

# 非晶态聚合物主转变弛豫峰与玻璃化转变过程的相关性研究

李 健

(中国科学院固体物理研究所内耗与固体缺陷开放研究实验室, 合肥 230031)

张 烨

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026)

张声春

(中山大学材料研究所, 广州 510275)

(1995 年 1 月 24 日收到)

从弛豫理论出发,在不同的时效时间和不同降温速率下,测量了非晶聚合物 PVC 玻璃化转变过程中与时间参量密切相关的  $\alpha$  峰峰温( $T_g$ )的响应关系,得出以下结论:1) 玻璃化转变温度( $T_g$ )一般是指非晶态聚合物热平衡态与非平衡态的温度转变点( $T_i$ ),是温度变化造成的热弛豫过程的直接结果,而  $\alpha$  内耗峰是在动态力学测量过程中得到的聚合物玻璃态与高弹态(橡胶态)的分界点处的力学弛豫过程,表现为动态模量锐变过程,是非晶态聚合物热平衡态下的特征内耗峰.两者都与非晶态结构的存在紧密相关,它们的表现行为取决于非晶聚合物热平衡态下的同一个本征的弛豫时间,但它们的表征是完全不同的两种物理过程.弛豫时间对温度的强烈依赖性造成玻璃化转变过程的存在,而热平衡态的弛豫性质是  $\alpha$  内耗峰存在的前提.2)  $\alpha$  峰是稳定的力学弛豫峰,其弛豫机制是在热平衡态下独立存在的,但在不同的测量条件下,它的峰参数受到时效敏感区热处理条件的影响,存在着一个过程内耗峰叠加在  $\alpha$  峰上.

PACC: 6140; 6240; 6470P; 6170A

## 1 引 言

在一定的作用力下,聚合物根据软硬程度可以按温度划分为玻璃态、高弹态、粘流态等不同的力学状态,它们之间的转变点称为力学状态转变点.其中,玻璃态与高弹态之间的转变点以动力学测量的模量锐变中点及相应的  $\alpha$  内耗峰峰温( $T_g$ )来确定,对于玻璃化转变温度  $T_g$ ,主要是通过测量聚合物的热膨胀系数不连续的拐点或微分扫描量热计(DSC)测定的热焓阶跃点  $T_i$  决定.  $T_i$  和  $T_g$  两者的测量原理有相似之处,测得的温度也十分接近.过去人们视  $T_i$  和  $T_g$  都是聚合物在  $T_g$  转变过程中的同一内在变化引起的两种不同表现行为,但越来越多的实验结果无法用这个概念解释,而且两种测量结果存在着本质的不同.  $T_i$  可以从一定的变温速率测量中直接得到,  $T_g$  不仅与变温速率有关,而且强烈地依赖于测量频率,它们的共性就是与时间参量密切相关.本文通过对典型非晶态聚

合物 PVC 在不同热处理条件下的  $\alpha$  峰的表现行为以及和热分析实验结果的比较来说明上述问题,并澄清这两个不同的物理概念.

## 2 样品的制备及动力学(内耗)测量

选择典型的线型非晶态聚合物聚氯乙烯 PVC 作为实验材料.将纯 PVC 粒料加入 2% 的硬脂酸盐,并于 150 °C 混合 12 min.,充分搅拌.再在 175 °C 压成板状,降温成形.

样品有效尺寸为 2 mm × 4.5 mm × 10 mm.所有的样品都在 100 °C 经过 1—2 h 的热处理,再根据需要做不同条件下的测量.采用自制的多功能内耗仪,用强迫振动次共振法测量不同频率下内耗的温度谱.测量方式为倒扭摆法,测量频率范围为 0.1—10 Hz.

图 1 为样品在 100 °C 退火后,以不同的降温速率降至室温后,再升温测量的  $\alpha$  峰的表现,升温速率 1 °C/min..图 2 为图 1 中相应的动态模量随温度的变化.

图 3 为样品在 100 °C 退火后,水淬到  $T_g$  以下 77 °C 时效不同时间后,升温测量的  $\alpha$  峰的表现.图 4 为图 3 中相应的动态模量表现.

