

·研究简报·

高抗冲聚苯乙烯中银纹的引发与终止*

杨 军 刘景江**

(中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理开放实验室 长春 130022)

关键词 高抗冲聚苯乙烯, 银纹, 橡胶增韧机理

银纹是由孔穴和断裂面间相联结的原纤维组成的微小裂纹, 其中原纤维的体积分数可达40%. 银纹的体积分数与材料的韧性成正比. 银纹化是高抗冲聚苯乙烯(HIPS)在脆化温度以下, 抵抗破坏而消耗外界能量的主要方式. 银纹的产生与材料内部不均一性所导致的应力集中有关. HIPS中的橡胶粒子能够控制银纹在本体中均匀地发展, 这是HIPS高韧性的原因^[1]. HIPS的分散相是由聚丁二烯(PB)为连续相, PS为分散相构成的细胞结构粒子. 通常HIPS中PB的含量为7%~8%, 而细胞结构粒子的体积分数可高达23%, 可见细胞结构粒子内部PS的含量为PB的二倍左右. 同时, 不同的橡胶粒子内部PS分散相的含量, 相区的尺寸以及尺寸分散性是存在差别的, 这导致除了不同橡胶粒子尺寸产生的银纹引发能力的不同外, 还存在粒子结构差异导致的银纹引发和终止能力的不同. Donald和Kramer^[2,3]应用透射电镜对不同形态橡胶粒子在HIPS和ABS中引发银纹的程度进行了比较. 结果表明, 含有包埋物的橡胶粒子在外力作用下, 基本不变形; 而实心橡胶粒子却很容易破坏. 并指出, 为了实现有效的增韧, 应尽量减少无包埋的橡胶粒子, 而且包埋尺寸越小, 数目越多越好. 可见, 橡胶粒子的形态结构对银纹的产生是有影响的. 文献

中^[4,5]往往将这种细胞结构的分散粒子看作实心橡胶粒子, 作为一个整体关注于它们引发和终止银纹的能力, 忽略了对银纹引发和终止部位的研究. HIPS中银纹的引发与终止具有较强的部位选择性, 它们往往发生在细胞结构粒子表面橡胶含量比较丰富的部位, 这种选择性与橡胶粒子的形态结构有关.

1 材料及TEM样品的制备

高抗冲聚苯乙烯(HIPS)为燕山石油化学工业公司产品, 牌号为492J. 注射的哑铃型样条在5mm/min下单轴拉伸至断裂, 中间应力发白部分用于电镜样品制备. 电镜样品制备采用冷冻超薄切片, OsO_4 染色, 透射电镜型号为JEM-2010. 制样时, 切割平面的法线垂直于外力, 切割方向也垂直于外力方向以观察银纹的完整形貌.

图1为HIPS中细胞粒子内部结构及其周围银纹的电镜照片, 其中黑色为橡胶或银纹, 白色为PS相. 由图1a可见, 橡胶粒子内部PB为连续相, PS为分散相, 而且PS相区的大小及数目都是不均匀的. 这些PS包埋物是HIPS制备过程中相反转后包埋于橡胶中的苯乙烯单体继续聚合的产物. 包埋物的存在既提高了橡胶粒子的刚度, 又增加了橡胶相的体积分数, 使少量橡胶的作用得以成倍提高. 拉伸过程中, 橡胶粒子周围生成许多垂

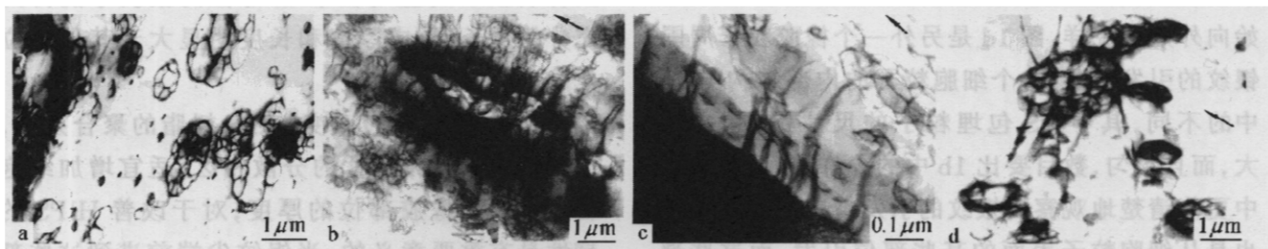


Fig. 1 TEM photos of HIPS particles and crazes Arrows represents the drawing direction

