

有机玻璃断裂韧性断面形态 组份结构关系的研究*

吕锡慈 张森

(中国科学技术大学近代化学系) (锦西化工研究院)

摘 要

测定了有机玻璃的抗裂纹增长因子 K_{Ic} 与材料组份、拉力机夹头速度的关系。发现增塑剂和交联剂对抗裂纹性能的影响,可从聚合物分子运动能力对裂纹端点塑性屈服过程的影响说明。在对断面形态、断面层厚度、折光指数以及 K_{Ic} 值与拉力机夹头速度关系研究之后,认为用“撕布”模式和次级断裂模式分别解释慢裂纹、快裂纹扩展过程中的实验现象是合适的。

有机玻璃的实际强度比理论强度低许多^[1],其原因是缺陷所造成的应力集中。50年代初 Kies 等曾研究有机玻璃的断裂问题^[1,2]。Irwin^[3]对 Griffith 断裂理论进行修正, Berry^[4-6]、Kambour^[7]测定了断裂表面能。随着对银纹结构的深入了解提出断面层具有类银纹结构^[8-10]。我们希望在此基础上用中心缺口样品^[11]探索增塑剂、交联剂对它的抗裂纹扩展性能的影响并探讨有机玻璃的断裂机理。

基 础

1. 应变能密度和断裂表面能

Griffith^[12]提出对于包含中心平面裂纹而受垂直裂纹平面方向张力作用的平板,如果裂纹增长一极小值,体系所储存的剩余应变能的释放增量 dW_E 等于或大于表面能增量 dW_S 即 $\frac{\partial W_E}{\partial a} \geq \frac{\partial W_S}{\partial a}$, 裂纹就扩展,在二维平面应力状态推导得

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi a}} \quad (1)$$

(1) 式为 Griffith 强度公式。 σ 为断裂强度, E 为弹性模数, γ_s 为断裂表面能, a 为半裂纹长。

2. 裂端应力强度因子 K 及与断裂表面能 γ_s 的关系

Irwin^[3]用 Westergaard 应力函数^[13]描述裂端的应力分布。当在无穷远处承受张力 σ 作用时,裂端的应力强度因子 K_I 为

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a} \quad (2)$$

* 曾在中国化学会 1978 年高分子物理学术交流会上宣读,本刊于 1979 年 3 月 20 日收到。

K 是联系裂端应力场与作用应力、裂纹长度和体系几何形状的唯一参数,与材料无关,量纲为公斤/厘米^{3/2}。当 K 达到表征材料性能的临界应力强度因子 K_{1c} 时断裂发生。由 (1) 和 (2) 式有

$$K_{1c}^2 = 2E\gamma_s \quad (3)$$

只有当裂纹长和样品厚相当时, (3) 式才能成立。

本实验用样品的 K_{1c} 值由下式给出^[11]:

$$K_{1c} = \frac{P}{t} \sqrt{\frac{\pi Z}{B}} \quad (4)$$

其中, P 为断裂时负载(公斤); B 、 t 为样品宽、厚(厘米), $Z = \frac{y(2+y^4)}{(2-y^2-y^4)^2}$, $y = \frac{2a}{B}$ 。

实 验

有机玻璃为铸造聚合板。聚合物 A 含 8% 增塑剂苯二甲酸二丁酯 (DBP); 聚合物 B 为 MMA 均聚物; 组份 1 含有交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯。试样加工和引发裂纹按文献 [11]。在 LJ-5000 型拉力机上作拉伸断裂试验, 观察裂纹扩展, 记录断裂负载, 在断面上测量引发裂纹长 $2a$ 和慢裂纹长 $2a_1$, 计算 K_{1c} 值和断裂表面能 γ_s 。每个 K 值试验取 6 个样品, 取其平均值。根据全反射和薄膜干涉原理测定断裂表面层折光指数和厚度^[7, 14]。用 SZ-1 立体显微镜观察断面形态, 在 XJL-02 金相显微镜上照相。

