

# PP/EPDM/玻璃微珠三元复合材料的 仪表冲击分析

梁基照

(华南理工大学工业装备与控制工程系, 广州 510641)

**摘要** 考察了室温下 PP/EPDM/玻璃微珠三元复合材料的冲击过程。在不同玻璃微珠含量和填料表面处理等条件下, 研究了裂纹扩展力、冲击断裂时间、冲击断裂功等参量的变化规律和相互关系。研究结果表明, 随着玻璃微珠体积分数的增大, 试样的惯性功呈线性形式增大; 采用马来酸酐接枝 EPDM, 有利于改善其应力分布, 提高材料的冲击韧性。

**关键词** 复合材料, PP, EPDM, 玻璃微珠, 冲击试验

冲击韧性是衡量材料使用性能优劣的一个重要指标。对于材料的工程设计, 冲击韧性指标显得尤为重要。应用仪表冲击试验仪可以记录试样在冲击过程中冲击力与冲击时间的关系(即  $F-t$  曲线)、所耗的能量与时间的关系( $E-t$  曲线)、冲击摆锤位移与时间的关系( $x-t$  曲线)和摆锤速度与时间的关系( $v-t$  曲线)。从这些关系曲线可以进一步分析试样冲击断裂的动态过程, 为研究试样的破坏机理提供依据。有关应用仪表冲击试验仪研究聚合物及其合金的冲击断裂行为已有报道<sup>[1~6]</sup>。本研究应用仪表冲击试验仪考察玻璃微珠含量和填料表面处理对 PP/EPDM/玻璃微珠三元复合材料冲击断裂行为的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料及复合材料的制备

采用牌号为 Pro-fax 6331 的 PP 为基体材料, 其固态密度和熔融流动速率(2.16 kg, 230 °C)分别为  $0.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  和  $12 \text{ g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$ 。选择两种平均直径为  $35 \mu\text{m}$  的实心玻璃微珠作为填料; 表面经硅烷偶联剂 CP-03 预处理的玻璃微珠记为 B1, 未作处理的玻璃微珠记为 B2。另一种填料是 EPDM, 经马来酸酐(MA)和过氧化二异丙苯改性的称为 EPDM-MA。

**作者简介** 梁基照, 男, 46 岁。工学硕士, 副教授。1980 年毕业于华南工学院(现华南理工大学)化工机械系。目前主要从事聚合物基复合材料的研究工作。已在国内外发表学术论文近 300 篇, 著有《轻工机械优化设计》等。

EPDM 的体积分数固定为 0.10。所有的三元复合材料由 Brabender 双螺杆挤出机制备而得。Izod 冲击试样则由塑料注塑机制成, 尺寸为  $63 \text{ mm} \times 12.7 \text{ mm} \times 3.2 \text{ mm}$ , 按 ASTM D 256 标准铣制缺口。不同样品的微珠体积分数分别为 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 和 0.30。

### 1.2 主要试验仪器及方法

冲击试验设备为意大利 CEAST 公司仪表冲击试验仪(6545/000 型)。摆锤质量为 1.25 kg, 摆锤速度为  $3.486 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。仪表可以按 2 和 4  $\mu\text{s}$  的间隔分别记录冲击力、冲击消耗的能量、摆锤的速度和位移以及时间等。这些数据可由计算机记录并绘出图表, 供分析用。冲击试验在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪表冲击记录曲线

图 1 是 PP 和 PP/EPDM/玻璃微珠三元复合材料的  $F-t$  曲线。由图 1 可以看出, 整个冲击过程是十分短暂的, 尤其是纯 PP, 冲击过程只有 0.11 ms 试样就折裂。而对于三元复合材料(微珠的体积分数  $\varphi_g$  均为 0.20), 冲击过程所需的时间明显延长, 约为 0.16 ms 或以上。此外, 所有试样均在  $F-t$  曲线上出现两个明显的峰, 尤其是三元复合材料。Zanichelli 等<sup>[2]</sup>采用仪表冲击试验仪研究了聚合物冲击过程中记录的  $F-t$  曲线后指出,  $F-t$  曲线上的第一个峰值为惯性效应所致, 即是由摆锤与试样在碰撞瞬间产生的。此峰值与试验条件(如冲击速度、