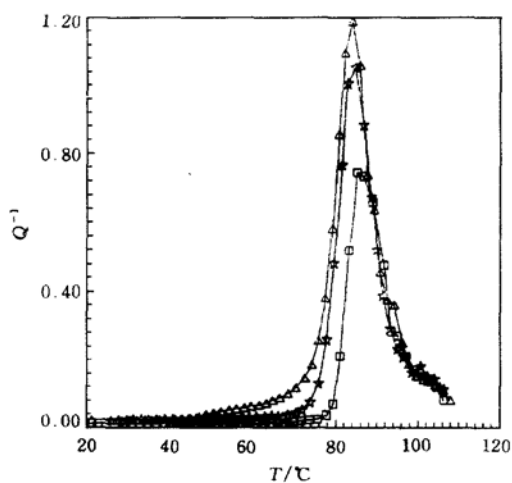


图 1 不同的降温速率对  $\alpha$  峰的影响 升温速率 1 °C · min<sup>-1</sup>; □ 为 3 °C/d, 从 100 降到 60 °C, 再从室温升温测量; ☆ 为 2 °C/min, 从 100 °C 降到室温后再升温测量; △ 为从 100 °C 经 4 min 急冷到 60 °C, 再从室温升温测量

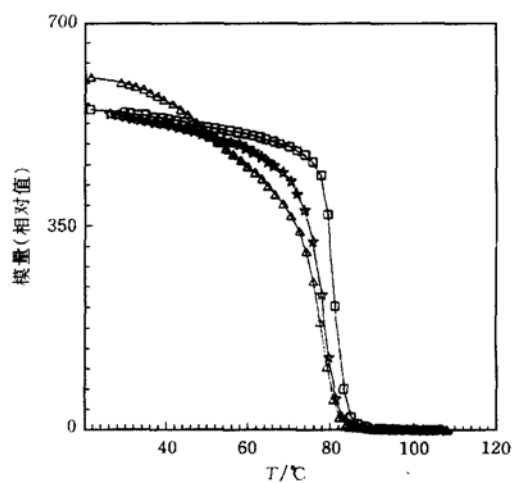


图 2 与图 1 对应的三种冷却速率下  $\alpha$  峰的动力学模量(相对值)随温度的变化

## 3 结果与讨论

### 3.1 降温速率和时效过程对 $T_g$ 的影响

对于  $T_g$  点的确定,前人有许多论述<sup>[1,2]</sup>,用膨胀计测定  $T_g$  是最常用的方法之一<sup>[3]</sup>.这种方法测量的  $T_g$  点与冷却速率有关,冷却速率越小,所得到的  $T_g$  点越低<sup>[4-7]</sup>,另外, Kovacs<sup>[8]</sup>发现在  $T_g$  点以下的时效过程,造成聚合物体积随时间不断收缩,使  $T_g$  点降

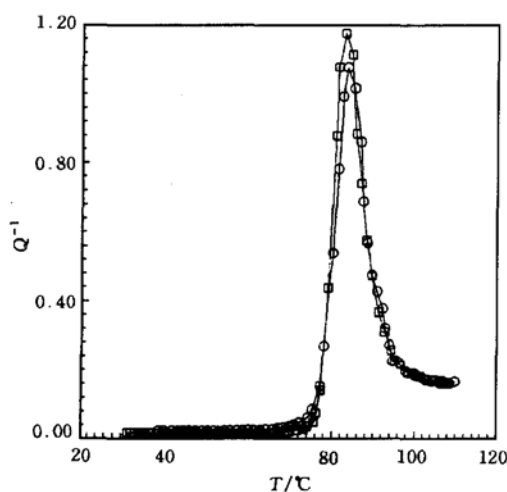


图3 在 77 °C 时效不同时间后的  $\alpha$  峰的表现 ○ 为时效 2840 min 后升温测量; □ 为不经时效直接升温测量; 频率为 1.25 Hz

