

在玻璃转变温度及其以上温区聚苯乙烯/聚氧化 乙烯共混物的动力学弛豫行为*

吴学邦 尚淑英 许巧玲 水嘉鹏 朱震刚†

(中国科学院固体物理研究所,中国科学院材料物理重点实验室,合肥 230031)

(2006 年 12 月 12 日收到,2007 年 1 月 19 日收到修改稿)

用熔融共混法制备了不同组分的聚苯乙烯(PS)与聚氧化乙烯(PEO)共混物(PS/PEO).在玻璃转变温度 T_g 及其以上温区,利用相对能量耗散技术研究了该共混物的动力学行为.结果发现,在能量耗散-温度曲线上出现了两个弛豫型的耗散峰(α 峰和 α' 峰).分析表明, α 峰是与 PS 玻璃转变有关的特征耗散峰; α' 峰则对应于一种“液-液转变”.两者的弛豫时间 τ 都不满足 Arrhenius 关系.此外,还研究了组分对这两个弛豫型耗散峰的影响,并给予了定性的解释.

关键词:相对能量耗散,玻璃转变,力学弛豫

PACC:6125,6170L,6240

1. 引 言

高分子共混物的动力学研究已是材料科学的一个重要分支.通过两种或多种高聚物的共混,能够提供许多性能优异的新材料,包括光学、力学、电学等方面的性能,而这些性能是单个高聚物所不具备的^[1-3].Smith 及其合作者^[4]利用介电谱仪研究了玻璃转变温度 T_g 以下温区聚苯乙烯/聚氧化乙烯(PS/PEO)共混物的动力学行为,观测到四个弛豫型耗散峰,即 α 、 β 、 β' 和 γ 峰,它们分别对应四种不同的弛豫机制.然而在 T_g 以上温区,PS/PEO 共混物的动力学行为还有待进一步研究.

在固体材料的晶体结构、缺陷、相变、原子扩散及物理性能的研究中,作为一项对结构十分敏感的技术,相对能量耗散仪发挥了重要的作用^[5-9].随着能量耗散技术的发展,近年来其应用范围已经扩展到固-液转变及液态领域,并且已经被证实是一种行之有效的观测手段^[10-14].在分子领域,人们也用它来研究高聚物玻璃转变温度附近的动力学弛豫行为,如 α 和 β 转变^[15-17].本工作的目的是在 T_g 及其以上温区,利用相对能量耗散技术研究 PS/PEO 共混物的动力学弛豫行为.

2. 实 验

本工作使用的 PS 样品,根据凝胶渗透色谱仪(GPC)的测量,其平均分子量为 2.9×10^5 g/mol;分散度为 2.03;用热重(TG)分析,其降解温度大约在 360°C .PEO 样品是由中国科学技术大学化学物理系提供,平均分子量为 1×10^4 g/mol;TG 分析的降解温度大约在 250°C .通过熔融共混的方法制备了不同组分(30/70,50/50,70/30)的 PS/PEO 共混物样品(所使用的组分均为质量比):先把两种高聚物按组分比例放在真空样品槽里,加热至 240°C 保温 1 h 熔融混合,然后在降温过程中进行测量.

能量耗散仪是在传统的低频倒扭摆内耗仪基础上改制而成的,以用于液态能量耗散的测量.主要改进的部分是样品槽的设计,如图 1 所示.样品室由两个不锈钢杯组成,内杯与上摆杆相连,外杯与下摆杆相连并固定在底座上.用直径为 1 mm 的不锈钢丝连接内、外两杯,以避免两杯间的接触和减少横向振动,并提供测量过程中的回复力.两个杯子之间的间隙保持固定,以确保振动的稳定性和每次测量本底的一致性.为了防止样品的氧化和降解,用压强为 1.0×10^5 Pa 的高纯氩气作为保护气体.应变振幅设

* 国家自然科学基金(批准号:10674135)和中国科学院知识创新工程重要方向性项目(批准号:KJXC2-SW-W17)资助的课题.

† E-mail: zgzhu@issp.ac.cn

置为 2.0×10^{-5} .

