

知识介绍

聚合物的银纹研究进展

熊 芬, 管 蓉^{*}, 鲁德平, 肖兆新

(湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062)

摘要:综述了国内外有关聚合物银纹研究的进展, 内容包括银纹的定义、分类、引发、生长、断裂及结晶聚合物中银纹的情况。

关键词:银纹; 力学判据; 断裂机理

聚合物的银纹是高分子材料重要研究对象之一, 因为它与聚合物材料的裂纹、断裂性能等有极密切的关联。当聚合物受到拉伸、弯曲、冲击等外力作用时常会出现银纹现象。过去的研究主要集中在银纹的引发、增长、断裂的机理等方面。Kramer 等^[1]用分子统计方法研究了银纹区的动态过程, Hui^[2]和 Sha^[3]导出了银纹增长速率对微纤断裂的影响, Donald^[4]提出了银纹成核机理, Han^[5]在低分子量聚合物的基础上建立了应变速率影响表面能和银纹机理的模型; Sha^[6]对银纹大量观察后得出了微纤的网状结构模型, Xiao 和 Curin^[7]通过旋转的网状模型描述了银纹的形成过程, 沈静姝^[8,9]阐述了聚合物的银纹化的分子机理, 也研究了聚合物分子量对银纹的影响, 罗文波^[10]探讨了脆性高聚物的银纹化增韧设计, 于杰^[11]在弹塑性有限元计算和断口分析基础上, 提出了银纹萌生判据, 揭敏^[12]在非晶态高聚物裂端塑性区引入银纹损伤, 提出了一个修正的 Dugdale 模型, 并由它确定塑性区的大小。杨挺青^[13]根据已有的实验结果, 考虑银纹损伤演变规律, 假设裂尖银纹模型, 导出了裂纹准静态下裂纹尖端银纹增长的微分方程和稳态扩展的方程。尽管对银纹现象提出了许多可行性的理论, 但银纹的引发和增长特别是断裂仍是现今不断研究的前沿课题。本文主要回顾了银纹的产生、生长、断裂的机理, 并综述了聚合物银纹研究的进展。

1 银纹

1.1 定义及分类

在一些透明的非晶玻璃态聚合物或某些半晶性聚合物及环氧树脂中, 由于应力及环境因素的影响, 会在表面或内部出现微小而稠密的裂纹。这种裂纹的界面能使光线全反射而出现银色闪光, 故而称之为银纹(craze)。相应的现象称为银纹化(crazing)。根据发生的类型不同, 银纹可分为三类: 材料表面银纹、裂缝(crack)尖端部位银纹和材料内部银纹。

银纹现象是高聚物在张力作用下, 于材料某些薄弱地方出现应力集中而产生局部塑性形变和局部取向, 以至在材料表面或内部在垂直应力方向上出现长度在 100 μm , 宽度在 10 μm 左右(具体情况视实验条件而异)的微细凹槽或裂纹的现象。它为高聚物所特有, 通常出现在非晶态高聚物中, 但在某些结晶高聚物(例如聚丙烯, 聚 4-甲基戊烯-1)中也有出现。银纹现象与材料出现的裂纹的区别在于裂纹是空的, 它里面没有高聚物, 而银纹由银纹质和空洞组成, 银纹中约含有 50% 左右体积的空穴。空洞体积分数可达 50%~80%, 微纤的直径和间距约为几至几十纳米。

1.1.1 表面银纹^[14] 这类银纹发生在试样的表面, 他们在垂直于最大拉伸应力的方向上生长。银纹的

作者简介:熊芬(1979—), 女, 硕士研究生, 主要从事塑料改性方面的研究。

^{*} 通讯联系人

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

长度可达到 10mm 左右,而厚度却很小,常为 0.1~10 μm 的范围。它们也很尖锐,垂直于表面的深度一般在 0.1~0.5 μm 的范围内。

1.1.2 裂缝尖端银纹^[14] 银纹也可产生于裂缝尖端高应力区内。银纹能够在裂缝的尖端处引发,随后在垂直于最大应力的方向上扩展。尖端银纹与表面银纹的不同之处在于前者深深地穿入裂缝试样的前端,而表面银纹则不是这样。在一定的加载条件下,一条银纹有可能一直生长到它横穿过整个试样。裂尖银纹的行为非常复杂也很重要,直接影响裂纹的扩展过程,因而关系到材料的断裂韧性及其寿命。Schapery^[15]、Mills^[16] 和 McCartney 等^[17] 提出了时间相关的且依赖于裂纹扩展速度的银纹应力分布模型来研究运动的银纹区,Doll 等^[18] 用实验研究了扩展的裂尖银纹区的尺寸和应力,Ward^[19] 研究了聚合物在伸展过程中的裂缝行为。

1.1.3 内部银纹^[14] 银纹可以发生在材料的内部。这样的银纹与表面银纹和裂缝尖端银纹不同,它们的产生是由于力学条件所致,在它们的引发和生长过程当中环境条件不起或只起很小的作用。杨军、刘景江^[20] 提出银纹是由孔穴和断裂面间相联结的原纤维组成的微小裂纹,其中原纤维的体积分数可达 40%,银纹的体积分数与材料的韧性成正比。银纹的产生与材料内部不均一性所导致的应力集中有关。