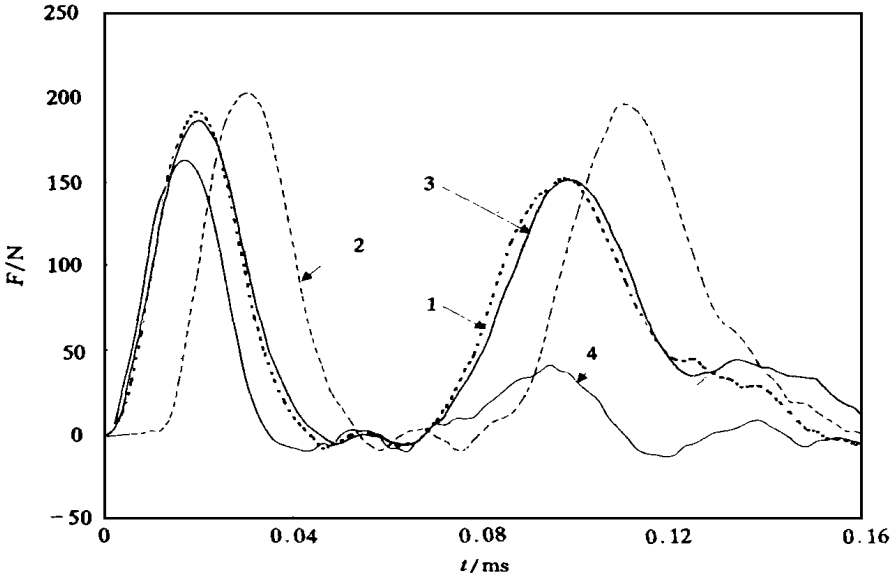


图 1 仪表冲击记录曲线

1—PP/EPDM/B1; 2—PP/EPDM/B2; 3—PP/EPDM-MA/B2; 4—PP

切口深度与试样宽度比)以及试样的刚度有关。

在  $F-t$  曲线图中第 1 峰所围成的面积称为惯性功  $E_1$ , 其与微珠体积分数的关系示于图 2。由图 2 中可见, 随着  $\varphi_g$  的增大,  $E_1$  呈近乎线性形式增大。由于试验条件相同, 故  $E_1$  值的增大可主要归因于随着试样微珠含量的增大而导致的刚度提高。

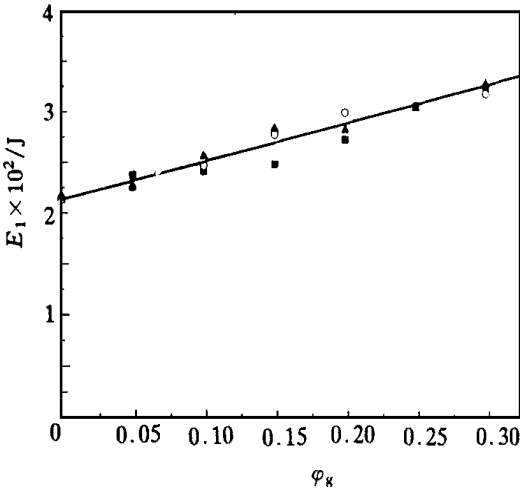


图 2 惯性功  $E_1$  与微珠体积分数  $\varphi_g$  的关系

■—PP/EPDM/B1; ○—PP/EPDM/B2;  
▲—PP/EPDM-MA/B2

2.2 引发裂纹功

如果试样的  $F-t$  曲线图中第 1 峰是惯性所致, 那么第 2 个峰应是引发缺口顶端裂纹的力, 相应地所围成的面积称为引发裂纹功, 表征材

料的冲击韧性。图 3 表明了 PP/EPDM/ 玻璃微珠三元复合材料的引发裂纹功  $E_2$  与微珠含量的关系。当  $\varphi_g < 0.15$  时,  $E_2$  随着  $\varphi_g$  的增大而增大; 当  $\varphi_g > 0.15$  时,  $E_2$  随着  $\varphi_g$  的增大而减小。即  $E_2$  在  $\varphi_g = 0.15$  附近出现最大值。换言之, 当微珠的体积分数约为 0.15 时, 试样材料的增韧效果最佳。

