复合材料学报 第24卷 第4期 8月 2007年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 24 No. 4 August 2007

文章编号: 1000-3851(2007)04-0051-07

空心微珠填充聚丙烯复合材料的显微原位拉伸试验观察分析

王明珠, 沈志刚*, 郑艳红, 麻树林, 邢玉山
(北京航空航天大学 北京市粉体技术研究开发重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 无机刚性空心微珠颗粒填充聚丙烯材料的研究结果显示, 空心微珠颗粒的加入可以同时改善其韧性、强度和刚性。本文中采用显微原位拉伸试验, 对空心微珠/聚丙烯复合材料试样受拉伸过程中裂纹的产生、发展、终止和材料的破坏行为进行了动态原位观察分析。试验结果表明, 分散相颗粒能有效地引发大量微小裂纹, 吸收大量能量, 并可以成功阻碍小裂纹的扩展, 使裂纹不致形成破坏性开裂, 改善复合材料的韧性, 并使复合材料的强度同时得到提高。该试验结果为无机刚性颗粒在聚合物中作用的能量耗散理论提供了有力的试验支持。

关键词: 空心微珠; 聚丙烯; 原位观察; 增强增韧; 能量耗散理论
中图分类号: TB332; TQ325.1+4 **文献标识码**: A

In situ observation and analysis on cenosphere/PP composite under the tensile test

WANG Mingzhu, SHEN Zhigang*, ZHENG Yanhong, MA Shulin, XING Yushan
(Beijing Key Laboratory for Powder Technology Research and Development,
Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: The toughness, strength and rigidity of composites can be improved simultaneously by filling plerosphere particles into PP. The effect mechanism for improving the mechanical properties of the polymer filled with plerospheres was studied using the energy dissipation theory. And the method of a in situ observation under the tensile test with SEM was adopted to analyze the dynamic energy dissipation process of the crack generation, propagation and termination in the plerosphere/PP composite. The results show that the particles trigger massive cracks effectively and absorb energy, however, duly terminate the cracks propagation to prevent the deadly crack, which leads to the toughening and strengthening of the polymer. The results of the in situ observation and analysis to the dynamic process supply an effective test evidence for the energy dissipation mechanism in the plerosphere/polymer composite.

Keywords: plerosphere; PP; in situ observation; toughening and strengthening; energy dissipation theory

聚合物材料的增强增韧研究一直是聚合物复合材料领域的重要研究课题。过去, 聚合物的增韧主要是通过在共混或共聚体系中加入弹性体组分来实现的, 但在复合体系得到增韧的同时, 发现材料的刚性、强度和使用温度均有下降。从20世纪80年代起, 一些研究者提出了非弹性体增韧的思想, 人们开始研究利用非弹性体增韧聚合物材料。研究结果发现, 一些含有刚性分散相粒子的聚合物共混体系以及某些聚合物/无机填料复合体系中, 复合材料的韧性在一定条件下会得到提高, 同时又不牺牲其刚性, 甚至复合材料的强度和刚性也有不同程度的提高[1-8]。刚性粒子填充改性聚合物材料具有的优异综合性能, 为聚合物材料增强增韧研究带来了新的方向, 而相应的增强增韧机理研究更具有重要的理论意义。

近20年来, 随着复合材料制备技术的不断发展, 人们对刚性颗粒填充改性聚合物材料进行了大量的试验研究[1-3, 9-16], 对其增强增韧机理也进行了深入探讨。针对刚性聚合物粒子所起的增韧作用, 目前较为成熟的理论是"冷拉"机理和"空穴增韧"机理。这些理论提出后, 均已得到试验的支持。Kurauchi 和 Ohta 对 PC/ABS 和 PC/AS 聚合物体

收稿日期: 2006-10-17; 收修改稿日期: 2006-11-24
基金项目: 北京市教育委员会共建项目建设计划项目(SYS10006041)
通讯作者: 沈志刚, 教授, 只要研究方向为: 微纳米颗粒的制备与应用研究 E-mail: shenzhg@buaa.edu.cn

系样品进行微观分析后，认为变形的 PC/ ABS 和 PC/ AS 共混体系中均不存在银纹结构，但分散相的刚性有机颗粒发生了伸长变形，与此同时，粒子周围的PC 基体因协同效应也发生了较大变形，因此，他们认为分散的脆性粒子在基体的作用下，发生了脆韧转变，出现“冷拉”，正是这种冷拉过程吸收了大量能量，使得基体材料韧性提高[9，10]。王建民等在试验中发现相容性不好的PS/ PVC 体系中，PS 粒子周围出现明显的空穴，体系受进一步拉伸时，空穴被拉长，在此试验结果上，提出脆性聚合物增韧体系中可能存在空穴增韧机理[17]。王珂等在对 PP/ $BaSO_4$ 复合体系的断裂韧性进行研究时，也发现在断口表面上，$BaSO_4$ 粒子脱黏所产生的空穴遍布于复合体系裂纹引发区的表面，基体发生了明显的拉伸变形，并形成了大量的须根状撕裂带，这是对空穴增韧理论有力的试验支持[18]。