结果和讨论

1. 断裂过程和断面形态

带裂纹有机玻璃负载-时间曲线见图 1。负载基本上线性增加, 断裂前仅发生普弹

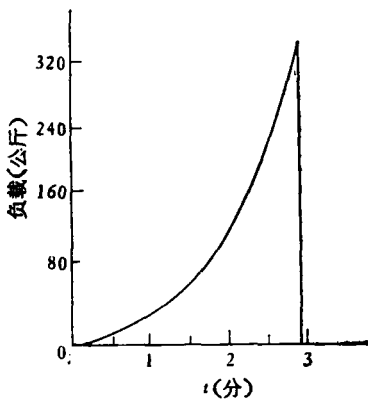


图1 拉力机负载-时间曲线
夹头速度 2 毫米/分, 室温

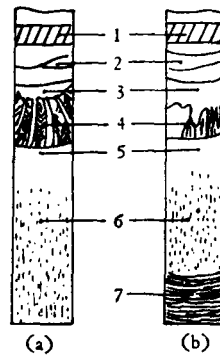


图2 有机玻璃断面形态

1. 圆孔; 2. 引发裂纹; 3. 慢裂纹镜面; 4. 羽毛状台阶; 5. 过渡区; 6. 快断面上见到的霉纹; 7. 波状线痕。a. 聚合物 B; b. 组份 1

形变,可以用线弹性断裂力学处理^[15]。当负载达 150 公斤时裂端处可明显见到光学畸变,在正交偏振光场中裂端发亮。负载达到约 320 公斤时,裂纹缓慢向前扩展,其速度在 2—5 厘米/秒内。随后伴随裂声瞬间断裂。断面形态见图 2。聚合物 A 慢裂纹区为镜面和其它组份相比镜面最大。在一定倾角下镜面呈某一颜色,并随倾角而变。随后是羽毛和枝状区。聚合物 B 的镜面比较小,组份 1 样品慢裂纹断面上镜面和羽毛状台阶见图 3。有

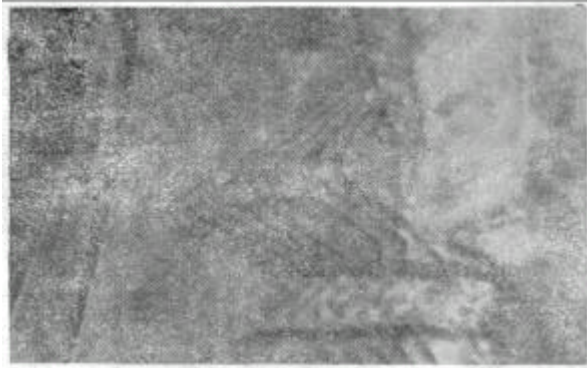


图 3 组份 1 样品慢裂纹扩展图(放大 50 倍,金相显微镜)
裂纹方向自左至右,镜面区以后为明显的羽毛状台阶

机玻璃的快断面上,见到沿着裂纹方向排布着灰黑色的霉纹。在显微镜下,霉纹具有抛物线外形见图 4 和 5。抛物线焦点较暗。抛物线外形是由于发生在主裂纹前面的次级裂纹阵面与主裂纹阵面相互作用的结果^[1]。对组份 1 样品,在快裂纹区的后半部能见到比指纹细密的波状线簇(见图 2),在显微镜下是粗糙的“碎块”与细密的“砂”区相间(见图 4),其宽度分别为 0.2 毫米和 0.05 毫米。在高倍数下可见到“碎块”与“砂”同具有抛物线外形(见图 6)。但是,前者直径约 $20\mu\text{m}$,后者 $2-3\mu\text{m}$ 。由图 6 右面和下面的模糊区域可知粗破区的抛物线状表面不在 1 个平面上。Kusy^[16] 曾详细研究了这种波状线簇,认为粗破区对应着裂端簇射状次级断裂,但没有指明次级断裂的断面形态。我们的实验发现这种簇射状

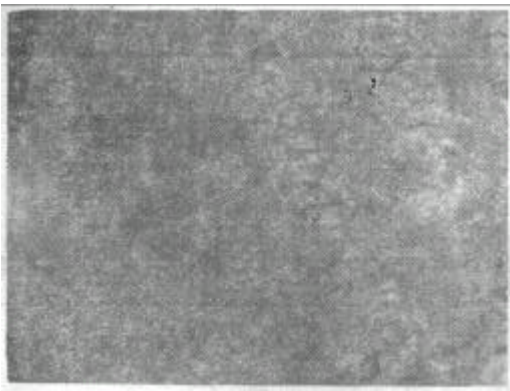


图 4 组份 1 样品快裂纹区“霉纹”和波状线簇交界区金相显微镜照片(放大 100 倍)
裂纹方向自左至右

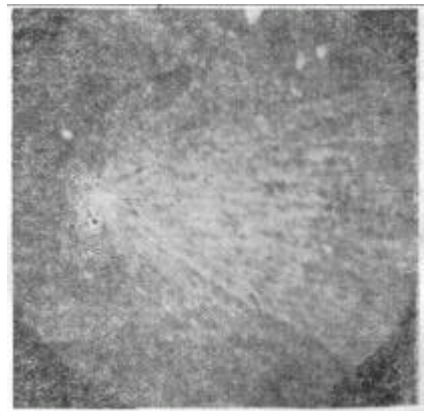


图 5 组份 1 样品快断面上抛物线形态特征图(金相显微镜,放大 460 倍)

