

专·论·与·综·述

## 聚合物银纹化的分子机理

沈静姝 叶卫珩

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室, 北京, 100080)

**提要** 本文综述了近年来有关聚合物银纹化分子机理方面研究的进展情况。内容包括银纹的起源、生长、断裂过程以及各种结构关系对银纹的影响, 并对几种典型的聚合物银纹形态进行了描述。

**关键词** 银纹, 银纹化, 微纤, 缠结, 解缠作用

在一些透明的非晶玻璃态聚合物或某些半结晶性聚合物及环氧树脂中, 由于应力或环境因素的影响, 会在表面或内部出现微小而稠密的裂痕。这种微裂痕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), 如图1。相应的这种现象称之为银纹化(crazing)。依据发生的类型不同, 银纹可分为3类: 材料表面银纹、裂缝(crack)尖端部位银纹和材料内部银纹。

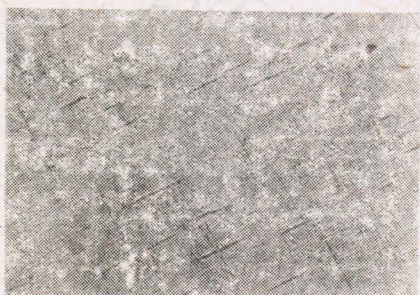


图1 有机玻璃中的银纹

银纹与裂纹不同, 有它自己的特点: 银纹的厚度约为  $1\ \mu\text{m}$ , 它的平面尺寸可远远大于厚度, 银纹内有银纹质(craze matter), 主要由沿拉伸应力方向取向而垂直于银纹平面的微纤(microfibril)和空穴成柱网状相间排列组成。微纤的直径约为  $5\sim 45\ \text{nm}$ , 每个空穴的直径约为  $20\ \text{nm}$ 。聚合物材料出现银纹后仍能保持相当大的力学强度, 甚至当银纹已扩展到材料的整个截面时, 仍能受很大的负载, 材料的弹性模量也不随银纹化程度而发生明显变化。这种聚

合物的银纹化现象都存在一个应力或应变的临界值, 在这个值以下不产生银纹。在外加应力作用下, 银纹会导致裂纹扩展, 促进脆性断裂。但另一方面, 在多相材料中或处于  $T_g$  附近, 或是在平面应力状态, 银纹会以大量成核方式积集, 从而吸收了能量, 相应提高了材料的韧性<sup>[1]</sup>。

近年从分子机理的角度对聚合物的银纹有不少新的研究动态, 对银纹的起源、生长、断裂等方面提出了许多观点及见解, 综述如下。

### 1 银纹的形成过程

关于银纹形成的微观过程, Kreitmeier等<sup>[2]</sup>提出了“线团-股束”模型(coil-strand), 见图2。此模型的要点是: 一个各向同性的线团

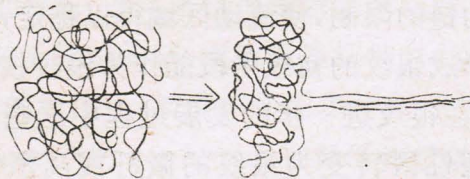


图2 线团的非均匀形变(Kreitmeier<sup>[2]</sup>)

受到张力作用时, 在弹性形变之后, 从中形成一个高度取向的股束(strand)而不需要经过任何的中间状态, 余下的线团仍保持各向同性和非取向性。随着拉伸的进行, 逐渐将剩余的各向同性线团转移为高度取向的股束。在任何时间  $t$  内, 股束的取向是相同的, 线团与股束之间的区别一致。他们计算了熵和几种能量的贡献并与

实验数据相比较,表明可从模型直接计算微纤的拉伸比与微纤体积分数之间的反比关系,以及拉伸应力与微纤直径乘积的依赖性。这种模型并没有考虑分子链的解缠结过程和分子链断裂的贡献。Michler<sup>[3]</sup>则从聚合物缠结网出发来考虑银纹的起源和生长,提出了“流动区”(flow domain)的概念(图3)。图中 $\alpha$ 为缠结网所受局部应力, $\epsilon$ 为缠结网的形变率

