

二次电子衬度曲线法研究 PVC/MBS 共混物断面的分形特征*

陈旭东** 牛永平

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

沈家瑞

(华南理工大学高分子材料科学与工程系 广州 510641)

摘 要 利用二次电子衬度曲线法测定了聚氯乙烯/甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(PVC/MBS)共混物冲击断面的形貌特征及对应的分形维数值.结果表明,材料的断口或微观结构并不是严格的分形结构,这种自相似性仅存在于一定尺码范围内,不同断面形貌特征所对应的分形维数测量值不同,随着 MBS 用量增加, PVC/MBS 共混物缺口冲击强度随满足自相似原理的形貌特征所对应的分形维数值增大而增大.本文从理论上讨论了材料断裂韧性与分形维数的关系.

关键词 PVC, MBS, 断面形貌, 分形, 二次电子衬度曲线

断口分析是将材料宏观力学行为与微观机制联系起来的有效手段,在对材料断面的传统分析中,只能定性说明断口形貌是脆性、韧性或两者的混合形式,材料断面的定量分析已成为材料变形和断裂研究不可缺少的部分,但是到目前为止还没有一种很好的方法来定量描述断面的特征.相对的,分形理论应用于断裂面表征具有独特的特点.分形理论的研究对象是自然界和非线性系统中出现的不光滑和不规则的几何形体,以及社会活动中广泛存在的无序(不规则)而且具有自相似的系统^[1],其自创立以来,已广泛应用于各个学科领域.在材料科学领域,分形理论的研究主要在金属、矿物类材料^[2,3].虽然分形理论应用于高分子科学的起步较晚,总的来说处于探索阶段,但已取得一些成果,并越来越引起人们的关注^[4,5].但是,用分形方法对材料断面进行定量分析还有待进一步深入研究.目前采用对材料断面进行定量分析的分形方法通常是小岛法^[6],所得的断面分形维数与断面的粗糙度成反比关系,并不是表征材料断面粗糙度的量度,而只能证实材料断面是一种近似自相似性质的分形结构,因此测得的结果仅仅是一种分形结构的参量. MBS 树脂主要作为 PVC 改性剂,以提高 PVC 抗冲性能、耐寒性和加工流动性,又可保证 PVC/MBS 共混物的透明性, PVC/MBS 共混物广泛用于耐抗冲管材、板材、设备仪表外壳以及各种透明材料.本文通过利用二

次电子衬度曲线法分别测定 PVC/MBS 断裂面的真实分维,用分形维数定量描述断面的粗糙程度,考察了分形维数参量与材料冲击性能的关系,并从材料力学的角度讨论了材料断裂韧性与断面分维的关系.

1 实验部分

1.1 原料及仪器

PVC 树脂, SG-5 型, 包头第一化工厂. 交联核壳结构 MBS, 本实验室合成^[7]. 钨/锌复合热稳定剂, TV8831, 日本旭化成株式会社. 扫描电镜 (SEM), Hitachi-430, 日本日立公司. 图像分析仪, KS-1, 德国 Kaiser 公司. Charpy 冲击试验机, XJC-4 型, 河北承德试验机厂.

1.2 试样制备

称取 PVC 树脂, MBS 及 TV8831、硬脂酸甘油酯、低分子量聚乙烯 (LMPE), 均匀混合后经双螺杆挤出机挤出造粒, 注塑成标准测试样条.

1.3 PVC/MBS 共混物抗冲强度测试

按照 GB1043-79 标准, 用 XJC-4 型 Charpy 冲击试验机测样品的冲击, 实验温度为 20℃.

1.4 二次衬度曲线法测断面分维

在缺口冲击断面上镀金, 然后用 SEM 拍摄二次电子衬度曲线. 拍摄二次电子衬度曲线时, 曲线形状及质量受许多因素影响^[8]. 为使拍摄的二次电子衬度曲线具有可比性, SEM 所有工作参数都

为恒值,并根据 PVC/MBS 共混物主要为轻元素的特点,选用较低的加速电压。

二次电子衬度曲线沿试样纵向(平行于裂纹扩展方向)和横向(垂直于裂纹扩展方向)分别连续在 4 个视域上拍摄二次电子衬度曲线,作为平行于和垂直于裂纹扩展方向的分形维数测量依据。

2 结果与讨论

2.1 理论基础

二次电子衬度曲线法测材料断面的基本设想是用扫描电子显微镜直接拍摄样品表面的二次电子形貌像,再用计算机图像处理系统对表面形貌提取获得灰度值阴影边界,用阴影边界线的分维 D_f 来表征表面的无规粗糙度。

