

两种 HIPS 的冲击断裂形貌与冲击曲线分析

郭曦 杨娟 刘滢

(中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司研究院,北京 102500)

摘要 对两种牌号的工业化高抗冲聚苯乙烯树脂 YB2710、SK622 的冲击断面微观形貌分区进行了观察,并对其内在关系进行了分析。结果表明,YB2710 的橡胶相粒径约为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$,其冲击能量主要为裂纹形成能量,增韧机理以银纹化、空穴化为主;SK622 的橡胶相粒径约为 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$,其冲击能量由裂纹形成能量和裂纹扩展能量两部分组成,其增韧机理以银纹化、空穴化为主,同时有轻微的剪切变形。

关键词 高抗冲聚苯乙烯 冲击断裂曲线 冲击断面 微观形态结构

高分子材料的形态结构是直接影响材料性能的因素之一。通过高分子材料的断裂表面,可以观察到断裂过程的各种形态,从而获取断裂过程的具体信息。通过对断裂起因、裂纹生长、扩展直至断裂全过程的了解,可以显示在受力状态下材料内部的变化过程和断裂增韧机理。冲击强度是衡量材料韧性的一项指标。通过仪器化冲击试验得到冲击曲线,能够分析冲击能量的组成,从而表征材料的脆韧性。

以往诸多文献中,对 HIPS 断裂机制及断裂过程有较详细的分析,形成了多种增韧机理^[1-3]。但国内鲜有报道将断面进行更细致的分区微观形貌观察,并结合仪器化冲击试验得到的冲击曲线来分析其内在的联系。笔者利用透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)对两种牌号的工业化 HIPS 的冲击断面进行了分区微观结构观察,同时结合仪器化冲击曲线,对材料冲击性能与断面微观形态结构和增韧方式的内在关系进行分析。

1 实验部分

1.1 原材料

HIPS: YB2710, 扬子石化—巴斯夫有限责任公司;

HIPS: SK622, 上海赛科石油化工有限公司。

1.2 仪器、设备

超薄切片机: Leicaem 型, 瑞士 LEICA 公司;

TEM: Tecnai 20 型, 美国 FEI 公司;

SEM: Quanta 200 型, 美国 FEI 公司;

试验机: Ceast 6957 型, 意大利 CEAST 公司。

1.3 性能测试

TEM 观察: 试样进行常温超薄切片, 切片厚度为 $50 \sim 100 \text{ nm}$, 用 O_2O_4 溶液染色后, 采用 TEM 对其相态结构进行观察, 加速电压为 200 kV ;

SEM 观察: 对试样的冲击断面进行真空喷金后, 采用 SEM 观察其冲击断面形貌, 加速电压为 15 kV 。

冲击性能按 ASTM D 256 - 2000 测试, 试样烘干后注射成型, 铣出缺口, 干燥 48 h , 在实验温度 (23°C) 下稳定 24 h , 进行悬臂梁缺口冲击实验。配以 2.75 J 的智能冲击锤, 实时记录冲击力、冲击消耗的能量以及摆锤的速度、位移、时间等变化, 并绘出动态冲击断裂的应力 - 时间曲线。

2 结果与讨论

2.1 YB2710 试样的冲击断面微观形貌与冲击曲线分析

(1) 冲击断面微观形貌

YB2710 试样冲击断面示意图如图 1 所示。

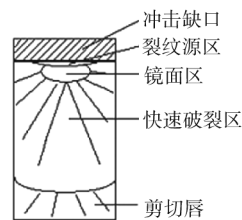
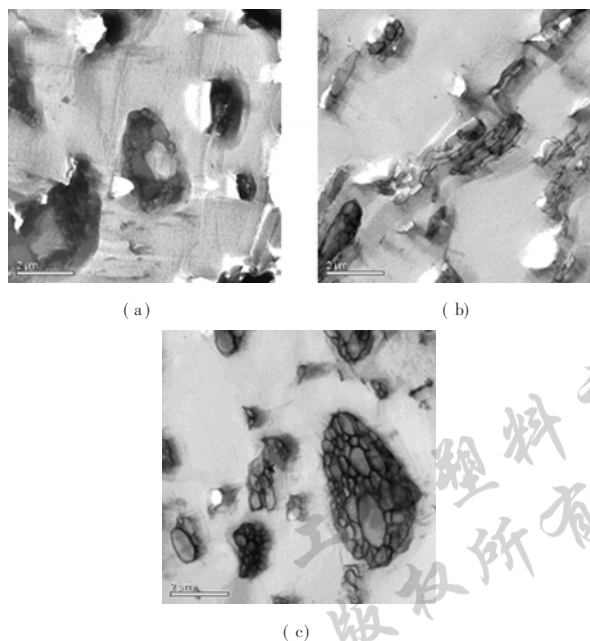