1.2 银纹的要素

每一种银纹要素都包含原有基团的链段,以 PS 为例,当受到外力作用时银纹总是沿着链段长度在内部扩展。为了更好的说明这点,Socrate^[21] 采用 PS 的图形来解释银纹的链段结构。在图 1 的(a)和(b)中是未银纹化的结构,内层 h 处受到的是平面应力和剪切应力的作用。当引发条件成熟时则 PS 原始层内的银纹核将被拉成微纤结构。银纹引发的判据在 1.4 节将作详细的讨论。施加载荷与未施加载荷的银纹层的结构图 1(c)和(d)中图示得很清楚。银纹层的机械响应包括弹性和非弹性两部分,非弹性部分说明了银纹的扩展是通过微纤拉伸而成的。一旦银纹成核,材料在平面应力的作用下将继续被拉伸成微纤。(其具体的理论在 1.5.1 节中有很好的阐述。)由此我们得到公式:

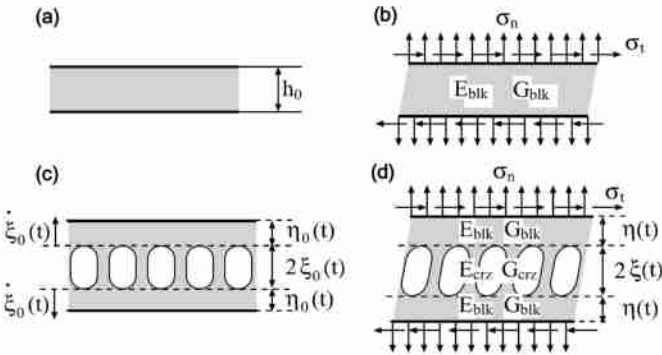


图 1 PS 的银纹生长^[21] (h_0 为 PS 引发时厚度, σ_n , σ_t 分别是法向应力和切向应力)

Figure 1 Conceptual model for a layer of crazing PS^[21]

- (a) Primordial layer of bulk PS of initial thickness h_0 in its unloaded configuration;
- (b) The elastic moduli determine the response of the primordial layer to applied normal and tangential tractions;
- (c) The craze thickness widens at a rate as bulk material is drawn into the craze;
- (d) The crazed layer responds elastically to the applied normal and tangential tractions.

$$\eta(t) = -\frac{\dot{\epsilon}_0(t)}{\lambda_f(t)}$$

(1)

式中 $\lambda_f(t)$ 是微纤的瞬时拉伸比, 主要与平面应力有关; $\epsilon_0(t)$ 是银纹表面的扩展裂纹比, 初始的 $\epsilon_0(0) = 0$; 内层厚度 $2\eta_0(t)$ 是由 $\eta_0(t)$ 的积分得到的, 引发时 $2\eta_0(0) = h_0$ 。非晶聚合物的银纹长度一般在纳米级而宽度为微米级。Tijssens^[22] 阐述银纹时没有考虑到银纹的厚度, 而是用内聚表面代替银纹, 图 2 正好说明了这点。材料相互连接点由切向(Δ_t) 和正向矢量(Δ_n) 的分量来确定。张力矢量(两部分组成的, T_n 和 T_t) 和切向矢量 Δ 很好的结合在一起, 切向和分离矢量定律形象的展示了银纹质的性质。

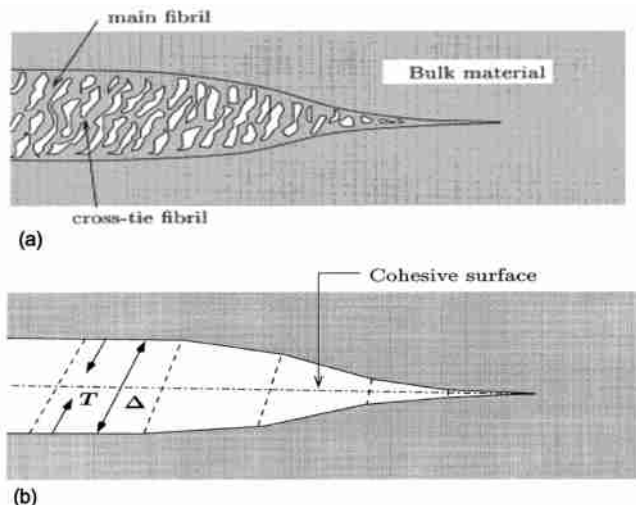


图 2 银纹内聚表面的模型概要和内聚表面的应力分布^[22]

Figure 2 Schematic of modeling a craze^[22]

(a) by a cohesive surface (b) characterized by a traction and a separation over this surface.