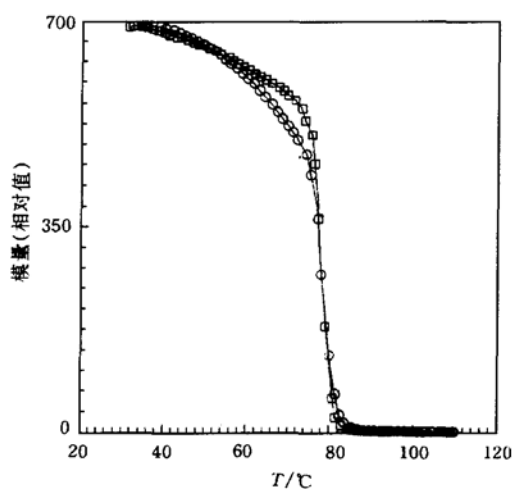


图4 对应于图3中相应  $\alpha$  峰的动力学模量(相对值)曲线

低,收缩的速率与所处的温度和持续时间密切相关,表明  $T_g$  点以下并不是稳定的平衡态,而是一种随时间变化的非平衡状态。

Struik<sup>[9]</sup>曾对  $T_g$  以下的非晶态聚合物的物理老化的动力学问题做了详细研究并指出:老化过程的敏感区(area of physical ageing)为第一次级转变内耗峰( $\beta$ 峰)与主转变内耗峰( $\alpha$ 峰)之间.在敏感区内,所有聚合物的模量变化可用一个简单的普适方程描述.这里所说的老化敏感区指温度低于  $T_g$  点且紧靠  $T_g$  点的聚合物的一种非平衡状态区域,称之为 sub- $T_g$ .Bauwens<sup>[10,11]</sup>从焓弛豫出发提出用与聚合物结构相关的结构温度( $\theta$ )的概念来解释物理老化和结构弛豫过程,并给出  $T_g$  点以下的结构温度及热焓变随时效时间和温度变化的微分方程,从而给出时效对  $T_g$  点影响的定量关系。

在  $T_g$  点以上,聚合物处于热力学平衡态.随着温度变化,构象发生重排,能够表征结构重排快慢的体积变化速率(结构弛豫速率  $v$ )是温度的函数  $v = v(T)$ .在远高于  $T_g$  温度下,结构弛豫速率  $v$  远大于变温速率,变温造成的非平衡状态在瞬间达到平衡,变温过程保持着热平衡状态;当以一定降温速率变温时,必定通过某一温度点,此时聚合物结构弛豫速率变得与降温速率相当,出现了平衡态到非平衡态的转变温度点(见图5).在这个温度点上出现了体膨胀系数不连续和 DSC 差热分析中热焓值的阶跃过程<sup>[11]</sup>.显然,不同的降温速率造成不同的  $T_g$  值( $T_{g3} < T_{g2}$ ).这一点前人已做过详细的研究<sup>[12,13]</sup>.这里要说明的是结构弛豫时间( $\tau$ )是结构弛豫速率的倒数,

$$\tau = 1/v.$$

降温速率对  $T_g$  点的影响以及在玻璃化转变温度附近的物理老化(时效)过程对  $T_g$  点的影响,可以通过图5和图6表示出来。

从以上的讨论可以看出,当温度低于  $T_g$  时,结构弛豫速率小于变温速率而进入非平衡态,但这时的结构弛豫速率在时效过程中就是一个明显的变化量,这就造成了老化敏感