图 1 试样冲击断面示意图

由图 1 可知, 裂纹发展方向从上至下, 聚合物材料在外加载荷作用下的断裂一般要经历裂纹形成、裂纹稳定扩展、裂纹失稳扩展到最后断裂等 4 个阶段。相应地在冲击断面上形成裂纹源区(起始断裂区)、镜面区(稳定扩展区)、快速破裂区(失稳扩展区)和剪切唇(最后断裂区)。各区的位置、所占比例及各自的形貌特征等视材料及材料断裂原因而异^[4]。笔者分别对以上 4 个区进行微观形貌观察。

(2) TEM 分析

图 2 是 YB2710 试样冲击断面各区的 TEM 照片,TEM 切片方向平行于冲击断面方向。图 2 中浅色区域是基体 HIPS 相,黑色区域是橡胶相。被染色的橡胶相及其包藏的树脂相作为分散相分布于 HIPS 基体中,构成明显的“海-岛”结构。这是由聚合过程中相分离和相转变所决定的。HIPS 之所以具有较好的冲击强度,正是由于具备了这种包藏结构。



a—近缺口区; b—断面中部区; c—断面尾部区

图 2 YB2710 试样的冲击断面 TEM 照片

由图 2a 可以看出,橡胶相的细胞结构发生明显的形变,橡胶相之间存在着白色发亮的细条部分,即为银纹。这些银纹由橡胶粒子引发,在基体中增长,并最终由橡胶粒子终止。文献[5]提出 HIPS 中橡胶粒径一般控制在 $1 \sim 5 \mu\text{m}$,本试样基本符合,且 $5 \mu\text{m}$ 左右的大颗粒橡胶粒子占较大部分。这些大颗粒橡胶粒子能够较好地诱发和中止银纹。银纹的产生会消耗大量能量,银纹的及时中止可以延长裂纹的生成时间,从而提高抵抗裂纹形成的能力,增加材料的韧性。从图 2a 中还可以看到白色发亮的空洞部分,或者直接在 HIPS 基体上,或者在橡胶相与 HIPS 基体界面间,是橡胶粒子与 HIPS 基体分离产生的空洞。

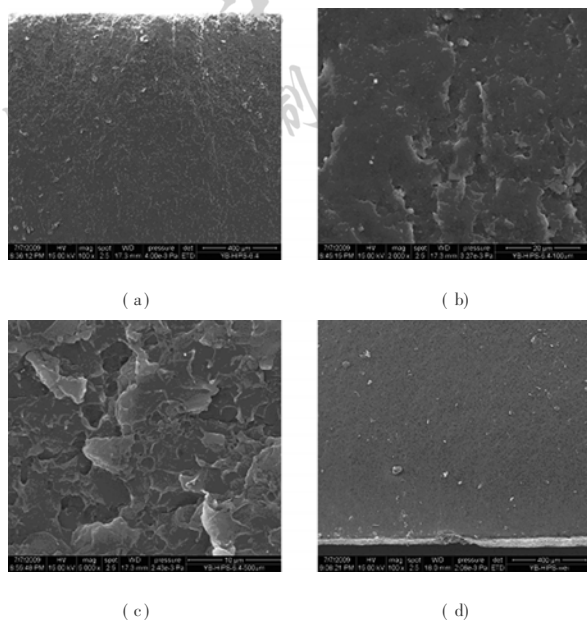
由图 2b 可以看出,除橡胶粒子与基体 HIPS 界面分离产生的空洞外,还有橡胶相内部产生的空洞,这是橡胶相在外力作用下空穴化的结果;此外橡胶相的细胞结构保持的相对比较完整,橡胶相“膜”以

及包藏其内的 HIPS 相清晰可见。由图 2b 还可观察到橡胶相粒子沿一定方向被拉伸的现象,这是橡胶相在受到外力后发生塑性形变,并保持下来的结果。同时,此区域观察到的银纹数量与近缺口区相比明显减少。

图 2c 中没有明显的空洞化和银纹化现象,与图 2a、图 2b 两个断面区域相比,橡胶相的细胞结构非常完整,其“海-岛”结构由多个橡胶相“膜”和封闭其中的 HIPS 相形成的闭环组成。

