

增韧聚苯乙烯银纹化微观机理模型

吴中伟¹, 潘智勇¹, 梁立¹, 刘元坤¹, 焦清介²

1. 北京雷特新技术实业公司, 北京 100074

2. 北京理工大学机电学院, 北京 100081

摘要 银纹化是颗粒增韧聚苯乙烯(PS)的一种主要机制。在已有研究基础上,选取独立的弹性体颗粒单元,将空穴嵌入到基体材料中(空穴用圆孔表示),其直径、间距与银纹面内空洞、微纤的直径相同,采用有限元法模拟了应变为1%时增韧PS的银纹化过程。结果表明,银纹首先在弹性体赤道面附近萌生,并向切向方向扩展。随着载荷的不断增大,微纤长度增加。此时,弹性体赤道面附近的微纤首先达到断裂的临界值,最终导致银纹转化为裂纹。这一过程中,微纤增长方向与载荷方向存在一定的夹角。这与实验现象吻合。而在 $\theta=30^\circ$ 弹性体外附近,由于弹性体的变形牵动,区域内的分子链发生收缩变形,从而导致材料收缩。

关键词 聚苯乙烯;银纹;细观力学;微纤

中图分类号 TQ325.2

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)15-0092-05

Micromechanical Model for Crazeing in Toughened Polystyrene

WU Zhongwei¹, PAN Zhiyong¹, LIANG Li¹,
LIU Yuankun¹, JIAO Qingjie²

1. Beijing Rate New Technology Corporation, Beijing 100074, China

2. School of Mechatronical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract Crazeing is a kind of mechanism in toughening polystyrene by particles. In this paper, an independent elastomer particle unit is selected, and holes are embedded into the matrix (with cavities being represented by circular holes). Their diameter and distance are the same as cavities in crazeing plane and the diameter of fibril. The crazeing model is used to simulate the 1% strain crazeing process with the finite element method. It is shown that the crazeing initiates near the elastomer equator firstly, and is extended to the tangential direction. As the load increases, the fibril near the equator of elastomer is the first to reach the fracture critical value, then eventually crazeing turns into crack. In this process, the fibril growth is in the direction of a certain angle with the load, which agrees with the experimental observation. From the elastomer with $\theta=30^\circ$, the molecular chains start to shrink because of the deformation of elastomer, then follows the materials

contraction.

Keywords polystyrene; crazeing; micromechanical; fibril

0 引言

橡胶类弹性体是一种具有极高弹性的高分子材料,其弹性变形量可达100%~10 000%,且回弹性好,常用作分散相来增韧塑料^[1-2],可以提高脆性高分子材料的韧性。目前,聚苯乙烯(PS)增韧主要采用这种手段,尤其是在低温条件下,橡胶类弹性体的添加,大大提高了材料的韧性。Bucknall等^[3]认为,橡胶类弹性体增韧的塑料体系中,弹性体颗粒起到应力集中的作用,当受到外力冲击时,弹性体因形变引发周围基体产生大量的银纹,同时由于大量银纹之间应力场的相互干扰,银纹前峰处的应力集中低于临界值或银纹遇到另一弹性体颗粒时,银纹就会终止,从而达到增韧的目的。史平安等^[4]通过三相材料中基体应力分布的分析,结合损伤萌生的力学条件,对颗粒填充的强化效应和增韧效应进行了分析,认为当聚合物受力变形时,填充粒子存在应力集中效应,引发周围基体屈服,吸收大量的变形功,达到增韧的效果。由于通常情况下,增韧聚苯乙烯在冲击、拉伸应力的作用下,会产生大量的银纹,银纹在其引发和生长的过程中吸收大量的能量,一定程度上约束了裂纹的扩展,从而保护材料不受破坏。

银纹的引发、生长和断裂在聚合物破坏的整个过程中起着承上启下的作用,它是沟通宏观、微观变形及断裂机制的桥梁,因此研究银纹的发展过程对认识聚合物的增韧机理具有十分重要的意义。本研究探讨橡胶类弹性体银纹萌生后,