对于刚性无机颗粒在聚合物中所起的作用，由于其模量比聚合物材料大两个量级，在聚合物材料中受力时基本不发生变形，不可能产生冷拉，因此冷拉机理不再适用。但是，当界面结合不好时，空穴增韧机理可以适用。此外，能量耗散理论[19]被较为广泛地用于解释刚性颗粒对聚合物材料的增强增韧。Sue 使用 TOM 观察 PP 的破坏区，认为银纹是其主要能量耗散机制，同时采用 TOM 观察 iPP/ Noryl 复合体系的破坏区，发现加入刚性颗粒后其银纹数量明显增加，并且观察到银纹和填料颗粒有关联，大多数银纹看起来起源和终止于填料颗粒，该试验结果从静态的角度对上述能量耗散理论提供了有力支持[1]。本文作者重点从动态角度观察了复合材料试样受力过程中的能量耗散过程，包括加入无机颗粒后复合材料中银纹数量的增加情况和观察裂纹的引发及扩展过程，力求从复合材料受力裂纹的动态变化过程为上述能量耗散理论提供试验支持。

本文中对空心微珠颗粒填充改性聚丙烯复合材料进行了显微原位拉伸观察试验，对复合材料试样在受拉伸过程中裂纹的产生、发展、终止和破坏行为进行了原位观察分析。试验结果发现，分散相颗粒能有效地引发大量微小裂纹，吸收大量能量，并可以成功地阻碍小裂纹的扩展，使裂纹不致形成破坏性开裂，改善复合材料的韧性，同时使复合材料的强度得到改善。本文中微观观察试验结果为现有的无机刚性颗粒在聚合物中作用的能量耗散理论提供了有力的试验支持。

1　实验部分

1.1　主要原材料

聚丙烯基体树脂选用北京燕山石化股份有限公司提供的聚丙烯粉料(PP，燕山石化2401)，类型为拉丝级粉料。产品性能参数如下：熔融指数 MI = 2.5 g/ 10 min，ρ= 910 kg/ m^3，拉伸强度为33 MPa，弯曲模量为1700 MPa。空心微珠填料选用深圳空微特种材料有限公司的粉煤灰空心微珠超细颗粒，平均粒径为2 μm 和5 μm，密度为2.4×10^3 kg/ m^3。空心微珠填料的表面改性处理剂选用硅烷偶联剂 A151，北京化学试剂公司生产。溶剂为无水乙醇，北京化学试剂厂生产。

1.2　复合材料制备工艺流程

空心微珠/ 聚丙烯复合材料的制备工艺流程如图1 所示。首先精选经气流方法分选的平均粒径为2 μm 和5 μm 的粉煤灰空心微珠；然后采用气溶胶表面改性设备(PSM-30，北京航空航天大学自制)对粉煤灰空心微珠的表面改性处理：表面处理工艺参数为温度110 ℃，压力0.06 MPa，改性剂溶剂为酒精，改性剂浓度为25 %，改性剂用量为1 %，改性剂种类为硅烷 A151；同时 PP 粉料在80 ℃下烘干3 h；改性后的空心微珠和烘干后的PP 在室温下用高速混合机(GH-10A，北京市塑料机械厂)混合3 ～5 min；经混合后的PP 材料(填加量为0 ～30 %，质量分数，下同)在单螺杆挤出机(SJ-45J，北京英特塑料机械厂出产)中挤出成丝状，挤出温度为200 ℃；丝状PP 复合材料被切碎成颗粒状；经干燥后用单螺杆注射成型机(SZ-60A，宁波塑料机械厂)注射成型，注射温度为220 ℃；测试试样(缺口冲击、拉伸、弯曲试样)经过人工修边、打磨处理。

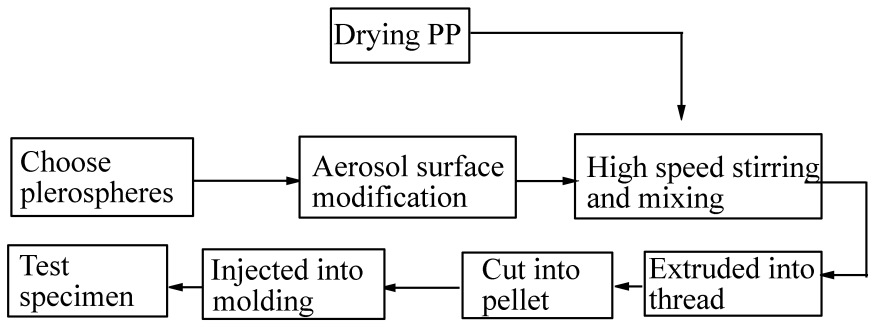


图1　空心微珠/ PP 复合材料制备工艺流程

Fig.1　The process of the preparation for fly ash plerospheres / PP composites

1.3 力学性能测试与分析方法

试验中，主要测试了纯 PP 以及空心微珠/ PP 复合材料的冲击性能、拉伸性能和弯曲性能。采用摇摆式冲击试验机（型号：40/10 kg·cm，德国）测量复合材料的缺口冲击强度（GB/T 1043-1993），试验温度为-20 ℃和20 ℃。采用万能电子强力试验机（型号：DSS-500，日本岛津）在室温下测试复合材料的拉伸模量、拉伸强度（GB/T 1040-1992）和弯曲模量、弯曲强度（GB 1042-79）。同时，在显微原位拉伸试验台上（中国科学院力学所自制）对复合材料试样进行显微拉伸，并用扫描电镜（型号：S-570，日本日立公司）对试样进行实时微观观察。为了清楚地观察到复合材料试样受力面上颗粒与周围基体之间的微观形态，对试样表面进行了打磨、抛光处理，并对试样表面进行喷金。