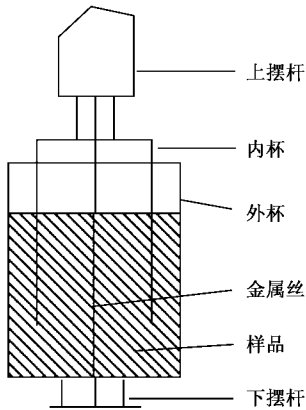


图 1 样品槽示意图

3. 结果及讨论

3.1. 理论基础

在动力学能量耗散测量中,选定任一频率 $\omega = 2\pi f$ 激发样品的扭转振动, f 为激发频率, ω 为圆频率. 样品进行受迫振动,当振动的振幅达到稳态后,样品将按照外加周期应力的频率 f 振动,其应变 ε 相应于应力 σ 落后一个相角 ϕ . 在强迫振动时,应力可以写为 $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$, 则应变可以表示为 $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \phi)$, 其中 σ_0 和 ε_0 分别为应力振幅和应变振幅. 由此可以得出

$$Q^{-1} = (\Delta W) / (2\pi W) = \tan \phi.$$

出现能量耗散峰须满足条件 $\omega\tau = 1$ ^[5], 其中 τ 为弛豫时间.

3.2. 相对能量耗散测量

图 2 是在未装 PS/PEO 样品(空载)条件下,能量耗散 Q^{-1} 随温度 T 的变化. 从图 2 可以看出,不同频率 f 下的能量耗散 Q^{-1} 值基本上不随温度 T 改变,这个能量耗散值可以看成是仪器的本底.

图 3 和图 4 分别是在频率 $f = 0.2, 0.5, 1.0$ 和 2.0 Hz, 降温速率为 0.5 °C/min 条件下,纯 PS 和纯 PEO 样品的能量耗散 Q^{-1} 与温度 T 的关系曲线. 由图 3 可见,在 $100\text{--}240$ °C 温区内,纯 PS 样品出现了两个能量耗散峰(称为 α 和 α' 峰). 随着测量频率 f 的增加, α 和 α' 峰都向高温方向移动,但是 α 峰的峰值略有降低,而 α' 峰的峰值略有升高,且变宽. 从这

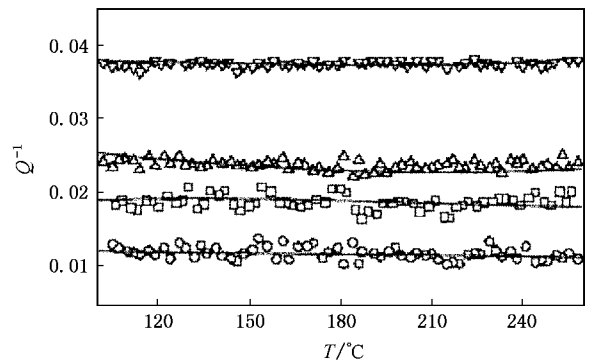


图 2 在不同频率和空载时,实验系统的能量耗散-温度曲线
○0.2 Hz □1.0 Hz △3.0 Hz ▽5.0 Hz

些特征可以认为, α 和 α' 峰都具有典型弛豫峰的特点,它们都是在热激活条件下应力诱导的弛豫型损耗峰. 由图 4 可以看出,在同样的温度区间内,半晶态高聚物 PEO 已经为熔融态,因为 PEO 的熔点是 65 °C. 熔融态的 PEO 能量耗散 Q^{-1} 值随着温度升高单调地下降.