收稿日期: 2009-05-14

作者简介: 吴中伟,工程师,研究方向为新型复合材料,电子邮箱:wu2535@sina.com

将空穴嵌入细观模型中。其中假定空穴宽度(生长初期为圆孔)及银纹质尺寸在银纹增长过程中不变,施加一定的载荷和边界条件约束,采用有限元法进行数值模拟计算。

1 银纹化过程

1.1 银纹产生的判据

在银纹萌生前,增韧复合材料力学性质是一致的,而银纹的产生是应力达到一定程度的结果^[5],Tijssens 等^[6]认为银纹的引发除考虑静水应力外还应考虑最大主应力,其应力判据为

$$f(\sigma_m, \sigma_n) = \frac{3}{2} \sigma_m - \frac{A}{2} + \frac{B}{\sigma_m} - \sigma_n = 0 \quad (1)$$

其中, σ_n 为银纹面法向应力。单向拉伸时, σ_n 即为最大主应力, A 、 B 为材料的参数。

1.2 银纹的增长及断裂

在文献[5]、[7]基础上,采用 Drucker-Prager 理想弹塑性本构关系模拟增韧 PS 的银纹的生长,在银纹萌生后,由于微纤和空穴直径变化很小,可以认为其保持不变。在银纹增长的过程中,由于活性区中的分子链不断解缠,从而使微纤、空穴长度不断增加,形成银纹面。这一过程中,银纹的法向位移 Δ_n^c 不断增加, Tijssens 等^[11]认为,法向位移存在一个临界值 $\Delta_n^{c,cr}$, 当 $\Delta_n^c \geq \Delta_n^{c,cr}$ 时,银纹开始断裂,界面应力降为零,最终表现为宏观条件下的裂纹。在这一过程中银纹的法向、切向变形率^[9-11]分别为

$$\dot{\Delta}_n^c = \dot{\Delta}_0 \exp \left[-\frac{A \sigma_c}{T} \left(1 - \frac{\sigma_n}{\sigma_c} \right) \right] \quad (2)$$

$$\dot{\Delta}_t^c = \dot{\Gamma}_0 \left\{ \exp \left[-\frac{A \sigma_c}{T} \left(1 - \frac{\sigma_t}{\sigma_c} \right) \right] - \exp \left[-\frac{A \tau_c}{T} \left(1 + \frac{\sigma_t}{\tau_c} \right) \right] \right\} \quad (3)$$

其中 $\dot{\Delta}_n^c$ 、 $\dot{\Delta}_t^c$ 分别为法向、切向变形率, $\dot{\Delta}_0$ 、 $\dot{\Gamma}_0$ 、 A 、 σ_c 、 τ_c 为材料的常数, σ_n 、 σ_t 分别为法向、切向应力, T 为绝对温度。

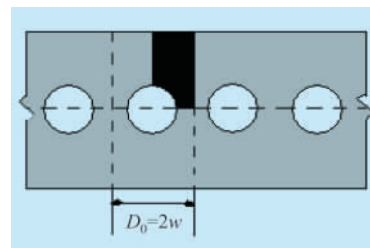
银纹引发和生长的过程中^[5],能量吸收率为

$$G_c = \int_0^{\Delta_n^{c,cr}} \sigma_n(\dot{\Delta}_n^c) d\Delta_n \quad (4)$$

其中, G_c 为银纹的能量吸收率, $\dot{\Delta}_n^c$ 为法向变形率。 G_c 越大,银纹消耗的载荷能量越大,材料的韧性越好;反之,材料越容易断裂。