2 试验结果与讨论

2.1 空心微珠/聚丙烯复合材料的力学性能

图2 所示为填充经表面改性处理的空心微珠颗粒后，聚丙烯复合材料的缺口冲击强度，试验中空心微珠填加量为0～30%，试验温度-20 ℃和20 ℃。加入空心微珠颗粒后，聚丙烯复合材料的缺口冲击强度在低温和常温状态下均得到明显改善，在填加空心微珠质量分数仅10%时，缺口冲击强度都明显得到了改善。在20 ℃下，当空心微珠含量为20%时，缺口冲击强度进一步得到了改善并达到了最大值，与纯 PP 相比增加了28%；当填充量为30%时，缺口冲击强度降到大约为填充量为10%时的值。从冲击性能的变化来看：随着空心微珠质量分数的增加，复合材料的冲击性能并不是线性增加的，并且存在最佳填充量。2 μm 空心微珠/聚丙烯复合材料的冲击性能明显比5 μm 空心微珠/聚丙烯复合材料好，也就是说空心微珠越细，复合材料的冲击性能越好。

图3 所示为填充经表面改性处理的空心微珠颗粒后，聚丙烯复合材料的拉伸和弯曲性能变化曲线。从这些试验结果可见，聚丙烯材料中加入空心微珠颗粒后拉伸性能和弯曲性能都有明显的改善，并且随着空心微珠颗粒含量的增加，复合材料的拉伸弯曲性能不断提高。从图3(a) 可以看出：随着空心微珠含量的增加，聚丙烯复合材料的拉伸模量迅速增加，当填充量为30%时，拉伸模量达到最大值，比纯 PP 提高了80%。与冲击性能相似，2 μm 空心微珠/聚丙烯复合材料的拉伸和弯曲性能明显比5 μm 空心微珠/聚丙烯复合材料好，即空心微珠越细，复合材料的拉伸弯曲性能越好。