(3) SEM 分析

YB2710 试样的冲击断面表现为完全白化,整个断面较细致,看不到明显的镜面区、快速断裂区等分区。图 3 是 YB2710 试样的冲击断面各区的 SEM 照片。



a—近缺口区低倍图; b—近缺口区放大图;
c—断面中部区; d—断面尾部区

图 3 YB2710 试样的冲击断面 SEM 照片

由图 3a 可知,此区域断面较平整,有许多与冲击方向一致的断裂纹,还有一些微裂纹;对微裂纹区域放大观察,如图 3b 所示,许多微裂纹向前延伸又停止,还有许多橡胶粒子发生脱落,散落在断面上。由图 3c 可以看出,大量明显的球形颗粒和圆形、细胞形的微坑,这是由于橡胶粒子脱出造成的橡胶相与 HIPS 基体的部分分离。这与 TEM 的观察结果一致。断面中部大量空穴化的形貌表明,在外力作用下,分散相橡胶粒子应力集中,引起周围基体的三维张应力,橡胶粒子通过空化及界面脱粘释放其弹性应变能,阻止裂纹进一步扩展,消耗大量能量,使材

料的韧性得以提高。由图 3d 可知,试样断面光滑,无明显裂纹和空洞。说明在冲击断裂过程中,到尾部区的时候,试样发生比较快速的断裂,来不及产生空洞或银纹。这与 TEM 的观察结果一致。

(4) 冲击断裂曲线分析

图 4 为 YB2710 试样的仪器化冲击断裂应力 - 时间曲线。

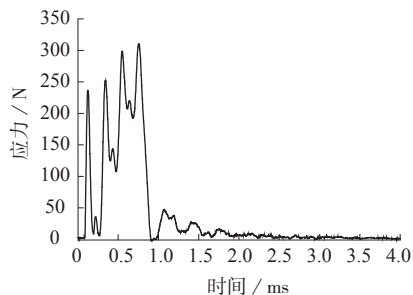


图 4 YB2710 试样的应力 - 时间曲线

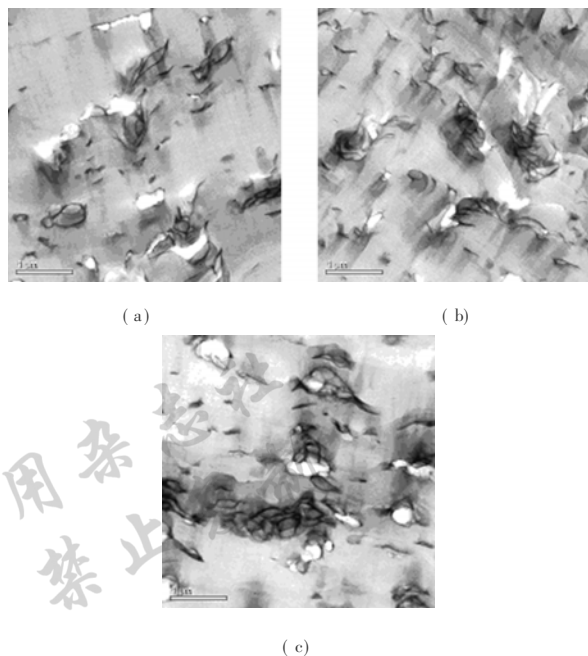
由图 4 可知,第一峰高而窄,应力值为 230 N,通常称为惯性峰。第一峰过后,应力值经过两个峰的波动才上升到最大值。这是因为加入橡胶相后 HIPS 基体的韧性增加,随着应力的增加,内部生成的银纹消耗了一部分能量,但银纹被橡胶粒子所终止,没有立即形成裂纹。然后又开始以同样的过程形成第三峰。最后随着应力的进一步增强,超过生成裂纹的临界值,终于产生裂纹。多数研究者以最大应力(即断裂点)为界,把曲线分成两个部分即裂纹引发区和裂纹扩展区,把相应包络面积称为裂纹形成能和裂纹扩展能^[6]。裂纹的产生消耗大量能量,造成应力下降。最大应力值之后,冲击力近乎直线地下降至零点,说明裂纹稳定扩展时间短。第四峰后的小峰对应着裂纹的失稳扩展过程,峰很小且出现的时间很短,说明裂纹失稳扩展的过程很快,试样中止裂纹扩展的能力不大,表明试样在裂纹形成后很快断裂。

