

· 研究简报 ·

聚甲基丙烯酸甲酯浇铸成膜的银纹形态 与其成膜浓度的关系*

叶卫珺 沈静姝

(中国科学院化学研究所高物开放实验室 北京 100080)

关键词 银纹, 缠结密度, 均匀形变区, 聚甲基丙烯酸甲酯

非晶态聚合物在拉伸应力作用下, 会在材料表面或内部产生能反射光线的微小而稠密的裂痕, 称作银纹。银纹与中空的微裂纹不同, 在于银纹内部含有银纹质。目前从银纹的结构上分为两类, 一类为微纤银纹, 主要由沿拉伸应力方向取向而垂直于银纹平面的微纤和其间的空穴成柱网状相间排列组成。另一类为均匀形变银纹, 又称为平面应力形变区, 内部还没有发展成为微纤及微孔相间排列的典型银纹结构。银纹在应力作用下, 会进一步扩张发展形成裂纹, 裂纹的进一步发展, 导致材料的破坏, 因此银纹对材料力学性能的影响一直是个重要的研究领域。

近年来, 许多人从分子缠结和聚合物网及其他各种结构因素对银纹生长的作用这一角度来探讨银纹中微纤形成的机理^[1-5], 人们愈加认识到分子链的解缠结作用对银纹微纤形成和发展的重要性。大量研究结果表明, 聚合物缠结密度 V_e 是影响银纹的产生及其形态的重要因素之一^[4-6]。短链的聚合物观察不到银纹化现象, 只有聚合物分子量大于某一临界值 M_c , 才能观察到稳定的银纹结构^[9], 这里的 M_c 就是聚合物分子链能发生缠结的分子量, 这说明银纹的产生必须以分子链一定程度的缠结为前提。实验结果发现银纹微纤稳定性随 V_e 的增加而增加, 但当 V_e 过高时, 材料也可能不出现银纹而仅产生形变带^[4]。文献中不同的缠结密度一般用分子量不同的聚合物、或改变混合物中高低分子量聚合物的比例来产生。而本文从另一途径出发, 通过改变 PMMA 成膜的凝聚条件即成膜浓度, 来改变分子的缠结密度, 而这时的分子链长短并未发生变化。然后在透射电镜 (TEM) 下观察不同缠结密度的聚合物银纹化现象。

1 实验方法

实验所用样品为两次分级的 PMMA, GPC 测得其分子量为 $M_w = 1.2 \times 10^6$, 分子量分布为 $M_w/M_n = 1.28$ (分子量远远大于可产生稳定银纹的 PMMA 临界分子量 2.7×10^4)^[9]。样品溶解在二氯甲烷中, 其浓度分别为 2%、0.2%、0.02%、0.006% (均为重量百分比)。充分溶解后, 静置数天, 然后滴于室温的甘油表面, 其中 2% 的浓溶液在成膜前先搅拌数小时。适当控制溶剂挥发速度。待其成膜后, 清洗数遍, 置于电镜铜网上, 放置 70℃ 真空烘箱中干燥一周。在日产 H-800 透射电镜下直接观察时, 发现 PMMA 膜对电子辐射非常敏感而不稳定。膜在电子束辐照下, 局部变得较为薄弱, 然后于该处进一步破坏, 出现空隙形成微纤银纹, 微纤逐渐被拉长、拉细, 最后在其中部断裂导致膜破坏。文献中,

* 1994-07-01 收稿; 国家基础性重大关键项目和“高分子凝聚态基本物理问题”的资助

Michler^[10] 也曾报道过 PMMA 对电子辐射的敏感性。因此, 所制的电镀样品观察前需真空喷碳。另将三种浓度的溶液置于培养皿中, 在室温下使溶剂自然挥发, 浇铸成为厚度为 8 μ 左右的膜, 2% 的浓溶液同样在成膜前搅拌数小时。在 70 $^{\circ}$ C 真空烘箱中干燥一周后, 裁成 30mm $\times$ 4mm 的长条试样, 两头贴在自制的纸框中, 在 Instron 拉力实验机上进行力学测试。夹具长度为 20mm, 拉伸速度为 0.05mm/min, 计算后得到的应变速率为 0.25%/min。此外, 我们还对这些退火后的浇铸膜进行了银纹稳定性观察。在自制的微拉伸仪上, 以应变速率 0.18%/min 对 40mm $\times$ 4mm 的试样进行慢速拉伸, 同时在 Motic M-400 体视显微镜下观察开始出现银纹到试样断裂的全过程。将开始出现银纹的应变记为 ε_s , 试样断裂时的应变为 ε_b , 以 $\varepsilon_b - \varepsilon_s$ 表征银纹的稳定性, 并记录在断裂前试样上出现银纹区域的百分比 P 。