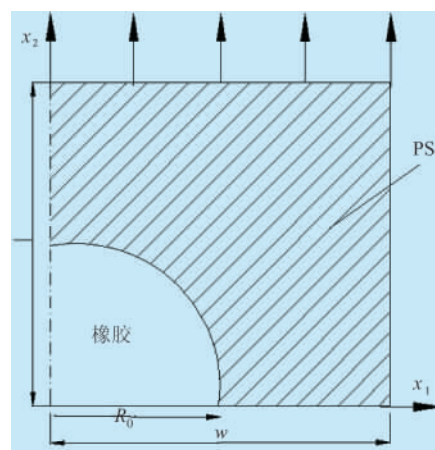
2 细观力学模型

假定增韧 HIPS 中, HIPS 为均一材料,弹性体 SEBS 颗粒在基体材料中均匀分布。采用六棱柱胞元结构模型表征弹性体颗粒的细观结构^[5,12],由于其结构对称,采用简化的二维模型,图 1(a)为 SEBS-HIPS 剖面图,其中白色区域为弹性体颗粒。增韧 HIPS 中虽然弹性体颗粒的弹性模量远低于基体材料,但由于 SEBS 中 S 段与 HIPS 中 S 段相同,因此 SEBS 中部分 S 段嵌入到 HIPS 中,使其与 HIPS 互相贯穿,在受到应力作用时,其并不会与基材脱离,而是与基体一同发生应变,故本研究仍将弹性体颗粒作为独立的一相存在于基材中。



(a) SEBS-HIPS 剖面

(a) Cross-sectional view of the idealized axisymmetric grains in elastomer section plane



(b) 单独的一个细胞单元结构

(b) Details of the axisymmetric cell containing a single grain

图 1 弹性体粒子切面结构

Fig. 1 Grains of elastomer section plane

取图 1(a)黑色区域作为独立的研究单元(图 1(b)),利用有限元法,将弹性体、基体进行网格划分,其中弹性体总体积含量为 10%,弹性体颗粒粒径 $R_0 = 1 \mu\text{m}$, 粒子间距尺寸 $2w = D_0 = 4 \mu\text{m}$ 。基体 HIPS 的弹性模量 $E = 2.2 \text{ GPa}$, 泊松比 $\nu = 0.32$ 。弹性体颗粒为 SEBS,弹性模量 $E = 1.1 \text{ MPa}$,泊松比 $\nu = 0.49$ 。由文献[13]可知,银纹的产生不会产生于弹性体内部,而首先发生在弹性体赤道面上,当银纹萌生后,在应力或应变的作用下,银纹开始生长并向基材的其他部位扩展,最终形成大量的银纹。其中银纹面是由银纹质和空穴组成,银纹质^[14]是高度取向的微纤束(图 2),直径为 10~40 nm,空穴直径 10~20 nm。其中, w 为独立研究单元的长度, R_0 为微纤厚度。在冲击或拉伸应力作用下,银纹微纤增长,从而使银纹的长度和宽度不断增加。

银纹单元的嵌入方式参照文献[5,7]的方法,与其不同的是银纹质按实际尺寸嵌入,在银纹萌生初期,其空穴结构为圆形微孔(二维),当载荷进一步增加时,微纤由于空穴的存在,在应力作用下,微纤长度不断增加(图 2),并向基材其他区域扩展。由文献[5,7]可知,银纹在弹性体发生较小应变时,很难达到银纹引发的应力判据,因此本文中空穴嵌入的直径为 20 nm,微纤厚度为 40 nm,分别在弹性体颗粒赤道、轴向

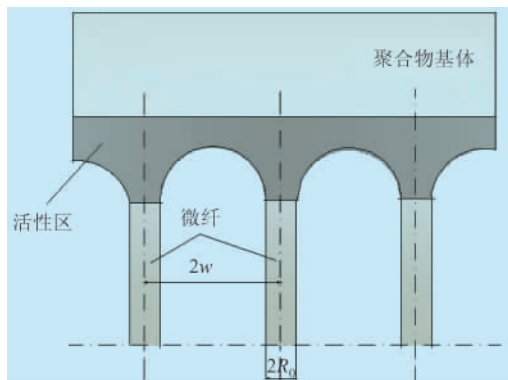


图2 银纹面几何构型

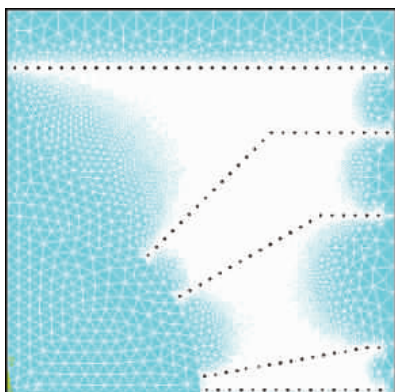
Fig. 2 Schematic diagram for the geometry of the crazing bulk interface

