

用透射电镜研究 PS 薄膜银纹的微观结构、变形特性和破坏过程*

吕锡慈 范成高** 钱汝正

(中国科学技术大学应用化学系)

摘 要

本文介绍了用透射电镜观察 PS 薄膜银纹的微观结构、变形特性和破坏过程。实验观察到 PS 银纹质完整的网络结构和取向银纹质断裂以后的松弛特性。实验发现 PS 银纹质断裂转变成微裂纹的过程类似有机玻璃慢裂纹区的“撕布”模式,裂端银纹的外形符合 Dugdale 模型。

玻璃类脆性高聚物的断裂破坏是和银纹现象密切相关的^[1-6]。用电子显微镜研究银纹结构已有很多报道^[7-10]。以前在聚合物银纹中充填硝酸银或碘-硫共融物,经超薄切片和除去充填物以后在透射电镜下观察银纹结构^[7]。近年来发展的薄膜银纹技术^[8-10]可以避免在超薄切片中对银纹结构的破坏,同时制样方便,因此被广泛采用。本文试图用透射电镜初步探索 PS 薄膜银纹的微观结构、变形特性和破坏过程。

实 验 部 分

聚苯乙烯(PS),上海高桥化工厂悬浮聚合产品。GPC 测定 $\bar{M}_w = 3.4 \times 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.77$ 。配制 5% 聚苯乙烯/甲苯溶液(Wt%),加热回流 4 小时溶解。电镜用铜网上先涂以 1% 火棉胶以裹住网格,增强铜网的粘结力。火棉胶干燥以后在铜网上滴上 PS 的甲苯溶液,并用滤纸吸去多余液滴使表面平整。溶剂挥发成膜收缩时的张力作用产生了银纹。在日立 Hu-11 型透射电镜上观察照相。

结 果 和 讨 论

在不同阶段 PS 银纹的结构形态见图 1—7。银纹中除了有长轴垂直银纹面的空穴外,还有维系两银纹面的纤维状聚合物即银纹质。银纹质仍具有一定强度,光干涉法^[11,12]测得 PMMA 空气银纹的银纹应力为 800 公斤/厘米²;激光全息^[12,13]测得 PMMA/甲醇溶剂银纹的银纹应力为 200 公斤/厘米²。成熟银纹的两银纹面距离即银纹宽(在电镜上见到的薄膜银纹是二维结构,本文中称该距离为银纹宽;对聚合物本体中的三维银纹,文献中一般称该距离为银纹厚)约 1 微米(图 5)。两银纹面基本平行。成熟银纹的银纹质断裂

* 1982 年 9 月 21 日收到。

** 为中国科技大学物理教研室。

而成为微裂纹(图7),微裂纹表面不能承受法向应力而张开成唇形。下面分别讨论不同阶段银纹结构和变形特性。

1 银纹的形成和生长

图1和图2可见到这个阶段的银纹具有下列特征:银纹端部是尖细结构;端部空穴成串珠状;银纹和本体聚合物之间有清晰边界。在PS膜干燥收缩过程中它受到电镜铜网网孔周边牵引作用而处在多轴拉伸状态。当薄膜中存在缺陷或杂质等薄弱结构时,由于应力集中而生成沿垂直极大张力方向扩展的银纹。在这一过程中相互缠绕的聚合物分子链团沿极大张力方向形变伸长而转变成初始银纹质;同时银纹变形时的横向约束效应使得相邻银纹质之间生成了空穴。空穴处透过的电子流强度大,在照片上呈现亮点。空穴的形成使银纹体积膨胀,密度和折光指数下降^[4]。在银纹生长阶段,银纹宽度增加,珠状空穴相应变成椭圆,同时初始银纹质开始分叉成为更细微的结构。



图1 PS 薄膜银纹端部的形态

图2 PS 薄膜银纹端部的银纹形态

由于薄膜银纹是在多轴拉伸状态下产生的,这样薄膜中不同方向上扩展的银纹就可能相交,从而有可能研究银纹的增长机理。图3、4是相交银纹的形态。图3中较小银纹a在扩展中遇到正在生长的银纹b,相交于c点。与a成锐角的b银纹侧由于a的出现而削弱了作用在b银纹上的张力从而停止了它的生长,宽度不再增加。相反,成钝角的b银纹侧其宽度却继续增加。这样以交点c为界,b银纹两侧的宽度出现突变。图4中a银纹在向前扩展中遇到正在生长的b银纹。由于近似于垂直相交,除交点附近而外它并不根本影响a、b银纹的宽度增加过程。在交点c处,b银纹在宽度增加过程中避开了已经到来的银纹a;同时嵌在增宽中的b银纹中的a银纹,由于受到b的限制而逐步停止生长。这样在b银纹成熟以后,a银纹成了插入b银纹中的“楔子”。这种“楔子”形态证实PS薄膜银纹宽度的增加是由于本体聚合物直接转入银纹质的结果^[2]。另外从图上看到这种相交结构仍然是稳定的,银纹的相交并没有促成彼此的破坏。