YB2710 试样的冲击强度为 89 J/m,由图 2 ~图 4 可知,整个断裂过程中在断裂点前以银纹化和空穴化为主,但裂纹一旦形成后材料就很快断裂。导致此现象的原因可能是 YB2710 试样的橡胶相粒径较大,且大颗粒的橡胶粒子居多。大颗粒橡胶粒子能很好地诱发银纹和中止银纹,提高了抵抗裂纹形成的能力。但裂纹形成后,由于橡胶相充分形变吸收了大量的能量,使两相结合能力减小,反而作为应力集中点成为试样的缺陷,导致试样一旦形成裂纹就迅速断裂。所以此试样的增韧效果主要体现在裂纹的形成阶段,即延长了裂纹的生成时间。

2.2 SK622 试样的冲击断裂微观形貌与冲击曲线分析

(1) TEM 分析

图 5 是 SK622 试样的冲击断面各区的 TEM 照片。



a—近缺口区; b—中部; c—尾部

图 5 SK622 的冲击断面 TEM 照片

由图 5a 可知,橡胶相粒径约为 0.2 ~2 μm。大颗粒的橡胶相形成了“海 - 岛”结构,但包含的树脂相较少;许多小粒径的橡胶粒子没有形成“海 - 岛”结构。有文献^[7]指出,使接枝 HIPS 的橡胶相发挥更大的作用,橡胶相内需包藏适当的 HIPS,以增加接枝橡胶相在材料中的体积分数;同时, G. Cigna 等^[8]研究发现,橡胶粒子的临界半径为 0.29 μm,小于此值的粒子无增韧作用。此试样中大粒径的橡胶相能够有效地引发银纹和中止银纹;但大量没有包藏 HIPS 相的小粒径橡胶相,其产生银纹的数量相对较少。且许多粒子的粒径小于临界值,能降低银纹的形成能。同时还可观察到与 YB2710 试样相同的空洞化现象。

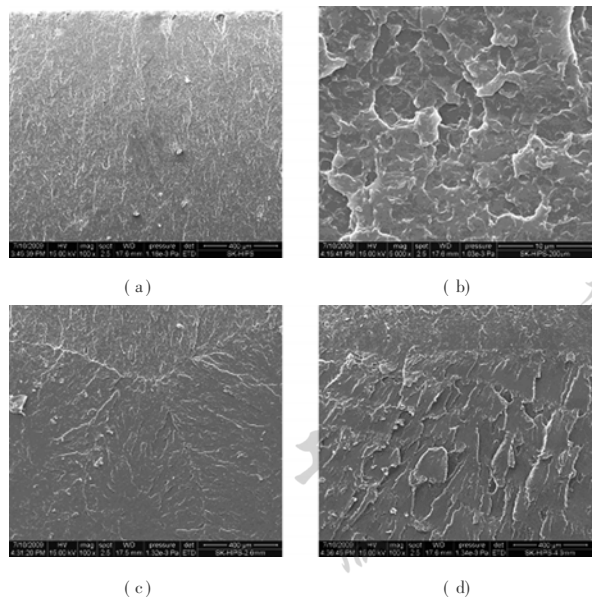
由图 5b 可知,橡胶粒子均沿一定方向发生取向,与近缺口区的橡胶相比,取向更为明显。这说明小粒径的橡胶粒子诱发了一定程度的剪切形变,使断面的塑性形变增强,其与银纹化协同作用,可阻止裂纹的快速断裂,从而提高裂纹的扩展能量。同时可观察到空洞化现象相对近缺口区有所减弱,说明在此区域,外部的作用力对橡胶相的形变影响仍

然较大。

由图 5c 可知, 此区域存在空洞化现象, 但橡胶相的细胞结构保持相对完整, 仍沿着一定的方向取向。说明断面尾部也受到一定程度的外力作用。

(2) SEM 分析

SK622 试样的冲击断面表现为前端有明显的应力白化现象, 但后部区域的颜色与本体颜色相同, 无明显白化现象。断面上有明显的断裂源区、镜面区、肋状纹区和剪切唇区。图 6 是 SK622 试样的冲击断面各区的 SEM 照片。



a—近缺口区低倍图; b—近缺口区放大图;

c—断面中部区; d—断面尾部区

图 6 SK622 试样冲击断面 SEM 照片

由图 6a 可知, 断裂纹方向大致沿着冲击力方向, 放大观察(如图 6b), 可以看出在冲击断面上有明显空洞, 即橡胶颗粒与 HIPS 基体脱离后留下的空洞。

由图 6c 可见, HIPS 基体形变非常明显, 近缺口区的裂纹被中止, 在中止线下方裂纹重新萌生并分叉, 与冲击力方向形成了一定的角度, 这种形貌可能是两种不同的断裂机理造成的, 上方主要是银纹化的结果, 下方是银纹化和剪切形变协同作用的结果。

