

聚苯乙烯及其橡胶增韧聚合物的断裂韧性*

吕锡慈** 刘荣进 孙全生*** 钱汝正** 李 兰

(中国科学技术大学)

摘 要

用单边缺口法测定了聚苯乙烯 (PS) 和两种橡胶增韧 PS (HIPS-A, 10% 橡胶, 机械共混; HIPS-B, 6.5% 橡胶, 接枝共聚) 裂纹在亚临界和失稳扩展时的断裂韧性 $K_{IC}(s)$ 、 $K_{IC}(f)$ 。实验结果表明, 在限制裂纹尺寸范围之后, 可用一般单边缺口拉伸方法测定橡胶增韧塑料 HIPS 的断裂韧性。

聚苯乙烯 (PS) 是常用的热塑性塑料, 但使用中容易出现银纹和开裂, 且不耐冲击。橡胶增韧高抗冲 PS (简称 HIPS), 保持了一定刚度而且增加了韧性, 受到重视。研究 PS、HIPS 的断裂韧性和破坏过程, 这对了解 HIPS 的增韧效果是十分必要的。

PS 经橡胶增韧以后, 屈服应力降低, 裂端塑性变形明显, 只能用弹塑性断裂力学如裂纹张开位移 COD 和 J 积分法^[1] 或用大样品双悬臂夹心梁法^[2] 研究它的断裂性能。这些方法十分成功, 但实验和理论处理相当复杂, 难于推广。近年来, 曾探索用一般断裂韧性原理测定橡胶增韧塑料 K_{IC} 的可能性^[3]。单边缺口拉伸试样是测定脆性塑料 K_{IC} 值的常用而可靠的方法^[4], 本文在考虑裂端塑性屈服区的等效裂纹以后, 探索用单边缺口法测定 HIPS 断裂韧性的可能性。

单边缺口拉伸试样裂端应力强度因子 K :

$$K = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad (1)$$

σ 为拉伸应力; Y 是样品形状因子, 它仅与裂纹长 a 和样宽 w 有关^[4]:

$$Y = 1.12 - 0.231(a/w) + 10.55(a/w)^2 - 21.72(a/w)^3 + 30.39(a/w)^4 \quad (2)$$

(1) 和 (2) 式的适用范围是 $a/w \leq 0.6$, $\sigma_f/\sigma_y < 0.75$, σ_f 和 σ_y 分别为试样的断裂应力和屈服应力。

对 PS、PMMA 一类脆性塑料, 由于裂端塑性区尺寸很小, 测定 σ_f 和临界裂纹尺寸 a_c 以后可用 (1) 式计算得到临界应力强度因子或断裂韧性 K_{IC} 。对韧性塑料 HIPS 不能直接应用公式 (1), 但若满足: (1) 裂纹端部屈服区以外的材料仍处在弹性变形状态, 即 $\sigma_f/\sigma_y < 0.75$; (2) 在物理上把屈服区 R 看成是裂纹端点由初始裂

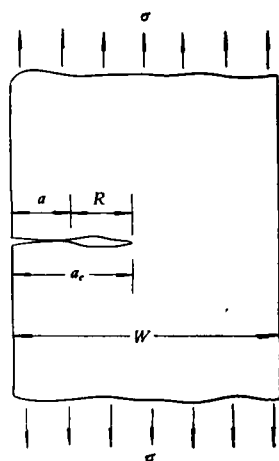


图1 HIPS 单边缺口拉伸样品裂纹 a 、塑性区 R 和等效裂纹 a_e

* 1982年9月21日收到; ** 为应用化学系; *** 为77级学生, 其他同志为近代力学系。

纹长 a 延伸到 $a + R = a_c$ 处(图 1), a_c 是考虑了塑性屈服效应的等效裂纹长, 且满足 $a_c/w \leq 0.6$, 那么公式 (1) 和 (2) 仍然是适用的. 这是两个互相矛盾的条件, 若裂纹 a 较长, 它必然满足 $\sigma_1/\sigma_y < 0.75$; 若 a 较小, 它一定满足 $a_c/w \leq 0.6$. 因此要求选取有限宽的 a/w 范围, 从而同时满足两个条件. 实验发现, 裂纹 a 在 2.5—10mm 之间, 能同时满足以上二点要求, 因此可用公式 (1)、(2) 近似处理 HIPS 的断裂韧性. 等效裂纹长 a_c 可由柔度标定法求得.