SEM 二次电子形貌像主要反映固体表面的三维形貌特征。SEM 工作参数恒定的情况下,表面二次电子发射量与电子束对固体表面法线夹角 θ 的余弦倒数 $1/\cos\theta$ 成正比,即二次电子信号强度 I_s 与发射电子束强度 I_p 的关系为^[9]:

$$I_s = KI_p / \cos\theta \quad (1)$$

式中 I_p 为入射电子强度,其值为常数。断面不同程度的凹凸起伏,使入射电子束呈不同程度的倾斜,因而由各相应微区发射的二次电子量也不相同,从而导致显像管上对应的亮度差异。实际上断面可被视为由大量不同尺寸及角度的小平面构成,每一小平面产生的二次电子强度决定于其入射电子束间的夹角。

虽然二次电子衬度曲线表征的是断面法线与入射电子束间夹角 θ 的变化而不是断面的起伏程度,但对一定断面, θ 角度的变化是断面起伏程度的结果: $\sin\theta_i = \Delta h_i / \sqrt{a}$, Δh_i 为断面起伏高度, a 为小平面平均尺寸。因此二次电子衬度曲线的变化,可被视为断面轮廓剖面线的表征,用于测量断面的粗糙度。在统计意义上,我们视粗糙表面的不规则程度与 SEM 图象衬度值的差异二者区域分布的不规则程度是一致的。分形的表面必然产生分形的 SEM 衬度值的阴影,等衬度值阴影边界分维与表面分维存在着统计意义上的对应关系。

不规则曲线的测量长度取决于测量码尺 η 的大小, η 越小,测得的曲线越长,分形曲线长度 $L(\eta)$ 与测量码尺 η 间的关系为^[10]:

$$L(\eta) = L_0 \eta^{(1-D)} \quad (2)$$

以上分形曲线的投影长 L' 除(2)式得:

$$R_L(\eta) = \frac{L_0}{L'} \eta^{(1-D)} = R_0 \eta^{(1-D)} \quad (3)$$

由(3)式可知,以不同的测量码尺测定二次电子衬度曲线长度,可求得分形维数 D_f 。

2.2 分形维数的计算

图 1 为 PVC 及 PVC/MBS 共混物断面的 SEM 照片,从图 1 可以看出,纯 PVC 为典型的脆性断裂,断口形貌呈典型的岩石层状断口;PVC/MBS 共混物冲击断面上表现出韧性断裂特征的大形变,甚至还可以看到形状大小不规则的“根须”以及韧窝出现。

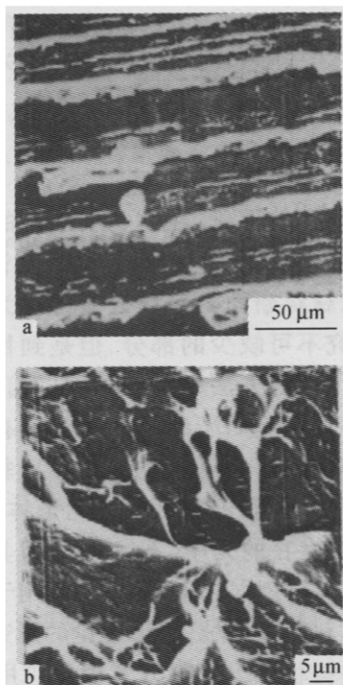


Fig. 1 SEM photographs of PVC and PVC/MBS blend fracture surface

a) Pure PVC; b) PVC/MBS = 100/12 (by weight)