2 结果与讨论

图 1 为浓度 2% 溶液浇铸的 PMMA 膜电镀照片, 可以发现浓溶液成膜的样品, 没有典型的微纤银纹, 仅出现大量的较基质更透明、更薄的均匀形变银纹即平面应力形变区, 如图 1a 所示。在铜网多轴应力的作用下, 形变区可相互交叉, 在某些形变区中, 存在着微小的孔洞(直径 ≤ 3 nm), 如图 1b 所示。这些观察到的大量均匀形变银纹与 Michler^[11] 对本体切片的 PMMA 中的银纹电镀结果一致, 说明浓溶液所成的膜与本体性能接近。

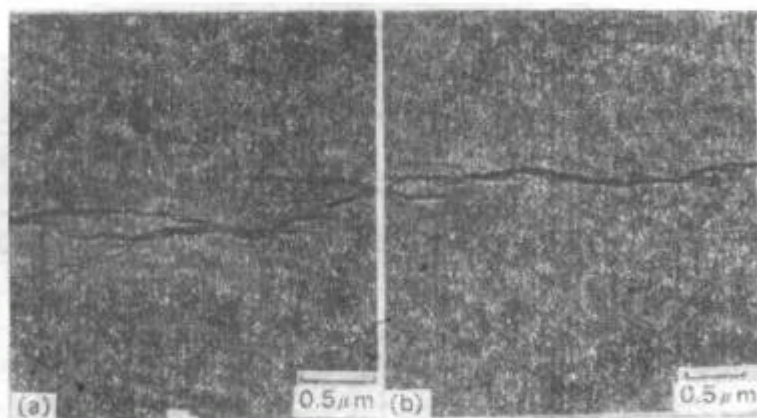


Fig. 1 TEM graphs of crazes for solution casted PMMA film, prepared by the evaporation of 2% solution

图 2 为浓度 0.2% 的薄膜 TEM 照片, 可发现 0.2% 较稀溶液样品中存在着大量的微纤银纹与均匀形变银纹, 并且微纤银纹产生于均匀形变区中。从图 2a 可见, 银纹中除与空穴相间排列的微纤外(直径在 5nm—10nm 之间), 相邻微纤之间还存在更细小的微纤(直径的 2.5 左右)相联, 形成一网状结构。从图 2b 中可见, 裂纹尖端依次是裂纹、中部已断裂的微纤、微纤以及最尖端的均匀形变银纹区。图 2c 为一组银纹区, 某些银纹区发生交叉、分支。

图 3 为浓度 0.02% 的薄膜电镀结果, 可发现 0.02% 样品银纹形态与 0.2% 浓度的相似, 都有微纤银纹和均匀形变银纹出现。不同在于 0.02% 的样品只有少量微纤银纹, 如图 3a, 且微纤与空穴呈相间排列的平行结构, 不同于图 2a 中的微纤网状结。但裂纹尖端结构

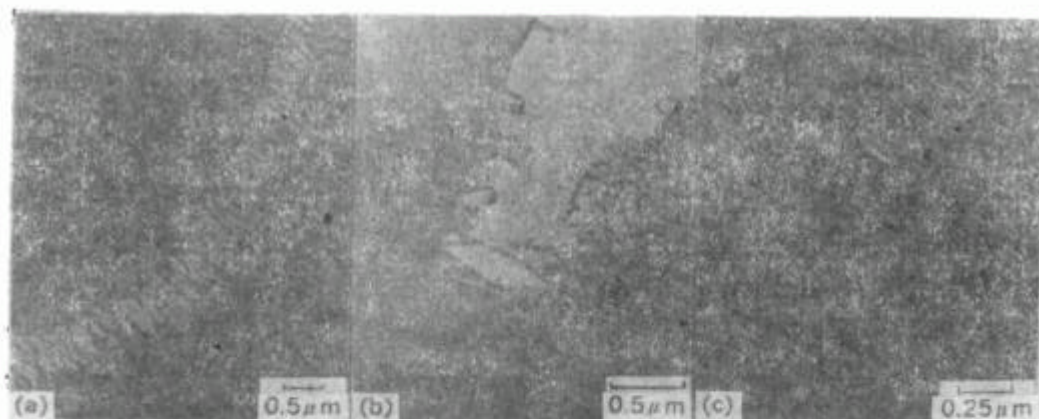


Fig. 2 TEM graphs of crazes for solution casted PMMA film, prepared by the evaporation of 0.1% solution