实 验 方 法

PS、HIPS-A 和 HIPS-B 的组分、制造方法及分子量、模量等参数列于表 1. 三种不同材料经模压制板, 模压温度 165—170°C, 锯铣后样品尺寸为 120×40×9mm. 用 0.14 mm 厚金刚砂锯在样品一侧边中部切缝, 缝宽约 0.16mm, 切缝长 a 在 2.6—9mm 间, 样品在 70°C 烘箱中退火 16 小时, 以消除内应力. 部分 PS 样品在退火中其切缝端部产生弧状自然裂纹. 在 Mohr & Fedehaff AG 拉力机作拉伸断裂力学测量. 由 x-y 记录仪记录样品拉伸断裂过程中的 $P-V$ (负载-裂纹嘴张开位移) 曲线. 应变速率约 2×10^{-3} /分, 实验温度 30°C, HIPS 样品经超薄切片, 四氧化钼染色后在 HU-11 型透射电镜观察并照相.

表 1 PS、HIPS 的组分及物理-力学性能

材 料	组 分	生产方法	分 子 量	E' * (dyne/cm ²)	PS T_g *(°C)	橡胶 T_g (°C)	$\sigma_{T_g}^{**}$ (kg/cm ²)
PS	PS100%	悬浮聚合	$\bar{M}_w = 3.4 \times 10^5$ $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.77$ (GPC)	2.5×10^{10}	82	—	—
HIPS-A	PS90% 丁二烯 6.7% 丁苯乳胶 3.3%	机械共混	$\bar{M}_n = 2.3 \times 10^5$ 丁酮-甲醇法分离 PS	2.2×10^{10}	94	-83	300
HIPS-B	PS93.5% 丁二烯 1% 乙丙三元胶 5.5%	本体-悬浮 法接枝共聚	$\sim 2.0 \times 10^5$	2.3×10^{10}	82	-37	363

* E' 和 T_g 由中国科学院化学研究所用振簧法测定

** HIPS-B 屈服应力为南京大学结果^[5]

结 果 与 讨 论

1. 断裂过程和 $P-V$ 曲线的一般特征

直到断裂以前, PS 样品裂纹嘴张开位移随负载几乎线性地增长. 表明它是典型的脆性断裂. 当负载达 150—400 公斤时(取决于裂纹长度), PS 样品瞬间断裂, 同时爆发强烈声响. 在样品受力变形中检测到间歇的声发射信号. PS 断面上的慢裂纹区比有机玻璃小^[6], 慢裂纹区的长度和引发裂纹锐度有关, 自然裂纹样品慢裂纹区约 2mm 宽, 而切缝样品仅约 0.5mm 左右. PS 快裂纹断面上全部是肋状结构, 比交联有机玻璃更粗糙^[6].

在 HIPS 断面上可见到引发裂纹端部向前延伸的白色的应力变白区, 它是裂端屈服区中橡胶球粒在塑料相中引发银纹的结果^[7]. 沿裂纹扩展方向, 变白程度削弱. HIPS-A

的 $P-V$ 曲线见图 2。在 $<0.5P_f$ (P_f 为断裂负载), HIPS 的 $P-V$ 曲线几乎呈线性,这时表征样品相对柔度的曲线斜率 $C = V/P$, 近似为常数。 C 不仅与裂纹长 a 有关,而且随裂端屈服区的增长和裂纹缓慢向前扩展, C 值增大。 在 $0.2P_f$ — $0.3P_f$ 时 HIPS 样品侧面裂纹端部已出现小白点(低倍放大镜),表明局部小范围屈服。 在 $0.5P_f$ 时变白区向前扩大至 1mm 左右。 超过 $0.5P_f$, $P-V$ 曲线斜率逐渐增大,有时变白区沿裂纹平面向前扩展较远,而在裂端伴之以生成一些簇射状银纹。 当达到 $0.8P_f$ 时,应力变白区扩展至 2—3mm,它的根部开始张开,同时由于变白区的继续扩展和真正裂纹长度的增大^[6], $P-V$ 曲线斜率急剧增大。 超过 $0.8P_f$ 后裂端塑性区迅速增大,当达到 8—12mm 时,样品瞬间断裂,并伴之以强烈声响。 两种 HIPS 裂端塑性区有相似的外形和扩展过程,但 HIPS-A 的尺寸大于 HIPS-B。 它反应了增韧 PS 中裂端塑性区随橡胶含量而增大。

