

光学显微镜研究交联有机玻璃 断面上的肋状形态*

吕 锡 慈

(中国科学技术大学化学系)

摘 要

用光学显微镜观察了交联有机玻璃断面上的肋状形态。发现断面形态、裂纹路径以及肋状区裂端簇射状银纹群之间有直接联系。每一肋条由一细砂带和一粗破带构成。前者对应于裂端楔形银纹/固体聚合物之间界面的剥离;后者对应于剥离后锐化裂端银纹群之间的剪切;这两个交替过程可以用“滑-粘”模型来解释。在不稳定肋状区发现到裂纹在雾纹区和肋状区的扩展机理是可以相互转化的。

前文^[1]已提到交联有机玻璃(组份1)快裂纹断面上有波状线簇样肋条(rib)结构。最近 Kusy^[2-4]等对此进行了较多的研究,并根据 Yoffe 关于裂纹在弹性介质中扩展时分叉的理论分析,提出了簇射状微裂纹群与裂纹速度周期变化的模型^[3]。前文^[1]已指出,和一般弹性体不同,PMMA 的断裂与银纹现象密切相关,并表现为粘弹特性。肋状区的断裂过程也应如此。本文用光学显微镜观察组份1样品断面肋状形态并探讨它的断裂机理。

实 验 方 法

样品和实验过程同前文^[1]。拉力机夹头速度为2毫米/分,室温。用XJL-02反射式和XPA-1透射式显微镜观察断面并照相。

结 果 与 讨 论

组份1样品断面一般形态见图1,断面上按裂纹扩展方向先后出现慢裂纹和快裂纹两个区域,后者又分为雾纹(mist)和肋状区。如果雾纹以后全是肋条,称稳定肋条;雾纹和肋条交替出现,两雾纹区之间出现的若干肋条称为不稳定肋条。这种不稳定肋条是处于雾纹和稳定肋条之间的一种过渡状态,它兼具雾纹和肋状区的形态特征以及反映这两个区之间的转变过程。本文将着重讨论它。

* 1980年9月8日收到。

1. 裂纹由霉纹区向肋状区的转变

由图 1 每一肋条由一细“砂”带 *A* 和粗破带 *B* 组成, 两带间有明显界痕。由霉纹区向细“砂”区转变时亦有明显界痕。图 1 和 2 上有三个重要事实。其一, 细“砂”带和霉纹区是两个不同的断裂过程, 断面形态不同, 而 Kusy^[3] 没有作这种区别, 统称为霉纹区。其二, 和 Kusy^[3] 首先形成粗破带的设想不同, 本实验中当裂纹由霉纹区向肋状区转变时, 总是首先形成细“砂”带。其三, 裂纹两侧细“砂”带上灰黑色部分和白色区相互对应 (图 2 上方框), 灰黑色部分是皮毛形态, 白色部分在显微镜下是彩色透亮区, 它是有机玻璃本体表面反射光的结果。据此可设想细“砂”带的断裂不是如霉纹区沿裂端银纹中心层发生^[1], 而可能在裂端银纹与聚合物本体之间界面发生了剥离, 剥离以后银纹纤维束附在一个断面上呈灰黑色皮毛状, 另一断面露出聚合物本体反射光而为亮区。同时, 在一个断面细“砂”带上沿裂纹方向亮、黑区交替出现, 表明剥离可沿银纹的两个界面交替进行, 裂端沿剥离面曲折向前扩展。图 5a 是按图 2 方框设想的剥离过程。聚苯乙烯裂端的剥离设想^[5] 已用透射电镜证实^[6]。对有机玻璃文献中并未明确提出剥离设想, 但它是可能的。除上述形态特征, 下述事实是重要的。裂端塑性屈服区长度^[7] $R_p = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2$, 室温时有机玻璃 $K_{Ic} = 148 \text{ kg/cm}^{3/2}$, $\sigma_y \approx 1000 \text{ kg/cm}^2$, 计算得 $R_p = 70 \mu\text{m}$ 。用光干涉法直接测得拉伸有机玻璃裂端银纹长为 30—50 μm ^[8], 这和实测细“砂”带宽 50 μm ^[1] 相近。