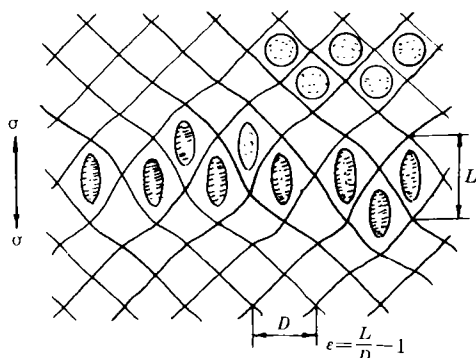


图3 缠结网的局部拉伸形成拉长的流动区(银纹核)  
(Michler<sup>[3]</sup>)

由于存在着大分子之间的缠结网,缠结点(如相邻大分子间的拓扑学上的连接)在形成银纹的拉伸过程中,会限制缠结之间的分子链段的最大伸长率。缠结网络内还包括很多仅有较弱相互作用的其他链段,它们较易发生形变,得以形成流动区,这种流动受到邻近的、缠结得更强的链的限制,使流动区域得以稳定,也使它们在形成银纹的初级阶段能作为银纹核而被观察到,在银纹进一步的发展过程中这些局部流动的塑性区转变为银纹的微纤或高塑性拉伸结构。他还指出不同材料中银纹的内部结构差异是由于不同聚合物中这些区域(domain)的尺寸、密度和活性不同所贡献的。聚合物的宏观韧性受微观结构的变化和银纹数量的影响。

在银纹发展过程中伴随着解缠结和链的断裂这两种情况。McLeish 和 Kramer<sup>[4,5]</sup>提出了“滑轮-滑车”模型来解释玻璃态聚合物的银纹发展过程中,链的受迫蠕动的解缠过程。这个模型允许给定的一个链穿越两个相邻微纤之间的

分割面,如图4所示。这个模型对具有不同缠结密度的聚苯乙烯和聚砜醚(polyethersulphone)获得了理论和实验上的一致。关于玻璃态聚合物中裂纹向银纹中扩散即银纹破坏变成裂纹的过程,Hui<sup>[7]</sup>提出了一个机理模型。其出发点是在银纹的微观结构中还有着交叉微纤(cross-tie fibril),它们给予微纤一些小的侧向承载力,这样它们就能转移主微纤之间的应力,使得位于银纹中部裂纹尖端前部的微纤上的正应力达到能使分子链断裂的值。他们的实验结果表明,作用在裂纹尖端微纤上的正应力 $\sigma_n$ 与银纹厚度的平方根成正比。在这里假定正应力的分布是均匀的,并与作用在银纹本体界面上的拉伸应力相等。但是正应力也受该界面上应力分布状况的强烈影响。Brown<sup>[8]</sup>也提出,通过交叉链,可使主微纤的应力增加,并使应力高到足以断裂银纹微纤中的活跃链,从而使微纤丧失其附着力和凝聚力(adhesive and cohesive)而被破坏。

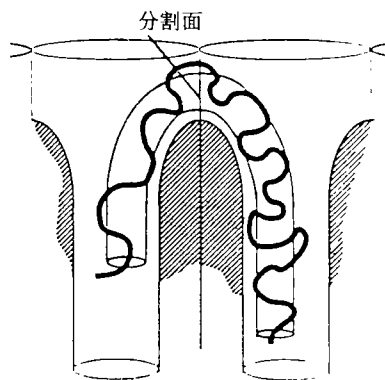


图4 一条分子链穿越两个相邻微纤之间的分割面  
(Plummer<sup>[6]</sup>)

## 2 聚合物缠结对银纹化特征的影响

Kramer 等从分子缠结和聚合物网对银纹生长的作用这一角度来探讨银纹中微纤形成的机理与各种结构因素的关系<sup>[9~13]</sup>。他在对非晶均聚物和一些共混物的溶液浇铸薄膜研究中,