45°等位置嵌入空穴带(作为银纹引发初期的结构)。其模型如图3(a)所示,并采用有限元法进行网格划分如图3(b)所示。



(a) 银纹引发后的模型

(a) Model after craze initiation



(b) 网格划分银纹引发后的模型

(b) Dimensions and finite element mesh for micromechanical studies on multiple crazing in HIPS

图3 计算模型

Fig. 3 Computational model

上述结构的载荷和边界条件为

$$\begin{aligned} x=0 & \quad \Delta_x=0 \\ y=0 & \quad \Delta_y=0 \\ y=L & \quad \Delta_y=\Delta_0 \end{aligned}$$

其中, Δ_x 和 Δ_y 分别为 x 和 y 轴方向上的位移, Δ_0 为所施加的位移载荷,在计算中,对计算模型的下边界,左边界,右边界各点进行对称约束。进行ANSYS仿真处理。

3 结果与讨论

3.1 宏观应力-应变

本实验中,弹性体改性的PS材料的宏观应力-应变曲线如图4所示,增韧高抗冲聚苯乙烯材料的拉伸强度为18.2 MPa,断裂强度为16.4 MPa。材料的形变能力明显提高,韧性增加。

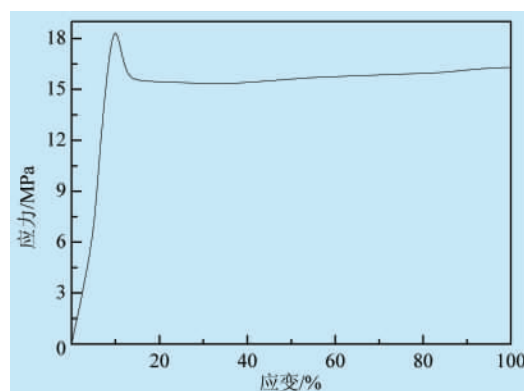


图4 增韧高抗冲聚苯乙烯应力-应变曲线

Fig. 4 Stress-strain curve of toughened HIPS

3.2 银纹增长过程

银纹引发后,当应变变化为1%时(图5(a)),在 $x=R$ 附近应力较大,并随着 x 的增加,应力减小。对应弹性体赤道面外应力云图(b),在弹性体赤道面附近,接近 $x=R$ 的空穴赤道上应力最大,并随着空穴的纬度的增加而减小。随着 x 的进一步增加,空穴赤道面附近的应力不断减少。说明在增韧HIPS中,当其发生应变变化时,在弹性体赤道面外产生应力集中,并首先满足了银纹萌生的应力条件 $f(\sigma_m, \sigma_n) = \frac{3}{2}\sigma_m - \frac{A}{2} + \frac{B}{\sigma_m} - \sigma_n = 0$,从而此区域首先萌生银纹。随着载荷的不断增加, $x=R$ 处的空穴赤道面附近一直为材料的应力集中点(应力最大),当达到某一极限应力 σ_n^c 时,微纤开始断裂,并相继向 $x>R$ 处的蔓延,最终导致弹性体赤道面附近产生裂纹。由于弹性体弹性较大,当增韧材料受到载荷作用时,弹性体首先变形,并吸收大量能量,因此在弹性体较高的纬度上,PS的应力、应变变化较小,说明位于弹性体两极附近的基材较难达到银纹引发的应力判据,此区域附近银纹产生的数量明显减少。

在弹性体赤道面附近银纹单元的法向应变明显高于其他区域,银纹的生长已经贯穿了整个银纹单元。尤其在空穴



的赤道面附近(图 5(d)),应变达到了最大值,最大应变达到了 3%以上,说明靠近 $x=R$ 附近的基体由于弹性体的变形(在弹性体赤道附近其应变变化最大),牵动附近活性区内的聚苯乙烯分子链不断解缠,转化到银纹微纤中,致使微纤增长。而对于纬度较高的银纹单元来说,其应变极大值的变形区域明显较少,并随着 x 值的增加而递减。随着载荷的不断增加,