由图 6d 可见, 冲击断面上有肋状条纹形态, 文献[9]认为, 连续的肋状形态是裂纹以高于银纹长大的速度沿同一个平面上快速剥离扩展(形成平坦带), 在扩展到银纹尖端时产生强烈的应力集中, 诱发脆性解理破裂(形成粗糙带), 如此周而复始的跳跃式扩展形成的。肋状纹的形成是一个积累能量 -

释放能量交替进行的过程, 能够消耗一部分能量。

(3) 冲击断裂曲线分析

图 7 为 SK622 试样的仪器化冲击断裂应力 - 时间曲线。

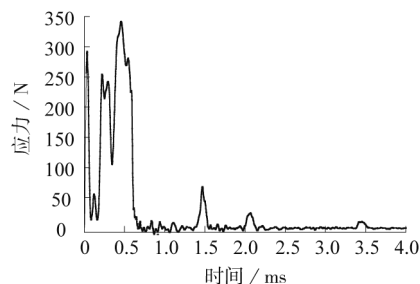


图 7 SK622 试样的应力 - 时间曲线

由图 7 可知, 其冲击曲线上有比较明显的 7 个峰。惯性峰应力值约为 280 N, 惯性峰过后, 银纹增韧开始, 随冲击过程的继续, 试样内应力升高, 当银纹增加到临界值产生裂纹时, 应力值达到最高点。最大应力值很高, 但出现的时间较短, 所以裂纹形成能与 YB2710 试样相比有所下降, 即裂纹在较低能量下开始形成。最大应力值以后, 应力值经过了两个小峰, 再急剧下降。此过程由于裂纹形成后没有立即断裂, 而经过了一小段时间的扩展, 消耗了部分能量, 提高了试样的裂纹扩展能, 延长了裂纹断裂的时间。其后出现的几个峰, 面积小但周期长, 是裂纹再次发生低能量扩展的过程, 直至最后试样完全断裂。图 7 表明试样的裂纹生成很快, 但裂纹形成后并没有迅速断裂而是经过了一定的扩展吸收了部分能量后, 最后裂纹失稳扩展到最后断裂。

SK622 试样冲击强度为 66 J/m, 由图 5 ~ 图 7 可知, 整个断裂过程以银纹化、空穴化为主, 同时有轻微的剪切形变。SK622 的能量主要由裂纹形成能量和裂纹扩展能量两部分提供。裂纹形成的时间相对较短, 但断裂的时间比较缓慢。

从微观结构分析, 试样中分散相粒径约为 0.2 ~ 2 μm , 虽然橡胶粒子的平均粒径较小, 形成的银纹数目相对较少, 削弱了裂纹形成能, 使裂纹在较短时间较低能量下就开始形成。但是小粒径橡胶粒子能够引发剪切形变, 这些轻微的塑性形变在 SEM 观察中可见。由于剪切形变的存在, 使裂纹在形成后没有立即断裂, 推迟了裂纹断裂的时间, 即提高了裂纹的扩展能量。由于脆性基体的原因, 这部分能量并不是很大。

3 结论

(1) YB2710 试样的橡胶相粒径约为 1 ~ 5 μm ,

其冲击能量主要为裂纹形成能量,裂纹扩展能非常小,此试样能很好地抵抗裂纹的形成;增韧机理以银纹化、空穴化为主。

(2) SK622 试样的橡胶相粒径约为 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$,其冲击能量由裂纹形成能量和裂纹扩展能量两部分组成,裂纹在较低能量下形成,但裂纹断裂的时间相应延长。其增韧机理以银纹化、空穴化为主,同时有轻微的剪切形变。

(3) 两种 HIPS 试样的冲击断面的分区 TEM 观察与冲击断面 SEM 观察到的表面形貌一致,微观形貌观察与力学性能测试得到的冲击应力-时间曲线所得规律一致。

参考文献

- [1] Bucknall C B, Smith R R. Stress-whitening in high-impact polystyrenes[J]. Polymer, 1965, 6(8) : 437 - 446.
- [2] Jang B Z, Uhlmann D R, Vander Sande J B. Ductile-brittle transition in polymers[J]. J Appl Polym Sci, 1984, 29(11) : 3 409 - 3 420.
- [3] Pearson R A, Yee A F. Toughening mechanisms in elastomer-