发现缠结网是决定银纹微结构和强度的主要因素。一个重要参数是聚合物的缠结密度  $\nu_e$ 。 $\nu_e = \rho \cdot N_a / M_e$ ,  $\rho$  是聚合物的密度;  $N_a$  是阿佛加德罗常数;  $M_e$  是缠结点之间每根链的分子量, 它由橡胶态曲线平台的 short-term 弹性模量决定。另一重要参数是缠结点之间链的仿形长度 (contour length)  $L_e$ 。 $L_e = (L_0 / M_0) \cdot M_e$ ,  $L_0$  是刚性单元沿链方向的平均投影长度;  $M_0$  是这些刚性单元的平均分子量, 如图 5。Wu<sup>[14]</sup> 最近的研究表明可以从分子链的化学结构, 根据键上的基团常数来估计聚合物的缠结。实验表明具有高  $\nu_e$  和短  $L_e$  的聚合物是延展性的, 可以通过剪切屈服而发生形变。具有低  $\nu_e$  和长  $L_e$  的聚合物受拉伸应变的作用时是脆性的, 只能通过银纹化而形变。具有中等  $\nu_e$  和  $L_e$  的聚合物则可观察到剪切形变和银纹化之间的竞争。Berger<sup>[15]</sup> 又发现随着分子缠结密度  $\nu_e$  的增加, 微纤的直径  $D_0$  会适当地增加。另外, 微纤轴相对于拉伸轴的取向  $\Phi$  也随  $\nu_e$  的增加而线性地增加。这反映了在高  $\nu_e$  的网中交叉缠结微纤对控制银纹微结构的贡献。

假定缠结点如同永久交联点, 则从简单模型可预言银纹的最大拉伸比  $\lambda_{\max}$ ,  $\lambda_{\max} = L_e / d$ ,  $L_e$  是缠结点之间链的仿形长度,  $d$  是缠结分子量  $M_e$  的链的末端距的均方根。对于大多数均聚物、无规共聚物和共混物, 实验测得的银纹拉伸比  $\lambda_{\text{craze}} = 0.8\lambda_{\max}$ <sup>[16]</sup>。 $L_e$ 、 $\lambda_{\max}$  大的聚合物其  $\lambda_{\text{craze}}$  也较大。有一些聚合物的  $\lambda_{\text{craze}}$  可以超过  $\lambda_{\max}$ , 这意味着承受高应力的微纤中发生了分子链的断裂<sup>[10]</sup>。Donald<sup>[16]</sup> 对具有低  $L_e$  的一些聚合物拉伸时观察到会从裂纹尖端处生长出类似于银纹而不产生微纤的形变区 (deformation zone), 并测量了它的拉伸比  $\lambda_{Dz}$ , 发现  $\lambda_{Dz} \approx 0.6\lambda_{\max}$ , 这低于同类聚合物中产生的微纤银纹的拉伸比。说明在形成微纤型银纹时至少发生了有限程度的链断裂/链滑移, 从而允许孔洞-微纤网的形成, 而形成  $D_z$  所需时间短, 形成微纤型银纹则需较长时间, 意味着银纹的形成有一个链断裂/链滑移的动力学过程。Henkee<sup>[13]</sup> 对交

联聚苯乙烯的实验观察也表明, 缠结密度  $\nu_e$  小于一定值则只能观察到微纤银度,  $\nu_e$  大到一定程度则可同时观察到二者,  $\nu_e$  再增加就只能看到剪切形变区。他指出对于该聚合物, 链断裂是形成微纤银纹的主要机理。

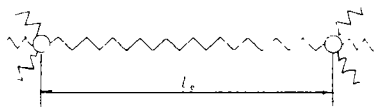


图5 完全伸长链的仿形长度 (Donald<sup>[16]</sup>)