次级断裂表面具有抛物线形态。根据经验粗糙断面要损耗较大能量,一旦能量降低到一定水平,裂纹平稳扩展,表面呈细“砂”状。当能量再次累积到临界值时又以粗糙表面消耗体系的能量。这一见解和 Kusy^[16] 关于“粘-滑”(stick-slip)形式扩展的观点相似。

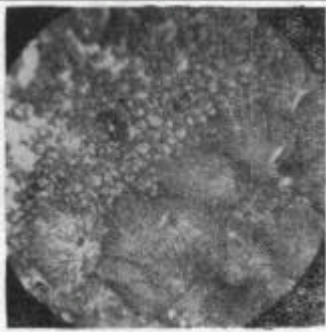


图6 指纹区的粗糙“碎块”与细“砂”的详细形态(放大460倍)
裂纹方向由右下角向左上角扩展

刚断裂的断面上可见到鲜艳色带^[2,4,7],但随保持时间而消失。一周后聚合物A的色度减弱许多;但组份1的颜色保持时间最大,一个月后颜色仍明显可辨。在热或氯仿等溶剂作用下,颜色可在几分钟内消退。断面层分子松弛,表面结构破坏,颜色消退。在快断面上随着裂纹向前扩展,聚合物A、B断面上可见到虹状色带,说明了断面层厚度随裂纹向前扩展的变化。

2. 有机玻璃组份结构对抗裂纹性能的影响

不同组份有机玻璃断裂韧性数据见表1。聚合物B的韧性最好,这和Berry用单边缺口样品测得Rohm & Haas Co. 各种组份有机玻璃的结论相似^[15]。然而组份1的软化温度、弹性模数和临界溶剂-应力银纹值要高于聚合物B,聚合物A最低。这种性能上的“矛盾”要从裂端消耗的塑性功即裂纹扩展的实质得到理解。

表1 有机玻璃组份对抗裂纹性能的影响

	聚合物 A	聚合物 B	组份 1
$K_{Ic}(S)$ (公斤/厘米 ^{3/2})	115	122	119
$K_{Ic}(F)$ (公斤/厘米 ^{3/2})	159	183	148
r_s (尔格/厘米 ²)	4.6×10^3	5.3×10^3	2.8×10^3
应力银纹(公斤/厘米 ²) (40%乙醇+水)	305	311	326

3. 断面层折光指数和厚度

表2 不同组份有机玻璃断面层光学性能

	聚合物 A	聚合物 B	组份 1
慢裂纹镜面折光指数	1.36	1.31	1.39
快裂纹断面折光指数	1.45	1.42	1.43
慢裂纹镜面厚度 (Å)	2400	2730	2000
过渡区断面厚度 (Å)	2540	3400	2180
快裂纹断面厚度 (Å)*	2950	4300	2160
	4160	4460	
	4900	4660	
	5500	4860	

* 聚合物A、B快断面上干涉色由短波向长波连续变化,故随裂纹向前扩展厚度增加,组份1样品断面未见到颜色变化。

实验数据见表 2。有机玻璃断面层折光指数低于本体值 1.49 而和它的银纹折光指数 1.32 相近^[7]。聚合物 A 中加入 8% 增塑剂使得裂端塑性屈服区内形成的空穴量要少于不含增塑剂材料,同时增塑剂又使聚合物分子链易于在裂端张力场中取向,塑性变形所需能量少,因此它的 γ_s 和 K_{Ic} 值都低于聚合物 B。相反组份 1 由于分子交联,分子链相互作用强,链段运动能力削弱而使得裂端塑性屈服区尺寸变小,断面层厚度比聚合物 B 小许多,因此断裂过程中所消耗的塑性变形功减少, γ_s 值低。对每种聚合物材料随着裂纹向前扩展,裂纹速度增加,断面层厚度亦增加。这里的厚度低于 Kambour^[7] 所测定的 6800 Å。其原因是 Kambour 根据裂端尚未断裂的银纹层计算,我们是测定断裂以后的表面层。断裂以后由于分子松弛,因此所测得的断面层厚度低些,这符合实际的。