直于外力方向的大尺寸银纹(图 1b). 与有限元模型中粒子引发银纹模型相比较, 细胞粒子周围不是只存在一条银纹带, 而是多条银纹带, 它们沿粒子表面平行排列; 其次银纹并非集中于细胞粒子的赤道线附近, 而且赤道附近银纹的数目并不比其他部位多很多. 这是由于 HIPS 中橡胶粒子的形状并不是规则的球体以及相邻粒子间应力场叠加的影响. 有限元的结果表明粒子表面超过 28° 的位置不能引发银纹^[6], TEM 照片中却看到在更高的纬度上仍有银纹存在. 说明银纹的引发和生长状况只是定性地符合有限元模型所预测的结果. Nauman 等^[7]的分析表明在相邻粒子足够接近的情况下, 由于应力场的叠加, 会在更高纬度的位置也出现应力集中. 图 1b 中这个大的橡胶粒子的长轴约 $3\mu\text{m}$, 短轴约为 $1\mu\text{m}$, 如果将其近似恢复为球状, 直径应该在 $2\mu\text{m}$ 以上. 其他橡胶粒子的尺寸均在 $2\mu\text{m}$ 以下. Moore^[4]曾报道 HIPS 中橡胶粒子的尺寸应大于 $2\mu\text{m}$ 才会有效增韧; 在用显微镜观察拉伸 HIPS 膜的基础上, Donald 和 Kramer^[2,3]得出小于 $1\mu\text{m}$ 的橡胶粒子对 PS 没有增韧作用的结论; Bucknall^[1]认为增韧 PS 的橡胶粒子的临界尺寸为 $0.8\mu\text{m}$, 最佳尺寸范围是 $2\sim 3\mu\text{m}$. 从图 1b 中看到在 $1\mu\text{m}$ 左右的粒子周围也有银纹出现, 数量却远远低于 $2\mu\text{m}$ 以上的大粒子. 表明在 HIPS 中当局部区域内有大尺寸和小尺寸细胞结构粒子同时存在时, 银纹的引发往往优先发生于大尺寸粒子的周围. 由于 O_3O_4 能够染色银纹, 因此这些大粒子周围的颜色特别深. 值得注意的是, 这些大尺寸银纹的起点通常位于细胞粒子内部包埋 PS 粒子之间的 PB 相对应的表面位置. 为了仔细观察银纹的起点与终点, 我们将图 1b 进一步放大, 如图 1c 所示. 可见, 银纹从较大的细胞粒子表面引发, 在较小粒子的表面终止, 终止部位也恰恰是细胞粒子内部橡胶网络相对应的表面部位, 好象是从两个 PS 包埋物之间韧带开始向外延伸一样. 图 1d 是另外一个橡胶粒子周围银纹的引发情况. 这个细胞粒子的内部结构与 1b 中的不同, 其中 PS 包埋粒子的尺寸比 1b 中的大, 而且均匀, 数目要比 1b 中的少许多. 因此从图中更能清楚地观察到银纹的引发情况. 可见, 银纹也是从细胞粒子表面的某些部位引发, 而这些部位恰好是与粒子内部包埋物之间的韧带相连接的橡胶含量比较丰富表面部位.