根据 HIPS 加载过程中裂端塑性区的发展过程和相应 $P-V$ 曲线的特征,作为一种经验处理,本文将 $0.8P_f$ 作为裂纹亚临界扩展的起点。

2. 单边缺口 PS 的拉伸断裂韧性

13 块样品的测定结果见表 2, 平均值 $106.5(\pm 15\%) \text{ kg/cm}^{3/2}$ 。 从断裂力学角度,测量结果是较好的,其原因和引发裂纹形状规整有关,尤其是切缝技术,能保证裂纹垂直拉伸应力。 为比较引发裂纹长度和裂纹锐度对 PS 的 K_c 值的影响,对实验数据进行 $\sigma^2 Y^2 - 1/a$ 作图(图 3),按公式(1)由直线斜率求得 $K_c = 103 \text{ kg/cm}^{3/2}$,和表 2 平均值相近。 在图 3 中 $a = 2.6\text{mm}$ 时样品数据分散性较大,这和裂纹 a 较短有关。 图 3 中退火时产生自然裂纹样品的 $\sigma^2 Y^2$ 值稍低于切缝样品,但仍相近,这说明本实验中切缝作为样品预裂

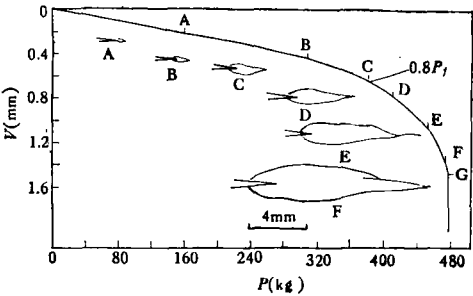


图 2 HIPS-A 的典型 $P-V$ 曲线及相应的裂端屈服过程 $a = 0.64\text{cm}$; $K_c(f) = 224\text{kg/cm}^{3/2}$; $K_c(f) = 437\text{kg/cm}^{3/2}$

表 2 单边缺口拉伸 PS 样品断裂韧性

样品编号	裂纹长 a (cm)	断裂负载 P_f (kg)	断裂应力 σ_f (kg/cm ²)	断裂韧性 K_c (kg/cm ^{3/2})
PS-1	0.73	166	45	90.1
PS-2	0.86	206	56	119.2
PS-3	0.88	162	45	105.1
PS-5	0.26	350	94	100.5
PS-6	0.26	282	84	87.9
PS-7	0.81	166	49	108.5
PS-8	0.78	193	57	119.9
PS-9	0.46	236	69	100.3
PS-10	0.82	213	63	123.9
PS-11	0.71	166	49	95.9
PS-12	0.66	178	53	98.0
PS-13	0.45	250	74	105.9
PS-14	0.26	414	113	118.0

纹是可行的。

3. 单边缺口 HIPS 的拉伸断裂韧性

图 4 是 HIPS-B 的柔度标定曲线,每一试样在 $0.8P_f$ 和 P_f 时的柔度值,可由标定曲线

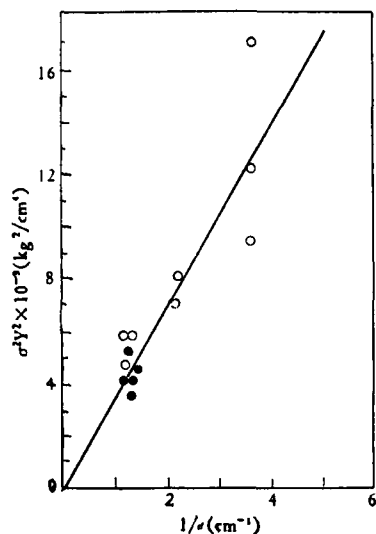


图 3 单边缺口 PS 样品的 $\sigma^2 y^2 - 1/a$ 图
 $K_{Ic} = 103 \text{ kg}/\text{cm}^{3/2}$; ● 退火时切缝端部
产生弧状自然裂纹; ○ 切缝