Krammer<sup>[9]</sup> 指出银纹的增宽过程是以基本恒定的拉伸比从银纹-本体聚合物界面中拉出更多的微纤物质。他根据对 PS 银纹的观察, 认为缠结网的破坏要通过链的断裂而达到。在这种情况下产生微纤表面所要做的功与聚合物表面能  $\Gamma$  相关。 $\Gamma = \gamma + d \cdot \nu_e \cdot U_b / 4$ ,  $\gamma$  是分子间范德瓦耳表面能, 对大多数聚合物而言约为  $40 \text{ kJ/m}^2$ ,  $d$  是缠结网格的尺寸;  $\nu_e$  是缠结密度;  $U_b$  是破坏单个主链键所需的能量。等式的第二项表示要提供几何上必需的解缠结所需要破坏的键数。实验中确实发现当第二项  $< \gamma$  时, 没有微纤银纹只有剪切形变带。当第二项可与  $\gamma$  相比时, 则两者均可观察到。

在微纤银纹的形成、发展、直到银纹的断裂过程中, 分子链的断裂有其重要性, 而链的解缠结也是重要的。近年来已得到越来越多的重视, 特别是对于较短的链, 或在低速拉伸时, 或是在接近  $T_g$  的温度下, 解缠结作用更为重要<sup>[17,18]</sup>。

Berger<sup>[19]</sup> 用  $\epsilon_b - \epsilon_c$  来表征微纤银纹的稳定性,  $\epsilon_c$  是材料中刚出现银纹时的应变值;  $\epsilon_b$  是材料破坏时的应变值, 实验表明分子量  $M < M_c$  时 ( $M_c$  为产生缠结的临界分子量), 观察不到稳定的银纹形成; 当  $M \approx (2 \sim 20)M_c$  时则微纤银纹的稳定性随  $M$  而强烈地增加; 当  $M > 20M_c$ , 银纹稳定性只随  $M$  而略有增加, 银纹稳定性还受材料凝聚条件的强烈影响。本实验室研究了用 3 种具有不同极性而溶度参数相近的溶剂分别浇铸的 PMMA 薄膜, 发现其银纹稳定性存

在相当强的差异<sup>[20]</sup>。试样中外部杂质粒子的存在也能明显降低微纤的稳定性。关于银纹微纤的断裂机理, Berger 和 Yang 等<sup>[19, 21]</sup>观察到微纤的断裂起源于银纹/本体界面上孔洞的形成, 认为是在界面上应力引起聚合物活性区内聚合物链的解缠结。Yang<sup>[22]</sup>通过对银纹微纤的断裂统计, 发现其符合 Weibull 分布, 有两个参数能衡量这种分布, 其一为 Weibull 尺寸参数  $\epsilon_w$ , 是银纹微纤稳定性的度量, 其二为 Weibull 模量参数  $\rho$ , 是微纤稳定性的分布宽度,  $\rho$  值高则分布窄,  $\rho$  值低则分布宽。

关于微纤断裂的位置, 已有不少文献报道<sup>[22]</sup>, 聚苯乙烯试样断裂发生在银纹/本体界面上。也有文献报道对于 PMMA 可发生在银纹的中肋(midrib)上<sup>[23, 24]</sup>。本实验室对 PP 薄膜的研究也观察到断裂位置在银纹的中部<sup>[25]</sup>。Michler<sup>[26]</sup>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; 或者是沿银纹的边沿发展; 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。这就意味着微纤在室温下几乎是最大拉伸状态, 具有一种相对饱和的塑性形变性。

Yang<sup>[27]</sup>最近用 SFM (scanning force microscope) 对聚苯乙烯薄膜银纹的拓扑形态进行了研究, 观察到银纹化过程中有微成颈现象。银纹化不仅产生微纤结构, 而且在银纹化区域也发生大的表面降落。这种表面降落先是随银纹的宽度增加而线性增加, 但当银纹宽度增加到某个临界值  $W_c$  以上时, 其表面下降则保持在薄膜原始厚度的 35% 左右。这种行为与应变速率、老化时间及总体作用形变无关。这一微成颈过程暗示着新拉伸出的微纤即使在微纤作用之后仍能继续形变。由于下沉作用, 使微纤表面之间的距离比以前认为的要更小。这一发现有助于解释在室温下银纹的快速愈合 (coalescence) 以及溶剂诱导银纹化过程。