银纹逐渐生长,并使微纤的生长向 x 轴方向扩展,同时银纹的萌生和生长还会贯穿到纬度较高的银纹单元中,最终银纹覆盖于整个材料中。在这一过程中,弹性体赤道附近的微纤由于受到应力、应变集中,首先达到或超过某一临界长度 u_{cr} ,导致微纤断裂,并逐渐向 x 轴方向延伸,宏观表现为材料的断裂。

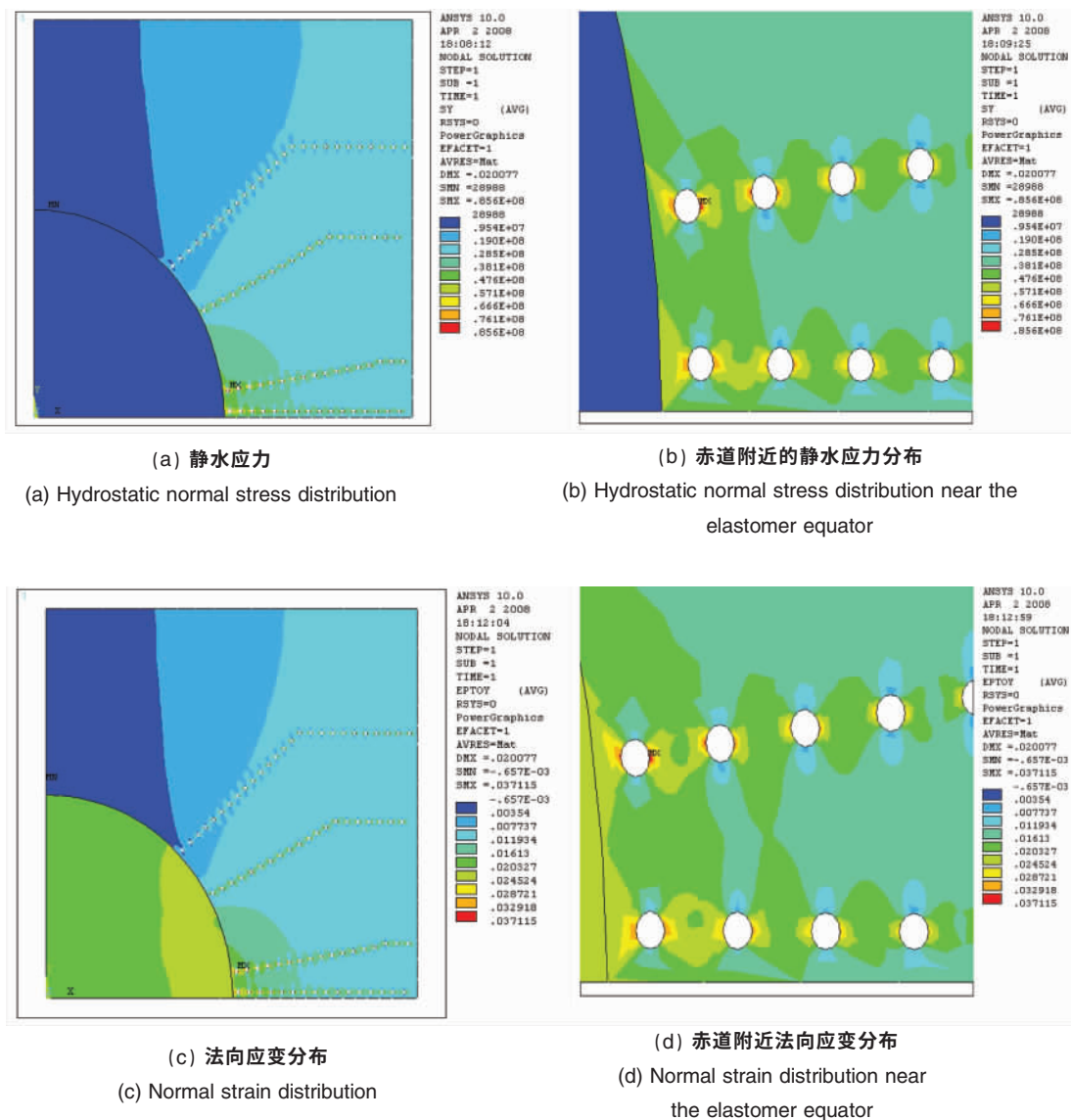


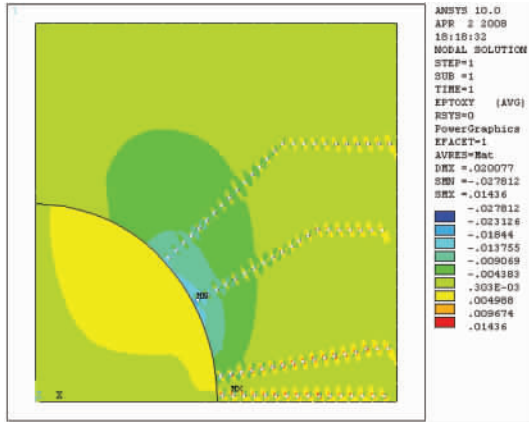
图 5 细观法向应力应变云图

Fig. 5 Contours of the normal micromechanical stress and strain

从图 6(a)全局总应变云图可以看出,与图 5(c)相比有了较大的变化(其中负值表示材料应变收缩,正值表示材料应变扩展)。说明施加外部载荷时,材料与施加载荷方向垂直的切向方向也有一定应变变化。与文献[2]不同的是,本文认为在胞元结构模型内部,尤其在 $\theta=30^\circ$ 弹性体外附近基材发生较大的收缩变形,最大收缩应变达到 2%以上(图 6(c)),原因在于当材料受到外部载荷作用时,弹性体发生较大的变形,并吸收大量的载荷能量,同时由于弹性体体积不断膨胀,而