1.3 银纹化的力学判据^[14]

(1)临界应力判据 该判据规定当拉伸应力达到某一临界应力值 σ 时,就发生银纹化。在一个拉力恒定的实验即蠕变实验中,临界应力可以用光学方法测量。实际上银纹化应力依赖于应变速率和温度,也受分子取向和周围环境的影响。因此该判据只是在宏观上和经验上有用。

(2)临界应变判据 该判据规定的是当拉伸应变达到某一临界应变值 ϵ 即发生银纹化。临界应变可以通过以下两种方式中的一种来获得,其一是观察一个浸入化学介质中(或空气中),固定在具有四分之一椭圆形形状的夹具的试样中的银纹化过程,或者通过试样在化学介质中的弯曲实验来获得。临界应变判据也是宏观的、经验的。不过可用该判据来解释为什么应力逐渐被弛豫后还会发生银纹化。

(3)以断裂力学参数为基础的判据 该判据主要对裂缝尖端发生的银纹化现象有用,它可以通过测量银纹化出现的临界应力强度 K_{craze} 或应变能释放速率 g_{craze} 来得到。

1.4 银纹的引发

银纹引发的机理到现在还没有一个非常明确的解释,Kaush^[23]在假设的基础上提出了多重力学判据,Argon 和 Hannoosh^[24]在通过计算得到在外力作用时银纹形成时的引发时间和饱和度。当载荷增加,银纹的诱导时间随饱和度的增加而降低。这说明了银纹引发是依赖速率和应力的现象。

Argon 和 Salama^[25]提出当应力为材料屈服应力 0.4~0.5 倍时,银纹的引发是空洞成核的机理之一,而且应力的存在促使了银纹引发的诱导时间的形成。在目前的文献中一般都忽略了引发时间的推移。作者认为银纹引发在达到一种应力状态的判据时,则可看成是一个瞬时增长的过程。Sternstein 和 Myers^[26]认为聚合物的链段可动性会由于膨胀应力而增加,这种激活的可动性在某一点会引起成孔作用并使分子链段沿最大应力方向取向,结果形成特征性的结构,于是判据可表述为:

$$\sigma_b = |\sigma_1 - \sigma_2| = A + B/I_1 \quad (2)$$

式(2)中 σ_1, σ_2 是主应力,是银纹中使微纤取向所要求的应力或应力偏差, A, B 是与温度有关的常数, $I_1 = \sigma_1 + \sigma_2$ 是平面应力状态下的应力第一不变量。这还可以用来解释相应银纹判据的等式。按照 Argon 的假设,银纹成核是热激活过程,根据 Arrhenius 方程,温度可表述为:

$$A(T) = A(0)\exp(Q_a/kT), \quad (3)$$

$$B(T) = B(0)\exp(Q_b/kT) \quad (4)$$

K 是玻尔兹曼常数,Sternstein 研究了 PMMA 进一步阐明该等式的重要意义。PMMA 在扭转-拉伸应力条件下得到的银纹化和剪切屈服的区域具有很好的一致性。在温度 $T=293K$, 测试得到的数据:

$$A(0) = 0.0253 \text{ MP}_a, B(0) = 4.401 \times 10^{-3} \text{ MP}_a$$
$$Q_a/k = 2322 \text{ K}, Q_b/k = 4205 \text{ K}$$
$$\text{最后所得 } A = 70 \text{ MP}_a, B = 7500 \text{ MP}_a^2$$

Argon 和 Hannoosh^[24] 给出的判据包含两部分, 其一是微剪切带形成于分子水平面, 由于力学应力导致链断裂, 在材料中先发生直径约为 10nm 的孔洞。一旦达到临界应力和空隙率, 孔穴和银纹核就形成了。当满足条件时, 银纹引发可以用下面的式子表示:

$$\frac{(A^1/SQ)}{(\xi/Q)} - (\xi/Q) - \ln \left[1 - \left(\frac{\beta}{\xi/Q} \right)^m \right] = C$$

(5)

对聚苯乙烯来说, 式中常数 $A^1 = 9.545$, $C = 21.23$, $Q = 0.0133$, 那么 $m = 24$, $\beta = 0.6$ 而变量 $S = \sqrt{\frac{1}{3} + (\eta/\xi)^2}$, 无量纲的静压力和有效应力分别为 $\xi = \sigma_1 + \sigma_2/2Y$, $\eta = \sigma_1 - \sigma_2/2Y$, 其中 Y 是聚合物材料的屈服应力。

Argon 和 Hannoosh 的判据来源于恒定的应力状态下的蠕变性能。因为应力形态和时间的关系的形变行为, 一般的成核判据是比较复杂的现象。应力偏量和静应力是银纹过程中的两个分量, 银纹时间由所加载荷来决定。他们又通过大量实验证实了应力的膨胀分量和静压力是银纹引发和生长的必要条件。以 ξ 的 η 形式, 式(1)又可写成

$$|\xi| + \frac{A}{2Y} - \frac{B}{(2Y)^2 \eta} = 0$$

(6)

对上述的两种判据, 我们可以采用图形表示, 以 PS 和 PMMA 为例说明:

这两种判据和其它判据一样都包含银纹引发的临界应力静应力 σ_m 和最大主应力 σ_1 。银纹引发是成核的难点, 它与银纹核的临界尺寸的大小有很大的联系。对非均相聚合物来说, Argon 和 Hannoosh 的模型解决的是玻璃态聚合物。