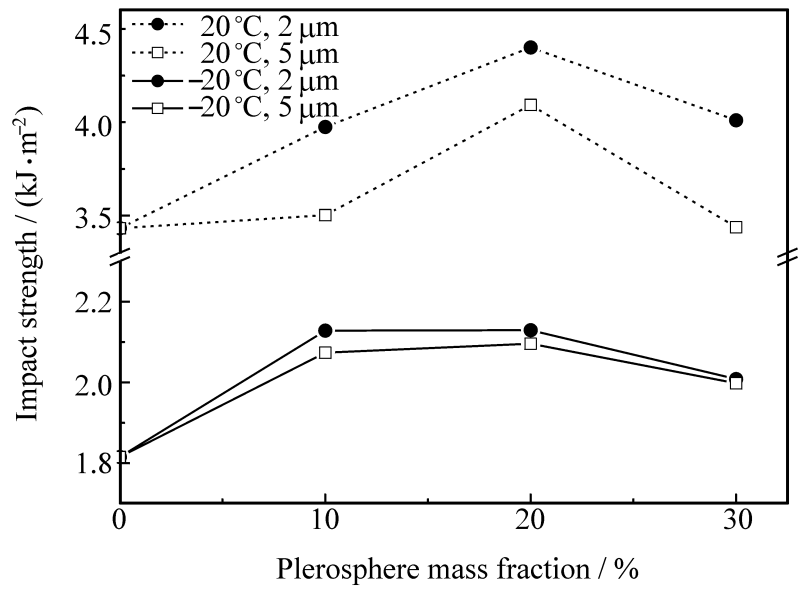


图2 空心微珠填充 PP 复合材料的缺口冲击性能

Fig.2 Notch impact strength of the plerospheres/PP composites

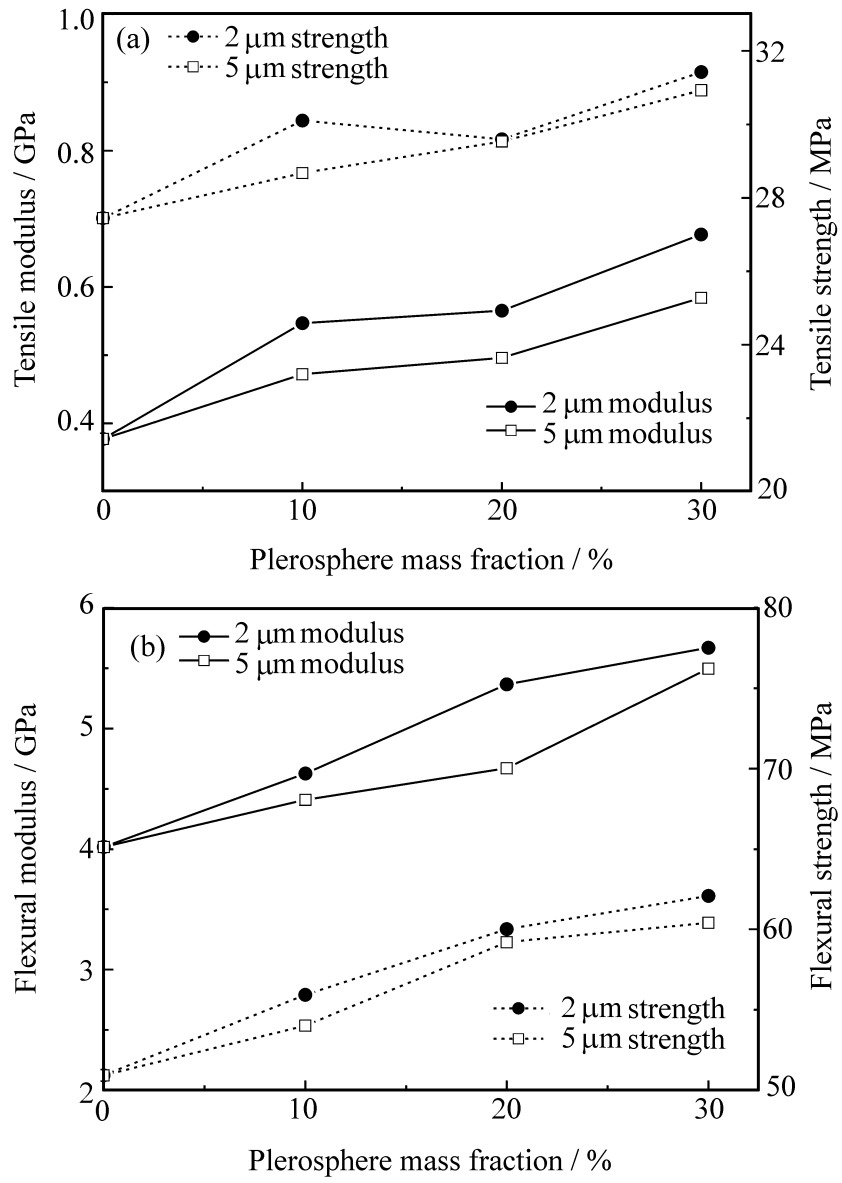


图3 空心微珠填充 PP 复合材料的拉伸性能和弯曲性能

Fig.3 Tensile and flexural properties of the plerospheres/PP composites

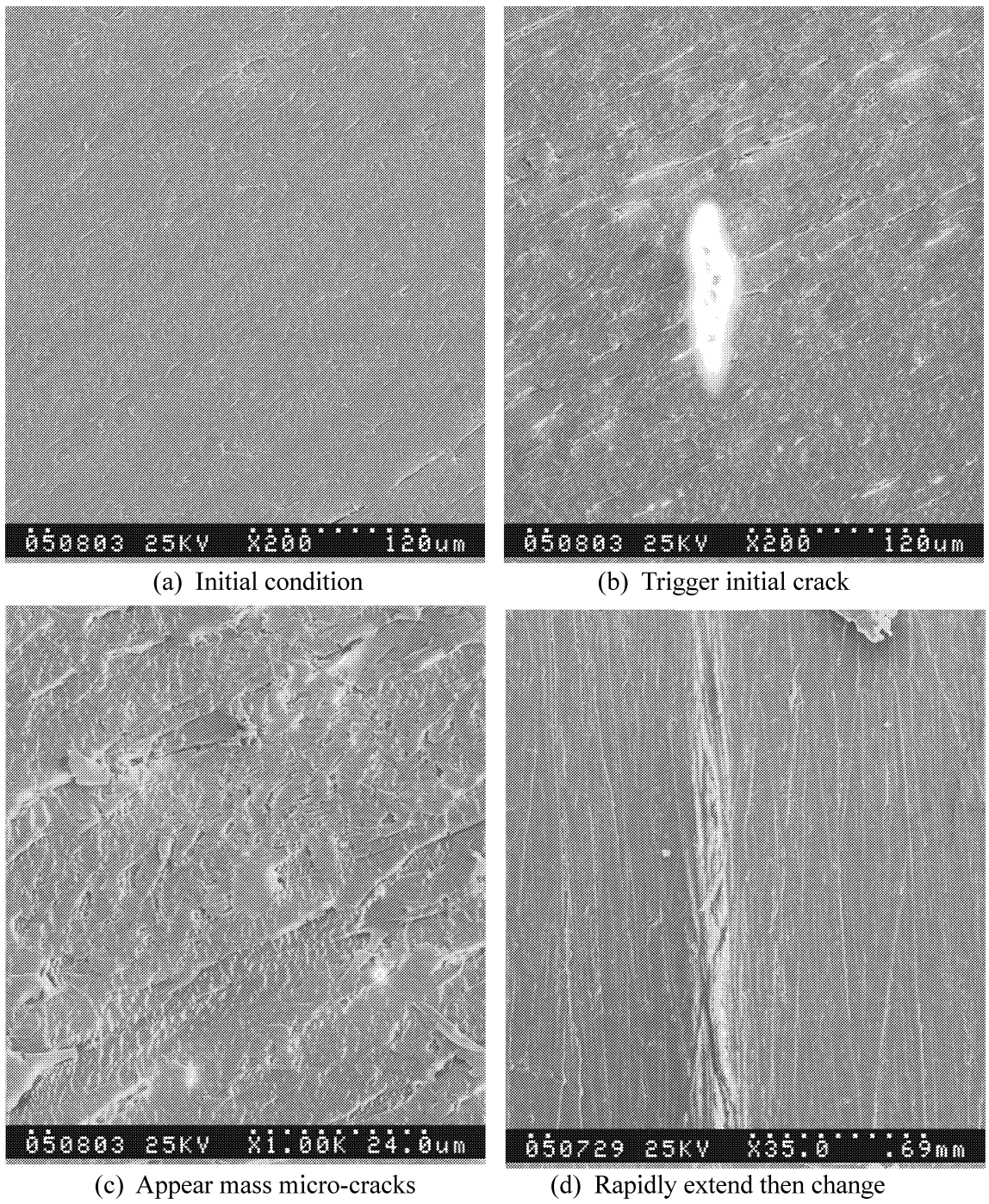
2.2 空心微珠/聚丙烯复合材料的显微原位拉伸观察分析

由以上力学性能试验结果可见，无机刚性颗粒

空心微珠加入聚丙烯材料后，复合材料的韧性、刚性和强度均同时得到了改善。产生这样结果的原因首先取决于空心微珠颗粒材料本身的优异性能。空心微珠是一种粒径细小的球形颗粒，其球形率可达95％以上，本身具有很高的强度和硬度。所以，当空心微珠颗粒作为填料加入到聚合物材料中时，与基体接触面积大，结合好，细小的分散相粒子能引发大量的应力集中，诱发大量银纹产生，却不至于形成材料内部薄弱点，而分散相颗粒本身的高强度可以使空心微珠材料参与复合材料共同抵抗外力，改善基体材料的性能。