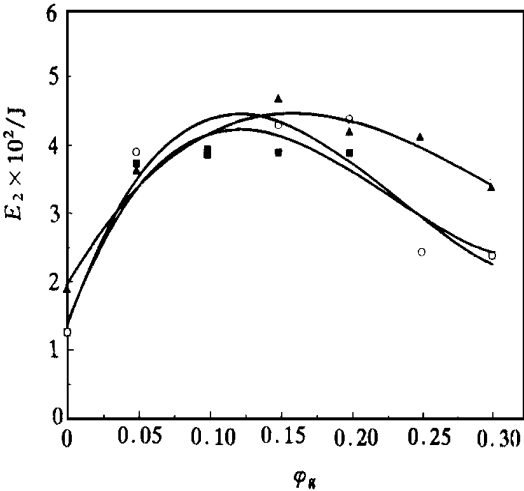


图 3 引发裂纹功  $E_2$  与体积分数  $\varphi_g$  的关系

注同图 2

$E_2$  的极值现象可应用 Wu<sup>[7]</sup> 提出的相邻填充粒子之间基体层临界厚度理论来解释: 当填料颗粒直径(或大小)一定时, 相邻颗粒之间基体层厚度(或相邻粒子间距离)随着粒子含量的增大而减小。若粒子呈简立方分布, 则其表

达式为

$$L = d[(\frac{\pi}{6\varphi_f})^{1/3} - 1] \tag{1}$$

式中,  $d$  和  $\varphi_f$  分别为粒子直径和体积分数。

当  $L$  大于临界韧带厚度  $L_c$  时, 基体处于平面应变状态; 当  $L = L_c$  时, 基体则由平面应变状态转化为平面应力状态, 易产生屈服及大的塑性形变, 吸收能量, 导致材料韧性改善(脆-韧转变)。按前述假设及式(1),  $L_c$  可表示为:

$$L_c = d[(\frac{\pi}{6\varphi_{fc}})^{1/3} - 1] \tag{2}$$

式中,  $\varphi_{fc}$  是临界粒子体积分数。随着粒子浓度的进一步增大,  $L < (或 <<) L_c$ , 粒子间的相互作用增强而令界面层所受到的应力下降, 导致脆-韧转变情况劣化, 增韧效果变差(参见图3)。

2.3 冲击断裂能

试样在整个冲击过程直至断裂所消耗的能量称为冲击断裂能, 其值反映出材料的抗冲击特性。图4表明了 PP/EPDM/玻璃微珠三元复合材料的冲击断裂能  $E_{1c}$  对玻璃微珠体积分数的依赖关系。对于 PP/EPDM/B1 和 PP/EPDM/B2 体系,  $E_{1c}$  随着  $\varphi_g$  的增大而有所提高, 并于  $\varphi_g$  等于 0.20 处出现峰值。对于 PP/EPDM-MA/B2 体系, 当  $\varphi_g < 0.15$  时,  $E_{1c}$  随着  $\varphi_g$  的增大而明显增大, 并于  $\varphi_g$  等于 0.15 处达到最大值, 然后随着  $\varphi_g$  的增大而减小。在相同的微珠含量下, PP/EPDM-MA/B2 体系的  $E_{1c}$  值明显高于 PP/EPDM/B1 和 PP/EPDM/