1.5 银纹的生长

很多作者都对银纹生长进行过研究^[27~30], 提出了许多相关的理论。也有作者从数学的角度分析恒定应力的条件下引发时间的影响, 例如 Wales^[31] 和 Verheulpen, Bauwens^[32] 给出了如下的公式:

$$\alpha = \beta t/t_i (t > t_i)$$

(7)

公式中, α —— 时间 t 时的银纹长度;
 t —— 是载荷时间;
 t_i —— 是引发时间;
 β —— 是增长率的对数;

银纹具有相当复杂的特性。银纹的生长有两种方式一种是在银纹平面应力方向上的扩展; 另一是沿着生长方向的裂缝尖端的银纹增长。

1.5.1 银纹的扩展 一旦银纹引发, 银纹的扩展就可看成是微纤的拉伸过程, 如图 5 所示。微纤分子的强拉伸网状结构阻止银纹的进一步伸长, 因此拉伸新的无定型材料成微纤。当微纤继续形成时, 初始银纹孔穴围绕微纤成长环形的空洞。新拉伸出来的微纤应力是材料又一参数。初始的无定型聚合物材料转换成强拉伸和取向微纤材料时, 聚合物材料塑性形变的实质控制着膨胀过程。Van der Giessen 和 Lai^[33] 对此过程进行了初步的详细研究。Kramer 和 Berger^[34] 也通过实验指出链断裂和解缠结也是银纹扩展的重要机理。沈静姝^[8] 从聚合物分子机理出发, 也总结了分子缠结机理, 但到目前为止, 这种机理仍然不能很好地解释银纹膨胀现象。由于对银纹扩展现象没有一个比较完整的可行的描述, 作者综合 Kramer 和 Berger, Leonov 和 Brown, Van der Giessen 和 Lai^[33~35] 的观点, 假设流入微纤的非塑性物质是一个速率限制过

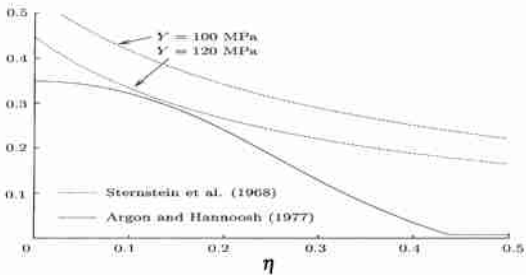


图 3 室温下 PS 和 PMMA 引发判据中静应力和有效应力的函数关系^[22]

Figure 3 The initiation criteria for crazing at room temperature(T=293K), plotted as a function of effective stress and hydrostatic stress.

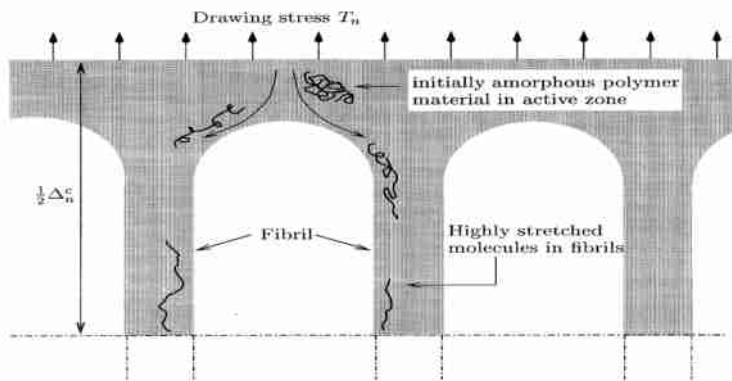


图 4 表面拉伸机理的例示^[22] (T_n 是拉伸应力, $\frac{1}{2}\Delta_n^c$ 是分离率)

Figure 4 Illustration of the surface drawing mechanism^[22]

程,按照 Argon^[36] 的看法,作者模拟玻璃态聚合物塑性形变的速率依靠的情形,可得出分离率与一般应力之间的关系:

$$\Delta_n^c = \Delta_0 \exp \left[-\frac{A^* \sigma_c}{T} \left(1 - \frac{T_n}{\sigma_c} \right) \right] \quad (8)$$

A^* 、 Δ_c 、 σ_c 是材料的参数, Δ_0 是当应力 T_n 达到 σ_c 时的偏离速率。

圆形孔的银纹是比较复杂的结构,银纹微纤之间可以相互传递应力,因而银纹有一定的横向承载能力。由于银纹主微纤之间存在一些沿微纤长度方向准周期性出现的横系,银纹主微纤与主应力方向呈某一角度取向排列。横系的存在使得银纹微纤成为连续相,银纹成为一个复杂的网络结构。横系结构使得银纹有一定的横向承载能力,银纹微纤之间可以相互传递应力,其形成是强度较高的缠结链段被同时转入两相邻银纹微纤的结果。那么公式又可写成:

$$\Delta_c^c = R \left\{ \exp \left[-\frac{A^* \tau_c}{T} \left(1 - \frac{T_l}{\tau_c} \right) \right] - \exp \left[-\frac{A^* \tau_c}{T} \left(1 + \frac{T_l}{\tau_c} \right) \right] \right\} \quad (9)$$