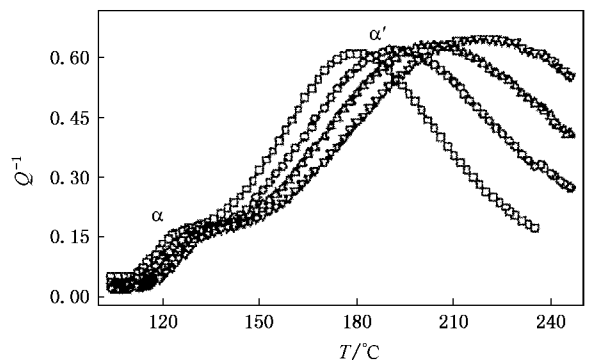


图 3 降温速率为 0.5 °C/min, 不同频率下纯 PS 的能量耗散-温度曲线
□0.2 Hz ○0.5 Hz △1.0 Hz ▽2.0 Hz

图 5 是在频率 $f = 0.2, 0.5, 1.0$ 和 2.0 Hz, 降温速率为 0.5 °C/min 条件下,组分为 $30/70, 50/50, 70/30$ 的 PS/PEO 样品,其能量耗散 Q^{-1} 和动态模量 G' 随温度 T 的变化. 从图 5 可以看出,在能量耗散-温度曲线上总存在 α 和 α' 峰, α' 峰要比 α 峰宽很多. 显然,这两个峰都不应该是单纯由于 PEO 的结构弛豫引起的. 通过纯 PS 的差示扫描量热(DSC)仪降温测量(图 6),表明非晶态 PS 的玻璃转变温度 T_g 为 104.23 °C, 转变区间为 $95\text{--}120$ °C, 而通过测量能量耗散这一物理量也能有效地反映高聚物的玻璃转变^[18]. 因此通过比较 DSC 和能量耗散实验结果可以发现, α 耗散峰具有稳定的力学弛豫性,是与非晶态

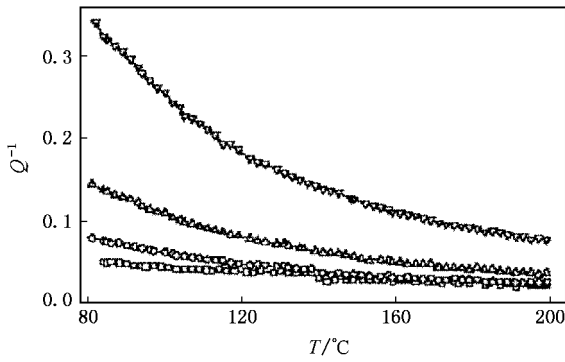


图 4 降温速率为 0.5 °C/min 不同频率下纯 PEO 的能量耗散-温度曲线 □0.2 Hz ○0.5 Hz △1.0 Hz ▽2.0 Hz

PS 的玻璃转变有关的耗散峰. 玻璃转变与 α 耗散峰虽然是两个不同的物理现象, 但是都表征了高分子链段运动的微观行为. α 峰是动态力学测量过程中外应力诱导链段弛豫运动的反映, 对应的动态模量 G 有一个明显的下降, 而玻璃转变是温度改变引起

的链段弛豫过程的结果. α' 峰对应一种新的弛豫行为, 这与文献 19 提出的“液-液转变”的观点一致.

在某一温度(或压强)下, 热力学上的 n 级相变定义为: 吉布斯自由能 F 对压强 P (或温度 T) 的 $n-1$ 次的导数连续, 且 n 次的导数不连续. 热力学相变仅适用于相平衡过程, 其转变温度取决于热力学的平衡条件. 对于玻璃转变和 α' 转变, 其转变温度强烈地依赖于测量频率, 并没有达到真正热力学平衡态, 因此不能视为热力学上的相转变, 而应视为动力学过程, 即具有弛豫特征的过程. 玻璃转变和 α' 转变都是动态的过程. 在玻璃态, 聚合物的分子链或链段被冻结在一起. α 或 α' 转变时, 链段或链要发生运动, 须克服链本身以及近邻链的阻碍. 运动遵循一定的程序, 一个链段或链的运动可能是周围另一个链段或链开始运动的先决条件, 然后第三个链段或链才能运动. 因此 α 和 α' 转变温度(峰温)是一个区间, 与测量频率 f 有关.