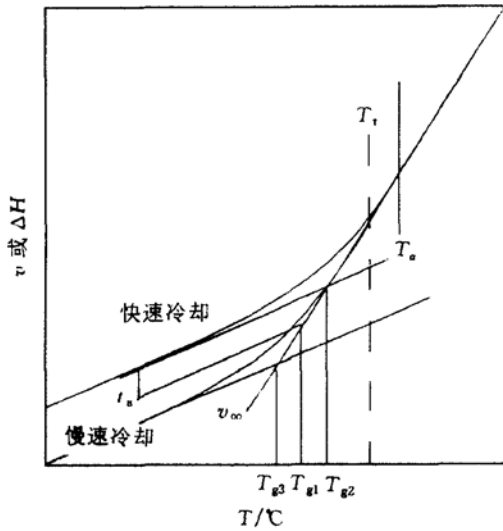
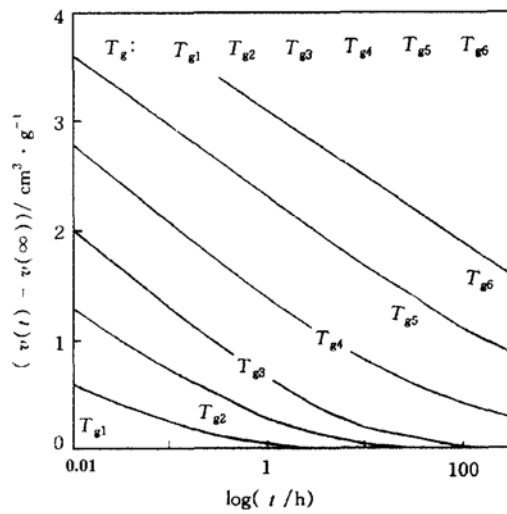


图 5 聚合物比体积、焓对温度的关系

图 6 在  $T_g$  以下不同温度下体积收缩对时间对数作图

区的存在, 此时时效过程相当于一定弛豫时间下的结构弛豫过程. 在温度  $T_a$  下的时效  $t_a$  时间后, 样品的结构向平衡态变化, 造成  $T_g$  从  $T_{g2}$  降低到  $T_{g1}$ . 弛豫速率不仅与所处的温度有关, 也与所处状态与平衡态之间的差距有关 (见图 6). 用热焓差可以计算出  $T_g$  随时效时间和时效温度的变化关系<sup>[14]</sup>. 可见,  $T_g$  温度点对时间标尺存在着依赖关系, 降低冷却速率或在老化敏感区时效均会造成  $T_g$  点的降低.

### 3.2 降温速率和时效过程对 $T_a$ 的影响

$\alpha$  内耗峰与  $T_g$  转变过程密切相关, 它们都与聚合物的非晶态结构有关, 所不同的是  $T_g$  转变点一般是指热平衡态与非平衡态的转变点, 与之不同的  $\alpha$  峰峰位总高于  $T_g$  点, 处于热平衡态下.

根据内耗理论<sup>[15]</sup>

$$\omega\tau(T_a) \approx 1,$$

其中  $\omega$  为测量频率,  $\tau(T_a)$  为内耗峰温对应的力学弛豫时间, 可以通过由 Arrhenius 关系近似得到<sup>[16]</sup>

$$T_a = H/[k_B(\ln\tau/\tau_0)],$$

其中  $H$  为弛豫激活能,  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $\tau_0$  为弛豫时间常数.

可见不同测量频率下耦合的弛豫时间不同, 对应的  $\alpha$  峰峰温不同, 模量的锐变区也随之改变.

注意到在热平衡态下, 聚合物结构弛豫的本征弛豫时间只是温度的单值函数, 与力学弛豫时间存在着线性关系, 得出  $\alpha$  内耗峰峰位  $T_a$  不应受降温速率和时效过程的影响的结论. 图 1 中, 实验测量的 PVC 的  $\alpha$  峰在不同冷却速率下的再升温测量, 没有造成  $\alpha$  峰的同向移动, 从而证明了我们的结论.

图 3 中, 实验测量的  $\alpha$  峰没有出现时效时间增大使  $\alpha$  峰峰温随  $T_g$  移向低温的趋势.