物理老化对银纹化的影响已有不少研究<sup>[3, 11, 19, 20, 28, 29]</sup>。许多在非退火条件下观察不到的银纹, 退火后则很容易出现银纹。Michler 指

出对于 PC (聚碳酸酯)、SAN (苯乙烯-丙烯腈共聚物), 从断裂力学测得的退火对破坏韧性的影响, 与退火对银纹结构、银纹尺寸、银纹总体积含量的影响有明显的对应关系。这与物理老化使缠结网发生改变是密切相关的, 但是如何通过分子间相互作用的改变而影响缠结, 具体的问题仍不甚清楚。拓扑学上的缠结与分子链较强相互作用的凝聚缠结在本质上是不同的, 后者可通过物理老化而改变。现在已经可用溶胀 DSC 曲线来测定分子间的凝聚缠结能<sup>[30]</sup>。它们对于聚合物的银纹化的各自贡献, 有待于今后进一步研究。对 PS 银纹的动态力学研究和微结构研究表明<sup>[31]</sup>, 银纹的玻璃化转变温度  $T_g'$  略低于本体的玻璃化转变温度  $T_g$ ,  $T_g'/T_g$  是微纤直径  $D$  的函数。在室温下退火能使微纤发生塑性形变而使微纤变细, 而在接近  $T_g'$  的温度下退火, 微纤将合并在一起而变粗。

在共混聚合物中银纹化还与组分比及各组分的分子量有关<sup>[19, 21, 29]</sup>。例如对高分子量 PS ( $M_w = 180000$ ) 和低分子量 PS ( $M_w = 2000$ , 低于临界分子量) 共混, 当高分子量组分  $\chi$  从 1.0 减少到 0.5 时, 银纹微纤拉伸比  $\lambda_{\text{craz}}$  以及缠结网中单个股束的最大拉伸比都增加; 当  $\chi < 0.5$  而  $\lambda_{\text{craz}} > \lambda_{\text{max}}$  时, 微纤之间的间隔 (fibril spacing)  $D_0$  随  $\chi$  减少而适度增加, 银纹微纤的稳定性随  $\chi$  线性地减低, 到  $\chi = 0.3$  时稳定性为零, 即无稳定的银纹产生。

结晶聚合物中的银纹化现象更为复杂, 因为不仅是分子量对它有影响, 还有结晶度、球晶尺寸、球晶形态、晶片取向等等结构因素的影响<sup>[3, 32, 33]</sup>。例如本实验室<sup>[25]</sup>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地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发展有一定的影响。结晶聚合物银纹微纤的断裂包括两部分的因素: 晶片间非晶部分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,导致观察到以上所述的一些特殊的银纹形态,并由此影响聚合物的宏观力学性能。

### 3 粒子填充聚合物复合材料中的银纹化现象

在粒子填充聚合物多相材料中,类似银纹形变带的特征与非晶态聚合物中典型的银纹特征基本相同。粒子的尺寸、粒子之间的平均距离是重要的影响因素<sup>[3,34]</sup>。直径为  $0.1\mu\text{m}$  的细微粒子,可引发微孔隙促进剪切形变过程<sup>[35]</sup>;直径在  $1.5\mu\text{m}$  左右则可促进形成微纤银纹。对于橡胶粒子,一方面引发大量细微的多重银纹以吸收能量,提高其材料的韧性;另一方面又要抑制银纹的断裂,使之不要发展成裂纹。Michler 指出粒子间距离  $A$ 、粒子直径  $D$  以及粒子体积分数  $V_T$  的关系为<sup>[3]</sup>:

$$A = (\sqrt[3]{\pi/(6 \cdot V_T)} - 1) \cdot D$$

大颗粒大间距 ( $A, D$  值均大)则会导致粒子间的三轴应力,这对高塑性无益。而且大粒子产生大微孔。会过早发生裂纹的扩展。因此粒子直径要小于或等于一个临界值,粒子之间的距离要介于临界的最大和最小尺寸之间才能达到最佳的塑性条件,能够引起微孔之间聚合物股束的塑性形变,其形成的类银纹带会很规则,其长度和厚度也增加,使材料的韧性也增加。硬粒子也引发银纹,但韧性方面不如橡胶粒子。