图4 是纯PP 材料在施加外加拉伸载荷时，材料微观变化的系列扫描电镜照片。纯PP 基体试样在未施加载荷时，表面光滑平整，如图4(a) 所示；当对其缓慢施加载荷，在初始一段时间里，材料在电镜观察下没有任何变化，仍保持与图4(a) 相同；继续施加载荷，在一定载荷下，材料开始产生裂纹，此裂纹尺寸往往较大，如图4(b) 所示；继而大量裂纹产生，如图4(c) 所示；并迅速扩展成大裂纹，如图4(d) 所示，并导致材料破坏。

图5 所示为填加颗粒大小5 μm、质量分数为20％的空心微珠/PP 复合材料在施加外加拉伸载荷时，材料微观变化的系列扫描电镜照片。在未施加载荷时，空心微珠/PP 复合材料试样表面也很平滑，并可以清晰看到很多空心微珠颗粒均匀分布在PP 基体中，如图5(a) 所示，由于试样经过打磨抛光处理，很多空心微珠被磨破，已经露出其内部的空心结构；对其缓慢施加载荷，与纯PP 材料相同，在初始一段时间内，试样表面在电镜观察下没有任何变化；继续施加载荷，空心微珠颗粒周围首先产生微小裂纹，如图5(b) 所示，并伴有颗粒与基体界面的部分脱黏现象发生，如图5(b) 、图5(c) 中发亮