因为切向分量和法向分量对银纹的扩展有很好的连接性,涉及到 σ_c 、 τ_c 、 Δ_0 和 Γ_0 几种常数,要求在长度比很小的情况下详细的研究银纹扩展。

如果从银纹在厚度方向的生长动力学来说,银纹增长有两种可能的机理:(1)银纹微纤的蠕变;(2)在银纹界面区中的未银纹物质逐渐拉伸成微纤。银纹中的微纤首先被拉伸,然后由于缠结而稳定,不过由于进一步的取向,诱发应变硬化,使这个过程变得更困难。结果在微纤两端的物质必然被拉出以弛豫应力,直到它最后接近于一个新的平衡态。

1.5.2 裂缝尖端的银纹生长 裂缝尖端银纹模型是 Argon 和 Salama 根据弯月面不稳定现象建立的。Argon 模型假定银纹物质是由固态聚合物的银纹尖端自由表面能决定的。因为在不稳定的程度与界面的表面能有关,当环境液体允许代替空气进入银纹,界面的表面能降低,有效地促进了弯月面的不稳定性。Kramer 和 Donald^[37] 对不同试样的银纹尖端进行了电镜观察,证实了银纹空洞是相互连接的。各向同性的无定型聚合物的银纹垂直于最大主应力的方向上生长,但银纹也可沿着主应变方向生长,如果生长的银纹其尖端遇到剪切形变带则停止生长或沿不同的方向即沿剪切形变带的方向继续生长。

裂缝尖端银纹的生长也可以用应力强度因子 K 作为参数来处理,因为在裂缝尖端的应力是驱动力。银纹的二维图^[38] 分析了裂缝尖端的情形,应力强度因子 K 引来很多争论, K 作为一种独特的银纹尖端载荷参数。而且这种模型并不需要对银纹材料的机理性质进行设想。

$$K = S \sqrt{(\pi \alpha)} - 2 S_{br} \sqrt{(a/\pi)} \arccos(s/a) \quad (10)$$

在这个公式中, K —— 应力强度因子,包括银纹微纤的影响;

a —— 银纹长度的一半;

s —— 无缠结区域长度的一半;
 S —— 外部应力的缠结;
 S_{br} —— 裂纹侧部的平均微纤应力。

一些作者将此式成功地应用到材料的裂纹增长。线弹性断裂机理的适用条件要求裂缝尖端的屈服应力相对较小,例如屈服区的大小要比裂缝长度和剩余韧带长度都小。当应力小于屈服应力的 0.6 倍时, K 不用校正就可直接应用;应力继续增加只要不超过屈服应力的 0.8 倍时, K 值就不是很准确,但还是可以保持精确性。

公式(10)很形象地描述了银纹的二维情况,但银纹存在一个三维的环境中。这种模型真正存在于三维环境中,圆形银纹更接近银纹的真正情况,如图 6 所示,那么公式 K 可写为^[38]

$$K = 2S \sqrt{\frac{a}{\pi}} - 2S_{br} \sqrt{\frac{a}{\pi}} \left\{ 1 - \left(\frac{s}{a} \right)^2 \right\}$$

(11)

$$\frac{da}{dt} = CK^n$$

(12)

这里的 da/dt 是线性裂纹增长速率, C 和 n 是材料的固有性质,与强度有关但与应力无关。在不同的载荷的条件下,此公式适用于原材料、金属、聚合物和陶瓷学。当然,这里的 C 和 n 与载荷类型、温度、环境和材料的类型都有关。综合上面的式子则可得到:

$$\frac{da}{dt} = C \left[2S \sqrt{\frac{a}{\pi}} - 2S_{br} \sqrt{\frac{a}{\pi}} \left\{ 1 - \left(\frac{s}{a} \right)^2 \right\} \right]$$

(13)

$$a = s + C \int_{t_i}^t \left[2S \sqrt{\frac{a}{\pi}} - 2S_{br} \sqrt{\frac{a}{\pi}} \left\{ 1 - \left(\frac{s}{a} \right)^2 \right\} \right]^n dt$$

(14)

式中 t_i 为银纹引发时间($t > t_i$)