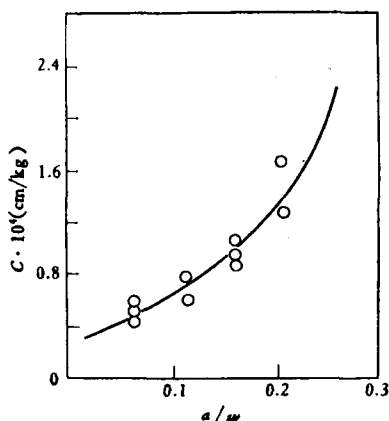


图 4 HIPS-B 的 $P-V$ 曲线初始线性
段的相对柔度 $C - a/w$ 曲线
(柔度标定曲线)

求得等效裂纹长 $a_c(s)$ 和 $a_c(f)$, 并由此计算得到 $K_{Ic}(s)$ 和 $K_{Ic}(f)$ 值列于表 3. 表 3 中同时给出 HIPS-A 和 HIPS-B 样品的引发裂纹长 a , 断裂应力 σ_f 和 σ_f/σ_y 值. 与 PS 一样, 测定结果的分散性是小的.

HIPS-B 和 HIPS-A 的橡胶含量之比是 0.65, 而它们的 $K_{Ic}(s)$ 和 $K_{Ic}(f)$ 之比分别为 0.68 和 0.66. 这是值得讨论的. 由于双键含量少, 乙丙三元混合胶改性 PS 有更好的耐老化性能; 但接枝共聚时接枝密度小, 因此它的抗裂纹性能不及丁二烯改性 PS. 在相

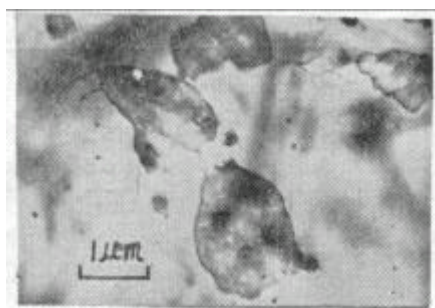


图 5 HIPS-A 的形态、结构
超薄切片、四氧化钨染色、透射电镜

同的橡胶含量 (6.5%) 接枝共聚时, 前者的缺口冲击强度仅为后者的 $2/3$ ^[5]. 且接枝共聚对提高韧性比机械共混好^[8], HIPS-A 为机械共混样品, 图 5 是它的超薄切片透射电镜图. 表 3 结果表明, 虽然乙丙三元胶对提高 PS 韧性不及丁二烯, 然而它的接枝共聚结构却弥合了两种橡胶改性能力的差距, 使得在最佳增韧效果的橡胶含量范围内 (10%)^[7], HIPS-B 和 HIPS-A 的断裂韧性 K_{Ic} 的比值与橡胶含量之比相近.

从 $P-V$ 曲线判别单边缺口 HIPS 裂纹的亚临界起始扩展点是困难的. 本文取 $0.8P_f$ 为该点仅是一种近似方法, 据此计算得到两种 HIPS 各自的 $K_{Ic}(s)$ 和 $K_{Ic}(f)$ 之比分别是 0.54 和 0.56, 比 5.55% 橡胶含量的 HIPS 的