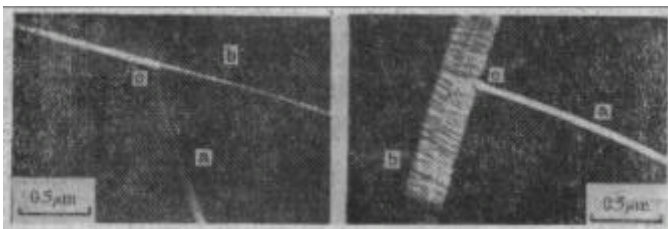


图3 PS 薄膜中两银纹相交形态

图4 PS 薄膜中两银纹相交形态

2. 银纹的成熟

成熟阶段银纹的最主要特征是银纹质发展成为完整的网络结构(图 5)。在维系两银纹面的主银纹质(即生长阶段银纹质)之间彼此以更细微的银纹质交叉维系,前者直径约 200~400 Å,后者约 50—100 Å。成熟银纹中唇形空穴的大小、形状不尽相同,其长度一般在银纹宽的 $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{4}$ 之间。细小的空穴多数分布在银纹界面附近,界面上的本体聚合物约束并限制了主银纹质伸长变形时的横向收缩,迫使它们分叉并形成更多的细小空穴。主银纹质束在伸长变形时它可能自身分开产生狭长空穴(图 5 M);也可能在相邻银纹质间形成宽度稍大的相间空穴(图 5 N)。银纹质网络分叉点是唇形空穴端点。若把唇形空穴看作银纹质中沿取向方向扩展的“裂纹”,那么这种分叉点事实上是不稳定的,在银纹继续变形时,空穴端点还可能向前扩展。

在成熟的 PS 薄膜银纹的中部有时候见到与银纹方向平行的一亮条,其宽约占银纹宽的十分之一(图 4)。Kramer^[9] 在 PS 的银纹中发现到它的存在,其宽约 750 Å,称之为“中间肋条”,并认为是银纹质网络中分子缠结密度高而链密度较低的区域。我们在刚制成的薄膜银纹中未见到它,将样品在室温下放置几天以后再观察时才出现中间肋条。因此它很可能是银纹质中的聚合物分子在张力作用下松弛变形的结果。

3. 银纹的破坏和微裂纹的形成

银纹质的伸长变形能力是有一定限度的。PMMA 空气银纹的银纹质拉伸比 $\lambda = 3.1^{[11]}$; PMMA/甲醇溶剂银纹的银纹质拉伸比 $\lambda = 4^{[13,15]}$; 当 λ 超过 2.5 时银纹质应变变硬,银纹应力急剧上升; λ 的进一步增大可能引起银纹质的断裂。图 5 中银纹质网络中若干细微银纹质已经断裂,其残部附在主银纹质“树干”上有如折断的“叉枝”或“凸瘤”。在主银纹质伸长、空穴扩展时细微银纹质还必须承受横向伸长变形,因此它可能首先断裂,导致相邻空穴的复合、长大(图 5v),并影响银纹质网络的应力分布。细微银纹质的断裂是银纹破坏的开始。在张力作用下结构薄弱或承载过多的主银纹质有可能首先断裂,同时它所承受的负载转移给邻近主银纹质并促成了后者的相继断裂(图 6 中 a—d)。主银纹质的这一连续断裂过程类似于有机玻璃中慢裂纹扩展时裂端银纹质断裂的“撕布”模式^[4]。在 b 处一束主银纹质中的多数银纹质已经断裂,仅剩下一根;在 c 处仅剩下二根。图 6 中 a, b, c, d 处主银纹质断裂,在银纹中生成了亚微裂纹;亚微裂纹向二端扩展或彼此复合长大成为微裂纹(图 7)。这样在 PS 薄膜中由银纹的形成、生长、成熟到最终破坏而转变成微裂纹,这就是玻璃类聚合物破坏的银纹—裂纹机理^[1,2],这一过程可简单地用图 8 表示。银