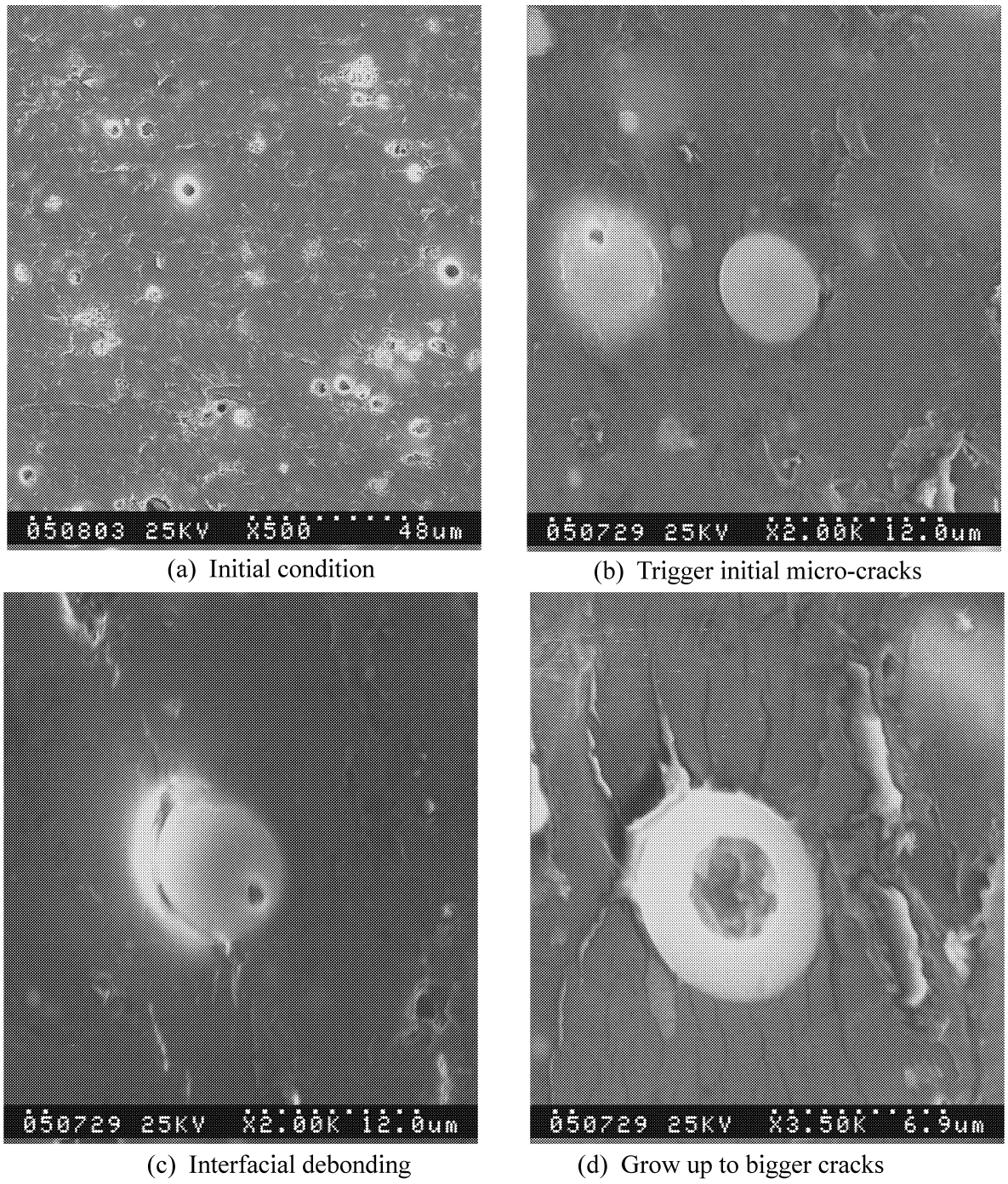


(a) Initial condition　(b) Trigger initial crack

(c) Appear mass micro-cracks　(d) Rapidly extend then change

图4　纯PP 材料的原位拉伸观察试验SEM 照片

Fig.4　SEM micrographs for the in situ observation of pure PP



(a) Initial condition (b) Trigger initial micro-cracks

(c) Interfacial debonding (d) Grow up to bigger cracks

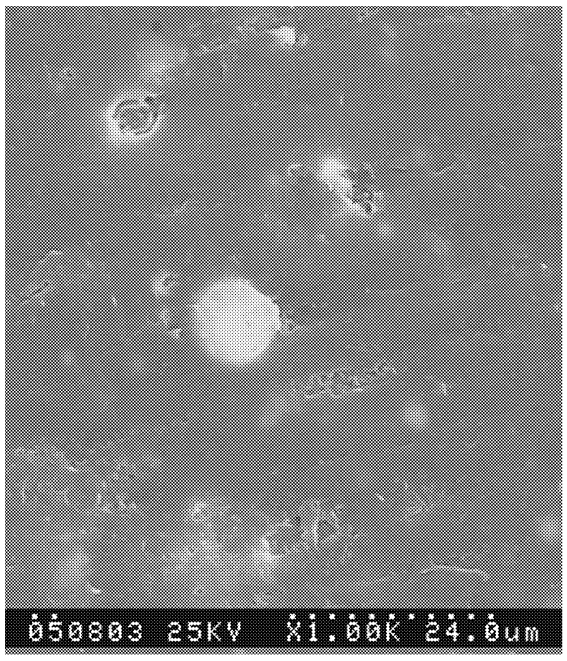
图5 空心微珠/PP复合材料的原位拉伸观察试验SEM照片

Fig.5 SEM micrographs for the in situ observation of the plerospheres/PP composites

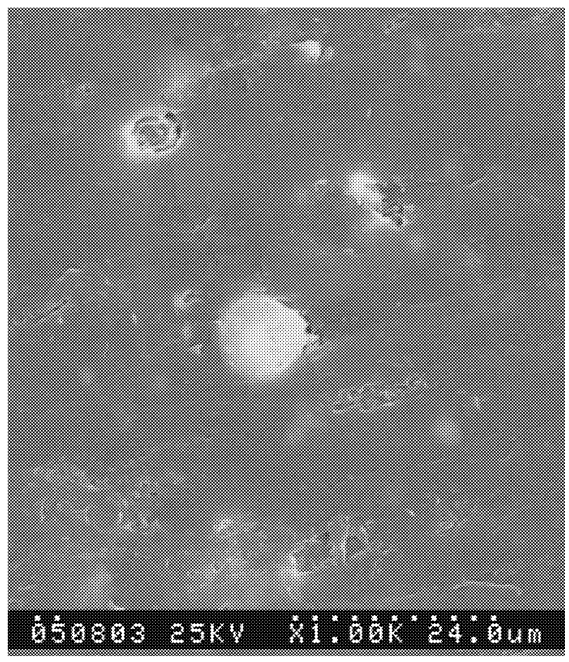
的部位；再继续增大载荷，颗粒周围的小裂纹数量迅速增多，并开始长大，如图5(d)所示；随着载荷的继续增加，复合材料的裂纹发生大量取向，并从侧面的试样缺陷处出现开口，濒临破坏。