这说明在  $T_g$  以下的时效过程, 只对热弛豫造成的玻璃化转变的  $T_i$  点有影响, 对于  $T_g$  以上的  $\alpha$  内耗峰的峰温位置没有影响。

可见, 降温速率的变化和在 sub- $T_g$  处的时效过程造成了  $T_i$  的变化, 但没有引起  $\alpha$  峰峰温  $T_\alpha$  的变化. 这说明  $\alpha$  峰是热平衡态下的动态力学弛豫过程,  $T_i$  表征的  $T_g$  转变过程与  $\alpha$  内耗峰不是同一个概念, 由于它们代表不同的物理含义, 有着各自的变化规律, 简单的用  $\alpha$  峰峰温表征  $T_g$  转变温度点是不合适的.  $\alpha$  峰峰温与  $T_i$  温度点总是靠得很近的一个重要原因是一般的降温速率与  $\alpha$  峰的测量频率的时间尺度差别相对于所处温度引起的温度尺度的变化是一个很小的量<sup>[17]</sup>.

在  $T_g$  以下的次级转变过程都可用 Arrhenius 关系<sup>[18]</sup> 计算, 而  $\alpha$  峰不满足 Arrhenius 关系<sup>[19,20]</sup>. 可见,  $\alpha$  峰做为非晶态聚合物热平衡态下的特征内耗峰说明了热平衡态下的弛豫时间随温度的单调变化也不满足 Arrhenius 关系.

### 3.3 降温速率和时效过程对 $\alpha$ 峰其他参数的影响

不同的降温速率, 并不是对  $\alpha$  峰完全没有影响, 在图 1 中, 降温速率越大,  $\alpha$  峰越高, 且峰宽也有增加的趋势, 对应的损耗模量峰也有类似的表现. 对于这一点, 需要考虑到  $T_g$  点本身的渐变过程.  $\alpha$  内耗峰, 特别是用低频测量的  $\alpha$  峰峰温值, 十分接近聚合物非平衡的高温端, 而冷却速率加快, 就会使  $T_g$  点更加移向高温. Bauwens 曾对这个区域出现的内耗现象做了详细的研究, 认为在这个区域存在着淬火引起的一个过程内耗峰<sup>[21,22]</sup>, 我们在 PS 中也观察到类似现象<sup>[23]</sup>, 这个峰在升温过程中和  $T_g$  以下接近  $T_g$  处进行的时效过程中都会减小或消除.

由此可见, 快速冷却造成的淬火态, 与产生  $\alpha$  峰的稳定的弛豫机制存在的一定的交互作用, 但两者不是同一概念. 图 2 中, 不同降温速率下的模量变化同样可以说明这个问题.

时效使  $\alpha$  峰峰参数也有相应的变化, 其根源也是与淬火态在时效过程中的过程内耗峰有关, 不同时效温度和时效时间对淬火峰的影响将直接影响  $\alpha$  峰的峰参数. 这与 Struik 有关的物理老化概念统一起来<sup>[9]</sup>, 由此可见, 在时效过程中,  $\alpha$  峰的变化规律与  $T_g$  的变化规律不同.

## 4 结 论

根据我们的实验结果和相应的研究得出以下结果:

(1) 玻璃化转变点  $T_g$  一般是指热力学平衡态到非平衡的分界点  $T_i$ , 但这是一个强烈的随变温速率变化的渐变区域, 并存在着一个物理老化敏感区, 是聚合物热平衡态本征的热弛豫过程造成的.

(2) 非晶态聚合物的  $\alpha$  内耗峰具有稳定的力学弛豫性, 是与  $T_g$  有关的、热平衡态下的特征内耗峰, 有自身独特的变化规律, 玻璃化转变点与  $\alpha$  峰是两个不同的物理概念. 它们通过热平衡态下的结构弛豫时间联系起来.

(3) 淬火和时效过程造成  $T_i$  点的变化, 但不会引起  $\alpha$  峰峰温  $T_\alpha$  的变化. 造成  $\alpha$  峰峰参数变化是由于叠加在  $\alpha$  峰上的过程内耗峰(淬火峰)的参数变化所致. 动态模量也有相

应的反应.

(4) 充分时效或高温退火将使淬火峰消失, 动态模量有光滑的锐变曲线.  $\alpha$  峰存在最低峰值.