- modified epoxies part 2 microscopy studies[J]. J Mater Sci, 1986, 21(7) : 2 475 - 2 488.
- [4] 罗筑,于杰,刘其斌,等.加载速度对聚苯乙烯、聚碳酸酯脆性断面形态及特征尺寸的影响[J]. 贵州工学报,1996,25(4) : 71 - 73.
- [5] 吴培熙,张留城.聚合物共混改性[M].北京:中国轻工业出版社,1996,251.
- [6] Wallaert R A. Application of Instrumented Charpy Impact Test[S]. ASTM STP 466, 1970. 148 - 164.
- [7] Akira Matsumoto, Masayoshi Oiwa. Studies of the polymerization of dially compounds. XI: polymerization of styrene in the presense of dially compounds[J]. J Appl Polym Sci, 1972, 10(1) : 103 - 111.
- [8] Cigna G, Lomelline P, Merlotti M. Impact thermoplastics: combined role of rubbery phase volume and particle size on toughening efficiency[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1989, 37(6 - 7) : 1527 - 1 540.
- [9] 徐涛,于杰,罗筑,等.聚苯乙烯断面形貌特征参量对断裂能耗的影响[J]. 高分子学报,1999,2(2) : 141 - 145.

FRACTURED SURFACE MORPHOLOGY AND IMPACT FRACTURE CURVE OF HIPS BLENDS

Guo Xi, Yang Juan, Liu Ying

(Research Institute of Beijing Yanshan Petrochemical Co. Ltd., SINOPEC, Beijing 102500, China)

ABSTRACT The fracture surface morphology and the dynamic impact fracture curve ($F-t$ curve) of two commercial HIPS products were studied. The results suggested that the rubber-phase particle size of YB2710 was about $1 \sim 5 \mu\text{m}$ and the impact energy was the crack initiation energy mainly, toughening mechanism were crazing and cavitations. And the particle size of SK622 was about $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$, The impact energy was composed of crack initiation energy and propagation energy, its rubber-toughening mechanism were mainly crazing and cavitations, while the shear yielding also occurred.

KEYWORDS HIPS, fracture morphology, impact fracture curve

拜耳推出体育场用聚碳酸酯屋面

即将于5月31日和6月1日在慕尼黑召开的本届德国-巴西经济大会将以即将在巴西举行的各大主要体育赛事为侧重点。拜耳材料科学公司将透过其 Makrolon 聚碳酸酯 (PC) 材料推出基于塑料板材的“创新概念”,为2014 足球世界杯和2016 夏季奥运会的体育设施建设提供支持。

这种坚固的多层 PC 板可用于广泛的建筑与施工潜在应用中。每平方米仅重数公斤的 PC 板比同类的玻璃结构要轻得多,却能抵御冰雹和狂风暴雨等极端天气。这种材料被普遍认为易于加工和处理,包括就地处理。

Makrolon 涂上了一层紫外线吸收剂,能过滤掉有害的太阳辐射。同时,其高透明度不会对比赛场地上草坪的自然生长造成影响。这种 PC 板已达到各类国际性的防火要求。其还可作为隔音屏障阻隔赛场噪音对本地居民的滋扰,同时又确保达到安全要求。其最大厚度可达 18 mm,拜耳称其既满足所有常见的法规要求,又不会对影响城市或自然景

观带。”

(色母粒网)

日本研制出液晶电视用特殊塑料

传统液晶电视使用玻璃作为液晶材料的上下夹层,一家日本公司宣称,他们研制出的新技术用特殊塑料替代了玻璃,可以使现有的液晶电视的重量减轻一半,还能够使液晶电视获得更清晰的收视效果。

(中聚)

嘉泰化工 20 万 t 特种 PVC 项目开工奠基

5月18日,新沂嘉泰化工有限公司年产20万t特种聚氯乙烯(PVC)项目举行开工奠基仪式。嘉泰化工年产20万t特种PVC项目位于新沂市唐店化工园区,总投资4.2亿元,将于2010年年底竣工投产。项目建成后将新上年产12万t特种PVC生产线,待老厂区年产8万吨PVC生产线搬迁至园区后,将形成年产8万吨七型(或八型)树脂、6万t微悬浮树脂、2万t氯醋共聚树脂、2万t氯化聚氯乙烯树脂、2万t消光树脂,合计年产20万t特种PVC树脂的生成能力,预计年可实现销售收入16亿元,利税1.8亿元。

(中化)