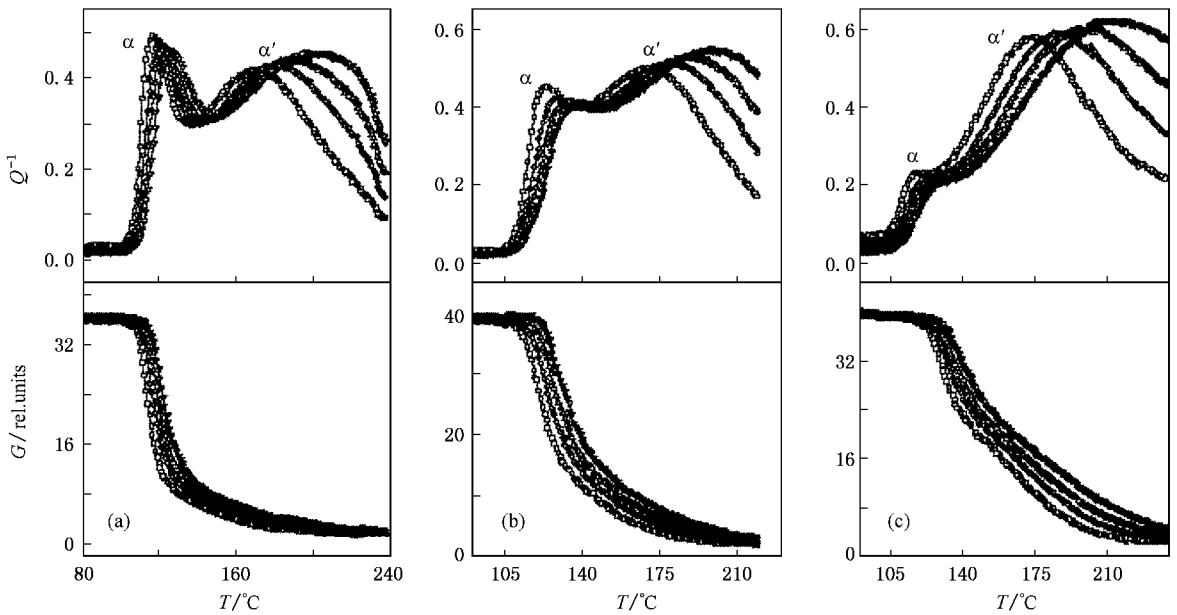


图 5 降温速率为 0.5 °C/min 组分为 30/70, 50/50, 70/30 的 PS/PEO 样品能量耗散 Q^{-1} 和动态模量 G 随温度 T 的变化曲线 □0.2 Hz, ○0.5 Hz, △1.0 Hz, ▽2.0 Hz. (a) 组分为 30/70 (b) 组分为 50/50 (c) 组分为 70/30

当一些高聚物达到“液-液转变”的转变温度 T_{ll} 时, 高分子链段之间的短程相互吸引作用将会消失, 高分子由高弹态转变为液态, 且其链段可以开始流动^[20-23]. 转变温度 T_{ll} 一般在 $1.1T_g-1.3T_g$ 范围内, 大部分接近 $1.2T_g$. “液-液转变”普遍存在于无定形高聚物中, 如聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚异丁烯等等. “液-液转变”来源^[24]于高聚物近邻链段之间的

相互作用. 按照自由体积理论, 从玻璃转变温度开始, 随着温度的升高, 自由体积变大, 分子链段的运动变得比较容易, 分子链由“冻结”状态逐渐转变成“可动”状态, 产生了 α 峰, 此时近邻链段之间的相互作用还存在. 进一步升高温度, 当温度达到 T_{ll} 时, 近邻链段之间的相互作用消失, 整个链段摆脱了周围高分子链段的约束. 经过“液-液转变”后, 才达到真

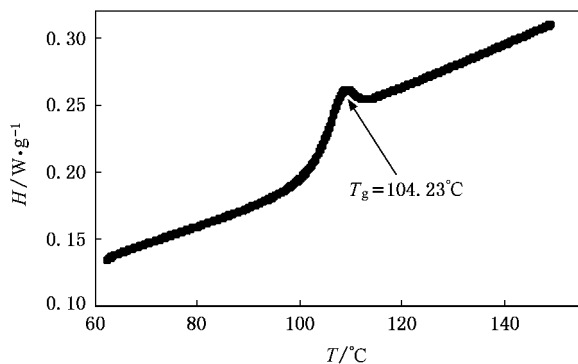


图6 PS的DSC降温测量曲线 降温速率为5 °C/min

正的、能够流动的液体状态。

图7是在降温速率为0.5 °C/min、频率 $f=1$ Hz时,不同组分的PS/PEO共混物样品的能量耗散 Q^{-1} 与温度 T 的关系。从这些曲线可以得到, $T_{pc'} = 1.13T_{pa} - 1.18T_{pa}$, $T_{pc'} = 1.16T_g - 1.26T_g$,其中 T_{pa} , $T_{pc'}$ 分别为 α 和 α' 峰的峰温。因此 α' 峰对应的转变符合“液-液转变”的特征。由图7还可以看出,随着PEO的增加, α 峰的峰温 T_{pa} 降低,峰值升高; α' 峰的峰温 $T_{pc'}$ 向低温方向移动,且峰值不断减小。峰值的大小在宏观上反映了弛豫强度的高低,在微观上反映的是参与这个转变的微观运动单元数的多少。如果参与微观运动的单元数越多,则峰值变大,反之则减少。玻璃转变使高分子的运动单元由键长、键角、基团的运动变成链段的运动,而“液-液转变”则使得聚合物由链段的运动转变成整个大分子链的运动。对于共混物组分对 α 转变和“液-液转变”的影响,一个可能的解释是:在 α 转变时,由于熔融态PEO的掺入,使得PS链段之间束缚减少,链段运动需要克服的位垒就会减少,参与PS链段运动的微观单元数增多,从而导致随着PEO的增加, α 峰峰温降低,峰值增加。在 α' 转变时,PS整链的运动逐渐摆脱周围高分子的限制,运动已经变得很容易。由于PEO的存在,PS大分子链运动的自由体积变小,运动受到抑制,因而参与PS运动分子链的数目减少。但对于共混物而言,其运动所需克服的位垒减少,从而随PEO含量的增加, α' 峰的峰温降低,峰值变小。