Maestrini<sup>[36]</sup>对于  $\sim 0.2\mu\text{m}$  直径的粒子在高抗冲 PS (HIPS)中所起的作用中发现,小粒子在成核及中止银纹方面没有明显作用,但它们可与银纹生长和增宽发生相互影响,小粒子被完全包入微纤织态中。Cook<sup>[37]</sup>用乳液聚合的方法得到一种以聚丙烯酸丁酯橡胶为核,PS 为壳的粒子,粒子只存在直径  $0.4 \sim 6.2\mu\text{m}$  的差异。将不同直径的粒子加入到 PS 中,抗冲实验表明粒子尺寸小于  $2\mu\text{m}$  时没有增韧作用。最佳

抗冲能量是在粒子尺寸为  $2 \sim 3\mu\text{m}$  之间。这说明在增韧过程中银纹的稳定作用是最重要的。据此他们也提出了一个简单的增韧模型。

Mauzac<sup>[38]</sup>研究了用  $0.2\mu\text{m}$  直径的小粒子,以不同的体积分数增韧的 PMMA 的破坏行为,表明粒子间的相互作用会强烈地影响破坏行为。这种相互作用是由两个不同的机理而产生。(1)由于粒子使应力增加发生叠加,这种叠加是粒子之间距离与粒子直径之比的函数。(2)当粒子之间的距离小于银纹的厚度即发生几何的筛子效应。

Ni<sup>[39,40]</sup>对 ABS 树脂中的塑性区和银纹的生长和破坏进行了研究,橡胶粒子尺寸分别为  $0.1\mu\text{m}$  和  $0.4\mu\text{m}$ ,以一定的比例存在于树脂中。发现银纹化的路线有树状结构,表明银纹尖端的推进是不稳定的,是分形的,与粘性的指状系统相似。橡胶粒子的作用好象是无规的障碍物,使银纹化的路径终止、支化或改变方向。小橡胶粒子里面的成孔作用与银纹化路线也密切相关。在远离裂缝的指纹区,有很多已成孔的小颗粒,它们常位于银纹化的路线上。在接近裂缝尖端的区域内,存在着数量极多的银纹和小橡胶粒子内的成孔作用,但同时在该区域内有一些相同的粒子却没有形变。他们认为在银纹路线上的那些小橡胶粒子在高应变下容易形成孔洞。不在银纹路线的那些粒子,由于它们没有受到银纹应力场的作用而较少成孔,因为开始形成银纹和随后的成孔作用都需要耗费能量,因此银纹化路线的结构可能与材料的韧性相关。

### 4 几种典型的聚合物银纹形态

Michler 对下列非晶聚合物的银纹结构特点进行了实验观察<sup>[26,41~43]</sup>。

PS 以微纤银纹为主,直径为  $5 \sim 10\text{ nm}$  的微纤垂直于银纹边界排列,它们之间由更细的微纤相互联结形成网。这是一种最为典型的银纹化特征。在银纹内聚合物的形变约  $150\% \sim 250\%$ 。在银纹的尖端前面存在着有轻微塑性形变的预银纹(pre-crazes)区。

SAN 除了有与 PS 相似的微纤或网状结构银纹以外,还存在着在电镜中就实际的分辨率而言没有结构细节的均匀形变带(即没有大于几个 nm 的结构细节),或称形变区,也可称它们为均匀银纹,有时在大的形变带里边存在小的微纤银纹。在  $T_g$  以下的温度退火,则银纹化现象会发生显著的变化,使均匀银纹消失而只产生微纤银纹。高能辐射则会使银纹尺寸降低,但不改变两种银纹共存的特点。与 SAN 有相同银纹化特点的还有 NEC (Norbornen-ethylene copolymer)。