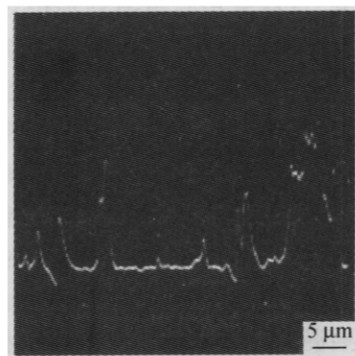


Fig. 2 The secondary electron line of fracture surface for PVC/MBS blend

PCV/MBS 共混物断裂面的二次电子衬度曲线如图 2 所示,PCV/MBS 共混物断裂面的二次电

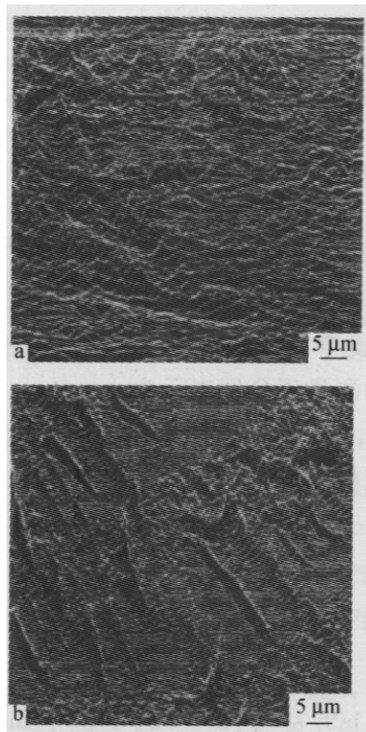


Fig. 3 The stereophotograph of secondary electron line for PVC/MBS blend
a)Parallel direction with the direction of crack extension;
b) Vertical direction with the direction of crack extension

子衬度曲线的立体图如图 3 所示,其中图 3(a)为平行裂纹扩展方向的二次电子衬度曲线的立体图,图 3(b)为垂直裂纹扩展方向的二次电子衬度曲线的立体图.用图象分析系统处理摄得的二次电子衬度曲线(图 2),在所测量标尺范围内,双对数坐标上,二次电子衬度曲线的线性粗糙度参数 $R_L(\eta)$ 与测量码尺 η 之间的关系如图 4 所示.

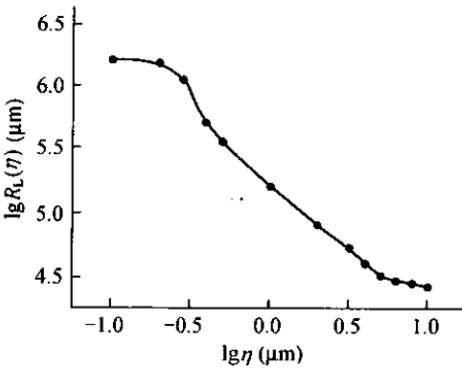


Fig. 4 The relationship between $\lg R_L(\eta)$ and $\lg \eta$

本实验中发现,当测量码尺小于 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 时, $\lg R_L(\eta)$ 与 $\lg \eta$ 不呈线性关系,而当测量码尺大于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 时, $\lg R_L(\eta)$ 与 $\lg \eta$ 也不呈线性关系,只有测量码尺在 $0.3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 范围内, $\lg R_L(\eta)$ 与 $\lg \eta$ 呈线性关系,测量码尺过大或过小时, $\lg R_L(\eta)$ 与 $\lg \eta$

曲线的数据点都偏离直线.在测量分维时应取 $\lg R_L(\eta)-\lg \eta$ 数据点的直线部分,设其斜率为 k , 则断面分维为 $D=1-k$.由图 4 说明在 $0.3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 测量码尺范围内,体系具有自相似性,超出此区域则不具有自相似性,也就是不能认为是分形体系.这个具有自相似性的取值范围也称为无标度域.文献[8]也曾报道典型的材料剖面粗糙度参数与测量码尺的关系在双对数坐标上呈完整的倒“S”形曲线.这也说明材料的断口或微观结构并不是严格的分形结构,这种不严格的自相似性仅存在于一定尺码范围内.通过一系列类似图 4 曲线求出.纯 PVC 和不同 MBS 用量的 PVC/MBS 共混物合金的断面的分维数值列于表 1.

Table 1 Fractal dimension values on different fractal surfaces for PVC/MBS blends

PVC/MBS (by weight)	$D_{//}$	$D_{\perp}$	$D_{//}+D_{\perp}$	Notch impact strength (kJ/M^2)
100/0	1.08	1.12	2.20	4.20
100/2	1.17	1.22	2.39	5.61
100/4	1.28	1.29	2.57	8.97
100/6	1.38	1.35	2.73	12.30
100/9	1.46	1.42	2.88	28.26
100/12	1.56	1.51	3.07	43.35

表 1 的结果表明,纯 MBS 和 MBS 含量少时(少于 4 份),平行裂纹扩展方向测得的分形维数 $D_{//}$ 小于垂直裂纹扩展方向的分维值 $D_{\perp}$,但总的来说,随着 MBS 用量增加, $D_{//}+D_{\perp}$ 增大.这是因为材料韧性较低时,往往形成河流花样的断裂,沿裂纹扩展方向的断裂表面较为平坦,即裂纹扩展步长较大;而垂直裂纹扩展方向形成许多小的台阶,就剖面轮廓粗糙度而言,垂直裂纹扩展方向大于平行裂纹扩展方向,这就是材料韧性低时 $D_{//}<D_{\perp}$ 的原因.当 MBS 含量增大,PVC/MBS 共混物韧性较高时,沿裂纹扩展方向出现韧窝断裂,裂纹扩展的步长相对减小,粗糙度增加;而垂直裂纹扩展方向,产生塑性形变相互之间有一定的协调作用,使剖面起伏较小,粗糙度较低,这可能正是 MBS 含量高时 $D_{//}>D_{\perp}$ 的原因.