4. 拉力机夹头速度对有机玻璃抗裂性能的影响

图 7 表明有机玻璃的 $K_{Ic}(S)$ 、 $K_{Ic}(F)$ 以及慢裂纹长度与拉力机夹头速度 $\dot{\epsilon}$ 的关系。 $K_{Ic}(S)$ 随 $\dot{\epsilon}$ 而增加,但当 $\dot{\epsilon} = 10$ 毫米/分时上升值已不再明显; $K_{Ic}(F)$ 随 $\dot{\epsilon}$ 增加而缓慢下降。随着夹头速度 $\dot{\epsilon}$ 的增加,可以预期断裂负载上升,在具有相同初始裂纹长 $2a$ 情况下, $K_{Ic}(S)$ 值要增大。另一方面随 $\dot{\epsilon}$ 的增加,慢裂纹的绝对增长值 $(2a_1 - 2a)$ 减少。这两种变化趋势表明,有机玻璃断裂过程的实质是与加载速度有关的粘弹现象。

5. 有机玻璃断裂机理的探讨

根据上述实验,有机玻璃慢、快裂纹是两个不同速度的断裂过程,带裂纹样品承受垂直裂纹平面的张力作用时,在裂纹根部存在着高度应力集中。在应力超过材料屈服强度 σ_y 时,在等应力线 σ_y 的范围内,分子塑性屈服取向。断面层内折光指数测定证明了屈服取向区具有类银纹结构。

根据慢裂纹扩展速度缓慢、镜面特性、断面层厚度小、折光指数低以及 $K_{Ic}(S)$ 随 $\dot{\epsilon}$ 增加的事实,可以认为慢裂纹扩展是以“撕布”的形式,分子链逐次取向、滑移和断裂、裂纹由此向前推进。一些作者^[1,18] 提出过这种模式,我们试图将

这种模式解释观察到的现象。可以想像在裂端的塑性屈服区内,紧靠裂纹根部的那些分子链的变形总是要大些。当 K 达到 $K_{Ic}(S)$ 时,裂纹根部的分子链首先断裂或滑移,裂纹向前扩展;在已经断裂的分子前端的分子链便处于断裂前的那种分子状态,紧接着也发生断裂或滑移,这样裂纹缓慢向前推进。由于裂纹速度缓慢,塑性屈服区和聚合物本体之间界面清晰,光干涉强度大;屈服区银纹化完整,折光指数和银纹相近。这种断裂过程可以用图 8 表示。必须指出“撕布”这个词仅仅用来比喻慢裂纹向前扩展时是一种逐步向前推进的形式,而不是指全部分子链象布的经纱那样一一撕断。在慢裂纹扩展过程中一些受周围分子牵制较多的链或一些承受过度应力的链必然会发生主链的断裂。而分子链的尾

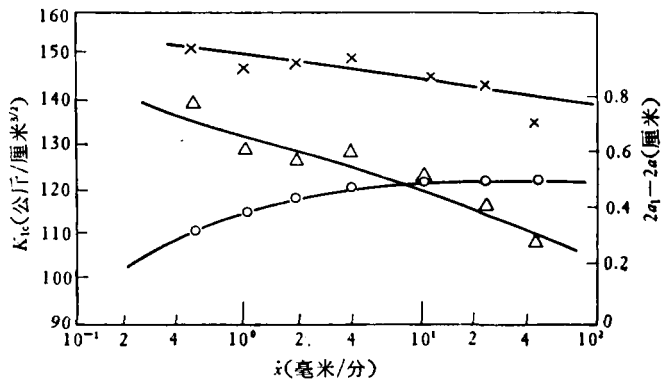


图 7 拉力机夹头速度对 $K_{Ic}(S)$ (O)、 $K_{Ic}(F)$ (X) 和慢裂纹增长值 $(2a_1 - 2a)$ (△) 的影响,室温

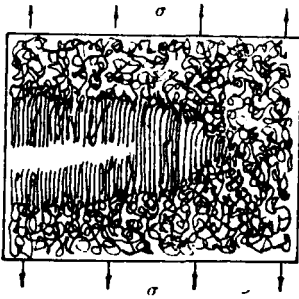


图8 慢裂纹“撕布”式裂纹扩展的分子设想

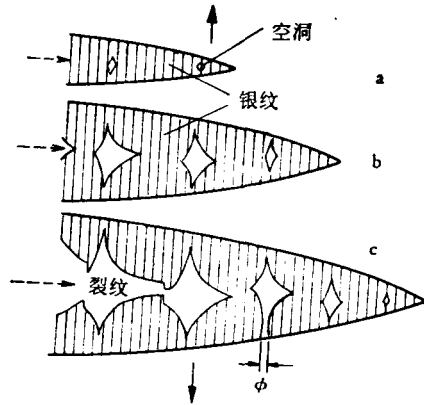


图9 有机玻璃快裂纹区次级破裂的形成和图示^[1]