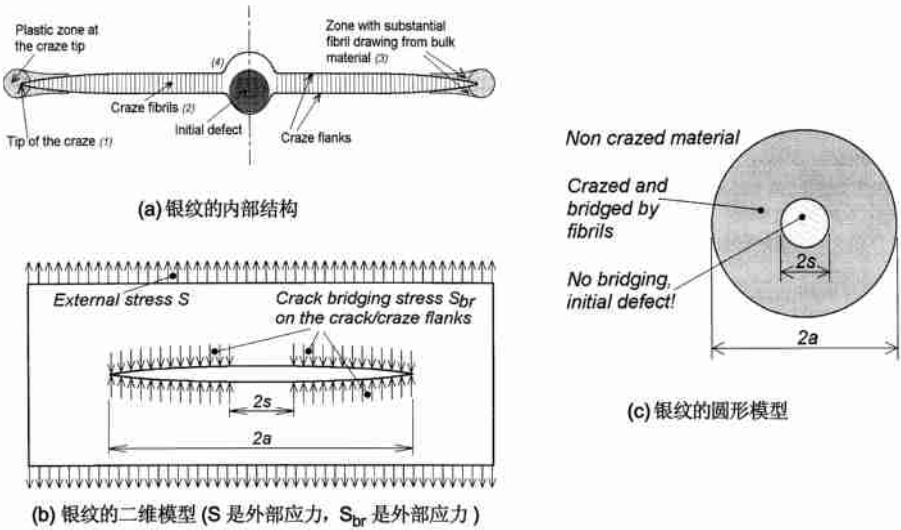


图 5 银纹引发的几种模型^[38]
Figure 5 Several models of the craze initiation

1.6 银纹的断裂

银纹断裂的研究是联系微观结构与宏观韧性的桥梁。银纹引发后在其生长过程中,以弯月面不稳定机理向前扩展,以界面转入机理增厚。当银纹增厚到一定程度,在足够的时间和应力的条件下银纹会发生断裂。银纹断裂有两种断裂机理:其一是在银纹中微纤发生断裂并形成孔洞;随后所形成的孔洞与其它孔洞连接起来膨胀导致断裂;其二是银纹自身的作用如同一个围绕着它产生应力集中的源,像一个表面的缺陷或裂纹。

从银纹引发、生长、断裂到材料的破坏需要经历一个过程。设 ϵ_c 是材料刚出现银纹时的应变值, ϵ_b 是

材料破坏时的应变值, $\epsilon_b - \epsilon_c$ 表征微纤银纹的稳定性。若 $\epsilon_b - \epsilon_c$ 较小, 则表明材料出现银纹后不久就宏观断裂, 具有较强的脆性; 反之, 稳定性较大, 则韧性很好。微纤的稳定性也与分子量有关, 当分子量 $M < M_c$ (M_c 是缠结分子的临界分子量), 观察不到银纹的形成; $M = (2 \sim 20) M_c$ 时, 银纹微纤的稳定性随分子量的增加而迅速增加; $M > 20 M_c$ 时银纹稳定性随 M 略有增加^[8, 39]。

基体的空穴也可演变成银纹, 在应力作用下银纹慢慢扩展引起银纹结构的变化从而可以导致银纹的断裂, 玻璃态聚合物活动方式的研究直接与裂缝的扩展相关联, 如图 6 所示。银纹在垂直应力 S 的作用下沿着宽度和长度生长, 密度在拉伸比一定的条件下逐渐减小。银纹内的应力随着活性区向裂缝尖端的移动其应力大小 S 突变到最大极限值 S_{max} 。银纹的弹性决定着应力的增长, 而应力最大值决定着银纹区在断裂前怎样逐步变大的^[40~42]。这是从银纹的分子动力学模拟得到的, 也可能由此得出宏观的断裂能^[43, 44]。

在宏观上, 视裂尖银纹区为连续介质, 以裂尖为坐标原点, x, y 轴分别平行和垂直于裂纹扩展方向, 则上述微观断裂准则可写为:

$$\sigma_{yy}(x = D, y = 0) = \sigma_f = \sum_{eff} f_b \quad (15)$$

式中 D 为银纹微纤直径, $\sum_{eff}$ 为银纹内垂直银纹主微纤方向有效缠结分子链的密度。当裂尖银纹的第一根微纤承受应力达破应力 σ_f 时断裂, 裂纹向前扩展一根微纤间距。 $\sum_{eff}$ 与缠结链的分子量 M_c 和数均分子量 M_n 有关, 即:

$$\sum_{eff} = q \sum [1 - (M_c / q M_n)] \quad (16)$$

式中 $\sum$ 为基体材料在垂直银纹主微纤方向上缠结分子链的密度, q 反映微纤过程中解缠的作用。

长期以来银纹的扩展一直被认为是微纤材料蠕变形变的结果, 相应的银纹的断裂也因此发生在银纹的中肋上, 例如文献报道的 PMMA。Kramer 和 Berger 指出聚苯乙烯银纹的断裂发生在银纹一本体界面上。Brown 首次考虑到横系微纤的存在对银纹断裂的影响, 发现裂纹尖端银纹区应力强度因子与银纹的厚度的平方根成正比, 这与 Hui 等得出的结果一致。后来 Sha 等发现了横系微纤的网状结构。Michler 指出裂纹一般沿银纹中部发展, 因为微纤的中部有最大的拉伸, 或者是沿银纹的边部发展, 或者在有较大密度的微孔处。裂纹在银纹内部发展相当快, 几乎不需要吸收能量。沈静姝^[9] 对 PP 薄膜的研究也观察到断裂位置在银纹的中部。