图2是根据TEM照片绘制的一个细胞粒子

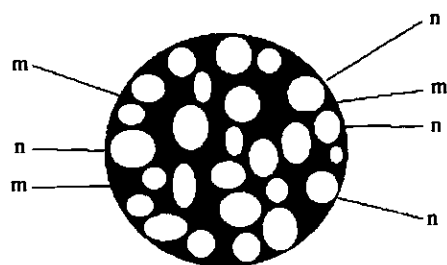


Fig. 2 Schematic diagram of a cellular particle

的剖面示意图, 其中黑色区域代表连续的橡胶相, 白色为 PS 包埋粒子. 那么, 图中 m, n 这两个不同的粒子表面部位, 它们的性质是不相同的. m 部位更接近于实心粒子, 当银纹尖端前进到该点时, 尖端高度的应变能更容易通过橡胶的形变以及网络之间的传递而分散掉, 使得其中的原纤维有充分的时间向材料本体深入或者本身发生塑性变形而伸长, 最终生成厚而长的银纹. 对于 n 部位, 其性质更接近于一个刚性粒子, 而刚性粒子是不能终止银纹的. m 部位终止银纹的能力显然要比 n 部位强. m 部位的性质相当于纯 PB 橡胶, n 部位的性质相当于增强了的弹性体. 基材同 m 部位材料之间的模量比要远大于 n 部位的相应值, 因此 m 部位材料比 n 部位更具备增韧 PS 的充分条件. Grocela 和 Nauman^[6]指出, 实心粒子倾向于整体变形, 纵向的伸长往往伴随着侧向的收缩, 并导致粒子赤道的部位发生纤维化作用; 而细胞粒子不易形变, 包埋物会防止粒子整体上的大伸长, 当银纹前进到细胞粒子中心时, 包埋物间的 PB 相会发生纤维化. 由 TEM 照片的结果我们认为 HIPS 中的橡胶粒子即使在不受外力的情况下, 其表面不同点的性质也是不相同的, 有一些固定的部位是银纹引发和终止的最佳位置. 结果表明, 不仅 HIPS 细胞粒子自身是非均相的, 其内部橡胶相在外力作用下的应力状态, 应变响应也是不均匀的. 只有引发和终止均位于 m 部位的银纹才能得到充分的生长, 形成厚度和长度明显大于其他部位生成的银纹.

综上所述, 通过改变 HIPS 树脂的聚合条件, 使其形成部分大尺寸的分散相区, 适宜增加细胞粒子中某些橡胶部位的厚度, 对于改善 HIPS 的韧性是有重要意义的. 当银纹尖端前进到这些部位时, 银纹应力将由于橡胶含量的增加而降低, 使得其中的原纤维得以向材料本体深入或者本身发生塑性变形而伸长, 最终生成厚而长的银纹. 另一

方面,由于这些部位的橡胶含量较高,银纹尖端高度的应变能更容易通过橡胶的形变以及网络之间的传递而得以分散,不至于过早地发展成为裂纹,从而使材料的韧性得到改善。

REFERENCES

- 1 Bucknall C B. Toughened Plastics, London: Applied Science Publishers, 1977. 2~7
- 2 Donald A M, Kramer E J. J Mater Sci, 1982, 17(8): 2351~2358
- 3 Donald A M, Kramer E J. J Appl Polym Sci, 1982, 27(10): 3729~3741
- 4 Keskkula H. Rubber Toughened Plastics, Edited by Riew C K. Washington DC: ACS, 1989. 15~23
- 5 Okamoto Y, Miyagi H, Mitsui S. Macromolecules, 1993, 26: 6547~6551
- 6 Yang Jun(杨军). Doctor Thesis(博士学位论文), Changchun Institute of Applied Chemistry(中国科学院长春应用化学研究所), 1997. 70~75
- 7 Grocela T A, Nauman E B. Polymer, 1993, 34(11): 2315~2319

INITIATION AND TERMINATION OF CRAZES IN HIGH IMPACT POLYSTYRENE

YANG Jun, LIU Jingjiang

(The Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Initiation and termination of crazes in high impact polystyrene (HIPS) were studied by transmission electron microscope. Instead of the first initiation of crazes in the vicinity of the equator or rubber particles, ribbon-shaped crazes beyond the region were observed on the TEM photos. The starting point and the end point of each ribbon were noticed not to be randomly located on the surface of the cellular particles in HIPS. The spots connecting to the ligaments between the PS rigid inclusions in the cellular particle are found to be the locations where crazes were initiated and terminated preferentially. In addition, the crazes generated at those spots were much thicker and longer. The toughness of high impact polystyrene was enhanced by the multiple crazes formed in the matrices, through the reduction of the craze stress at room temperature with increasing the volume fraction of polybutadiene at these spots in the dispersed phase. These results conducted that not only the cell structure of the domains in HIPS was not homogeneous but also the polybutadiene ligaments between PS rigid inclusions in the domains were inhomogeneous. Therefore, the responsibility of those polybutadiene ligaments with different thickness to the stresses was different and it forced the crazing initiation and growing preferentially. The crazes were created in some regions in the matrices; On the contrary, rare crazes were formed in the other regions in spite of these regions surrounded around the same dispersed particles. The relation between the spots on the surface and the inner structure of the cellular particle was discussed in this paper.

Key words HIPS, Craze, Rubber-toughening mechanism