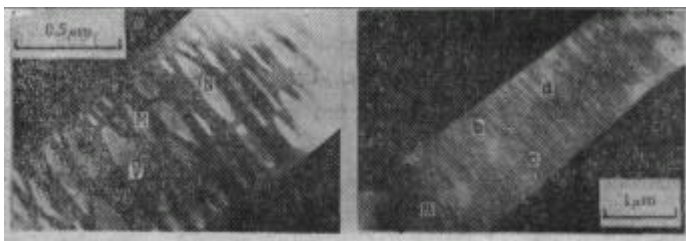


图 5 PS 薄膜银纹成熟阶段形态, 完整的银纹质网络结构

图 6 PS 薄膜银纹主银纹质断裂在 a, b, c, d 处引发亚微裂纹



图7 亚微裂纹复合长大成为微裂纹及断面上银纹质形态

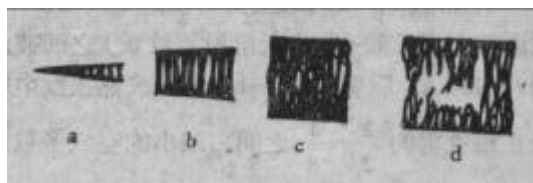


图8 PS 薄膜银纹在不同阶段形态变化:
a, 形成; b, 生长; c, 成熟; d, 破坏

纹质断裂以后,作用在银纹面上的牵引力消失,平行的银纹面张开而成为唇形。图7上的微裂纹长约5微米,宽约1.5微米。在宏观上这一尺寸是很小的,肉眼也不能分辨,但其本质确实是一条裂纹。在张力作用下微裂纹有可能进一步长大成为宏观裂纹并导致材料的最终破坏。图2是银纹中产生的微裂纹及其端部银纹的形态。由图2,6,7可得出下列与银纹有关的PS断裂特性:

(1) 在本实验条件下PS薄膜银纹的主银纹质的断裂以“撕布”模式进行。

(2) 断裂以后的PS银纹质仍保留相当程度的取向特性。电镜上刚看到图7形态时断裂银纹质要比照片上长约三分之一。由于电子束的加热,断裂银纹质很快松弛收缩,收缩后的端部呈黑色球状或菜花状。图7上微裂纹区断面层的断裂银纹质长约 $3000\text{ \AA}$,微裂纹端部银纹的半宽约 $5000\text{ \AA}$ 。图6上更清楚反映银纹质断裂前后相对长度的变化。电子束加热PS断裂银纹质引起的松弛现象和溶剂作用或热熔铁加热使PMMA断面层干涉颜色消失一样^[4],表明银纹质是高度取向的结构,断裂以后银纹质中的分子链仍保留了相当的取向状态。

(3) PS薄膜银纹的银纹质断裂生成的微裂纹端部是锥头形态。

(4) 在图2上PS薄膜中裂纹端部的银纹符合断裂力学中裂端塑性区的Dugdale模型^[2],这和光干涉法^[11]测得的裂端银纹形态是相一致的。

参 考 文 献

- [1] Kausch, H. H., *Polymer Fracture*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1978, Chap. 9.
- [2] Andrews, E. H., *Developments in Polymer Fracture-1*, Applied Science Publishers Ltd., London, 1979, Chap. 3.
- [3] Bucknall, C. B., *Toughened Plastics*, London, 1977, Chap. 9.
- [4] 吕锡慈、张森, *高分子通讯*, 1980, (3), 139.
- [5] 吕锡慈, *高分子通讯*, 1981, (4), 414.
- [6] 吕锡慈, *塑料工业*, 1981, (3)51.
- [7] Kambour, R. P., *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 1969, 10(2), 1182.
- [8] Lainchbury, D. L. G., Bevis, M., *J. Mater. Sci.*, 1976, 11, 2222.
- [9] Kramer, E. J., "Deformation. Yield and Fracture of Polymers", Churchill College, Cambridge, 1979, p. 34—1.
- [10] Fava, R. A., *Methods of Experimental Physics*, Vol. 16 C, Polymers, Chap. 15, Academic Press, New York, 1980.
- [11] Isre al, S. J., Thomas, E. L., *J. Mater. Sci.*, 1979, 14, 2128.
- [12] Ward, I. M., *Polymer*, 1973, 14, 469.

- [13] Krenz, H. G., Kramer, E. J., *J. Mater. Sci.*, 1976, 11, 2198.
- [14] Kambour, R. P., *J. Polym. Sci., Part A*, 1968, 16, 4165.
- [15] Kramer, E. J., Krenz, H. G., Ast, D. G., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1978, 16, 349.

STUDY ON THE MICROSTRUCTURE, DEFORMATION CHARACTERISTICS AND FAILURE PROCESS OF PS FILM CRAZES BY TEM

Lu Xiei, Fan Chenggao and Qian Ruzheng
(Chinese University of Science and Technology)

ABSTRACT

The structure and deformation characteristics of PS film craze in pregnant, growth, mature and failure process were studied by transmission electron microscopy (TEM). It is presumed that the fine white lines extended from craze tip along craze propagation direction are resulted from the tearing of PS molecular chain under tensile stress field. According to Our experimental results, the authours proposed the cold-drawn mechanism and transverse constraction of craze matter during plastic deformation. It was observed that the primary craze matter broke in accordance with the "tearing cloth" model and the crack-tip crazes have shape described by the Dugdale model. It was discovered by TEM that the craze thickness increased in two ways, by the elongation of primary craze matter and by the converting of PS moleculers on craze/matrix polymer interface into craze, proposed by E. J. Kramer.