PMMA 在裂纹前头形成长而楔形的形变区而没有内部结构。试样在退火后可形成有很弱微纤作用的银纹,但主要的还是均匀银纹,试样厚度增加,弱微纤化的银纹也会变成均匀银纹。在电子辐射下,在形变带内先形成微孔,致使样品破坏。

PC 它的塑性屈服带与形成大的形变区即均匀银纹相关,退火后则有 3 类不同的银纹:(1)长而宽的均匀拉伸区;(2)在较大的均匀银纹里边,会出现厚度约  $1\mu\text{m}$ ,长度为几个  $\mu\text{m}$  的有粗微纤结构的小银纹;(3)微纤银纹常在较大的均匀银纹的尖端出现,很少孤立出现。

PVC 有 4 类不同的形变带共存:(1)与形变方向成  $45^\circ$  角的发亮的扩散的剪切带;(2)由均匀拉伸物质组成的长的银纹;(3)在均匀银纹里边,出现具备所有银纹特征的小微纤银纹区;(4)在微剪切带的交叉点出现常见的微纤银纹,但它们总是孤立存在的。

由以上实验观察总结出非晶聚合物的银纹形态分为 3 类:

- (1)不论退火与否只产生微纤银纹,如 PS;
- (2)在非退火试样中均匀银纹附加微纤银纹,而退火试样常仅出现微纤银纹,如 SAN;
- (3)非退火时能形成长、宽均匀的银纹(宏观的均匀形变除外),退火后则两种银纹共存,如 PVC、PC。均相银纹表现出更多的韧性,微纤银纹多为脆性。

Volynskii<sup>[41]</sup>对全同立构 PP, Nylon-6 及

非塑化 PVC 和用二辛酯塑化的 PVC 在不同液态介质中的银纹化研究过程中发现有两类银纹化出现,一类是经典的银纹化,其特点是形成一个个分离的银纹,这是试样在非增塑(非溶胀)的液体媒质中形变而发生的,银纹化伴随着液体通过银纹和聚合物微孔的粘性流动。另一类称为(无定位)非局部银纹化(delocalized crazing),其特点是试样整体均形成微孔,这发生在暴露于增塑(溶胀)液体媒质的试样中,这类银纹化伴随着液体媒质通过聚合物而扩散。银纹化的类型也受试样的内部形态的影响。

以上是近年来有关聚合物银纹化的分子机理方面研究论文的综述。由于该领域正在越来越受到重视,其研究前景是令人鼓舞的。

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。

## 5 参考文献

- 1 朱国瑞,朱锡雄. 高分子材料强度学
- 2 Kreitmeier S, Gortz D. Makromol. Chem, Macromol. Symp, 1991, 41: 253~260
- 3 Michler G H. Makromol. Chem, Macromol. Symp, 1991, 41: 39~54
- 4 Mcleish T C B, Plummer C J G, Donald A M. Polymer, 1989, 30: 651
- 5 Kramer E J, Berger L L. Adv. Polym. Sci, 1992, 91/92
- 6 Plummer C J G, Donald A M. Macromolecules, 1990, 23
- 7 Hui C Y, Ruina A, Creton C, Kramer E J. Macromolecules, 1992, 25: 3848~3955
- 8 Brown H R. Macromolecules, 1991, 24: 2754~2756
- 9 Kramer E J. Polym. Eng. Sci, 1984, 24: 761
- 10 Donald A M, Kramer E J. J. Polym. Sci, 1982, 20: 899~909
- 11 Donald A M, Kramer E J. Polym, 1982, 23, March 461
- 12 Plummer C J G, Donald A M. J. Polym. Sci, Part B, Polymer Physics, 1989, 27: 325~336
- 13 Henkee C S, Kramer E J. Polym. sci, 1984, 22: 721~737
- 14 Wu S H. Polym, Eng, Sci, 1992 32, 12: 823~830
- 15 Berger L L. Macromolecules, 1989, 22: 3162~3167
- 16 Donald A M, Kramer E J. Polym, 1982, 23: 1183
- 17 Donald A M. Macromolecules, 1990, 23
- 18 Plummer C J G, Donald A M. Polym, 1991, 32: 409