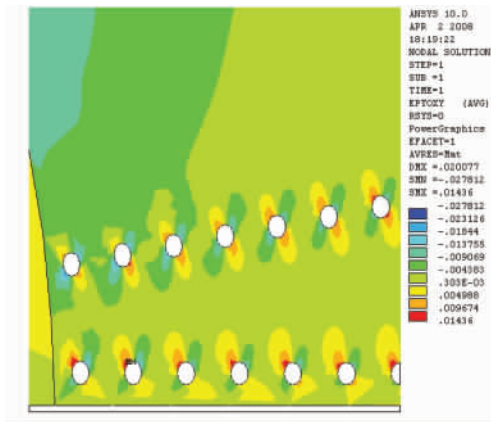
其横向位移变化较小,从而致使 $\theta=30^\circ$ 附近的基材受到较大挤压应力作用,从而迫使附近的聚苯乙烯分子链发生收缩变形。图 6(a)还可以看出,银纹单元的增长趋势基本一致,并且其生长的方向与载荷方向存在一定夹角,说明当细观结构受到载荷作用时,其受到切向方向的应力作用,这与实际现象完全吻合。在弹性体赤道面附近的空穴周围如图 6(b),产生应变的极大值,说明随着载荷的增加,此周围的微纤束的增长开始向 x 增加的方向及纬度较高的区域扩展,最终在弹性





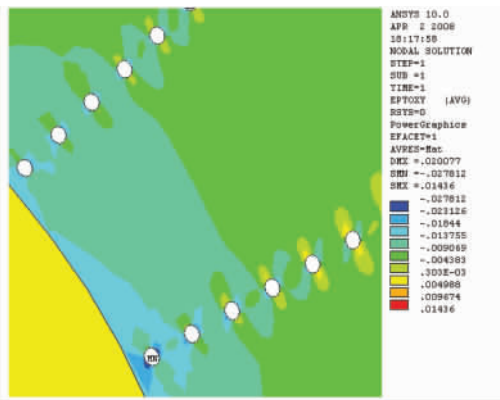
(a) 全局应变云图

(a) Contour of the global strain



(b) $x=R$ 附近应变云图

(b) Contour of strain near $x=R$



(c) θ 为 $30^{\circ}\sim 45^{\circ}$ 弹性体外应变云图

(c) Contour of strain outside the elastomer with θ in $30^{\circ}\sim 45^{\circ}$