PVC/MBS 断面的分形维数和冲击强度的关系如图 5 所示,由图 5 可以看出,随着 MBS 用量增加,PVC/MBS 冲击强度增大,断面的分形维数增大,断口粗糙度增大,在图 5 中在分形维数为 2.73 左右时,材料的冲击强度急剧升高,这对应于在 MBS 用量增大时,材料冲击强度急剧升高的

变化.因此,即材料韧性增加,断面分维数增大.

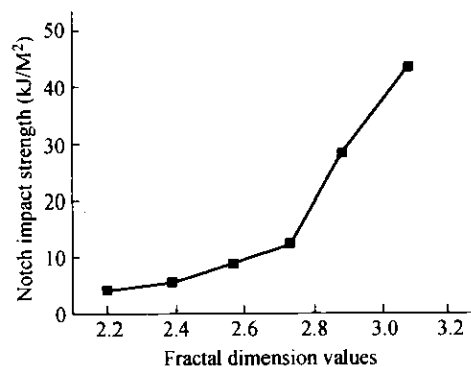


Fig. 5 Relationship between notch impact strength and fractal dimension values of fracture surface for PVC/MBS blends

2.3 材料断裂韧性与分维的关系

材料的裂纹扩展必须满足 Griffith 能量平衡理论的判据^[11]:

$$G = 2\gamma, \quad (4)$$

式中 γ_s 是材料单位面积上表面能,称为比表面能, G 是裂纹扩展过程理想弹性体的弹性能释放率,是裂纹扩展的推动力,故称为临界裂纹扩展力.这是对理想弹性得到的判据.对 PVC/MBS 塑料合金来说,由于在裂纹尖端区域总是要发生或多或少的塑性变形,因而在形成新的裂纹表面时,不但有表面能的增加,而且还要对塑性变形提供变形功,用一个有效功 γ_p 代替 γ_s ,则方程(4)式修改为:

$$G = 2\gamma_p. \quad (5)$$

在传统的断裂力学中,总是把裂纹看作是一条直线,把断裂看成平坦的二维平面,在对象玻璃那样的脆性材料大致如此.对象 PVC/MBS 这样的高分子材料则不同,其断裂表面是粗糙而不规则的.断口表面的真实面积大于按平坦光滑平面所得到的表观面积.单位厚度试样断裂表面的真实面积应为 $[L(\epsilon)/L_0(\epsilon)]$,这里 $L(\epsilon)$ 和 $L_0(\epsilon)$ 分别是裂纹扩展的不规则路径和直线路线的长度. ϵ 是测量裂纹时的码尺长度.由于 $L(\epsilon)$ 具有分形性质,所以 $L(\epsilon)$ 与码尺的长度 ϵ 有关.与传统断裂

力学中把裂纹简化为二维平面上的一条直线不同,这里,对式(5)进行如下修改:

$$G = 2L(\epsilon)\gamma_p/L_0(\epsilon) \quad (6)$$

根据分形定义得到曲线的总长度:

$$L_i(\epsilon_i) = \epsilon_i^{1-D_f} \quad (7)$$

式中 D_f 是曲线的分维,这里即为断裂面的分维,而 $L_i(\epsilon_i)$ 即为裂纹扩展的不规则路径的真实长度 $L(\epsilon)$.因此平行和垂直裂纹扩展方向的剖面轮廓线长度的测量值分别表示为:

$$L_1 \propto \epsilon^{1-D_{//}}, \quad L_2 \propto \epsilon^{1-D_{\perp}} \quad (8)$$

每单位试样厚度断裂表面的面积 A 近似等于 L_1 、 L_2 ,选取 ϵ_0 为尺码长度,于是有

$$G \propto L_1 \cdot L_2 \propto \epsilon_0^{[2-(D_{//}+D_{\perp})]} \quad (9)$$

