

·研究简报·

凝聚条件对聚甲基丙烯酸甲酯薄膜 银纹化现象的影响*

沈静姝 黄清勇**

(中国科学院化学研究所,北京,邮政编码:100080)

关键词 银纹化、聚甲基丙烯酸甲酯

当玻璃态聚合物受张力作用时,常可以观察到银纹形成.它是聚合物材料内部断裂的先兆.银纹是垂直于拉伸方向的平面缺陷.与正常裂纹不同,银纹的质量不是零,而是由沿拉伸方向排列的高度应变的微纤及孔穴组成.银纹的典型尺寸约为长 $100\mu\text{m}$,宽 $1-2\mu\text{m}$.微纤的直径约 $5-15\text{nm}$,微纤的总体积分数约占 $20-50\%$.微纤能支撑负荷^[1,2],因此银纹在控制聚合物屈服以后的力学行为中的作用一直是个重要的研究领域.近年来从聚合物分子缠结网对银纹生长,微纤断裂及银纹稳定性的影响方面做了一些有意义的工作^[3,4].

本文试图探讨用不同极性的溶剂在室温下浇铸成的非晶态聚合物薄膜,在拉伸形变过程中的银纹化现象、银纹的稳定性及其特征.从而观察不同的凝聚条件对银纹化过程的影响.研究对象是经过分级的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),分子量 $M_w = 113$ 万,分子量分布 $M_w/M_n = 1.74$.它们分别在三种具有不同极性的溶剂二氯甲烷、苯、三氯甲烷中溶解成浓度为 $0.7\text{wt}\%$ 的溶液.在室温下分别浇铸成厚度为 10μ 左右的薄膜.然后真空干燥16小时,再在真空中对每一种类的薄膜分别在 40°C 和 70°C 退火24小时.这样得到六种不同凝聚条件的薄膜试样.把这些试样作成 $45\text{mm}\times 4\text{mm}$ 的长条,用自制的微型拉伸装置以应变速率为 $0.18\%/ \text{min}$ 的慢速进行拉伸.拉伸过程中可以随时测量应变值.与此同时,在反射式显微镜下边拉伸、边观察记录下银纹刚出现时的应变值 ϵ_c ,试样断裂时的应变 ϵ_b .用 $\epsilon_c - \epsilon_b$ 来表征试样内银纹微纤的稳定性,并且把所观察的试样分成若干个区域,观察在拉伸过程中试样内银纹出现的区域占全部试样区域的百分数 P .显微镜的放大倍率为100倍.

只有聚合物的分子量大于临界分子量 M_c ,才有可能观察到稳定的银纹组织.PMMA的 M_c 为 2.7×10^4 ^[3].我们用的试样分子量大大高于此值.研究表明以二氯甲烷为溶剂的薄膜不论在 40°C 还是在 70°C 下退火,试样在银纹出现之前均先观察到贯穿试样半个宽度或半个以上宽度的剪切带.出现剪切带时的应变值记作 ϵ_{sk} .试样内95%的区域出现银纹后整条试样才断裂.退火温度高的试样其 ϵ_{sk} 、 ϵ_c 和 ϵ_b 明显降低,银纹稳定性也明显变差(见表1).

Tab. 1 Effect of annealing temperature on drawing strain, craze fibril stability for thin films casted by methylene chloride

Annealing temperature(°C)	ϵ_A (%)	ϵ_c (%)	P (%)	ϵ_b (%)	$\epsilon_b - \epsilon_c$ (%)
40	1.66	2.45	95	4.21	2.27
70	1.15	1.69	95	2.85	1.43

从苯溶液浇铸得到的薄膜不论经哪个退火温度处理,拉伸时都观察不到剪切带.在40°C下退火的试样能记录到银纹开始产生时的 ϵ_c 值,但是只有40%的区域出现银纹时试样就断裂了.与同是40°C下退火而从二氯甲烷溶液得到的薄膜相比较它的 ϵ_c , ϵ_b 和 P 明显降低.在70°C下退火的试样则观察不到 ϵ_c ,也就是说银纹的产生与试样的断裂几乎同时,即 $\epsilon_b - \epsilon_c = 0$.表明这种试样内银纹微纤的稳定性极差(见表2).