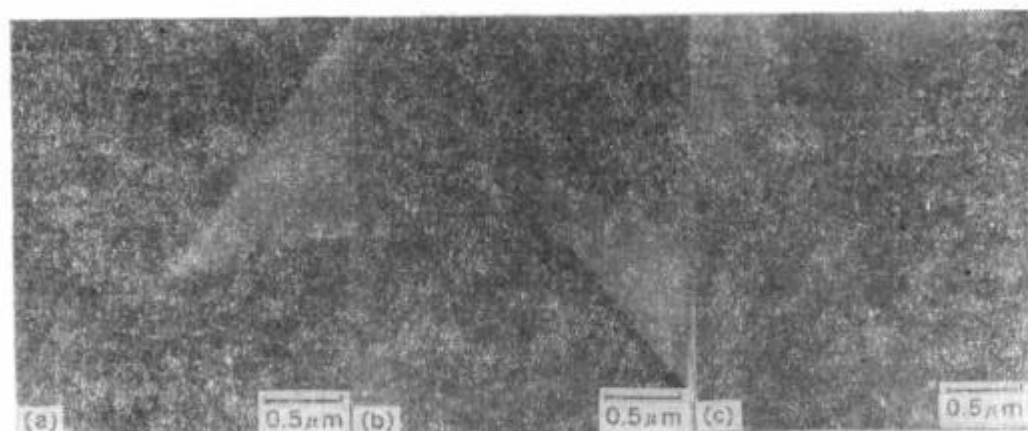


Fig. 3 TEM graphs of crazes for solution casted PMMA film, prepared by the evaporation of 0.02% solution

一致。在图 3b 中,可见两个相互交叉的形变带,由于应力在交叉处集中,使交汇处的形变带拉开形成空隙。在图 3c 中,也可观察到图 1b 所示的内有许多微孔洞的形变带,与 2% 样品相比,孔洞显得较大(直径 $\leq 6\text{nm}$)、较稠密。

图 4 为 0.006% 极稀浓度的膜的电镜结果。观察表明仅发现均匀形变银纹,见图 3a、3b,在某些形变区中,有较大的孔洞(图 3c),其直径几乎与形变带宽度一致(直径 $\leq 10\text{nm}$),大于前两种样品的孔径,并且孔洞排列有规则,不同于 2% 及 0.02% 的无规则网状分布。

以上结果表明,成膜浓度不同对溶液成膜的 PMMA 银纹形态产生较大影响。二氯甲烷是 PMMA 的良溶剂,高分子链溶于良溶剂中,分子链尽量伸展,达到溶解状态下的平衡。由于浓度不同,使得分子链在空间伸展的程度不同。浓溶液中,由于单个分子链所占的空间较少,分子链间发生的相互穿插及缠绕的可能性较大。本实验中,所用的几种浓度差别较大,因此这种分子链在溶剂中伸展状态的差别也就愈加明显。成膜时,溶剂自然挥发,在一定程度上保持了原来的链缠结交叉的状态。真空干燥排除了残留溶剂的影响,裂解色谱分析证实经一周干燥后,残留溶剂量小于 1×10^{-3} 。三种浓度 浇铸成膜的样品力

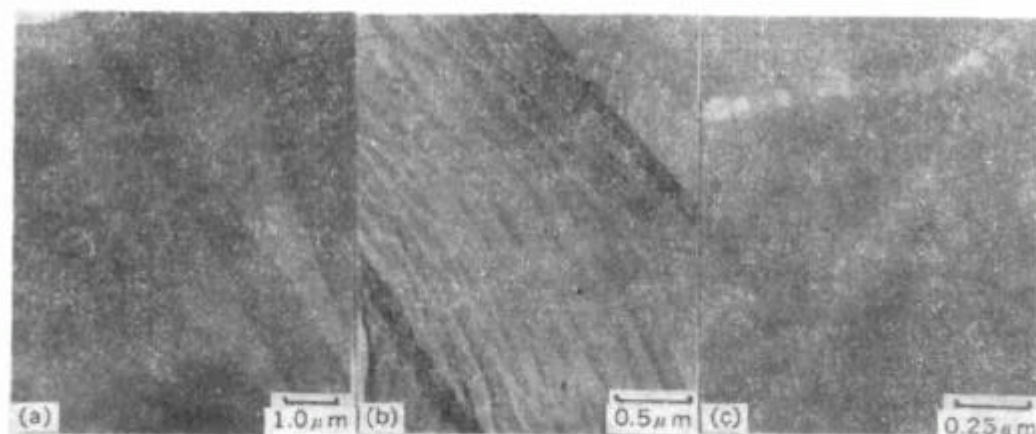


Fig. 4 TEM graphs of crazes for solution casted PMMA film, prepared by the evaporation of 0.006% solution

学性能和银纹稳定性测试结果如下表 1:

Tab. 1 Effect of concentration on the mechanical properties and craze stability for solvent casted PMMA films