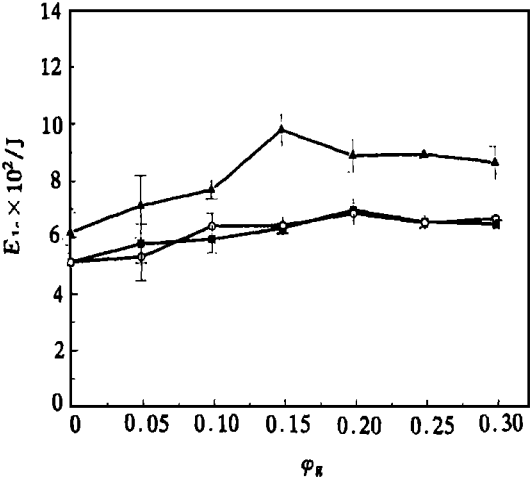


图4 冲击断裂能  $E_{1c}$  与微珠体积分数  $\varphi_g$  的关系

注同图2

B2 体系, 而后两者之间的差异相当小。这表明, 微珠表面经硅烷偶联剂的预处理对复合材料的冲击韧性的影响甚微, 而 EPDM 经马来酸酐改性后则可明显地提高复合材料的冲击韧性。另一方面, 复合体系的  $E_{1c}$  值随着微珠含量的增大而增大, 表明玻璃微珠对 PP 基体同样具有增韧作用。

2.4 讨论

至今, 已提出不少理论或模型来解释颗粒填充聚合物复合材料的增强和增韧机理。例如, 对于增韧机理的解释, 较熟知的有冷拉理论、屈服理论、损伤竞争理论、空穴(化)理论以及俞渗理论等。这些理论尽管形式各异, 但均认同如下观点: 增韧的关键在于颗粒如何在外加载荷作用下使基体屈服而产生银纹(或空化), 吸收塑性变形(或冲击)能, 并能阻碍裂纹进一步扩展。在外加载荷作用下, 颗粒周围的基体层由于应力集中而首先达到屈服, 产生塑性形变和大量的银纹, 这些塑性形变和银纹会吸收冲击能; 随着所承受的应力进一步增大, 颗粒与基体间的界面会出现脱粘而形成空穴现象或空化现象(如橡胶颗粒), 同时亦会吸收一定的冲击能量; 此外, 由于颗粒的存在, 裂纹(包括缺口及由银纹发展而成的裂纹)的扩展在一定程度上受到阻碍, 从而有效地提高材料的冲击韧性。

材料的性能与其内部形态结构密切相关。前作曾考察过试样冲击断裂横截面的形貌, 其结构简图如图5所示。对于填料表面未作任何处理的 PP/EPDM/B2 体系, 微珠和 EPDM 粒子各自在 PP 基体中分散, 如图5(a)所示。当微珠表面经硅烷偶联剂预处理后, 部分微珠被 PP 基体所覆盖, 而其余则与橡胶颗粒单独地分散在 PP 基体中, 见图5(b)。对于 EPDM 由马来酸酐改性的 PP/EPDM-MA/B2 体系, 微珠被弹性体包覆, 形成所谓“芯-壳”结构, 参见图5(c)。

对于第2类结构, 由于玻璃微珠与基体之间界面有良好粘合, 因此有利于提高材料的刚度和拉伸强度<sup>[8]</sup>, 但对拉伸屈服强度和抗冲击性能影响不大(参见图4)。对于芯-壳构造的复合体系, 由于玻璃微珠表面被一层薄的弹性体包覆, 有助于改善周边基体的应力分布, 故除

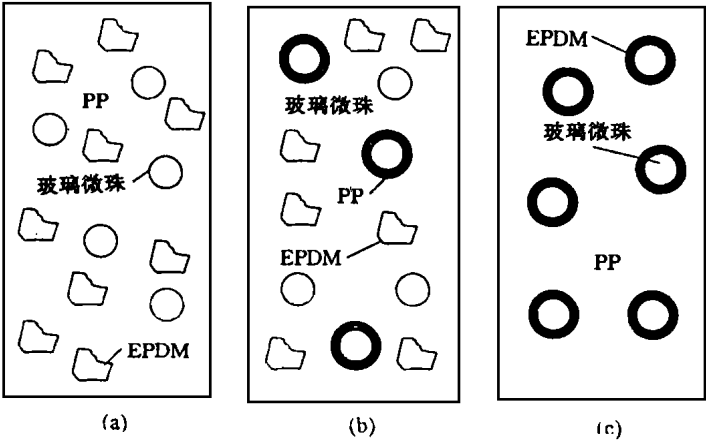


图 5 PP/EPDM/ 玻璃微珠体系的形态结构  
(a)PP/EPDM/B2 体系; (b)PP/EPDM-MA/B1 体系; (c)PP/EPDM-MA/B2 体系