而 $G = \mathfrak{R}^2/E$, $\mathfrak{R}$ 为断裂韧性, E' 为弹性模量,因此:

$$\ln \mathfrak{R} \propto \frac{1}{2} [2 - (D_{//} + D_{\perp})] \ln \epsilon_0 \quad (10)$$

其中, ϵ_0 代表最小步长,通常 $\ln \epsilon_0 < 0 \cdots$, 因此:

$$\ln \mathfrak{R} \propto m [(D_{//} + D_{\perp}) - 2] \quad (11)$$

式中, $m = -\frac{1}{2} \ln \epsilon_0$, 由式(11)可以看出, $D_{//} + D_{\perp}$ 与 $\ln \mathfrak{R}$ 之间的变化关系为 $\mathfrak{R}$ 增大,材料的冲击强度增大,韧性 $D_{//} + D_{\perp}$ 增大,本文的试验证实了这一结论.

综上所述,利用二次电子衬度曲线方法,通过二次电子衬度曲线的线性粗糙度参数 $R_L(\eta)$ 与测量码尺 η 之间的关系,得到了不同 MBS 用量的 PVC/MBS 共混物合金断面的分维数值.随着 MBS 用量增加, PVC/MBS 冲击强度增大,断面的分形维数增大,断口粗糙度增大.即材料韧性增加,断面分维数增大.从材料力学角度,讨论了材料断面分维数与材料断裂韧性的关系,理论推导与实验结果一致.通过大量关于材料断裂表面的分形分析,有可能建立断裂韧性与断裂表面分维数的定量关系,从而可以系统考察分维与材料显微结构及断裂韧性之间的关系.

REFERENCES

- Mandelbrot B B. The Fractal Geometry of Nature. San Francisco: Freeman, 1982. 1 ~ 2
- Xie Heping (谢和平). Fractal Rock Mech(分形-岩石力学导论). Beijing(北京): Science Press (科学出版社), 1997. 28 ~ 30
- Babadagli T, Develi K. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2003, 39(1): 73 ~ 88
- Carpinteri A, Chiaia B, Cornetti P. Materials Science and Engineering A, 2004, 365(1-2): 235 ~ 240

- 5 Jurjiu A, Friedrich Ch, Blumen A. Chemical Physics, 2002, 284(1-2): 221 ~ 231
- 6 Lin Guangming(林光明), Zeng Hanmin(曾汉民), Zhang Mingqiu(章明秋). Acta Material Composite Sina(复合材料学报), 1993, 10(2): 13 ~ 16
- 7 Chen Xudong. Synthesis, Structure and Properties of Controllable Crosslinked Methyl Methacrylate-Butadiene-Styrene Copolymer with Core/Shell Structure. Doctor Dissertation of Southchina Univ of Tech, 1997
- 8 Huang Z H, Tian J F, Wang Z G. Mater Sci Eng, 1989, A118: 19 ~ 24
- 9 Chen Shipu(陈世朴). Electron Microscopic Analysis of Metal(金属电子显微分析). Beijing(北京): Mechanical Industry Press(机械工业出版社), 1982. 170 ~ 172
- 10 Underwood E F, Kingshuk B. Mater Sci Eng, 1986, 80: 1 ~ 14
- 11 Lü Xici(吕锡慈). Strength and Breach of Polymer Materials(高分子材料的强度和破坏). Chengdu(成都): Sichuan Education Press(四川教育出版社), 1988. 206 ~ 210

FRACTAL CHACTERISTICS OF FRACTURE SURFACES OF PVC/MBS BLENDS BY MEANS OF THE SECONDARY ELECTRON LINE METHOD

CHEN Xudong, NIU Yongping

(*Institute of Polymer Science, Sun Yet-sen University, Guangzhou 510275*)

SHEN Jiarui

(*Department of Polymer Materials Science & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510275*)

Abstract The fractured surface morphology and the corresponding fractal dimension of poly(vinyl chloride)/methyl methacrylate-butadiene-styrene copolymer (PVC/MBS) blends were investigated by using the secondary electron line method. The results show that the fracture surface or microstructure of materials is not a strict fractal structure, the self-similarity of the fracture surface only exists in a small range of surveying dimension, and the fractal dimension values for fractured surfaces of different features are different from each other. The notch impact strength of PVC/MBS blends increased with the increase of the MBS amount and the fractal dimension value dominated by the fractured surface with self-similarity. The relationship between the fracture toughness of materials and the fractal dimension value of fractured surfaces was discussed theoretically.

Key words PVC, MBS, Fractured surface morphology, Fractal, Secondary electron line