1.7 结晶聚合物中的银纹

结晶聚合物中的银纹化现象更为复杂, 因为不仅分子量对它有影响, 还有结晶度、球晶形态、晶片取向等结构因素的影响。沈静姝^[9] 在对聚丙烯的银纹研究中, 观察到了特殊的银纹形态, 在这些银纹中微纤的方向是无规则的呈网状结构。还观察到某些银纹在发展过程中会较大幅度的偏离原来的发展方向, 银纹成锯齿型, 表明晶片的局部取向对银纹的局部发展有一定影响。从图 7 的 SEM 显微镜照片中可以看到, 这些银纹的内部结构与非晶聚合物中的银纹基本相似, 但是银纹微纤更细。它们跨越和相互连接在壁上。在由很多较细球晶组成的结晶聚合物中, 在玻璃化温度以上形成银纹时, 例如^[14] 室温下的聚乙烯(PE)中银纹都短而不规则, 因为它们的生长被限制在少数球晶内、受局部的应力方向和局部的球晶结构影响更大。在高分了结晶聚合物中也能发现短而不规则的银纹, 因为随分子量增加结晶度降低, 球晶区之间、片晶之间的非晶系带链的缠结数量会增加。结晶聚合物银纹微纤的断裂或解缠结和晶片的滑移导致晶片的破坏。分子量强烈影响的是晶片间无规层的缠结状

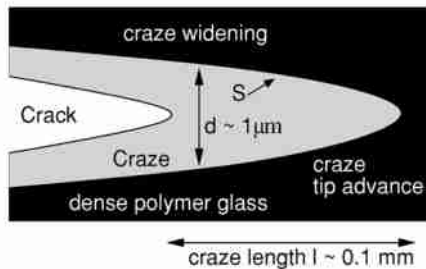


图 6 玻璃态聚合物的银纹断裂示意图
Figure 6 Craze fracture of glassy polymers

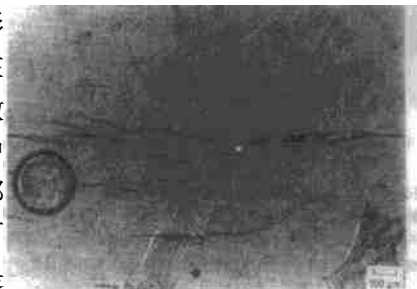


图 7 在结晶 PP 中, 在玻璃化转变温度以上形成的银纹^[14]
Figure 7 The formatted craze of crystalline PP^[14]

况,分子量越小,微纤断裂越容易。由于分子链的缠结会明显减弱,使不论是径向还是切向的晶片都很容易被拉开,导致观察到图7的银纹形态。

2 聚合物银纹的研究进展

尽管银纹在现阶段的聚合物研究中已经是一种很常见的现象,但关于银纹成核、生长、直至最后的断裂仍然有相关的理论及机理从不同的角度来阐释^[34,45]。Rottler等^[42]模拟非平衡态的分子动力学来探讨银纹可能出现的现象,他研究了银纹中的分子链长、温度、速率、相互作用能对其结构的影响。他通过透射电镜获得聚合物的密度 ρ_l 和银纹的密度 ρ_f ,那么拉伸比 $\lambda = \rho_l / \rho_f$ 对银纹有一定的影响,不同的聚合物的 λ 值也不大相同,它们的范围一般在2~7。形成网状结构的微纤在张应力的作用下直径和长度改变了,最终形成短的横系微纤。银纹一旦成核后,银纹就沿长度和宽度生长,图6所示。Rottler虽说引入了分子动力学模拟得到银纹宏观断裂能,但其建立的银纹模型还有待进一步的证明^[41,42]。Clay等^[46]找到一种新的测试银纹密度的方法,他们将制得的聚碳酸酯(PC)片材在一定载荷的作用下置于不同湿度环境中,以一定的速率对试样进行光反射来得到的聚合物的面密度。Kausch^[47]在大量实验数据的基础上得出了聚合物银纹断裂的宏观机理和分子量对其的重要影响。分子链构型、结构及分子量的分布特别是热塑性材料的主要分子参数,分子链断裂、解缠、部分链的滑动对银纹都有直接的影响。罗文波^[48]在对银纹区材料研究结构中的横系微纤效应,将银纹质的非线性效应和时间效应引入到银纹银纹生长和断裂的微观分析中,综合考虑了材料的非线性粘弹性,并将宏观微观相结合,获得了银纹与控制参数之间的关系。Tai^[49]假定裂尖区由银纹损伤区、塑性区和弹性区3个区域组成,损伤与应变之间遵循幂律关系,由此分析了银纹区的应力分布、银纹区的长度和张开位移(即厚度),讨论了损伤对银纹的影响。随着新的实验条件和实验设备的改进,人们对聚合物银纹的引发、生长、断裂的研究不断深入,使得人们对聚合物中银纹的微观和宏观机理和可能出现的多种影响因素有了更深入的认识。银纹模型的提出促使人们从新的方面来继续探讨。

结束语

大量的文献证实了银纹在外部应力和微纤力的情况下可以诱发成裂缝。银纹是高聚物变形与断裂理论及增韧机理的重要研究内容。银纹区多数考虑的是线性粘弹性,银纹区的材料经过了局部大变形,非线性效应比较显著。为了提高聚合物的银纹的抵抗力,目前这几种模型提供了可行的方法。增加聚合物裂缝增长可以改变常数 C 的大小,银纹引发行为的改变几乎是不可能,因为在银纹增长中引发时间很短。总之,银纹现象仍将是高分子界的研究重点之一。

参考文献:

- [1] Miller P, Buckley D J, Kramer E J. *J Materials Sci*, 1991, 26: 4445~4454.
- [2] Hui C Y, Ruina A, Creton C, Kramer E J. *Macromolecules*, 1992, 25: 3948~3955.
- [3] Sha Y, Hui CY, Ruina A, Kramer E J. *Macromolecules*, 1995, 28: 2450~2459.
- [4] Donald A M, Kramer E J. *Philosophical Magazine A*, 1981;43(4): 857~870.
- [5] Han H Z Y, et al. *Macromolecules*, 1998, 31: 1348~1357.
- [6] Sha Y, Hui C Y, Ruina A, Kramer E J. *Polymer Acta Mater*, 1997, 45: 3555~3563.
- [7] Xiao F, Curtin W A. *Macromolecules*, 1995, 28: 1654~1660.
- [8] 沈静姝. 高分子通报, 1994, 3: 129~135.
- [9] 刘松林, 沈静姝. 高分子学报, 1996, 3: 361~365.
- [10] 罗文波. 材料科学与工程, 2002, 20(3): 422~425.
- [11] 于杰. 高分子材料科学与工程, 1997, 13: 98~103.
- [12] 揭敏, 李银平, 邓泽贤, 等. 应用力学学报, 1998, 15: 7~12.
- [13] 杨挺青, 左朝凤, 安群力. 高分子材料科学与工程, 2000, 16: 32~35.
- [14] R W 卡恩, P 哈森, E J 克雷默, 施良和等译. 科学出版社, 1999, pp. 618~651.

- [15] Schapery R A. J Fract Mech, 1975, 11(1); 141~59.
- [16] Mills M J. Engng Frac Mech, 1974, 6(3); 537~49.
- [17] McCartney L N. Int J Fract, 1988, 37(4); 279~01.
- [18] Doll W. Polym Eng Sci, 1984, 24; 798~08.
- [19] O'Connell P A, Bonner M J, Duckett R A. et al. Polymer, 1995, 36(12); 2355~2362.
- [20] 杨军, 刘景江. 高分子学报, 2000, 6; 361.
- [21] Socrate S, Boyce M C, Lazzeri A. Mechanics of Materials, 2001.33; 155~175.
- [22] Tjssens M G A, Giessen E. van der, Sluys L J. Mechanics of Materials, 2000.32; 19~35.
- [23] Kausch H H. Polymer Fracture, Second edition, Springer, Berlin, 1987 p 305.
- [24] Argon A S, Hammoosh J G. Philos Mag, 1977, 36; 1195~1216.
- [25] Argon A S, Salama M M. Philos Mag, 1977, 36; 1217~1216.
- [26] Sternstein S S, Myers F A. J Macromol, Sci Phys, 1973, B8, 539~571.
- [27] Brown H R. Macromolecules, 1991, 24; 2752~2756.
- [28] O'Connell P A, Bonner M J, Duckett R A, Ward I M. Polymer, 1995, 36; 2355~2362.
- [29] Breen J J. Mater Sci, 1993, 28; 3769~3776.
- [30] Breen J J. Mater Sci, 1994, 29; 39~46.
- [31] Wales J L S. Polymer 1980; 21; 684~690.
- [32] Verheulpen—Heymans N, Bauwens J C. J Mater Sci, 1976, 11; 7~16.
- [33] Van der Giessen. E Lai j. The Institute of Materials, 1997, pp 35~38.
- [34] Kramer E J, Berger L L. Springer; 1990, p. 1~68.
- [35] Leonov A I, Brown H R J. Polym Sci, 1992, B 29; 197~209.
- [36] Argon A S, Salama M M. Philos Mag, 1977, 36; 1217~1234
- [37] Donald A M, Kramer E J. Philosophical Magazine A, 1981, 43; 857~870.
- [38] Marissen R. Polymer, 2000, 41; 1119~1129.
- [39] 严志军, 罗文波, 张平. 高分子材料科学与工程, 2002, 18; 41~44.
- [40] Brown H R. Macromolecules, 1990, 24; 2752.
- [41] Rottler J et al. Rhy Rev Lett, 2002, 89; 148304, 1~4.
- [42] Rottler J, Robbins Mark O. Phys Rev E, 2003, 68; 011801, 1~18.
- [43] Baljon A R C, Robbins M O. Maromolecules, 2001, 34; 4200.
- [44] Rottler J, Robbins M O. Phys Rev Lett, 2002, 89; 195501, 1~4.
- [45] Krupenkin T N, Fredrickson G H. Macromolecules, 1999, 32; 5029.
- [46] Clay S B, Kander R G. Polym Eng Sci, 2001, 41; 401~407.
- [47] Kausch H H. et al. Macromol Symp, 2004, 214; 17~30.
- [48] Luo W B, et al. Polymer, 2004, 45; 3519~3525.
- [49] Tai W H, et al. Engng Fract Mech, 1997, 56; 615~621.

Polymer Craze and its Progress

XIONG Fen, GUAN Rong, LU De-ping, XIAO Zhao-xin

(The Faculty of Chemistry and Materials Science, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: This paper has reviewed the polymer craze and its progress. The content includes craze difinition, classification, initiation, growth, fracture and the crystalline polymer craze.

Key words: Polymer craze; Mechanical criteria; Fracture mechanism