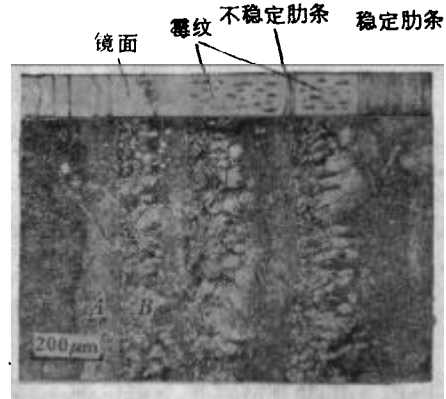


图 1 有机玻璃断面及不稳定肋状形态图

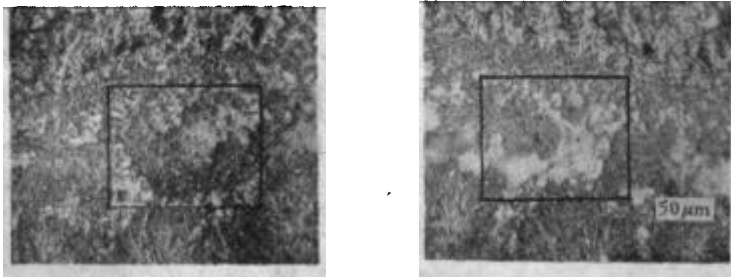


图 2 有机玻璃肋状断面裂纹两侧对应形态图
(裂纹方向自下而上)

前文^[1]已讨论了有机玻璃断裂时裂端银纹中的分子发生取向、滑移和断裂的过程具有粘弹特性。然而银纹边界层的银纹化程度小^[6], 其剥离强度对裂纹速度的依赖性亦小。在拉伸断裂瞬间, 裂端应力强度随裂纹扩展而增加^[2], 图 2 第一条细“砂”带前缘的圆形锥状物是次级裂纹速度亦即裂端应力强度增大的结果^[1]。随着裂纹向前扩展, 当裂端应力强度因子达到一个新的临界值 $K_{Ic}(R)$ 时, 银纹分子束的粘弹断裂强度将大于银纹界面剥离强度而发生了界面层的剥离。这种转变在霉纹区和第一条细“砂”带之间留下了一条清

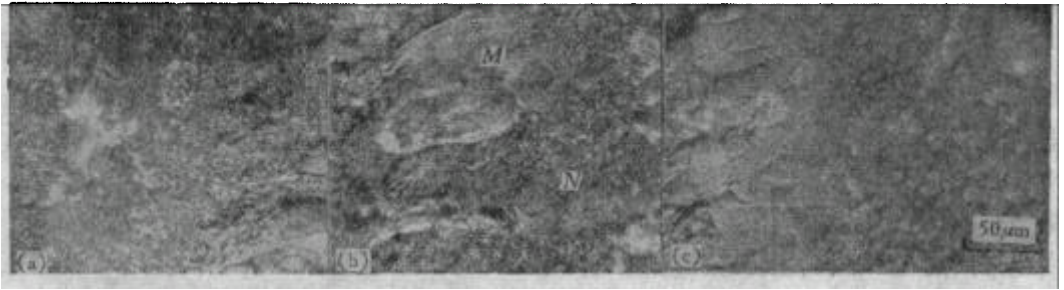


图3 对应图1不稳定肋状区三条肋条的形态图

断裂方向自左至右

晰的界痕。若因夹具瞬间松动或其它因素,裂端应力强度下降,则可由肋状区逆转变为霉纹区。图3c粗破“碎块”即典型抛物线锥状物是这种逆转变的结果。交联结构增强了银纹分子束的粘弹断裂强度和界面层的脆性,因此在本实验条件下在样品形状相同时,仅组分1样品断面上出现肋状形态而含增塑剂和 MMA 均聚物则没有^[1]。