图8是组分为30/70的PS/PEO样品,其 α 和 α' 弛豫峰的 $\ln\tau$ 与 $1000/T_p$ 之间的关系。由图8可以看出,对于 α 和 α' 峰,其 $\ln\tau$ 与 $1000/T_p$ 的数据点都无法用直线很好地拟合,即它们都不满足Arrhenius关系。我们知道,对处于玻璃转变温度以下的弛豫行为

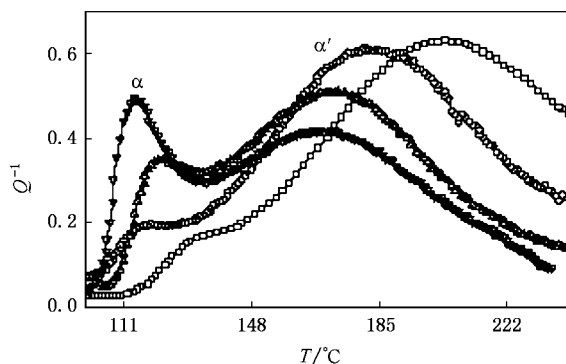


图7 频率为1 Hz时,不同组分PS/PEO样品的能量耗散-温度曲线 □纯PS,○70/30,△50/50,▽30/70

应满足Arrhenius关系,弛豫时间 τ 可表示为 $\tau = \tau_0 \exp(H/k_B T)$,其中 τ_0 为弛豫时间指数前因子, H 为激活能, k_B 为玻尔兹曼常数。但是,对于 T_g 及以上温区的弛豫行为,其变化关系一般不满足Arrhenius关系。这一点在这里得到了很好的验证。

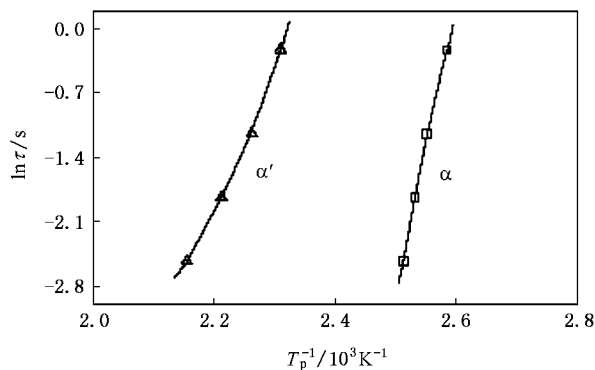


图8 组分为30/70的PS/PEO样品 α 和 α' 弛豫峰的 $\ln\tau$ 与 $1000/T_p$ 之间的关系

4. 结 论

在玻璃转变温度以上,用相对能量耗散仪研究了PS/PEO共混物的动力学弛豫行为。根据观测的结果,我们可以得到以下结论:

1)用能量耗散仪研究PS/PEO共混物的性质时,测量得到两个耗散峰(α 峰和 α' 峰)。这两个耗散峰都是应力诱导的弛豫型耗散峰, α 峰是与玻璃转变相关的特征耗散峰, α' 峰是与“液-液转变”有关的弛豫峰。

2)不同组分PS/PEO共混物的能量耗散行为表明,随着PEO含量的增加, α' 峰向低温方向移动,且

峰值逐渐降低.对此,给予了定性解释.

3)分析结果表明 α 峰和 α' 峰的弛豫时间 τ 都不满足 Arrhenius 关系.

4)通过 PS/PEO 共混物的能量耗散研究表明,能量耗散技术是一种较好的观测高聚物在 T_g 及其以上温区发生动力学弛豫行为的实验方法.

