]. 力学进展, 2002, 32(3): 365 ~ 378.
- [3] SEELER K A, KUMAR V. Tension - tension fatigue of microcellular polycarbonate: initial results [J]. J Rein Plast Comp, 1993, 12: 359 ~ 376.
- [4] 卢子兴. 聚碳酸酯微孔泡沫塑料及其基体材料的拉伸力学性能 [J]. 中国塑料, 2002, 16(9): 53 ~ 56.

(上接第 34 页)

- | | |
|--|----------|
| 25. 塑料薄膜生产设备最新技术及发展趋势 ——《中国塑料》杂志社 | 张玉霞 副研究员 |
| 26. 失重计量配料系统在 BOPP 生产线上的应用 ——佛山塑料集团股份有限公司东方分公司 | 钟松 高工 |
| 27. 塑料薄膜用助剂 ——北京加成助剂研究所 | 孙书适 高工 |
| 28. 稀土转光剂在农用薄膜上的应用 ——上海师范大学化学系 | 余锡宾 教授 |
| 29. 电磁动态挤出机在薄膜生产中的应用 ——华南理工大学聚合物成型装备国家工程研究中心 | 何和智 副主任 |
| 30. PLA 薄膜加工技术 ——《中国塑料》杂志社 | 王向东 工程师 |
| 31. 土工膜的应用与发展趋势 ——全国塑料制品监督检测中心 | 刘山生 高工 |

第二部分: 论文交流

塑料包装薄膜的最新发展

阻透性包装技术进展

LLDPE 第二代树脂应用前景

塑料薄膜防雾化技术的研究进展

功能性聚烯烃薄膜在北方园艺设施中的应用

调光保温聚乙烯农膜的光色效应研究

新型流滴减雾体系的研究及其开发应用

PE、EVA 流滴减雾棚膜的开发与应用

光能转换技术在农膜上的应用

聚烯烃新型高效光稳定剂 6911 在农用薄膜中的应用研究

高保温 EVA 多功能棚膜用保温剂的研究

农用转光剂及转光膜开发进展

EVA 多功能三层复合棚膜的研究

高效节能日光温室专用棚膜的研究与开发

新型聚乙烯棚膜高效耐老化体系的应用研究

农用塑料的制造技术与产品选择

表面光接枝法改善 LDPE 膜的防雾滴性

双向拉伸尼龙膜用树脂的研究

LDPE/PA6 共混阻透薄膜的研制

PVDC 包装薄膜的辐射稳定性

聚四氟乙烯单向拉伸膜的工艺研究

茂金属聚乙烯薄膜的工艺研究与应用

茂金属聚乙烯宽幅吹塑薄膜的研究

淀粉粒度对可生物降解聚乙烯膜性能的研究

淀粉/硬质酸酐配合体系的降解 LDPE 包装薄膜的研究