为了进一步观察空心微珠颗粒周围聚合物基体的微观形态变化，本试验对填加5 μm，20%空心微珠复合材料中的单个空心微珠进行追踪观察试验，其微观观察的SEM照片如图6所示。图6(a)为未施加载荷的单个颗粒及其附近基体的初始状态；对其缓慢施加载荷，一定阶段内其扫描电镜下的微观形态无变化；继续施加载荷，颗粒与基体的界面处有一点点小开口产生，并且沿着微珠边缘有很轻微的两三条痕迹，疑似小裂纹将要产生，如图6(b)所示；当载荷继续增加时，颗粒与基体界面处的开口长大了一些，同时沿着微珠边缘产生了很多小裂纹，如图6(c)所示；当载荷继续增加时，小裂纹数量大量增多，并且很明显地可以看到小裂纹是从开始于一个微珠颗粒并终止于其它的微珠颗粒，如图6(d)所示；继续加载，微珠周围变化不大，并未迅速扩展成大裂纹，追踪结束。

由以上对纯PP和空心微珠/PP材料拉伸过程的原位拉伸试验观察分析可见，纯PP基体在受到外力破坏时，会直接产生较大尺寸的裂纹，并随着外加载荷的增大迅速扩展成破坏性裂纹。而加入了空心微珠颗粒的聚丙烯复合材料在受到外力时，首先在分散相颗粒周围产生大量小裂纹，吸收变形功，随着外加载荷的继续增加，裂纹开始扩展，但是当裂纹在扩展的过程中遇到其它颗粒后就发生终止，或者裂纹发生支化，变为更多的小裂纹，而没有直接发展成大的破坏性裂纹。同时，复合材料在受外载荷过程中，颗粒与界面处因外力作用而发生了部分脱黏现象，会帮助钝化裂纹的扩展，而促进



(a) Initial condition



(b) Interfacial debonding

(c) Form micro-cracks

(d) Terminate to another particles

图6　追踪单个颗粒的原位观察SEM 照片

Fig.6　SEM micrographs for the in situ observation of the single particle in the composites

裂纹的终止。这些过程都消耗了大量能量，使材料性能明显提高。由以上分析可见，当复合材料受外载荷作用时，空心微珠颗粒在PP 基体中所引发的能量耗散机制，是PP 复合材料性能得到改善的主要机理。

3　结　论

(1) 经过表面改性处理后的空心微珠颗粒加入到PP 材料中，可以明显改善PP 材料的缺口冲击性能、拉伸性能和弯曲性能，复合材料的韧性、刚性和强度同时得到改善。

(2) 对PP 以及空心微珠/PP 材料试样进行显微原位拉伸试验，结果显示，纯PP 材料在受到外力作用时，会直接产生大尺寸裂纹，并在外载荷增大时迅速扩展成破坏性裂纹。加入空心微珠颗粒后的PP 材料在受到外力作用时，由于细小的空心微珠颗粒的存在，诱发大量微小裂纹产生，吸收大量能量；在外载荷增大时，小裂纹扩展过程中遇到细小的颗粒，会发生终止或支化，而颗粒与基体之间的部分界面脱黏也起到了阻止裂纹扩展的作用，这些都阻碍和延缓了材料中的裂纹发展成破坏性大裂纹的可能，使得聚合物材料的性能得到明显改善。

(3) 显微原位拉伸试验结果说明，复合材料受外载荷作用时，空心微珠颗粒在PP 基体中所引发的能量耗散机制，是PP 复合材料性能得到改善的主要机理。

(4) 本文中显微原位拉伸观察试验结果为现有的无机刚性颗粒在聚合物中作用的能量耗散理论提供了有力的试验支持。

参考文献:

[1] Wei Guangxue, Sue H J, Chu J, Huang Chengya, Gong Kecheng. Toughening and strengthening of polypropylene

using the rigid-rigid polymer toughening concept Ⅱ: Toughening mechanisms investigation [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(3): 555-566.

[2] 吴其晔, 姜忠文, 郭红革, 徐 晖, 姜铁竹. 少量PS对PVC/CPE/PE共混体系性能的影响[J]. 青岛化工学院学报, 1994, 15(2): 106-111.
Wu Qiye, Jiang Zhongwen, Guo Hongge, Xu Hui, Jiang Tiezhu. Influences of small amount PS on properties of PVC/CPE/PE blends [J]. Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology, 1994, 15(2): 106-111.

[3] 梁基照. HDPE/$CaCO_3$复合材料的力学和热性能[J]. 塑料, 1999, 28(5): 45-47.
Liang Jizhao. Mechanical and thermal properties of HDPE/$CaCO_3$ composite [J]. Plastics, 1999, 28(5): 45-47.