- [1] 冯新德等著, 高分子化学和物理专论(中山大学出版社, 广州, 1984), 第 180 页.
- [2] 江之桢、王光祖、刘鲁滨、李荣芳, 高分子通讯, 3(1959), 374.
- [3] G. Gee, *Polymer*, 7(1966), 177.
- [4] 中国科学技术大学高分子物理教研室编, 高聚物的结构与性能(科学出版社, 北京, 1986), 第 169 页.
- [5] 钱保功、许观潘、余赋生, 高聚物的转变与松弛(科学出版社, 北京, 1986), 第 264 页.
- [6] Howare H. -D. Lee, Frederick J. McGarry, *Polymer*, 34(1993), 4267.
- [7] 于同隽, 高聚物的粘弹性(上海科技出版社, 上海, 1986), 第 212 页.
- [8] A. J. Kovacs, *J. Polym. Sci.*, 30(1958), 131.
- [9] L. C. E. Struik., *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials* (Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1978), Chapter. 1—3.
- [10] C. Bauwens-Crowet and J. C. Bauwens., *Polymer*, 23(1982), 1599.
- [11] 约翰. J. 阿克洛尼斯著, 李仲伯、李怡宁译, 聚合物粘弹性引论(宇航出版社, 北京, 1984), 第 70, 101.
- [12] C. Bauwens - Crowet and J. C. Bauwens., *Polymer*, 27(1986), 709.
- [13] 何曼君、陈维孝、董西侠, 高分子物理(修定版)(复旦大学出版社, 上海, 1990), 第 237 页.
- [14] 李 健, 材料研究学报, 8(1994), 555.
- [15] C. 甄纳著, 孔庆平、周本濂译, 金属的弹性与滞弹性(科学出版社, 北京, 1965), 第 44 页.
- [16] A. S. Nowick, B. S. Berry, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids* (Academic Press, New York and London, 1972), p. 35.
- [17] L. E. 尼尔生著, 丁佳鼎译, 高分子和复合材料的力学性能(轻工业出版社, 北京, 1979), 第 107; 164 页.
- [18] J. Heijboer, *Molecular Basis of Transition and Relaxations*, edited by D. J. Meier (Gonden and Breach Science Publishers, London, 1975), p. 77.
- [19] N. G. McCrum, B. E. Read and G. William, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids* (Jonh Wiley & SONS, Londen-New York-Sydney, 1967), p. 425.
- [20] G. P. Johari, *Relaxation in Complex System*, edited by K. L. Ngai (G. B. Wright, 1994), p. 32.
- [21] C. Bauwens - Crowet and J. C. Bauwens, *J. Mater. Sci.*, 14(1979), 1817.
- [22] C. Bauwens - Crowet and J. C. Bauwens, *Polymer*, 3(1990), 646.
- [23] 李 健, 材料研究学报, 4(1994), 559.

## RELATION BETWEEN $T_g$ AND $\alpha$ -PEAK IN AMORPHOUS POLYMER PVC

LI JIAN

*(Laboratory of Internal Friction and Defects in Solids,  
Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei 230031)*

ZHANG YE

*(Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)*

ZHANG SHENG-CHUN

*(Institute of Material Science, University of Zhongshan, Guangzhou 510275)*

(Received 24 January 1995)

### ABSTRACT

A systematic study of the effect of physical ageing and cooling rate on  $\alpha$ -relaxation peak are carried out in PVC. It was said that  $\alpha$ -peak and  $T_g$  are not the same concept. Both are closely connected with amorphous state, but show different behaviours in the same pre-treatment conditions: varying physical ageing time in sub- $T_g$  or changing cooling rate from  $T_g + 20^\circ\text{C}$  to room temperature. Some interesting results were obtained as follows:

When  $T_g$  lowers with increasing ageing time or decreasing cooling rate,  $\alpha$ -peak temperature ( $T_\alpha$ ) keeps constant. On the other hand, the intensity of the  $\alpha$ -peak decreases. This behaviour shows that  $\alpha$ -relaxation peak is not a typical linear anelastic internal friction peak, as there is a quenching peak added on it.

A detail discussion will be given in this paper.

**PACC:** 6140; 6240; 6470P; 6170A