拉伸强度稍有下降外<sup>[8]</sup>, 体系的刚度和冲击强度均优于第 1 和第 2 类结构的复合体系。

3 结论

(1)应用冲击试验仪研究了 PP/EPDM/ 玻璃微珠复合体系材料的 Izod 缺口冲击韧性。试样的  $F-t$  曲线出现双峰。第 1 峰为惯性效应所致, 第 2 峰代表引发缺口顶端裂纹的力, 所围成的面积分别为惯性功和引发裂纹功。

(2)随着玻璃微珠体积分数的增大, 试样的惯性功呈线性形式增大。当  $\varphi_g < 0.15$  时, 引发裂纹功随着  $\varphi_g$  的增大而增大, 反之则下降, 而在  $\varphi_g$  约为 0.15 处达到最大值。在相同微珠含量下, PP/EPDM-MA/B2 体系的冲击断裂能最大, 并于  $\varphi_g$  等于 0.15 处形成峰值。当  $\varphi_g < 0.20$  时, PP/EPDM/B1 和 PP/EPDM/B2 体系的  $E_{1c}$  随着  $\varphi_g$  的增大而提高, 而在  $\varphi_g$  等于 0.20 处达到最大值, 且两体系的  $E_{1c}$  值相当接近。

(3)采用马来酸酐接枝 EPDM, 可形成“芯壳”结构, 即微珠表面被一层薄的弹性体包覆, 有利于改善其应力分布, 从而使复合体系的冲

击韧性进一步获得更大的提高。  
致谢 本工作得到香港城市大学 Dr. Li R K Y 的支持和帮助, 谨表谢忱!

参考文献

- 1 Golovoy A. Instrumented impact testing of glass reinforced polypropylene. *Polym. Eng. Sci.*, 1985, 25(14): 903
- 2 Zanichelli C, Rink M, Pavan A, *et al.* Experimental analysis of inertial effects in the impact testing of polymers. *Polym. Eng. Sci.*, 1990, 30(18): 1 117
- 3 Slavin S E, Beswick G T. Instrumented izod impact testing. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, 49: 1 065
- 4 韩艳春, 杨宇明, 李滨耀, 等. 仪器化冲击仪在理论研究中的作用, I. 仪器简介及数据处理. *塑料工业*, 1994, 22 (5): 48
- 5 Liu T M, Bui V T. Instrumented impact testing of castor-oil based polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 56: 345
- 6 张增民, 赵丹心, 萧季驹. PP/HDPE/EPDM 三元共混物的仪表冲击分析. *现代塑料加工应用*, 1998, 10(3): 12
- 7 Wu S. Phase structure and adhesion in polymer blends: a criterion for rubber toughening. *Polymer*, 1985, 26: 1 855
- 8 Liang J Z, Li R K Y, Tjong S C. Tensile properties and morphology of PP/EPDM/glass bead ternary composites. *Polymer Composites*, 1999, 20(3): 413~422

收稿日期 1999-09-14

Instrumented Izod Impact Testing of PP/EPDM/ Glass Bead Ternary Composite

Liang Jizhao  
(South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The Izod impact process of PP/EPDM/glass bead ternary composite at room tempera-

ture was studied. The relationship of crack extending force, impact rupture time and impact break power with each other for the composites with different glass bead contents and different filler surface treatments was investigated. The results showed that the inertial power of the sample increased linearly with the increase of the glass bead proportion by volume; the use of maleic anhydride-graft EPDM was beneficial to the improvement of stress distribution and impact resistance of composite.