$K_c(s)/K_c(f)$ 比值 0.65 低^[9]。因此进一步从实验上直接确定 HIPS 裂纹亚临界扩展起始点仍然是十分必要的。

表 3 HIPS-A 和 HIPS-B 拉伸断裂性能

编 号	a (cm)	σ_f (kg/cm ²)	σ_f/σ_y	$a_c(s)$ (cm)	$a_c(f)$ (cm)	$a_c(f)/w$	$K_c(s)$ (kg/cm ^{3/2})	$K_c(f)$ (kg/cm ^{3/2})
A-6	0.64	181	0.60	0.65	1.00	0.25	267	478
A-7	0.67	153	0.51	0.77	1.22	0.31	256	494
A-9	0.64	131	0.44	0.79	1.26	0.32	224	437
A-10	0.47	147	0.49	0.83	1.19	0.30	264	463
A-11	0.45	175	0.58	0.63	1.03	0.26	252	471
A-12	0.27	217	0.72	0.28	0.77	0.19	190*	456
A-13	0.27	228	0.76**	0.32	0.77	0.19	217	482
A-14	0.67	137	0.46	0.79	1.29	0.32	286	474
A-15	0.65	156	0.52	0.69	0.99	0.25	240	409
A-17	0.82	111	0.37	1.01	1.38	0.35	235	416
平 均							249(+15% -13%)	458(+8% -11%)
B-1	0.66	104	0.29	0.71	0.99	0.25	176	274
B-2	0.66	106	0.29	0.49	0.83	0.21	141.5	236*
B-3	0.65	110	0.30	0.83	1.04	0.26	196	301
B-4	0.82	90	0.25	0.95	1.32	0.33	181.5	302
B-5	0.27	116	0.32	0.53	0.90	0.23	147	278
B-7	0.27	116	0.32	0.41	0.88	0.22	125*	272
B-8	0.47	115	0.32	0.59	1.04	0.26	158	315
B-10	0.46	140	0.39	0.48	0.98	0.25	157	340
B-11	0.27	88	0.24	0.41	0.98	0.25	132*	318
B-12	0.83	103	0.30	0.79	1.08	0.27	198	330
平 均							169(±16%)	303(+12% -10%)

* 超过平均值±20%,未计算在内;

** σ_f/σ_y 值超过 0.75.

表 3 数据表明, 在限制裂纹在 $2.6 \leq a \leq 9\text{mm}$ 以后, 同时满足了 $a_c/w \leq 0.6$ 和 $\sigma_f/\sigma_y < 0.75$ 的条件. 测定的 K_c 值和文献值相近^[3,9,10,11,12], 这表明在限制单边缺口拉伸样品裂纹长 a 以后, 用一般线弹性理论测定橡胶增韧塑料 HIPS 的断裂韧性是可行的。

致谢 南京大学高分子教研室提供 HIPS-B 样品并协助模压试样, 本校康连娣同志帮助制备电镀样品, 在此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Hoffman, R. D., *J. Appl. Phys.*, 1976, 47, 4289.
- [2] Kobayashi, J. and Broutman, L. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 1909; 2053.
- [3] Nusbaum, H. J., *J. Mater. Sci.*, 1979, 14, 2755.

- [4] Andrews, E. H., *Developments in polymer fracture-1*, p. 190, Applied Science Publishers Ltd, London, 1979.
- [5] 南京大学化学系高分子教研室, 三种 HIPS 产品试制小结, 未发表工作.
- [6] 吕锡慈等, 高分子通讯, **1980**, (3), 139; **1981**, (6), 414.
- [7] Bucknall, C. B., *Toughened Plastics*, London, 1979, Chap. 9.
- [8] Manson J. A., Sperling, L. H., *Polymer Blends and Composites*, Chap. 3, Heyden, London. New York. Rheine, 1976.
- [9] Nikpur, K., Williams, J. G., *J. Mater. Sci.*, **1979**, 14, 467.
- [10] Marshall, G. P., Williams, J. G., *Polymer*, **1973**, 14, 451; *Int. J. Fracture*, **1973**, 9, 295
- [11] Newman, L. V., *Polym. Eng. Sci.*, **1978**, 18, 893.
- [12] Plati, E., Williams, J. G., *Polymer*, **1975**, 16, 915.

THE FRACTURE TOUGHNESS OF PS AND RUBBER TOUGHENED PS

Lu Xici, Sun Quanshen, Qian Ruzhen

(*Department of Applied Chemistry, The University of Science and Technology of China*)

Liu Rongjin, Li Lan

(*Department of Mechanics, The University of Science and Technology of China*)

ABSTRACT

The $K_{Ic}(s)$ and $K_{Ic}(f)$ values, the fracture toughness of subcritical and unstable crack propagation, of PS and two types of HIPS (HIPS-A, a blend of PS with 10% rubber; HIPS-B, graft polymer of styrene with 6.5% rubber) were determined by using single edge notched samples. The experimental results showed that after limiting the crack length to a narrow range, the linear elastic fracture mechanics may be used to determine the K_{Ic} value of HIPS.