Tab. 2 Effect of annealing temperature on drawing strain, craze fibril stability for thin films casted by benzene

Annealing temperature(°C)	ϵ_A (%)	ϵ_c (%)	P (%)	ϵ_b (%)	$\epsilon_b - \epsilon_c$ (%)
40	—	1.76	39	3.57	1.88
70	—	—	—	1.91	—

从三氯甲烷中得到的薄膜拉伸时,在银纹出现前只能观察到不太明显的剪切带,无法记录到准确的 ϵ_A .在40°C下退火的试样随着拉伸应变的增加,银纹会发展得很多很细.在试样内均匀分布.而且可以观察到试样中有一些银纹内只有少量微纤连系着两个银纹面,另一些银纹甚至已完全发展成微裂纹,但是试样仍不断裂.这类试样的断裂应变相当大,可高达7.65%. $\epsilon_b - \epsilon_c$ 的值也是几类试样中最高的.表明其银纹稳定性相当好(见表3).

Tab. 3 Effect of annealing temperature on drawing strain, craze fibril stability for thin films casted by chloroform

Annealing temperature(°C)	ϵ_A (%)	ϵ_c (%)	P (%)	ϵ_b (%)	$\epsilon_b - \epsilon_c$ (%)
40	—	1.46	99.5	7.65	4.82
70	—	1.90	93	3.45	1.32

以上实验说明聚合物的凝聚条件对银纹的形成及其稳定性有重大影响.聚合物在溶解后其分子链段尺寸受聚合物-溶剂相互作用力的影响非常大^[5].实验所用的三种溶剂的溶度参数很接近,对于聚甲基丙烯酸甲酯都是良溶剂.但是他们的极性并不相同.聚甲基丙烯酸甲酯是典型的柔性链高分子.又由于链上有极性基团,在不同极性的溶剂中链单元与溶剂的相互作用也应不同,导致链的形态也有不同.在极性的三氯甲烷溶液中链更能充分伸展扩张.而在非极性的苯中链的扩展较差.当它们被浇铸成膜后,这种链伸展程度的差异应当会在某种程度上保留下来,造成它们的凝聚态结构不同.另外,在使用这三种溶剂成膜的过程中,由于溶剂的挥发速度不同,也会造成凝聚后的试样分子链的构象排列、

链缠结的情况不同.再者,存在于试样中的极微量的不同溶剂对凝聚态结构也可能有影响.这些因素使浇铸薄膜在拉伸过程中的银纹化特征产生了很大的差异.

致谢 本工作得到国家基础性重大关键项目——“高分子凝聚态基本物理问题”的资助.

参 考 文 献

- [1] 成 郁夫,高分子材料强度学,才-ム社,1982,p.107
- [2] Kreitmeier,S.,Göritz,D., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*,1991,41,253
- [3] Berger,L.L.,*Macromolecules*,1990,23,2926
- [4] Yang,A.C.-M.,Kramer,E.J.,Kuo,C.C.,Phoenix,S.L.,*Macromolecules*,1986,19,2010
- [5] Billmeyer,Fred W., jr.,“Textbook of Polymer Science”,3rd ed.,New York,Wiley,1984,p.154

EFFECT OF CONDENSED CONDITIONS ON CRAZING FOR CAST FILM OF POLY(METHYL METHACRYLATE)

SHEN Jingshu, HUANG Qingyong

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code:100080*)

ABSTRACT

Thin films of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) were prepared by casting from dilute solutions. Methylene chloride, chloroform and benzene were used as solvent respectively. These films were annealed at 40°C or 70°C. When rectangular specimens were drawn at a slow strain rate, the tensile strain for crazing ϵ_c and for specimen breakdown ϵ_b was recorded. The results show that for these films their ϵ_c , ϵ_b and the craze fibril stability which was defined as $\epsilon_b - \epsilon_c$, depends strongly on the kind of solvent and annealing temperature.

Key words Crazing, Poly(methyl methacrylate)