**Keywords** composite, PP, EPDM, glass bead, impact testing

## 橡胶小辞典 11 条

**栽培橡胶** plantation rubber 指由人工栽培橡胶树获得的天然橡胶。人工栽培橡胶树主要指三叶橡胶树。受气候条件限制,大多数栽培地在东南亚和非洲西部。我国海南、广东、广西、云南和福建等地有栽培。

**脱蛋白橡胶** deproteinizing rubber 又称纯天然橡胶。简称 CD 绉胶片。系胶乳经反复离心分离纯化,再用碱脱除蛋白质,经稀释、凝固而制成的绉胶片。该胶吸水性特别小,适于制造绝缘橡胶制品。有苛性钠水解法、细菌分解法和皂转移法三种脱蛋白的方法。

**恒粘橡胶** constant viscosity rubber; CV-rubber 是粘度固定的一个橡胶品种。指生胶门尼粘度为 55~65,采用占干胶质量 0.4% 的中性盐酸羟胺、中性硫酸羟胺或氨基脲处理过的粘度稳定的一种橡胶。该胶可以不经塑炼而直接加配合剂进行混炼,可减少能耗。

**低粘橡胶** low viscosity rubber; LV rubber 是粘度固定的一个橡胶品种,指用羟胺类化学试剂进行粘度固定处理,并加有非污染的环烷油作增塑剂,门尼粘度保持在 45~55 的橡胶。该胶可不进行塑炼而直接加配合剂混炼,减少了能耗。

**接枝天然橡胶** heveaplus rubber 在天然橡胶分子主链上接上烯烃类不饱和分子的单体,使长链线性分子变成具有支链结构的橡胶。该橡胶具有定伸应力高、拉伸强度大等特点。

**天甲橡胶** methyl methacrylate grafted natural rubber; MG rubber 天然橡胶与甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物,简称天甲橡胶。是接枝天然橡胶唯一商品化的品种。甲基丙烯酸甲酯质量分数为 0.49 和 0.30,分别简称 MG49 和 MG30。随着甲基丙烯酸甲酯含量的增加,胶料的定伸应力增大,拉伸强度和扯断伸长率下

降。主要用作具有良好抗冲击性能的坚硬制品,无内胎轮胎中不透气的内衬层与合成纤维和橡胶粘合的强力粘合剂。

**纯化天然橡胶** purified natural rubber 又称脱蛋白生胶或耐电生胶。采用三次离心浓缩的办法达到脱蛋白基本纯化的目的。因含蛋白和水溶性物质少,在大气中或在水中吸水少,因而具有更好的耐电性能,适于制造地下或海底电缆和高级医疗制品。

**炭黑共沉胶** carbon-black co-precipitate 用高速搅拌分散法将炭黑分散体与天然胶乳共混,加酸搅拌共沉,经洗涤、干燥而得的橡胶。与天然橡胶炭黑干混胶料相比,除定伸应力稍低外,其它物性指标都优于干混胶。

**粘土共沉胶** clay-rubber-co-precipitate; clay-rubber masterbatch 指用细红粘土浆液和鲜胶乳按一定的比例搅拌共混,加酸使红粘土与橡胶共沉,生成絮状凝块,经洗涤、干燥而得的橡胶。其硫化胶拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能和炭黑硫化胶相近,滞后损失少,压缩生热低,具有很好的应用前景。

**易操作橡胶** superior processing rubber 具有良好加工性能的一种特殊天然橡胶。通常是用硫化胶乳和新鲜胶乳混合后,用普通加酸凝固方法制成的。有 SP 烟片、SP 绉片、SP 颗粒胶和 SP 风干胶片等。该胶具有压延挤出收缩小、硫化变形小和挤出表面光滑等特点。SP80 是硫化胶乳质量分数为 0.80 的产品;PA57 则是 80 份 SP80 充 30 份非污染型操作油的产品,PA57 易和充油丁苯橡胶并用。

**散粒天然橡胶** free-flowing natural rubber granule 系将橡胶加工成直径为 0.5~10 mm 的颗粒,加入大量隔离剂或作其它处理,以防止干燥后互相粘结,在 3~6 个月包装存放过程中仍然保持散粒状态的橡胶。