实箭头表示变形方向, 虚箭头表示主裂纹方向, 次级破裂在直径为 ϕ 的空洞上开始, a, b, c, 表示次级裂纹的长大、复合过程。

端或相应的分子量小的链在张力作用下可能被扯滑出来。拉力机夹头速度增大, 后一个过程的可能性变小, 断裂负载增大, $K_{Ic}(S)$ 值升高, 说明了这一点。

对快裂纹断裂过程, 一些作者^[8,9,19]已提出次级破裂模式, 见图9。这一模型的特点是在达到 $K_{Ic}(F)$ 这种临界条件时, 在主裂纹前面的塑性屈服区中便开始生成许多小的次级裂纹, 它们逐步长大, 彼此复合(当然也与主裂纹阵面复合), 复合了的次级裂纹前面的屈服区中又产生许多新的次级裂纹再复合过程, 这样裂纹以极高速度向前扩展。快断面上的抛物线外形是次级断裂模式的直接证明。由于裂纹速度高, 屈服区内分子的银纹化不可能完整, 折光指数比镜面区大; 屈服区界面模糊, 干涉色强度比镜面区弱。当然上述慢裂纹和快裂纹断裂模式之间并不是截然分开的, 正如图2上所见到有过渡区存在, 它表示这两种裂纹速度之间的连续过渡状态。

致谢: 断面形态观察过程得到锦西化工研究院歧明同志大力支持, 中国科学技术大学物理教研室严名学老师在帮助分析表面干涉现象中提供了不少宝贵意见, 在此一并表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Rosen, B., "Fracture Processes in Polymer Solids", Interscience Publisher, New York, 1964, p. 235.
- [2] Kies, J. A. and Irwin, G. B., *J. Appl. Phys.*, **51**, 716(1950).
- [3] Irwin, G. B., *J. Appl. Mech.*, **24**, 361 (1957).
- [4] Berry, J. P., *J. Appl. Phys.*, **33**, 1741(1962).
- [5] Berry, J. P., *J. Polym. Sci.*, **50**, 167(1961).
- [6] Berry, J. P., *ibid.*, A-1, 993(1963).
- [7] Kambour, B. P., *ibid.*, A-3, 1713(1965).
- [8] Lednisky, F., *J. Polym. Sci.*, Part C, **38**, 375(1972).
- [9] Rosenfield, A. R., *ibid.*, **32**, 283(1971).
- [10] Hull, D., "Conference on the Mechanics and Physics of Fracture", 1975, Churchill College, Cambridge, p. 13-1.

- [11] MIL-P-25690A, USAF (1962).
- [12] Griffith, A. A., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, (London) A221, 163(1920).
- [13] Westergaad, H. M., *J. Appl. Mech.*, 61, A49(1939).
- [14] Kambour, R. P., *J. Polym. Sci.*, Part A, 2, 4165(1968).
- [15] Liebowitz, H., "Fracture", Vol. 7, Section II. Academic Press, New York, 1972, p. 97.
- [16] Kusy, R. P., Lee, H. B. and Turner, D. T., *J. Mater. Sci.*, 11, 118(1976); *Polym.* 18, 391(1977).
- [17] Kambour, R. P., *Appl. Polym. Symposia*, 7, 213(1968).
- [18] Broutman, L. T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 589(1965).
- [19] Hull, D., *J. Polym. Sci.*, A-2, 8, 1521(1970).

RELATIONSHIPS BETWEEN FRACTURE TOUGHNESS, MORPHOLOGY OF FRACTURE SURFACE AND COMPOSITIONS OF POLYMETHYLMETHACRYLATE

Lü Xici

(Dep. of Modern Chemistry, Chinese University of Science and Technology)

Chang Sen

(Chemical Industry Institute of Jinxi)

ABSTRACT

The relationships between crack propagation resistant factor K_{Ic} , the compositions of PMMA organic glasses, and cross-head rates of clamps were determined by conducting tensile testing of central notched samples. It was observed by experiments that influence of plasticizers and cross-linking agents on crack propagation resistant properties of organic glasses may be explained by molecular motion which influences plastic yielding process near crack tip. The two different crack propagation processes of organic glasses, i.e. slow and fast crack propagation processes, were studied. By studying the morphology, the refractive index, the thickness of fracture surface layers and the relationships of K_{Ic} values with cross-head rates of clamps, we are convinced that a "tearing cloth" fracture model for slow crack propagation and secondary fracture model for fast crack propagation of organic glasses may be used to explain all phenomenons which were observed in this experiments. It is interested to observe that every secondary fracture shower on banded structure surface is corresponding to one parabola.