图 6 细观总应变云图

Fig. 6 Contours of the total micromechanical strain

体赤道面附近微纤首先断裂并转化为裂纹。与图 5(d)相比, 最值位置发生了微小的变化, 主要是由于全局应变过程中, 材料受到自身切向应力的影响所致。

由此可见, 银纹首先在弹性体赤道面萌生和发展, 并在附近空穴周围产生应力应变集中, 随着载荷的不断加, 此

区域微纤首先达到断裂的条件, 并逐渐向 x 轴方向扩展, 最终导致银纹转化为裂纹。

4 结论

在增韧聚苯乙烯材料中, 银纹化是材料增韧的一种主要机制。研究了银纹萌生后的增长过程, 结果表明, 银纹首先在弹性体赤道面附近萌生, 并在弹性体赤道面附近的空穴周围产生应力、应变集中, 随着载荷的不断加, 微纤长度不断增加, 并进一步向切向方向扩展。微纤增长的方向与载荷方向成一定的夹角, 这与实际完全吻合。而载荷进一步加时, 弹性体赤道面附近的微纤首先达到断裂临界值, 并逐步往切向方向扩展, 最终导致银纹转化为裂纹。

参考文献 (References)

- [1] 过梅丽, 赵得禄. 高分子物理 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2005.
Guo Meili, Zhao Delu. Polymer physics[M]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 2005.
- [2] 廖绍凯, 杨黎明. 纳米橡胶填充环氧树脂的压缩力学性能 [J]. 宁波大学学报: 理工版, 2009, 22(1): 112-116.
Liao Shaokai, Yang Liming. Journal of Ningbo University: Natural Science and Engineering Edition, 2009, 22(1): 112-116.
- [3] Bucknall C B, Smith R R. Stress-whitening in high-impact polystyrene [J]. Polymer, 1965, 6: 437-442.
- [4] 史平安, 胡文军, 黄鹏. 颗粒填充复合材料细观力学行为的数值模拟 [J]. 机械强度, 2008, 30(3): 411-416.
Shi Pingan, Hu Wenjun, Huang Peng. Journal of Mechanical Strength, 2008, 30(3): 411-416.
- [5] 王建国, 张伟旭, 王铁军. 玻璃态聚合物银纹化过程的数值模拟[J]. 应用力学学报, 2004, 21(4): 118-121.
Wang Jianguo, Zhang Weixu, Wang Tiejun. Chinese Journal of Applied Mechanics, 2004, 21(4): 118-121.
- [6] Tjssens M G A, van der Giessen E, Sluys L J. Modeling of crazing using a cohesive surface methodology[J]. Mechanics of Materials, 2000, 32: 19-35.
- [7] Socrate S, Boyce M C, Lazzeri A. A micromechanical model for multiple crazing in high impact polystyrene [J]. Mechanics of Materials, 2001, 33: 155-175.
- [8] Boyce M C, Parks D M, Argon A S. Large inelastic deformation of glassy polymers, part I: Rate dependent constitutive model [J]. Mechanics of Materials, 1988, 7: 15-33.
- [9] Tjssens M G A, van der Giessen E, Sluys L J. Simulation of mode I crack growth in polymers by crazing [J]. International Journal of Solids and Structures, 2000, 37: 7307-7327.
- [10] Gouider N S, Estevez R, Olagnon C, et al. Calibration of viscoplastic cohesive zone for crazing in PMMA[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2006, 73: 2503-2522.
- [11] 王铁军, 尹征南, 王建国. 玻璃态高分子材料银纹力学研究进展[J]. 力学进展, 2007, 37(1): 48-66.
Wang Tiejun, Yin Zhengnan, Wang Jianguo. Advances in Mechanics, 2007, 37(1): 48-66.
- [12] Tvergaard V. On localization in ductile metals containing spherical voids[J]. Int J Fract, 1982, 18: 237-252.
- [13] Kausch H H. Polymer fracture[M]. 2nd ed. Springer-Verlag, 1987: 333.
- [14] 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 231.
Jin Riguan, Hua Youqing. Polymer physics [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 231.

(责任编辑 岳臣)