[4] 胡圣飞, 严海标, 王燕舞, 杜志云. 纳米级$CaCO_3$填充PVC/CPE复合材料研究[J]. 塑料工业, 2000, 28(1): 14-15.
Hu Shengfei, Yan Haibiao, Wang Yanwu, Du Zhiyun. Study of filling of PVC/CPE composite by nano-$CaCO_3$[J]. China Plastics Industry, 2000, 28(1): 14-15.

[5] 胡圣飞, 彭少贤, 应继儒, 杜志云. 高强度聚氯乙烯共混材料研制[J]. 工程塑料应用, 2000, 28(2): 1-2.
Hu Shengfei, Peng Shaoxian, Ying Jiru, Du Zhiyun. Development of high strength PVC composite [J]. Engineering Plastics Application, 2000, 28(2): 1-2.

[6] Wang Mingzhu, Shen Zhigang, Cai Chujiang, Ma Shulin, Xing Yushan. Experimental investigations of polypropylene and poly (vinyl chloride) composites filled with plerospheres [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(4): 126-131.

[7] 沈志刚, 王明珠, 麻树林, 邢玉山. 空心微珠填充聚丙烯复合材料的研究[J]. 中国塑料, 2001, 15(8): 32-35.
Shen Zhigang, Wang Mingzhu, Ma Shulin, Xing Yushan. Research of cenosphere filled polypropylene composite [J]. China Plastics, 2001, 15(8): 32-35.

[8] 沈志刚, 王明珠, 麻树林, 邢玉山, 刘承晖, 张 虎, 陈兴儒. 空心微珠改性硬质聚氯乙烯复合材料的应用研究[J]. 中国塑料, 2002, 16(5): 55-57.
Shen Zhigang, Wang Mingzhu, Ma Shulin, Xing Yushan, Liu Chenghui, Zhang Hu, Chen Xingru. Research of PVC-U composite filled with cenospheres [J]. China Plastics, 2002, 16(5): 55-57.

[9] Kurauchi T, Ohta T. Energy absorption in blends of polycarbonate with ABS and SAN [J]. Journal of Material Science, 1984, 19(5): 1699-1709.

[10] ekkers M E J, Hobbs S Y, Watkins V H. Morphology and deformation behaviour of toughened blends of poly (butylenes terephthalate), polycarbonate and poly (phenylene ether) [J]. Polymer, 1991, 32(12): 2150-2154.

[11] oo Kong-Khen, Inoue Takashi, Miyasaka Keizo. Toughened plastics consisting of brittle particles and ductile matrix [J]. Polymer Engineering and Science, 1985, 25(12): 741-746.

[12] i Dongming, Zheng Wenge, Qi Zongneng. The J-integral fracture toughness of PP/$CaCO_3$ composites [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(14): 3753-3758.

[13] u Qiang, Wang Guiheng. Polyethylene toughened by rigid inorganic particles [J]. Polymer Engineering and Science, 1992, 32(2): 94-97.

[14] artczak Z, Argon A S, Cohen R E, Weinberg M. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends Ⅱ: High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles [J]. Polymer, 1999, 40(9): 2347-2365.

[15] 黄 锐, 徐伟平, 郑学晶, 佘 亮, 蔡碧华, 范五一. 纳米级无机粒子对聚乙烯的增强与增韧[J]. 塑料工业, 1997, 25(3): 106-108.
Huang Rui, Xu Weiping, Zheng Xuejing, She Liang, Cai Bihua, Fan Wuyi. The reinforcing and toughening of PE by nano-inorganic particles [J]. China Plastics Industry, 1997, 25(3): 106-108.

[16] 卢子兴, 石上路, 邹 波, 寇长河, 张子龙, 李鸿运. 环氧树脂复合泡沫材料的压缩力学性能[J]. 复合材料学报, 2005, 22(4): 17-22.
Lu Zixing, Shi Shanglu, Zou bo, Kou Changhe, Zhang Zilong, Li Hongyun. Compressive behavior of epoxy syntactic foam [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(4): 17-22.

[17] 王建民, 侯 斌, 李凤岭, 常旭升, 延 燕. 脆性塑料PS对PVC的增韧[J]. 塑料工业, 1997, 25(6): 92-94.
Wang Jianmin, Hou Bin, Li Fengling, Chang Xusheng, Yan Yan. Toughening of PVC by brittle PS [J]. China Plastics Industry, 1997, 25(6): 92-94.

[18] 王 珂, 吴景深, 曾汉民. 刚性粒子增韧聚合体系的研究发展[J]. 材料科学与工程, 2001, 19(3): 15-23.
Wang Ke, Wu Jingshen, Zeng Hanmin. Progresses in the toughening of polymers with rigid particles [J]. Materials Science and Engineering, 2001, 19(3): 15-23.

[19] 孟季茹, 梁国正, 秦华宇, 赵 磊. 刚性粒子增韧增强聚合物的研究概况[J]. 塑料, 2002, 31(2): 47-50.
Meng Jiru, Liang Guozheng, Qin Huayu, Zhao Lei. Toughening and reinforcing effect of rigid fillers for polymers [J]. Plastics, 2002, 31(2): 47-50.