- [1] Shonaike G O , Simon G P 1999 *Polymer Blends and Alloys* (New York : Academic Press)
- [2] Pan D C , Bao Q N , Yu T Y 1988 *Mechanic Properties of Polymers and their Blends* (Shanghai : Shanghai Science and Technology Press) 潘道成、鲍其霖、于同隐 1988 高聚物及其共混物的力学性能(上海:上海科学技术出版社)
- [3] Feng P 1997 *Polymer Alloys* (Shanghai : Tongji University Press) [封朴 1997 聚合物合金(上海:同济大学出版社)]
- [4] Smith T W , Abkowitz M A , Conway G C , Luca D J , Serpico J M , Wnek G E 1996 *Macromolecules* **29** 5024
- [5] Nowick A S , Berry B S 1972 *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids* (New York : Academic Press)
- [6] Shi Y , Cui P , Kong Q P , Jiang W B , Winning M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 060101
- [7] Hiki Y , Kosugi T 2005 *J. Non-cryst. Solids* **351** 1300
- [8] Liu Y S , Shui J P 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 778 (in Chinese) [刘咏松、水嘉鹏 1998 物理学报 **47** 778]
- [9] Wang Q , Zhou Z C , Han F S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3829 (in Chinese) [王强、周正存、韩福生 2004 物理学报 **53** 3829]
- [10] Zu F Q , Zhu Z G , Guo L J , Qin X B , Yang H , Shan W J 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 125505
- [11] Zhu Z G , Zu F Q , Guo L J , Zhang B 2004 *Mat. Sci. Eng. A* **370** 427
- [12] Liang Y F , Shui J P , Chen G , Zhu Z G 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1327 (in Chinese) [梁云峰、水嘉鹏、陈刚、朱震刚 2000 物理学报 **49** 1327]
- [13] Guo L J , Zu F Q , Zhu Z G 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 300 (in Chinese) [郭丽君、祖方道、朱震刚 2002 物理学报 **51** 300]
- [14] Chen G , Zhu Z G 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 625 (in Chinese) [陈刚、朱震刚 2002 物理学报 **51** 625]
- [15] Zhang Q J , Liu W , Dai P 1998 *Polymer* **39** 3787
- [16] Cerveny S , Goynanes S N , Marzocca A J , Rubiolo G H 1999 *Polymer* **40** 1495
- [17] Li J , Zhang Y , Zhang S C 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1359 (in Chinese) [李健、张烨、张声春 1996 物理学报 **45** 1359]
- [18] Wang Y M , Li J , Zhu Z G 1998 *Macromolecules* **31** 4288
- [19] Stadnicki S J , Gillham J K , Boyer R F 1976 *J. Appl. Poly. Sci.* **20** 1245
- [20] Qian B G , Xu G F , Yu F S 1986 *Polymer Transitions and Relaxations* (Beijing : Science Press) (in Chinese) [钱保功、许观藩、余赋生 1986 高聚物的转变与松弛(北京:科学出版社)]
- [21] Boyer R F 1980 *J. Macromol. Sci. B : Phys.* **18** 461
- [22] Dudognon E , Bernès A , Lacabanne C 2001 *Macromolecules* **34** 3988
- [23] Xu P , Zhang X Y , Lu H B 2006 *J. Macromol. Sci. B : Phys.* **45** 849

Dynamic relaxation of polystyrene/poly(ethylene oxide) blends above glass transition temperature^{*}

Wu Xue-Bang Shang Shu-Ying Xu Qiao-Ling Shui Jia-Peng Zhu Zhen-Gang[†]

(Key Laboratory of Materials Physics of Chinese Academy of Sciences, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 12 December 2006; revised manuscript received 19 January 2007)

Abstract

A series of blends with different compositions were prepared by melt-mixing on the basis of polystyrene and poly(ethylene oxide). Using the relative energy dissipation method, the dynamic behavior of the blends above the glass transition temperature was investigated. Two relaxational dissipation peaks (α and α') were observed. It is suggested that peak α is associated with the glass transition of polystyrene and peak α' with the liquid-liquid transition. The relaxation time τ of both relaxations does not satisfy the Arrhenius law. The effect of composition on the dynamic relaxation of the blends were also discussed qualitatively.

Keywords : relative energy dissipation, glass transition, mechanical relaxation

PACC : 6125, 6170L, 6240

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674135) and the Main Direction Program of the Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (Grant No. KJCX2-SW-W17).

[†] E-mail : zgzhu@issp.ac.cn