- 19 Berger L. L. *Macromolecules*, 1990, 23: 2926~2934
- 20 沈静姝, 黄清勇. 高分子学报, 1993, No. 4
- 21 Yang A C M, Kramer E J. *Macromolecules*, 1986, 19: 2010~2019
- 22 Yang A C M, Kramer E J. *Macromolecules*, 1986, 19: 2020~2027
- 23 Trassaert P, Schimer R. J. *Mater. Sci*, 1983, 18: 3004
- 24 Schirrer R, Le Masson, Tomeitics B. *Polym. Eng. Sci*, 1984, 24: 820
- 25 刘松林, 沈静姝. 高分子学报, 1993, No. 3
- 26 Michler G H. J. *Mater. Sci*, 1990, 25: 2321~2334
- 27 Yang A C M, Martin S K, Logan J A, *Macromolecules*, 1993, 26: 1767~1773
- 28 沈静姝等, 高分子学报, 1991, No. 4
- 29 Donald A M, Kramer E J. *Polymer*, 1982, 23: 461
- 30 泰观等. 高分子材料科学与工程, 1991, No. 3. 66
- 31 Jianfu Ding, Gixue, Rongshi Cheng. *Chinese J. Polym. Sci*, (in press)
- 32 Olf H G, Peterlin A. J. *Polym. Phys. ed*, 1974, 13: 2209
- 33 Kausch H H. *Adv. Polym. Sci, Spring - Verlag, Berlin Heidelberg*, 1983, 235
- 34 Donald A M, Kramer E J. J. *Mater. Sci*, 1982, 17: 2351
- 35 Donald E J, Kramer E J. J. *Mater. Sci*, 1982, 17: 1765
- 36 Maestrini C. *Polymer*, 1992, 23: 7
- 37 Cook D G, Rudin A, Plumtree A. J. *Applied. Polym. Sci*, 1993, 48: 75~84
- 38 Mauzac O, Schirrer R. J. *Applied. Polym. Sci*, 1989, 38: 2289~2302
- 39 Ni B Y, Li J C. M. *Polymer*, 1991, 32: 2766~2770
- 40 Ni B Y, Li J C. M. *Mater. Res. Soc, Symp. Proc.*, 1991, 209: 317~322
- 41 Michler G H. *Colloid Polym. Sci*, 1985, 263: 462~474
- 42 Michler G H. *Colloid Polym. Sci*, 1986, 264: 522~532
- 43 Michler G H. *Colloid Polym. Sci*, 1989, 267: 377~388
- 44 Volynskii A L, Ukolova E M. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1990, 310(2): 380~380

## Molecular Mechanics of Polymer Crazing

Shen Jingshu, Ye Weijun

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

**Summary** A review with 44 references on the recent advance in molecular mechanics of polymer crazing was reported. In this paper, craze initiation, growth, break down and several types of typical morphology of craze have been given, including various factors effecting on polymer crazing.

**Key words** Craze, Crazing, Microfibril, Entanglement, Disentanglement

(上接第 166 页)

## Environmental Responsibility of Surface of Polymers

Xu Meixuan, Zhang Wenhua

(*Department of Applied Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Yao Kangde

(*Department of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072*)

**Summary** The varieties in environmental responses of polymeric surfaces were described. The responsibilities could be controlled via surface modifications and formation of multi-component polymers with different structural parameters effectively. There are correlations in responsibility with blood compatibility of biomedical materials and responsibility with intelligent behavior of adhesives suiting for both polar and non-polar substrates.

**Key words** Polymeric surface, Environmental responsibility, Superficial modification, Blood compatibility, Intelligent adhesive.