Concentration (%)	Strength at break (10^3N/m^2)	Tensile modulus (10^3N/m^2)	Craze stability $\epsilon_A - \epsilon_c$ (%)	Area appearing crazes P (%)
2	5.97	2.25	1.34	60
0.02	3.91	2.66	0.65	12.5
0.006	0.64	0.47	2.51	59

可见成膜浓度不同,膜力学性能和银纹稳定性均有较大变化,说明成膜浓度的确可以改变膜的结构性能。成膜浓度变稀,样品力学性能下降。特别是极稀的 0.006% 样品,其模量及强度大大降低,这与分子量降低引起材料力学性能变差很相似。分子量减小,分子缠结明显减弱。2% 浓溶液成膜,分子间缠结大大增强,分子链之间不易解缠,看不到微纤银纹只有均匀形变银纹; 0.2% 及 0.02% 稀溶液,缠结密度适中,既有微纤银纹又有均匀形变银纹;极稀的 0.006% 样品,成膜后缠结密度最小。电镜下观察不到微纤银纹的存在,而仅有均匀形变银纹,并伴随大而均匀的微孔。这可能是由于极稀样品成膜,膜中带有大量溶剂分子,在干燥过程中,由于这些溶剂分子的逸出而留下较多的自由体积,即分子链堆砌的较为松散。在多轴应力作用下,易于流动形成平面应力形变区,即均匀形变银纹。由于银纹区实际上就是一种材料受冷拉变形的局部区域,银纹的引发总包含着局部的塑性形变,因此四种样品均发现大量的形变银纹。已经知道产生银纹的前提是材料内部局部的应力集中,但环境因素和材料本身的结构因素也是影响的关键。虽然目前有关的研究结果已有大量的报道,但其理论仍需进一步的探讨。从电镜照片可见,样品的形变区内部存在的微孔洞直径大小不一,从中也可反映材料的力学性能。相同条件下,孔径越大,说明材料强度越差,这也与力学性能测试结果相一致。另外,观察中均发现银纹微纤的断裂位置是在其中部,这与大多文献描述的是在银纹-本体界面上的不同,我们曾研究过聚苯乙烯 (PS) 的银纹形态,发现银纹微纤也是在中部断裂。本实验室对聚丙烯 (PP)

银纹的报道也与之一致^[1]。可能由于微纤高度取向,中部有最大的拉伸,因此该处在应力作用下首先断裂。值得注意的是,PMMA 的 TEM 照片所表明均匀形变区并非厚度均一,而是表面薄厚不一,在应力作用下,表面最弱处首先产生小孔隙,进一步的应力集中,使之发展扩大,形成银纹质中的空穴;而其中的强度较大处形成微纤,这样逐渐形成微纤-空穴相间排列的典型银纹形态。

参 考 文 献

- [1] Kramer EJ. *Polym Eng Sci*, 1984, **24**:761
- [2] Donald AM, Kramer EJ. *Jpolym Sci*, 1982, **20**:899
- [3] Plummer CJG, Donald AM. *J Polym Sci Part B: Polymer Physics*, 1989, **27**:325
- [4] Menkee CS, Kramer EJ. *J Polym sci*, 1984, **22**:721
- [5] Donald AM, Kramer EJ. *Polymer*, 1982, **23**:461
- [6] Yang A C M, Kramer EJ. *Macromolecules*, 1986, **19**:2020
- [7] Plumer CJG, Donald AM. *Macromolecules*, 1990, **23**:3929
- [8] Berger LL. *Macromolecules*, 1989, **22**:3162
- [9] Berger LL. *Macromolecules*, 1990, **25**:2926
- [10] Michler GH. *J Mater Sci*, 1990, **25**:2321
- [11] Michler GH. *Makromol Chem, Macromol Symp*, 1991, **41**:39
- [12] 刘松林,沈静姝. *高分子学报*, 1993, (3): 361

EFFECT OF CONCENTRATION ON THE CRAZE MORPHOLOGY FOR SOLUTION CASTED POLY (METHYL METHACRYLATE) FILMS

YE Weijun SHEN Jingshu

(*Institute of Chemistry, Academia, Sinica Beijing 100080*)

Abstract The Morphology of crazes in ultrathin film of poly (methyl methacrylate) prepared by evaporation from different concentration solutions has been observed by TEM. The craze morphology was affected strongly by casting concentrations. When concentration was either too low or too high, only homogeneous deformation zones (DZs) were observed, whose microstructure with their inner microvoids were different from each other. When concentration was within the proper range, both crazes and DZs were observed. With the concentration increasing, the mechanical properties of film were improved. It could also be concluded that fibrillar ceazes initiated in the deformation zones, and the microfibril breakdown took place in the middle of its fibril.

Key words Craze, Entanglement density, Homogeneous deformation zone Poly (methyl methacrylate)