2. 裂纹在粗破“碎块”带的扩展

由图2粗破“碎块”带上可见到一些亮、黑线条和高差不等的微平面。裂纹两侧断面形态完全一样,所不同之处在于右侧的亮、黑线条分别对应于左侧的黑、亮线条。用显微镜聚焦法测得相邻微平面之间的高差值一般在几微米,但偶尔有大至10—20微米。相邻微平面之间是一近似90°剪切陡坡,剪断面迎着显微镜入射光则为亮线,反之则为黑影。图3是对应图1不稳定肋状区三肋条的形态,图3b上的“碎块”M呈现以某中心而向外散发的毛发,N以及图3c上的“碎块”是典型抛物线锥状物。图4是肋状区垂直断面、平行裂纹方向的薄切片透射显微镜图。它从侧面证实,肋状区表面是一些高低不等的台阶,其根部有向前延伸的微裂纹的残痕。根据这些特征,裂纹在粗破“碎块”的扩展,可用 Doyle 等对聚苯乙烯提出的微裂纹群描述^[5]。在银纹界面剥离的瞬间(图5a),裂端锐化应力高度集中,有可能在与裂端同处一平面内的银纹长成足够厚之前,在裂端引发一簇射状微裂纹群或微银纹群(图5b),主裂纹以剪切形式从一个微裂纹向前跃迁至相邻的不同高度的另一微裂纹,从而在断面上留下了不同高差的微平面(图5c)。剪切断面就是图2上的亮、黑线条。若剪切不是在裂纹根部,则从侧面见到了台阶处向前延伸的裂纹。图3b毛发形态M是主裂纹到达之前形成微裂纹的证明。簇射状微裂纹的引发释放较多应变能,主裂纹纯化,裂端又形成银纹区(图5d)产生再剥离过程。如此不断重复,断面上留下了肋状



图4 平行裂纹方向垂直断面薄切片
透射显微镜照片

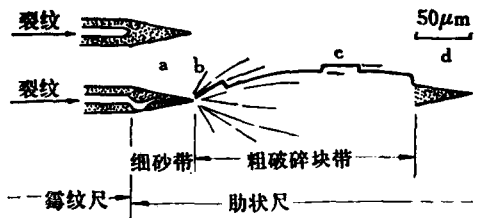


图5 有机玻璃断裂滑-粘模型

a 裂端银纹界面剥离; b 引发簇射状微裂纹;
c 微裂纹之间剪切断裂; d 裂端钝化,再次形成银纹区

形态。

如果把裂端银纹的瞬间剥离称作“滑移”(slip), 裂端产生簇射状微裂纹为“粘滞”(stick), 那么本文讨论的裂纹在肋状区的扩展应称为“滑-粘”过程。它和 Kusy 设想的主要区别在于“滑-粘”模型意味着由于裂端应力强度的增加, 以及聚合物的粘弹性, 在裂纹由霉纹区向肋状区转变时, 总是首先发生“滑移”过程形成细“砂”带; 在剥离和裂端锐化以后, 接着发生“粘滞”过程形成粗破带。这一转变过程在物理上是连续的。其次 Kusy 没有指明有机玻璃裂端银纹中存在剥离过程以及由此而形成的细“砂”带, 因此关于产生裂端簇射状微裂纹群的原因, 只能从弹性力学分析得到解释。聚合物, 尤其是银纹的粘弹性, 对形成肋状结构可能是重要的。若忽略聚合物的粘弹性, 就不能解释不稳定肋状区粗破“碎块”的形态变化以及在本实验条件下为什么只有组份 1 样品生成了肋状形态, 而增塑和未增塑体系却没有形成。

参 考 文 献

- [1] 吕锡慈、张森, 高分子通讯, 1980, 139.
- [2] Kusy, R. P., Turner, D. T., *Polymer*, 18, 391(1977).
- [3] Kusy, R. P., Lee, H. B., Turner, D. T., *J. Mater. Sci.*, 11, 118(1976).
- [4] Kusy, R. P., Lee, H. B., Turner, D. T., *ibid.*, 12, 1694(1977).
- [5] Doyle, M. J., Maranci, A., Orowan, E., *Proc. Roy. Soc., London A*, 329, 137(1971).
- [6] Kramer, E. J., "Deformation, Yield and Fracture of Polymers", Churchill College, Cambridge, (1979), p. 34-1.
- [7] Manson, J. A., Sperling, L. H., "Polymer Blends and Composites", Plenum Press, New York, (1976) p. 399.
- [8] Ward, I. M., *Polymer*, 14(10), 469(1973).

STUDIES ON THE MORPHOLOGY OF RIB STRUCTURE AT THE CRACKED SURFACE OF CROSSLINKED POLYMETHYL METHACRYLATE BY OPTICAL MICROSCOPE

Lu Xici

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China)

ABSTRACT

The rib fractography of cross-linked PMMA has been explored by optical microscopy. It was observed that there was a direct connection between the fractographs, the fracture path and the crack tip crazes or microcracks in rib region. The rib consisted of one sandmark and one rough shattered belts. The former corresponded to peeling at the wedge craze/solid polymer interface, the later to shearing of microcrack shower which was formed ahead of sharpened crack tip. These two processes may be explained by "slip-stick" model. It was observed on unstable rib that the crack propagation mechanisms in both mist and rib regions may transfer into each other.